

Untersuchung des Einflusses der Anregungsfrequenz auf die Produktion von plasmaerzeugtem Wasserstoffperoxid

Bachelorarbeit

im
Studiengang
„Bachelor of Science“
im Fach Physik

an der Fakultät für Physik und Astronomie
der Ruhr-Universität Bochum

von
Niklas Eichstaedt

aus
Dortmund

Bochum 2024

Abstract

Within this thesis, the possibilities of producing hydrogen peroxide (H_2O_2) using a capillary μAPPJ , which is based on the COST-Jet, were investigated. This jet was operated with frequencies in the kHz-range in contrast to the established radiofrequencies. The CRC1316, funded by the DPG, investigates the optimization of generating H_2O_2 using plasmas to fuel biocatalysis. Biocatalysis describes the process of using special enzymes to power specific chemical processes. Using other repetition frequencies than the established 13.56 MHz has the potential to increase the energy efficiency of the H_2O_2 -synthesis.

Modifying the jet to enable the kHz operation proved successful. Powers of up to 2 W were dissipated into the plasma. By varying the dissipated power, the gas humidity and the repetition frequency, the influence of those parameters on the discharge were analysed.

The result of those investigations was that the kHz-operation could not reach the energy yields of the established RF-operation.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Möglichkeiten zur Produktion von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) mithilfe eines μAPPJ untersucht. Dabei wurde der auf dem COST-Jet basierende Kapillarenjet, der auf den Betrieb mit Radiofrequenzen ausgelegt ist, mit kHz-Frequenzen betrieben und dafür entsprechend umgebaut.

Der SFB 1316 der DPG befasst sich mit der Optimierung der Plasmasynthese von H_2O_2 mit dem Ziel der Biokatalyse. Dabei werden Enzyme als Katalysatoren genutzt, um chemische Prozesse anzutreiben. Die Nutzung von anderen Anregungsfrequenzen als 13.56 MHz hat das Potential, die H_2O_2 -Synthese energieeffizienter zu gestalten.

Der Umbau des Jets für den kHz-Betrieb erwies sich als erfolgreich, es konnten Leistungen bis zu 2 W in das Plasma eingekoppelt werden. Durch die Variation der Leistung, Wasserbeimischung und Anregungsfrequenz wurden die Einflüsse dieser Parameter auf die Entladung untersucht.

Es stellte sich heraus, dass die H_2O_2 -Synthese, unabhängig von den gewählten Parametern, weniger energieeffizient ist als im etablierten RF-Betrieb.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Forschungsfragen	2
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Kapazitiv gekoppelte Atmosphärendruckplasmen	3
2.2	Plasmachemie	6
2.3	Diagnostik	7
2.3.1	Detektion von Wasserstoffperoxid mit Ammonium-Metavanadat	7
2.3.2	Optische Emissionsspektroskopie	8
3	Aufbau und Methoden	10
3.1	Plasmaquelle	10
3.1.1	Das Gassystem	10
3.1.2	Betriebsarten	11
3.2	Diagnostik	16
3.2.1	Absorptionsspektroskopie	16
3.2.2	Optische Emissionsspektroskopie, Plasmavolumen und Gastemperatur	17
3.3	Durchführung der Flüssigkeitsbehandlungen	20
4	Ergebnisse und Diskussion	21
4.1	Eingekoppelte Leistungen	21
4.2	Plasmavolumen	23
4.3	Temperatur	25
4.4	OES	26
4.5	H ₂ O ₂ -Produktion und Energieeffizienz	28
5	Fazit und Ausblick	32
5.1	Zusammenfassung	32
5.2	Ausblick	33
	Danksagung	34
	Literaturverzeichnis	35
A	Anhang	39
A.1	Berechnung der Wasserkonzentration im Jet	39
A.2	Auswertung Plasmavolumen	40

1 Einleitung

1.1 Motivation

In den letzten Jahren haben sich Plasmen in vielen Bereichen der Industrie und Forschung etabliert. Von der Kernfusion [1] über die Wundheilung [2],[3] bis hin zur Oberflächenmodifikation verschiedener Stoffe [4],[5], die Anwendungsbereiche verschiedener Plasmen sind breit aufgefächert.

Das Projekt B11 des Sonderforschungsbereichs (SFB) 1316 der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG) befasst sich mit der Optimierung der Biokatalyse durch Enzyme [6],[7]. Diese Enzyme dienen unter anderem als Katalysatoren für die Umwandlung von Ethylbenzol zu (R)-1-Phol und verbrauchen dabei Wasserstoffperoxid (H_2O_2) [6]. Dabei muss die H_2O_2 -Konzentration in der Flüssigkeit, in der die Enzyme angesiedelt sind, in einem festen Bereich gehalten werden. Ist die Konzentration zu niedrig, finden keine chemischen Prozesse statt, ist sie wiederum zu hoch, riskiert man die Beschädigung und Inaktivierung der Enzyme [7].

In den letzten Jahren haben sich Plasmen als potentielle Quellen für H_2O_2 erwiesen, da sie die Synthese in-situ, also direkt vor Ort, ermöglichen und das Maß der Synthese präzise justierbar ist [7],[8]. Außerdem erzeugt die Plasmasynthese keine chemischen Abfallprodukte und findet extern statt, das heißt, es ist nicht nötig, Elektroden oder andere Fremdkörper in die Flüssigkeit zu integrieren [9],[10]. Bisher wurden die Prozesse an einem Kapillaren-Jet, der auf den Betrieb mit Radiofrequenz ausgelegt ist, untersucht [8],[10],[11].

Im Rahmen des Projekts haben Simulationen gezeigt, dass der Betrieb des Plasmajets mit Wechselspannungsfrequenzen im kHz-Bereich Vorteile gegenüber dem Betrieb mit Radiofrequenz mitbringen könnte [9].

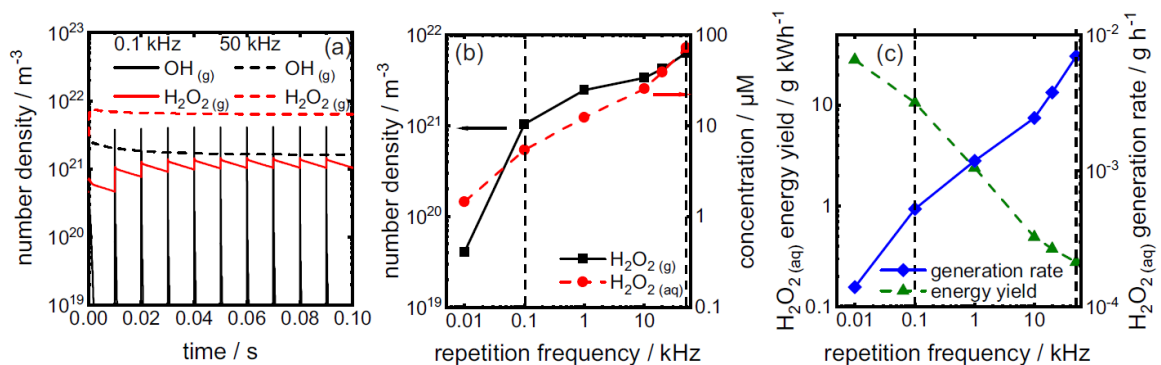


Abbildung 1: Ergebnisse der vorläufigen Simulationen [9].

Abb. 1 (a) zeigt die zeitlichen Dichteverläufe in der Gasphase von Hydroxyl-Gruppen (OH) und H_2O_2 als Vergleichsgrößen zwischen Wiederholungsfrequenzen von 0.1 kHz

und 50 kHz. Die schwarzen “Spitzen” zeigen für eine Wiederholungsfrequenz von 0.1 kHz den schnellen Dichteanstieg von OH, sowie den schnellen Zerfall aufgrund der hohen Reaktivität, während das stabilere H_2O_2 weniger schnell abgebaut wird und sich somit mit jedem Plasmapuls kumulativ anreichert. Im Vergleich dazu führt eine Frequenz von 50 kHz zu höheren und kontinuierlichen Werten.

Abb. 1 (b) beschreibt den Einfluss der Wiederholungsfrequenz im kHz-Bereich auf die Teilchendichte und Konzentration von gasförmigem und flüssigem H_2O_2 . Für beide Kurven ist zu sehen, dass höhere Frequenzen zu höheren Produktionen von H_2O_2 führen. In Abb. 1 (c) ist zu sehen, dass die erwartete Produktionsrate von H_2O_2 pro Zeiteinheit (blaue Kurve, gemessen in g/h) zwar proportional zur Wiederholungsfrequenz ist, die Energieeffizienz η (grüne Kurve, gemessen in g/kWh) allerdings für kleinere Frequenzen deutlich höher sein könnte.

1.2 Forschungsfragen

Da es sich als lohnend erweisen könnte, die Ergebnisse der Simulation näher zu untersuchen, wurden die folgenden Leitfragen ausgearbeitet:

1. Kann der Kapillarenjet, bisher ausgelegt für den RF-Betrieb mit 13.56 MHz, mit Frequenzen im kHz-Bereich betrieben werden und inwiefern muss er dafür verändert werden?
2. Falls der kHz-Betrieb möglich ist: Kann mit dem kHz-Jet H_2O_2 erzeugt werden?
3. Falls die Produktion von H_2O_2 möglich ist: Kann die Plasmasynthese von H_2O_2 in einem Jet mit kHz-Frequenz energieeffizienter erfolgen als mit Radiofrequenz?

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden der Begriff des Plasmas definiert, die wichtigsten Eigenschaften beschrieben und die Prinzipien hinter kapazitiv gekoppelten Atmosphärendruckplasmen erläutert. Außerdem wird auf die chemischen Prozesse sowie die Mechanismen hinter den für diese Arbeit gewählten Detektionsmethoden eingegangen.

2.1 Kapazitiv gekoppelte Atmosphärendruckplasmen

Begriffsklärung Der Begriff des Plasmas beschreibt im weitesten Sinne ein ionisiertes Gas, welches verschiedene Kriterien erfüllt. Hierzu gehören das Dimensionskriterium sowie ein kollektives Verhalten der Teilchen. Außerdem muss die Bewegung der geladenen Teilchen durch die elektromagnetischen Einflüsse dominiert werden statt durch normale Stoßprozesse mit Neutralteilchen [12].

Ein wichtiges Prinzip im Bezug auf Plasmen ist die sogenannte Quasineutralität. Das bedeutet, dass elektrische Potentiale innerhalb einer gewissen Distanz vom Rest des Plasmas abgeschirmt werden. Diese Distanz nennt man die Debye-Länge λ_D .

Damit das Phänomen der Abschirmung auftreten kann, müssen die Ausdehnungen des Plasmas L wesentlich größer sein als die Debye-Länge ($L \gg \lambda_D$). Dies ist das Dimensionskriterium.

Um kollektives Verhalten zu ermöglichen, muss innerhalb einer Debye-Kugel, eines sphärischen Volumens mit Radius $r = \lambda_D$, eine Vielzahl von Teilchen $N_D \gg 1$ vorhanden sein [12]. Außerdem weisen Plasmen eine charakteristische Plasmafrequenz ω_P auf [13]:

$$\omega_{P,e} = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}}; \quad \omega_{P,i} = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_i}}. \quad (1)$$

Hierbei ist n die Dichte der geladenen Teilchen (aufgrund der Quasineutralität ist die Dichte der Elektronen und Ionen identisch), e ist die Elementarladung, ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante und m_e bzw. m_i sind die Massen der Elektronen bzw. Ionen. Damit gegenüber gewöhnlichen Stößen die elektromagnetischen Einflüsse dominieren, muss $\omega_P \cdot \tau \gg 1$ gelten. Hierbei ist τ die mittlere Stoßzeit zwischen geladenen und neutralen Teilchen [12].

In dieser Arbeit wird ein sogenannter Mikro-Atmosphärendruckplasmajet (Micro atmospheric pressure plasma jet, μ APPJ) verwendet. Atmosphärendruck bedeutet hier explizit, dass der Aufbau keine ihn umgebende Vakuumkammer oder ähnliches benötigt, er läuft bei gewöhnlicher Raumtemperatur und -druck [14]. Dies macht den Aufbau nicht nur simpler und kostengünstiger [15], sondern ermöglicht auch die direkte Behandlung (Treatment) von Oberflächen [14] oder, wie in dieser Arbeit, Flüssigkeiten [8].

“Kapazitiv gekoppelt” bedeutet, dass das Gas zwischen zwei parallelen Elektroden

fließt, ähnlich einem Plattenkondensator. An einer dieser Elektroden (der “gepowerten”) wird eine Wechselspannung angelegt. Das so entstehende wechselnde elektrische Feld beschleunigt die im Gas vorhandenen freien geladenen Teilchen. Ob nur Elektronen oder auch Ionen so beschleunigt werden, ist von der Frequenz der Wechselspannung abhängig. Darauf wird im Folgenden detailliert eingegangen.

Der Begriff des Jets kommt daher, dass der eingestellte Gasfluss in der Regel sehr hoch ist (2.0 slm, Standard-Liter pro Minute).

Ein potentiell Problem dieses Jets ist, dass bei ausreichend hohen Spannungen Bogenentladungen (Arcs) entstehen können. Diese haben das Potential, den Aufbau zu beschädigen. Um die Entstehung dieser Bogenentladungen zu unterdrücken, können Dielektrika zwischen den Elektroden installiert werden.

Dielektrische Barriereentladungen Befinden sich Dielektrika zwischen den Elektroden, durch die das Gas fließt, spricht man von einer dielektrischen Barriereentladung (dielectric barrier discharge, DBD). Sowohl im RF- ($f_{\text{RF}} = 13.56 \text{ MHz}$) als auch im kHz-Betrieb ($2 \text{ kHz} \leq f_{\text{kHz}} \leq 6 \text{ kHz}$) gilt $f < \omega_{\text{P,e}}$. Dies bedeutet, dass die sich im Gas befindlichen freien Elektronen dem elektrischen Feld, das durch die angelegte Wechselspannung erzeugt wird, folgen können und so beschleunigt werden. Ist die angelegte Spannung hoch genug, erreichen die Elektronen Energien, mit denen sie Neutralteilchen durch Stöße ionisieren und somit sekundäre freie Elektronen erzeugen können [13], die dann wiederum beschleunigt werden. Durch Wiederholung dieses Prozesses entstehen sogenannte Elektronenlawinen. Diese erzeugen ein lokales elektrisches Feld, wodurch weitere Elektronenlawinen begünstigt werden [16]. Die dafür benötigte Spannung bezeichnet man als Durchbruchspannung U_b . Sie ist nach dem Paschen-Gesetz [17] proportional zum Abstand der Elektroden d und zum Druck p , sowie einigen gasspezifischen Parametern:

$$U_b \propto pd \quad (2)$$

Um U_b möglichst klein zu halten, muss der Abstand zwischen den Elektroden minimiert werden, da der Druck nicht verändert werden kann. Dieser Abstand liegt im Mikrometer-Bereich, weshalb man von einem Mikroplasma spricht.

Ist die angelegte Spannung im kHz-Betrieb hoch genug, können die beschleunigten Elektronen das Dielektrikum erreichen. Wenn dies geschieht, hat sich ein Entladungskanal gebildet und man spricht von einem “Streamer” und einer filamentierten Entladung. Als Folge dessen wird das Dielektrikum negativ aufgeladen. Da im kHz-Betrieb nicht nur $f_{\text{kHz}} < \omega_{\text{P,e}}$, sondern auch $f_{\text{kHz}} < \omega_{\text{P,i}}$ gilt, können auch die Ionen im Plasma beschleunigt werden. Diese folgen dem Entladungskanal zur Kathode, man spricht von einer Ionisationswelle. Auch das andere Dielektrikum wird so aufgeladen [16]. Durch die Aufladung des Dielektrikums werden weitere elektrische Felder erzeugt. Diese wirken dem durch die angelegte Spannung erzeugten Feld entgegen. Somit wird das gesamte

elektrische Feld reduziert und die Entladung erlöscht [16]. Bei Umkehrung der Spannung wird dieser Prozess in umgekehrter Richtung wiederholt. Da durch die angesammelten Ladungen auf den Dielektrika die Entladungen gestört werden, ist es nötig, entweder die Spannung regelmäßig umzukehren oder das Plasma zu pulsen, damit diese Ladungen abgebaut werden können. Eine DBD-Entladung mit Gleichspannung ist daher nicht dauerhaft aufrechtzuerhalten.

