

Optische Diagnostik des Einflusses von Katalysatoren auf dielektrisch behinderte Entladungen

Bachelorarbeit

im

Studiengang „Bachelor of Science“

im Fach Physik

an der Fakultät für Physik und Astronomie

der Ruhr-Universität Bochum

von

Michael Roloff

aus

Wickede (Ruhr)

Bochum, 2024

Zusammenfassung

Diese Arbeit untersucht die dielektrische Barrierenentladung (DBD) in einem Helium-Gasstrom mit einer Beimischung von bis zu 1 % Kohlenstoffdioxid. Die DBD-Plasma-reaktoren bestehen aus einer geerdeten Elektrode, einem Zirkoniumoxid-Dielektrikum und einem Nickelgitter mit μm -großen Kavitäten. Das gesamte System wird mit einer Quarzglasshaube abgedichtet, durch die der Gasfluss über das Nickelgitter geleitet wird, wobei die Plasmaentladung in den Kavitäten stattfindet.

Zwei der Reaktoren sind mit Katalysatorschichten von etwa $11.8\ \mu\text{m}$ Dicke, bestehend aus Bariumtitanat (BaTiO_3) und Strontiumtitanat (SrTiO_3), auf dem Dielektrikum beschichtet und werden mit einem Referenzreaktor ohne Katalysator verglichen. Schwerpunkte der Untersuchung sind die Messung der Leistung und Kapazität der Reaktoren sowie die Analyse des Einflusses von CO_2 auf die Plasmaentladung und die Umwandlung von CO_2 . Die CO_2 -Umwandlung wird anhand der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie ermittelt. Zudem wird eine Variation der Quarzhaube untersucht, die die Flussgeschwindigkeit des Gases maßgeblich beeinflusst.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Erhöhung der CO_2 -Beimischung von 0.1 % auf 1 % sowohl die Leistung des Referenzreaktors von etwa 2 W auf 1.5 W als auch die CO_2 -Konversion zu CO von maximal rund 15.5 % auf 3.75 % verringert, während die Reaktorkapazität von 0.8 nF bis 1.2 nF nicht signifikant beeinflusst wird. Wird die Höhe der Quarzglasshaube von 4 mm auf 0.5 mm reduziert, führt dies bei gleichen Flusseinstellungen und somit bei höheren Gasgeschwindigkeiten zu gleichen Konversionsraten; bei reduzierter Gasgeschwindigkeit steigt die CO_2 -Umwandlung zu CO jedoch deutlich von 1.75 % auf etwa 15.5 %. Der Referenzreaktor wird mit den Katalysatoren-Reaktoren bei einer Höhe der Quarzglasshaube von 0.5 mm und einer CO_2 -Beimischung von 0.1 % verglichen.

Die Reaktorkapazität mit einem Katalysator erhöht sich um bis zu 0.15 nF auf etwa 1.3 nF, ohne die dissipierte Leistung von 2 W zu beeinflussen. Der SrTiO_3 -Reaktor zeigt eine geringere CO-Selektivität von 14.5 %, während der BaTiO_3 -Reaktor die niedrigste Selektivität unter 12 % aufweist. Somit konnte ein positiver Effekt der Katalysatoren auf die CO_2 -Konversion nicht festgestellt werden. Dennoch bleibt die Frage offen, ob die Katalysatoren möglicherweise andere Konversionen oder Selektivität zu verschiedenen Spezies fördern.

Abstract

This work investigates dielectric barrier discharge (DBD) in a helium gas flow with up to 1 % carbon dioxide admixture. The DBD plasma reactors consist of a grounded electrode, a zirconium oxide dielectric, and a nickel grid with cavities in the micrometer range. The entire system is sealed with a quartz glass cover through which the gas flow is directed over the nickel grid, with the plasma discharge occurring within the cavities.

Two of the reactors are coated with catalyst layers of about $11.8\ \mu\text{m}$ thickness, consisting of barium titanate (BaTiO_3) and strontium titanate (SrTiO_3), and are compared with a reference reactor without a catalyst. The focus of the investigation is on measuring the power and capacitance of the reactors, as well as analyzing the influence of CO_2 on the plasma discharge and CO_2 conversion. The CO_2 conversion is determined using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Additionally, a variation of

the quartz glass cover, which significantly affects the plasma gas flow rate, is examined.

The results show that increasing the CO_2 admixture from 0.1 % to 1 % decreases both the power of the reference reactor from about 2 W to 1.5 W and the CO_2 conversion to CO from a maximum of around 15.5 % to 3.75 %, while the reactor capacitance, ranging from 0.8 nF to 1.2 nF, is not significantly affected.

Decreasing the height of the quartz glass cover from 4 mm to 0.5 mm results in constant conversion rates at same CO_2 -flow rates (increased gas speeds); however, at decreased gas speeds, the CO_2 conversion to CO significantly increases from 1.75 % to 15.5 %. The reference reactor is compared with the catalyst reactors at a quartz glass cover height of 0.5 mm and a CO_2 admixture of 0.1 %.

The reactor capacitance with a catalyst increases by up to 0.15 nF to about 1.3 nF, without affecting the dissipated power of 2 W. The SrTiO_3 reactor shows a lower selectivity of 14.5 %, while the BaTiO_3 reactor exhibits the lowest CO selectivity at under 12 %. Thus, a positive effect of the catalysts on CO_2 conversion could not be observed. However, the question remains whether the catalysts might promote other conversions or selectivities towards different species.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Grundlagen	5
2.1	Dielektrische Barrierenentladung	5
2.1.1	Entladungscharakteristik	5
2.1.2	Memory-Effekt	6
2.2	Elektrische Diagnostik	7
2.2.1	Kapazität des Dielektrikums und die Leistung	9
2.3	Moleküle	10
2.3.1	Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid	10
2.3.2	Dissoziation von Kohlenstoffdioxid	11
2.4	Katalyse	12
2.5	Absorptionsspektroskopie	13
2.5.1	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	14
3	Aufbau und Durchführung	16
3.1	Reaktorgeometrie	16
3.2	Experimenteller Aufbau	17
3.3	Vorbereitungen	18
3.3.1	Umwandlung der gemessenen Daten	18
3.3.2	Bestimmung der Phasenverschiebungen	18
3.3.3	Bestimmung der Kapazität des Reaktors	19
3.4	Durchführungsprozess	20
3.4.1	Elektrische Diagnostik	20
3.4.2	Optische Diagnostik	20
4	Ergebnisse	22
4.1	Leistung und Kapazität	22
4.2	Umwandlung von Kohlenstoffdioxid	24
4.2.1	Variation der Kohlenstoffdioxid-Beimischung und der Leistung ohne Katalysator	26
4.2.2	Variation des Haubenabstandes zur Plasmaentladung	28
4.2.3	Einfluss der Katalysatoren auf die Konversion	29
5	Fazit	31
	Literatur	33
A	Anhang	37
A.1	Allgemeiner Einfluss von Kohlenstoffdioxid	37
A.1.1	Hochaufgelöste Kameraaufnahmen	37
A.1.2	Emissionsspektren	38
A.2	Spannung-, Ladung-, Stromsignal und Lissajous-Figur	40
A.3	Aufwärmverhalten der Reaktoren	41
A.4	Versuch zur Bestimmung des Plasmastroms	41
A.5	Laserscanmikroskopie eines Katalysators	43
	Danksagung	45

1 Einleitung

Die effiziente Umwandlung von Kohlendioxid (CO_2) ist von zentraler Bedeutung für die Entwicklung umweltfreundlicher Technologien zur Abgasreinigung und zur Bekämpfung des Klimawandels [1, 2, 3, 4]. Die dielektrische Barrierenentladung (DBD) stellt eine vielversprechende Methode zur CO_2 -Umwandlung dar [5, 6, 7, 8, 4, 9], indem sie ein nicht-thermisches Plasma erzeugt, das chemische Reaktionen bei relativ niedrigen Gastemperaturen ermöglicht. Diese Plasmaquellen bieten eine vielversprechende Alternative zu herkömmlichen katalytischen Verfahren, insbesondere aufgrund ihrer hohen Reaktionsraten und Flexibilität in der Prozessführung.

Die Kombination von Plasma und Katalysatoren kann jedoch zusätzliche Vorteile bieten. Während Plasmaentladungen effektive chemische Reaktionen initiieren können, können Katalysatoren spezifische Reaktionen weiter verbessern und die Effizienz steigern. Der synergetische Effekt zwischen Plasma und Katalysatoren könnte die CO_2 -Umwandlung erheblich optimieren, indem er sowohl die Reaktionskinetik als auch die Selektivität der Produkte beeinflusst. Diese Kombination nutzt die Stärken beider Ansätze und bietet potenziell verbesserte Ergebnisse im Vergleich zur Anwendung von Plasma oder Katalyse allein [10, 11, 12].

Die Untersuchung der Leistungs- und Kapazitätskennwerte von DBD-Reaktoren ist entscheidend für das Verständnis ihrer Effizienz und für den Vergleich mit anderen Plasmaquellen [13]. Die Leistungsbestimmung ermöglicht es, die Effizienz der Energieeinkopplung in das Plasma zu bewerten und die Reaktoren hinsichtlich ihrer Fähigkeit zu vergleichen, CO_2 umzuwandeln. Diese Leistungsdaten sind essenziell für die Optimierung der Prozessbedingungen und für die Bewertung der wirtschaftlichen Rentabilität von DBD-Technologien.

Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Kapazität des Reaktors, die Aufschluss über die Größe des effektiven Plasmastroms gibt. Die Kapazitätsmessung hilft dabei, den Stromfluss durch das Plasma zu quantifizieren, was wiederum die Energieverteilung und die Reaktionsdynamik beeinflusst [14]. Eine präzise Bestimmung der Kapazität ist daher unerlässlich, um die Leistungsfähigkeit des Reaktors genau zu charakterisieren und zu optimieren.

In der vorliegenden Arbeit werden drei verschiedene Katalysatoren, Bariumtitanat (BaTiO_3), Strontiumtitanat (SrTiO_3) und ein Referenzreaktor ohne Katalysator untersucht. Es wird der Einfluss dieser Katalysatoren auf die Effizienz der CO_2 -Umwandlung und die Reaktorleistung untersucht. Durch den Vergleich der Ergebnisse für die unterschiedlichen Katalysatoren können wertvolle Erkenntnisse über deren Wirkung auf die Plasmaentladung und die CO_2 -Konversion gewonnen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind nicht nur für die wissenschaftliche Forschung von Interesse, sondern auch für die Entwicklung und Optimierung von industriellen Abgasreinigungssystemen von großer Bedeutung [3, 15, 16, 17, 18].

Ziel der Arbeit ist es zunächst, den allgemeinen Einfluss von Variationen der Gasflussgeschwindigkeit und der CO_2 -Beimischung auf die dissipierte Leistung, die Kapazität und die CO_2 -Umwandlung zu untersuchen. Anschließend sollen die optimalen Parameter herausgearbeitet, ein umfassendes Verständnis entwickelt und diese Erkenntnisse auf die eingesetzten Katalysatoren angewendet werden, um deren Auswirkungen zu analysieren. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen einen Beitrag zur Weiterentwicklung des Reaktorkonzeptes und deren Anwendung in der Umwelttechnologie leisten.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die erforderlichen physikalischen Grundlagen für das Verständnis von Plasmen und dielektrischen Barrierenentladungen (DBD) sowie die Prinzipien der Katalyse im Hinblick auf die Dissoziation von CO_2 vermittelt. Um die dissipierte Leistung, die Kapazität der DBD-Reaktoren in der betrachteten Plasmaquelle und die CO_2 -Konversion zu messen, wird auf elektrische und optische Diagnostikmethoden zurückgegriffen. Zudem wird für die Bestimmung der CO_2 -Konversion erläutert, wie anhand von Absorptionsspektren Rückschlüsse auf die CO_2 - und CO -Konzentrationen gezogen werden können.

2.1 Dielektrische Barrierenentladung

Die in dieser Arbeit untersuchte Plasmaentladung ist eine dielektrische Barrierenentladung (Dielectric Barrier Discharge, DBD), die bei Atmosphärendruck stattfindet. Die DBD ist ein nicht-thermisches Plasma, d.h. die Elektronen besitzen eine deutlich höhere Temperatur als die Ionen und Neutralteilchen [9]. Diese Eigenschaft ermöglicht eine effektive chemische Reaktivität bei niedrigen Temperaturen, da die Elektronen durch Kollisionen Atome und Moleküle anregen und dissoziieren können [8, 19]. Nicht-thermische Plasmen wie die DBD befinden sich nicht im thermischen Gleichgewicht und finden Anwendung in verschiedenen Bereichen, darunter Oberflächenbehandlung [6], Plasmamedizin [20] und Abgasreinigung [7]. Die dielektrische Barriere, die mindestens eine der Elektroden bedeckt, verhindert einen kontinuierlichen Lichtbogen und begünstigt die Bildung vieler kleiner Entladungen, was zu einer gleichmäßigeren Verteilung des Plasmas führt. Nähere Ausführungen werden in Abschnitt 2.1.2 behandelt [5].

2.1.1 Entladungscharakteristik

Für die DBD-Plasmaentladung und dessen Entladungscharakteristik gibt es zwei Unterklassen, welche in Abb. 1 schematisch dargestellt werden. Die typische Oberflächen-

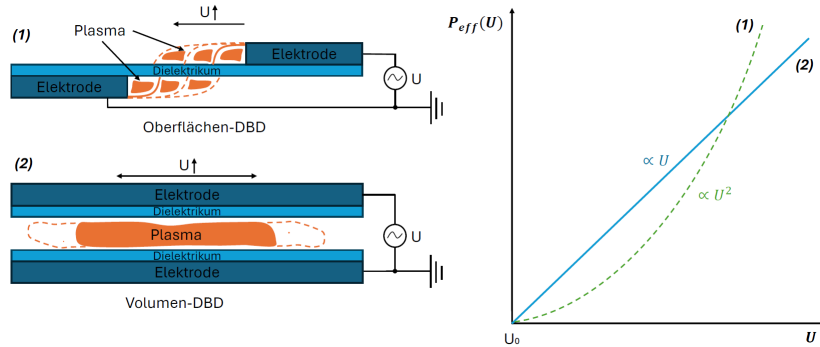


Abbildung 1: Oberflächen- und Volumen-DBD sowie die Leistung in Abhängigkeit der Spannung. Angelehnt an [4].

DBD (1) basiert auf einer Anordnung von zwei Elektroden, die durch ein Dielektrikum getrennt sind. Bei Erhöhung der Spannung zwischen den Elektroden und dem Dielektrikum zündet das Plasma und bewegt sich entlang des Dielektrikums. Diese

Entladung erfolgt schrittweise und der Leistungsverlauf ist proportional zum Quadrat der Spannung ($\propto U^2$). Bei der typischen Volumen-DBD (2) erfolgt die Plasmaentladung im Bereich zwischen den Elektroden und dem Dielektrikum [4]. Hierbei ist jede Elektrode mit einem Dielektrikum bedeckt und die Elektroden sind räumlich getrennt angeordnet. Bei steigender Spannung wird der Zwischenraum mit Plasma gefüllt und der Leistungsverlauf ist linear zur Spannung ($\propto U$). Die später verwendete Aufbaugeometrie für die Plasmaentladung führt zu einer Kombination aus beiden Entladungscharakteristiken [21].

Ein weiteres Phänomen bei DBD-Entladungen ist der sogenannte Memory-Effekt, der die nachfolgende Entladung aufgrund der in der vorherigen Entladung deponierten Ladungen beeinflusst.

2.1.2 Memory-Effekt

Durch die Trennung einer Elektrode vom Gasraum weist die DBD kapazitive Eigenschaften auf, die die Energieeinkopplung in das Plasma begrenzen und so Bogenentladungen verhindern. Während der Plasmaentladung werden Ladungen zum Dielektrikum beschleunigt und dort deponiert, wodurch ein elektrisches Gegenfeld entsteht, das die anliegende Spannung verringert.

Die Art der deponierten Ladungsträger im Dielektrikum ändern sich bei Wechselfspannungen periodisch und beeinflussen die nachfolgende Entladung. Dieser Effekt fällt unter die Bezeichnung Memory-Effekt und beeinflusst die Zündspannung, ab welcher das Plasma zündet [22]. Diese verringert sich aufgrund der deponierten Ladungsträger im Dielektrikum. Der Ladungsträgerverlauf in einer Kavität ist in Abb. 2 schematisch dargestellt.

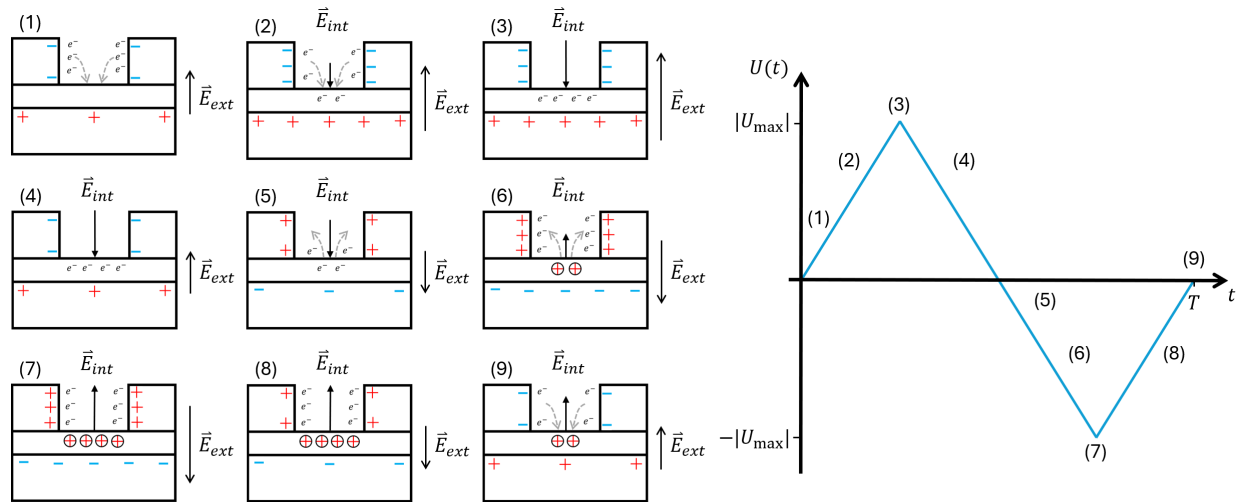


Abbildung 2: Memory-Effekt: Ladungsträgerverlauf in einer Kavität, angelehnt an [22].

