České vysoké učení technické v Praze Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

> Katedra Fyziky Obor: Fyzika a technika termojaderné fúze



Studium nízkoteplotního plazmatu generovaného multidutinovým dielektrickým bariérovým výbojem

Study of cold plasma generated by multi-hollow dielectric barrier discharge

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vypracoval: Jiří Fujera Vedoucí práce: doc. RNDr. Tomáš Homola, Ph.D. Rok: 2020



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ PRAHA 1 - STARÉ MĚSTO, BŘEHOVÁ 7 - PSČ 115 19



Katedra: fyziky

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student:	Jiří Fujera
Studijní program:	Aplikace přírodních věd
Obor:	Fyzika a technika termojaderné fúze
Název práce: (česky)	Studium nízkoteplotního plazmatu generovaného multidutinovým dielektrickým bariérovým výbojem

Název práce:	Study of cold plasma generated by multi-hollow dielectric barrier
(anglicky)	discharge

Pokyny pro vypracování:

Cílem práce je základní diagnostika MSDBD, zejména vliv elektrického napájení (napětí, frekvence apod.) a teplota plynu na vstupu na generaci produktů jako jsou např. molekuly ozonu, NOx, NO2 nebo excitované a metastabilní formy dusíkových atomů a molekul. Vysvětlení vlivu napájení na generaci aktivních částic v plazmatu bude mít za následek lepší pochopení vlivu plazmatu na povrchy a lepší aplikační využití plazmatu v oborech jako je zemědělství, zdravotnictví nebo flexibilní a tištená elektronika.

Obsah práce:

1. Studium literatury, teoretický plán experimentu.

2. Experimentální práce: použití frekvenčního generátoru a vysokého napětí pro buzení nízkoteplotního plazmatu.

3. Diagnostika O3, NOx, NO2, optická emisní spektroskopie pro detekci excitovaných a metastabilních částic plazmatu.

4. Studium teploty plynu na vstupu na parametry plazmatu.

5. Testování účinků plazmatu na polymerní, biologické a nanostrukturované povrchy.

Doporučená literatura:

[1] T. Homola, R. Krumpolec, M. Zemánek, J. Kelar, P. Synek, T. Hoder, M. Černák, Plasma Chem. Plasma Process. 37,

1149-1163 (2017)

[2] G. Nayak, H. A. Aboubakr, S. M. Goyal, P. J. Bruggeman, Plasma Process. Polym. 1700119 (2017)

[3] G. Nayak, Y. Du, R. Brandenburg, P. J. Bruggeman, Plasma Sources Sci. Technol. 26, 035001 (2017)

[4] I. Jõgi, K. Erme, E. Levoll, E. Stamate, J. Phys. D Appl. Phys. 50, 465201 (2017)
[5] R. Krumpolec, V. Richter, M. Zemánek, T. Homola, Surfaces and Interfaces 16, 181– 187 (2019)

Jméno a pracoviště vedoucího bakalářské práce:

Školitel:

RNDr. Tomáš Homola, Ph.D., Ústav fyziky plazmatu AV ČR, v.v.i. Konzultant:

Ing. Václav Prukner, Ph.D., Ústav fyziky plazmatu AV ČR, v.v.i.

Datum zadání bakalářské práce: 25.10.2019

Termín odevzdání bakalářské práce: 07.07.2020

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

garant oboru vedouci katedry děkan

V Praze dne 25.10.2019

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v přiloženém seznamu.

Nemám závážný důvod proti použití tohoto školního díla ve smyslu §60 Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne

..... Jiří Fujera

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat svému vedoucímu doc. RNDr. Tomášovi Homolovi, Ph.D. a svému konzultantovi Ing. Václavu Pruknerovi, Ph.d. za pomoc při organizaci a provedení experimentů a za cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích a vypracování bakalářské práce.

Jiří Fujera

Název práce:

Studium nízkoteplotního plazmatu generovaného multidutinovým dielektrickým bariérovým výbojem

Autor:	Jiří Fujera
Obor: Druh práce:	Fyzika a technika termojaderné fúze Bakalářská práce
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Tomáš Homola, Ph.D. Ústav fyziky plazmatu AV ČR. v.v.i.
Konzultant:	Ing. Václav Prukner, Ph.D. Ústav fyziky plazmatu AV ČR. v.v.i.

Abstrakt: Tato bakalářská práce je zaměřena na studium multidutinového povrchového dielektrického bariérového výboje (MSDBD) a především jeho potenciálního použití jako náhrady za klasická objemová nebo povrchová uspořádání elektrod dielektrických bariérových výbojů v ozónové syntéze. V první části jsou shrnuty aplikace a procesy vzniku a zániku ozónové molekuly společně s technickými realizacemi její syntézy. Další část je věnovaná dielektrickým výbojům, jejich diagnostice a dosavadním výsledkům v syntéze ozónu. V experimentální části byly především zkoumány vysoké výtěžnosti MSDBD uspořádání, kde se podařilo dosáhnout 232 g \cdot kWh⁻¹ v šyntetickém vzduchu a 414 g \cdot kWh⁻¹ v čistém kyslíku, což jsou všeobecně jedny z nejvyšších naměřených hodnot.

Klíčová slova: ozón, studené plazma, dielektrický bariérový výboj

Title:

Study of cold plasma generated by multi-hollow dielectric barrier discharge

Author: Jiří Fujera

Abstract: This bachelor's thesis is focused on study of multi-hollow surface dielectric barrier discharge (MSDBD) and especially its potential use as a substitute for classical volume or surface electrode arrangements of dielectric barrier discharges in ozone synthesis. The first part provides a summary of the applications and processes of formation a decomposition of the ozone molecule together with technical implementations of its synthesis. The next part deals with dielectric discharges, diagnostic methods and examples of results achieved in ozone synthesis. In the experimental section a high production yield of MSDBD arrangement is investigated with achieved values of 232 g \cdot kWh⁻¹ in synthetic air and 414 g \cdot kWh⁻¹ in pure oxygen, which are among the highest ever reported.

Key words: ozone, cold plasma, dielectric barrier discharge

Obsah

Ú	vod		1
1	Ozó	n	3
	1.1	Základní vlastnosti	3
	1.2	Biologické účinky	3
	13	Aplikace	4
	1.0	Nejdůležitější reakce v svntéze Ω_2	5
	1.1	Metody syntézy	7
	1.0	151 Fotochemická	7
		1.5.2 Elektrolytická	7
		1.5.2 Elektrickým výbojem	8
	16	Parametry syntézy	8
	1.0 1.7	Teoretické limity	g
	1.1	Disipativní procesy	g
	1.0		0
2	Plaz	zma	11
	2.1	Vznik plazmatu	11
	2.2	Parametry plazmatu	12
	2.3	Dielektrické bariérové výboje	14
		2.3.1 Objemový DBD	14
		2.3.2 Povrchový DBD	14
		2.3.3 Multi-dutinový povrchový DBD	16
	2.4	Diagnostika dielektrických výbojů	16
	2.5	Klasická elektrická teorie ozonizátorů	17
	2.6	Výsledky na poli ozonové syntézy	19
3	\mathbf{Exp}	erimentální část	23
	3.1	Experimentální uspořádání	23
	3.2	Postup experimentu	23
	3.3	Střída	25
	3.4	Napětí	30
Zá	ivěr		35
Li	terat	ura	36
Pi	ʻíloh	7	49

Úvod

V posledních desetiletích se ve většině vyspělých států zvedla poptávka po ekologických technologiích. Každých pár let se podepisují nové klimatické dohody, kde se země zavazují podporovat energie z obnovitelných zdrojů, zavádět přísnější emisní limity nebo přímo zakazovat užití vybraných toxických chemikálií. Všeobecně tak roste snaha o rozvoj postupů energeticky efektivních a zároveň šetrných k životnímu prostředí. Toto jsou jen některé z důvodů, proč v široké škále různých odvětví od čističek odpadních vod až po genetický výzkum nachází ozón své uplatnění jako silný oxidant bez dlouhodobých škodlivých důsledků pro životní prostředí. Jednou z nejčerstvějších aplikací je přimíchávání stopového množství ozónu do krve jako prostředek léčby virové choroby COVID-19 [1], která je zodpovědná za světovou pandemii z roku 2020.

Ačkoliv lze ozón syntetizovat celou řadou metod (například elektrolyticky nebo fotochemicky), historicky nejúspěšnější metodou (co do objemu trhu) se ukázala syntéza skrze elektrické výboje, která se často dělí na korónové výboje a netermalizované plazma z dielektrických bariérových výbojů. Poslední zmíněný způsob syntézy prošel od svého objevu Wernerem von Siemensem v druhé polovině 19. století značným vývojem a to jak po stránce teoretické, tak praktické. V teorii byly základní principy a poznatky o elektrické charakterizaci dielektrických výbojů formulovány v roce 1943 T. C. Manleyem [2]. Dnes jsou tyto poznatky známé pod názvem Klasická elektrická teorie ozonizátorů. Praktické použití DBD výbojek si vynutilo vznik celé řady různých konfigurací, pro které zatím nebyla ustanovena oficiální klasifikace a obzvláště u nových konfigurací ani oficiální názvy. Nejčastěji se však rozlišují výboje na objemové a povrchové, ze kterých se občas vyčleňuje výboj koplanární.

Poměrně novým typem uspořádání je multidutinový povrchový dielektrický bariérový výboj (MSDBD), který jakožto jeden z posledních vývojových stupňů představuje nejen kombinaci předchozích typů uspořádání, ale zároveň v sobě spojuje některé jejich výhody. V teoretické části této práce shrneme vlastnosti ozónu a především zmíníme jeho širokou škálu aplikací a možností syntézy. Dále se zaměříme na plazma a dielektrické bariérové výboje, kde v krátkosti popíšeme jednotlivé typy výbojek podle uspořádání elektrod a zmíníme nejčastější diagnostické metody. Teoretickou část zakončíme krátkým shrnutím dosavadních poznatků o chování dielektrických ozonizátorů. V části experimentální se zaměříme především na potvrzení vysoké energetické efektivity MSDBD v porovnání s komerčními ozonizátory nebo jinými čistě experimentálními uspořádáními a určíme závislosti koncentrace, produkce a výtěžnosti respektive energetické efektivity na vstupních parametrech výboje. Zároveň se pokusíme nalézt některé obecné vlastnosti ozonizátorů i u tohoto uspořádání, například pokles energetické efektivity při vyšších koncentracích.

Kapitola 1

Ozón

Ozón, též známý jako trikyslík, je tříatomární alotropní modifikace kyslíku. Za běžných podmínek jde o bezbarvý až namodralý plyn silného zápachu (registrovatelný je už při koncentracích nad 0,01 ppm), kterému vděčí za svůj název: (z řečt. ozein, cítit) [3]. Byl poprvé detekován už v roce 1839 německo-švýcarským chemikem C. F. Schönbeinem při studiu elektrolytického rozkladu vody. Trvalo však další čtvrt století, než bylo určeno, že se jedná o tříatomovou molekulu kyslíku. Základy moderní průmyslové syntézy ozónu položil v roce 1857 německý průmyslník Werner von Siemens, když objevil ozón v produktech dielektrických výbojů.

1.1 Základní vlastnosti

Ozón kondenzuje na tmavě modrou kapalinu (teplota varu -111,9 °C) a černo fialovou látku (teplota tání -192,5 °C). Molekula O₃ je lomená s vazebným úhlem 116,8 ± 0,5 °. Oproti klasické molekule O₂, která vykazuje paramagnetické vlastnosti, je ozón diamagnetický plyn. Má též vyšší hustotu než kyslík: při 0 °C $\rho_{O_3} = 2,14 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (O₂ za stejných podmínek $\rho_{O_2} = 1,43 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Mezi jeho důležité vlastnosti patří i schopnost absorbovat záření o vlnových délkách 220–290 nm (krátkovlnné ultrafialové spektrum UVC), což umožňuje stratosférickému ozónu chránit povrch Země před tímto, pro život nebezpečným, zářením [4].

1.2 Biologické účinky

Ozón má velmi silné oxidační účinky (redoxní potenciál $E_0 = 2,8$ V) a při vyšších koncentracích je tak životu nebezpečný. Při vniknutí do těla dokáže oxidací narušit uhlíkové vazby v buněčných membránách (fosfolipidy a lipoproteiny) a nakonec samotné DNA [5], což vede ke smrti buněk nebo jejich přeměně na buňky rakovinné. Nejohroženějšími částmi těla jsou proto dolní cesty dýchací, plíce a oči. Za všeobecně bezpečné se považují koncentrace pod 0,1 ppm, popřípadě 1 ppm jsou-li vdechovány méně než 10 min. Hranice 0,1 ppm však bývá překonávána v extrémních smogových situacích ve městech [6], což v daných lokalitách prokazatelně vede k narušení funkčnosti plic obyvatelstva a navýšení počtu plicních onemocnění (např. astma) [7].

