

MASARYKOVA UNIVERZITA

Přírodovědecká fakulta

Ústav fyzikální elektroniky

**Homogénne vysokotlaké výboje pre
povrchové úpravy materiálov**

Habilitační práce

Vědní obor: Fyzika plazmatu

Brno 2014

RNDr. Jozef Ráhel', Ph.D.

Abstrakt

Predložená práca obsahuje komentovaný súbor pätnástich vedeckých prác uchádzača, venovaných problematike zapalovania a praktického využitia neizotermickej výbojovej plazmy generovanej pri atmosférickom tlaku. Prvé dve kapitoly sú venované štúdiu generácie makroskopicky homogénnej plazmy, a to v konfigurácii objemového dielektrického bariérového výboja (prvá kapitola) a v konfiguráciách povrchového dielektrického bariérového výboja (druhá kapitola). Tretia kapitola je venovaná príkladom praktického uplatnenia rozličných výbojových systémov pri povrchovej aktivácii polymérnych materiálov.

Abstract

A compilation of fifteen commented author's works is presented, dealing with the topic of formation and practical application of atmospheric pressure non-thermal discharge plasma. First two chapters are dedicated to the generation of macroscopically uniform plasma in the configuration of volume barrier discharge (Chapter 1) and in the configurations of surface barrier discharge (Chapter 2). Last chapter contains examples of practical use of various discharge systems for surface activation of polymer materials.

Obsah

1. Difúzny dielektrický bariérový výboj	1
Stav problematiky	1
Komentár k jednotlivým článkom	4
2. Povrchové bariérové výboje.....	8
Stav problematiky	8
Komentár k jednotlivým článkom	11
3. Povrchové úpravy materiálov v homogénnej plazme.....	15
Stav problematiky	15
Komentár k jednotlivým článkom	17
Citovaná literatúra	26
Príloha: kópie komentovaných vedeckých prác	30

Zoznam komentovaných článkov

- [1] Roth JR, **Ráhel J**, Dai X, Sherman DM: The physics and phenomenology of One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP™) reactors for surface treatment applications. (2005) *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38** (4), pp. 555-567
- [2] **Ráhel J**, Sherman DM: The transition from a filamentary dielectric barrier discharge to a diffuse barrier discharge in air at atmospheric pressure. (2005) *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38** (4), pp. 547-554
- [3] **Ráhel J**, Šíra M, Šťáhel P, Trunec D: The transition between different discharge regimes in atmospheric pressure air barrier discharge. (2007) *Contributions to Plasma Physics*, **47** (1-2), pp. 34-39
- [4] Šimor M, **Ráhel J**, Vojtek P, Černák M, Brablec A: Atmospheric-pressure diffuse coplanar surface discharge for surface treatments. (2002) *Applied Physics Letters*, **81** (15), pp. 2716-2718
- [5] Černák M, **Ráhel J**, Kováčik D, Šimor M, Brablec A, Slaviček P: Generation of thin surface plasma layers for atmospheric-pressure surface treatments. (2004) *Contributions to Plasma Physics*, **44** (5-6), pp. 492-495
- [6] **Ráhel J**, Moravek T, Szalay Zs: Coplanar Dielectric Barrier Discharge on a High-Permittivity Dielectric Surface. (2014) *IEEE Transactions on Plasma Science*, ARTICLE IN PRESS
- [7] Roth, J.R., Madhan, R.C.M., Yadav, M., **Ráhel J**, Wilkinson, S.P. Flow field measurements of paraelectric, peristaltic, and combined plasma actuators based on the one atmosphere uniform glow discharge plasma OAUGDP™ (2004) *AIAA Paper*, pp. 9483-9493
- [8] Štefečka M, **Ráhel J**, Hudec I, Janyška P, Černák M, Kando M: Atmospheric-pressure plasma treatment of polyester monofilaments for rubber reinforcing. (2000) *Journal of Materials Science Letters*, **19** (20), pp. 1869-1871
- [9] **Ráhel J**, Šimor M, Černák M, Štefečka M, Imahori Y, Kando M: Hydrophilization of polypropylene nonwoven fabric using surface barrier discharge. (2003) *Surface and Coatings Technology*, **169-170**, pp. 604-608
- [10] Šimor M, **Ráhel J**, Černák M, Imahori Y, Štefečka M, Kando M: Atmospheric-pressure plasma treatment of polyester nonwoven fabrics for electroless plating. (2003) *Surface and Coatings Technology*, **172** (1), pp. 1-6
- [11] Šimor M, Krump H, Hudec I, **Ráhel J**, Brablec A, Černák M: Atmospheric pressure H₂O plasma treatment of polyester cord threads. (2004) *Acta Physica Slovaca*, **54** (1), pp. 43-48
- [12] Odrášková M, **Ráhel J**, Zahoranová A, Tiňo R, Černák M: Plasma activation of wood surface by diffuse coplanar surface barrier discharge. (2008) *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **28** (2), pp. 203-211
- [13] Černák M, Kováčik D, **Ráhel J**, Šťáhel P, Zahoranová A, Kubincová J, Tóth A, Černáková L: Generation of a high-density highly non-equilibrium air plasma for high-speed large-area flat surface processing. (2011) *Plasma Physics and Controlled Fusion*, **53** (12), art. no. 124031
- [14] **Ráhel J**, Polášková H, Jonášová E, Hudcová M, Zahoran M, Nasadil P: Chapter 32: DBD Plasma assisted silver functionalization of surgical meshes. In: Machala, Z., Hensel, K., Akishev Y. (Eds.) *Plasma for Bio-Decontamination, Medicine and Food Security*. Dordrecht: Springer; (2012) NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology, pp. 417-429
- [15] **Ráhel J**, Jonasova E, Nesvorna M, Klubal R, Erban T, Hubert J: The toxic effect of chitosan/metal-impregnated textile to synanthropic mites. (2013) *Pest Management Science*, **69** (6), pp. 722-726

1.

Difúzny dielektrický bariérový výboj

Stav problematiky

Dielektrické bariérové výboje (DBV) sú vďaka svojej technickej jednoduchosti pravdepodobne najrozšírenejšími zariadeniami na priemyselné vytvorenie tepelne nerovnovážnej plazmy za atmosférického tlaku. Elektroizolačná bariéra z vhodného dielektrika, umiestnená vo výbojom priestore, zabezpečí skrátenie doby trvania lokálneho elektrického prierazu na časy v ráde jednotiek až desiatok nanosekúnd. Pre ľahké a pohyblivé elektróny je tento krátky časový interval dostatočne dlhý na to, aby v elektrickom poli získali dostatočnú energiu k ionizačným zrážkam, ktorými začnú exponenciálne zvyšovať svoj počet. Súčasne je však tento časový interval príliš krátky na to, aby kinetická energia odovzdaná vzniknutými rýchlymi elektrónmi okolitému plynu mala za následok jeho významnejší tepelný ohrev. Pri atmosférickom tlaku sa výsledný tepelne nerovnovážny stav vyznačuje teplotou elektrónov na úrovni jednotiek eV a teplotou neutrálneho plynu na úrovni 300-400 K. Priemyselné uplatnenie DBV nachádzame najmä pri povrchových úpravách materiálov (aktivácia povrchov a depozícia vrstiev), výrobe ozónu, rozklade organických prchavých látok alebo pri zdrojoch excimérneho UV žiarenia a plazmových obrazovkách.

Dôležitým východiskom pri skúmaní vlastností DBV je poznatok, že napriek mimoriadne krátkej dobe života patrí DBV medzi tlecie výboje. Podľa definície tlecí výboj obsahuje chladnú katódu emitujúcu elektróny vďaka dopadajúcim kladným iónom a vrstvu katódového spádu, čo je oblasť významného kladného priestorového náboja, s napäťovým spádom 100-400 V (Raizer 2011, 167). Experimentálny dôkaz prítomnosti vrstvy katódového spádu podal (Kozlov et al. 2001). Pomocou vzájomne korelovannej spektroskopie (*cross-correlation spectroscopy*) bol schopný ukázať, že približne 2 ns po elektrickom prieraze sa v oblasti 0,1 mm pred katódou vytvorí oblasť redukovaného elektrického poľa s hodnotou 250 Td, čo zhruba zodpovedá napäťovému spádu 500 V. Splnenie podmienky chladnej katódy, nutnej pre potvrdenie prítomnosti tlecieho výboja, je zrejmé z meraní nárastu teploty plynu vo vnútri DBV mikrokanála približne o 200 K (Nozaki, Unno, a Okazaki 2002; Motret *et al.* 2000). Ak uvažujeme tepelnú rovnováhu medzi povrchom katódy a výbojovým plynom, možno katódu považovať stále za chladnú s nedostatočnou produkciou termoemitovaných elektrónov.

Bežný DBV sa vyznačuje priestorovo lokalizovanými nitkovitými mikrovýbojmi (mikrofilamentami). Tento prejav je priamym dôsledkom jeho horenia v režime tlecieho výboja. Vtedy pre daný tlak p a hustotu j výbojového prúdu musí platiť vzťah $j/p^2 = \text{konšt.}$ Vďaka vysokému tlaku je prúdová hustota j nutná k vytvoreniu samostatnej katódovej vrstvy relatívne

veľká (1 A/cm^2 v hélíu; 330 A/cm^2 vo vzduchu), (Raizer 2011, 183). Pre typické prúdy dodávané do DBV reaktora (1 A a menej) možno požadovanú hustotu zabezpečiť jedine zredukovaním prierezu výbojového stĺpca. To má za následok vznik výbojových kanálikov so submilimetrovým priemerom.

Koncom osemdesiatych rokov oznámila výskumná skupina v Sophia University Tokio (Kanazawa *et al.* 1987) zapálenie bezfilamentárneho výboja za atmosférického tlaku v rovnakom type reaktore, aký sa používa pre DBV¹. Podmienkou pre jeho vznik bolo použitie vzácnych plynov, prípadne čistého dusíka. Neskôr v roku 1994 americká skupina z University of Tennessee Knoxville oznámila, že to isté je možné dosiahnuť aj vo vzduchu s nízkym obsahom vodných pár (Spence a Roth 1994; J.R. Roth a Laroussi 1992). Tento typ DBV zaviedli Japonci označenie *atmospheric-pressure glow discharge* (APGD)², pričom termín *glow* (tlecí) bol použitý na zdôraznenie jeho hladkého, jednoliateho žiarenia, ktoré bolo protikladom zvyčajného nitkovitého výzoru DBV.

V čase zavedenia tohto termínu chýbala akákoľvek kritická analýza, či pozorovaný homogénny výboj horí skutočne v režime tlecieho (*glow*) výboja v zmysle zavedenej klasickej nomenklatury. Z predchádzajúceho textu je zrejmé, že ak by tomu tak skutočne bolo, musí pôsobiť nový homogenizačný mechanizmus, schopný potlačiť inherentnú filamentizáciu vysokotlakých tlecích výbojov s nízkou prúdovou hustotou.

Nadväzujúca práca skupiny v Toulouse (Massines *et al.* 2003), porovnávala emisné spektrá počas zhasínajúcej výbojovej fázy filamentárneho DBV a homogénneho DBV v hélíu a dusíku. Merania odhalili významnú prítomnosť energetických metastabilov $\text{He}(2^3\text{S}_1)=19,8 \text{ eV}$ a $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)=6,2 \text{ eV}$ v homogénnom DBV. To viedlo k záveru, že častice v metastabilnom exitovanom stave sú hlavnou príčinou homogenizácie výbojovej plazmy. Súčasne bolo pozorované rozdielne rozloženie svetelnej emisie vo výbojovej štrbine. Homogénny výboj v hélíu sa vyznačoval štruktúrou tlecieho výboja (tzn. žiariace oblasti záporného svetla a kladného stĺpca), kým homogénny výboj v dusíku sa vyznačoval štruktúrou Townsendovho výboja (žiarenie v anódovej oblasti). Z tohto dôvodu sa na označenie homogénneho režimu horenia DBV zaviedol pojem *difúzny* DBV, ktorý môže byť jednak tlecí (*glow*), alebo Townsendovský.

Pre hélíum navrhla Massines *a kol.* mechanizmus homogenizácie DBV dvojkrokovou Penningovou ionizáciou. V prvom kroku sú rýchle elektróny účinne odstránené vzbudzovaním $\text{He}(2^3\text{S}_1)=19,8 \text{ eV}$ a $\text{He}(2^1\text{S}_1)=20,6 \text{ eV}$ metastabilov. V druhom kroku tieto metastability ionizujú mechanizmom Penningovej ionizácie prítomné plynné nečistoty. Takto dochádza k spomaleniu axiálneho šírenia ionizačnej lavíny a zväčšeniu radiálnej difúzie kanála elektrického prierazu.

¹ Prvenstvo tohto objavu však pravdepodobne patrí Barnikasovi (Bartnikas 1968), ktorý popísal homogénny DBV v hélíu už v roku 1968.

² Skupina v UT Knoxville zaviedla vlastné označenie OAUGDP - *One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma*.

Mechanizmus účinku $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ metastabilov v dusíkovom homogénom DBV je podľa Massines *a kol* odlišný, hoci pôvodne bol predstavený model podobný He metastabilovému modelu (Gherardi a Massines 2001). Ak sa nám podarí stabilizovať horenie výboja v Townsendovskom režime, najväčšie množstvo metastabilov $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ sa nachádza v blízkosti okamžitej anódy, kde je koncentrácia a energia prichádzajúcich elektrónov najväčšia. Metastabil $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ sa vyznačuje vysokým koeficientom emisie elektrónov po dopade na okamžitú katódu. Ak je stredná doba života metastabilov dostatočne dlhá na to, aby prežili zmenu polarizácie elektród, dôjde k významnému zvýšeniu počtu primárnych elektrónov ako aj homogenity ich rozloženia v priestore pred okamžitou katódou. Oba tieto faktory prispievajú k stabilizácii Townsendovského režimu horenia v nasledujúcej polperióde výbojového cyklu.