Sind auf dem Dielektrikum (1) zunächst keine Ladungsträger deponiert, ist die effektive Spannung über den Gasspalt gleichwertig zu der angelegten Spannung. Erreicht die effektive Spannung die Zündspannung, wird das Plasma entzündet und Elektronen werden auf dem Dielektrikum deponiert (2).

Das äußere Feld wird mit fortlaufender Entladung stärker abgeschirmt. Das Plasma erlischt und eine erneute Zündung ist ohne eine weitere Erhöhung des angelegten Felds

nicht mehr möglich (3). Die Zündspannung erhöht sich bei gleichbleibender Polarität mit der Anzahl der im Dielektrikum deponierten Ladungsträger.

Wird nun die Polarität umgekehrt (4), ist eine Zündung wieder möglich (5). Diese wird durch das interne Feld begünstigt und findet bei einer geringeren Zündspannung statt. Das externe Feld addiert sich mit dem internen Feld gemäß dem Superpositionsprinzip. Das Dielektrikum wird entladen und positive Ladungsträger werden auf dem Dielektrikum deponiert (6). Sind genug positive Ladungsträger auf dem Dielektrikum deponiert, erlischt das Plasma wieder (7). Bei erneuter Polaritätsumkehr (8) zündet das Plasma früher als bei (2), da die Zündspannung wieder verringert ist. Wird die Spannung nicht ausgeschaltet, stellt sich ein periodischer Entladungszyklus ein, (2) bis (9) [14, 23, 24].

2.2 Elektrische Diagnostik

Da dielektrische Barriereentladungen (DBD) kapazitive Eigenschaften besitzen, lassen sie sich als Kondensatorschaltungen vereinfachen. Die DBD wird als Kombination eines Gasspalts C_{gap} und eines Dielektrikum-Kondensators C_{diel} betrachtet. Bei der Zündung des Plasmas wird der Gasspalt kurzgeschlossen, wobei filamentierte Entladungen zu einer Restkapazität führen, da Leerräume ohne Plasmaentladung im Gasspalt auftreten [13, 25]. Ein Schaltbild der DBD ist in Abb. 3 dargestellt. Hierbei

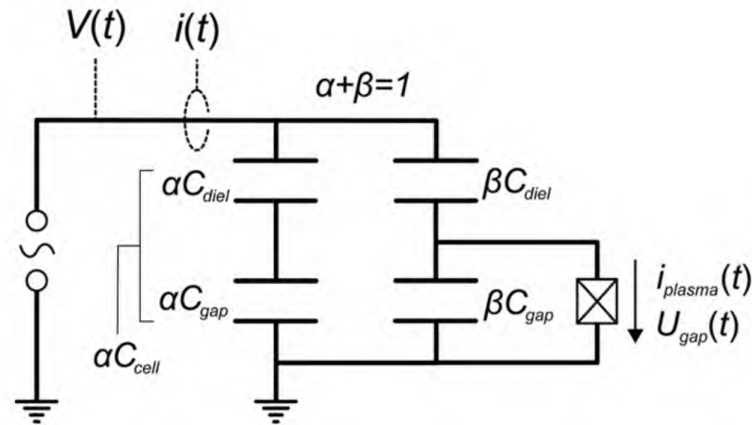


Abbildung 3: Schematisches Ersatzschaltbild der DBD Entladung.

stellt C_{gap} die Kapazität des Gasspalts, C_{diel} die Kapazität des Dielektrikum und C_{cell} die Reaktorkapazität dar. In diesem Modell werden die Parameter α und β mit $\alpha + \beta = 1$ eingeführt [13]. Dabei beschreibt α den prozentualen Anteil der Fläche, die keine Plasmaentladungen aufweist, während β den Anteil der Fläche angibt, auf der Plasmaentladungen stattfinden.

Zur elektrischen Diagnostik wird ein Kondensator als Hilfe (C_{mess}) in Reihe zur DBD geschaltet und dessen Spannung für die Ladungsbestimmung, Q_{mess} , gemessen. Füllt das Plasma den gesamten Gasspalt aus, gilt:

$$\begin{aligned} Q_{\text{mess}}(t) &= C_{\text{mess}} U_{\text{mess}}(t) \\ I_{\text{mess}}(t) &= C_{\text{mess}} \frac{dU_{\text{mess}}(t)}{dt} \end{aligned} \quad (1)$$

Durch Ladungs- und Stromerhaltung in Reihe geschalteter Kondensatoren lässt sich die Ladung am Reaktor, $Q_{\text{cell}} = C_{\text{cell}} U_{\text{cell}}$, gleich der Ladung am Messkondensator,

Q_{mess} , setzen. Für die gemessene Spannung und Ladung ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} U_{\text{mess}}(t) &= \frac{C_{\text{cell}}}{C_{\text{mess}}} U_{\text{cell}}(t) \\ Q_{\text{mess}}(t) &= C_{\text{cell}} U_{\text{cell}}(t) \end{aligned} \quad (2)$$

Der Plasmastrom lässt sich aus dem am Messkondensator gemessenen Gesamtstrom, I_{mess} , und dem Gasspaltstrom, I_{gap} , mithilfe der Kirch'hoFFschen Gesetze zu

$$I_{\text{R}}(t) = I_{\text{mess}}(t) - I_{\text{gap}}(t) \quad (3)$$

ableiten. Hierbei ergibt sich I_{gap} aus der effektiven Spannung am Gasspalt, $U_{\text{gap}} = U_{\text{cell}} - U_{\text{diel}}$, und $U_{\text{diel}} = Q_{\text{mess}}/C_{\text{diel}}$ zu

$$I_{\text{gap}}(t) = C_{\text{gap}} \frac{dU_{\text{gap}}(t)}{dt} = C_{\text{gap}} \left(\frac{dU_{\text{cell}}(t)}{dt} - \frac{1}{C_{\text{diel}}} \frac{dQ_{\text{mess}}(t)}{dt} \right). \quad (4)$$

Durch Gl. (4) und Einsetzen von $C_{\text{gap}}^{-1} = C_{\text{cell}}^{-1} - C_{\text{diel}}^{-1}$ folgt für den Plasmastrom: [26]

$$I_{\text{R}} = \frac{1}{1 - \frac{C_{\text{cell}}}{C_{\text{diel}}}} \left(I_{\text{mess}}(t) - C_{\text{cell}} \frac{dU_{\text{cell}}(t)}{dt} \right) \quad (5)$$

Wird die gemessene Ladung gegen die über der Zelle abfallende Spannung in einem Diagramm aufgetragen, so ergibt sich eine sogenannte Lissajous-Figur. Im Idealfall ist die Form ein Parallelogramm. In der Realität gleicht die Form jedoch häufig einem Tröpfchen bzw. einer Ellipse (Abb. 4) [13]. In der Lissajous-Figur sind die verschie-

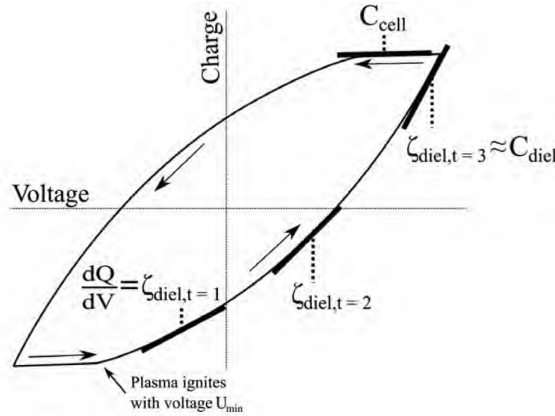


Abbildung 4: QV-Diagramm einer realen Lissajous-Figur [13]

denen Phasen der Plasmaentladung deutlich erkennbar. In den Bereichen ohne Plasmaentladung spiegelt die Steigung der Figur die Gesamtreaktor kapazität, C_{cell} , wider. Sobald Plasmaentladungen stattfinden, ist die Steigung durch die Kapazität des Dielektrikums C_{diel} geprägt, wobei $\zeta_{\text{diel}} = \alpha C_{\text{cell}} + \beta C_{\text{diel}}$ die dynamische Anpassung der Kapazität beschreibt [13]. Die Lissajous-Figur ist ein wesentliches diagnostisches Werkzeug, da sie nicht nur die verschiedenen Betriebszustände des Reaktors visualisiert, sondern auch zur Bestimmung der dissipierten Leistung im Reaktor dient.