Učinky ozónu na organismy nejsou však nezbytně jen škodlivé. Byla objevena schopnost některých protilátek biologicky syntetizovat ozón a jiné oxidanty [8] pro potřeby vnitrotělní dezinfekce. Samotná aplikace ozonu v medicíně, která je známá jako ozónová terapie, patří k málo prozkoumaným oblastem lidského vědění, ačkoliv pochází už z 19. století. Lékařský ozón je směs 1,5 % O₃ a 95–99 % O₂ a jeho účinky na tělo jsou prokázané, konzistentní a s minimálními vedlejšími účinky, kterým lze předcházet [9]. Mezi pozitivní efekty se řadí inaktivace virů, bakterií, hub, kvasinek, prvoků, stimulace transportu kyslíku a aktivace imunitního systému. Bakterie jsou neutralizovány schopností ozonu rozkládat vazby v jejich buněčných stěnách, u hub je zpomalen buněčný růst a u virů dochází k poškození kapsidů (proteinový plášť viru), čímž se naruší schopnost kontaktu s buňkou a tím jejich reprodukční cyklus. Viry navíc nemají, na rozdíl od bakterií, samoopravné mechanismy a jsou tedy vyřazeny natrvalo. Ozón samozřejmě napadá i tělesné buňky, ale přednostně eliminuje buňky se slabým enzymovým povlakem, který je činí náchylné k napadení viry. Tím umožňuje novým a zdravým buňkám zaujmout jejich místo a posílit tak v daném místě imunitu [9]. Při kontaktu s krví se ozón takřka okamžitě mění na ozonidy, což jsou sloučeniny obsahující ozonový anion O_3^- . Ozonidy jsou podobně jako ozón nestabilní oxidanty, ale existují déle než samotné O₃ a jsou méně reaktivní. Zároveň mohou sloužit jako biochemická signalizace pro imunitní systém [10].

1.3 Aplikace

Praktická použitelnost ozónu se opírá o jeho silné oxidační účinky, ve kterých je mezi prvky překonán pouze fluorem. Užití ozónu jako oxidačního činidla má dvě velké výhody oproti zmíněnému fluoru nebo jiným činidlům (např.: peroxidy, permanganáty, dichromany a chlor se svými sloučeninami). Ozón je molekula nestabilní a v řádu několika dní se samovolně rozpadá na netoxický dvouatomový kyslík a nehrozí tedy dlouhodobé znečištění v případě jeho úniku do ovzduší. Druhou výhodou je, že díky jeho vlastnostem je třeba vyrábět ho přímo na místě, čímž odpadá nutnost složitého transportu nebo dlouhodobého ukládání. Produkty jeho oxidace (v organických sloučeninách je jím například molekula CO_2) jsou ve většině též netoxické, není tedy po použití ozónu potřeba tyto produkty pečlivě odstraňovat. Výše zmíněné přednosti zajistily, že se ozón ve velkém používá ve spoustě oblastí průmyslu.

- Největší množství je použito v čištění, kde se jeho oxidační účinky používají k úpravě pitné vody v čistírnách odpadních vod od přelomu 19. a 20 století (odstranění zápachu, barvy, chutě, železa, manganu či zákalu a k dezinfekci). Mnoho evropských nebo kanadských měst již upustilo od používání chlóru k úpravě pitné vody a postupně se tak děje i na území Spojených států, Číny, Japonska a dalších [5].
- V průmyslu je používán k čištění průmyslových odpadů (např. k odstranění fenolových nebo kyanidových sloučenin), bělení (kaolínu, textilu, vosku, papíroviny) nebo v chemické syntéze (kyseliny olejové, hydrochinonu, parfémů,

kafru nebo některých hormonů a vitamínů). Lze ho též použít k odstranění NO_x molekul ze spalin uhelných elektráren [6].

- V zemědělské výrobě lze ozón použít k dezinsekci nebo ke zničení plísňových spor na čerstvém ovoci a zelenině.
- V medicíně má ozonová terapie potenciál představovat jednoduchý a levný podpůrný prostředek v léčbě nebo zmírňování symptomů jinak obtížně léčitelných onemocnění jako je AIDS, různé typy oparů nebo nový COVID-19 a dalších, u kterých dosavadní postupy nezaznamenaly přijatelných úspěchů. Obzvláště u koronaviru je ve světle pandemie roku 2020 žádoucí nalézt celosvětově aplikovatelné řešení a předběžné klinické testy ukázaly zrychlené zotavení dvou pacientů trpících COVIDem-19 po aplikaci ozonové terapie [1]. Je však třeba dalších testů, pokud se má ozonová terapie stát zavedenou medicínskou metodou.

Největší podniky využívající ozón na jeho samotnou syntézu věnovaly už před 30 lety mnohdy více než 1 MW výkonu. V roce 2019 dosáhl celosvětový trh s ozónovými generátory hodnoty 608 miliónů dolarů a očekává se, že dosáhne okolo roku 2027 jedné miliardy dolarů, se složenou roční mírou růstu 6,9 % [11]. To jsou jen některé indikátory toho, že výroba ozónu nabývá na stále větší důležitosti mezi plazmachemickými procesy. V posledních letech se navíc v důsledku zelených iniciativ stále více hovoří o ozónu jako o ekologické náhradě běžně používaných chemikálií a je tedy na místě zefektivňovat a zlevňovat jeho výrobu v průmyslových podmínkách, jako protiváhu často zmiňovaných vysokých počátečních nákladů na přechod na používání tohoto plynu [12].

1.4 Nejdůležitější reakce v syntéze O_3

Existuje více než sto různých reakcí mezi ionty, elektrony a neutrálními částicemi ve vzduchu a kyslíku. Zde však uvedeme pouze ty nejdůležitější.

Základní rovnice tvorby ozónu je sloučení molekuly kyslíku O₂ a kyslíkového radikálu:

$$O_2 + O + M \to O_3^* + M \to O_3 + M,$$
 (1.1)

kde M je kolizní partner reakce (molekula O_2 , O_3 , popřípadě ve vzduchu N_2) a O_3^* je excitovaný stav molekuly ozónu, který je prvotním produktem reakce (1.1). Volné kyslíkové atomy lze získat pomocí srážky molekuly O_2 a elektronu (popř. fotonu) s dostatečnou energií (6,4 eV a 8 eV) [5, 6]:

$$e + O_2 \to e + O_2(A^3 \Sigma_u^+) \to e + O(^3P) + O(^3P),$$
 (1.2)

$$e \text{ (nebo } \gamma) + \mathcal{O}_2 \rightarrow e + \mathcal{O}_2(\mathcal{B}^3\Sigma_u^+) \rightarrow e + \mathcal{O}(^3\mathcal{P}) + \mathcal{O}(^1\mathcal{D}).$$
 (1.3)

V první části reakce (1.2) a (1.3) nejprve vznikají excitované stavy molekuly O_2 , které se následně rozpadají na jednotlivé atomy. Máme-li v reakci vedle kyslíku

k dispozici i dusík (například ve vzduchu) v podobě nejen stabilní molekuly N_2 , ale i metastabilních excitovaných stavů $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ a atomárního dusíku, lze získat atomární kyslík pro reakci (1.1) pomocí následujících rovnic:

$$N_2 + O_2 \to N_2 O + O, \tag{1.4}$$

$$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2 \to O(^3P) + O(^1D) + N_2,$$
 (1.5)

$$N + O_2 \to NO + O. \tag{1.6}$$

Ovšem takto vzniklý ozón je znovu rozkládán následujícími procesy:

- Vysoká teplota ovlivňuje rozklad vzniklého ozónu dvěma způsoby. Teplotním rozkladem ozónu a změnou reakční rychlosti některých procesů, kdy dochází k urychlení destruktivních reakcí a zpomalení produkční reakce (1.1). Vysoká teplota se považuje za jednu z hlavních příčin rozkladu ozónu [13].
- Mezi reakce pracující proti ideální syntéze ozónu patří rozklad molekuly O₃ (popř. excitovaného stavu O₃^{*}) přes atom kyslíku:

$$O + O_3 \to 2O_2, \tag{1.7}$$

$$O + O_3^* \to 2O_2. \tag{1.8}$$

Případně zpětnou rekombinací atomového kyslíku:

$$O + O + M \to O_2 + M. \tag{1.9}$$

Nebo za přítomnosti dusíku vznik NO_x:

$$O + NO_2 + M \to NO_3 + M.$$
(1.10)

• Při vyšších koncentracích O₃ a elektronů může též dojít k disociaci ozónu skrze srážku s elektronem:

$$e + O_3 \to O_2 + O^-.$$
 (1.11)

K podobnému procesu dochází i za přítomnosti silného UV záření:

$$\gamma + \mathcal{O}_3 \to \mathcal{O}_2 + \mathcal{O}, \tag{1.12}$$

kde energie z pohlceného fotonu způsobí rozpad molekuly O_3 . Obzvláště závažnou reakcí je vzájemná kolize dvou molekul ozónu:

$$2O_3 \to 3O_2. \tag{1.13}$$

• Mezi destruktivními procesy je třeba zmínit i dvě kruhové reakce oxidů dusíku (NO a NO₂):

$$\begin{array}{l} \mathrm{NO} + \mathrm{O} + \mathrm{M} \to \mathrm{NO}_2 + \mathrm{M} \\ \mathrm{NO}_2 + \mathrm{O} \to \mathrm{NO} + \mathrm{O}_2, \end{array} \tag{1.14}$$

$$\begin{array}{l} \mathrm{NO} + \mathrm{O}_3 \to \mathrm{NO}_2 + \mathrm{O}_2 \\ \mathrm{NO}_2 + \mathrm{O} \to \mathrm{NO} + \mathrm{O}_2. \end{array}$$
(1.15)

Jeden atom dusíku tak dokáže opakováním procesů (1.14,1.15) přeměnit velké množství molekul ozónu a atomárního kyslíku zpět na dikyslík.

Rovnice (1.7–1.15) lze kolektivně nazývat "chemické ztráty" a pro maximalizaci energetické efektivity ozonové syntézy, je třeba co nejvíce omezit jejich četnost.

1.5 Metody syntézy

Základní rovnice vzniku molekuly O_3 (1.1) se v praxi realizuje obecně třemi metodami podle způsobu získání atomárního kyslíku:

1.5.1 Fotochemická

Tato metoda spočívá v rozštěpení molekuly kyslíku pomocí fotonu (viz vztah 1.3) ultrafialového světla (energii 8 eV odpovídá vlnová délka 155 nm). Takto uvolněný atom buď dle (1.1) tvoří ozón nebo se v rámci ztrát rekombinuje zpět na O_2 . Těmito procesy vzniká ve výškách mezi 25–35 km, pohlcením UV záření ze Slunce, tzv. stratosférický ozón. Na Zemi se k fotochemické syntéze ozónu používají vakuové UV lampy obklopené vzduchem nebo plynným kyslíkem (viz Obr. 1.1). Ačkoliv je maximální teoretická koncentrace tímto způsobem generovaného ozónu okolo 50 %, v důsledku přítomnosti především vodních par klesá skutečná koncentrace na jednotky procent [14]. Jedná se však o jednoduchou a levnou konstrukci, a proto mnoho komerčně prodávaných ozonových generátorů pracuje na tomto principu.

1.5.2 Elektrolytická

V elektrolytické metodě se využívá elektrolýzy k disociaci molekuly vody na atomární kyslík a vodík. Kladně nabitý atom vodíku pokračuje na katodu, kde obdrží elektron a uvolní se jako plyn. Na anodě naopak dochází k hromadění kyslíku v podobě O_2 a O_3 (Obr. 1.2):

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad E^0 = 1,229 \text{ V},$$
 (1.16)

$$3H_2O \rightarrow O_3 + 6H^+ + 6e^- \quad E^0 = 1,511 \text{ V},$$
 (1.17)

$$O_2 + H_2O \to O_3 + 2H^+ + 2e^- \quad E^0 = 2,075 \text{ V.}$$
 (1.18)

Mezi výhody tohoto způsobu syntézy patří nízká napětí (v jednotkách voltů) potřebná pro průběh reakcí (1.16–1.18) a taky skutečnost, že není třeba externí zdroj kyslíku. Celý proces, vyjma vodíku, nemá žádné další produkty. Elektrolyticky syntetizovaný "mokrý" ozón se navíc ve vodě rozpouští rychleji než "suchý" ozón generovaný například elektrickým výbojem [15], což může být výhodou v ozonové úpravě vody. Velkou nevýhodou jsou však poměrně nízké výtěžnosti, které se pohybují mezi $10-70 \text{ g} \cdot \text{kWh}^{-1}$ s teoretickým maximem 197,6 g · kWh⁻¹ (pokud by došlo ke spotřebě veškerého proudu na reakci (1.17) při prahovém napětí $E^0 = 1,511 \text{ V}$) [16].





Obrázek 1.1: Schéma fotochemického generátoru. Převzato z [14]

Obrázek 1.2: Schéma elektrolytické syntézy ozónu. Převzato z [15]

1.5.3 Elektrickým výbojem

Poslední způsob syntézy ozónu je užití částečně ionizovaného plynu a v něm přítomných elektronů k předání dostatečné energie molekule O_2 , aby došlo k její excitaci a následnému rozpadu na dva atomární kyslíky (viz rovnice 1.2, 1.3) Ačkoliv lze této disociace dosáhnout pomocí celé řady výbojů: doutnavý a korónový výboj (stejnosměrným i pulzním napětím), nejpoužívanějším typem je výboj dielektrický. Ten byl poprvé použit již zmíněným Wernerem von Siemensem, který realizoval nový typ elektrického výboje v plynech, tehdy známého jako tichý výboj. Tento výboj, později známý jako dielektrický bariérový výboj, byl generován v prstencové mezeře mezi dvěma koaxiálními trubicemi ze skla a dokázal produkovat ozón ve vzduchu nebo kyslíku za atmosférického tlaku.