Im RF-Betrieb gilt $\omega_{P,i} < \omega_{RF} < \omega_{P,e}$. Die Frequenz ist zu hoch, als dass die massereichen und damit trägeren Ionen dem Wechsel des elektrischen Felds folgen könnten. Es werden nur die Elektronen beschleunigt [13]. Daher ist die Elektronentemperatur T_e wesentlich höher als die Ionentemperatur T_i und man spricht von einem Plasma, das sich nicht in einem thermischen Gleichgewicht befindet [18]. Der Prozess der Bildung von Elektronenlawinen bis hin zum elektrischen Durchbruch ist identisch zum kHz-Betrieb. Allerdings haben die Elektronen aufgrund der viel höheren Anregungsfrequenz und damit der schnelleren Umkehrung des elektrischen Feldes nicht genügend Zeit, um das Dielektrikum zu erreichen, sie werden im Entladungsbereich gefangen [16]. Somit bilden sich keine Streamer und die Entladung wird als diffus bezeichnet. Die Dielektrika werden nicht aufgeladen, wodurch die Notwendigkeit des Pulsens entfällt. Daher kann das Plasma im RF-Betrieb kontinuierlich betrieben werden.

Da nach der Zündung ein Strom zwischen den Elektroden fließt, lässt sich eine ins Plasma eingekoppelte mittlere Leistung berechnen. Die detaillierte Berechnungsmethodik wird in Kapitel 3.1 beschrieben. Die Leistung ist eine äußerst relevante Kenn- und Vergleichsgröße, da die verwendete Energie durch $E = P \cdot t$ gegeben ist, mit der Energie E , der Leistung P und der Zeit t . Ohne die eingekoppelte Leistung zu kennen, ist es somit nicht möglich, die Energiebilanz und -effizienz des Plasmas und der internen Prozesse zu bestimmen. Die Leistung, die auf diese Weise in das Plasma eingekoppelt wird, wird zu ca. 85% in Wärme umgewandelt. Über 60% der Leistung führt zur Erwärmung des Gases, der Rest der 85% erwärmt den Aufbau und die Umgebung. Ungefähr 15% der Leistung trägt zur Bildung der Endprodukte bei, ein sehr kleiner Anteil wird in Form von Strahlung abgegeben [11].

Entladungsmoden im RF-Betrieb Bei kapazitiv gekoppelten Atmosphärenplasmen im RF-Betrieb wird in der Regel zwischen zwei Betriebsmoden unterschieden. Das ausschlaggebende Kriterium hierfür ist der Mechanismus, der für die Produktion der Sekundärelektronen zuständig ist.

In der ersten, leistungärmeren Mode (genannt Ω -Mode [19]) werden Sekundärelektronen in der Mitte der Entladung, dem sogenannten Bulk, produziert. Der Ionisationsmechanismus wird hier von der ohmschen Heizung, also aufgrund des im Bulk fließenden Stroms, dominiert, wie gezeigt von Hemke et al. [19]. Außerdem ist der Zusammenhang

zwischen der angelegten Spannung und der eingekoppelten Leistung linear. Die stärkste Lichtemission stammt in erster Linie aus der Mitte der Entladungszone [11].

Steigt die angelegte Spannung und somit die eingekoppelte Leistung, kann das Plasma in die Penning-Mode wechseln. Nun werden die Sekundärelektronen hauptsächlich durch die namensgebenden Penning-Ionisationseffekte in den entstehenden Randschichten erzeugt [20]. Bei der Penning-Ionisation stoßen sogenannte metastabile angeregte Atome (M^*) auf Atome im Grundzustand (G). Dabei wird die Anregungsenergie von M^* auf G übertragen. Ist diese Anregungsenergie höher als die Ionisationsenergie von G , können diese ionisiert werden. Am Beispiel von He und Stickstoff N_2 sieht diese Reaktion wie folgt aus:



In der Penning-Mode stammt die Lichtemission außerdem hauptsächlich aus den Randschichten.

2.2 Plasmachemie

Chemische Prozesse in Plasmen können durch verschiedene Reaktionen angetrieben werden. Lieberman und Lichtenberg [13] haben eine Liste der allgemeinen Reaktionen erstellt:

- $e + AB \longrightarrow AB^+ + 2e$ (Elektron-Ion-Paar-Produktion)
- $e + AB \longrightarrow e + A + B$ (Radikal-Produktion)
- $e + AB \longrightarrow A^- + B^+$ (Negativ-Ion-Produktion)
- $A + B \longrightarrow C + D$ (Chemische Reaktion in der Gasphase)
- Außerdem: Transport und Oberflächenreaktionen

Beschreiben lassen sich diese Reaktionen durch die jeweiligen Ratenkonstanten k_j , sowie die Dichten der Reaktanten n_j und deren zeitliche Änderung $\frac{dn_j}{dt}$ [13]. Für eine Reaktion zwischen den Reaktanten A und B gilt beispielsweise:



$$\frac{dn_A}{dt} = -k_A n_A \quad \text{und} \quad \frac{dn_B}{dt} = k_A n_B \quad (5)$$

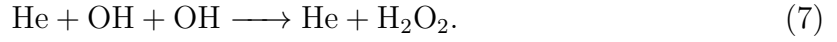
Die Ratenkonstanten der Reaktionen sind stark abhängig von den Energieverteilungen und den Temperaturen der Spezies [13].

Da der Fokus in dieser Arbeit auf der Produktion von H_2O_2 liegt, wird das als Trägergas verwendete Helium (He) mit Wasserdampf (H_2O) angereichert. Durch das angelegte elektrische Feld und die somit beschleunigten Elektronen im Gas kommt es zu

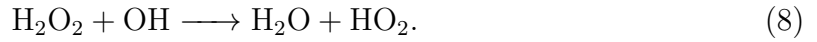
Elektronenstoßdissoziation von H_2O -Molekülen. Dabei entstehen reaktive Spezies wie Wasserstoffatome (H) und OH-Radikale.[21]:



Durch Rekombination dieser OH-Radikale entsteht H_2O_2 in einer Dreikörperreaktion mit He [8]:



OH kann auch zum Konsum von H_2O_2 führen [8]. Daher ist es wichtig, eine möglichst gute Bilanz zwischen den Reaktionen zu erlangen, sodass die H_2O_2 -Produktion optimiert werden kann.



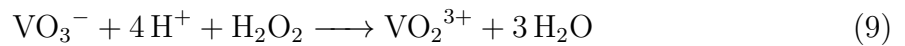
Angesichts dieser Reaktionen ist es nicht überraschend, dass die Wasserkonzentration im Jet $c_{\text{H}_2\text{O},\text{Jet}}$, gemessen in ppm (parts per million), ein wichtiger Faktor für die Produktion von H_2O_2 ist.

2.3 Diagnostik

2.3.1 Detektion von Wasserstoffperoxid mit Ammonium-Metavanadat

Für diese Arbeit wurde als Methode zur Messung der H_2O_2 -Produktion die Absorptionsspektroskopie mit Hilfe von Ammonium-Metavanadat (NH_4VO_3) gewählt.

Wie bereits von Nogueira et al. [22] untersucht, stellt die Nutzung von Ammonium-Metavanadat eine einfache, präzise und schnelle Möglichkeit dar, um die Konzentration von H_2O_2 zu bestimmen. Das H_2O_2 , das im Inneren des Plasmajets während der Behandlung erzeugt wird, wird mit dem Gasfluss aus dem Jet heraustransportiert und lagert sich in der mit Ammonium-Metavanadat gefüllten Küvette an. Bei der Reaktion dieser beiden Stoffe werden Peroxovanadium-Kationen (VO_2^{3+}) gebildet, welche als eine rötliche Färbung sichtbar sind.



Dieses Peroxovanadium weist ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ auf [22].

Für die Berechnung der Absorption und somit Konzentration ist das Beer-Lambert-Gesetz [23] essentiell:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon(\lambda)dc \quad (10)$$

Hierbei ist A die Absorption, I die gemessene Intensität und I_0 die Referenzintensität des Lichts, welche vor Beginn der Behandlung gemessen wurde. $\epsilon(\lambda)$ beschreibt den sogenannten Absorptionskoeffizienten (abhängig von der gewählten Wellenlänge λ), d

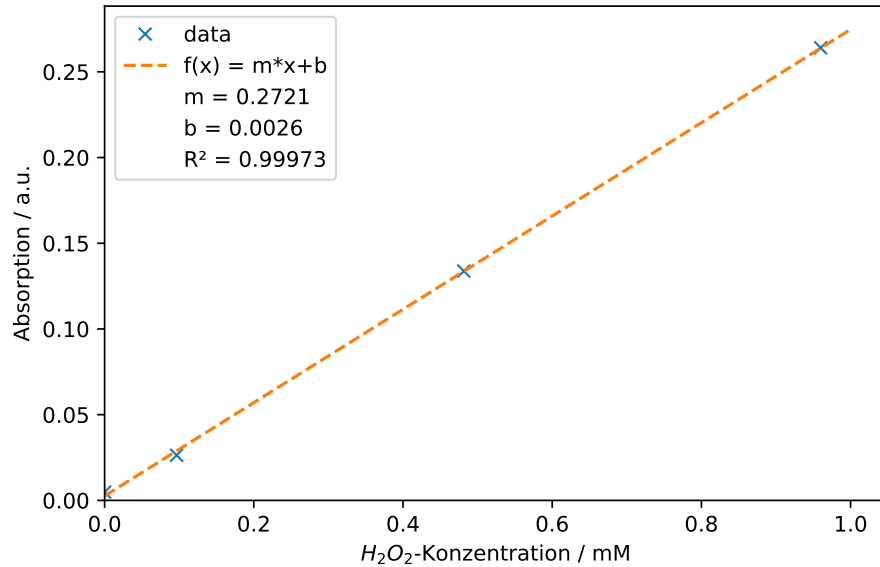


Abbildung 2: Beispiel einer Kalibrierkurve zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen der Absorption und Konzentration von H₂O₂ in der Lösung.

die Länge des Lichtwegs durch die Lösung und c die Konzentration des zu untersuchenden Stoffs, in diesem Fall H₂O₂. Durch Messung der Absorptionen von Lösungen mit bekannten Konzentrationen ist es möglich, eine Kalibrierkurve (siehe Abb. 2) zu bilden. Da nach dem Beer-Lambert-Gesetz die Absorption linear abhängig von der Konzentration ist, entspricht die Steigung dieser Kurve dem Produkt aus ϵ und d . Dies erlaubt es, Gl. 10 umzustellen und aus zukünftigen Absorptionsmessungen die in der Lösung vorhandene Konzentration zu berechnen.

Die endgültige Masse m des in der Lösung angelagerten H₂O₂ ergibt sich aus der Konzentration c wie folgt:

$$m = c \cdot M \cdot V. \quad (11)$$

Hierbei ist M die molare Masse von H₂O₂ und V das Volumen der Lösung in der Küvette.

2.3.2 Optische Emissionsspektroskopie

Optische Emissionsspektroskopie Die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand ist hierbei für jedes Element und jedes Molekül einzigartig. Wenn die Atome und Moleküle in den Grundzustand zurückfallen, wird ein Photon mit einer Frequenz, die der Energiedifferenz entspricht, emittiert. Dies erlaubt es, die Wellenlängen der Photonen zu messen und somit auf die im Plasma vorhandenen angeregten Spezies zu schließen. Die Anzahl der jeweiligen Photonen ist hierbei proportional zur Dichte der dazugehörigen Spezies. Zudem ermöglicht es, mit Hilfe der benötigten

Tabelle 1: Relevanteste Spezies für diese Arbeit mit entsprechenden Wellenlängen und Anregungsenergien

Spezies	Wellenlänge / nm	Anregungsenergie / eV
OH	308	4.052 [24]
N ₂	337	11.03 [25]
N ₂ ⁺	390	18.75 [25],[26]
H _α	656	12.09 [27]
He	706	20.964 [27]
O	777	9.146 [27]

Anregungsenergien (siehe Tab. 1) Rückschlüsse auf die Verteilung der Elektronenenergie zu ziehen.

Durch Einstellen der Integrationszeit jeder Aufnahme und der Anzahl der Aufnahmen, über die gemittelt wird, ist es möglich, den Einfluss von optischem Rauschen zu minimieren.

Die für dieses Experiment relevantesten Wellenlängen und Spezies sind in Tab. 1 aufgeführt.

3 Aufbau und Methoden

In diesem Kapitel werden die genauen Setups der Plasmaquelle und der Diagnostiken erklärt. Dabei wird detailliert auf die Konfiguration des kHz-Jets und seine Gemeinsamkeiten und Unterschiede zum RF-Jet eingegangen. Außerdem werden die Versuchsdurchführungen beschrieben und beleuchtet, mit welchen Methoden verschiedene Entladungseigenschaften wie das Entladungsvolumen oder die Plasmachemie bestimmt werden.

3.1 Plasmaquelle

Das Design des im Versuch verwendeten μ APPJ basiert auf dem an der Ruhr-Universität Bochum entwickelten COST-Jet [28]. Kern des Jets sind zwei Elektroden mit Länge 40 mm, die planparallel zueinander installiert sind. Im Gegensatz zum COST-Jet befindet sich beim in dieser Arbeit verwendeten Jet zwischen den Elektroden eine Glaskapillare, durch die das Trägergas fließt. Diese Kapillare fungiert als Dielektrikum, so wird die Bildung von Bogenentladungen unterdrückt. Damit ermöglicht die Kapillare eine größere Auswahl an Betriebsparametern wie dem Gasfluss, der angelegten Wechselspannung oder der Wiederholungsfrequenz [8]. Als Trägergas wird He genutzt. Je nach Betriebsart unterscheiden sich Details am Aufbau, auf diese wird in Kapitel 3.1.2 eingegangen. Ebenso werden die weiteren Dimensionen der Elektroden und die Maße der Kapillare im Folgenden beschrieben.

3.1.1 Das Gassystem

Um das verwendete Gas in seiner gewünschten Zusammenstellung in den Jet zu bringen, ist ein Zuleitungssystem notwendig. Dieses erlaubt es, über Rohre und Massenflussregler (Mass-Flow-Controller, MFC, Analyt MTC) beliebige Anteile verschiedener Gase zu mischen oder, wie in dieser Arbeit, He mit Wasserdampf anzureichern (3). Dafür gibt es das sogenannte Bubbler-System, bei dem es sich um einen Glasbehälter mit destilliertem Wasser handelt.