Die Kapazität des Plasmareaktors, C_{cell} , und die des Dielektrikums, C_{diel} , beeinflussen die Effizienz des DBD-Reaktors erheblich. C_{cell} kann experimentell aus der

Steigung in der Lissajous-Figur bestimmt werden, aber aufgrund von Verformungen der Figuren ist diese Methode fehleranfällig. Eine genauere Bestimmung erfolgt durch den Vergleich des gemessenen Stroms I_{mess} mit der Ableitung der Spannung über dem Reaktor, $U_{\text{cell}} = U_{\text{DBD}}$. Der DBD-Strom, $I_{\text{DBD}} = C_{\text{cell}} \frac{dU_{\text{DBD}}(t)}{dt}$, dient in den Phasen, in denen das Plasma nicht gezündet ist, als Referenz:

$$I_{\text{mess,aus}} = I_{\text{DBD,aus}} = C_{\text{cell}} \frac{dU_{\text{DBD}}(t)}{dt} \quad (6)$$

2.2.1 Kapazität des Dielektrikums und die Leistung

Die Kapazität des Dielektrikums, C_{diel} , kann je nach experimentellem Aufbau schwierig zu ermitteln sein. Jedoch kann sie theoretisch bestimmt werden. Dabei wird angenommen, dass das Plasma das gesamte Entladungsvolumen ausfüllt, sodass $C_{\text{cell}} \sim C_{\text{diel}}$. Unter der Annahme eines Plattenkondensators ergibt sich:

$$C_{\text{diel}} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{h} \quad (7)$$

Hierbei ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ_r die relative Permittivität des Dielektrikums, A die Fläche des Plattenkondensators und h der Plattenabstand.

In [27] wird eine erweiterte Formel für C_{diel} hergeleitet:

$$C_{\text{diel}} = \epsilon_r l \frac{\frac{w}{h} + 1.393 + 0.667 \cdot \ln(\frac{w}{h} + 1.444)}{120\pi c} \quad (8)$$

Hierbei ist c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, l die Länge und w die Breite des Plattenkondensators.

Für den Vergleich verschiedener Plasmareaktoren ist die eingekoppelte Leistung ein hilfreicher Parameter. Die Leistung ist dabei ein maßgeblicher Faktor, da sie die Intensität und Effizienz für den spezifischen Einsatzbereich der Plasmaentladung direkt beeinflusst. Zudem ermöglicht die Leistungsbetrachtung eine vergleichbare Bewertung der Effizienz und Effektivität für zum Beispiel einer CO_2 -Aufspaltung verschiedener Reaktorkonzepte. Die Leistung im DBD-Reaktor entspricht der Fläche der Lissajous-Figur und wird durch Integration über eine Periode T

$$P = \int_0^T Q_{\text{mess}}(t) U_{\text{cell}}(t) dt, \quad (9)$$

oder numerisch mittels der Trapezformel:

$$P = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} (Q_i + Q_{i+1}) (U_i - U_{i+1}) \quad (10)$$

berechnet. Hierbei sind U_i und Q_i die Messwerte für Spannung und Ladung zum Zeitpunkt t_i . Auch bei Spannungen unterhalb der Zündspannung entsteht aufgrund der Phasenverschiebung zwischen Spannung, Ladung und Strom eine effektive Leistung, die in der Berechnung berücksichtigt werden muss.

2.3 Moleküle

Für die Untersuchung der dissoziativen Eigenschaften von Kohlenstoffdioxid CO_2 ist das Verständnis der Molekülstruktur entscheidend. Moleküle bestehen aus mehreren Atomen, die durch Bindungen verknüpft sind. Die aufgenommene Energie eines Moleküls verteilt sich auf die kinetische Translationsbewegung und auf die Vibrations- sowie Rotationsbewegungen der Atome.

Jedes Atom hat drei Freiheitsgrade in der Translation (Bewegung entlang der x -, y - und z -Achsen) und der Rotation (Drehung um die Hauptträgheitsachsen). Für N ungebundene Atome ergibt sich ein Gesamtfreiheitsgrad von $3N$. In Molekülen verringert sich dieser aufgrund der Bindungen. Lineare Moleküle besitzen nur zwei rotatorische Freiheitsgrade, da eine Hauptträgheitsachse parallel zur Verbindungsachse der Atome verläuft. Der vibronische Freiheitsgrad beträgt für lineare Moleküle $3N - 5$ und für nicht-lineare Moleküle $3N - 6$.

Die Energieniveaus für vibronische Zustände lassen sich durch den harmonischen Oszillator beschreiben:

$$E_{n,\text{vib}} = \hbar\omega_{n,\text{vib}} \left(n_{\text{vib}} + \frac{1}{2} \right) \quad (11)$$

Hierbei ist $\hbar$ das Planck'sche Wirkungsquantum, $\omega_n = \sqrt{k_n/M}$ mit k als Federkonstante und M die reduzierte Masse der Atome.

Die rotatorischen Energiezustände für lineare und nicht-lineare Moleküle ergeben sich aus dem Trägheitsmoment I und dem Drehimpuls $\vec{J}$, mit J als Drehimpulsquantenzahl:

$$E_{\text{lin, rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad E_{\text{nicht-lin, rot}} = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{\vec{J}_i^2}{I_i} \quad (12)$$

Die Absorption elektromagnetischer Wellen führt zur Anregung eines Elektrons auf ein höheres Molekülorbital, ähnlich wie in der Atomphysik. Die Absorptionsfrequenz entspricht der Energiedifferenz der Orbitale.

Die Anzahl der Moleküle N_i im Energieniveau E_i in einem Gasgemisch, das sich im thermischen Gleichgewicht befindet, lässt sich durch die Boltzmann-Verteilung bestimmen:

$$N_i = N_0 g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (13)$$

Hierbei ist N_0 die Molekülanzahl im Grundzustand, g_i das statistische Gewicht, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Auch die Verteilung der vibronischen und rotatorischen Energieniveaus folgt der Boltzmann-Verteilung und ist temperaturabhängig [28].

2.3.1 Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid

Diese Arbeit untersucht die Dissoziation von Kohlenstoffdioxid CO_2 zu Kohlenstoffmonoxid CO . Das CO_2 -Molekül ist linear und besteht aus einem Kohlenstoffatom (C) in der Mitte und zwei Sauerstoffatomen (O) an den Enden. Es besitzt vier Freiheitsgrade für vibronische Zustände, von denen die ersten drei Moden betrachtet werden (Abb. 5).

Die erste Mode ν_1 ist die symmetrische Streckschwingung, bei der beide O-Atome gleichzeitig entlang der Molekülachse gestreckt werden. Die Biegeschwingung ν_2 entsteht, wenn das C-Atom senkrecht zur Molekülachse schwingt; diese Mode ist entartet, da es zwei gleichwertige Schwingungsrichtungen gibt. Die asymmetrische Streck-

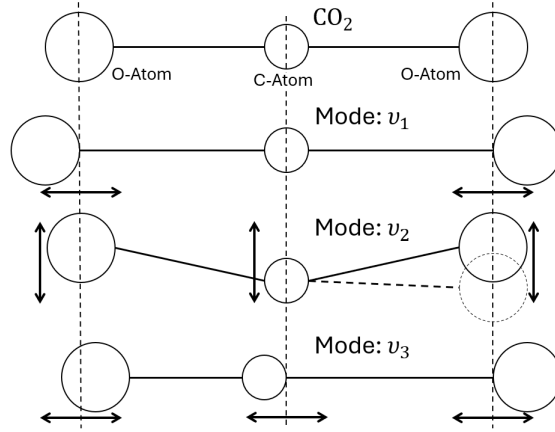


Abbildung 5: Vereinfachte Darstellung der Schwingungsmoden von Kohlenstoffdioxid.

schwingung ν_3 tritt auf, wenn die O-Atome in entgegengesetzte Richtungen schwingen, während das C-Atom in die entgegengesetzte Richtung zu einem der O-Atome schwingt [28, 29, 30].

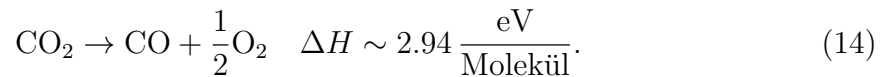
Das CO_2 -Molekül besitzt aufgrund seiner linearen Struktur normalerweise kein permanentes Dipolmoment. Während der asymmetrischen Streck- und Biegeschwingungen kann sich jedoch die Ladungsverteilung ändern, was das Molekül infrarot-aktiv macht. Die Mode ν_1 zeigt keine signifikante Änderung des Dipolmoments und ist daher nicht IR-aktiv.

Im Vergleich dazu ist CO ein zweiatomiges Molekül mit nur einem vibronischen Freiheitsgrad. Das Sauerstoffatom schwingt entlang der Molekülachse, was zu einer Änderung des Dipolmoments führt und CO ebenfalls infrarot-aktiv macht [30].

2.3.2 Dissoziation von Kohlenstoffdioxid

Die Untersuchung der chemischen Dissoziation von CO_2 spielt eine entscheidende Rolle für die Anwendung von Spektroskopie und ähnlichen Analysemethoden. Diese Techniken sind wesentlich für das Verständnis der molekularen Umwandlungsprozesse während der Plasmaentladung. Insbesondere ermöglichen sie die genaue Erfassung von Reaktionsprodukten wie CO, O und CO_2 sowie die Quantifizierung ihrer Konzentrationen. Die Kenntnis dieser Prozesse ist unerlässlich, um die Effizienz und Wirksamkeit von Plasmaverfahren zur CO_2 -Umwandlung zu optimieren.