Golubovskii *a kol.* publikoval výsledky numerickej simulácie difúzneho DBV pre He (Golubovskii *et al.* 2003a) a N_2 (Golubovskii *et al.* 2003b) so započítaním účinku metastabilov, kde ukázal možnosť existencie dvoch rozdielnych operačných módov pre difúzny DBV v N_2 aj He: Townsendov a tleci mód. Townsendov mód je definovaný zanedbateľným priestorovým nábojom a preto mu chýba vrstva katódového spádu. Pre dusík bolo ukázané, že Townsendov mód je stabilný voči radiálnym poruchám a preto po jeho vytvorení spontánne nevytvára mikrofilamenty. Tento mód bol preto stotožnený s pozorovaným difúznym DBV v dusíku. Hlavným zdrojom elektrónov pre Townsendov mód je podľa Golubovského desorpcia elektrónov z povrchu okamžitej katódy.

Hoci možnosť generovať difúzny DBV vo vzácnych plynch a v čistom dusíku bola overená mnohými ďalšími autormi (Trunec, Brablec, a Buchta 2001), nezávislé pokusy zopakovať výsledky práce Knoxvillskej skupiny a vytvoriť difúzny DBV vo vzduchu neboli úspešné (Miralai *et al.* 2000). Výsledok bol chápaný ako potvrdenie správnosti metastabilového modelu, keďže dusíkovo-kyslíkové zmesi sa vyznačujú nízkym obsahom energetických metastabilov $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, spôsobeným rýchlou deexcitáciou dusíkových metastabilov zrážkami s O_2 (De Benedictis a Dilecce 1997). Ako však bude ukázané neskôr v tejto práci, tento záver bol predčasný, pretože aj vo vzduchu je možné za istých okolností vytvoriť difúzny DBV.

Priestorovo homogénny „tleciemu výboju podobný“ režim výboja sa vo vzduchu bežne získava v DC alebo AC rezistívne stabilizovaných výbojoch (Goossens *et al.* 2002; Laroussi *et al.* 2002). Vo vzduchu má prúdová hustota pre tento výboj hodnotu $0,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Goossens *et al.* 2002) nápadne blízku charakteristickým hodnotám pre difúzny DBV. Preto dôvodom pre zlyhanie pokusov vytvoriť difúzny DBV vo vzduchu nie sú fyzikálne zákony, ale nedostatočné porozumenie technike a mechanizmu jeho formovania.

Roth *a kol.* (Roth 1995; Roth 2001) je autorom inej, kontroverznejšej teórie vzniku difúzneho DBV, založenom na predstave zachytenia iónov oscilujúcim elektrickým poľom vo výbojovom priestore (*ion trapping mechanism*). Keď je napájacia frekvencia DBV reaktora vhodne zosúladená s pohyblivosťou iónov, ióny nestihnú dosiahnuť opačnú elektródu pred prevrátením smeru orientácie elektrického poľa. Takto dochádza k ich „zachyteniu“. Súčasne je povrch dielektrika takmer výlučne pokrytý pohyblivejšími elektrónmi. Model predpokladá, že výsledná deformácia elektrického poľa pred okamžitou katódou zabezpečí nutné podmienky

pre elektrický prieraz pri nízkych externých napätiach prakticky v akomkoľvek plyne. Navyše, zachytením iónov dochádza k zníženiu ich toku na povrch elektródy, a tým aj k zníženiu ohrevu a pravdepodobnosti vzniku tepelnej nestability vedúcej k filamentizácii výbojovej plazmy.

Vedení touto teóriou dokázala skupina v Knoxville zostrojiť funkčný prototyp difúzneho DBV vo vzduchu, pre ktorý následne získali niekoľko US patentov (Roth, Tsai, a Liu 1995; Roth *et al.* 1995). Plazma, ktorá sa získava v tomto reaktore je dnes registrovaná pod ochrannou známkou OAUGDP. Kritická analýza modelu zachytenia iónov prináša dobrú zhodu pre difúzne výboje v hélíu, avšak frekvencia iónového záchytu, ktorú teória predpovedá pre dusík a vzduch, je prinajmenšom o rád vyššia (60-500 kHz) ako v reálnych experimentoch (1-30 kHz).

Moja postdoktorandská stáž v laboratóriu Prof. Rotha, v UT Knoxville v rokoch 2002-2004 mi umožnila získať priamu skúsenosť s technickou realizáciou konštrukcie a napájania difúzneho DBV (resp. OAUGDP) vo vzduchu, a prostredníctvom série korelovaných osciloskopicko-optických meraní identifikovať skutočný režim horenia OAUGDP vo vzduchu, ako aj objaviť a informovať o jave priestorovej homogenizácie výboja v dôsledku akumulácie povrchového náboja na dielektrickom povrchu. Najvýznamnejšie výsledky tohto výskumu boli postupne publikované v nasledovných troch vedeckých článkoch:

- [1] Roth JR, Ráhel J, Dai X, Sherman DM: The physics and phenomenology of One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP™) reactors for surface treatment applications. (2005) *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38** (4), pp. 555-567.
- [2] Ráhel J, Sherman DM: The transition from a filamentary dielectric barrier discharge to a diffuse barrier discharge in air at atmospheric pressure. (2005) *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38** (4), pp. 547-554.
- [3] Ráhel J, Šíra M, Sťahel P, Trunec D: The transition between different discharge regimes in atmospheric pressure air barrier discharge. (2007) *Contributions to Plasma Physics*, **47** (1-2), pp. 34-39.

Komentár k jednotlivým článkom

[1]

Roth JR, Ráhel J, Dai X, Sherman DM: The physics and phenomenology of One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP™) reactors for surface treatment applications. (2005) *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38** (4), pp. 555-567

Počet citácií: **182** (jún 2014)

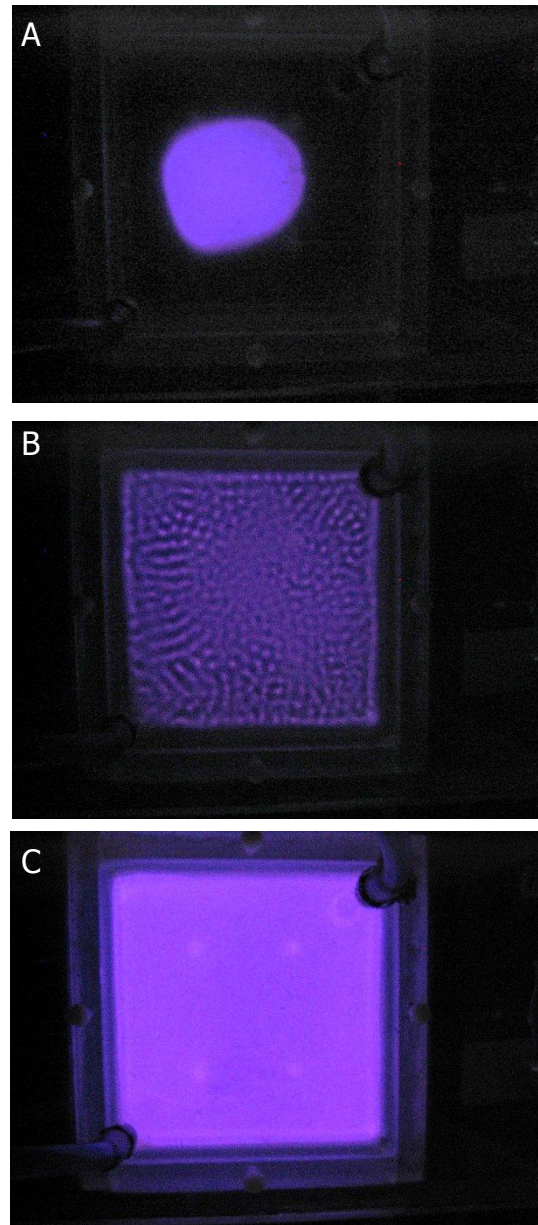
Autorský podiel uchádzača: **30%**

Zostrojením výbojového systému s transparentnými elektródami (MOD T reaktor) som bol schopný prezentovať priame pozorovania stupňa priestorovej optickej homogenity difúzneho DBV. Moje predchádzajúce experimenty s transparentnými elektródami ukázali, že pre

dosiahnutie difúzneho režimu je potrebné potlačiť význam okrajovej deformácie elektrického poľa, tzn. použiť relatívne rozmerné výbojové elektródy (v prípade MOD T 130×128 mm). To však prinieslo problém s osciloskopickou detekciou prúdových pulzov asociovaných s prítomnosťou strímerovského mechanizmu elektrického prierazu. Zaznamenaný prúdový signál tvorí pri elektródach s veľkou plochou hlavne posuvný (kapacitný) prúd, ktorý je dôsledkom vysokej elektrickej kapacity výbojového priestoru. V článku som predstavil riešenie tohto problému pomocou merania Rogowského krúžkom, cez ktorý bol vedený aj kompenzačný kapacitný prúd, odvodený preladiateľného VN vákuového kondenzátora zapojeného paralelne k výbojovej elektróde.

Výsledky meraní na MOD T reaktore viedli k pozorovaniu 3 rozličných režimov horenia DBV v hélíu (obr. 1). Pri zvyšovaní amplitúdy priloženého napätia pozorujeme počiatočný homogénny Townsendovský režim sprevádzaný jediným prúdovým pulzom (obr. 1a), po ktorom nasleduje rozpad na multifilamentárny režim horenia sprevádzaný niekoľkými prúdovými pulzami s pomalou nábežnou hranou (obr. 1b). Tieto pozorovania odpovedajú záverom (Golubovskii et al. 2003a). Tretí režim horenia dosiahneme pri ďalšom zvyšovaní priloženého napätia, keď rastúci počet výbojových filamentov vedie k ich vzájomnému prekrytiu a opätovnému vytvoreniu vizuálne homogénnej plazmy (obr. 1c). Prúdovo sa tento režim prejaví ako rast základnej čiary pod prúdovými pulzami, ktorých počet sa však nemení.

Pre výboj v dusíku a vo vzduchu sme pre isté medzielektródové vzdialenosti pozorovali viazanie výbojovej plazmy na prúdnicu toku pracovného plynu. Pre difúzny výboj v dusíku bol podobný jav popísaný v práci (Gherardi a Massines 2001). Vo vzduchu vedie tento jav k nerovnomernej povrchovej úprave (napr. leptanie fotorezistu), napriek tomu, že pri pohľade z boku sa výbojová plazma javí ako homogénna. Vzhľadom k tomu, že prakticky všetky priemyselné plazmové generátory na báze objemového DBD (tzv. priemyselné koróny)



Obr.1. Režimy horenia difúzneho DBV v hélíu pri konštantnej frekvencii $f=8$ kHz. Šírka výbojovej štrbiny 3 mm: (A) primárny homogénny mód; (B) filamentárny mód; (C) sekundárny homogénny mód.

využívajú trik s „rozmietaním“ výbojových filamentov intenzívnym prúdom pracovného plynu, publikované pozorovanie prináša dôležitý technologický poznatok pre voľbu vhodnej topológie prúdenia pracovného plynu.

Skutočne homogénne DBV vo vzduchu, bez prúdenia plynu, sa nám podarilo získať vďaka prítomnosti akumuláčného efektu prebiehajúceho v prvých desiatkach sekúnd horenia výboja. Detailným popisom tohto javu sa zaoberá moja publikácia [2].

Presné meranie reálneho prúdu umožnilo určiť veľkosť dielektrických strát v izolačnej bariére DBV reaktore. Prekvapujúcim zistením publikovaným prvý raz v tejto práci boli takmer o rád vyššie dielektrické straty, než odpovedá veľkosti stratového uhla $\tan \delta$ použitých materiálov. Moje neskoršie skúmanie tohto javu (Ráhel, Galusek, a Ghillányová 2009a; Ráhel, Galusek, a Ghillányová 2009b), publikované na dvoch medzinárodných konferenciách, poukazuje na možnú príčinu v rozdielnych amplitúdach priloženého elektrického poľa, ktoré je v prípade DBV viac ako o 3 rády vyššie než pri určovaní $\tan \delta$ bežnými LCR metrami.

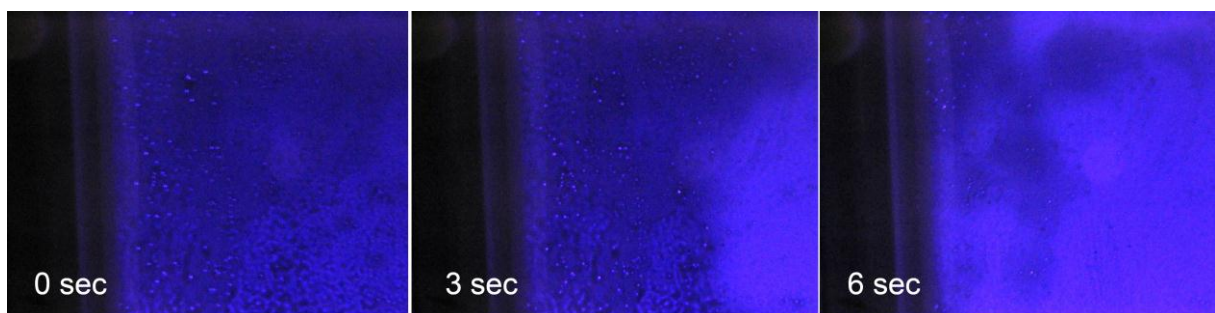
[2]

Ráhel J, Sherman DM: The transition from a filamentary dielectric barrier discharge to a diffuse barrier discharge in air at atmospheric pressure. (2005) *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38** (4), pp. 547-554.