Indem man einen beliebigen Anteil (0-100%) des He-Flusses durch den Bubbler laufen lässt, wird dieses He durch das gekühlte destillierte Wasser geleitet und so mit Wasserdampf angereichert. Somit ergibt sich, wie bereits in vorigen Kapiteln beschrieben, ein wichtiger Einfluss auf die Plasmachemie im Jet. Anschließend wird es wieder mit dem “trockenen” He, welches nicht durch den Bubbler geleitet wurde, zusammengeführt und fließt in den Jet. Das destillierte Wasser wird durch eine Mischung aus 900 ml Eiswürfeln und 400 ml kaltem Wasser gekühlt. Nach einer Stunde hat das Wasser die gewünschte Temperatur von ca. 1.40 ± 0.22 °C erreicht [10]. Die Temperatur wird

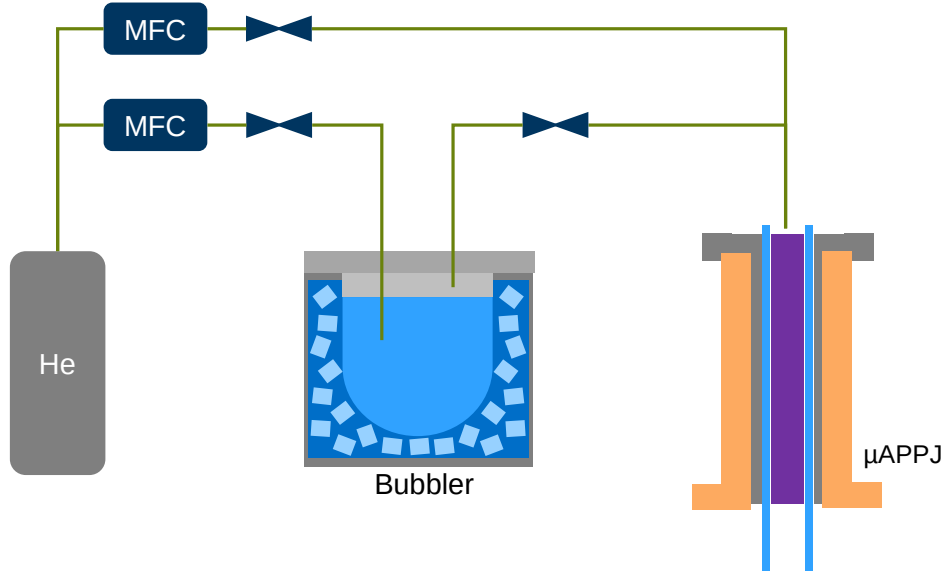


Abbildung 3: Schematischer Aufbau des Gas-Systems mit He-Flasche, Ventilen, Bubbler und Plasmajet

dauerhaft überwacht, da die Temperatur des Wassers beeinflusst, wie hoch die Wasserdampfbeimischung ist.

Grundlegend berechnet sich $c_{\text{H}_2\text{O,Jet}}$, wie in [29] beschrieben, aus den jeweiligen Flussmengen des “trockenen” und “feuchten” He Φ_{He} und Φ_{Bubbler} , sowie aus der Wasserkonzentration im Bubbler $c_{\text{H}_2\text{O,Bubbler}}$ (siehe A.1). Gemessen wird $c_{\text{H}_2\text{O,Jet}}$ in ppm (parts per million). Sie erreicht in dieser Arbeit einen Maximalwert von $6400 \pm 140\text{ppm}$ [10].

3.1.2 Betriebsarten

RF-Betrieb Die bisher etablierte Betriebsspannung des Plasmajets war eine kontinuierliche Wechselspannung mit einer Frequenz von $f = 13.56\text{ MHz}$. Für den Betrieb in diesem Modus wird ein RF-Generator (Coaxial Power Systems RFG 15) zusammen mit einer Matchbox (Coaxial Power Systems MMN 15) zur Optimierung der Leistungseinkopplung und Vermeidung von Leistungsreflexionen benutzt. Zur Leistungsmessung befindet sich, parallel an der gepowerten Elektrode, ein Draht (“Pick-Up-Antenne”). Die in diesem Draht induzierte Spannung wird mithilfe eines Oszilloskops (Teledyne Lecroy HDO6104B, 1GHz) gemessen (siehe Abb. 4 (a)). An der geerdeten Elektrode befindet sich ein Messwiderstand ($R_M = 4.7\Omega$). Mit der abfallenden Spannung über diesen Widerstand lässt sich der Strom innerhalb des Plasmas bestimmen [28]. Für akkurate Messwerte muss für jedes Setup ein Kalibrierfaktor mithilfe einer Hochspannungssonde (Tektronix P5100A, 500MHz) bestimmt werden. Dieser Kalibrierfaktor entspricht hierbei dem Verhältnis zwischen extern angelegter und intern induzierter Spannung und liegt in der Regel im Bereich zwischen 100 und 200.

Da der RF-Betrieb keine Streamer ausbildet und diffus leuchtet, ist auch die Strom-

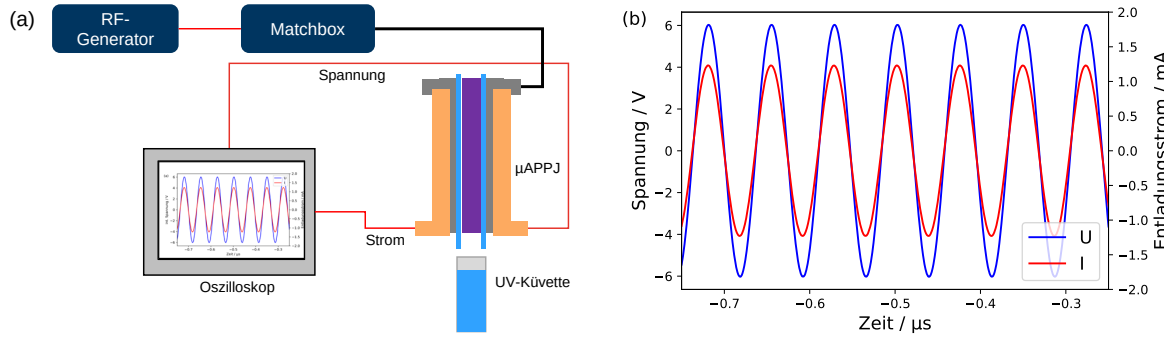


Abbildung 4: Schematischer Aufbau des kontinuierlichen RF-Setups mit RF-Generator und Matchbox (a), beispielhafte Strom- und Spannungskurven für den kontinuierlichen RF-Betrieb (b).

kurve (siehe Abb. 4 (b)) gleichmäßig und glatt. Für den RF-Betrieb berechnet sich die momentane Leistung über folgende Gleichung [28]:

$$P = U \cdot I \cdot \cos(\phi) \quad (12)$$

Um die Leistung berechnen zu können, muss die Phasenverschiebung ϕ zwischen Strom und Spannung bestimmt werden. Dafür wird vor Zündung des Plasmas die Referenzphase ϕ_0 und während des Betriebs des Plasmas die momentane Phasenverschiebung ϕ_{mom} gemessen. Die Differenz dieser Werte liefert dann die für die Leistungsberechnung relevante Phase [28]:

$$\phi = \phi_0 - \phi_{\text{mom}} \quad (13)$$

Außerdem wurden auch Messungen im gepulsten RF-Betrieb durchgeführt. Hierbei war die angelegte Spannung nicht wie bisher kontinuierlich, sondern wurde, wie im kHz-Betrieb (siehe folgend), mit einer Wiederholungsfrequenz von 6 kHz gepulst (siehe Abb. 5 (a)). Dabei wurden die Pulse so eingestellt, dass das Plasma für den gleichen Zeitraum wie im kHz-Betrieb erloschen war (Duty Cycle = 50%, siehe Abb. 5 (b)). So konnte ein Übergang zwischen dem gepulsten kHz-Betrieb und dem kontinuierlichen RF-Betrieb geschaffen werden.

kHz-Betrieb Um die in Kapitel 1 gestellte erste Forschungsfrage beantworten zu können, musste ein Aufbau des Jets für den kHz-Betrieb entwickelt werden. Außerdem sollten die Unterschiede der Aufbauten so gering wie möglich gehalten werden. Nur so lassen sich unkontrollierte Einflüsse reduzieren. Damit die H_2O_2 -Produktion und Energieeffizienz verglichen werden können, mussten im kHz-Betrieb Leistungen ins Plasma eingekoppelt werden, die vergleichbar waren mit dem bekannten RF-Betrieb. Das kHz-Setup unterscheidet sich vom RF-Setup zunächst mit Blick auf die Anre-

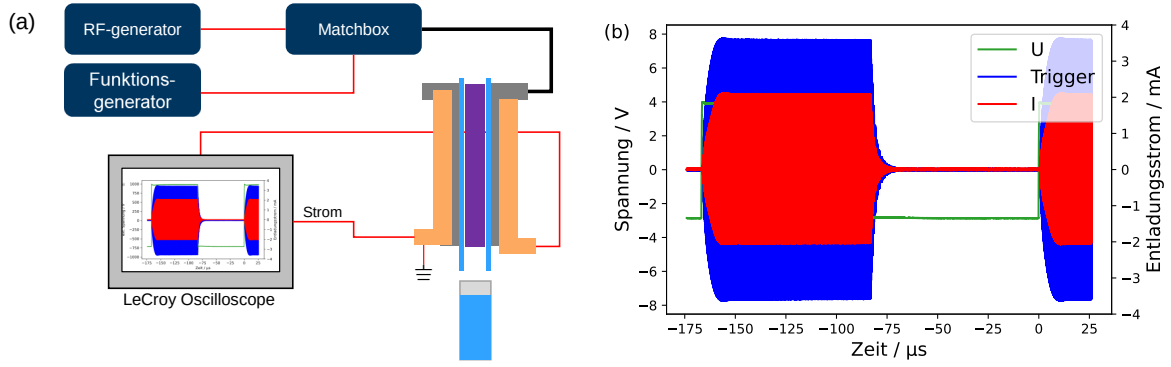


Abbildung 5: Schematischer Aufbau des gepulsten RF-Setups mit RF-Generator und Matchbox, sowie Funktionsgenerator zur Pulssteuerung (a), beispielhafte Strom- und Spannungskurven für den gepulsten RF-Betrieb (b).

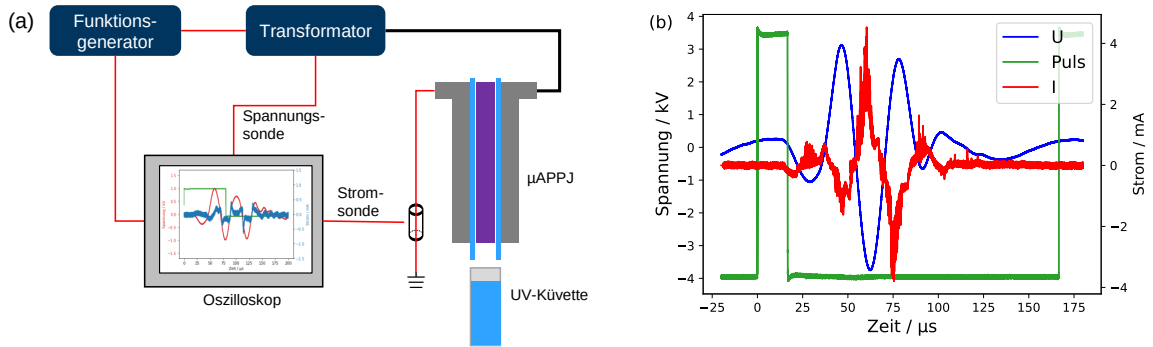


Abbildung 6: Schematischer Aufbau des kHz-Setups mit Funktionsgenerator und Transformator (a), beispielhafte Strom- und Spannungskurven für den gepulsten kHz-Betrieb mit deutlich erkennbaren Streamern (b).

gung. Statt RF-Generator und Matchbox gibt hier ein Funktionsgenerator (Tektronix AFG3011) in von der gewählten Frequenz abhängigen Abständen einen Puls („Trigger“) in Form einer positiven Spannung ab (siehe Abb. 6 (a)). Über einen angeschlossenen Transformator kann sich durch diesen Trigger die angelegte Spannung im Jet aufbauen und das Plasma zünden. Außerdem wurde am Transformator eine Spannungssonde (Tektronix P6015A, 75MHz) und am Erdungskabel der geerdeten Elektrode eine Stromsonde (Tektronix P6021) installiert. Beide Sonden sowie der Funktionsgenerator sind zur Parameterauslesung an das gleiche Oszilloskop wie vorher angeschlossen. Wie in Abb. 6 (b) zu sehen ist, kommt die Spannung aber noch vor dem nächsten Puls wieder zum Erliegen und das Plasma erlischt. Auffällig sind die deutlichen Stromspitzen, die entlang der Kurve ausgebildet sind. Diese Spitzen werden durch die Streamer erzeugt, die die Kapillarenwände erreichen.

Wie in Abb. 4 (b) und 6 (b) zu sehen ist, liegt die zur Zündung und Erhaltung des Plasmas nötige Betriebsspannung für den kHz-Betrieb eine Größenordnung über der

Betriebsspannung für den RF-Betrieb. Dies hatte zur Folge, dass sie auch die nötige Durchbruchspannung U_b (siehe Gl. 2) für Entladungen durch die Luft außerhalb der Kapillare übersteigen konnte. Die so entstehenden Bogenentladungen (siehe Abb. 7 (a), rot dargestellt) können zur Beschädigung des Aufbaus führen, weshalb es notwendig war, die Konfiguration der Elektroden und Gehäuse zu verändern. Der erste Schritt dafür war die Verwendung einer breiten Kapillare (4.5 mm x 1 mm), um den Luftweg zwischen der gepowerten und geerdeten Elektrode zu erhöhen. Dies führte zwar zu einer Erhöhung der Betriebsspannung, allerdings waren noch keine mit dem RF-Betrieb vergleichbaren Leistungen erreichbar, da es nun zu Bogenentladungen zwischen dem Anschluss der Spannung und dem Gehäuse kam (siehe Abb. 7 (b)). Daher war es nötig, die gepowerte Elektrode nach oben aus dem Gehäuse herauszuschieben, um die Distanz zwischen diesen Komponenten ausreichend zu erhöhen (siehe Abb. 7 (c)). In dieser Konfiguration waren nun Leistungen bis $P = 2$ W erreichbar, daher wurden keine weiteren Verbesserungen des Aufbaus vorgenommen, die eine noch höhere Betriebsspannung erlaubt hätten.

Um die Justage der Positionen der Elektroden und Kapillare möglichst einfach zu gestalten, wurde eine geerdete Elektrode mit Breite $d_{\text{ground}} = 4$ mm gewählt, die schmalere gepowerte Elektrode ist $d_{\text{power}} = 1$ mm breit. Der Abstand des unteren Endes der Elektroden und dem Ende der Kapillare beträgt $l = 22$ mm.

Es war nicht möglich, das Setup des Jets für beide Betriebsarten identisch zu halten, da im kHz-Betrieb Bogenentladungen aufgrund der Präsenz der Pick-Up-Antenne nicht zu vermeiden waren. Diese ist somit beim kHz-Betrieb nicht vorhanden. Außerdem ist die geerdete Elektrode im kHz-Betrieb direkt an die Masse des Generators angeschlossen. Der Messwiderstand entfällt somit.