Eine chemische Dissoziationsgleichung von CO_2 zu CO ist



Hierbei stellt ΔH die Enthalpieänderung dar. Der Gesamtprozess wird durch mehrere Parameter beschrieben: [31], [32], [33], [34]

- CO_2 Konversion x_{CO_2} : Die Konversion beschreibt den prozentual umgewandelten Anteil von CO_2 und lässt sich mit

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{c_{\text{CO}_2,\text{in}} - c_{\text{CO}_2,\text{out}}}{c_{\text{CO}_2,\text{in}}} \cdot 100 \quad (15)$$

bestimmen. Hierbei steht c für die CO_2 -Konzentration vor und während des Plasmas. Wenn in dem betrachteten System angenommen wird, dass alle CO-Moleküle aus der Umwandlung von CO_2 entstehen, lässt sich die Konversion zu

CO mit

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{c_{\text{CO}}}{c_{\text{CO}_2,\text{in}}} \cdot 100 \quad (16)$$

bestimmen.

- Konversionsrate ϵ : Die Konversionsrate beschreibt das Verhältnis der umgewandelten CO-Moleküle zur Gesamtanzahl an Molekülen mit

$$\epsilon = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2}}. \quad (17)$$

- Energieeffizienz η : Die Energieeffizienz spiegelt den Wirkungsgrad des Prozesses wider und ergibt sich mit

$$\eta = \frac{\Delta H}{SEI} \cdot \epsilon. \quad (18)$$

Hierbei ist SEI die spezielle Energieeinspeisung bzw. die Energiedichte E_d in eV/Molekül, welche durch die effektive Leistung P und den Gasfluss Φ_{CO_2} sowie dessen Umrechnungsfaktor ζ beschrieben wird zu:

$$\begin{aligned} SEI &= \zeta \frac{P(\frac{\text{J}}{\text{s}})}{\Phi_{\text{CO}_2}(\frac{\text{cm}^3}{\text{s}})} \\ \zeta &= \frac{6.24 \cdot 10^{18}(\text{eV} \cdot \text{J}^{-1}) \cdot 24500(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})}{6.022 \cdot 10^{23}(\text{Molekül} \cdot \text{mol}^{-1})} \\ \zeta &= 0.2539 \frac{\text{cm}^3}{\text{J}} \cdot \frac{\text{eV}}{\text{Molekül}} \end{aligned} \quad (19)$$

Für die Dissoziation von CO_2 werden thermische und nicht-thermische Plasmen verwendet. Die Energieeffizienz beträgt bei thermischen Plasmen maximal 43% [35]. Dort ist die Rekombination von CO und O hoch, wodurch CO_2 regeneriert wird. Nicht-thermische Plasmen hingegen reduzieren die Rekombination von CO mit O, da sie nahe der Raumtemperatur betrieben werden. Die geringere Temperatur führt zu einer niedrigeren kinetischen Energie der Moleküle und zu einer geringeren Enthalpie, wodurch nicht genug Energie für die Rekombination von CO mit O bereitgestellt werden kann.

Helium wird als Plasmagas verwendet, weil es eine hohe Ionisierungsenergie und geringe Reaktivität aufweist, was zu einer stabilen und kontrollierbaren Plasmaentladung führt. Diese Eigenschaften ermöglichen eine effiziente Plasmabildung und verhindern die Bildung unerwünschter Nebenprodukte, da Helium kaum chemische Reaktionen eingeht. Im Vergleich zu anderen Edelgasen wie Argon, das ähnliche Eigenschaften aufweist, kann Helium spezifische Vorteile in Bezug auf die Plasmazündung und -stabilität bieten [36].

2.4 Katalyse

Katalysatoren sind Substanzen, die chemische Reaktionen beschleunigen oder verlangsamen, ohne selbst dabei verbraucht zu werden. Positive Katalysatoren steigern die Reaktionsgeschwindigkeit, während negative Katalysatoren sie hemmen. Ein wesentlicher Effekt von Katalysatoren besteht in der Veränderung der Selektivität von Reaktionen, wodurch bestimmte Produkte bevorzugt entstehen und das chemische Gleichgewicht verschoben wird.

In der modernen Industrie sind Katalysatoren unverzichtbar, da sie die Effizienz von Reaktionen erheblich verbessern. Sie finden Anwendung in Bereichen wie Erdölraffination, Chemieproduktion und Lebensmittelherstellung. Besonders vielversprechend ist der Einsatz von Katalysatoren in nicht-thermischen Plasmen, da sie nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, sondern auch die Selektivität optimieren und unerwünschte Nebenreaktionen minimieren können. Dies führt zu einer effektiveren CO₂-Umwandlung und einer höheren Effizienz der gesamten Reaktion [18, 3].

Bariumtitanat (BaTiO₃) und Strontiumtitanat (SrTiO₃), nachfolgend BTO und STO bezeichnet, sind beide Perowskit-Oxide. Diese bieten eine hohe thermische und chemische Stabilität. Dies ist besonders in Plasmaumgebungen wichtig, welche oft hohe Temperaturen und reaktive Spezies beinhalten. Beide Stoffe spielen in der Forschung und Entwicklung von Katalysatoren, insbesondere in nicht-thermischen Plasmen, eine wichtige Rolle. Ihre besonderen Eigenschaften machen sie geeignet für dissoziative Anwendungen. Zum Beispiel besitzen beide eine hohe dielektrische Konstante (Permittivität) $\epsilon_{r,\text{BTO}} \geq 1000$ und $\epsilon_{r,\text{STO}} \geq 300$. Diese Eigenschaft verbessert die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld im Plasma, was zu einer effizienteren Dissoziation von Molekülen führen kann [15, 16, 17]. Die Wahl dieser Katalysatoren beruht jedoch nicht nur auf ihrer Permittivität, sondern auch auf ihrem synergetischen Potenzial, die Gesamtleistung der CO₂-Umwandlung zu optimieren [10, 11, 12].

2.5 Absorptionsspektroskopie

Für die Untersuchung von CO₂-Konversion, ist es unerlässlich, die Spezies in dem betrachteten Plasma zu klassifizieren. Dazu gibt es verschiedenste Diagnostika wie die Emissionsspektroskopie sowie die Massenspektroskopie [37, 38]. In dieser Arbeit wird die Methode der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) mittels eines thermischen Infrarot-Strahlers verwendet [39, 40, 41].

Übergänge von Energieniveaus durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung werden quantenmechanisch mit den sog. Einstein-Absorptions-Koeffizienten B_{ij} beschrieben. Wird der Übergang $i \rightarrow j$ betrachtet und ist N_j und N_i die jeweilige Anzahl der Partikel in den entsprechenden Energiezuständen, so lässt sich die Änderungsrate $\frac{dN_j}{dt}$ mit

$$\frac{dN_j}{dt} = -N_i B_{ij} \rho(\nu) \quad (20)$$

beschreiben [42]. Die Anzahl der Partikel N_i und N_j lässt sich mittels der Boltzmann-Verteilung bestimmen. Hierbei ergibt sich $\rho(\nu)$ aus dem Planck'schen Strahlungsgesetz zu

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}. \quad (21)$$

Wobei ν die Frequenz des Lichts, c die Lichtgeschwindigkeit, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur ist.

Der Absorptions-Koeffizient B_{ij} , der stimulierte Emissionskoeffizient B_{ji} sowie der Koeffizient zur spontanen Emission A_{ij} sind gegeben als

$$B_{ij} = \frac{g_i}{g_j} B_{ji} = \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} A_{ij}. \quad (22)$$

Hierbei stellt g_i und g_j das statistische Gewicht der entsprechenden Zustände dar [43].

Trifft Licht einer bestimmten Wellenlänge auf Moleküle oder Atome, wird dieses absorbiert. Die Intensität des Lichts I , welches durch ein Medium mit dem spezifischen Absorptionskoeffizienten α dringt, lässt sich mittels des Lambert-Beer-Gesetzes beschreiben zu

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}, \alpha = \alpha_{\text{mol}} c. \quad (23)$$

Hierbei ist I_0 die Anfangsintensität, x die Eindringtiefe in das Medium, c die Konzentration des Mediums und α_{mol} der molare Absorptionskoeffizient des Stoffes [41].

2.5.1 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Zur Bestimmung der CO_2 - und CO -Konzentrationen in einer Plasmaentladung bietet sich die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) an, da beide Moleküle infrarot-aktive Moden besitzen (Abschnitt 2.3.1) [44, 39, 40, 41].