Počet citácií: **68** (jún 2014)

Autorský podiel uchádzača: **70%**

V práci sa zaoberáme javom spontánnej homogenizácie filamentárneho režimu horenia DBV vo vzduchu (obr. 2), ku ktorému dochádza po uplynutí niekoľkých desiatok sekúnd od jeho zapálenia. Hlavným nástrojom pre skúmanie elektrických parametrov výboja je prúdová sonda (Rogowského krúžok) doplnená o kompenzátor kapacitného prúdu.



Obr.2 Pohľad zhora na šírenie homogenizačnej vlny v transparentnom MOD T reaktore vo vzduchu.

Na rozdiel od He a N_2 sa difúzny DBV vo vzduchu vyznačuje prítomnosťou strímerovského mechanizmu formovania výbojov, čo dokumentujú záznamy meraní prúdových pulzov s nanosekundovou nábežnou hranou. Prítomnosť strímerovského mechanizmu však napriek očakávaniu nemá za následok formovanie ohraničených mikrofilamentov. Zostupná časť strímerovského pulzu v režime difúzneho DBV je výrazne dlhšia než v prípade pulzu filamentárneho prerazu, čo indikuje prenos väčšieho množstva elektrického náboja. Vizualne

sa elektrický prieraz prislúchajúci tomuto pulzu javí ako difúzny „oblak“ radiálne expandujúcej plazmy. V danom čase sme však nemali v laboratóriu k dispozícii ultra-rýchlu kameru, ktorá by dokázala preskúmať dynamiku tohto výbojového deja so sub-mikrosekundovým rozlíšením. Preto nie je možné jednoznačne povedať, či difúzny oblak odpovedá jedinému prierazu pokrývajúcemu celú pozorovanú oblasť „oblaku“, alebo sérii menších parciálnych prierazov vzniknutých súbežne s primárnym prierazom.

Podmienkou pre vznik pozorovaného „difúzneho strímeru“ sa javí byť postupná akumulácia povrchového náboja na povrchu elektród vyvolaná buď povrchovými chemickými reakciami, alebo orientačnou polarizáciou dielektrika.

[3]

Ráhel J, Šíra M, Sřahel P, Trunec D: The transition between different discharge regimes in atmospheric pressure air barrier discharge. (2007) *Contributions to Plasma Physics*, **47** (1-2), pp. 34-39.

Počet citácií: **10** (jún 2014)

Autorský podiel uchádzača: **70%**

Práca ponúka súbor poznatkov získaných pri pokuse reprodukovat' experiment s generáciou difúzneho DBV vo vzduchu v laboratóriu ÚFE MU Brno. Hlavné dve otázky, na ktoré sme sa pokúsili nájsť odpoveď boli: vplyv vlastností napájacieho VN zdroja na stabilizáciu výboja v difúznom režime, a úloha materiálu dielektrickej bariéry na podporu vzniku spontánnej homogenizácie výboja.

Merania ukázali, že vznik homogénnych oblakov (klastrov) difúznej plazmy je univerzálny jav pre všetky skúmané dielektrické materiály (borosilikátové sklo, sodné sklo, polykarbonát a muskovitová sl'uda). Pre zabezpečenie šírenia tejto spontánnej auto-homogenizácie výboja je však nutné mať k dispozícii dostatočne tvrdý zdroj vysokého napätia. V prípade prezentovanom v tomto článku sme mali k dispozícii VN zdroj s maximálnym výkonom 300 W. Ukázalo sa, že takýto zdroj nedokáže stabilizovať šírenie homogenity. Tá sa po prekročení kritickej veľkosti rozpadne na filamentárnu plazmu. Experimenty s 1500 W zdrojom, uskutočnené po vydaní tohto článku, potvrdili správnosť hypotézy, že silnejší zdroj je schopný auto-homogenizáciu výboja stabilizovať v celom objeme reaktora.

Pomocou prúdových meraní sme v tejto práci dokumentovali existenciu Townsendovského módu difúzneho DBV vo vzduchu pre prípad veľmi úzkej výbojovej štrbiny (0.13 mm). V prípade takto úzkej štrbiny nemá výboj vhodné podmienky pre vytvorenie katódovej vrstvy, preto je vznik filamentov tlecieho výboja potlačený.

2.

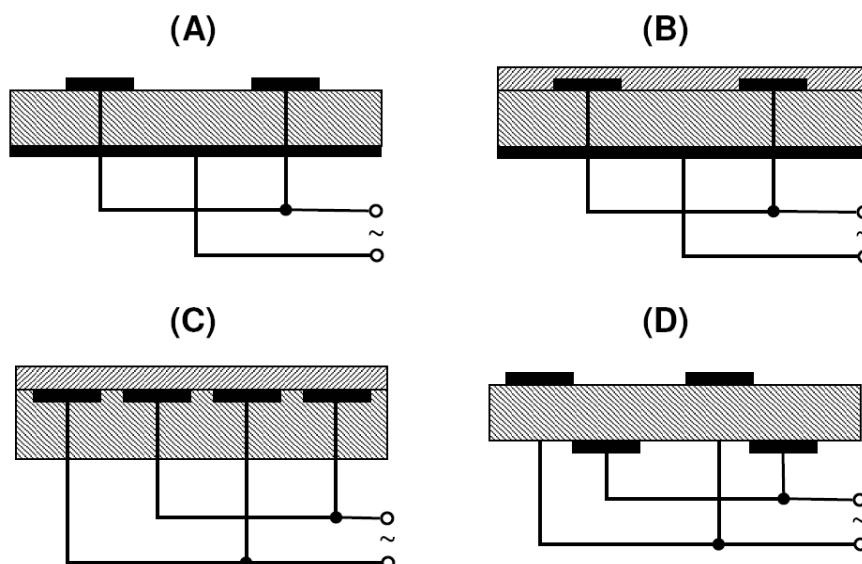
Povrchové bariérové výboje

Stav problematiky

Povrchové dielektrické bariérové výboje (DBV) predstavujú triedu DBV s otvoreným geometrickým usporiadaním elektród (obr. 3). Pri povrchových DBV plazma nevzniká v objeme medzielektródovej štrbiny, ale priamo na povrchu dielektrika, a to tak, že je umožnený voľný prístup k ploche pokrytej výbojovou plazmou. Účinné chladenie výbojovej plazmy prostredníctvom dielektrika, ktorého sa dotýka, sa ukázalo byť mimoriadne vhodné pri zvyšovaní účinnosti výroby ozónu (Gibalov a Pietsch 2006). Otvorená geometria DBV nachádza svoje ďalšie uplatnenie pri konštrukcii pixelov v plazmových obrazovkách, ako aj experimentálnych zdrojoch excimérneho UV žiarenia (Osram 'Planon' excimérna lampa). V týchto prípadoch sa s výhodou uplatňuje voľný optický prístup k ploche žiariacej plazmy.

V rámci svojej dizertačnej práce som sa zaoberal možnosťou využitia tzv. povrchového bariérového výboja (SBD - *surface barrier discharge*) pre povrchové úpravy plochých materiálov (obr. 3a). Keramické SBD (Masuda *et al.* 1988) predstavujú konštrukčne veľmi jednoduché zariadenie, ktoré našlo vo veľkej miere uplatnenie práve pri výrobe ozónu. Závety mojej práce priniesli presvedčivé dôkazy o výhodnosti použitia tohto výboja pre povrchové úpravy polypropylénových textílií a fólií. Súčasne však odhalili problém obmedzenej životnosti výbojových žiaričov v dôsledku chemickej a mechanickej erózie kovovej elektródy v priamom galvanickom kontakte s výbojovou plazmou. Tento problém sme sa pokúsili riešiť vytvorením dodatočnej dielektrickej izolácie na povrchu kovovej elektródy (obr. 3b), (Korzec *et al.* 2003; Ráhel' a Černák 2011). Ukázalo sa však, že vlastnosti elektroizolačných vrstiev, ktoré sme boli schopní s našimi technologickými možnosťami naniesť na povrch kovových elektród, neponúkajú dostatočné zvýšenie odolnosti voči eróznym účinkom plazmy.

Paralelne k tomuto postupu sme preto rozvíjali tému konštrukcie tzv. koplanárneho povrchového bariérového výboja (obr. 3c), s dĺžkou výbojových filamentov na úrovni jednotiek mm. Naše skúsenosti s úpravami pomocou SBD naznačovali, že intenzita chemických reakcií prebiehajúca vo výbojových filamentoch s práve takouto dĺžkou je mimoriadne vhodná pre nami zamýšľané povrchové úpravy materiálov. Tento zámer však priniesol novú konštrukčnú výzvu, ktorou bolo zabezpečenie dostatočnej elektro-izolačnej pevnosti výbojového systému pre takto dlhé výbojové filamenty. V plazmových displejoch, sa pre budenie koplanárnych výbojov v sub-milimetrových pixelov, naplnených zmesou vzácnych plynov (Ne + Xe) pri zníženom tlaku, používajú napätia na úrovni 100 V. V prípade vzduchu, atmosférického tlaku a rozmerovej škály na úrovni jednotiek mm, je však potrebné napätie na úrovni 10 kV. Po



Obr. 3. Najznámejšie varianty povrchových DBV: (A) SBD podľa Masudu; (B) SBD s dodatočnou izoláciou; (C) koplanárny DBV; (D) plazmový aktuátor.

úspešnom vyriešení tohto problému sme sa stali pravdepodobne jedným z prvých laboratórií vo svete, ktorí mali možnosť pozorovať priestorové a kolektívne správanie výbojových filamentov koplanárneho výboja v nad-milimetrovej rozmerovej škále (Simor *et al.* 2002).

Individuálne filameny vznikajúce v oblasti nad medzielektrodovým priestorom pokračujú po dopade na dielektrikum vo svojom šírení vo forme difúznej plazmy v oblastiach priamo nad budiacimi elektródami, pričom difúzne časti susedných filamentov sa navzájom prekrývajú a spájajú. Týmto vznikajú oblasti homogénnej (difúznej) plazmy úplne pokrývajúce nad-elektrodový priestor budiacich elektród. Špecifickou vlastnosťou tohto procesu je, že so zvyšujúcim sa elektrickým príkonom (a teda aj celkovým počtom výbojových mikrofilamentov za periódu výbojového cyklu) sa makroskopicky vnímaná svetelná intenzita filamentárnej časti výboja znižuje, zatiaľ čo intenzita difúznej časti výboja naopak zvyšuje. Pre označenie tohto režimu makroskopicky homogénnej plazmy sme zaviedli pojem „Difúzny koplanárny povrchový bariérový výboj“ (DCSBD – *Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge*).

Výskum problematiky DCSBD bol v mojom prípade sústredený hlavne na ďalší konštrukčný vývoj DCSBD žiaričov a na ich následné aplikačné využitie (vid' nasledujúca kapitola). V roku 2002 som navrhol špeciálny drážkovaný tvar DCSBD elektródy, ktorý umožnil zásadné zvýšenie odolnosti žiariča voči elektrickému prerazu. V roku 2005 sme spoločne s doc. Sťahelom a Ing. Janíkom vyvinuli prvý prototyp sklo-keramického kompozitného žiariča, ktorý vyriešil problém dlhodobej pevnosti lepených spojov. V roku 2008 som po sérii testov s rozličnými druhmi elektroizolačných kvapalín identifikoval vhodný typ kvapalného izolantu pre kHz frekvenčnú oblasť (používanú v DCSBD), ktorý sa vyznačoval mimoriadne vysokou odolnosťou voči tvorbe elektricky vodivých karbonizovaných stôp. Využitie tohto elektroizolačného média nám umožnilo v roku 2009 úspešne zvládnuť 35 dňový test nepretržitého horenia výboja pri jeho maximálnom konštrukčnom príkone (450 W) a v roku 2010 dokonca nahradiť drážkovaný typ elektródy za konštrukčne jednoduchší plochý typ.

V roku 2009 sme získali užitný vzor (Ráhel' a Kováčik 2009) pre vytvorenie homogénnej plazmy pomocou efektu zrkadlenia elektrického náboja vytvoreného výbojom DCSBD. V roku 2011 sme získali užitný vzor pre technické riešenie kontrolovaného stupňa priehybu keramiky DCSBD, ktorý umožňuje zabezpečiť vysoký stupeň rovinnosti DCSBD elektródy (Ráhel', Kováčik, a Sobota 2011).. V roku 2012 sa mi v spolupráci s tímom prof. Galuska (TnUAD Trenčín) podarilo zostrojiť verziu zakriveného DCSBD, s presne definovaným polomerom krivosti výbojovej plochy. V roku 2014 som spoločne s Ing. Zemánkom zostrojil funkčný vzor DCSBD s VN transformátorom integrovaným v objeme výbojky.