Im gepulsten kHz-Betrieb des Jets gilt für die eingekoppelte Leistung P :

$$\bar{P} = \frac{1}{T} \int_0^T U \cdot I dt \quad (14)$$

Um dieses Integral lösen zu können, müssen mehrere Schritte durchgeführt werden: Zunächst wird eine Strom- und Spannungskurve für beliebige Parameter, aber ohne Gasfluss aufgenommen (sogenannte "Off"-Messung). Auch ohne Präsenz eines Plasmas in der Kapillare wird ein Strom I_{off} messbar, der über die Kapazität C des Systems mit der zeitlichen Änderung der Spannung $\frac{\partial U}{\partial t}$ verbunden ist:

$$I_{\text{off}} = C \cdot \frac{\partial U}{\partial t} \quad (15)$$

Da ohne Plasma keine Leistung in das Plasma eingekoppelt werden kann, muss $P_{\text{off}} = 0$ gelten. Dies ist aufgrund der auftretenden Phasenverschiebung ϕ allerdings nicht

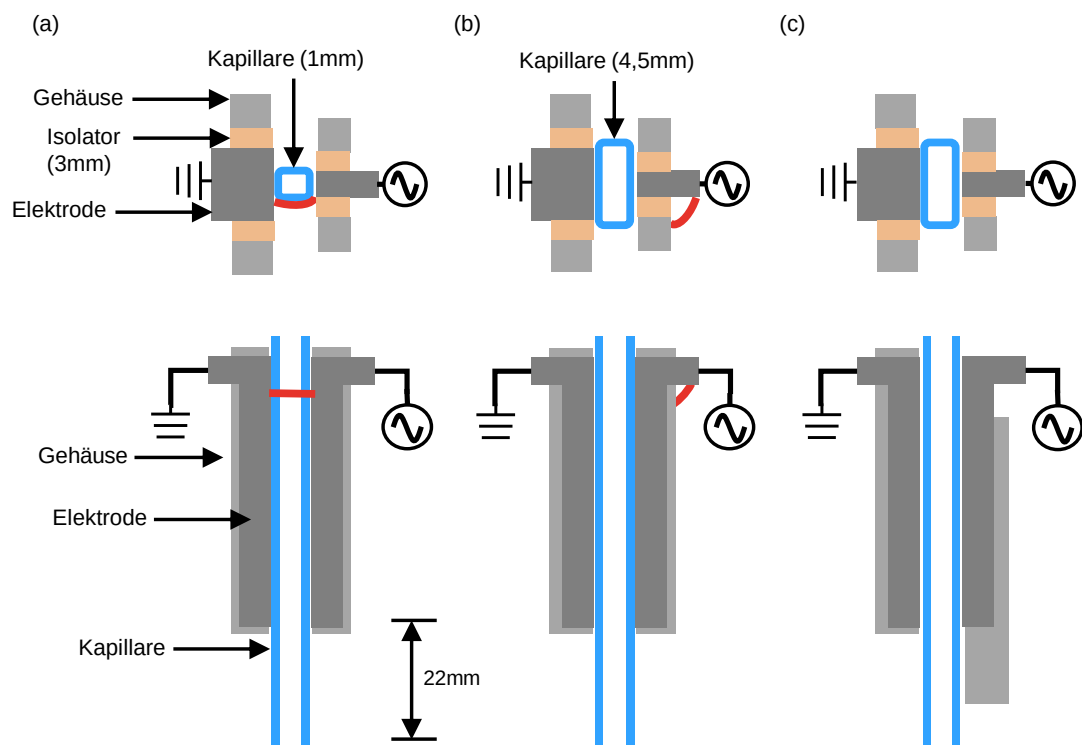


Abbildung 7: Schematische Darstellung der schrittweisen Änderungen der Elektrodenkonfiguration. Potentielle Bogenentladungen sind rot dargestellt. Obere Grafiken zeigen die Sicht von oben auf den Jet, untere Grafiken den Blick von vorne. (a) zeigt den ursprünglichen Aufbau mit dünner Kapillare (1mm breit), (b) die Verwendung der breiten Kapillare und (c) die finale Konfiguration mit nach oben verschobener gepowerter Elektrode. Darstellung ist nicht maßstabsgetreu.

garantiert. Daher muss ϕ erst bestimmt werden.

Zuerst wird I_{off} durch seinen Mittelwert korrigiert, um eine symmetrische Kurve ohne Offset zu erhalten. Anschließend wird dieser “korrigierte” Strom um den entsprechenden zeitlichen Index verschoben und für jeden Schritt die “Off-Leistung” berechnet.

$$\bar{P}_{\text{off}} = \frac{1}{T} \int_0^T U_{\text{off}} \cdot I_{\text{off}} dt \stackrel{!}{=} 0 \quad (16)$$

Anschließend wird aus den verschiedenen Werten des Integrals der kleinste Wert ermittelt und die dazugehörige Verschiebung festgehalten. Die so berechnete Off-Leistung liegt in der Regel bei $P_{\text{off}} \approx 1 \times 10^{-10} \text{ W}$.

Da nun die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung für den Aufbau bekannt ist und diese auch für den Fall mit Plasma gilt, kann man sich nun dem “On”-Fall widmen, d.h. mit gezündetem Plasma. Die Methode ist analog zu vorher: Nach Aufnahme der Strom- und Spannungskurven wird der Strom um seinen Mittelwert korrigiert und anschließend um die nun bekannte Phase ϕ verschoben. Mit dem so bestimmten “verschobenen” Strom I_{shift} wird dann die Leistung berechnet:

$$\bar{P}_{\text{on}} = \frac{1}{T} \cdot \int U_{\text{on}} \cdot I_{\text{shift}} dt \quad \text{mit} \quad \frac{1}{T} = f \quad (17)$$

Fehlerabschätzung Um den Fehler der berechneten Leistung im kHz-Betrieb abschätzen zu können, wurde eine Spannungsvariation für Anregungsfrequenzen von $f = 2 \text{ kHz}$ bis $f = 6 \text{ kHz}$ durchgeführt und zweimal mit der gleichen Justage wiederholt. Da die Erhöhung der Spannung manuell durchgeführt wurde, wurden die Spannungswerte nicht exakt auf runde kV-Werte eingestellt. Daher mussten für jede Messung die jeweils nächstgelegenen Werte ausgewählt werden. Anschließend wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen für diese Spannungen und die drei dazugehörigen Leistungen bestimmt.

Die RF-Leistungen wurden bei mehreren vorherigen Arbeiten unter anderem von Golda et al. [15] untersucht. Da sich die gemessenen Werte dieser Arbeit nicht signifikant von ihnen unterscheiden, wurde auf eine ausführliche Fehlerberechnung verzichtet und die von Golda et al. [15] bestimmten 10% des Leistungswerts angenommen.

3.2 Diagnostik

3.2.1 Absorptionsspektroskopie

Auf der Tischoberfläche unterhalb des Jets befindet sich der Aufbau zur Absorptionsspektroskopie (siehe Abb. 8).

Das durch eine lasergetriebene Lichtquelle (Energetiq LDLS EQ-99) erzeugte Licht wird kurz nach Austritt aus der optischen Faser (Energetiq UVFIBERX-230) durch einen

Graufilter (Thorlabs NDUV06A, optische Dichte = 0.6) abgeschwächt. Dieser Graufilter ermöglicht die Erhöhung der Integrationszeit und somit die Verringerung des Einflusses optischen Rauschens. Anschließend wird das Licht durch eine Linse parallelisiert. Durch einen darauf folgenden Spalt wird nur das Licht durchgelassen, das im gewünschten Bereich auf die Küvette trifft. Hierbei ist der Aufbau so eingestellt, dass eine möglichst große Fläche der Küvette ($A \approx 155 \text{ mm}^2$) beleuchtet wird, die obere Grenze dieser Fläche liegt vor Behandlungsbeginn ca. 7 mm unter der Flüssigkeitsoberfläche. Dort wird, wie bereits beschrieben, ein Teil des Lichts absorbiert. Das restliche Licht trifft auf eine zweite Linse und wird dadurch auf einen Punkt fokussiert. An diesem Punkt befindet sich das Ende einer zweiten optischen Faser (Ocean Insight), die das Licht einfängt und in ein Spektrometer leitet (Avantes AVASPEC-ULS, 200 nm-720 nm). Kurz vor der Faser wurde ein optischer Filter angebracht, der bei $\lambda = 450 \text{ nm}$ seine maximale Durchlässigkeit hat. So konnte die gemessene Intensität maximiert werden, ohne Sättigung zu erreichen, da das Absorptionsmaximum des produzierten Peroxovanadiums, wie in Kapitel 2 erwähnt, bei $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ liegt. Aufgenommen und ausgewertet werden die Spektren über die Software AvaSoft8.14. Bevor die Messungen durchgeführt werden können, muss das Hintergrundlicht gemessen werden, um die Messwerte entsprechend korrigieren zu können. Die Einstellung der Integrationszeit und Anzahl der Aufnahmen, über welche gemittelt wird, sind frei wählbar, wodurch das optische Rauschen minimiert werden kann. Hier wurde die Integrationszeit auf 30 ms und die Anzahl der Aufnahmen auf 50 gesetzt.

Zur Aufnahme der in Kapitel 2.3 beschriebenen Kalibrierung müssen zuerst Lösungen mit bekannten H_2O_2 -Konzentrationen hergestellt werden. Hierfür werden fünf Küvetten (Brand UV-Küvette makro, 12.5 mm x 12.5 mm x 45 mm) mit $V = 3 \text{ ml}$ einer Ammonium-Metavanadat-Lösung, hergestellt wie von Nogueira et al. [22] beschrieben, gefüllt. Um die Kalibrierlösungen herzustellen, werden 150 μl einer H_2O_2 -Lösung (30%) in 10 ml destilliertes Wasser gegeben und verrührt. Anschließend wurden bestimmte Mengen dieser verdünnten H_2O_2 -Lösung in die gefüllten Küvetten gegeben, um die gewünschten H_2O_2 -Konzentrationswerte zu erhalten (siehe Tab. 2). Dabei werden zwei der Küvetten nicht mit der Lösung befüllt: Die erste dient zur Aufnahme der Referenzintensität (siehe Gl. 10), die zweite als Nullpunkt.

3.2.2 Optische Emissionsspektroskopie, Plasmavolumen und Gastemperatur

Optische Emissionsspektroskopie Für die optische Emissionsspektroskopie wird eine optische Faser (Ocean Insights) mit der Öffnung auf Höhe der Elektrodenmitte auf die Kapillare gerichtet. Diese Faser nimmt nun das Licht der Plasmaemission auf und leitet es in ein Spektrometer (Avantes AVASPEC-ULS, 250nm-770nm). Gewählt wurden folgende Parameter: Für die Messungen im RF-Betrieb betrug die Integrationszeit 2 s

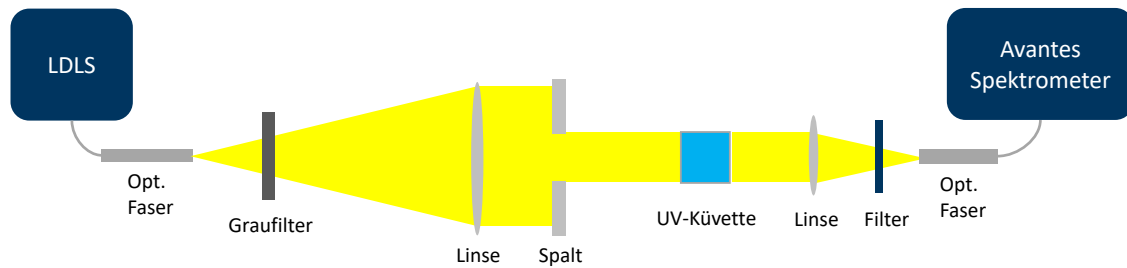


Abbildung 8: Aufbau zur optischen Detektion von H_2O_2 , Blick von oben

pro Aufnahme bei 10 Aufnahmen pro Messung. Im kHz-Betrieb lag die Integrationszeit bei 1.2s bei ebenfalls 10 Aufnahmen pro Messung. Der Grund für diesen Unterschied liegt in der zeitlich getrennten Durchführung der Messreihen inklusive Umstellungen des Aufbaus. Durch Normierungen, sowohl auf die maximale Emission als auch auf einen Zeitraum von 1 ms, lassen sich die so bedingten Messunterschiede allerdings umgehen.

Plasmavolumen Um das räumliche Verhalten der Entladung verstehen zu können, wurde das Plasmavolumen untersucht. Hierfür wurde der Jet in die horizontale Lage gebracht und eine Kamera (Andor iStar CCD DH334T-18UE3) in sicherem Abstand mit Blickrichtung auf die Kapillare installiert. Anschließend wurde das Kameraobjektiv bei Taschenlampenlicht so eingestellt, dass das untere Ende des Jets scharf gestellt war und eine Aufnahme über das sichtbare Wellenlängenspektrum aufgenommen, um ein Bild zur Kalibrierung zu erhalten (siehe Abb. 9 (a)). Dann wurde das Objektiv so verstellt, dass der Fokus auf Höhe des Endes der Elektroden lag, um die Entladung möglichst deutlich messen zu können. Zur Messung des Plasmavolumens wurde dann das Licht ausgeschaltet, das Plasma gezündet und nun nur Licht der Wellenlänge $\lambda = 706 \text{ nm}$ (He-Linie, siehe Tab. 1) aufgenommen, um die Emissionen des Plasmas zu betrachten (siehe Abb. 9 (b)). Hier sieht man oben die geerdete Elektrode, unten die schmalere, gepowerte Elektrode und in weiß die Entladung selbst.

Zur Auswertung wurde mithilfe des Kalibrierbilds die Position der Elektroden bestimmt und auf die Bilder der Entladungen übertragen. Dann wurde für jede Entladung die maximale Helligkeit bestimmt. Anschließend wurden über die Breite der geerdeten Elektrode Streifen mit einer Höhe von 10 px ($\pm 5 \text{ px}$ vom Maximum aus) und einer Breite von 1 px gebildet und die Helligkeiten gemittelt. Die Grenzen der Entladung wurden als die Entfernung vom Maximum definiert, in denen die gebildeten Streifen eine mittlere Helligkeit von $1/e$ der Maximalhelligkeit (die sogenannte Cutoff-Helligkeit) nicht mehr erreichten. Über die bekannte Breite der Elektroden war es dann möglich, die Breite der Entladungen zu bestimmen.

Gastemperatur Um einen Anhaltspunkt für die Gastemperatur im Jet zu erhalten, wurde ein NiCr-Ni Thermocouple Typ K (B+B Thermo-Technik, -50°C bis

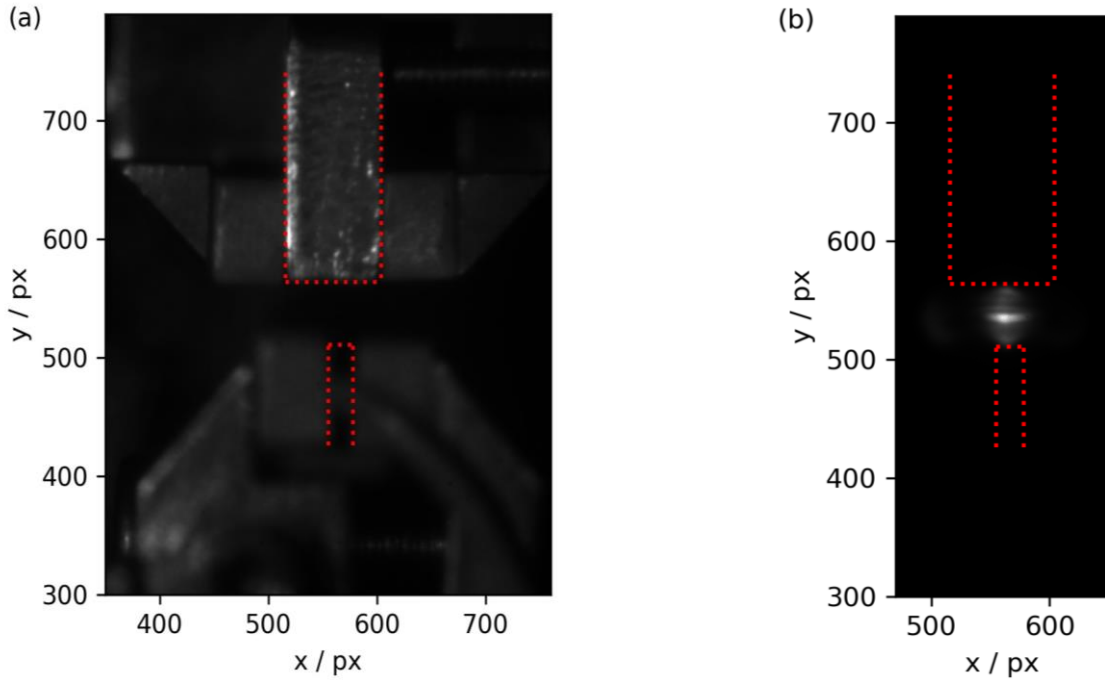


Abbildung 9: Beispielhafte Darstellung eines Kalibrierbilds (a) und einer dazugehörigen Entladung (b) zur Bestimmung des Plasmavolumens einer RF-Entladung bei $P = 6\text{ W}$ und $h = 6400\text{ ppm}$. Die roten Linien kennzeichnen die Positionen der Elektroden.