Der Aufbau des FTIR basiert auf dem Michelson-Interferometer und ist in Abb. 6 schematisch dargestellt. Das Licht der IR-Quelle wird kollimiert auf einen Strahlteiler

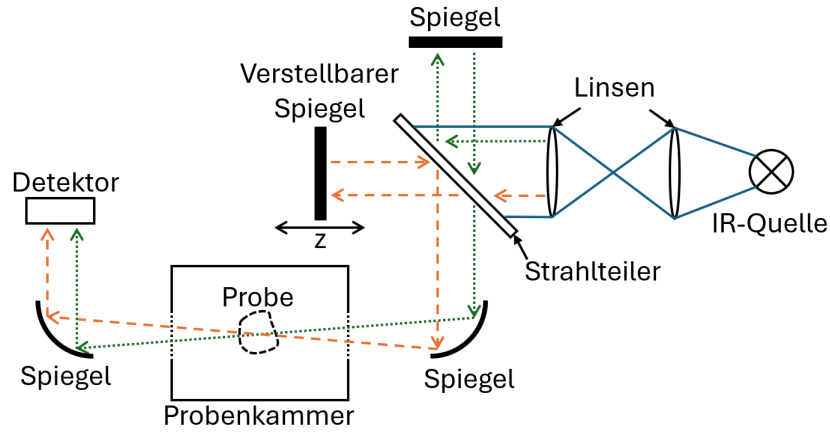


Abbildung 6: Schematischer Aufbau und Strahlengang des verwendeten FTIR.

geführt, sodass der Lichtstrahl in zwei Strahlen aufgeteilt wird. Beide Strahlen werden jeweils von einem Spiegel zurückgeworfen, wobei ein Spiegel fixiert und der andere verstellbar in z -Richtung ist. Die beiden Strahlen werden durch die Verschiebung in z zur Interferenz gebracht und mittels eines gebogenen Spiegels durch die Probenkammer geführt und fokussiert. Der Fokuspunkt befindet sich bei der Probe. Anschließend werden beide Strahlen erneut durch einen gebogenen Spiegel umgeleitet, kollimiert und von einem Detektor aufgenommen. Dabei wird ein Interferenzmuster aufgenommen. Atome und Moleküle besitzen charakteristische Absorptionsspektren, wodurch die Zusammensetzung der Probe bestimmt werden kann [45]. Ein Beispielspektrum für Mid-Infrarot (2 bis 20 μm bzw. 500 bis 5000 cm^{-1}) ist in Abb. 7 dargestellt.

Das FTIR gibt ein Absorptionsspektrum in Abhängigkeit der Spiegelposition z aus. Dieses kann zur besseren Analyse durch eine Fourier-Transformation,

$$I(\bar{\nu}) = \sum_{n=0}^{N-1} I(z) e^{-2\pi i \frac{k n}{N}}, \quad (24)$$

in ein Absorptionsspektrum in Abhängigkeit der Wellenzahl $\bar{\nu}$ umgewandelt werden. Hierbei ist N die Gesamtanzahl der Spiegelpositionen und $k \in \mathbb{Z}$ [46].

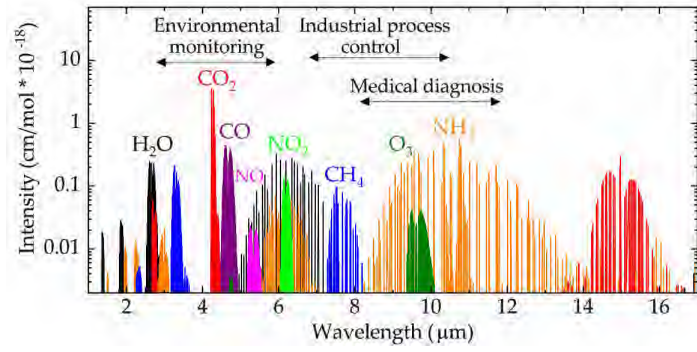


Abbildung 7: Mid-IR-Absorptionsspektren ausgewählter Moleküle mit ihren relativen Intensitäten. H₂O: Wasser; CO₂: Kohlendioxid; CO: Kohlenmonoxid; NO: Stickstoffmonoxid; NO₂: Stickstoffdioxid; CH₄: Methan; O₃: Ozon; NH₃: Ammoniak. HITRAN: [44]

Für die Bestimmung der Konzentrationen während einer Plasmaentladung aus den gemessenen FTIR-Spektren wird zuvor ein Hintergrundspektrum ohne entsprechender Beimischung des untersuchten Gases bzw. Moleküls verwendet. Die Intensität wird als I_{BG} definiert. Nach der Beimischung wird erneut ein Spektrum aufgenommen I_{sample} . Dieses wird um das Hintergrundspektrum korrigiert:

$$I_{cor} = I_{sample} - I_{BG} \quad (25)$$

Damit wird die durch die Beimischung tatsächliche Änderung der Intensität bestimmt. Aus dem Verhältnis der Intensitäten lässt sich mit dem Lambert-Beer-Gesetz (23) die Konzentration c der Beimischung bestimmen.

$$\ln\left(\frac{I(x)}{I_{cor}}\right) = (\alpha_{cor} - \alpha) \cdot x = (c_{cor} - c) \cdot \alpha_{mol}x \quad (26)$$

Es wird $c_{cor} = 0$ angenommen, da dort keine Beimischung verwendet wird. Somit ergibt sich die Konzentration des betrachteten Moleküls zu

$$c = \frac{\ln\left(\frac{I_{cor}}{I(x)}\right)}{\alpha_{mol}x}. \quad (27)$$

Es ist zu beachten, dass in der Regel $I_{cor} < I(x)$ ist, da es sich um die Absorptionsintensitäten handelt.

3 Aufbau und Durchführung

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss von verschiedenen Katalysatoren und die dissoziative Eigenschaft von CO_2 in einer Helium-DBD-Entladung untersucht.

Zunächst wird der allgemeine Einfluss verschiedener CO_2 -Beimischungen auf die charakteristische Plasmaentladung mittels der Aufnahme von Emissionsspektren sowie hochauflöster Kameraaufnahmen mit einer ICCD-Kamera untersucht. Ziel ist es, ein grundlegendes Verständnis des Verhaltens sowie der Zusammensetzung des Plasmas zu erhalten und mögliche Unterschiede zwischen den Katalysatoren zu erkennen.

Anschließend werden elektronische Messungen von Spannung, Ladung und Strom durchgeführt, um Rückschlüsse auf die effektive Leistung, den Plasmastrom sowie die Reaktorkapazität zu ziehen.

Zur Untersuchung der Dissoziation von CO_2 in der Plasmaentladung, wird die Methode der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) verwendet. Dadurch sollen genauere Rückschlüsse auf die Effektivität der Umwandlung von CO_2 unter Anwendung verschiedener Katalysatoren in den Reaktoren gezogen werden.

3.1 Reaktorgeometrie

Für dieser Arbeit wird ein DBD-Reaktor in einem Gasfluss unter Wechselspannung betrieben. Zur Erzeugung einer stabileren und homogenen Entladung, sowie einer guten Wärmeleitfähigkeit, wird häufig Helium als Trägergas verwendet.

Der verwendete Grundaufbau des Reaktors ist in Abb. 8 dargestellt [21]. Das

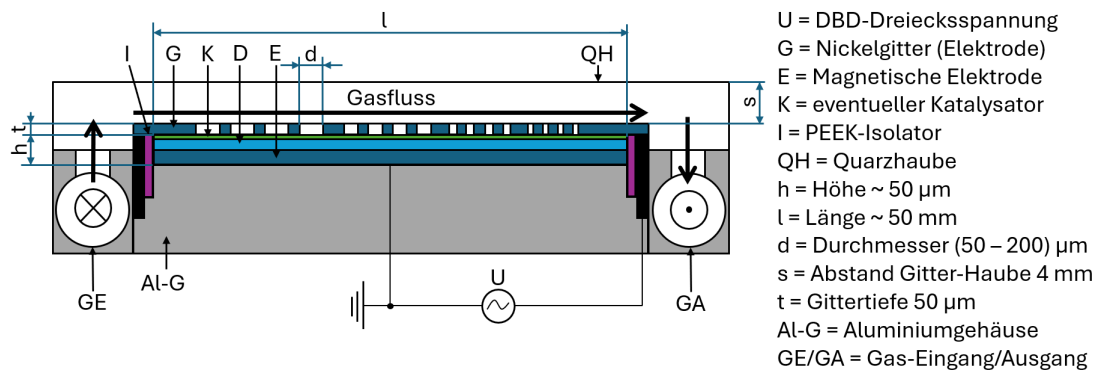


Abbildung 8: Schematische Skizze des verwendeten Plasmareaktors.

Grundgehäuse besteht aus Aluminium und ist mit zwei Gaskanälen für den Gasfluss ausgestattet. Eine magnetische Elektrode ist in das Gehäuse integriert und geerdet. Diese Elektrode ist durch den Isolator Polyetheretherketon (PEEK) vom Gehäuse abgeschirmt. Auf der magnetischen Elektrode wird das Dielektrikum Zirkoniumoxid mit $\epsilon_r = 27$ aufgebracht, das durch ein Nickelgitter ergänzt wird, welches die zweite Elektrode bildet. Die Löcher (Kavitäten) im Gitter wurden mit einem Laser geschnitten. Auf dem Gitter befinden sich Kavitäten mit einem Durchmesser von 50, 100, 150 und 200 µm, verteilt auf einer Fläche von etwa 1 cm^{-1} . Die Tiefe des Reaktors beträgt dabei etwa 2 cm (nicht in Abb. 8 abgebildet). Am Gehäuse befinden sich Pins, die

mittels Silberleitlack mit dem Gitter verbunden sind, um eine Potenzialdifferenz zwischen den Elektroden zu ermöglichen. Für den Betrieb im Gasfluss wird das Gehäuse mit einer Quarzglashaube und Silikon versiegelt. Die Plasmaentladung findet nahe der Nickelgitteroberfläche und in den Kavitäten statt [21].