V rokoch 2002-2004 som sa v rámci svojej postdoktorandskej stáže v UT Knoxville, podieľal na výskume SBD pre oblasť aerodynamickkej manipulácie stenových vrstiev, tzv. plazmových aktuátoroch (obr. 3d), ktoré objavili práve na tomto pracovisku (Sherman, Wilkinson, a Roth 2006). Iónový vietor vytvorený vhodne usporiadanými budiacimi párami SBD elektród sa skúmal pre možnosť jeho využitia na potlačenie, prípadne zvýšenie vzniku turbulencií prúdenia plynu v stenovej vrstve. Moje predchádzajúce skúsenosti s konštrukciou SBD mi umožnili zostrojiť rozličné konfigurácie keramických SBD aktuátorov k sérii experimentov, ktoré viedli k rozpoznaniu významnej úlohy záporných iónov pri sprostredkovaní prenosu hybnosti (Ráhel', Roth, a Dai 2003), potreby voľby vhodnej permitivity pre materiál výbojovej platne, a nakoniec fyzikálny model odvodený z prúdenia Glauertovej trysky, vysvetľujúci dôvody pre absenciu aditívneho účinku viacerých sériovo zapojených SBD aktuátorov.

Nasledovný zoznam predstavuje moje najdôležitejšie publikované práce venované fyzikálnym vlastnostiam povrchových DBV:

- [4] Šimor M, Ráhel' J, Vojtek P, Černák M, Brablec A: Atmospheric-pressure diffuse coplanar surface discharge for surface treatments. (2002) *Applied Physics Letters*, **81** (15), pp. 2716-2718.
- [5] Černák M, Ráhel' J, Kováčik D, Šimor M, Brablec A, Slavíček P: Generation of thin surface plasma layers for atmospheric-pressure surface treatments. (2004) *Contributions to Plasma Physics*, **44** (5-6), pp. 492-495
- [6] Ráhel' J, Moravek T, Szalay Zs: Coplanar Dielectric Barrier Discharge on a High-Permittivity Dielectric Surface. (2014) *IEEE Transactions on Plasma Science*, ARTICLE IN PRESS
- [7] Roth, J.R., Madhan, R.C.M., Yadav, M., Ráhel' J, Wilkinson, S.P. Flow field measurements of paraelectric, peristaltic, and combined plasma actuators based on the one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUGDP™) (2004) *AIAA Paper*, pp. 9483-9493

Komentár k jednotlivým článkom

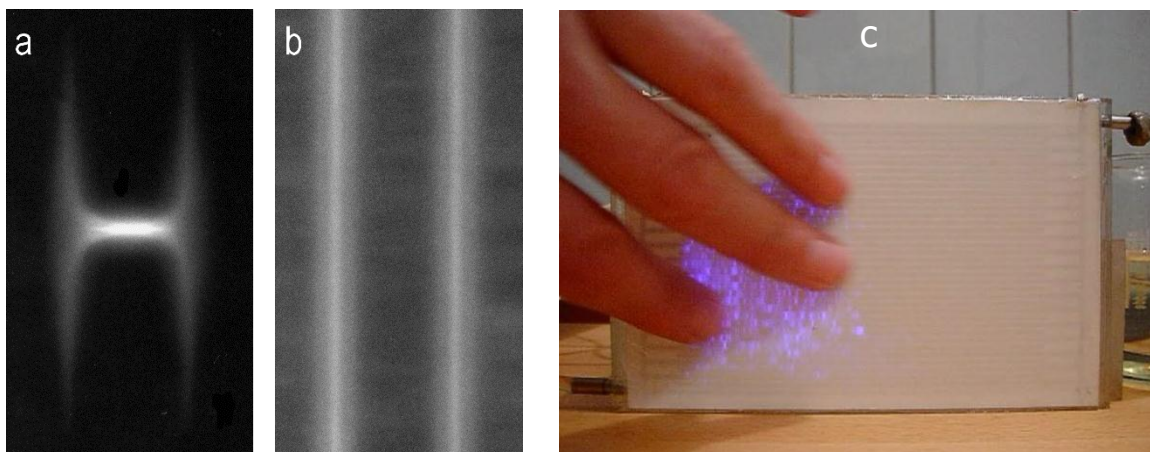
[4]

Šimor M, Ráhel' J, Vojtek P, Černák M, Brablec A: Atmospheric-pressure diffuse coplanar surface discharge for surface treatments. (2002) *Applied Physics Letters*, **81** (15), pp. 2716-2718.

Počet citácií: **56** (jún 2014)

Autorský podiel uchádzača: **30%**

Naša prvá publikácia popisujúca vlastnosti koplanárneho bariérového výboja vo vzduchu a dusíku v nad-milimetrovej rozmerovej škále, tzn. DCSBD. Na základe konštrukčného návrhu prof. Černáka sme s M. Šimorom fotolitograficky vytvorili motív hrebeňových VN elektród na povrchu 96% korundového substrátu. K zapáleniu výboja sme použili upravený VN generátor k SBD. Výsledná plazma sa vyznačovala výraznými difúznymi oblasťami v nad-elektrodovom priestore, vytvorenými z prekrývajúcich sa individuálnych mikrovýbojov v tvare písmena H. Merania výškového profilu vytvorenej plazmy, uskutočnené Dr. Vojtekom, určili jej hrúbku ako menšiu než 0,4 mm. Táto malá hrúbka nás núti umiestniť prípadný opracovávaný materiál do tesnej blízkosti povrchu elektródy. Súčasne však umožňuje dosahovať mimoriadne vysoké objemové hustoty celkového výbojového prúdu, čo má (ako sa neskôr ukázalo) za následok vysokú chemickú aktivitu tohto typu neizotermickej plazmy. Spektroskopické merania priemernej vibračnej a rotačnej teploty výbojovej plazmy uskutočnené s doc. Brablecom potvrdili udržanie vysokého stupňa tepelnej nerovnováhy, napriek zmienenej vysokej objemovej hustote energie. Absencia horúcich lokalizovaných mikrofilamentov, v kombinácii s vysokou plazmo-chemickou aktivitou pri nízkych teplotách, viedli k tomu, že sa DCSBD stal v našej ďalšej práci hlavným nástrojom pre uskutočňovanie povrchovej aktivácie tepelne citlivých látok.



Obr. 4. (A) Priestorovo stabilizovaný individuálny mikrovýboj v tvare písmena H o šírke 1,5 mm. (B) Pruhy difúznej plazmy vytvorené množstvom priestorovo nestabilných H-mikrovýbojov. (C) Pohľad na prvý laboratórny prototyp DCSBD.

[5]

Černák M, Ráhel J, Kováčik D, Šimor M, Brablec A, Slavíček P: Generation of thin surface plasma layers for atmospheric-pressure surface treatments. (2004) *Contributions to Plasma Physics*, **44** (5-6), pp. 492-495

Počet citácií: **19** (jún 2014)

Autorský podiel uchádzača: **20%**

V tejto práci je formulovaná hlavná téza uplatňovaná v našej výskumnej skupine pre dosiahnutie energeticky výhodnej povrchovej úpravy plazmou pri atmosférickom tlaku. Vysoká zrážková frekvencia častíc pri atmosférickom tlaku má za následok energetické straty urýchlených elektrónov do tvorby finálnych chemických produktov, ktoré sa vôbec nepodieľajú na povrchovej úprave. Účinným spôsobom ako zabrániť týmto stratám je sústrediť vznik výbojovej plazmy iba do tesného okolia opracovávaného povrchu (tzn. v tenkej vrstve – *thin layer*). Praktické uplatnenie tejto tézy je v článku prezentované na troch rozličných príkladoch generácie plazmy pre povrchové aplikácie, pričom na riešení všetkých troch druhoch povrchovej aktivácie som sa autorsky spolupodieľal (viď. kapitola 3).

Prvým príkladom je aplikácia pulznej koróny na povrchovú úpravu textilného vlákna kordu. Pre zabezpečenie kontaktu výbojovej plazmy s povrchom vlákna sa ukázalo byť vhodným použitie N₂ ako pracovného plynu. Vďaka nízkej hodnote koeficientu fotoionizácie pre dusík, pochádzajú zdrojové elektróny pre šírenie výbojového strimeru z fotoemisie z povrchu opracovávaného vlákna. To spôsobí „naviazanie“ vrstvy výbojovej plazmy na povrch vlákna.

Druhým príkladom je SBD, ktorého využitie pre aktiváciu netkaných polypropylénových textílií bol skúmaný v rámci mojej dizertačnej práce. Limitovaný objem plazmy, daný rozložením oblasti s vhodnými podmienkami pre udržanie plazmy iba v tesnej blízkosti dielektrika SBD, vedie k zníženiu energetických strát a teda k vysokej účinnosti plazmovej povrchovej úpravy.

Tretím príkladom je DCSBD, ktorý v zásade používa rovnakú stratégiu ako SBD (tzn. vytvorenie tenkej vrstvy plazmy vďaka geometrickému usporiadaniu), avšak rieši už vyššie popísaný problém erózie kovových elektród SBD.

[6]

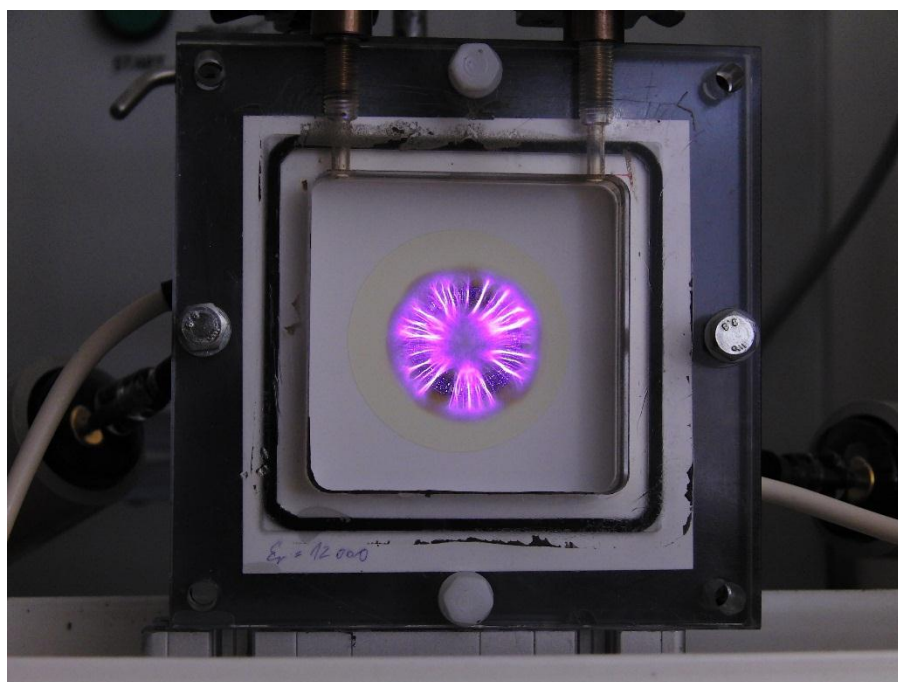
Ráhel J, Moravek T, Szalay Zs: Coplanar Dielectric Barrier Discharge on a High-Permittivity Dielectric Surface. (2014) *IEEE Transactions on Plasma Science*, ARTICLE IN PRESS

Počet citácií: **0** (jún 2014)

Autorský podiel uchádzača: **40%**

Prístup k citlivým digitálnym kamerám s ultra-krátkym expozičným časom nám v druhej dekáde tohto storočia umožnil zacieliť náš výskumný program na vlastnosti vzájomnej

kolektívnej interakcie výbojových filamentov v sub-milisekundovej časovej škále, a ďalej na vplyv histórie výbojovej oblasti na opakovaný prierez na tom istom mieste. Pre zabezpečenie rovnakých (resp. čo najpodobnejších) podmienok veľkosti elektrického poľa, ktoré umožní súčasný vznik výbojových mikrofilamentov, a tým aj štúdium ich kolektívnych interakcií, som navrhol a začal systematicky používať nový typ výbojového usporiadania s kruhovou symetriou (tzv. prstencové elektródy, obr. 5). Článok v *IEEE Trans. Plasma Sci.* predstavuje jeden z cenných výstupov z tohto výskumného programu. Pre experimentálne zisťovanie vplyvu celkového elektrického náboja preneseného samostatným filamentom na procesy formovania DCSBD výboja sme pripravili výbojový systém v ktorom výboje horeli na feroelektrickej vrstve s vysokou v permitivitou ($\epsilon_r=12\ 000$). Fotografie prezentované v tomto článku demonštrujú dramatický rozdiel vo vizuálnej podobe výbojovej plazmy na takomto povrchu. Okrem nepopierateľnej estetickej hodnoty týchto záberov, pozorovaný jav poukazuje na široké možnosti pre uplatnenie poznatkov materiálového inžinierstva pre vytváranie nových funkčných vlastností výbojovej plazmy, obzvlášť v prípade povrchových typov DBV, pri ktorých je interakcia výbojovej plazmy a povrchu materiálu mimoriadne intenzívna.



Obr. 5. Celkový pohľad na experimentálne usporiadanie koplanárneho DBV pre výskum kolektívnych interakcií výbojových mikrofilamentov. Výboj vo vzduchu na vrstve s dielektrickou permitivitou $\epsilon_r=12\ 000$.