260 °C) unterhalb des Jets installiert. Um die Werte auszulesen, ist es an ein Zweikanal-Thermometer (Voltcraft) angeschlossen. Dieses gibt die Messwerte zur Auswertung an den Computer weiter. Nachdem das Plasma mit den gewünschten Parametern gezündet wurde, wurde die Spitze des Thermocouples so positioniert, dass sie auf Höhe des Kapillarenendes ist. Anschließend wurde die genaue Position gesucht, in der die gemessene Temperatur maximal ist, um sicherzustellen, dass die Messungen zentral im Effluenten (dem Gasfluss nach Verlassen des Jets) gemacht wurden, wie von Kai [30] beschrieben.

Fehlerabschätzung Für die OES-Messungen können die gemessenen Wellenlängen als gesichert betrachtet werden, die Wellenlängen passen alle zur Literatur. Da die Intensitäten auf das Maximum und einen Zeitraum von 1 ms normiert sind und nur die relativen Emissionsverhältnisse untersucht wurden, ist auch hier keine Unsicherheitsabschätzung nötig.

Die Bestimmungen des Plasmavolumens geschehen ebenfalls ohne Betrachtung der Unsicherheit. Dies liegt zum einen daran, dass die Definition der Cutoff-Helligkeit willkürlich ist, zum anderen sollte die Messung nur einer groben Einordnung des Entladungsverhaltens dienen.

Als Unsicherheit der gemessenen Gastemperatur wird eine Temperaturschwankung von $\Delta T = 3^\circ\text{C}$ angenommen. Diese Unsicherheit spiegelt die beim Versuch beobachtete

Tabelle 2: Volumen- und Konzentrationswerte der Kalibrierproben

H ₂ O ₂ -Lösung / μ l	Konzentration in Küvette / μ M
0	0.00
2	96.56
10	481.52
20	959.86

Schwankung der Temperatur, abhängig von der Positionierung des Thermocouples, wieder und deckt sich mit der Unsicherheit, die in [30] angenommen wurde.

3.3 Durchführung der Flüssigkeitsbehandlungen

Um die Behandlung durchzuführen, werden Küvetten mit 3 ml der Ammonium-Metavanadat-Lösung befüllt. Am Jet wird der Gasfluss (2 slm) gestartet sowie das Plasma gezündet und einige Minuten brennen gelassen, damit sich eine stabile Entladung einstellen kann. Nun wird erneut eine Referenzintensität aufgenommen und dann eine Probe in die Halterung unterhalb des Jets gestellt. Sobald alles vorbereitet ist, wird der Jet an einer Schiene heruntergefahren, bis sich das Ende der Kapillare 4 mm über der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Die Behandlungszeit betrug in dieser Arbeit $t = 15$ min. Nach Ende der Behandlung wird der Jet wieder angehoben und fixiert. Die behandelte Lösung wird mit einem Spatel umgerührt und eine einzelne Absorptionsmessung aufgenommen. Dann kann das Verfahren mit einer neuen Probe wiederholt werden. Die Parameter, deren Einfluss untersucht wurde, waren die eingekoppelte Leistung P , die Wiederholungsfrequenz f (nur für kHz-Betrieb) sowie $c_{\text{H}_2\text{O,Jet}}$. Für den gepulsten RF-Betrieb wurde hier die doppelte Leistung des kontinuierlichen Betriebs eingestellt, da das gepulste Plasma während der Hälfte der Behandlung aus war. Somit war die gemittelte eingekoppelte Leistung über den Behandlungszeitraum für den gepulsten und kontinuierlichen RF-Betrieb gleich.

Während der Behandlungen stellte sich heraus, dass das aus dem Jet fließende Gas nach Kontakt mit der Flüssigkeit wieder nach oben zu den Elektroden steigen konnte. Damit war die Kapillare von He umgeben, wodurch es aufgrund der anderen Gasparameter erneut zu Bogenentladungen kam, was die Betriebsspannung für die Behandlungen stark einschränkte. Dieses Problem wurde behoben, indem eine runde Plastikscheibe mit einem Loch für die Kapillare im 3D-Drucker gefertigt wurde. Diese Scheibe wurde von unten über die Kapillare geführt und dort festgeklebt. Somit wurde das Gas daran gehindert, die Elektroden zu erreichen.

Aufgrund des Gasflusses verdampft ein Teil (ca. 3%) der in der Küvette enthaltenen Lösung. Es wurde beschlossen, dass dieser Effekt für die Konzentrationsberechnung vernachlässigt werden kann.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse präsentiert und Vergleiche zwischen dem RF- und kHz-Betrieb gezogen. Dazu zählen die eingekoppelten Leistungen, die Plasmavolumina, die Gastemperaturen, die optischen Emissionsspektren sowie die erreichten H_2O_2 -Konzentrationen und die dazugehörigen Energieeffizienzen.

4.1 Einkoppelte Leistungen

Der erste wichtige Schritt war es, das Setup so zu konfigurieren, dass die im kHz-Betrieb eingekoppelten Leistungen mit dem RF-Betrieb vergleichbar sind. Während sich im RF-Betrieb Leistungen bis $P_{\text{RF}} \approx 11 \text{ W}$ erreichen lassen, lag die maximal erreichbare Leistung für den kHz-Betrieb meistens bei $P_{\text{kHz}} \approx 1.5 \text{ W}$. Zeitweise konnten auch höhere Leistungen (bis zu 2.0 W) eingekoppelt werden. Da die Justage und damit die Einkopplung aber sehr empfindlich auf kleine Veränderungen reagiert, waren diese Werte nicht verlässlich erreichbar. Dennoch erlauben diese Leistungen den Vergleich der Betriebsarten im Leistungsbereich bis 1.5 W .

In Abb. 10 wird die eingekoppelte Leistung in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz (Abb. 10 (a)) und der Betriebsspannung (Abb. 10 (b)) gezeigt. Wie anhand von Gl. 17 zu erwarten ist, ist eine lineare Abhängigkeit der Wiederholungsfrequenz auf die eingekoppelte Leistung erkennbar (siehe Abb. 10 (a)). Dies deckt sich auch mit Ergebnissen von Dong et al. [31]. Es wird außerdem deutlich, dass für den Betrieb mit einer angelegten Spannung von $U \leq 3 \text{ kV}$ keine relevanten Leistungen eingekoppelt werden können, unabhängig von der Anregungsfrequenz (siehe Abb. 10 (b)). Für $U = 3 \text{ kV}$ werden beispielsweise selbst mit einer Frequenz von 6 kHz nur $P = (0.09 \pm 0.05) \text{ W}$ eingekoppelt. Eine Erhöhung der Spannung auf $U = 7.5 \text{ kV}$ sorgt im Vergleich dazu für eine Leistung von $P = (1.54 \pm 0.24) \text{ W}$. Der Verlauf der Werte ist vergleichbar mit den Arbeiten von Sobota et al. [32] oder Dong et al. [31]. Allerdings entspricht er nicht dem anhand von Gl. 12 erwarteten linearen Zusammenhang zwischen angelegter Spannung und eingekoppelter Leistung. Die plausibelste Erklärung hierfür ist, dass die Einkopplung vor allem bei geringen Spannungen und Frequenzen schlechter funktioniert als für höhere Parameter, eventuell sind die Entladungen in diesem Bereich nicht stabil genug. Um dies weiter zu untersuchen, könnte der Jet analog zu Kapitel 3.1 weiter modifiziert werden, sodass die Betriebsspannung weiter erhöht werden kann. Die Ausweitung der Messungen in Abb. 10 (b) könnte weitere Aufschlüsse über den Spannungseinfluss liefern.

Die im RF-Betrieb aufgenommenen Leistungskurven (siehe Abb. 10 (c)) zeigen mehrere charakteristische Punkte. Diese werden anhand der blau dargestellten Kurve (Gasfluss von 2.0 slm , $c_{\text{H}_2\text{O},\text{Jet}} = 0 \text{ ppm}$) beispielhaft erläutert. Das Plasma zündet bei

einer angelegten Spannung von $U \approx 160$ V. Ab diesem Punkt steigt die Leistung dann näherungsweise linear mit der Spannung, bis diese einen Wert von $U \approx 340$ V erreicht. Danach steigt die eingekoppelte Leistung sprunghaft an. Zu erklären ist diese Änderung mit einem Wechsel von der Ω - in die Penning-Mode. Die Leistung steigt nun schneller an, bis die maximale Leistung von ungefähr 10 W bei einer Spannung von ca. 450 V erreicht wird. Reduziert man die Spannung anschließend, erfolgt der Rückgang in die Ω -Mode bei $U \approx 320$ V und das Plasma erlischt bei $U \approx 140$ V. Der Grund für die Differenzen in den Spannungswerten für die Modenübergänge sowie für das Zünden oder Erlöschen des Plasmas wird als Hysterese [13] bezeichnet. Dies beschreibt die Eigenschaft, dass Plasmen ihre Betriebsmode beibehalten können, auch wenn die angelegte Spannung unter die für den Wechsel benötigte Spannung fällt. Der Grund dafür ist, dass die Betriebsmode nicht nur von der angelegten Spannung, sondern auch vom vorherigen Zustand des Plasmas abhängig ist [13]. Im Vergleich zu den in dieser Arbeit gemessenen RF-Leistungskurven lassen sich im kHz-Betrieb keine zwei Entladungsmoden erkennen. Die Zugabe von Wasser (siehe Abb. 10 (c)) sorgt für eine Erhöhung der Spannungswerte für Zündung, Modenwechsel und Spitzenleistung. Dies liegt an der erhöhten Menge von Wassermolekülen im Gas, welche die Elektronen ausbremsen. Für den kHz-Betrieb wurde das gleiche Phänomen beobachtet: Mit steigendem $c_{\text{H}_2\text{O,Jet}}$ stieg auch die Spannung an, die nötig war, um eine bestimmte Leistung einzukoppeln.

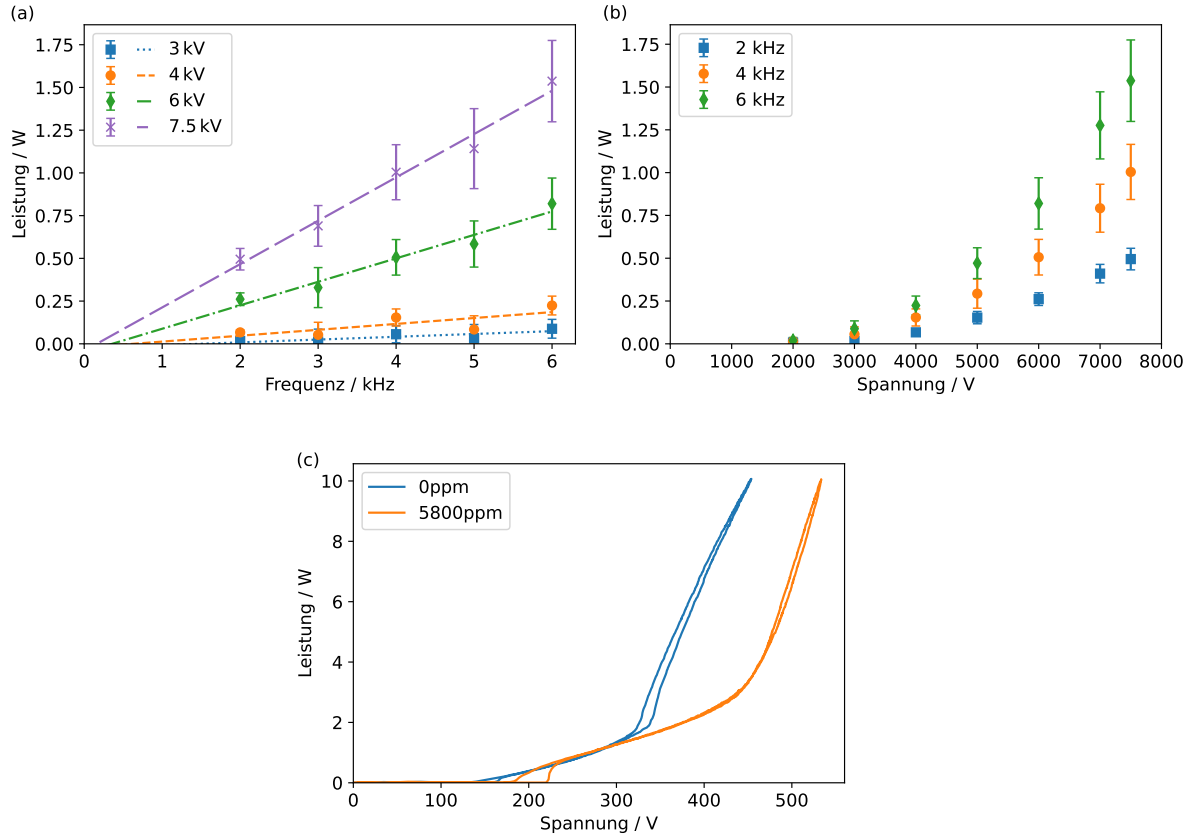


Abbildung 10: Eingekoppelte Leistung als Funktion der angelegten Spannung und Frequenz für kHz- und RF-Betrieb bei einem Gasfluss von 2 slm. (a) Einfluss der Spannung im kHz-Betrieb auf die Leistung, (b) Einfluss der Anregungsfrequenz im kHz-Betrieb auf die Leistung. Für (a) und (b) gelten jeweils $c_{\text{H}_2\text{O,Jet}} = 0$ ppm. Da die Unsicherheiten der Spannungswerte bei $\Delta U \leq 2.2\%$ lagen, wurden sie der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. (c) zeigt den Einfluss der Spannung auf die Leistung im RF-Betrieb für 0 ppm und 5800 ppm. Bei dieser Messung wurden 0.5 slm des Gasflusses durch den ungekühlten Bubbler geleitet.

4.2 Plasmavolumen

Um den Jet für den kHz-Betrieb umzubauen, wurde statt der schmalen Kapillare (Breite = 1 mm) eine breitere Kapillare (4.5 mm) eingesetzt, da sie als Dielektrikum für eine höhere Betriebsspannung ohne Bogenentladungen sorgen kann. Zur einfacheren Justage wurde zudem eine breite geerdete Elektrode (4 mm) installiert. Um die Folgen dieser Asymmetrie in Kombination mit den niedrigeren Anregungsfrequenzen und der breiten Elektrode zu untersuchen, wurden Aufnahmen der Entladung gemacht (siehe Abb. 11). Die Blickrichtung lag dabei entgegen der Richtung des Gasflusses.

Bei den Entladungen im kHz-Betrieb wird deutlich, dass die Erhöhung der Anregungsfrequenz und Spannung (und somit auch der eingekoppelten Leistung) eine Erhöhung der Entladungsbreite zur Folge hat (siehe Abb. 11 (a),(b)). Alle hier diskutierten Werte

Tabelle 3: Übersicht der Entladungsparameter und Breiten

Grafik	U_{pp} / V	f / kHz	P / W	b / mm	p / %
(a)	2000	2	0.01	1.49	33.1
(b)	8000	6	1.92	2.65	58.9
(c)	620	RF	0.5	1.73	38.4
(d)	780	RF	1	1.82	40.4

sind in Tab. 3 zu finden.

Für den kHz-Betrieb wächst die Entladungsbreite von $b_a = 1.49$ mm bei einer Leistung 0.01 W auf $b_b = 2.65$ mm bei einer Leistung von 1.92 W. Die RF-Entladungsbreite verändert sich allerdings nicht nennenswert (siehe Abb. 11 (c),(d)), hier steigt die Breite nur von $b_c = 1.73$ mm (0.5 W) auf $b_d = 1.82$ mm (1 W). Für noch höhere Leistungen (in diesem Fall 6 W) verringert sich die Entladungsbreite sogar wieder (siehe Abb. 17 (e)). Dies ist zu erklären mit dem Wechsel der Entladungsmode, die zwischen diesen Leistungen eintritt.

Der Fokus der Entladung, d.h. die maximale Emission liegt im RF-Betrieb zudem stets direkt über der gepowerten Elektrode, während die kHz-Entladung sich bei entsprechenden Leistungen auch deutlich außerhalb der Grenzen der gepowerten Elektrode befindet. Eine Erklärung hierfür ist die Tatsache, dass durch die deutlich höheren Spannungen im kHz-Betrieb auch das elektrische Feld stärker ist und somit eine breitere Entladung erlaubt.