Es werden drei Plasmareaktoren getestet: Einer ohne Katalysator (NoKat) und zwei mit den Katalysatoren, Strontiumtitanat (STO) und Bariumtitanat (BTO). Die Katalysatoren sind in dünnen Schichten mit $3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf die Dielektrika bis zu einer Dicke von etwa $11.8 \mu\text{m}$ aufgesprüht worden. Die Anzahl an Kavitäten ist bei allen Reaktoren gleich. Es befinden sich auf dem Gitter beispielsweise 624 Kavitäten mit dem Durchmesser von $200 \mu\text{m}$.

Die Kapazität des Dielektrikums kann mit Gleichung (7) und Gleichung (8) bestimmt und verglichen werden. Da die Katalysatoren in kleinen Schichten auf dem Dielektrikum aufgetragen sind (etwa $11.8 \mu\text{m}$), werden diese für diese Bestimmung vernachlässigt (siehe dazu auch Anhang A.5). Hierbei gilt für den verwendeten Reaktor dann $\epsilon_r = 27$, die Fläche $A = l \cdot w = 50 \cdot 15 \text{ mm}^2$ und der Plattenabstand $h = 50 \mu\text{m}$. Mit $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$ ergibt sich aus Gleichung (7) $C_{\text{diel},1} = 3.59 \text{ nF}$ und aus Gleichung (8) $C_{\text{diel},2} = 3.65 \text{ nF}$. Beide Kapazitäten liefern ähnliche Werte, sodass beide Methoden gut miteinander vereinbar sind. Es wird daher $C_{\text{diel}} = 3.65 \text{ nF}$ angenommen.

3.2 Experimenteller Aufbau

In Abb. 9 ist der schematische Gesamtaufbau für die elektrische Diagnostik und für das FTIR dargestellt.

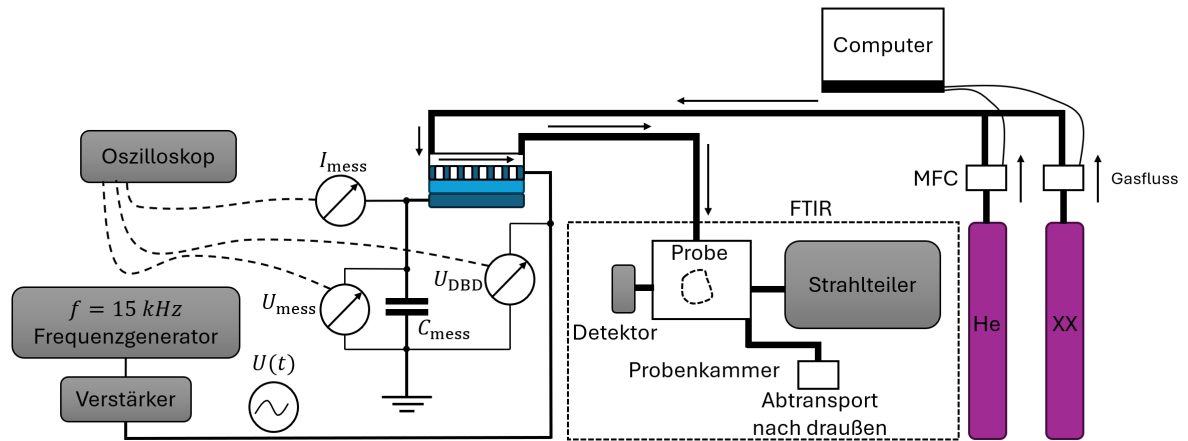


Abbildung 9: Schematischer Gesamtaufbau mit $C_{\text{mess}} = 68 \text{ nF}$.

- **Frequenzgenerator mit Verstärker:** Mit dem Funktionsgenerator (AFG3021B) und Verstärker (TReK MODEL PZD700A M/S) wird ein 15 kHz Dreieckssignal mit einer maximalen Spannungsamplitude von 700 V verwendet
- **Gasversorgung:** Versorgt den Plasmareaktor mit dem Gasfluss von Helium und weiteren Gasen wie CO_2 . Der Gasfluss wird mit Massflow-Controllern (MFC) von Analyt über einen Computer angesteuert
- **Oszilloskop:** Mit dem Oszilloskop (Teledyne Lecroy WavePro 404HD) werden die Spannungen durch zwei Hochspannungstastköpfe (Tektronix P6015A,

1:1000 Dämpfung) für die DBD Spannung U_{DBD} , (Teledyne LeCroy PP006A, 1:10 Dämpfung) für die Messkondensatorspannung U_{mess} und der Strom I_{mess} mit einer Stromzange (Tektronix P6021, 1:2 mA/mV Dämpfung) aufgenommen. Als Messkondensator wird $C_{\text{mess}} = 68 \text{ nF}$ verwendet

- **FTIR:** Der Gasausgang vom Reaktor ist mit einem Schlauch mit der Probenkammer des FTIR-Spektrometers (Bruker IFS 66/S) (Abb. 6) verbunden. Die Abgase aus der Plasmaentladung stellen die Probe dar.

3.3 Vorbereitungen

Für die gesamte elektrische Diagnostik wird das Python-GUI Programm - Plasmaarray Analyser - geschrieben, welches nachfolgende Beschreibungen und Bestimmungen automatisch durchführt. Die Auswertungsmethoden werden mit ehemaligen Messdaten sowie deren Ergebnissen überprüft und verifiziert.

3.3.1 Umwandlung der gemessenen Daten

Die aufgenommenen Spannungen U_{Reaktor} und U_{mess} sowie der Strom in Form einer Spannung U_I werden um die Dämpfungsfaktoren korrigiert. Das Oszilloskop korrigiert hierbei U_{mess} automatisch.

$$\begin{aligned} U_{\text{DBD}} &= 1000 \cdot U_{\text{Reaktor}} \\ Q_{\text{mess}} &= 68 \text{ nF} \cdot U_{\text{mess}} \\ I_{\text{mess}} &= 2 \frac{\text{mA}}{\text{mV}} \cdot U_I \end{aligned} \tag{28}$$

3.3.2 Bestimmung der Phasenverschiebungen

- **Phasenverschiebung zwischen Spannung und Ladung:** Es werden die Spannungen unterhalb der Zündspannung betrachtet, da im Idealfall die effektive Leistung ohne Plasmaentladung

$$P_{\text{eff}} = 0, \text{ für } U_{\text{Ampl}} < U_{\text{crit}} \tag{29}$$

ist. Hierbei stellt U_{crit} die Zündspannung dar. Die gefundene Phasenverschiebungen ϕ_{UQ} für die betrachteten Spannungen werden gemittelt und als gesamte Phasenverschiebung zwischen Spannung und Ladung auf Q_{mess} angewendet. Die effektive Leistung, $P_{\text{eff},UQ}$, wird anschließend mithilfe der Trapezformel (10) bestimmt.

- **Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom:** Für ϕ_{UI} kann ähnlich vorgegangen werden. Es wird jedoch eine andere Methode verwendet, damit beide Phasenverschiebungen mit der Leistung der Lissajous-Figur gekoppelt werden. Die effektive Leistung wird gemäß

$$P_{\text{eff},UI} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n U_i \cdot I_i \tag{30}$$

bestimmt. Dabei die Verschiebung des Stroms unter der Bedingung

$$P_{\text{eff},UI} = P_{\text{eff},UQ} \tag{31}$$

angewendet. Hierbei werden alle Spannungen betrachtet und der Mittelwert der resultierenden Phasenverschiebungen ϕ_{Ui} zwischen Spannung und Strom gebildet und auf alle I_{mess} angewendet.

Aus Mehrfachmessungen kann die Unsicherheit der Phasenverschiebung abgeschätzt werden. Es wird die Relation $\Delta\phi = \sqrt{\Delta^2 + (\Delta\bar{\phi})^2}$ ns angenommen. Hierbei ist $\bar{\phi}$ die Abweichung vom Mittelwert und

$$\begin{aligned}\Delta &= 50 \text{ ns, für } \phi_{UQ} \\ \Delta &= 100 \text{ ns, für } \phi_{UI}\end{aligned}\tag{32}$$

die zusätzlich abgeschätzte Unsicherheit (mehr dazu in Anhang A.2).