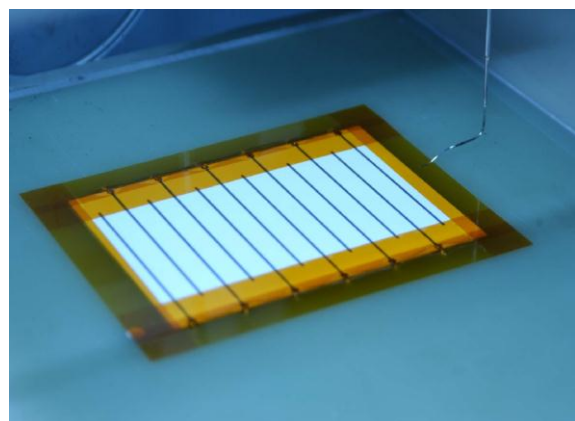
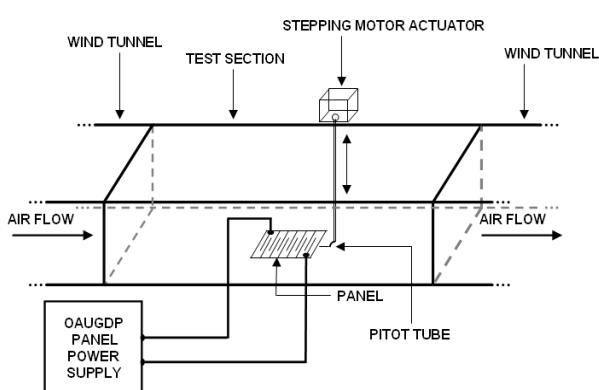
[7]

Roth, J.R., Madhan, R.C.M., Yadav, M., Rahel, J., Wilkinson, S.P. Flow field measurements of piezoelectric, peristaltic, and combined plasma actuators based on the one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUGDP™) (2004) *AIAA Paper*, pp. 9483-9493

Počet citácií: 4 (jún 2014)

Autorský podiel uchádzača: 20%

Práca informuje o výsledkoch meraní rýchlostných polí vytvorených pôsobením plazmových SBD aktuátorov, uskutočnených v aerodynamickom tuneli v NASA Langley Research Center, Hampton, VA (obr. 6). Pre potreby týchto meraní som zabezpečil výrobu plazmových aktuátory na báze 96% Al_2O_3 , ktoré na rozdiel od dovtedy testovaných plastových dielektrík usporiadaní, umožnili rýchlejší odvod výbojového tepla (potlačenie javu tepelného vztľaku), testovanie vlastností plazmových aktuátorov pri vyšších elektrických napätiach a nakoniec vyššiu odolnosť výbojovej plazmy voči pôsobeniu vodných kvapiek. V rámci analýzy výsledkov meraní som zistil, že rozloženie rýchlostného poľa vytvoreného jedným plazmovým aktuátorom je možné s výbornou zhodou fitovať analytickou funkciou pre tzv. Glauertovu trysku (Glauert 1956). Glauertov vzťah si zachováva dostatočnú zhodu ešte pre tri sériovo zapojené plazmové aktuátory, pre väčší počet trysiek je už nevhodný. Experimentálne potvrdená možnosť použiť Glauertov analytický vzťah pre popis účinku plazmového aktuátora na tok plynu v blízkosti stien, umožnila osvetliť dôvody pre stratu aditívneho efektu pri sériovom zapojení aktuátorov. Tvar Glauertovho rýchlostného poľa sa vyznačuje znižovaním maximálnej tangenciálnej rýchlosti so zvyšujúcou vzdialenosťou od miesta svojho vzniku. Súčasne sa však toto rýchlostné maximum vzďaľuje v normálovom smere od stenovej oblasti, pričom toto vzďaľovanie nezávisí od počiatkovej rýchlosti prúdenia plynu. To nás vedie k záveru, že hybnosť dodávaná plynu pri mnohonásobnom sériovom zapojení plazmových aktuátorov prestáva byť lokalizovaná v tenkej stenovej vrstve, a preto nemožno očakávať lineárny aditívny efekt.



Obr. 6. Schéma experimentálneho usporiadania (vľavo) a záber na tzv. peristaltický keramický plazmový aktuátor s Pitotovou trubicou (vpravo), počas meraní v NASA Langley 7×11 Low Speed Wind Tunnel.

3.

Povrchové úpravy materiálov v homogénnej plazme

Stav problematiky

Neizotermická plazma ponúka možnosť pripraviť pri teplotách blízkych laboratórnej chemické radikály, ktoré by v prípade termodynamickej rovnováhy mohli vzniknúť iba pri podstatne vyšších teplotách, prípadne by nevznikali vôbec. V prípade neizotermickej plazmy vytvorenej pri atmosférickom tlaku je výhodou vysoká koncentrácia týchto častíc a vznik nových zlúčenín v dôsledku prítomnosti tzv. trojných zrážok (napr. ozón, záporné ióny, exciméry a excioplexy). Nevýhodou horenia výboja pri vysokých tlakoch je však rýchla strata neizotermického stavu. Príčinou je efektívna termalizácia výbojových elektrónov spôsobená extrémne vysokým počtom zrážok elektrónov s okolitými časticami plynu. Bez vhodných protiopatrení tak dochádza k rýchlemu ohrevu výbojového plynu.

Najbežnejším spôsobom pre zabránenie termalizácie elektrického výboja je jeho napájanie pulzným napätím, a to buď priamo prostredníctvom zdroja pulzného napätia, alebo pomocou konfigurácie dielektrického bariérového výboja (DBV), kde dochádza k auto-prerušeniu horenia výboja vďaka dielektrickej bariére umiestnenej vo výbojovom priestore.

Využitie atmosférickej neizotermickej plazmy pre povrchové aktivácie materiálov je známe minimálne od 1959, keď bol predstavený spôsob pre zlepšenie povrchovej zmáčanlivosti a adhézie polyolefinových fólií pomocou DBV (McDonald 1959). Systém predstavený v (McDonald 1959) sa v priebehu nasledujúcich dekád stal pod označením „priemyselná koróna“ technologickým štandardom pre priemyselnú plazmovú aktiváciu nábalových materiálov (hlavne plastových fólií a papiera). S rastom požiadaviek na výrobnú rýchlosť liniek vyžadujúcich plazmovú povrchovú úpravu však úroveň povrchovej aktivácie ponúkaná bežnou „priemyselnou korónou“ prestávala byť dostatočná. Príčinami boli jednak krátke doby opracovania vyplývajúce z rastúcej rýchlosti výrobných liniek, ale aj nové chemické zloženia zušľachtujúcich látok, z ktorých boli postupne vylučované environmentálne problematické zložky.

Pri hľadaní spôsobu na zvýšenie účinnosti plazmovej úpravy, ktorá by umožnila významne skrátiť nutný čas pre plazmovú povrchovú úpravu, sme vychádzali z vyššie popísanej tézy v publikácii [5], o potrebe vytvoriť plazmu s objemom lokalizovaným v čo najtesnejšej blízkosti aktivovaného materiálu. Nasledujúci zoznam ôsmich publikácií reprezentuje naše najvýznamnejšie práce venované problematike povrchovej aktivácie polymérnych materiálov, s využitím rozličných typov generátorov neizotermickej plazmy:

- [8] Štefečka M, Ráhel J, Hudec I, Janyška P, Černák M, Kando M: Atmospheric-pressure plasma treatment of polyester monofilaments for rubber reinforcing. (2000) *Journal of Materials Science Letters*, **19** (20), pp. 1869-1871.
- [9] Ráhel J, Šimor M, Černák M, Štefečka M, Imahori Y, Kando M: Hydrophilization of polypropylene nonwoven fabric using surface barrier discharge. (2003) *Surface and Coatings Technology*, **169-170**, pp. 604-608.
- [10] Šimor M, Ráhel J, Černák M, Imahori Y, Štefečka M, Kando M: Atmospheric-pressure plasma treatment of polyester nonwoven fabrics for electroless plating. (2003) *Surface and Coatings Technology*, **172** (1), pp. 1-6.
- [11] Šimor M, Krump H, Hudec I, Ráhel J, Brablec A, Černák M: Atmospheric pressure H₂O plasma treatment of polyester cord threads. (2004) *Acta Physica Slovaca*, **54** (1), pp. 43-48.
- [12] Odrášková M, Ráhel J, Zahoranová A, Tiňo R, Černák M: Plasma activation of wood surface by diffuse coplanar surface barrier discharge. (2008) *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **28** (2), pp. 203-211
- [13] Černák M, Kováčik D, Ráhel J, St'ahel P, Zahoranová A, Kubincová J, Tóth A, Černáková L: Generation of a high-density highly non-equilibrium air plasma for high-speed large-area flat surface processing. (2011) *Plasma Physics and Controlled Fusion*, **53** (12), art. no. 124031.
- [14] Ráhel J, Polášková H, Jonášová E, Hudcová M, Zahoran M, Nasadil P: Chapter 32: DBD Plasma assisted silver functionalization of surgical meshes. In: Machala, Z., Hensel, K., Akishev Y. (Eds.) *Plasma for Bio-Decontamination, Medicine and Food Security. Dordrecht: Springer*; (2012) NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology, pp. 417-429
- [15] Ráhel J, Jonasova E, Nesvorna M, Klubal R, Erban T, Hubert J: The toxic effect of chitosan/metal-impregnated textile to synanthropic mites. (2013) *Pest Management Science*, **69** (6), pp. 722-726.

Komentár k jednotlivým článkom

[8]

Štefečka M, Ráhel J, Hudec I, Janyпка P, Černák M, Kando M: Atmospheric-pressure plasma treatment of polyester monofilaments for rubber reinforcing. (2000) *Journal of Materials Science Letters*, **19** (20), pp. 1869-1871.

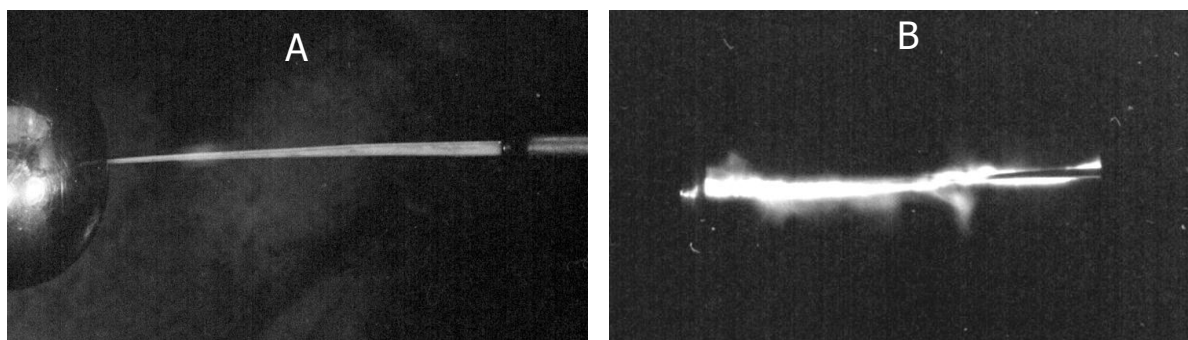
Počet citácií: **6** (jún 2014)

Autorský podiel uchádzača: **25%**

Polyesterové (PES) monofilamenty boli v spolupráci s firmou Matador a.s., Púchov (dnes Continental Matador Rubber) skúmané ako možná náhrada výstužných oceľových kordov pri konštrukcii ultraľahkých automobilových pneumatík. Ich nevýhodou je však malá plocha povrchu ako aj celkovo nízka chemická reaktivita, čo spoločne vedie k nedostatočnej súdržnosti výsledného kompozitu. Cieľom plazmovej úpravy bolo zlepšiť adhéziu vlákna k resorcinol-formaldehyd-latexovej povrchovej úprave, a súčasne odstrániť z procesu povrchovej aktivácie funkcionalizáciu povrchu environmentálne problematickými izokyanátmi a epoxidmi (EBI).

Pre dosiahnutie požadovaného zlepšenia sme s úspechom využili pulzný výboj v konfigurácii kladnej koróny. Opracovávané vlákno bolo vedené stredom osi symetrie výbojového systému (obr.7). V prípade aktivácie v N_2 atmosfére sme (vd'aka vyššie diskutovanému zníženému koeficientu fotoionizácie) dosiahli stav, keď sa výbojový kanál šírila priamo po povrchu vlákna vedeného výbojovým priestorom. Meranie adhéznej sily upravených vlákien zalisovaných do gumárenskej matrice ukázali presvedčivý rozdiel v prospech plazmovej modifikácie: 16,8 N pre vlákna bez EBI úpravy; 55,7 N pre vlákna s EBI úpravou a 75,9 N pre vlákna s plazmovou úpravou.

Priamym dôsledkom tejto práce bolo udelenie národného patentu (Janyпка et al. 2004).



Obr.7. (A) Zábber na usporiadanie výbojového systému. Axiálne umiestnené vlákno je vedené skrz centrálny otvor v mosadznej hemisférickej katóde vľavo (priemer 15mm) a dutinou v hrotovej anóde vpravo. (B) Výboj v dusíku sleduje povrch polymérneho vlákna.

[9]

Ráhel J, Šimor M, Černák M, Štefečka M, Imahori Y, Kando M: Hydrophilization of polypropylene nonwoven fabric using surface barrier discharge. (2003) *Surface and Coatings Technology*, **169-170**, pp. 604-608.

Počet citácií: **39** (jún 2014)

Autorský podiel uchádzača: **40%**

Článok prezentuje výsledky mojej dizertačnej práce. Úlohou povrchovej aktivácie bolo zlepšenie zmáčanlivosti polypropylénových netkaných textílií (PPNT) vodou. Vďaka svojej chemickej inertnosti a nepolárnemu povrchu je PPNT rozšíreným materiálom v sektore hygienických potrieb, pretože minimalizuje riziko vzniku kontaktných alergií. Nepolárny povrch však vedie k jeho hydrofóbnym (vodu odpudivým) povrchovým vlastnostiam, čo zabraňuje presakovaniu vody (resp. telesných tekutín) skrz neupravený polypropylénový textil.