Unabhängig von der Betriebsart wird anhand der maximalen gemessenen Entladungsbreite von $b_{max} = 2.65$ mm klar, dass die breite Kapillare als reiner Gasleiter überdimensioniert ist ($b_{Kap} = 4.5$ mm). Unter der Annahme, dass das Plasma auf der gesamten Dicke der Kapillare (1 mm) und entlang der gesamten Elektrodenlänge (40 mm) brennt, ist der Anteil p des Entladungsvolumens V_{Ent} zum Kapillarenvolumen V_{Kap} nur von der Entladungsbreite b_{Ent} abhängig:

$$p = \frac{V_{Ent}}{V_{Kap}} = \frac{b_{Ent}}{b_{Kap}}. \quad (18)$$

Zwar erfüllt die breite Kapillare ihren Zweck als Dielektrikum, allerdings kommt mindestens 41% des Gasflusses im Jet nicht mit der Entladung in Kontakt. So finden im Behandlungszeitraum weniger chemische Prozesse statt, was sich negativ auf die Energieeffizienz auswirkt. Daher könnte die Nutzung einer schmalen Kapillare in Kombination mit anderen Dielektrikumsoptionen lohnenswert sein.

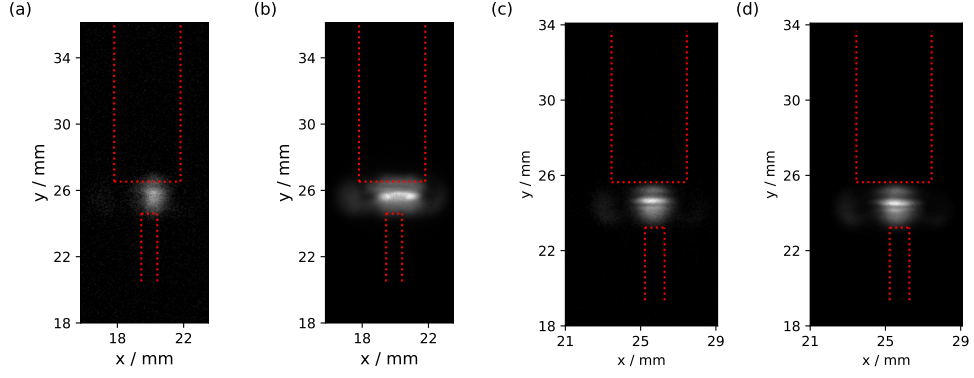


Abbildung 11: Aufnahmen der Entladungen mit 0 ppm für:

(a) 0.01 W, 2 kHz, (b) 1.92 W, 6 kHz, (c) 0.5 W, RF, (d) 1 W, RF

4.3 Temperatur

Da viele Ratenkonstanten k der chemischen Reaktionen eine Temperaturabhängigkeit besitzen, ist die Gastemperatur T_g im Jet ein guter Anhaltspunkt für die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Plasmachemie zwischen den beiden Betriebsarten. Zu diesem Zwecke wurde für verschiedene Betriebsparameter T_g am Ende der Kapillare gemessen. Für die Produktion und den Verbrauch von H_2O_2 gelten folgende Temperaturabhängigkeiten [33]:

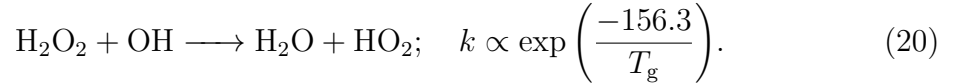
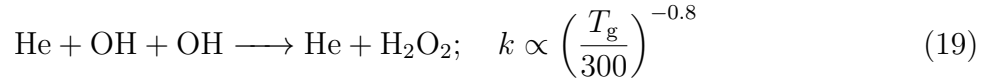


Abb. 12 zeigt die gemessene Abhängigkeit der Gastemperatur am Ende der Kapillare als Funktion der eingekoppelten Leistung. Diese ist abhängig vom Massenfluss $\frac{\Delta m}{\Delta t}$, der Wärmekapazität c_H , dem Anteil der in Wärme umgewandelten Plasmaleistung p_H und der Temperaturerhöhung ΔT [30]:

$$P = p_H \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot c_H \cdot \Delta T. \quad (21)$$

Die gemessene positive, lineare Tendenz entspricht somit der Erwartung. Das Gas ist im RF-Betrieb generell wärmer als im kHz-Betrieb, dies wird mit steigender Leistung immer deutlicher. Allerdings ist in diesem untersuchten Bereich bis ca. 1.5 W keine nennenswerte Temperaturdifferenz feststellbar. So ergibt sich beispielsweise bei einer Leistung $P = 1$ W zwischen den Anregungen mit 6 kHz und RF ein Unterschied von nur 3 °C. Da die Gastemperatur linear mit dem Abstand zur Entladung abnimmt [30], sollten die Werte für T_g sich auch im Plasma nicht zu sehr unterscheiden. Daher sind tendenziell keine temperaturbedingten Unterschiede in den chemischen Prozessen

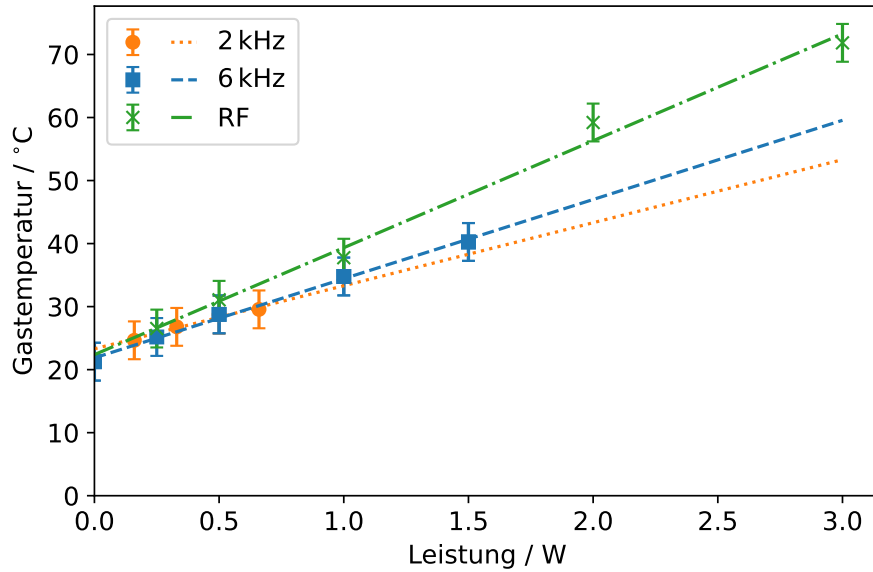


Abbildung 12: Temperatur des Effluents in Abhängigkeit der eingekoppelten Leistung mit linearen Fits.

zu erwarten. Die Werte für den RF-Betrieb sind vergleichbar mit den Ergebnissen von Kai [30].

4.4 OES

Neben der Gastemperatur ist auch die Energie der Elektronen relevant für die Plasma-chemie. Um Rückschlüsse auf die Verteilung dieser Energien zu ziehen, bietet sich OES als Verfahren an. Über die bekannten Anregungsenergien der Spezies (siehe Tab. 1) und die Verhältnisse der Emissionsintensitäten lassen sich dann Aussagen über die Energieverteilung treffen. Die Messungen zur optischen Emission der Entladung wurden für verschiedene Leistungen, Anregungsfrequenzen und Wasserbeimischungen durchgeführt. Dargestellt sind die auf den Maximalwert und auf einen Zeitraum von 1 ms normierten Intensitäten in Abhängigkeit zu den Wellenlängen der Emissionen.

Die Emission für He (706 nm, $E_{\text{He}} = 20.94 \text{ eV}$) hat im kHz-Betrieb stets die höchste Intensität (siehe Abb. 13 (a),(b)), im RF-Betrieb ist allerdings OH bei 308 nm ($E_{\text{OH}} = 4.05 \text{ eV}$) dominant (Abb. 13(c),(d)). Außerdem ist die N_2^+ -Bande ($E_{\text{N}_2^+} = 18.75 \text{ eV}$) im kHz-Betrieb stets stärker als im RF-Betrieb. Da He und N_2^+ die höchsten hier betrachteten Anregungsenergien haben, ist dies ein Indiz dafür, dass die Elektronenenergieverteilung im kHz-Betrieb zu höheren Energien als im RF-Betrieb verschoben ist. Dafür spricht vor allem die Intensität der N_2^- - und N_2^+ -Emissionen, da N_2 nicht im Gasfluss vorkommt, sondern nur in Form von Verunreinigungen präsent ist. Es bleibt hierfür also nur die Elektronenenergie als Ursache, da weder N_2 noch N_2^+ im Plasma gebildet werden können. Dazu passt, neben der Dominanz der OH-Emission,

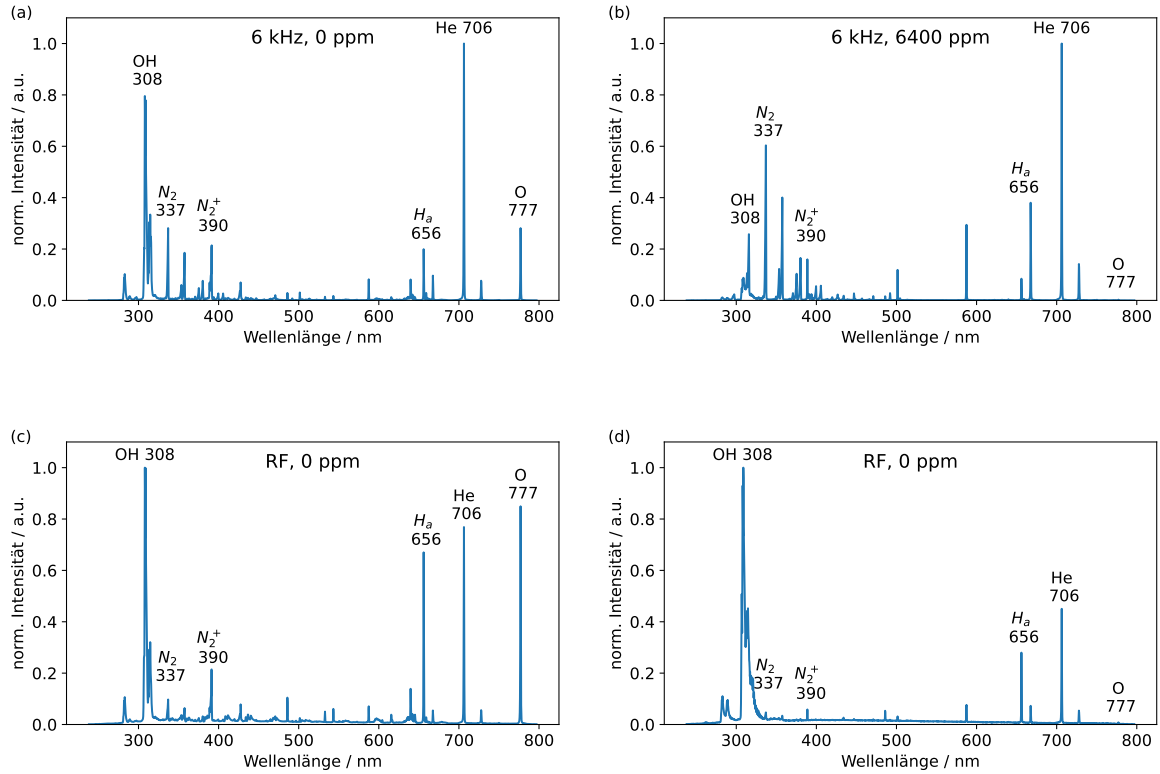


Abbildung 13: Beispielhafte Spektren bei $P = 1$ W. Aufgetragen sind die auf das Maximum und auf 1 ms normierten Linienintensitäten.

(a) 6 kHz, 0 ppm; (b) 6 kHz, 6400 ppm; (c) RF, 0 ppm; (d) RF, 6400 ppm

auch die Tatsache, dass die H_{α} - und O-Emissionen ($E_{H_{\alpha}} = 12.09$ eV, $E_O = 9.15$ eV) im RF-Betrieb ohne Wasserbeimischung stärker ausgebildet sind als im kHz-Betrieb. Die Existenz der OH-, H_{α} - und O-Emissionen bei 0 ppm ist ebenfalls auf Verunreinigungen zurückzuführen.

Die Erhöhung von $c_{H_2O, \text{Jet}}$ hat für alle Betriebsarten die starke Reduzierung der O-Emission durch sogenanntes “Quenching” zur Folge, dies wurde unter anderem auch in der Arbeit von Boeddinghaus [34] gezeigt. Auch die Anregungen der Spezies wird zu niedrigeren Anregungsenergien verlagert: Im kHz-Betrieb zeigt N_2 -Linie die zweitstärkste Emission, im RF-Betrieb wird die He-Emission deutlich schwächer. Diese Verminderung der Elektronenenergien ist, wie in Kapitel 4.1, durch zusätzliche Stöße zwischen Elektronen und Wassermolekülen zu erklären.

Dass die Elektronenenergien im kHz-Betrieb höher zu sein scheinen als im RF-Betrieb entspricht der Erwartung. Da die Betriebsspannung für kHz deutlich höher ist als für RF, ist auch das elektrische Feld und somit die Beschleunigungsspannung der Elektronen höher als im RF-Betrieb. Dieser Unterschied könnte sich auf die H_2O_2 -Produktion auswirken.

4.5 H₂O₂-Produktion und Energieeffizienz

Um die Fragen nach der H₂O₂-Produktion und deren Energieeffizienz η zu beantworten, wurden Flüssigkeiten in verschiedenen Plasmabetriebsarten behandelt. η wurde hierbei aus $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$, der molaren Masse $M_{\text{H}_2\text{O}_2}$, dem Flüssigkeitsvolumen V_{Fl} , der mittleren eingekoppelten Leistung P und der Behandlungsdauer t berechnet:

$$\eta = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V_{\text{Fl}}}{P \cdot t}. \quad (22)$$

Die H₂O₂-Produktion wurde auf die Einflüsse der Wasserbeimischung im Jet, der eingekoppelten Leistung sowie der Anregungsfrequenz untersucht.

Obwohl die bestimmte Unsicherheit der Konzentrationen und damit auch der Energieeffizienz η relativ groß ausfällt, sollten die auftretenden Tendenzen dennoch eine gewisse Aussagekraft besitzen.

Feuchtigkeitsvariation In Abb. 14 sind $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ und η als Funktionen von $c_{\text{H}_2\text{O,Jet}}$ dargestellt. Der maximale erreichte Wert für $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ liegt bei (0.35 ± 0.07) mM bei $c_{\text{H}_2\text{O,Jet}} = 6400$ ppm und $P = 1$ W im RF-Betrieb. Im kHz-Betrieb ($f = 6$ kHz) werden bei den gleichen Betriebsparametern nur maximal $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = (0.20 \pm 0.07)$ mM erreicht. In Kapitel 2.2 wurde erklärt, dass $c_{\text{H}_2\text{O,Jet}}$ ein relevanter Faktor für die Produktion von H₂O₂ im Jet ist. Dies bestätigt sich bei der Betrachtung des Einflusses von $c_{\text{H}_2\text{O,Jet}}$ auf die gemessene Konzentration von H₂O₂ (siehe Abb. 14(a)). So steigt die Konzentration mit erhöhter Wasserbeimischung an, flacht allerdings zunehmend ab. Dies könnte dafür sprechen, dass die höhere Wassermenge im Jet zwar die Produktion von H₂O₂ erst ermöglicht, die Elektronenenergien aber, wie bereits in Kapitel 4.4 erwähnt, auch dämpfen kann. Die Werte für $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ liegen auch bei $c_{\text{H}_2\text{O,Jet}} = 0$ über Null, dies deutet erneut auf Verunreinigungen im Gas hin. Für alle Messungen, die nicht bei $f = \text{RF}$ und $P = 1$ W durchgeführt wurden, erreichen die gemessenen Konzentrationen ab $c_{\text{H}_2\text{O,Jet}} = 3200$ ppm sogar eine Sättigung. Sowohl die beschriebenen Tendenzen, als auch die erreichten Konzentrationswerte für den RF-Betrieb sind mit den Ergebnissen von Schüttler et al. [8] vereinbar.