1.6 Parametry syntézy

Při posuzování případné praktické aplikace dané konfigurace a vstupních parametrů lze pohlížet na tři důležité veličiny:

- Koncentrace w: Při vyjadřování nižších koncentracích ozónu v plynu je vhodné používat jednotku ppm (particle-per-million), tedy z názvu počet molekul O₃ na milión částic plynu.
- Produkce M_t : Produkcí rozumíme množství vygenerováného ozónu za jednotku času. V našem případě to bude gram vyprodukovaného ozónu za hodinu $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{h}^{-1})$.
- Výtěžnost *PY*: Výtěžnost (*Production Yield*) je velmi důležitým ukazatelem vhodnosti daného přístupu v ozonové syntéze. *PY* se značí v jednotkách hmot-

nosti na energii (např.: $g \cdot kWh^{-1}$) a vyjadřuje tak energetickou náročnost produkce. Lze jí použít ke zhodnocení cenové přijatelnosti potenciální komerční aplikace. Převrácenou hodnotu výtěžnosti nazýváme energetickou efektivitou produkce ($J \cdot g^{-1}$).

1.7 Teoretické limity

Na základě předchozích sekcí a kinetické teorie plynu odvodíme přibližné teoretické limity výtěžnosti, popřípadě energetické efektivity ozonové syntézy. Zaměříme se pouze na syntézu elektrickým výbojem a fotochemickou metodou, jelikož elektrolytický přístup nepracuje s přímým rozkladem dvouatomárního kyslíku (viz rovnice 1.2 a 1.3). Objem, ve kterém probíhají reakce, budeme považovat za adiabatický a nebudeme počítat mechanickou práci. Dodaná energie se tak spotřebuje ve dvou procesech. Prvním procesem je spotřeba energie na syntézu ozónu, kterou nazveme energií syntézy E_S . Zbylá energie se disipativními procesy změní na energii tepelnou E_T a přispěje k nežádoucímu navýšení teploty plynu.

V ideálním případě dojde k přímé spotřebě veškeré dodané elektrické energie E_0 na vznik ozónu pomocí reakcí (1.1-1.3). Energie syntézy tedy bude rovna dodané energii $E_0 = E_S$ a tepelná energie E_T bude nulová. Během reakce tak nedojde k navýšení teploty plynu. Kolik ozónu v tomto případě dokážeme syntetizovat na jednotku energie?

Nejdříve spočteme energii potřebnou ke vzniku jedné molekuly O₃. Dissociační energie kyslíku je přibližně 5,1 eV (5,084–5,122 eV) [17]. Na vznik kyslíkové radikálu tak spotřebujeme 2,55 eV. Reakce (1.1) za přítomnosti kyslíku, jako kolizního partnera, je exotermická s energetickým ziskem 1,08 eV [18]. Na jednu molekulu ozónu tak spotřebujeme 1,47 eV energie. Přes molární hmotnost ozónu $M_{O_3} = 48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ vypočteme, že v jednom gramu se nachází okolo 1,25 · 10²² molekul. Na syntézu jednoho gramu je tak potřeba minimálně 0,793 Wh.

Maximální teoretická výtěžnost je tedy rovna: $PY \doteq 1260 \text{ g} \cdot \text{kWh}^{-1}$.

Ve skutečnosti však nemůžeme zabránit části energie v přeměně na teplo, takže na konci reakce bude mít systém vždy větší teplotu než na začátku. Výtěžnost komerčně dostupných ozonových generátorů se pohybuje pouze okolo 50–60 g · kWh⁻¹ v vzduchu a 100–140 g · kWh⁻¹ v kyslíku [19]. Drtivá většina dodané energie se tak ztrácí v tepelné energii, což vzhledem k náchylnosti ozónu na vysoké teploty vede k jeho zkrácené životnosti.

1.8 Disipativní procesy

Jak již bylo zmíněno v předchozích odstavcích, část dodané energie se v reaktoru vždy skrze disipativní procesy přemění na neužitečnou až škodlivou tepelnou energii. V tomto odstavci se pokusíme vyjmenovat některé důležité procesy, zhoršující celkovou efektivitu produkce, v pořadí odpovídajícím jejich působení (od disociace molekuly O_2 po rozklad vzniklého ozónu).

- Prahové energie disociačních rovnic (1.2,1.3) jsou 6,4 a 8 eV. Touto energií disponují elektrony o teplotách 74240 K a 92800 K. Elektrony se však v sytému nepohybují stejnou rychlostí. Rychlosti podléhají pravděpodobnostnímu rozdělení a část energie tedy bude vždy uložena v elektronech, které nedosahují prahové energie 6 eV. Tato energie je postupně přenesena na ionty, čímž přispívá už k zmíněnému ohřevu prostředí.
- Podobným způsobem lze neefektivně využít energii, pokud je disociace dosažena rovnicí 1.3, která je o 1,6 eV energeticky náročnější za vzniku stejného počtu radikálů.
- Další nevýhodou disociace pomocí rovnice (1.3) je její produkt O(¹D). Z experimentů plyne [19], že na vzniku ozónu v reakci 1.1 se podílí především radikál O(³P). O(³P) má též délku života v řádech stovek mikrosekund, zatímco O(¹D) pouze desítky nanosekund. Radikál O(¹D) lze však přes kolizní reakci přeměnit na O(³P):

$$O(^{1}D) + M \rightarrow O(^{3}P) + M \quad \Delta H \approx -189 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$
 (1.19)

Nově zkonvertovaný atom $O({}^{3}P)$ se může sice lépe podílet na syntéze, ale uvolněná energie $-189 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ se znovu ztrácí v neužitečné teplo [19].

- Vzniká-li v reaktoru velké množství kyslíkových radikálů, zvyšuje se četnost výskytu reakce 1.9, kde lze ztratit až 16 eV energie (8 eV za každý z radikálů) na zpětnou rekombinaci neužitečného dikyslíku.
- Nevyužitý kyslíkový radikál, elektron nebo foton taktéž ohrožují už vzniklé molekuly ozónu (1.7,1.8) a (1.11,1.12). V kombinaci s předchozím bodem tak lze říci, že s rostoucí hustotou dodané energie dochází k poklesu jejího efektivního využití, jelikož se zvyšuje pravděpodobnost výskytu nežádoucích dějů (chemické ztráty).
- Posledním procesem je srážka dvou molekul ozónu za vzniku dvouatomárního kyslíku 1.13. Vzhledem k tomu, že k této reakci není třeba volný elektron nebo foton, dokáže probíhat i mimo oblast reaktoru a společně s tepelným rozpadem zabraňuje dlouhodobému skladování ozónu.

Kapitola 2

Plazma

Plazma, někdy též zjednodušeně označované jako čtvrté skupenství hmoty, je speciální stav systému ionizovaných částic. Téměř každý plyn vykazuje jistý stupeň ionizace, ale nemusí nezbytně splňovat definici plazmatu. Všeobecně přijímanou definici plazmatu najdeme v Úvodu do fyziky plazmatu od F. F. Chena:

Plazma je kvazineutrální systém pohyblivých nabitých (a případně i neutrálních) částic, který vykazuje kolektivní chování [20].

Kvazineutralita znamená, že v objemech srovnatelných s třetí mocninou jeho charakteristického rozměru L je jeho celkový náboj mnohem menší, než celkové množství kladného náboje (a absolutní hodnota celkového záporného náboje). Navenek se tak takové plazma jeví jako neutrální.

Pod pojmem vykazování kolektivního chování rozumíme vzájemné působení částic pomocí makroskopických elektromagnetických polí na rozdíl od mikroskopických polí, kterými na sebe působí částice při binární srážce [21]. Toto však neznamená, že v plazmatu nedochází k interakcím mezi jednotlivými částicemi, ale jen to, že na větší vzdálenosti jsou tyto interakce odstíněny. Ve výše zmíněné definici jsou obsaženy dvě základní vlastnosti plazmatu, ale nespadá do ní např. "neneutrální plazma", které můžeme nalézt v nabitých svazcích. Tento problém řeší obecnější definice:

Plazma je jakýkoliv statistický systém, který obsahuje pohyblivé nabité částice [22].

Zde už není vyžadována kvazineutralita, ale je však potřeba, aby ionizace částic měla nezanedbatelný vliv na chování systému. Nelze tedy jako plazma označit plyn v nižších vrstvách atmosféry, ačkoliv díky kosmickému ionizujícímu záření obsahuje jisté množství nabitých částic.

2.1 Vznik plazmatu

Plazma vzniká dodáním dostatečného množství energie neutrálnímu plynu, které způsobí tvorbu nabitých nosičů (elektrony a ionty) [23]. Tuto energii lze neutrál-



Obrázek 2.1: Diagram základních metod vzniku plazmatu. Převzato z [23]

nímu atomu dodat pomocí fotonu (fotoionizace) nebo elektronu (srážková ionizace). Minimální množství energie, kterým musí částice disponovat, aby mohla způsobit ionizaci, se nazývá ionizační energie (ionizační potenciál). Podle způsobu dodání této energie lze rozlišovat následující způsoby ionizace:

- Teplem z exotermických chemických reakcí.
- Ohřevem pomocí adiabatické komprese plynu.
- Energetickým paprskem (elektrony, neutrální částice, fotony).

Například ohřev paprskem neutrálních částic je oblíbený způsob ohřevu používaný v tokamacích, jelikož není ovlivněn elektromagnetickými poli uvnitř komory a lze jimi ovlivňovat profil proudu. Navíc na rozdíl od Ohmického ohřevu neztrácí tolik efektivitu s rostoucí teplotou plazmatu. Schématické znázornění postupů vedoucích ke vzniku plazmatu se nachází na Obr. 2.1.

2.2 Parametry plazmatu

Na rozdíl od plynu nestačí i pro běžnou charakteristiku plazmatu použít pouze veličiny jako je tlak, objem nebo hustota. Pro získání přesnější představy o chování a vlastnostech daného plazmatu se používají mimo jiné následující veličiny: • Debyova délka: Veličina (λ_D) , nazývaná Debyova délka, je mírou stínící vzdálenosti neboli tloušťkou stěnové vrstvy [20]. Debyovu délku definujeme podle vztahu:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_i T_e}{n_e e^2 (T_i + T_e)}},\tag{2.1}$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua, k_B Boltzmannova konstanta, T_e a T_i teplota elektronů a iontů, n_e koncentrace elektronů (předpokládejme, že ionty nejsou vícenásobně ionizovány a také $n_e \approx n_0$). Říkáme, že na vzdálenosti λ_D je potenciál odstíněn na 1/e vakuové hodnoty a vyjadřuje tak vzdálenost, do které se částice v plazmatu chovají podle Coulombova zákona a jsou tedy plazmatem nestíněné. Tento jev nazýváme Debyovo stínění a pojí se s další vlastností plazmatu: kvazineutralitou. Plazma je kvazineutrální na vzdálenostech podstatně větších než Debyova délka.

• Plazmatický parametr: Tato veličina vyjadřuje počet elektronů uvnitř koule o poloměru Debyovy délky (nazýváme ji Debyova sféra):

$$N_D = \frac{4}{3} n_e \pi \lambda_D^3. \tag{2.2}$$

Aby bylo Debyovo stínění kolektivní jev a plazma ideální, je třeba mít $N_D \gg 1$.

• Elektronová plazmová frekvence: Poslední významnější parametr pro charakteristiku síly kolektivního působení v plazmatu je elektronová plazmová frekvence:

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}},\tag{2.3}$$

kde jedinou novou veličinou je hmotnost elektronu m_e . ω_{pe} odpovídá frekvenci elektrostatických oscilací vychýlených elektronů, které jsou výsledkem snah Coulombovských sil o opětovné nastolení nábojové rovnováhy.

Z předchozích tří parametrů lze vytvořit podmínky na dobře definované kvazineutrální plazma vykazující kolektivní chování:

1. Charekteristický rozměr systému Lmusí být mnohem větší než Debyova délka plazmatu:

$$L \gg \lambda_D.$$
 (2.4)

2. Plazmatický parametr musí být výrazně větší než 1:

$$N_D \gg 1. \tag{2.5}$$

3. Součin elektronové plazmové frekvence a střední doby mezi srážkami s neutrálními atomy τ musí být mnohem větší než 1:

$$\omega_{pe}\tau \gg 1. \tag{2.6}$$

Třetí podmínka zajišťuje, že slabě ionizovaný plyn proudící z tryskových motorů nemůžeme označit za dobře definované plazma, protože nabité částice se s neutrálními atomy srážejí tak často, že jejich pohyb je převážně řízen obyčejnými hydrodynamickými silami a nikoliv silami elektromagnetickými [20].