Zo skúsenosti z povrchovej úpravy polymérnych fólií vieme, že plazmová úprava je schopná vytvoriť na povrchu polárne funkčné skupiny v takom množstve, že nimi vyvolaný nárast interakcie s polárnymi molekulami vedy môže viesť až k úplnému zmáčaniu plazmou ošetreného povrchu. V prípade textílií je však nutné vziať do úvahy dva nové faktory: (1) celkový povrch textílie je vďaka povrchu vlákien podstatne väčší ako povrch polymérnej fólie, preto je potrebné použiť vyššie elektrické príkony plazmy; (2) objemový DBV má v prípade textílií, ktoré sa vyznačujú nerovnorodou štruktúrou, nežiaducu tendenciu horieť na istých preferenčných miestach, v ktorých následne dochádza k ich tepelnému poškodeniu (tzn. *pinholing*). V práci sa preto venujeme validácii možnosti využitia alternatívneho zdroja neizotermickej plazmy - povrchového bariérového výboja (SBD – *surface barrier discharge*), ponúkajúceho možnosť dosiahnuť dostatočne intenzívny tok aktívnych častíc, a súčasne možnosť potlačenia pravdepodobnosti vzniku nežiaduceho pinholing-u.

Výsledky potvrdili zlepšenie úrovne zmáčanlivosti tenkých PPNT (17 g/m^2) už pre časy opracovania na úrovni 3 s. Bolo demonštrované, že ďalšie zníženie doby opracovania možno dosiahnuť zvýšením frekvencie napájacieho napätia. Tento poznatok sme následne uplatnili pri našom ďalšom výskume v súvislosti s DCSBD. Nečakanou vlastnosťou povrchovej úpravy realizovanej pomocou SBD, bol nezvyčajne nízky jav starnutia úpravy (*aging effect* – pomalá konverzia k pôvodnému hydrofóbnemu stavu) v porovnaní s hodnotami známymi zo štúdií objemového DBV. Tento jav má mimoriadne vysokú prípadnú hodnotu, pretože umožňuje dlhodobo skladovať aktivovaný materiál pre finálne použitie.

Merania povrchových skupín metódou XPS priniesli presvedčivý dôkaz, že mechanizmus účinku našej plazmovej úpravy je založený na vytváraní polárnych skupín, lokalizovaných priamo na povrchu upravených vlákien.

[10]

Šimor M, Ráhel' J, Černák M, Imahori Y, Štefečka M, Kando M: Atmospheric-pressure plasma treatment of polyester nonwoven fabrics for electroless plating. (2003) *Surface and Coatings Technology*, **172** (1), pp. 1-6.

Počet citácií: **39** (jún 2014)

Autorský podiel uchádzača: **20%**

SBD plazmová úprava polyesterovej netkanej textílie bola využitá pre zlepšenie kvality niklovej vrstvy pripravenej metódou bezprúdového pokovenia. Bezprúdové pokovenie je auto-katalytický proces, ktorého dôležitou súčasťou je počiatočná „aktivácia“ povrchu roztokom vzácneho kovu, najčastejšie paládia, ktoré vytvorí iniciačné centrá pre budúci rast kovovej vrstvy. Optimalizáciou procesných parametrov sme dosiahli zásadné zvýšenie konečného množstva nanoseného niklu v prípade použitia dusíkovej atmosféry a dĺžky plazmovej úpravy v trvaní 1 s. Množstvo nanoseného niklu bolo kvalitatívne určené zo záberov SEM. Plazmová úprava sa musela uskutočniť pred vložením vzorky do aktivačného paládiového roztoku. Tento poznatok nás v článku viedol k hypotéze mechanizmu účinku plazmovej úpravy, ktorá predpokladá priamu precipitáciu paládiových iónov na funkčných skupinách vytvorených na povrchu polyméru účinkom plazmy. Túto hypotézu sa nám v našej ďalšej práci podarilo podporiť experimentálnymi dátami z procesu imobilizácie striebra (Ráhel' *et al.* 2012) a priamym XPS meraním množstva Pd na povrchu plazmovo upravených uhlíkovo-epoxidových kompozitov (Prysiashnyi *et al.* 2014).

[11]

Šimor M, Krump H, Hudec I, Ráhel' J, Brablec A, Černák M: Atmospheric pressure H₂O plasma treatment of polyester cord threads. (2004) *Acta Physica Slovaca*, **54** (1), pp. 43-48.

Počet citácií: **12** (jún 2014)

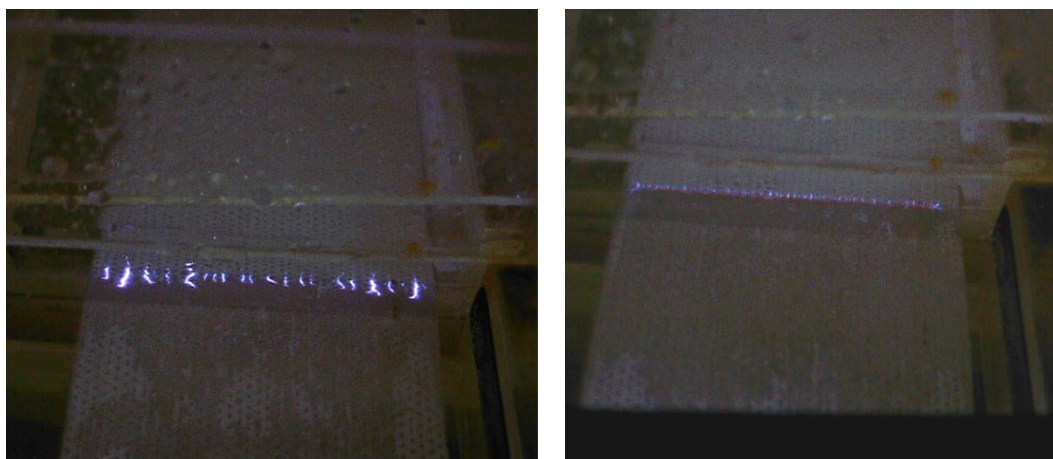
Autorský podiel uchádzača: **15%**

Náš záujem o generáciu elektrického výboja vo vode vyplynul z publikovaných informácií o vlastnostiach povrchových úprav nízkotlakých výbojov v atmosfére vodných pár (resp. zmesiach O₂ + H₂), ktoré dokážu účinne a najmä selektívne funkcionalizovať ošetrovaný povrch hydroxylovými OH skupinami. Pri atmosférickom tlaku a izbovej teplote je však voda v kvapalnom skupenstve. A zatiaľ čo dielektrická pevnosť vzduchu pri atmosférickom tlaku je na úrovni 10-30 kV/cm, pevnosť vody (de-ionizovanej) je na úrovni až 1 MV/cm.

Jednou z možností, ako prekonať problém vysokého prierazného napätia vody je tzv. diafragmový (resp. kapilárny - *pin hole*) výboj (Šunka 2001). Intenzita elektrického poľa vytvorená v úzkom otvore v dielektrickej platni (diafragme), ktorá od seba oddeľuje budiace elektródy ponorené v kvapaline, je schopná dosiahnuť úroveň nutnú k vzniku elektrického prierazu kvapaliny. Obsahom článku sú experimentálne výsledky realizácie myšlienky prof. Černáka, viesť skrz plazmu vytvorenú v otvore diafragmy polyesterové vlákno, a vystaviť ho

tak účinkom intenzívnej oxidácie hydroxylovými OH radikálmi. Motiváciou pre túto prácu bolo podobne ako v prípade publikácie [8] zlepšenie adhézie vlákien k zmesiam gumárenského priemyslu. Základným procesným parametrom, ktorý sme v tomto článku optimalizovali bola elektrická vodivosť kvapaliny. Snímky SEM ukázali výrazné zdrsnenie povrchu upravených vlákien na úrovni jednotiek mikrometrov. Napriek tomu, že sa v tejto práci nepodarilo experimentálne preukázať prítomnosť OH povrchových skupín, povrchová aktivácia viedla v optimalizovaných prípadoch až k dvojnásobnému zvýšeniu adhéznej sily vlákna ku gumovej matici v porovnaní s neupraveným vláknom.

Úpravou tvaru dielektrickej prepážky (diafragmy) na štrbinovú a súčasne aj polohy budiacich kovových elektród som v priamej nadväznosti na tento experiment navrhol a realizoval variantu diafragmového výboja, ktorá umožnila povrchovú úpravu aj plochých textilných materiálov (Ráheľ et al. 2002). V závislosti na tom, či sú póry textílie vyplnené vzduchom alebo kvapalinou, je možné pozorovať dva rozdielne typy horenia výboja (obr. 8). Štúdiom tejto varianty diafragmového výboja sa následne vo svojich dizertačných prácach zaoberali M. Šimor (Šimor 2002) a G. Neagoe (Neagoe 2011).



Obr.8. Režimy horenia diafragmového bariefového výboja pre úpravu textílií. Vľavo – intenzívne filamenty v prípade pórov vyplnených vzduchom. Vpravo – filamenty s jemnou štruktúrou vytvorené v póroch zaplnených kvapalinou.

[12]

Odrášková M, Ráheľ J, Zahoranová A, Tiňo R, Černák M: Plasma activation of wood surface by diffuse coplanar surface barrier discharge. (2008) *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **28** (2), pp. 203-211

Počet citácií: **18** (jún 2014)

Autorský podiel uchádzača: **30%**

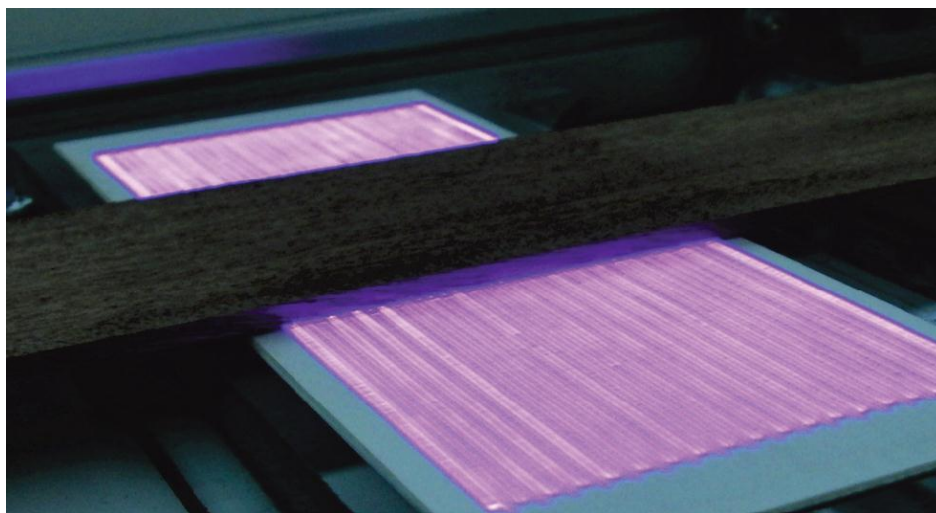
Neizotermická plazma v DBV konfigurácii našla uplatnenie pri povrchovej aktivácii papiera a iných tenkých ligno-celulóзовých materiálov minimálne od 80 rokov minulého storočia (Back a Danielsson 1987). Hlavné ciele plazmovej aktivácie sa zhodujú s cieľmi úprav polymérov – zlepšenie hydrofilných vlastností materiálu a zlepšenie adhézie k náterom alebo

lepeným spojom. Začiatkom tohto storočia boli publikované výsledky prvých úspešných pokusov využitia DBV usporiadania pre povrchové úpravu hrubých drevených dosiek (Rehn a Viöl 2003). Hlavným technickým problémom pri plazmovej aktivácii hrubých vzoriek vysušeného dreva pomocou DBV, je neprimerane vysoké napätie, ktoré je nutné k zapáleniu plazmy a následné tepelné straty pri dielektrickom ohreve dreveniny. Spôsob popísaný v (Rehn a Viöl 2003) je založený na aplikácii pulzného napájania s kHz opakovacou frekvenciou. Napriek zníženiu dielektrických strát, zostala amplitúda budiaceho napätia nad úrovňou 30 kV.

Alternatívny spôsob plazmovej úpravy prezentovaný v našom článku využíva plazmu budenú DCSBD. Budiace napätie v prípade DCSBD je menšie než 10 kV, a vďaka otvorenej geometrii DCSBD úprava nekladie žiadne obmedzenie na hrúbku opracováanej vzorky (obr.9).

V práci je prezentovaná prípadová štúdia zlepšenia hydrofilných vlastností dubu letného (*Quercus robur*). Meraním voľnej povrchovej energie metódou položenej kvapky sme dokázali výrazný nárast jej polárnej komponenty v dôsledku plazmovej úpravy. Prítomnosť nových acido/bázických funkčných skupín bola potvrdená meraním povrchových FTIR spektier a povrchového pH. Technologicky najvýznamnejší test účinnosti povrchovej úpravy bol test rýchlosti vsiaknutia definovaného objemu kvapaliny (50 μ l). Plazmová úprava dokázala skrátiť priemerný čas vsiaknutia o $88 \pm 7\%$.

Pri porovnaní vlastností našej povrchovej úpravy s údajmi pre objemový DBV systém publikovaných v (Rehn a Viöl 2003) sme zistili, že sa nám podarilo dosiahnuť zlepšenie hydrofilných vlastností na podobnej úrovni ako nemeckým autorom, avšak pri takmer 3 krát menšej spotrebe elektrickej energie. V prospech objemového DBV však treba uviesť, že DCSBD systém na rozdiel od DBV nie je vhodný pre materiály s povrchovou drsnosťou presahujúcou úroveň 0,1 mm.



Obr.9. Aktivácia povrchu drevenej vzorky výbojom DCSBD. Plazmová úprava nekladie žiadne obmedzenia na hrúbku materiálu, iba na jeho rovinnosť.