Der generelle Einfluss der Wasserbeimischung auf η entspricht der zuvor beschriebenen Tendenz für die H₂O₂-Konzentration (siehe Abb. 14(b)). Der höchste Wert für η liegt bei $(142.67 \pm 31.20) \mu\text{g kWh}^{-1}$ im RF-Betrieb. Im kHz-Betrieb liegt η bei maximal $(84.4 \pm 38.9) \mu\text{g kWh}^{-1}$. Im Gegensatz zu vorher sind allerdings die RF-Werte, unabhängig von der Leistung, für hohe Wasserbeimischungen höher als die kHz-Werte.

Die Feuchtigkeitsvariation deutet darauf hin, dass die H₂O₂-Produktion im kHz-Betrieb weniger energieeffizient ist als im RF-Betrieb. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass aufgrund des kontinuierlichen Betriebs für RF und des gepulsten Betriebs für kHz

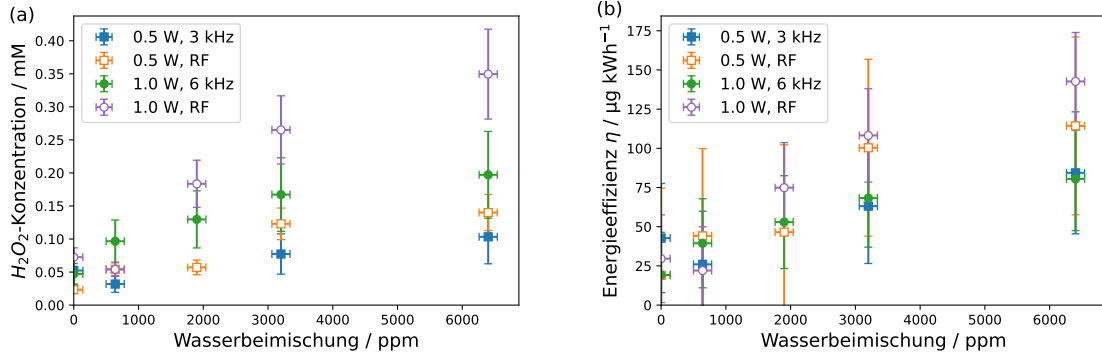


Abbildung 14: (a) Gemessene H_2O_2 -Konzentration nach Beendigung der Flüssigkeitsbehandlung; (b) Berechnete Energieeffizienz der H_2O_2 -Produktion; beides in Abhängigkeit der Wasserbeimischung im Jet

noch ein potentiell nicht zu vernachlässigender Unterschied zwischen den Betriebsarten besteht. Auf diesen Aspekt wird bei der Leistungsvariation eingegangen.

Frequenzvariation Für die Betrachtung des Einflusses der Anregungsfrequenz im kHz-Betrieb wurden Flüssigkeitsbehandlungen bei verschiedenen Frequenzen und eingekoppelten Leistungen durchgeführt, $c_{H_2O_2, Jet}$ blieb dabei konstant bei 6400 ppm.

In Abb. 15 (a) ist $c_{H_2O_2}$ in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz dargestellt. Es wird deutlich, dass $c_{H_2O_2}$ trotz erhöhter Frequenz in beiden Fällen konstant bleibt, zumindest im kHz-Betrieb hat die Frequenz im untersuchten Frequenzbereich somit scheinbar keinen Einfluss auf die Produktion von H_2O_2 . Die Werte für $P = 1$ W liegen in den meisten Punkten ca. um einen Faktor 2 höher als die Werte für $P = 0.5$ W. Dies legt einen linearen Einfluss der eingekoppelten Leistung nahe, hierauf wird nachfolgend weiter eingegangen.

Die untersuchten kHz-Betriebsarten weisen für η ungeachtet der eingekoppelten Leistung konstant Werte von ca. $85 \mu g kWh^{-1}$ (siehe Abb. 15 (b)). Dies zeigt, dass die Anregungsfrequenz keinen direkten Einfluss auf η hat. Beide dieser Erkenntnisse sind so zu erwarten, da die Frequenz keinen mathematischen Einfluss auf η hat (siehe Gl. 22) und der zuvor beschriebene Faktor 2 in $c_{H_2O_2}$ durch den Faktor 2 in P kompensiert wird.

Leistungsvariation Nachdem die Frequenzvariation einen Einfluss der eingekoppelten Leistung auf die H_2O_2 -Produktion nahegelegt hat, galt es, diesen zu untersuchen. Für die Leistungsvariation wurden Flüssigkeitsbehandlungen bei $c_{H_2O_2, Jet} = 6400$ ppm und mit Anregungsfrequenzen von 3 kHz, 6 kHz und RF durchgeführt. Bei letzterem wurde zudem unterschieden zwischen einer kontinuierlichen RF-Entladung und einer gepulsten RF-Entladung. Somit konnte der zuvor genannte Aspekt des Unterschieds zwischen kontinuierlichem und gepulstem Betrieb untersucht werden.

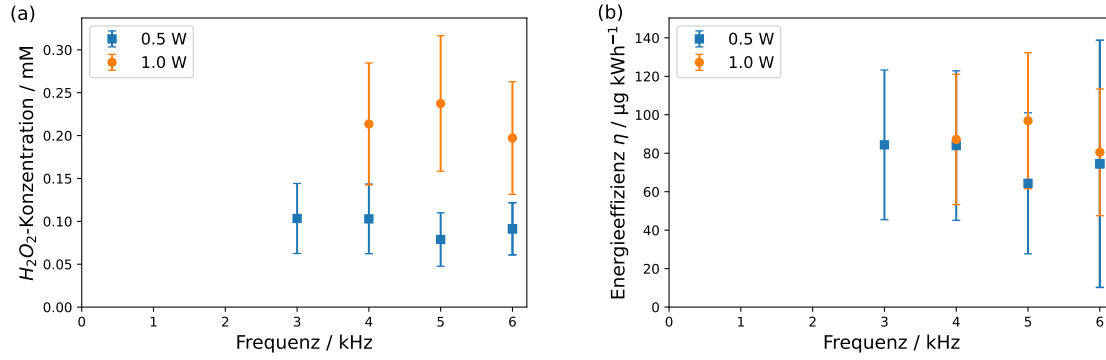


Abbildung 15: (a) Gemessene H_2O_2 -Konzentration nach Beendigung der Flüssigkeitsbehandlung; (b) Berechnete Energieeffizienz der H_2O_2 -Produktion; beides in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz

Abb. 16(a) zeigt die gemessenen Werte für $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ als Funktion von P . Mit Ausnahme der Behandlungen mit einer Anregungsfrequenz von 3 kHz ist für alle Messwerte ein proportionaler Einfluss der Leistung auf die H_2O_2 -Produktion deutlich. Für den kontinuierlichen RF-Betrieb steigt $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ von $c_{\text{RF}} = (0.14 \pm 0.07) \text{ mM}$ bei $P = 0.5 \text{ W}$ auf $c_{\text{RF}} = (0.70 \pm 0.13) \text{ mM}$ bei $P = 1.5 \text{ W}$. Hierbei ähneln sich die Konzentrationsverläufe für die gepulsten und kontinuierlichen RF-Entladungen. Dieses Phänomen deckt sich mit den Ergebnissen von Schüttler et al. [8]. Im kHz-Betrieb erreicht $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ nur einen Maximalwert von $(0.39 \pm 0.07) \text{ mM}$ für $P = 1.5 \text{ W}$ und fällt für $P = 0.5 \text{ W}$ auf $(0.09 \pm 0.03) \text{ mM}$. Somit ist $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$, abhängig von der eingekoppelten Leistung, für 6 kHz stets um einen Faktor 1.5-2 niedriger als für den RF-Betrieb.

Diese Tendenz ändert sich auch nicht für η . Beispielsweise liegen η_{kHz} bei $(105.3 \pm 24.5) \mu\text{g kWh}^{-1}$ und η_{RF} bei $(189.1 \pm 26.5) \mu\text{g kWh}^{-1}$. Es wird somit der gleiche Faktor wie zuvor deutlich. Das ist zu erwarten, da sich keiner der Faktoren in Gl. 4.1 verändert. Die gepulsten und kontinuierlichen RF-Betriebe weisen erneut keine deutlichen Unterschiede auf.

Auch die Leistungsvariation inklusive des gepulsten RF-Betriebs zeigt somit, dass der RF-Betrieb mehr H_2O_2 erzeugt und dabei energieeffizienter bleibt.

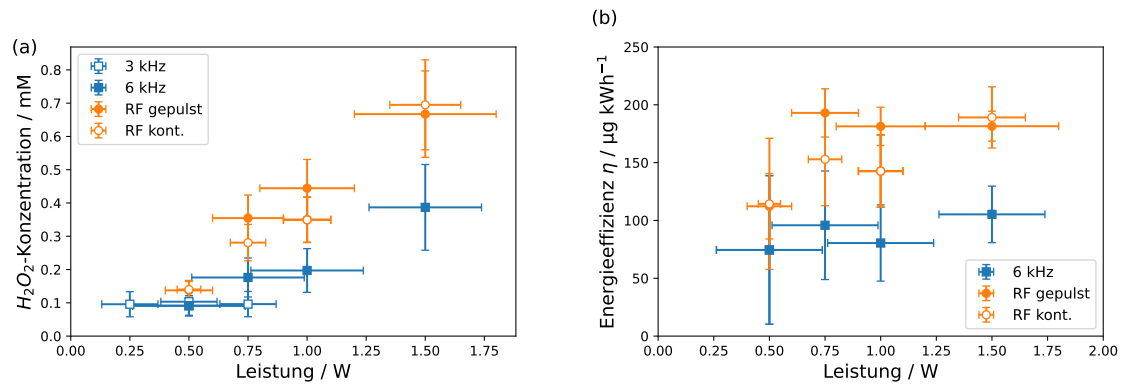


Abbildung 16: (a) Gemessene H_2O_2 -Konzentration nach Beendigung der Flüssigkeitsbehandlung; (b) Berechnete Energieeffizienz der H_2O_2 -Produktion; beides in Abhängigkeit der eingekoppelten Leistung. Für den gepulsten Betrieb ist die mittlere Leistung dargestellt.

5 Fazit und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Die erste Forschungsfrage war, ob es möglich ist, den etablierten RF-Kapillarenjet so umzurüsten, dass er zuverlässig und konstant mit Anregungsfrequenzen im kHz-Bereich betrieben werden kann. Um diese Frage zu beantworten, musste vor allem die Grenze für die Betriebsspannung (drastisch) erhöht werden. Durch Verwendung einer breiten Kapillare, die durch ihre Ausmaße zeitgleich als effektives Dielektrikum dienen konnte, sowie mehrere kleinschrittige Veränderungen der Elektrodenkonfiguration konnten am Ende Leistungen von bis zu $P = 2\text{ W}$ eingekoppelt werden, ohne die RF-Funktionalität einzuschränken. Damit wurden die Leistungsbereiche des RF-Jets zwar nicht erreicht, es erlaubte aber schließlich dennoch die Durchführung von Flüssigkeitsbehandlungen und den Vergleich der Entladungseigenschaften gegenüber dem weitgehend untersuchten RF-Betrieb.

Die hauptsächlich untersuchten Plasmaeigenschaften waren der Einfluss der Spannung und Frequenz auf die eingekoppelte Leistung, das Entladungsvolumen in der Kapillare, die Temperatur des Gases nach Verlassen des Jets sowie die Verteilung der Elektronenenergie im Plasma.

Für den Einfluss der Anregungsfrequenz auf die eingekoppelte Leistung konnte der erwartete lineare Zusammenhang eindeutig für sämtliche Betriebsparameter gezeigt werden, sowohl für den kHz-, als auch für den RF-Betrieb. Die Spannung wies hingegen einen nichtlinearen Einfluss auf, der sich zwar mit anderen Arbeiten deckt, allerdings auf eine potentiell schlechte Leistungseinkopplung im aktuellen Setup hinweisen könnte. Die Untersuchung des Plasmavolumens ergab, dass die Entladung im kHz-Betrieb für höhere Leistungen das RF-Entladungsvolumen übersteigen kann. Der Grund hierfür liegt bei der erhöhten Betriebsspannung und dem somit stärkeren elektrischen Feld, welches die Verbreiterung der Entladung ermöglicht. Gleichzeitig ergab die Analyse, dass mindestens 41% des Gasflusses nie in Kontakt mit der Entladung kommt. Dies bietet offensichtlich Raum zur Verbesserung.

Die Messung der Gastemperatur zeigte, dass im untersuchten Leistungsbereich zwischen den Betriebsarten keine Temperaturdifferenzen auftreten, die die Plasmachemie signifikant verändern sollten. Sie lagen im Bereich von nur wenigen Grad Celsius.

Die optische Emissionsspektroskopie lieferte deutliche Anzeichen dafür, dass die Energieverteilungsfunktion der Elektronen im kHz-Betrieb zu höheren Energien verschoben war als im RF-Betrieb. Dafür sprachen die Anregungsenergien der dominantesten Emissionen (OH 308, He 706, O 777, N_2^+ 390). Die Beimischung von Wasser senkte die Energien zwar, der Unterschied zwischen den Betriebsarten blieb aber bestehen.

Die Frage, ob die Produktion von H_2O_2 mit diesem Jet möglich ist, wurde durch Flüs-

sigkeitsbehandlungen bei verschiedenen Betriebsparametern untersucht. Abhängig von diesen Parametern wie der angelegten Frequenz, der eingekoppelten Leistung und der Wasserbeimischung des Gases wurden verschiedene Mengen H_2O_2 mit dem kHz-Jet produziert. Der in Abb. 1 dargestellte Frequenzumfang konnte hierbei nicht untersucht werden. Bei Frequenzen unterhalb 3 kHz war es nicht verlässlich möglich, das Plasma überhaupt zu zünden und Frequenzen über 6 kHz waren aufgrund des Risikos von Schäden am Aufbau nicht einstellbar.

Dass die H_2O_2 -Synthese im kHz-Betrieb energieeffizienter gestaltet werden könnte als im etablierten RF-Betrieb, konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Auch mit einem gepulsten RF-Jet wurden Messungen durchgeführt, um die Differenzen zwischen dem RF- und kHz-Jet zu minimieren. Schlussendlich kamen alle Untersuchungen zu dem klaren Ergebnis, dass der kHz-Jet, zumindest in seiner jetzigen Form, weder in der Menge des produzierten H_2O_2 , noch der Energieeffizienz eine Konkurrenz für den RF-Jet darstellt. In beiden Fällen überstiegen die Werte des RF-Betriebs die des kHz-Betriebs um einen Faktor von 1.5 bis 2.

5.2 Ausblick

Auch wenn das Ziel des kHz-Betriebs erreicht wurde, sind die Möglichkeiten der Weiterentwicklung dieses Setups bei Weitem nicht ausgeschöpft.

Um das Verhältnis des Entladungs- zum Kapillarenvolumen zu erhöhen und somit den Anteil des nicht-beeinflussten Gases zu reduzieren, könnte eine schmalere Kapillare verwendet werden. Um die Betriebsspannung allerdings nicht zu senken, müsste weiterhin für ein breites Dielektrikum gesorgt werden. Die Umsetzung dieses Ansatzes könnte für höhere Betriebsspannungen sorgen, wodurch sich die Entladungseigenschaften in potentiell relevantem Maße verändern könnten.