2.3 Dielektrické bariérové výboje

Dielektrické bariérové výboje jsou vytvářeny soustavou dvou (popř. více) elektrod, vzájemně oddělených přepážkami z dielektrického materiálu. Na těchto přepážkách se v průběhu výboje začne hromadit náboj, který generuje pole s opačnou orientací, čímž postupně oslabuje původní pole a zabraňuje přechodu v plný elektrický oblouk. Nakonec dojde k takovému oslabení ionizačních procesů, že se celý výboj zastaví. Pro vznik dalších výbojů je třeba dále navýšit napětí nebo obrátit polaritu vnějšího pole, které se bude v druhém případě na začátku sčítat s polem na dielektriku, čímž se společně s přítomností zbytkových nabitých částic usnadní výboj v druhém směru. Připojením elektrod ke zdroji střídavého napětí lze celý proces periodicky opakovat a vytvořit tak sérii krátce žijících výbojů. V těchto krátkých výbojích nemají ionty na rozdíl od elektronů dost času na urychlení a tím na navýšení jejich teploty. Vzniká tak netermalizované nebo též studené plazma, ve kterém mají ionty teplotu blízkou pokojové, zatímco elektrony mají energii až v jednotkách elektronvoltů. Tato nerovnováha je v efektivní syntéze ozónu klíčová. Elektrony disponují dostatečnými energiemi pro disociaci molekul kyslíku, ale zároveň jsou ionty a tím prostředí dostatečné chladné, aby nedocházelo k výraznému termickému rozpadu molekuly O_3 . Specifické chemické procesy, které probíhají v dielektrických výbojích, našly své uplatnění nejen v syntéze ozónu, ale i například v polymerizaci ribózy typu D (D-ribóza) [24], což je jeden ze stavebních kamenů RNA. Dielektrických bariérových výbojů (DBD) bylo za posledních více než 150 let vyvinuto mnoho typů (Obr. 2.3), které rozlišujeme podle konfigurace elektrod a dielektrika. V základu je můžeme shrnout do dvou nadskupin: objemových a povrchových DBD.

2.3.1 Objemový DBD

Jde o nejstarší a nejjednodušší uspořádání. Skládá se ze dvou protistojných elektrod vzdálených 1–2 mm, kde je alespoň jedna z elektrod pokryta dielektrikem. K výboji a vzniku plazmatu pak dochází v prostoru mezi elektrodami. Speciálním typem VDBD (volume – objem) je tzv. cylindrické uspořádání, kde jsou elektrody postaveny jako dva do sebe vložené válce různých velikostí. VDBD disponuje velkou a snadno modifikovatelnou výrobní kapacitou ozónu [25], jelikož lze u této konfigurace snadno měnit objem svíraný elektrodami a tím množství plynu, které je v jednu chvíli zpracováváno. Na druhou stranu dosahují objemové konfigurace v porovnání s povrchovými pouze nízkých energetických efektivit. Hodí se tedy v místech, kde je potřeba syntetizovat velké množství ozónu o vysoké koncentraci s nízkým ohledem na celkové náklady.

2.3.2 Povrchový DBD

Dalším vývojovým stupněm dielektrických výbojů je povrchový výboj. Ten se skládá z velké planární elektrody plně pokryté dielektrikem a menší elektrody požadovaného tvaru (kruh, čtvereček, apod.) položené na dielektriku. K výboji a tvorbě plazmatu tak dochází na tenké vrstvě těsně nad povrchem dielektrika, což zajišťuje tvorbu hustějšího a obecně homogennějšího plazmatu. Ačkoliv tato konfigurace nedosahuje tak vysokých výrobních kapacit ozónu jako VDBD, je oproti objemové konfiguraci mnohem efektivnější z hlediska spotřebované energie na kilogram vyprodukovaného ozónu. Mezi jeho další přednosti patří snadný přístup k plazmatu, což je obzvláště výhodné pro úpravy materiálu. Bohužel přímý kontakt elektrody a plazmatu vede k rychlé degradaci dané elektrody a tedy nízké životnosti celé soustavy. Zmíněné nevýhody (nízká výrobní kapacita a životnost) se snažily vyřešit další úpravy povrchové konfigurace:

- Snahy efektivně navýšit množství produkovaného ozónu v povrchových výbojích vyústily ve vznik tzv. "hadovité" nebo též "klikaté" (serpentine) konfigurace, kdy horní elektroda (tedy ta na povrchu dielektrika) má tvar klikatící se cesty. Pracovní plyn je tak vystaven plazmatu po delší dobu, což navyšuje množství vytvořeného ozónu. Objem plynu vystavený plazmatu se dá navýšit konstrukcí stejné sady elektrod na druhé a jinak nevyužité straně dielektrika. Takovéto uspořádání se nazývá DSDBD (double-surface DBD) a jde o jeden ze způsobů jak odstranit základní problém povrchových konfigurací: nízké míry produkce.
- Koplanární povrchová konfigurace, která se někdy samostatně vyčleňuje, představuje jeden z kroků, jak prodloužit životnost dielektrické výbojky. Je složena z páru elektrod plně obklopených dielektrikem. Výboj a tedy plazma tak s nimi nepřichází do přímého kontaktu a nedochází k jejich degradaci.



Obrázek 2.2: Základní uspořádání DBD konfigurací: a) objemový (1-symetrický, 2-asymetrický, 3-plovoucí (*floated*) dielektrikum); b) povrchový (1-symetrický, 2-asymetrický); (c) koplanární. Převzato z [26]

2.3.3 Multi-dutinový povrchový DBD

Multi-dutionový povrchový dielektrický bariérový výboj (Multi-hollow surface dielectric barrier discharge – MSDBD) je jedním z nejnovějších vývojových stupňů dielektrického výboje (Obr. 2.3). Vznikl sloučením prvků z objemového a koplanárního výboje, čímž se podařilo zkombinovat schopnost generovat plazma jak aktivní (plazma v blízkosti elektrod), tak vzdálené (plazma mimo oblast elektrod za přítomnosti minimálního až žádného elektrického pole) [27]. MSDBD konfigurace sestává ze dvou elektrod plně zapuštěných v dielektriku (běžně korundová keramika), na kterém se v šachovnicovém rozložení nachází kruhové otvory o průměru 0,6 mm. Vnitřek těchto otvorů je taktéž pokryt dielektrikem. To zamezuje kontaktu elektrod s plazmatem tvořící se v otvorech, a tím postupné degradaci elektrod, což umožňuje takřka neomezený provoz.



Obrázek 2.3: Konfigurace elektrod v MSDBD a) 3D model b) z profilu. Převzato z [27]

2.4 Diagnostika dielektrických výbojů

- Napětí: Časový průběh napětí v mezielektrodovém plynu $U_g(t)$ je obtížné měřit, jelikož na dielektriku ukládaný náboj ovlivňuje přítomné elektrické pole. Napětí U_g tak neodpovídá aplikovanému napětí na elektrodách U(t). Dalším problémem je implicitní předpoklad, že výboj je homogenní. U běžnějšího filamentálního výboje je však U_g třeba považovat za vystředování napětí přes celý povrch dielektrika.
- Proud: Celkový měřený proud i(t) se skládá ze dvou složek. První je proud nabitých částic výboje $i_Q(t)$ a druhou je proud posuvný $i_M(t)$. Je-li aplikované napětí U(t) menší než průrazné napětí, chovají se elektrody jako ideální

kondenzátor a proud $i_M(t)$ tak lze spočítat přes vztah:

$$i_M(t) = C_{cell} \frac{dU(t)}{dt},$$
(2.7)

kde C_{cell} je kapacita tohoto ideálního kondenzátoru. Rovnice (2.7) však platí pouze pokud nedochází mezi elektrodami k výboji. Dochází-li totiž k výboji, je posuvný proud roven časové derivaci napětí v plynu $U_g(t)$ a jak už bylo řečeno v předchozím odstavci, v době výboje obecně toto napětí není rovno aplikovanému $U_g \neq U(t)$. Nelze tedy porovnáním proudů bez výboje a ve výboji přesně určit proud $i_Q(t)$.

Výkon: Celkový výkon DBD reaktoru zprůměrovaný za jednu periodu T napětí je roven:

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T U(t)i(t)dt.$$
 (2.8)

Pro výpočet okamžitého výkonu bychom však potřebovali znát hodnoty napětí v plynu $U_g(t)$ a proud nabitých částic $i_Q(t)$:

$$P(t) = U_p(t)i_Q(t).$$
(2.9)

Z veličin, které lze pohodlně měřit, tak dokážeme zjistit pouze průměrný výkon reaktoru [28].

2.5 Klasická elektrická teorie ozonizátorů

V této kapitole sepíšeme základní poznatky o chování dielektrických výbojů formulované T. C. Manleyem [2] a známé jako Klasická elektrická teorie ozonizátorů. Především ale budeme vycházet ze shrnutí a doplnění těchto poznatků v článku od A. V. Pipa a R. Brandenburga [28]. V sekci 2.3 bylo řečeno, že dielektrický výboj v jednom směru je v čase tlumen na dielektriku hromadícím se nábojem a nemůže tak probíhat bez neustálého navyšování napětí. Budeme-li elektrody napájet střídavým napětím ve tvaru funkce sinus, můžeme výboj rozdělit do několika fází:

1. Půjdeme-li ze záporné amplitudy počátečního napětí, je první fází fáze pasivní. Napětí na elektrodách roste, ale není dostatečné silné k iniciování samotného výboje. Elektrody se chovají jako ideální kondenzátor a proud je úměrný časové změně napětí (viz rovnice 2.7). Kapacitu reaktoru v této fázi můžeme prohlásit za sériové zapojení plynu s kapacitou C_p a dielektrika s kapacitou C_d . Výsledná kapacita reaktoru C_{cell} je proto:

$$C_{cell} = \frac{C_p C_d}{C_p + C_d}.$$
(2.10)

Nahromaděný náboj je lineární funkcí napětí: $Q(t) = C_{cell}V(t) - Q_0$, kde Q_0 je posun daný nábojem uloženým na dielektriku na začátku procesu.



Obrázek 2.4: Záznam elektrické charakteristiky DBD (střídání aktivní *on* a pasivní *off* fáze) z osciloskopu. a) Průběh napětí V(t) a proudu i(t) během jedné periody T. b) Graf závislosti náboje Q a napětí V (šipka značí směr časového vývoje). Převzato z [28]

- 2. Při dosažení průrazného napětí (případně dříve, pokud se v plynu nachází zbytková ionizace) dochází k iniciování výboje (fáze aktivní). Profil proudu je v této fázi mnohem složitější, jelikož se k posuvnému proudu přidává proud výbojový. Plyn už se nechová jako kondenzátor a časový vývoj náboje je proto dán pouze kapacitou dielektrika: $Q(t) = C_d[V(t) U_g]$, kde U_g je napětí v plynu, které je nezávislé na zdrojovém napětí V(t) (závisí pouze na vzdálenosti elektrod a hustotě plynu Paschenův zákon) a je konstantou napříč celou fází.
- 3. Když vnější napětí dosáhne amplitudy, dojde skrze náboj nahromaděný na dielektriku k uhašení výboje a k jeho přechodu na fázi pasivní. Následně celý popsaný proces probíhá znovu, ovšem v opačném směru a v rovnicích pro vývoj náboje se tedy změní znaménko u Q_0 a U_g .

Střídání dvou pasivních a aktivních fází během jedné periody vnějšího napětí je znázorněno na obrázku 2.4. Lépe lze střídání aktivní a pasivní fáze pozorovat na QVgrafu (náboj – napětí) na obrázku 2.5, který má tvar rovnoběžníku, strany příslušné stejné fázi jsou vzájemně rovnoběžné a aktivní fázi výboje lze snadno poznat podle velkého nárůstu náboje (červené úsečky). Další výhodou tohoto zobrazení je snadný výpočet vykonané práce, která je rovna ploše uzavřené tímto rovnoběžníkem:

$$W = \oint_T Q(V)dV$$
 resp. $W = \oint_T V(Q)dQ$ (2.11)

Klasickou elektrickou teorii ozonizátorů můžeme dle [28] shrnout do následujících bodů :

- 1. DBD lze přiřadit dva obvody, které odpovídají pasivní a aktivní fázi výboje.
- 2. Během aktivní fáze je napětí v plynu konstantou závislou na vzdálenosti elektrod a tlaku plynu (Paschenův zákon).



Obrázek 2.5: Interpretace klasické QV-charakteristiky pro sinusově napájený ozonizátor. Převzato z [28]

- 3. Parametry dielektrické výbojky (kapacitu C_{cell} a C_d) lze zjistit ze sklonů úseček v QV-grafu.
- 4. Nelze přímo určovat proud ve výboji a pouze se předpokládá, že celkový proud v aktivní fázi odpovídá náboji přeneseném v plynu. Není tedy možné v aktivní fázi použít rovnici (2.7).

Ačkoliv je střídání fází pro lidské oko příliš rychlé, lze pozorovat zapálení plazmatu na výbojce (plazma svítí fialovým světlem). Na obrázku 2.6 můžeme vidět fotografii povrchu výbojky, na které probíhá výboj. Je však třeba zdůraznit, že kontinuální světelný záznam oka se může lišit od vyfoceného obrazu, který závisí na expozičním čase použitého zařízení.