[13]

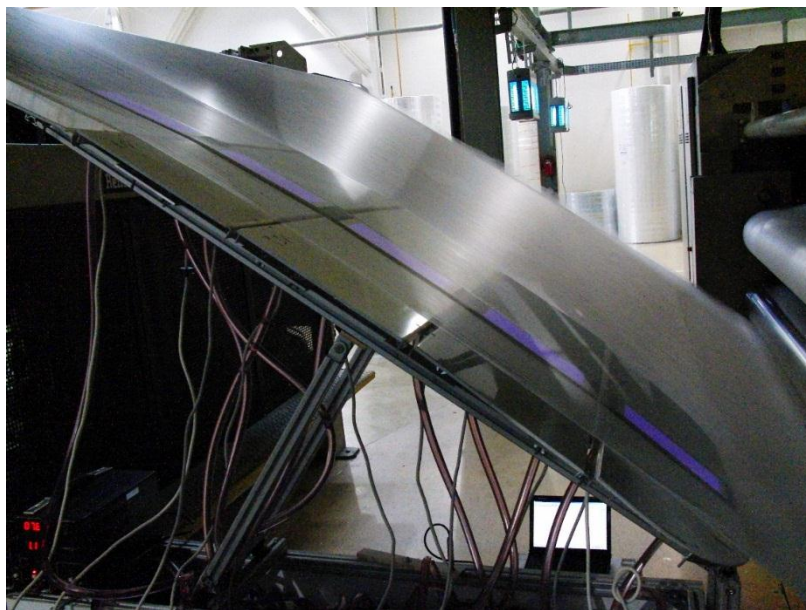
Černák M, Kováčik D, Ráhel J, St'ahel P, Zahoranová A, Kubincová J, Tóth A, Černáková L:
Generation of a high-density highly non-equilibrium air plasma for high-speed large-
area flat surface processing. (2011) *Plasma Physics and Controlled Fusion*, **53** (12), art.
no. 124031.

Počet citácií: **0** (jún 2014)

Autorský podiel uchádzača: **15%**

V nadväznosti na sľubné výsledky povrchových úprav netkaných polypropylénových textílií (PPNT) pomocou výboja SBD popísaných v publikácii [9], sme vo výskumnej skupine prof. Černáka rozvinuli intenzívny program aplikovaného výskumu, zameraný na transfer tejto technológie do priemyselnej praxe. V rokoch 2008-2011 sme vďaka finančnej podpore Ministerstva priemyslu a obchodu ČR (projekt 2A-3TP1/126) dospeli do fázy priamych testov na výrobných linkách významného európskeho výrobcu PPNT - PEGAS NONWOVENS, Znojmo (obr. 10).

Zmyslom plazmovej aktivácie bolo dosiahnuť zlepšenie odolnosti povrchovo aktívnych látok (aviváže), nanášaných na vlákna netkanej textílie, voči vyplavovaniu. Mimoriadne vysoká rýchlosť výrobnéj linky, na ktorej mala byť inštalovaná plazmová úprava (400 m/min a viac), prakticky vylučuje použitie objemového DBV. Tenkú netkanú textíliu, s veľmi nepravidelnou štruktúrou, totiž výrobca liniek nedokáže spoľahlivo viesť skrz úzku výbojovú štrbinu DBV. V prípade povrchových výbojov však problém vedenia úzkou štrbinou odpadá. Článok prezentuje výsledky našej úspešnej snahy využiť pre plazmovú aktiváciu výboj DCSBD, ktorý nahradil SBD s jeho problémovou eróziou výbojových elektród.



Obr.10. Prototyp zariadenia s 5×400 W DCSBD elektródami, inštalovaný v podniku Pegas Nonwovens na výrobnéj linke polypropylénovej netkanej textílie s rýchlosťou 400 m/min (Bučovice. 2010).

Najdôležitejším vedeckým poznatkom vyplývajúcim z obsahu tejto práce je fakt, že už veľmi krátka aktivácia v trvaní 0,14 sek je dostatočná pre získanie požadovanej úrovne fixácie nanosenej aviváže. Existenciu takejto účinnosti pri veľmi krátkych plazmových expozíciách bolo možné odhaliť iba vďaka testom na výrobní linke, kde proces nanášania aviváže metódou *kiss-roll* nasledoval okamžite (cca 0,2 sek) po kontakte textílie s plazmou. Ukázalo sa, že pri rýchlostiach linky pod 300 m/min je zlepšenie úrovne fixácie menšie ako pre linky s rýchlosťou nad 400 m/min, napriek tomu, že v prvom prípade je čas úpravy plazmou dlhší. Naše vysvetlenie predpokladá potlačenie množstva sekundárnych chemických reakcií na aktivovanom povrchu v prípade, že sa skrúti čas medzi plazmovou úpravou a následnou chemickou funkcionalizáciou (nanosenie aviváže) ak zvýšime rýchlosť výrobní linky.

Ďalším výstupom súvisiacim s riešením tejto problematiky bolo objavenie účinného spôsobu pre vytvorenie tesného kontaktu vedenej netkanej textílie s povrchom DCSBD elektródy, čo je nutná podmienka pre kvalitnú plazmovú aktiváciu textílie. Okrem vyvinutia vyššie spomenutej zakrivenej verzie DCSBD, ktorá vytvorí dodatočnú normálovú silu pritláčajúci vedený textil k povrchu elektródy, sme navrhli a realizovali spôsob využívajúci relatívne rýchle prúdenie vzduchu v blízkosti vedenej textílie. Strategicky umiestnené štrbiny v poli sériovo zapojených DCSBD elektród, vedú v prípade ich vhodného tvaru k vzniku aerodynamického Coandovho javu (stenový jav), ktorý vyvolá ďalšiu prítláčnu silu textílie k povrchu výboja. Patentová prihláška na využitie tohto javu je v súčasnosti zverejnená a prebieha jej patentové skúmanie (Mečl *et al.* 2011).

[14]

Ráhel J, Polášková H, Jonášová E, Hudcová M, Zahoran M, Nasadil P: Chapter 32: DBD

Plasma assisted silver functionalization of surgical meshes. In: Machala, Z., Hensel, K., Akishev Y. (Eds.) *Plasma for Bio-Decontamination, Medicine and Food Security*.

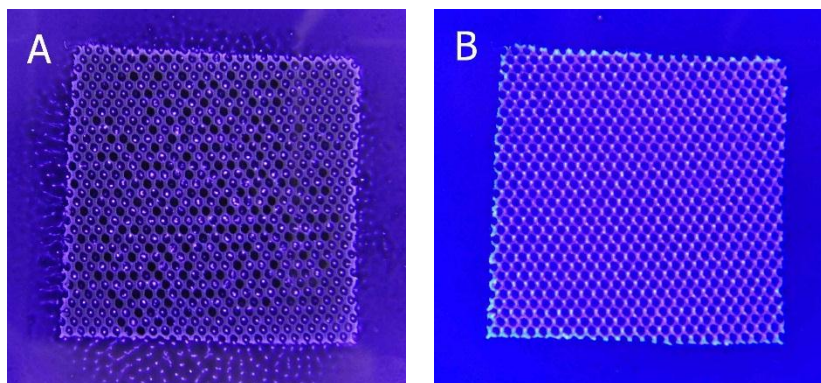
Dortrecht: Springer; (2012) NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology, pp. 417-429

Počet citácií: **0** (jún 2014)

Autorský podiel uchádzača: **30%**

Náš predchádzajúci poznatok o zvýšenej precipitácii kovových iónov na plazmovo ošetrovanom povrchu polymérov, vid'. publikácia [10], sme využili pri pokusoch deponovať submikrónové častice solí striebra na povrchu chirurgických sieťok z PP a PES. Pre zabezpečenie dokonalého opracovania povrchu sieťky sa ukázal ako najvhodnejší objemový difúzny DBV v dusíku. Pri úprave sa ukázalo byť mimoriadne cenné použitie DBV reaktoru s transparentnými elektródami (MOD T2), vďaka čomu sme získali úplnú vizuálnu kontrolu nad stupňom homogenity generovanej plazmy (obr. 11). Postupom popísaným v článku sme z vhodných vodných roztokov, do ktorých boli vložené výbojom ošetrované sieťky, dokázali pripraviť povrchovú funkcionalizáciu na báze AgNO₃, Ag₂O Ag₂CO₃ a AgCl. Každá z nich prejavovala výbornú biocídnu voči testovaným baktériám *S. aureus* a *E. coli*. Pôsobenie

plazmy malo za následok zlepšenie množstva nanosených zlúčenín striebra na viac ako dvojnásobok. Súčasne plazmou ošetrované vzorky vykazovali pomalšie uvoľňovanie (vymývanie) adsorbovaných častíc, čo je mimoriadne dôležité z pohľadu dlhodobého udržania antibakteriálnych vlastností implantátu v tele pacienta. Pre kvantitatívne stanovenie množstva nanoseného striebra sme rozpracovali a úspešne využili dve nezávislé metódy - potenciometrickú titráciu a atómovú absorpčnú spektrometriu. Obe metódy viedli k rovnakým koncentráciám nanoseného striebra. Predmet článku bol súčasne témou diplomovej práce (Polášková 2011), ktorú som viedol ako školiteľ.



Obr.11. Homogenita výbojovej plazmy pri DBV aktivácii chirurgickej PES sieťky 4×4 cm: (A) vo vzduchu; (B) v dusíku. Homogenita dusíkovej plazmy bola schopná zabezpečiť rovnomerné opracovanie povrchu všetkých vlákien chirurgickej sieťky.

[15]

Rahel J, Jonasova E, Nesvorna M, Klubal R, Erban T, Hubert J: The toxic effect of chitosan/metal-impregnated textile to synanthropic mites. (2013) *Pest Management Science*, **69** (6), pp. 722-726.

Počet citácií: **0** (jún 2014)

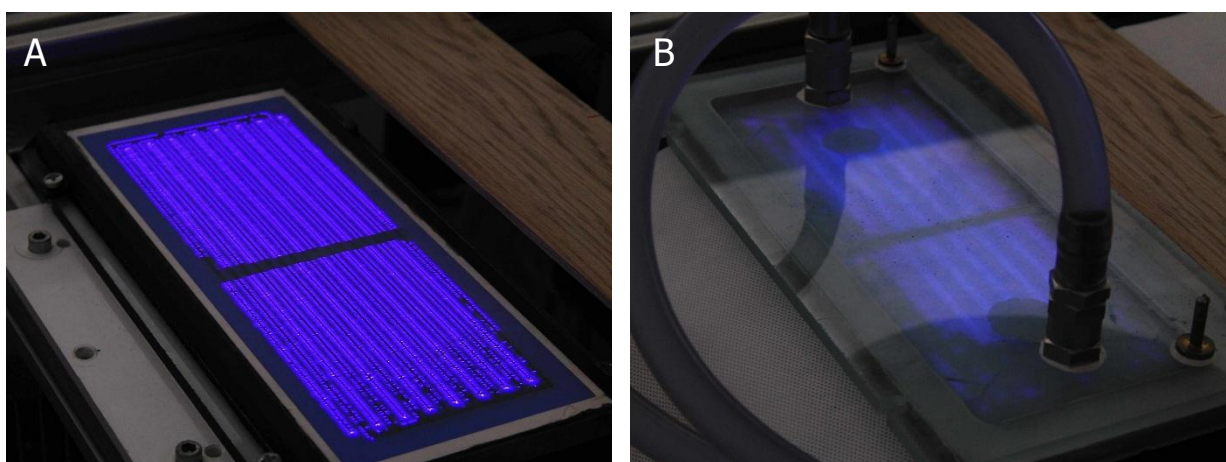
Autorský podiel uchádzača: **20%**

Článok prezentuje náš príspevok k riešeniu problematiky zníženia tvorby alergénov vytváraných prachovými roztočmi. Títo synantropní paraziti kolonizujú bytové textilie v domácnostiach. Rovnako závažný je však aj ich výskyt v oblasti výroby a skladovania potravín. Ich eradikácia akaricídnyimi chemickými prípravkami (Hubert, Stejskal, a Plachý 2011) naráža na problém v súčasnosti zavádzaných legislatívnych obmedzení a nutnej registrácie kľúčových biocídnych látok (napr. benzyl benzoátu).

Hlavnou výživou prachových roztočov v bytoch sú nižšie mikroorganizmy (huby a plesne, baktérie), živia sa ľudskými epitelovými bunkami. V rámci diplomovej práce (Jonášová 2011), ktorú som viedol ako školiteľ, sme testovali možnosť proti roztočom fungicídnu povrchovú úpravu vlákien bytovej textílie. Hypotéza, ktorú sme sa snažili overiť bola, že ak sa nám podarí vďaka fungicídnej úprave vytvoriť pre roztoče nutrične chudobné prostredie, výsledkom by mohlo byť významné potlačenie rýchlosti ich množenia. Pre zabezpečenie

odolnosti povrchovej úpravy voči vypieraniu sme použili k testom systém ťažkých kovov (Ag a Cu), adsorbovaných na povrch chitosanovej vrstvy, pripravenej pomocou aktivácie povrchovým bariérovým výbojom (Ráhel *et al.* 2008). Z pohľadu výbojovej fyziky bol v rámci tejto práce zaujímavý fakt prvého úspešného využitia úpravy hrubšej textílie (50 g/m²) kombináciou asymetrického kapacitne viazaného povrchového výboja (obr.12a), (Ráhel' a Černák 2011) a efektu vniknutia výboja do poréznej textílie metódou zrkadlenia náboja v prítlačnej dielektrickej platni (obr.12b), (Ráhel' a Kováčik 2009).