Der Schritt zu anderen Frequenzbereichen zur Anregung ist ebenfalls plausibel. Aus zeitlichen Gründen und technischen Komplikationen wurde es im Rahmen dieser Arbeit nicht ausführlich untersucht, jedoch lieferten erste Versuche des Betriebs mit kHz-Frequenzen und ns-Pulsen äußerst vielversprechende Ergebnisse.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Leuten bedanken, die mich auf dem langen Weg hierher und im Rahmen dieser Arbeit unterstützt haben:

- Jun.-Prof. Judith Golda, die mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit an Ihrem Lehrstuhl zu verfassen und die mit Ihrer Vorlesung erst mein Interesse an der Plasmaphysik weckte.
- Steffen Schüttler, der mich in den vergangenen sechs Monaten in jedem Bereich weitergebracht hat, egal ob es um inhaltliche, organisatorische, fachliche oder programmierbezogene Aspekte ging.
- Der gesamte Lehrstuhl EP2 mit seiner angenehmen Atmosphäre und der Möglichkeit, stets Fragen zu beantworten.
- Meine Familie, die über all die Jahre ununterbrochen hinter mir stand und ohne die das alles nicht möglich gewesen wäre. Ganz besonders erwähnen möchte ich meine Eltern Manuela und Stefan Eichstaedt.
- Meine Partnerin Antje Bergendahl, die mich bei jedem Schritt unterstützt hat und ohne die ich meine Nerven mehrfach verloren hätte.
- Meine Freunde, ohne die die Jahre seit dem Abitur und an dieser Universität nur halb so erträglich gewesen wären. Ganz besonderer Dank geht an Verena Uhrig.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Sheffield. „The physics of magnetic fusion reactors“. en. In: *Reviews of Modern Physics* 66.3 (Juli 1994), S. 1015–1103. DOI: 10.1103/RevModPhys.66.1015 (siehe S. 1).
- [2] R. S. Tipa und G. M. W. Kroesen. „Plasma-Stimulated Wound Healing“. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 39.11 (Nov. 2011), S. 2978–2979. DOI: 10.1109/TPS.2011.2159868 (siehe S. 1).
- [3] S. Bekeschus et al. „The plasma jet kINPen – A powerful tool for wound healing“. en. In: *Clinical Plasma Medicine* 4.1 (Juli 2016), S. 19–28. DOI: 10.1016/j.cpme.2016.01.001 (siehe S. 1).
- [4] N. Dilsiz. „Plasma surface modification of carbon fibers: a review“. en. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 14.7 (Jan. 2000), S. 975–987. DOI: 10.1163/156856100743013 (siehe S. 1).
- [5] E. Liston, L. Martinu und M. Wertheimer. „Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review“. en. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 7.10 (Jan. 1993), S. 1091–1127. DOI: 10.1163/156856193X00600 (siehe S. 1).
- [6] A. Yayci et al. „Microscale Atmospheric Pressure Plasma Jet as a Source for Plasma-Driven Biocatalysis“. en. In: *ChemCatChem* 12.23 (Dez. 2020), S. 5893–5897. DOI: 10.1002/cctc.202001225 (siehe S. 1).
- [7] A. Yayci et al. „Plasma-Driven in Situ Production of Hydrogen Peroxide for Biocatalysis“. en. In: *ChemSusChem* 13.8 (Apr. 2020), S. 2072–2079. DOI: 10.1002/cssc.201903438 (siehe S. 1).
- [8] S. Schüttler et al. „Production and transport of plasma-generated hydrogen peroxide from gas to liquid“. en. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 26.10 (2024), S. 8255–8272. DOI: 10.1039/D3CP04290A (siehe S. 1, 3, 7, 10, 28, 30).
- [9] *Proposal for the Second Funding Period of Collaborative Research Centre 1316*. ger. Ruhr-Universität Bochum, 2021 (siehe S. 1).
- [10] S. Schüttler et al. „Validation of in situ diagnostics for the detection of OH and H₂O₂ in liquids treated by a humid atmospheric pressure plasma jet“. en. In: *Plasma Processes and Polymers* (Juli 2023), e2300079. DOI: 10.1002/ppap.202300079 (siehe S. 1, 10, 11).
- [11] T. Winzer et al. „RF-driven atmospheric-pressure capillary plasma jet in a He/O₂ gas mixture: Multi-diagnostic approach to energy transport“. en. In: *Journal of Applied Physics* 132.18 (Nov. 2022), S. 183301. DOI: 10.1063/5.0110252 (siehe S. 1, 5, 6).

- [12] F. F. Chen. *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*. en. Cham: Springer International Publishing, 2016. DOI: 10.1007/978-3-319-22309-4 (siehe S. 3).
- [13] M. A. Lieberman und A. J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. en. 1. Aufl. Wiley, Apr. 2005. DOI: 10.1002/0471724254 (siehe S. 3–6, 22).
- [14] Gorbanev et al. „Applications of the COST Plasma Jet: More than a Reference Standard“. en. In: *Plasma* 2.3 (Juli 2019), S. 316–327. DOI: 10.3390/plasma2030023 (siehe S. 3).
- [15] J. Golda et al. „Dissipated electrical power and electron density in an RF atmospheric pressure helium plasma jet“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 28.9 (Sep. 2019), S. 095023. DOI: 10.1088/1361-6595/ab393d (siehe S. 3, 16).
- [16] R. Brandenburg. „Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 26.5 (März 2017), S. 053001. DOI: 10.1088/1361-6595/aa6426 (siehe S. 4, 5).
- [17] A. M. Loveless und A. L. Garner. „A universal theory for gas breakdown from microscale to the classical Paschen law“. en. In: *Physics of Plasmas* 24.11 (Nov. 2017), S. 113522. DOI: 10.1063/1.5004654 (siehe S. 4).
- [18] X. Lu, M. Laroussi und V. Puech. „On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 21.3 (Juni 2012), S. 034005. DOI: 10.1088/0963-0252/21/3/034005 (siehe S. 5).
- [19] T. Hemke et al. „Ionization by bulk heating of electrons in capacitive radio frequency atmospheric pressure microplasmas“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 22.1 (Dez. 2012), S. 015012. DOI: 10.1088/0963-0252/22/1/015012 (siehe S. 5).
- [20] L. Bischoff et al. „Experimental and computational investigations of electron dynamics in micro atmospheric pressure radio-frequency plasma jets operated in He/N₂ mixtures“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 27.12 (Dez. 2018), S. 125009. DOI: 10.1088/1361-6595/aaf35d (siehe S. 6).
- [21] Y. Gorbanev et al. „Combining experimental and modelling approaches to study the sources of reactive species induced in water by the COST RF plasma jet“. en. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 20.4 (2018), S. 2797–2808. DOI: 10.1039/C7CP07616A (siehe S. 7).

-
- [22] R. Nogueira, M. Oliveira und W. Paterlini. „Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate“. en. In: *Talanta* 66.1 (März 2005), S. 86–91. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.10.001 (siehe S. 7, 17).
 - [23] I. Oshina und J. Spigulis. „Beer–Lambert law for optical tissue diagnostics: current state of the art and the main limitations“. In: *Journal of Biomedical Optics* 26.10 (Okt. 2021), S. 100901. DOI: 10.1117/1.JBO.26.10.100901 (siehe S. 7).
 - [24] R. Riahi et al. „Cross-section and rate coefficient calculation for electron impact excitation, ionisation and dissociation of H₂ and OH molecules“. en. In: *The European Physical Journal D* 40.2 (Nov. 2006), S. 223–230. DOI: 10.1140/epjd/e2006-00159-2 (siehe S. 9).
 - [25] R. F. Boivin und E. E. Scime. „Control of nitrogen species in helicon plasmas“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 14.2 (Mai 2005), S. 283–292. DOI: 10.1088/0963-0252/14/2/009 (siehe S. 9).
 - [26] D. H. Crandall et al. „Absolute cross sections for electron-impact excitation of N 2 +“. en. In: *Physical Review A* 9.6 (Juni 1974), S. 2545–2551. DOI: 10.1103/PhysRevA.9.2545 (siehe S. 9).
 - [27] A. Kramida et al. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.11), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2024, March 26]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2023 (siehe S. 9).
 - [28] J. Golda et al. „Concepts and characteristics of the ‘COST Reference Microplasma Jet‘“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 49.8 (März 2016), S. 084003. DOI: 10.1088/0022-3727/49/8/084003 (siehe S. 10–12).
 - [29] J. Benedikt et al. „Absolute OH and O radical densities in effluent of a He/H₂O micro-scaled atmospheric pressure plasma jet“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 25.4 (Aug. 2016), S. 045013. DOI: 10.1088/0963-0252/25/4/045013 (siehe S. 11).
 - [30] M. Kai. „Diagnostics of Plasma Chemistry in Atmospheric Pressure Plasmas Operated in Humid Feed Gas“. In: *Ruhr-Universität Bochum* (2023) (siehe S. 19, 20, 25, 26).
 - [31] B. Dong et al. „Experimental study of a DBD surface discharge for the active control of subsonic airflow“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 41.15 (Aug. 2008), S. 155201. DOI: 10.1088/0022-3727/41/15/155201 (siehe S. 21).
 - [32] A. Sobota, O. Guaitella und A. Rousseau. „The influence of the geometry and electrical characteristics on the formation of the atmospheric pressure plasma jet“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 23.2 (März 2014), S. 025016. DOI: 10.1088/0963-0252/23/2/025016 (siehe S. 21).

- [33] C. A. Vasko et al. „Hydrogen Peroxide Production in an Atmospheric Pressure RF Glow Discharge: Comparison of Models and Experiments“. en. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 34.5 (Sep. 2014), S. 1081–1099. DOI: 10.1007/s11090-014-9559-8 (siehe S. 25).
- [34] L. Boeddinghaus. „Diagnostik der Anregungsdynamik in einem Atmosphären-druckplasmajet mittels phasen aufgelöster optischer Emissionsspektroskopie“. In: *Ruhr-Universität Bochum* (2023) (siehe S. 27).
- [35] R. Hardwick Jones, S. Westra und A. Sharma. „Observed relationships between extreme sub-daily precipitation, surface temperature, and relative humidity“. en. In: *Geophysical Research Letters* 37.22 (Nov. 2010), 2010GL045081. DOI: 10.1029/2010GL045081 (siehe S. 39).

A Anhang

A.1 Berechnung der Wasserkonzentration im Jet

Mit den jeweiligen Flussmengen des “trockenen” und “feuchten” He Φ_{He} und Φ_{Bubbler} und der Wasserkonzentration im Bubbler $c_{\text{H}_2\text{O},\text{Bubbler}}$ ergibt sich für $c_{\text{H}_2\text{O},\text{Jet}}$:

$$c_{\text{H}_2\text{O},\text{Jet}} = c_{\text{H}_2\text{O},\text{Bubbler}} \cdot \frac{\Phi_{\text{Bubbler}}}{\Phi_{\text{He}} + \Phi_{\text{Bubbler}}} \quad (23)$$

$c_{\text{H}_2\text{O},\text{Bubbler}}$ ist hierbei abhängig von dem Verhältnis aus Wasser- und Gesamtdruck. Ersterer lässt sich mithilfe der August-Roche-Magnus Formel [35] in Gleichung 25 beschreiben.

$$c_{\text{H}_2\text{O},\text{Bubbler}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{ges}}} \cdot 10^6 \quad (24)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 6.1094 \cdot \exp\left(\frac{17.625 \cdot T}{T + 243.04}\right) \quad \text{mit } T/^{\circ}\text{C} \quad (25)$$

Somit ergibt sich die vollständige Formel für die Berechnung von $c_{\text{H}_2\text{O},\text{Jet}}$:

$$c_{\text{H}_2\text{O},\text{Jet}} = 10^6 \cdot \frac{\Phi_{\text{Bubbler}}}{(\Phi_{\text{He}} + \Phi_{\text{Bubbler}}) \cdot p_{\text{ges}}} \cdot \exp\left(\frac{17.625 \cdot T}{T + 243.04}\right) \quad (26)$$

A.2 Auswertung Plasmavolumen

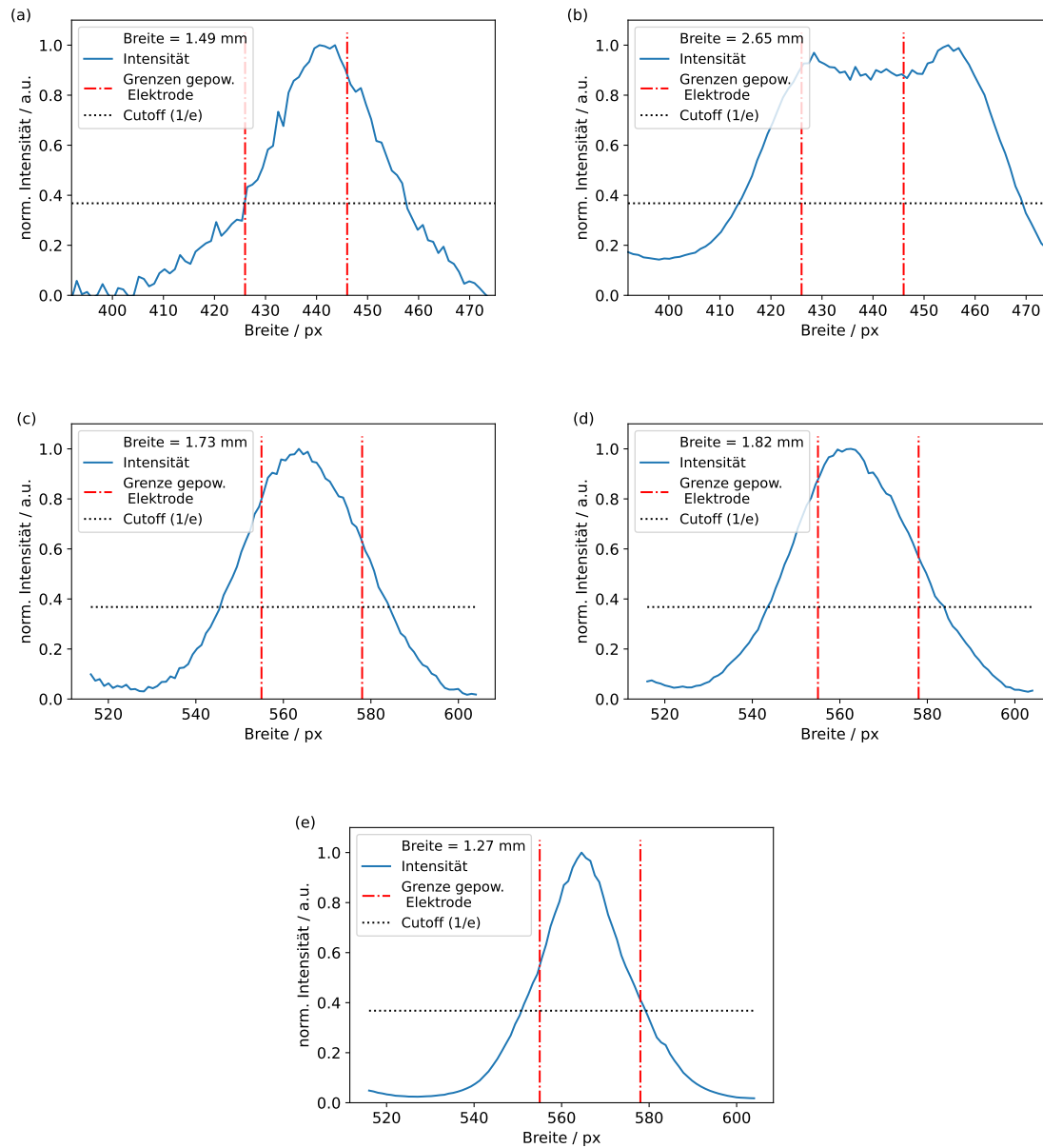


Abbildung 17: Grafiken zur Verdeutlichung der Bestimmung der Entladungsbreite. (a) 0.01 W, 2 kHz, (b) 1.92 W, 6 kHz, (c) 0.5 W, RF, (d) 1 W, RF, (e) 6 W, RF.