2.6 Výsledky na poli ozonové syntézy

Vzhledem k náhodné povaze výbojů a skrze ně vznikajícího plazmatu, je obtížné přesněji předpovídat případné závislosti jednotlivých parametrů na vstupních podmínkách. Celkový výkon ozonizátoru ovlivňují mimo jiné tlak, teplota, typ plynu (kyslík, syntetický vzduch, směs kyslík-dusík a další) a vzájemná vzdálenost elektrod a dielektrika. Skrze experimenty se však v ozonové syntéze podařilo určit některé obecné zákonitosti i vlastnosti specifické pro různé konfigurace ozonizátorů.

Jedna z vlastností, která byla zaznamená napříč experimenty (např.: [29, 30, 31]), je pokles výtěžnosti (resp. energetické efektivity) při nárůstu koncentrace ozónu. Při dosažení určité (saturační) koncentrace může výtěžnost klesat až na nulu [6].



Obrázek 2.6: Fotografický záznam povrchu MSDBD výbojky při výboji.

Můžeme říci, že společně s vysokou teplotou, patří koncentrace mezi nejdůležitější parametry ovlivňující konečnou výtěžnost. Kogelschatzem [6] byla na základě experimentů postulována křivka efektivity kyslíkového ozonizátoru (na Obr. 2.7), která popisuje potenciální závislost výtěžnosti na koncentraci. Byly však naměřeny i rychlejší poklesy výtěžnosti [29].

Na první pohled se vzduch jako, pracovní plyn v ozonizátoru, zdá být cenově výhodnější a technicky jednodušší, jelikož takovýto ozonizátor nepotřebuje vlastní zdroj plynu. Čistý kyslík však poskytuje dvě podstatné výhody. Vzhledem k nepřítomnosti molekul dusíku nebo jiných plynů nehrozí vznik nechtěných produktů jako jsou například oxidy dusíku (NO, NO₂), což redukuje potřebu jejich případného odstraňování. Navíc se v syntéze ozónu z čistého kyslíku dosahují obecně větší výtěžnosti za stejných podmínek (viz experimenty č.1 a 2 v Tab. 2.1). Dusík však nemá jen negativní dopad na celkovou výtěžnost. Yuan a další [32] naměřili nárůst výtěžnosti při použití směsi dusík–kyslík (obsah dusíku circa 1–2 %). Dalším faktorem negativně ovlivňujícím efektivitu syntézy O₃ se ukázala být vlhkost [33]. Některé výsledky na poli ozonové syntézy dielektrickými výboji za posledních 20 let jsou shrnuty v tabulce 2.1.



Obrázek 2.7: Křivka normalizované efektivity kyslíkového ozonizátoru. Převzato z [6]

č.	Uspořádání	Pracovní	Výtěžnost	Koncentrace	Produkce	odkaz
		plyn	$[\mathbf{g} \cdot \mathbf{k} \mathbf{W} \mathbf{h}^{-1}]$	[ppm]	$[\mathrm{g}\cdot\mathrm{h}^{-1}]$	
1	SDBD	Vzduch	50-140	1500	-	[30]
2	SDBD	O_2	200 - 400	6000	-	[30]
3	CDBD	Vzduch	52 - 92	520 - 3015	$0,4{-}1,7$	[34]
4	SDBD	Vzduch	102 - 131	-	-	[35]
5	DBGD	Vzduch	350	2055	4,4	[36]
6	DBD	O_2	194	13800	8	[37]
7	DBD	O_2	150	34600	6,2	[38]
8	CDBD	O_2	165	8000	_	[39]
9	Multichannel DBD	$O_2 + N_2$	252	-	-	[32]
10	VDBD	O_2	95	220	_	[31]
11	VDBD	Vzduch	46	90	_	[31]
12	VDBD	O_2	200	12500	1,8	[40]
13	SDBD	O_2	350	23000	3,2	[40]
14	DSDBD	O_2	317,7-130,0	6000 - 26000	-	[41]

Tabulka 2.1: Dosažené experimentální výsledky v ozonové syntéze pro různá uspořádání: DBD (dielektrický bariérový výboj), VDBD (objemový DBD), SDBD (povrchový DBD), CDBD (cylindrický DBD), DSDBD (double-surface DBD).

Kapitola 3

Experimentální část

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.6, stanovení přesného chování dielektrického výboje a tím ozonové syntézy je obtížné. Celý proces závisí na celé řadě vstupních parametrů: pracovní plyn a jeho rychlost průtoku, použitá konfigurace elektrod a amplituda, frekvence a střída zdrojového napětí. Vyhodnocování a případnou extrapolaci dále stěžuje těžká diagnostika (Kap. 2.4) dějů uvnitř samotného výboje. Je tedy třeba efekty jednotlivých parametrů na konečnou syntézu zjišťovat empiricky.

3.1 Experimentální uspořádání

Námi použité experimentální uspořádání můžeme vidět na obrázku 3.1. Parametry MSDBD výbojky odpovídají Obr. 2.3: vzdálenost elektrod 0,5 mm, tloušťka keramiky 1,5 mm, průměr otvorů 0,6 mm. Výbojka měla velikost $30 \times 30 \text{ mm}^2$, na kterém bylo rozmístěno 105 otvorů od sebe vzdálených 1,8 mm (horizontálně) a 2,1 mm (vertikálně). Tato konfigurace umožňuje vznik aktivní oblasti zapáleného plazmatu o ploše 18 × 18 mm² [42]. Výbojkou proudil pracovní plyn (kyslík a syntetický vzduch) a aby nedocházelo k hromadění plynu v reaktoru, byl na výstupu plynu umístěn tlakoměr, kterým bylo kontrolováno zachování konstantního tlaku napříč měřeními. Koncentrace (v ppm) vyrobeného ozónu byla měřena pomocí Teledyne Process Ozone Monitor (Model 465M) s rozsahem 0–10000 ppm. Napětí v reaktoru bylo měřeno pomocí vysokonapěťově pasivní sondy Tetronix P6015A a osciloskopu Tektronix DPO5204. Kapacita použitého kondenzátoru byla C = 391 pF.

3.2 Postup experimentu

V experimentu budeme měnit hodnoty vybraných parametrů a sledovat změny v hodnotách koncentrace, produkce a výtěžnosti. Všechny ostatní parametry budou zafixovány na vybraných hodnotách. Budeme tak moci lépe sledovat účinky jednotlivých vstupních parametrů (střída, vstupní napětí, typ a průtok pracovního plynu).



Obrázek 3.1: Schématický diagram experimentálního uspořádání. Převzato z [41] a přepracováno.

- Střída signálu definovaná jako procentuální podíl délky pulzu a délky periody bude značit množství sinusoid o periodách 0,2 ms v napěťovém balíku s periodou 2 ms (frekvence 500 Hz). Do této periody se vejde 1–10 sinusoid, kde 10 znamená kontinuální provoz (bez pauz s nulovým napětím mezi jednotlivými balíky). Střída tak bude nabývat hodnot 10–100 %. Amplitudu napětí na zdroji zafixujeme na U_{gen} = 980 mV a celý interval stříd proměříme pro 4 různé konfigurace průtoku (1, 2, 4 a 8 litrů za minutu) a dva typy pracovního plynu (syntetický vzduch a kyslík).
- Pro měření vlivu vstupního napětí na zdroji U_{gen} použijeme vybrané hodnoty z intervalu 980–1400 mV. Průtoky pracovního plynu budou znovu 1, 2, 4 a 8 litrů za minutu, ale budeme používat pouze vzduch a budeme měřit pouze pro střídu 40 % a 100 %.

Pro výpočet energie spotřebované ve výboji W pomocí Lissajousových obrazců upravíme rovnici 2.11 skrze závislost náboje a napětí na kondenzátoru:

$$W = \oint U dQ = C \oint U dU_C \qquad P = fW, \tag{3.1}$$

kde U je naměřené napětí a Q vyjadřuje přenesený náboj. U_C je napětí do obvodu zapojeného kondenzátoru s kapacitou C. Celkový výkon P je poté spočten přenásobením vykonané práce frekvencí f napěťových balíků. Integrál práce spočteme numerickou integrací v programu Gnuplot.

Koncentraci ozonu jsme měřili v jednotkách ppm (particle per million). Pro přepočet na hmotnost na jednotku objemu využijeme hustoty čistého ozónu při 0 °C: $\rho_{O_3} = 2,14 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Čistý ozón má 10⁶ ppm a na 1 ppm tak připadá hustota $\rho_{1ppm} = 2,14 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Produkci (v gramech za hodinu) spočteme pronásobením výše spočtené hustoty rychlostí průtoku Q_v , pro kterou používáme jednotky SLM (*standard liters per minute*):

$$M_t = w \rho_{1ppm} Q_v 60 \qquad [\mathbf{g} \cdot \mathbf{h}^{-1}]. \tag{3.2}$$

Ćíslem 60 jsme jen upravili jednotky z gramu za minutu na požadované g \cdot h⁻¹.

Výtěžnost (v g·kWh⁻¹) dostaneme podělením produkce celkovým výkonem P [kW], tedy:

$$PY = \frac{M_t}{P} \qquad [\mathbf{g} \cdot \mathbf{kWh}^{-1}]. \tag{3.3}$$

Při zobrazování naměřených a vypočtených dat se nebudeme zabývat chybami, což je krok, k němuž se uchýlíme na základě následující diskuze:

Nejprve spočteme relativní odchylku pro výtěžnosti. Využijeme vzorce pro výpočet chyby nepřímých měření:

$$\sigma_w = \sqrt{\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + \dots},$$
(3.4)

kde w bude výtěžnost ze vzorce 3.3. Ta závisí na třech proměnných: koncentraci, průtoku a výkonu. Odhadneme chybu výkonu na 10 %, koncentrace na 1 % (deklarovaná přesnost použitého detektoru) a u průtoku chybu zanedbáme. Dosazením do 3.4 dostaneme relativní odchylku pro výpočet výtěžnosti 10,05 % \approx 10 %. Pro výtěžnost například 300 g·kWh⁻¹ tak bude $\sigma = 30$ g·kWh⁻¹, což není rozdíl, který by byl v ozonové syntéze příliš podstatný. Proto se chyby výtěžností mnohdy neuvádí a i my se budeme této konvence držet.

3.3 Střída

Výsledky našich měření pro závislosti parametrů syntézy (kapitola 1.6) a výkonu na střídě zdrojového napětí pro fixní hodnotu $U_{qen} = 980$ mV se nachází v příloze v tabulkách A.3, A.4 (pracovní plyn vzduch s průtoky 1, 2, 4 a 8 SLM) a A.1, A.2 (pracovní plyn kyslík s průtoky 1, 2, 4 a 8 SLM). Na obrázku 3.2 můžeme vidět příklad typického průběhu napětí a proudu ve výboji. Ve shodě s teorií můžeme pozorovat, že napětí si zachovalo svůj čistý sinusový průběh od zdroje, zatímco v proudu se viditelně střídá aktivní a pasivní fáze výboje. Toto střídání lze lépe pozorovat při přiblížení jednoho kmitu (Obr. 3.3) v single-shotu, jelikož data na předchozím obrázku 3.2 jsou pro účely výpočtu průměrem 512 záznamů, čímž dochází k odstranění jemnějších detailů v průběhu proudu. V aktivní fázi se průběh proudu "chvěje" s vysokou frekvencí, což se na grafu projeví zesílením tloušťky signálu. Tato chvění nazýváme filamenty a jsou tvořeny výbojovými kanálky, kterými protéká výbojový proud. Jednotlivé filamenty jsou charakteristické svými krátkými dobami života (v jednotkách nanosekund) a taktéž obsahují vyšší podíl ionizovaných částic než okolní plyn. V oblasti záporného napětí lze dokonce viditelně zaznamenat krátkodobý nárůst výbojového proudu provázený filamenty.

Vzduch s průtokem 1 SLM



Obrázek 3.2: Příklad časového průběhu napětí U a proudu I ve výboji (vzduch s průtokem 1 SLM a střídou 50 %, průměr 512 záznamů).



Obrázek 3.3: Single-shot (jeden snímek) průběhu jedné sinusovky napětí U a proudu I ve výboji s průtokem 4 SLM pracovního plynu: a) vzduch b) kyslík.

Typický tvar Lissajousova obrazce (Q-U diagram) pro jeden kmit DBD výboje můžeme vidět na obrázku 3.4. Přesněji řečeno jde o složení deseti obrazců z kontinuálního provozu (střída 100 %) pro průtok syntetického vzduchu 1 SLM. Vzhledem k podobnosti obrazců pro stejný typ vstupních parametrů dojde skrze toto zprůměrování k zarovnání jejich průběhu a zvýšení celkové čitelnosti. I přesto je však obrázek poměrně protáhlý, což stěžuje viditelnost některých přechodů mezi aktivní a pasivní fází.



Obrázek 3.4: QU-diagram (Lissajousův obrazec) pro kontinuální provoz s průtokem vzduchu 1 SLM.