Nadväzujúce testy tejto fungicídnej úpravy uskutočnené v spolupráci s VÚRV (Výzkumný ústav rostlinné výroby) Praha, priamo na prachových roztočoch *Acarus siro*, *Dermatophagoides pteronyssinus*, *D. farinae* a *Tyrophagus putrescentiae*, viedli k nečakanému poznatku o priamych akarocídnych účinkoch pripravenej vrstvy, nie iba očakávanej sekundárnej interferencie s ich potravinovým reťazcom. Kontrolné experimenty viedli k záveru, že hlavným nositeľom akarocídnych vlastností sú prítomné atómy striebra. Chitosan síce má čiastočné akarocídne vlastnosti, hlavne voči *D. farinae*, avšak jeho hlavnou identifikovanou úlohou je trvanlivá fixácia striebra k povrchu materiálu. Tieto nové poznatky sme následne publikovali v prestížnom odbornom časopise *Pest Management Science*.



Obr.12. (A) Pohľad na horiaci asymetricky kapacitne budený povrchový bariérový výboj. (B) Extrakcia výbojovej plazmy do pórov aktivovanej textílie prostredníctvom prítlačnej dielektrickej platne s vodným chladením.

CITOVANÁ LITERATÚRA

- Back, Ernst, Signar Danielsson. 1987. "OXIDATIVE ACTIVATION OF WOOD AND PAPER SURFACES." In , 121–29. TAPPI.
- Bartnikas, R. 1968. "Note on Discharges in Helium under A.c. Conditions." *Journal of Physics D: Applied Physics* 1 (5): 659–61. doi:10.1088/0022-3727/1/5/417.
- Černák, M., J. Ráhel', D. Kováčik, M. Šimor, A. Brablec, P. Slaviček. 2004. "Generation of Thin Surface Plasma Layers for Atmospheric-Pressure Surface Treatments." *Contributions to Plasma Physics* 44 (56): 492–95. doi:10.1002/ctpp.200410069.
- De Benedictis, S., G. Dilecce. 1997. "Rate Constants for Deactivation of N₂(A) v=2-7 by O, O₂, and NO." *Journal of Chemical Physics* 107 (16): 6219–29.
- Gherardi, N., F. Massines. 2001. "Mechanisms Controlling the Transition from Glow Silent Discharge to Streamer Discharge in Nitrogen." *IEEE Transactions on Plasma Science* 29 (3): 536–44. doi:10.1109/27.928953.
- Gibalov, Valentin I., Gerhard J. Pietsch. 2006. "On the Performance of Ozone Generators Working with Dielectric Barrier Discharges." *Ozone: Science & Engineering* 28 (2): 119–24. doi:10.1080/01919510600559419.
- Glauert, M. B. 1956. "The Wall Jet." *Journal of Fluid Mechanics* 1 (06). Cambridge University Press: 625. doi:10.1017/S002211205600041X.
- Golubovskii, Yu B, V A Maiorov, J Behnke, J F Behnke. 2003a. "Modelling of the Homogeneous Barrier Discharge in Helium at Atmospheric Pressure." *Journal of Physics D: Applied Physics* 36 (1): 39–49. doi:10.1088/0022-3727/36/1/306.
- . 2003b. "On the Stability of a Homogeneous Barrier Discharge in Nitrogen Relative to Radial Perturbations." *Journal of Physics D: Applied Physics* 36 (8): 975–81. doi:10.1088/0022-3727/36/8/306.
- Goossens, O., T. Callebaut, Yu. Akishev, A. Napartovich, N. Trushkin, C. Leys. 2002. "The DC Glow Discharge at Atmospheric Pressure." *IEEE Transactions on Plasma Science* 30 (1): 176–77. doi:10.1109/TPS.2002.1003981.
- Hubert, Jan, Václav Stejskal, Jan Plachý. 2011. "Zhodnocení účinnosti 26 akaricidních biocidů na eliminaci prachového roztoče *Dermatophagoides pteronyssinus*." *Alergie* 13 (2): 114–17.
- Janyпка, Petr, Viera Reksová, Ivan Hudec, Henrich Krump, Mirko Černák, Marcel Šimor, Jozef Ráhel'. 2004. "Spôsob povrchovej úpravy výstužných materiálov". SK patent P 284236.
- Jonášová, Eva. 2011. "Plazmová příprava textílií s antirotocovou povrchovou úpravou". *Diplomová práce*. Masarykova univerzita, Brno.

- Kanazawa, S, M Kogoma, T Moriwaki, S Okazaki. 1987. "Carbon Film Formation by Cold Plasma at Atmospheric Pressure." in *Proc. 8th Int. Symp. on Plasma Chemistry*, Vol. 3 pp 1839-44. Tokyo (Japan)
- Korzec, D., E.G. Finantu-Dinu, A. Schwabedissen, J. Engemann, J. Ráhel, M. Štefecka, Y. Imahori, M. Kando. 2003. "Insulated Surface Discharge for Metastables Driven Processing at Atmospheric Pressure." *Surface and Coatings Technology* 169-170 (June): 228–32. doi:10.1016/S0257-8972(03)00086-0.
- Kozlov, K V, H-E Wagner, R Brandenburg, P Michel. 2001. "Spatio-Temporally Resolved Spectroscopic Diagnostics of the Barrier Discharge in Air at Atmospheric Pressure." *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (21): 3164–76. doi:10.1088/0022-3727/34/21/309.
- Laroussi, M., I. Alexeff, J.P. Richardson, F.F. Dyer. 2002. "The Resistive Barrier Discharge." *IEEE Transactions on Plasma Science* 30 (1): 158–59. doi:10.1109/TPS.2002.1003972.
- Massines, F., P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan, A. Ricard. 2003. "Physics and Chemistry in a Glow Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure: Diagnostics and Modelling." *Surface and Coatings Technology* 174-175 (September): 8–14. doi:10.1016/S0257-8972(03)00540-1.
- Masuda, S., K. Akutsu, M. Kuroda, Y. Awatsu, Y. Shibuya. 1988. "A Ceramic-Based Ozonizer Using High-Frequency Discharge." *IEEE Transactions on Industry Applications* 24 (2): 223–31. doi:10.1109/28.2860.
- McDonald, J. F. 1959. "Plastics-Treating Apparatus". US patent # 2,879,396.
- Mečl, Zdeněk, Karel Adámek, Jaroslav Kohut, Pavlína Kašpárková, Jozef Ráhel', Mirko Černák. 2011. "Zařízení pro úpravu netkané textilie." CZ patentová přihláška č. 2011-873
- Miralaï, S. F., E. Monette, R. Bartnikas, G. Czeremuszkina, M. Latrèche, M. R. Wertheimer. 2000. "Electrical and Optical Diagnostics of Dielectric Barrier Discharges (DBD) in HE and N₂ for Polymer Treatment." *Plasmas and Polymers* 5 (2): 63–77. doi:10.1023/A:1009531831404.
- Motret, O, C Hibert, S Pellerin, J M Pouvesle. 2000. "Rotational Temperature Measurements in Atmospheric Pulsed Dielectric Barrier Discharge - Gas Temperature and Molecular Fraction Effects." *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (12). IOP: 1493–98. doi:10.1088/0022-3727/33/12/311.
- Neagoe, Gabriela. 2011. "Surface Treatment of Polypropylene Textile by Underwater Discharge". *PhD thesis*. Masaryk University Brno.
- Nozaki, Tomohiro, Yasuko Unno, Ken Okazaki. 2002. *Thermal Structure of Atmospheric Pressure Non-Equilibrium Plasmas. Plasma Sources Science and Technology*. Vol. 11. doi:10.1088/0963-0252/11/4/310.

- Polášková, Hana. 2011. "Antimikrobiální plazmatem asistovaná úprava povrchu chirurgických sítěk". *Diplomová práce*. Masarykova univerzita, Brno.
- Prysiashnyi, Vadym, Monika Stupavská, Jozef Ráhel', Christoph Kleber, Mirko Černák, Lidija D. Rafailovic. 2014. "A Comparison of Chemical and Atmospheric Plasma Assisted Copper Plating on Carbon Fiber Reinforced Epoxy Polymer Surfaces." *Surface and Coatings Technology* ACCEPTED.
- Ráhel', Jozef, Dušan Galusek, Katarína Ghillányová. 2009a. "Determining the Tangent Delta for Dielectric Barrier Discharge Intended Materials." In *17th SAPP: Symposium on Application of Plasma Processes*, 235–36. 17.-22.1.2009, Liptovský Ján, Slovakia.
- . 2009b. "High-Voltage Tangent Delta Determination for Dielectric Barrier Discharge Intended Materials." In *ICPIG 2009: International Conference on Phenomena in Ionized Gases*, 3. 12.-17.7.2009, Cancún, Mexico.
- Ráhel', Jozef, Dušan Kováčik. 2009. "Zařízení pro objemovou úpravu porézních materiálů elektrickou plazmou při atmosférickém tlaku". CZ UV 20596.
- Ráhel', Jozef, Dušan Kováčik, Róbert Sobota. 2011. "Zariadenie na reguláciu tlaku v elektroizolačnej alebo chladiacej kvapaline, najmä pre generátory elektrickej plazmy dielektrickými bariérovými výbojmi". SK UV 5750.
- Ráhel', Jozef, Hana Polášková, Eva Jonášová, Markéta Hudcová, Miroslav Zahoran, Petr Nasadil. 2012. *Plasma for Bio-Decontamination, Medicine and Food Security*. Edited by Zdenko Machala, Karol Hensel, Yuri Akishev. *NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology*. NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology. Dordrecht: Springer Netherlands. doi:10.1007/978-94-007-2852-3.
- Ráhel', Jozef, Vojtěch Procházka, Miroslav Zahoran, Dan Erben. 2008. "Removal of Copper Metal Ions from Aqueous Solutions by Plasma Made Chitosan Filter." *Chemicke Listy*. Vol. 102, s1432-s1435.
- Ráhel', Jozef, J. Reece Roth, Xin Dai. 2003. "Three-Dimensional Flow Acceleration Using Plasma Aerodynamic Actuators." In *56th Gaseous Electronics Conference, Oct. 21-24, GTP.025*. San Francisco.
- Ráhel', Jozef, Marcel Šimor, Dušan Kováčik, Mirko Černák. 2002. "Permanent Hydrophilization of Polypropylene Nonwovens Using Underwater Diaphragm Corona Discharges." In *12th TANDEC - International Nonwovens Conference, 19-21.11.2002*, 6.2–1–6.2–5. Knoxville, Tennessee.
- Ráhel', Jozef, Mirko Černák. 2011. "Zariadenie na generovanie vrstvy neizotermickej elektrickej plazmy pomocou kapacitne asymetricky viazaných elektród". SK UV 5783.
- Raizer, Yuri P. 2011. *Gas Discharge Physics*. Springer; Softcover reprint of the original 1st ed. 1991 edition. ISBN 364264760X

- Rehn, P., Wolfgang Viöl. 2003. "Dielectric Barrier Discharge Treatments at Atmospheric Pressure for Wood Surface Modification." *Holz Als Roh - Und Werkstoff* 61 (2): 145–50.
- Roth, J. Reece, Peter Tsai, Chaoyu Liu. 1995. "Steady-State, Glow Discharge Plasma." US Patent #5,387,842.
- Roth, J. Reece, Peter Tsai, Chaoyu Liu, Mounir Laroussi, and Paul D. Spence. 1995. "One Atmosphere, Uniform Glow Discharge Plasma." US Patent #5,414,324.
- Roth, J. Reece; 1995. *Industrial Plasma Engineering: Volume 1: Principles*. Institute of Physics Publishing; 1st edition, ISBN 0750303174.
- . 2001. *Industrial Plasma Engineering: Applications to Nonthermal Plasma Processing, Vol. 2*. Institute of Physics Publishing; 1st edition, ISBN 0750305452.
- Roth, J.R., M. Laroussi. 1992. "Experimental Generation Of A Steady-State Glow Discharge At Atmospheric Pressure." In *IEEE Conference Record - Abstracts 1992 IEEE International Conference on Plasma*, 170–71. IEEE.
doi:10.1109/PLASMA.1992.697987.
- Sherman, Daniel M, S. P. Wilkinson, J. Reece; Roth. 2006. "Paraelectric Gas Flow Accelerator", US Patent #6,200,539 B1.
- Spence, P.D., J.R. Roth. 1994. "Electrical And Plasma Characteristics Of A One Atmosphere Glow Discharge Plasma Reactor." In *Proceedings of 1994 IEEE 21st International Conference on Plasma Sciences (ICOPS)*, 97–97. IEEE.
doi:10.1109/PLASMA.1994.588751.
- Šimor, Marcel. 2002. "Plasma-Chemical Hydrophilic Modification of Nonwoven Fabrics Used as Battery Separators and Filter Media". *Dizertačná práca*, Univerzita Komenského v Bratislave.
- Šimor, Marcel, Jozef Ráhel', Pavel Vojtek, Mirko Černák, Antonín Brablec. 2002. "Atmospheric-Pressure Diffuse Coplanar Surface Discharge for Surface Treatments." *Applied Physics Letters* 81 (15): 2716. doi:10.1063/1.1513185.
- Šunka, Pavel. 2001. "Pulse Electrical Discharges in Water and Their Applications." *Physics of Plasmas* 8 (5): 2587. doi:10.1063/1.1356742.
- Trunec, D, A Brablec, J Buchta. 2001. "Atmospheric Pressure Glow Discharge in Neon." *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (11): 1697–99. doi:10.1088/0022-3727/34/11/322.

Príloha

kópie komentovaných vedeckých prác