Z podobnosti jednotlivých obrazců a tedy vykonané práce v jednom kmitu můžeme vytvořit zjednodušující předpoklad: vykonaná práce a tím průměrný výkon lineárně roste s počtem napěťových sinusoid respektive se střídou. O správnosti toho předpokladu se můžeme přesvědčit, vezmeme-li data výkonu pro kyslík jako pracovní plyn se všemi průtoky (1, 2, 4 a 8 SLM) a provedeme fit lineární funkcí f(x) = ax + b (Obr. 3.5). Vzhledem k tomu, že výkony pro jednotlivé průtoky se překrývají a i fity jsou vzájemně rovnoběžné, můžeme vyhodnotit, že je tento předpoklad nezávislý na velikosti průtoku. Lze tak při dalším zobrazování závislosti veličin na střídě zaměnit na osách x střídu za výkon.

První veličinou, jejíž závislost na výkonu se pokusíme popsat, bude koncentrace, tedy počet molekul ozonu ve zbylém plynu. Z grafů na obrázku 3.6 popřípadě z dat v tabulkách A.1–A.4 můžeme vyvodit dva závěry o závislosti koncentrace na vstupních parametrech. První je rozdíl v absolutní koncentraci mezi dvěma použitými plyny. Ačkoliv oba grafy mají podobný tvar, v kyslíku dosahujeme vyšších koncentrací při nižších výkonech, nedochází totiž k parazitním reakcím s dusíkem (např.: 1.4–1.6). Druhým poznatkem je nepřímá závislost koncentrace na průtoku plynu, kdy při dvojnásobném průtoku máme pro stejný výkon přibližně poloviční koncentraci. Zjednodušeně to můžeme vysvětlit přes objemovou hustotu do plynu deponované energie. Vytvoříme si předpoklad, že je koncentrace na hustotě energie závislá přímo, protože dané množství energie pokaždé syntetizuje v jednom typu





Obrázek 3.5: Graf závislosti výkonu na střídě pro kyslík pro všechny průtoky a jejich proložení lineárními funkcemi.

plynu stejné množství ozónu. Dvojnásobný průtok při zachování výkonu tak znamená dvojnásobný objem a tedy poloviční objemovou hustotu energie a tím zároveň i poloviční koncentraci. Později se však přes výtěžnost ukáže, že tento hrubý předpoklad platí pouze na úzkém intervalu výkonu.

Takřka lineární růst, který jsme pozorovali u výkonu, se vyskytuje i u veličiny produkce. Dochází zde totiž k vyrušení oné nepřímé závislosti koncentrace na průtoku přes přímou závislost produkce na průtoku. Z dvojice grafů na obrázku 3.7 je taktéž vidět, že naše aproximace o pevném zisku z jednotky spotřebované energie platí pouze na specifických intervalech výkonu. Pro nízké výkony je produkce nezávislá na průtoku. Pro větší výkon však u průtoku 1 SLM dochází k výraznému zpomalení růstu produkce. V menší míře toto zpomalení můžeme pozorovat i u průtoku dvou litrů za minutu a lze v rozumné míře předpokládat, že pokud bychom dosahovali ještě větších výkonů, nastalo by to samé i u zbylých (vyšších) průtoků. Vysvětlení tohoto jevu nalezneme v disipativních procesech. Pokud narůstá hustota energie spotřebovaná v jednotce objemu (vyšší výkon při nízkém průtoku), dochází k navýšení počtu ozón rozkládajících reakcí (1.7–1.15). Vyšším průtokem lze tento proces oddálit, ale pro pevný průtok existuje limit koncentrace (viz Kap. 2.6) a tedy i produkce.



Obrázek 3.6: Graf závislosti koncentrace na výkonu pro všechny průtoky a) vzduchu, b) kyslíku jako pracovního plynu.



Obrázek 3.7: Graf závislosti produkce na výkonu pro všechny průtoky a) vzduchu, b) kyslíku jako pracovního plynu.

Z postupu výpočtu (3.3) a diskuze o chybách měření je evidentní, že výtěžnost v sobě kombinuje všechny předchozí probrané veličiny (výkon, koncentrace a průtok), je tedy skrze ní možné se blíže podívat na jejich vzájemné závislosti. Například náš předpoklad o lineárnosti nárůstu produkce s výkonem je platný jen na intervalech, na kterých je výtěžnost přibližně konstantní. Z obrázku 3.8 lze vyčíst, že tento interval výkonů skutečně existuje pro oba pracovní plyny. Zároveň můžeme dodat i poznatek, že oblast konstantní výtěžnosti začíná až okolo 0,4 W. Pod touto hranicí, která například pro vzduch odpovídá střídě okolo 40 %, je výtěžnost nižší. Lze to vysvětlit tím, že u nízkých stříd jsou dlouhé intervaly mezi jednotlivými sadami výbojů, tím pádem má část zionizovaných částic čas se zneutralizovat a v následující sadě výbojů je tedy třeba na ionizaci znovu vynakládat energii, což zhoršuje energetickou efektivitu. U vzduchu s nízkým průtokem začíná mít výtěžnost ve vysokých výkonech mírný pokles, tím jak dochází ke zpomalení rychlosti nárůstu produkce. Při použití kyslíku jako pracovního plynu jsme v kontinuálním provozu s průtokem 8 SLM naměřili nejvyšší výtěžnost ze všech našich měření (414 g · kWh⁻¹), což je jeden z nejlepších výsledků v ozonové syntéze. Porovnáme-li to s teoretickým limitem 1260 g · kWh⁻¹, jde o celkovou účinnost produkce přibližně 33 %.



Obrázek 3.8: Graf závislosti výtěžnosti na výkonu pro všechny průtoky a) vzduchu, b) kyslíku jako pracovního plynu.

3.4 Napětí

V předchozí kapitole jsme ustanovili rozdíly parametrů syntézy pro dva pracovní plyny: vzduch a kyslík a celou střídu zdrojového napětí. Pro závislost syntézy na zdrojovém napětí tedy použijeme pouze vzduch a dvě střídy: 40 % a 100 % (kontinuální provoz). Číselné výsledky najdeme v příloze v tabulkách A.5,A.6 (střída 40 % s průtoky 1, 2, 4 a 8 SLM) a A.7, A.8 (kontinuální provoz s průtoky 1, 2, 4 a 8 SLM). Vynechané hodnoty v tabulkách nebyly měřeny, protože například v případě vysokých průtoků (4 a 8 SLM) se pro nízká napětí nepodařilo dosáhnout zapálení. Při vyhodnocování budeme postupovat stejně jako v minulé kapitole, tedy postupně vyšetříme výkon, koncentraci, produkci a výtěžnost.

První veličinou, jejíž vývoj nás bude zajímat, je výkon. Na rozdíl od střídy už však závislost výkonu na zdrojovém napětí není lineární, nýbrž má složitější průběh. Jak lze vidět na dvojici grafů na obrázku 3.9, je na hranici zapálení (nižší napětí) výkon takřka konstantní a pro vysoká napětí výrazně roste. Na dalších grafech budeme znovu mít výkon místo sledovaného vstupního parametru (v tomto případě napětí), ale vzhledem k této nelinearitě se budou data hromadit u jedné strany grafu. Jako poslední si lze povšimnout, že výkony jsou pro kontinuální provoz 2,5 krát větší než pro 40% střídu. Znovu tady máme potvrzení, že je výkon na střídě závislý lineárně ($\frac{100}{40} = 2,5$).



Obrázek 3.9: Graf závislosti výkonu na zdrojovém napětí U_{gen} pro vzduch a střídu 40 % (a), 100 % (b).

U koncentrace, jejíž vývoj máme na obrázku 3.10, nás bude zajímat především graf (b), kde se nám pomocí vysokých výkonů (cca 4 W) a nízkého průtoku (1 SLM) podařilo dosáhnout maximální koncentrace napříč našimi měřeními: 2280 ppm. V porovnání s jinými uspořádáními (viz Tab. 2.1) však patří tento výsledek spíše k nižším koncentracím. Výrazně vyšších hodnot (pro vzduch) už však dosáhnout nelze, jelikož při dalším navýšení spotřebované energie došlo pod vlivem reakcí 1.11, 1.13 a nárůstu teploty plynu k poklesu koncentrace a to i pod startovní hodnoty. U vyšších průtoků, kde stále platí nepřímá závislost, bychom maxima nejspíše dosáhli až při výkonech mimo rozsah našeho měření. I u nich však můžeme pozorovat zpomalení nárůstu koncentrace pro výkony nad 3 W.



Obrázek 3.10: Graf závislosti koncentrace na výkonu pro vzduch a střídu 40 % (a), 100 % (b).

Vzhledem k tomu, že je produkce jen přeškálovaná koncentrace pronásobená průtokem, závěry o koncentraci jsme učinili v předchozím odstavci a obecné závěry o produkci jsou předchozí kapitole, zaměříme se pouze na další rekord našich měření a to produkci 0,618 g \cdot h⁻¹ pro průtok 8 SLM a výkon přibližně 5,9 W (Tab. A.8). Porovnáme-li tuto hodnotu s jinými experimenty na povrchových (SDBD) nebo objemových (VDBD) uspořádáních (Tab. 2.1), pohybujeme se, stejně jako u koncentrace, o řád níže. Zde je však třeba si uvědomit dvě věci. Za prvé $0,618 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ takřka určitě není maximální hodnotou pro toto uspořádání. Této hodnoty jsme dosáhli pro pracovní plyn vzduch a z předchozí kapitoly víme, že kyslík obecně dosahuje vyšších koncentrací a tím i produkcí. Navíc je z grafu b) na obrázku 3.11 zřejmé, že produkce i v nižším průtoku 4 SLM nejevila známky výraznějšího zpomalení i v takto vysokých výkonech. Je tedy rozumné předpokládat, že skutečné maximum leží až za námi dosaženými výkony. Za druhé je produkce snadno škálovatelná velikostí uspořádání. Použitím dvou MSDBD destiček (Obr. 2.3) posazených vedle sebe bychom dosáhli dvojnásobného průtoku za stejné koncentrace, čímž by se dosáhlo dvojnásobné produkce. Můžeme se dokonce pokusit spočítat předpokládanou produkci komerčního ozonizátoru na principu MSDBD. Námi použitá destička měla rozměry 30×30 mm². Nechť je velikost našeho hypotetického ozonizátoru 20×20 cm² a produkce je na základě předchozích úvah dokonale škálovatelná s velikostí povrchu. Jednoduchým výpočtem dostaneme předpokládanou produkci 27,5 g \cdot h⁻¹, přičemž komerční příruční ozonizátory srovnatelných velikostí dosahují produkcí v intervalu $1-20 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$.



Obrázek 3.11: Graf závislosti produkce na výkonu pro vzduch a střídu 40 % (a), 100 % (b).

V popisu výtěžnosti navážeme na minulou kapitolu, kde jsme u výkonu 0,4 W nalezli ploché maximum pro nízké průtoky vzduchu následované mírným poklesem. Hledané maximum se nám pro stejný výkon podařilo nalézt i v těchto měřeních (Obr. 3.12 (a)), ale jedná se o ostré maximu následované rychlým poklesem a to i v oblastech výkonů, které měly výtěžnost v předchozí kapitole konstantní. Je tedy zřejmé, že má rostoucí zdrojové napětí větší vliv na pokles výtěžnosti než rostoucí střída při stejných výkonech. Nejvyšší výtěžnost pro vzduch (232 g·kWh⁻¹) byla naměřena v průtoku 8 SLM a střídě 40 % při výkonu 0,4 W. U vysokých výkonů (v řádech jednotek wattů), kterých bylo dosaženo u kontinuálního provozu, jsme zaznamenali rekordy našich měřeních u koncentrace i produkce. Avšak výtěžnosti odpovídající těmto maximům jsou jedny z nejnižších námi naměřených a jsou na úrovni komerčních ozonizátorů: koncentrace 2280 ppm – výtěžnost 75 g · kWh⁻¹ a produkce 0,618 g · h⁻¹ – výtěžnost 104 g · kWh⁻¹.

Výsledky našich měření tedy můžeme shrnout do následujících bodů:

- Kyslík, jako pracovní plyn, dosahuje vyšších koncentrací, produkcí i výtěžností při stejných vstupních parametrech.
- Výkon roste lineárně se střídou signálu, nelineárně se zdrojovým napětím a je takřka nezávislý na průtoku.
- Koncentrace je nepřímo úměrná průtoku a má maximum následované propadem.
- Produkce roste lineárně s výkonem, ale růst se zpomaluje při vysokých výkonech (čím nižší průtok, tím dříve).
- Vyšší průtoky dosahují při stejných zbylých parametrech vyšších produkcí a výtěžností.
- Výtěžnost má pro vzduch maximum v 0,4 W, které je následováno mírným nebo strmým propadem podle parametru ovlivňujícího výkon (střída, zdrojové napětí).
- Rostoucí koncentrace je u vyšších výkonů doprovázená klesající výtěžností.



Obrázek 3.12: Graf závislosti produkce na výkonu pro vzduch a střídu 40 % (a), 100 % (b).

Závěr

V této práci jsme se zabývali potenciálním použitím multidutinového dielektrického bariérového výboje (MSDBD) a v něm generovaného netermalizovaného plazmatu v ozónové syntéze. Zvláštní pozornost jsme věnovali vlivu vstupních podmínek (typ pracovního plynu, průtok, střída a napětí signálu) na parametry syntézy (koncentrace, produkce a výtěžnost). Naším hlavním cílem bylo prokázat, že ačkoliv MSDBD nedosahuje v porovnání s ostatními uspořádáními vysokých koncentrací nebo produkcí, lze na něm naměřit velmi dobré hodnoty výtěžnosti. Tento cíl můžeme považovat za splněný, jelikož jsme dosáhli výtěžnosti 232 $g \cdot kWh^{-1}$ ve vzduchu a $414 \text{ g} \cdot \text{kWh}^{-1}$ v kyslíku, což jsou jedny z nejvyšších hodnot naměřených v ozonové syntéze a především mnohonásobně překonávají komerčně prodávané ozonizátory. Při použití syntetického vzduchu jako pracovního plynu byla optimální hodnota výkonu pro dosažení nejvyšší výtěžnosti v okolí 0,4 W. V ostatních parametrech jsme dosáhli spíše nižších výsledků oproti čistě objemovým nebo povrchovým uspořádáním. Nejvyšší námi naměřená koncentrace byla 2280 ppm a u produkce bylo dosaženo $0.618~{\rm g}\cdot{\rm h}^{-1}$ s tím, že se nej
spíše nejednalo o absolutní maximum produkce pro toto uspořádání a navíc po přeškálování na velikosti komerčních ozonizátorů jsme dostali uspokojivou produkci 27,5 g \cdot h⁻¹.

Mezi vedlejší úkoly patřila snaha o nalezení obecných vlastností ozonových generátorů porovnáním našich měření s jinými autory. Za pozornost stojí především rozdíly v použitém pracovním plynu. Ačkoliv je technicky i finančně méně náročné použít vzduch jako pracovní plyn, kyslík dosahuje při stejných podmínkách lepších parametrů syntézy. Dále se nám podařilo potvrdit vzájemnou výlučnost maxim koncentrace a výtěžnosti, jelikož pro většinu výkonů platí, že růst koncentrace vede k poklesu výtěžnosti. Taktéž jsme zaznamenali, že zvýšením průtoku lze navýšit hodnoty produkce i výtěžnosti, ale u nízkých napětí může vysoký průtok bránit samotnému zapálení výboje.

Literatura

- ZHENG, Z., DONG, M., HU, K., 2020. A preliminary evaluation on the efficacy of ozone therapy in the treatment of COVID-19. *Journal of Medical Virology*. DOI: 10.1002/jmv.26040. ISSN 0146-6615. Dostupné také z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jmv.26040
- MANLEY, T. C., 1943. The Electric Characteristics of the Ozonator Discharge. In: Transactions of The Electrochemical Society. DOI: 10.1149/1.3071556. ISSN 00964743. Dostupné také z: http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/ 1.3071556
- [3] REJZEK, Jiří, 2015. Ceský etymologický slovník. Třetí vydání (druhé přepracované a rozšířené vydání). Praha: Leda. ISBN 978-80-7335-393-3.
- [4] GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A., c1997. Chemistry of the elements. 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann. ISBN 0750633654.
- [5] LOPEZ, J., 2014. Progress in Large-Scale Ozone Generation Using Microplasmas. BONITZ, M., LOPEZ, J., BECKER, K., THOMSEN, H., ed. Complex Plasmas [online]. Cham: Springer International Publishing, 2014-4-10, s. 427-453 [cit. 2020-04-27]. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics. DOI: 10.1007/978-3-319-05437-7_13. ISBN 978-3-319-05436-0. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-05437-7_13
- [6] KOGELSCHATZ, U., ELIASSON, B., HIRTH, M., 1988. Ozone Generation from Oxygen and Air: Discharge Physics and Reaction Mechanisms. Ozone: Science & Engineering [online]. 10(4), 367-377 [cit. 2020-03-16]. DOI: 10.1080/01919518808552391. ISSN 0191-9512. Dostupné z: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919518808552391
- [7] Health Effects ofOzone theGeneral Population incit. 2020-03-5]. Dostupné https://www. online. z: epa.gov/ozone-pollution-and-your-patients-health/ health-effects-ozone-general-population
- [8] BABIOR, B. M., et al., 2003. Investigating antibody-catalyzed ozone generation by human neutrophils. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 100(6), 3031-3034 [cit. 2020-06-11]. DOI: 10.1073/pnas.0530251100. ISSN 0027-8424. Dostupné z: http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0530251100

- [9] ELVIS, A. M., EKTA, J. S., 2011. Ozone therapy: A clinical review. Journal of Natural Science, Biology and Medicine [online]. 2(1) [cit. 2020-06-10]. DOI: 10.4103/0976-9668.82319. ISSN 0976-9668. Dostupné z: http://www.jnsbm.org/text.asp?2011/2/1/66/82319
- [10] ROWEN, R. J., ROBINS, H., 2020.А Plausible "Penny"Costing Effective Treatment for Corona Virus Ozone Therapy. -Journal of Infectious Diseases and Epidemiology online]. 6(2)cit. 2020-06-14]. DOI: 10.23937/2474-3658/1510113.ISSN 24743658. Dohttps://www.clinmedjournals.org/articles/jide/ stupné z: journal-of-infectious-diseases-and-epidemiology-jide-6-113.php? jid=jide
- [11] Ozone Generator Market Size, Share & Trends Analysis Report By Technology (Cold Plasma, Corona Discharge), By Application (Wastewater, Air Treatment), By End Use (Municipal, Commercial), And Segment Forecasts, 2020 2027 [online]. [cit. 2020-07-15]. Dostupné z: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/ozone-generator-market
- [12] MUNDY, B., et al., 2018. A Review of Ozone Systems Costs for Municipal Applications. Report by the Municipal Committee IOA Pan American Group. Ozone: Science & Engineering [online]. 40(4), 266-274 [cit. 2020-03-22]. DOI: 10.1080/01919512.2018.1467187. ISSN 0191-9512. Dostupné z: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01919512.2018.1467187
- [13] MALIK, M. A., et al., 2017. Low Cost Compact Nanosecond Pulsed Plasma System for Environmental and Biomedical Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. **37**(1), 59-76 [cit. 2020-03-25]. DOI: 10.1007/s11090-016-9747-9. ISSN 0272-4324. Dostupné z: http://link.springer.com/10. 1007/s11090-016-9747-9
- SALVERMOSER, M., MURNICK, D. E., KOGELSCHATZ, U., 2008. Influence of Water Vapor on Photochemical Ozone Generation with Efficient 172 nm Xenon Excimer Lamps. Ozone: Science & Engineering [online]. 30(3), 228-237 [cit. 2020-03-25]. DOI: 10.1080/01919510802070611. ISSN 0191-9512. Dostupné z: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919510802070611
- [15] WANG, Yun-Hai, CHEN, Qing-Yun, 2013. Anodic Materials for Electrocatalytic Ozone Generation. International Journal of Electrochemistry [online]. 2013, 1-7 [cit. 2020-04-1]. DOI: 10.1155/2013/128248. ISSN 2090-3529. Dostupné z: http://www.hindawi.com/journals/ijelc/2013/128248/
- [16] OKADA, F., NAY, K., 2012. Electrolysis for Ozone Water Production. KLEPERIS, Janis, ed. Electrolysis [online]. InTech, 2012 -10-17 cit. 2020-04-1. DOI: 10.5772/51945. ISBN 978-953-51-0793-Dostupné z: http://www.intechopen.com/books/electrolysis/ 4. electrolysis-for-ozone-water-production
- [17] DARWENT, B. B., 1970. Bond Dissociation Energies in Simple Molecules. 31.
 U.S. National Bureau of Standards.

- [18] SAMARANAYAKE, W. J. M., et al., Ozone production using pulsed dielectric barrier discharge in oxygen. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* [online]. 7(6), 849-854 [cit. 2020-5-10]. DOI: 10.1109/94.891999. ISSN 10709878. Dostupné z: http://ieeexplore.ieee.org/document/891999/
- [19] WEI, L., et al., 2019. Ozone yield limit in low temperature plasmas based on thermodynamics. The European Physical Journal D [online]. 73(7) [cit. 2020-05-11]. DOI: 10.1140/epjd/e2019-90560-y. ISSN 1434-6060. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1140/epjd/e2019-90560-y
- [20] CHEN, Francis F., 1984. *Úvod do fyziky plazmatu*. 3. vyd. Praha: Academia
- [21] LIMPOUCH, Jiří. Úvod do fyziky plazmatu [online]. [cit. 2020-5-17]. Dostupné z: http://kfe.fjfi.cvut.cz/~limpouch/plazma/01_uvod.pdf
- [22] ICHIMARU, Setsuo, c2004. Statistical plasma physics. Boulder, Colo.: Westview. ISBN 978-0813341781.
- [23] CONRADS, H., SCHMIDT, M., 2000. Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. 9(4), 441-454 [cit. 2020-05-18]. DOI: 10.1088/0963-0252/9/4/301. ISSN 0963-0252. Dostupné z: https: //iopscience.iop.org/article/10.1088/0963-0252/9/4/301
- [24] LI, Y., et al., 2018. Polymerization of D-Ribose in Dielectric Barrier Discharge Plasma. *Plasma* [online]. 1(1), 144-149 [cit. 2020-07-2]. DOI: 10.3390/plasma1010013. ISSN 2571-6182. Dostupné z: http://www.mdpi.com/ 2571-6182/1/1/13
- [25] SIMEK, M., PEKÁREK, S., PRUKNER, V., 2012. Ozone Production Using a Power Modulated Surface Dielectric Barrier Discharge in Dry Synthetic Air. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. **32**(4), 743-754 [cit. 2020-05-22]. DOI: 10.1007/s11090-012-9382-z. ISSN 0272-4324. Dostupné z: http: //link.springer.com/10.1007/s11090-012-9382-z
- [26] BRANDENBURG, R., 2017. Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments. *Plasma Sour*ces Science and Technology [online]. 26(5) [cit. 2020-04-12]. DOI: 10.1088/1361-6595/aa6426. ISSN 1361-6595. Dostupné z: https://iopscience.iop.org/ article/10.1088/1361-6595/aa6426
- [27] KRUMPOLEC, R., RICHTER, V., ZEMÁNEK, M., HOMOLA, T., 2019. Multi-hollow surface dielectric barrier discharge for plasma treatment of patterned silicon surfaces. Surfaces and Interfaces [online]. 16, 181-187 [cit. 2020-04-12]. DOI: 10.1016/j.surfin.2019.01.014. ISSN 24680230. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468023018303948
- [28] PIPA, A., BRANDENBURG, R., 2019. The Equivalent Circuit Approach for the Electrical Diagnostics of Dielectric Barrier Discharges: The Classical Theory and Recent Developments. Atoms [online]. 7(1) [cit. 2020-06-15]. DOI: 10.3390/atoms7010014. ISSN 2218-2004. Dostupné z: http://www.mdpi.com/ 2218-2004/7/1/14

- JODZIS, S., ZIĘBA, M., 2018. Energy efficiency of an ozone generation process in oxygen. Analysis of a pulsed DBD system. Vacuum [online]. 155, 29-37 [cit. 2020-05-27]. DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.05.035. ISSN 0042207X. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X1830366X
- [30] MALIK, M. A., HUGHES, D., 2016. Ozone synthesis improves by increasing number density of plasma channels and lower voltage in a nonthermal plasma. Journal of Physics D: Applied Physics [online]. 49(13) [cit. 2020-05-27]. DOI: 10.1088/0022-3727/49/13/135202. ISSN 0022-3727. Dostupné z: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/49/13/135202
- [31] WEI, L. S., et al., 2018. Influence of Duty Cycle on Ozone Generation and Discharge Using Volume Dielectric Barrier Discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. **38**(2), 355-364 [cit. 2020-05-24]. DOI: 10.1007/s11090-017-9866-y. ISSN 0272-4324. Dostupné z: http://link. springer.com/10.1007/s11090-017-9866-y
- [32] YUAN, D., et al., 2018. The Benefits of Small Quantities of Nitrogen in the Oxygen Feed to Ozone Generators. *Ozone: Science & Engineering* [online].
 40(4), 313-320 [cit. 2020-05-24]. DOI: 10.1080/01919512.2018.1427553. ISSN 0191-9512. Dostupné z: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01919512.2018.1427553
- [33] ABDELAZIZ, Ayman A., et al., 2019. Quantitative Analysis of Ozone and Nitrogen Oxides Produced by a Low Power Miniaturized Surface Dielectric Barrier Discharge: Effect of Oxygen Content and Humidity Level. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. **39**(1), 165-185 [cit. 2020-05-25]. DOI: 10.1007/s11090-018-9942-y. ISSN 0272-4324. Dostupné z: http://link. springer.com/10.1007/s11090-018-9942-y
- [34] ZHANG, Y., et al., 2019. Ozone Production in Coaxial DBD Using an Amplitude-Modulated AC Power Supply in Air. Ozone: Science & Engineering [online]. 41(5), 437-447 [cit. 2020-05-24]. DOI: 10.1080/01919512.2019.1565986. ISSN 0191-9512. Dostupné z: https://www.tandfonline.com/doi/full/10. 1080/01919512.2019.1565986
- [35] XIE, S., et al., 2019. The effects of gas flow pattern on the generation of ozone in surface dielectric barrier discharge. *Plasma Science and Technology* [online].
 21(5) [cit. 2020-05-24]. DOI: 10.1088/2058-6272/aafc50. ISSN 1009-0630. Dostupné z: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2058-6272/aafc50
- [36] BUNTAT, Z., SMITH, I. R., RAZALI, N. A. M., 2009. Ozone generation using atmospheric pressure glow discharge in air. Journal of Physics D: Applied Physics [online]. 42(23) [cit. 2020-05-24]. DOI: 10.1088/0022-3727/42/23/235202. ISSN 0022-3727. Dostupné z: https://iopscience.iop.org/article/10. 1088/0022-3727/42/23/235202

- [37] ALONSO, J.M., et al., 2005. Analysis, Design, and Experimentation of a High-Voltage Power Supply for Ozone Generation Based on Current-Fed Parallel-Resonant Push-Pull Inverter. *IEEE Transactions on Industry Applications* [on-line]. 41(5), 1364-1372 [cit. 2020-05-24]. DOI: 10.1109/TIA.2005.853379. ISSN 0093-9994. Dostupné z: http://ieeexplore.ieee.org/document/1510836/
- [38] DIAZ, R., MENENDEZ, D., TABARES, F., 2010. High Frequency Ozone Generation System. Ozone: Science & Engineering [online]. 23(2), 171-176 [cit. 2020-05-24]. DOI: 10.1080/01919510108961999. ISSN 0191-9512. Dostupné z: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01919510108961999
- [39] ZHANG, Y.F., et al., 2018. Characteristics of the Discharge and Ozone Generation in Oxygen-Fed Coaxial DBD Using an Amplitude-Modulated AC Power Supply. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. 38(6), 1199-1208 [cit. 2020-05-24]. DOI: 10.1007/s11090-018-9922-2. ISSN 0272-4324. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/s11090-018-9922-2
- [40] NASSOUR, K., et al., 2018. Comparative experimental analysis of ozone generation between surface and volume DBD generators. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* [online]. 25(2), 428-434 [cit. 2020-05-24]. DOI: 10.1109/TDEI.2017.006600. ISSN 1070-9878. Dostupné z: http://ieeexplore.ieee.org/document/8341634/
- [41] LI, M., et al., 2018. Experimental study on ozone generation from oxygen in double surface dielectric barrier discharge. *Vacuum* [online]. 157, 249-258 [cit. 2020-05-24]. DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.08.058. ISSN 0042207X. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X18309771
- [42] HOMOLA, T., KRUMPOLEC, R., ZEMÁNEK, M., et al., 2017. An Array of Micro-hollow Surface Dielectric Barrier Discharges for Large-Area Atmospheric-Pressure Surface Treatments. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. **37**(4), 1149-1163 [cit. 2020-04-13]. DOI: 10.1007/s11090-017-9792-z. ISSN 0272-4324. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/s11090-017-9792-z

Příloha .

Střída [%]	Výkon		Koncentrace		Prod	lukce	Výtěžnost		
	[V	[W]		[ppm]		$[\mathrm{g}\cdot\mathrm{h}^{-1}]$		$[\mathbf{g} \cdot \mathbf{k} \mathbf{W} \mathbf{h}^{-1}]$	
Průtok $[L \cdot min^{-1}]$	1	2	1	2	1	2	1	2	
10	0,111	0,110	225	129	0,029	0,033	259	302	
20	0,185	0,182	402	236	0,052	0,061	280	333	
30	0,248	0,245	569	333	0,073	0,086	294	350	
40	0,311	0,303	729	429	0,094	0,110	301	363	
50	0,369	0,362	885	521	0,114	0,134	308	370	
60	0,429	0,418	1041	610	0,134	0,157	311	375	
70	0,489	0,474	1198	699	0,154	0,180	314	379	
80	0,544	0,529	1353	783	0,174	0,201	320	380	
90	0,595	0,577	1505	863	0,193	0,222	325	384	
100	0,644	0,623	1635	930	0,210	0,239	326	383	

Tabulka A.1: Tabulka závislosti výkonu, koncentrace, produkce a výtěžnosti na střídě pro kyslík s průtoky 1, 2 SLM a $U_{gen}=980~{\rm mV}$

Střída [%]	Výkon		Koncentrace		Prod	lukce	Výtěžnost		
	[V	[W]		[ppm]		$[\mathbf{g} \cdot \mathbf{h}^{-1}]$		$[g \cdot kWh^{-1}]$	
Průtok $[L \cdot min^{-1}]$	4	8	4	8	4	8	4	8	
10	0,109	$0,\!108$	68	35	0,035	0,036	320	333	
20	0,181	$0,\!180$	123	62	0,063	0,064	349	353	
30	0,243	$0,\!242$	176	89	0,090	0,091	372	378	
40	0,302	$0,\!303$	226	115	0,116	0,118	384	390	
50	$0,\!359$	$0,\!361$	274	140	0,141	0,144	392	398	
60	0,416	$0,\!418$	321	164	0,165	0,168	396	403	
70	0,471	$0,\!473$	366	187	0,188	0,192	399	406	
80	0,523	$0,\!526$	411	210	0,211	0,216	403	410	
90	0,574	$0,\!577$	453	232	0,233	0,238	405	413	
100	0,624	$0,\!620$	488	250	0,251	0,257	402	414	

Tabulka A.2: Tabulka závislosti výkonu, koncentrace, produkce a výtěžnosti na střídě pro kyslík s průtoky 4, 8 SLM a $U_{gen}=980~{\rm mV}$

Střída [%]	Výkon		Koncentrace		Produkce		Výtěžnost		
	[V	V]	[p]	[ppm]		$[\mathrm{g}\cdot\mathrm{h}^{-1}]$		$[g \cdot kWh^{-1}]$	
Průtok $[L \cdot min^{-1}]$	1	2	1	2	1	2	1	2	
10	0,111	0,110	225	129	0,029	0,033	259	302	
20	0,185	0,182	402	236	$0,\!052$	0,061	280	333	
30	0,248	$0,\!245$	569	333	$0,\!073$	0,086	294	350	
40	0,311	0,303	729	429	0,094	0,110	301	363	
50	0,369	0,362	885	521	0,114	0,134	308	370	
60	0,429	0,418	1041	610	$0,\!134$	0,157	311	375	
70	0,489	0,474	1198	699	$0,\!154$	0,180	314	379	
80	0,544	0,529	1353	783	$0,\!174$	0,201	320	380	
90	0,595	0,577	1505	863	0,193	0,222	325	384	
100	0,644	0,623	1635	930	0,210	0,239	326	383	

Tabulka A.3: Tabulka závislosti výkonu, koncentrace, produkce a výtěžnosti na střídě pro vzduch s průtoky 1, 2 SLM a $U_{gen}=980~{\rm mV}$

Střída [%]	Výkon		Koncentrace		Prod	lukce	Výtěžnost	
	[V	V]	[ppm]		$[\mathbf{g} \cdot \mathbf{h}^{-1}]$		$[\mathbf{g} \cdot \mathbf{k} \mathbf{W} \mathbf{h}^{-1}]$	
Průtok $[L \cdot min^{-1}]$	4	8	4	8	4	8	4	8
10	0,148	0,145	46	24	0,024	0,025	160	170
20	0,241	0,242	86	45	$0,\!044$	0,046	183	191
30	0,329	0,334	126	64	0,065	0,066	196	197
40	0,422	0,425	165	85	0,085	0,087	201	205
50	0,514	0,519	200	103	0,103	0,106	200	204
60	0,608	0,614	238	120	0,122	0,123	201	201
70	0,703	0,707	274	141	0,141	0,145	200	205
80	0,795	0,803	311	156	0,160	0,160	201	200
90	0,887	0,886	340	174	0,175	0,179	197	202
100	0,972	0,968	370	190	0,190	0,195	195	202

Tabulka A.4: Tabulka závislosti výkonu, koncentrace, produkce a výtěžnosti na střídě pro vzduch s průtoky 4, 8 SLM a $U_{gen}=980~{\rm mV}$

U_{qen} [mV]	Výkon		Koncentrace		Produkce		Výtěžnost	
	[W]		[ppm]		$[\mathrm{g}\cdot\mathrm{h}^{-1}]$		$[\mathbf{g} \cdot \mathbf{k} \mathbf{W} \mathbf{h}^{-1}]$	
Průtok $[L \cdot min^{-1}]$	1	2	1	2	1	2	1	2
980	0,41	0,40	521	295	0,067	0,076	163	188
990	0,41	0,40	524	298	0,067	$0,\!077$	166	192
1000	0,40	0,40	519	299	0,067	$0,\!077$	165	193
1050	0,39	0,39	529	305	0,068	$0,\!078$	173	201
1100	0,40	0,40	551	313	0,071	0,080	175	201
1150	0,46	0,47	603	347	0,077	$0,\!089$	168	189
1200	0,60	0,64	713	414	0,092	$0,\!106$	153	166
1250	0,96	1,01	981	558	0,126	$0,\!143$	131	142
1300	1,51	1,51	1266	743	0,163	$0,\!191$	107	126
1400	2,09	2,16	1564	967	0,201	$0,\!248$	96	115

Tabulka A.5: Tabulka závislosti výkonu, koncentrace, produkce a výtěžnosti na zdrojovém napětí U_{gen} pro vzduch s průtoky 1, 2 SLM a střídou 40 %

$U_{gen} [mV]$	Výkon		Koncentrace		Produkce		Výtěžnost		
	[[V	V]	[p	[ppm]		$[\mathbf{g} \cdot \mathbf{h}^{-1}]$		$[\mathbf{g} \cdot \mathbf{k} \mathbf{W} \mathbf{h}^{-1}]$	
Průtok $[L \cdot min^{-1}]$	4	8	4	8	4	8	4	8	
980	0,41	$0,\!41$	160	84	0,082	0,086	202	209	
990	0,41	$0,\!41$	161	85	0,083	0,087	204	211	
1000	0,40	$0,\!41$	162	86	0,083	0,088	206	215	
1050	0,39	$0,\!40$	165	87	0,085	0,089	216	223	
1100	0,40	$0,\!40$	171	90	0,088	0,092	221	232	
1150	0,47	$0,\!46$	188	99	0,097	0,102	207	222	
1200	0,62	$0,\!61$	223	116	0,115	0,119	184	197	
1250	1,00	0,95	299	152	0,154	0,156	154	164	
1300	1,49	$1,\!44$	395	199	0,203	0,204	136	142	
1400	2,17	$2,\!17$	532	274	0,273	0,281	126	130	

Tabulka A.6: Tabulka závislosti výkonu, koncentrace, produkce a výtěžnosti na zdrojovém napětí U_{gen} pro vzduch s průtoky 4, 8 SLM a střídou 40 %

$U_{gen} [mV]$	Výkon		Koncentrace		Produkce		Výtěžnost	
	[V	V]	[ppm]		$[\mathrm{g}\cdot\mathrm{h}^{-1}]$		$[\mathbf{g} \cdot \mathbf{k} \mathbf{W} \mathbf{h}^{-1}]$	
Průtok $[L \cdot min^{-1}]$	1	2	1	2	1	2	1	2
960	1,153	$1,\!380$	1036	646	0,133	0,166	115	120
970	$1,\!136$	$1,\!388$	1041	648	0,134	0,166	118	120
980	1,122	$1,\!390$	1057	651	0,136	0,167	121	120
990	1,118	$1,\!397$	1062	654	0,136	0,168	122	120
1000	1,112	$1,\!408$	1063	657	0,136	0,169	123	120
1050	1,113	$1,\!448$	1076	666	0,138	0,171	124	118
1100	1,154	$1,\!537$	1110	689	0,143	0,177	123	115
1200	1,491	$2,\!047$	1335	855	0,171	0,220	115	107
1300	$3,\!930$	4,417	2280	1623	0,293	0,417	75	94
1400	5,871	$6,\!421$	1020	1810	0,131	0,465	22	72

Tabulka A.7: Tabulka závislosti výkonu, koncentrace, produkce a výtěžnosti na zdrojovém napětí U_{gen} pro vzduch s průtoky 1, 2 SLM a střídou 100 %

$U_{gen} [mV]$	Výkon		Koncentrace		Produkce		Výtěžnost	
	[W]		[ppm]		$[{ m g}\cdot{ m h}^{-1}]$		$[\mathbf{g} \cdot \mathbf{k} \mathbf{W} \mathbf{h}^{-1}]$	
Průtok $[L \cdot min^{-1}]$	4	8	4	8	4	8	4	8
980	1,369	-	374	-	0,192	-	140	-
990	1,372	-	376	-	0,193	-	141	-
1000	1,381	1,474	377	204	0,194	0,210	140	142
1050	1,412	1,506	382	207	0,196	0,213	139	141
1100	1,466	1,558	389	211	0,200	0,217	136	139
1150	-	1,661	-	219	-	0,225	-	135
1200	1,897	1,914	406	242	0,209	0,249	110	130
1250	-	2,475	-	294	-	0,302	-	122
1300	3,974	3,567	862	402	0,443	0,413	111	116
1400	6,135	5,933	1187	602	$0,\!610$	0,618	99	104

Tabulka A.8: Tabulka závislosti výkonu, koncentrace, produkce a výtěžnosti na zdrojovém napětí U_{gen} pro vzduch s průtoky 4, 8 SLM a střídou 100 %