3.3.3 Bestimmung der Kapazität des Reaktors

Für die Bestimmung der Kapazität wird der DBD-Strom $I_{\text{DBD}} = C_{\text{cell}} \frac{dU_{\text{DBD}}}{dt}$ benötigt. Die DBD-Spannung wird dabei mithilfe des Savgol-Filters geglättet und abgeleitet. Es wird ein Polynom dritten-Grades angenommen. In Abb. 10 werden die Messkurven für Spannung, Ladung, Strom und der DBD-Strom als Beispiel normiert dargestellt. Auf-

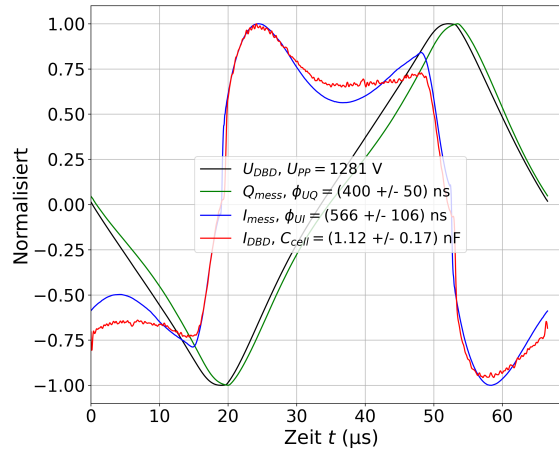


Abbildung 10: Normierte phasenverschobene Spannungs-, Ladungs-, Stromkurve sowie der DBD-Strom.

grund der Form der Stromkurven sind die Extrema an den Umkehrpunkten der dreieckigen Spannungssignale zu finden (siehe dazu auch Anhang A.2). Dadurch können die Extrema von I_{mess} und I_{DBD} übereinander gelegt werden. Der Faktor entspricht C_{cell} und wird mit

$$C_{\text{cell}} = \frac{I_{\text{mess,max}}}{I_{\text{DBD,max}}}\tag{33}$$

bestimmt. Für die Unsicherheitsabschätzung wird das Aufwärmverhalten sowie die Abhängigkeit der Kapazität gegenüber der Temperatur bei feststehender Spannung untersucht (mehr dazu im Anhang A.3). Die Unsicherheit für C_{cell} wird daraufhin auf 15 % geschätzt.

3.4 Durchführungsprozess

Für alle Messreihen wird der Aufbau Abb. 9 verwendet und Dreiecksspannungen mit einer Frequenz von 15 kHz angelegt. Die verwendeten Beimischungen der Gase sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Verwendete Flussraten Φ und Haubenabstände s zwischen Gitter und Quarzglas aller Messungen für die Reaktoren.

Reaktor	s/mm	$\Phi_{\text{He}}/\text{slm}$	$\Phi_{\text{CO}_2}/\text{sccm}$
NoKat	4	1	0
			1
			2
			5
			10
	0.5	1 und 0.125	0
			0.125
			0.25
			0.625
			1.25
BTO	0.5	0.125	0.125
STO	0.5	0.125	0.125

3.4.1 Elektrische Diagnostik

Es werden die Parameter in Tabelle 1 verwendet und die Spannung, die Ladung und der Strom bei einer Spannungsvariation am Frequenzgenerator aufgenommen. Die Spannungsvariation findet von 50 bis 700 V in 50 V - Schritten statt. Die Messdaten vom Oszilloskop werden anschließend mit dem Python Programm - Plasmaarray Analyser - ausgewertet.

3.4.2 Optische Diagnostik

Die Absorptionsspektren des FTIR werden mit dem Programm - OPUS - aufgenommen. Zunächst wird die optische Weglänge mittels einer Mikrometerschraube gemäß dem beiliegenden Datenblatt auf 80 cm eingestellt. Dies entspricht einer Länge von 17.85 mm auf der Mikrometerschraube. Es wird nachfolgend der Messvorgang für die

Tabelle 2: Eingestellte Spannungen am Frequenzgenerator bei gewählter CO_2 Beimischung.

U/V	0.125 und 1 sccm	0.25 und 2 sccm	0.625 und 5 sccm	1.25 und 10 sccm
400	x			
500	x	x	x	
600	x	x	x	x
700	x	x	x	x
800				x

FTIR-Messungen verdeutlicht.

- **Reinigung der Oberflächen:** Zunächst wird ein reiner Heliumfluss eingestellt und das Plasma für mehr als 30 min bei einer beliebigen Spannung im Betrieb genommen. Dadurch soll die Oberfläche des Reaktors von eventuellen CO, CO₂ oder H₂O Ablagerungen gereinigt werden
- **Hintergrundspektrum:** Anschließend wird die Spannung ausgeschaltet und ohne Plasma das System mit dem Heliumfluss gereinigt. Dazu wird zunächst ein erstes Hintergrundspektrum aufgenommen. Die nachfolgenden Spektren werden um dieses korrigiert. Die Reinigung gilt als abgeschlossen, wenn sich die Intensitäten stabilisieren und sich nicht weiter verändern. Dies bedeutet, dass über längere Zeiträume hinweg keine signifikanten Schwankungen in der Intensität mehr auftreten. Das letzte Spektrum wird gespeichert und als Hintergrundspektrum für alle weiteren Messungen verwendet
- **CO₂-Beimischung:** Nun wird die entsprechende CO₂-Beimischung hinzugeführt und erneut gewartet, bis sich die Absorptionsintensitäten der CO₂-Linien gesättigt haben. Der anschließende stationäre Zustand wird mit dem Programm aufgenommen und zur späteren Auswertung für die Konversion verwendet. Bei jeder Veränderung der Beimischung muss dieser Schritt neu durchgeführt werden
- **CO₂ und CO Messung:** Das Plasma wird nun bei gewählten Spannungen und Beimischungen gezündet und die Spektren aufgenommen. Dabei wird gewartet, bis die Absorptionsintensität der CO-Linie einen stabilen Wert erreicht hat. Die gewählten Spannungen bei gewählten CO₂ Beimischungen sind in Tabelle 2 dargestellt

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden zunächst die grundlegenden Untersuchungen des DBD-Reaktors ohne Katalysator unter Beimischung von CO_2 durchgeführt. Dabei liegt der Fokus auf der Analyse der dissipierten Leistung und der Reaktorkapazität, um ein umfassendes Verständnis der grundlegenden Prozesse zu gewinnen. Die gewonnenen Ergebnisse werden anschließend mit denen der STO- und BTO-Reaktoren verglichen.

Für die Bestimmung der CO_2 -Konversion wird auf die Auswertungsmethode der FTIR-Messungen eingegangen. Danach wird für den NoKat-Reaktor die CO_2 -Konversion bei erhöhter CO_2 -Beimischung untersucht und ihr Zusammenhang mit der CO-Selektivität bewertet. Diese Ergebnisse werden zudem mit Daten anderer DBD-Plasmaquellen aus der PIONEER-Datenbank verglichen.

Zudem wird der Einfluss des Haubenabstands und der Gasgeschwindigkeit auf die CO-Selektivität des NoKat-Reaktors untersucht. Abschließend werden die Konversionsergebnisse der Katalysator-Reaktoren STO und BTO unter Berücksichtigung der CO-Selektivität und der Kohlenstoffbilanz analysiert und verglichen.

4.1 Leistung und Kapazität

Mithilfe des eigenen Pythonprogramms - Plasmarray Analyser - wird die Phasenverschiebung zwischen der aufgenommenen Spannung der DBD und der Ladung sowie des Stroms bestimmt. Es wird zunächst die Leistung sowie die Reaktorkapazität des NoKat-Reaktors unter Variation der CO_2 -Beimischung ermittelt und in einem Diagramm gegen die Peak-to-Peak Spannung U_{PP} aufgetragen (Abb. 11).

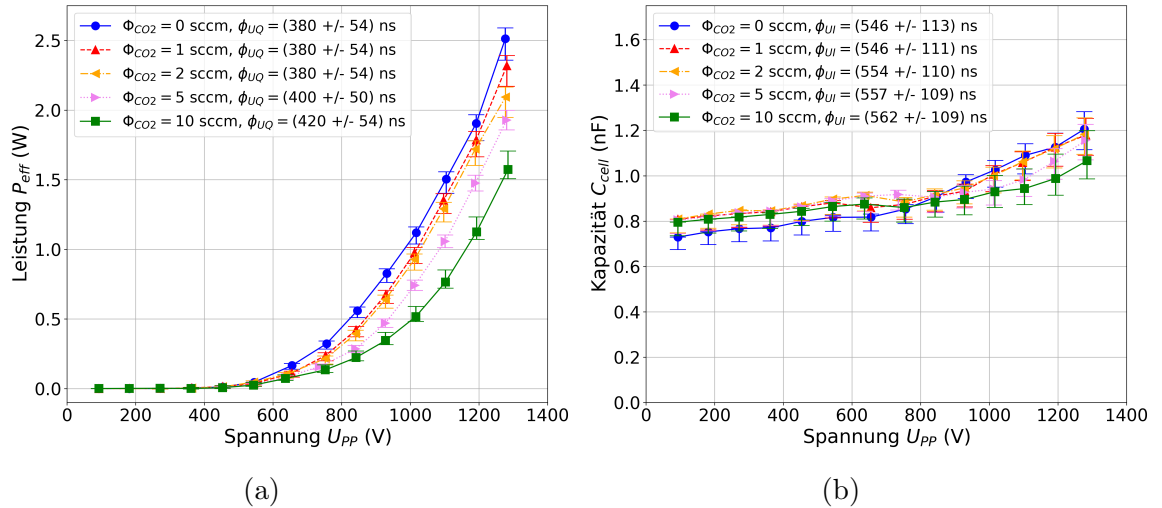


Abbildung 11: Effektive Leistung (a) sowie Reaktorkapazität (b) des NoKat-Reaktors unter CO_2 Variation gegenüber der Peak-to-Peak Spannung bei $\Phi_{\text{He}} = 1 \text{ slm}$.

Wie erwartet zeigt sich, dass die effektive Leistung mit steigender CO_2 -Beimischung, von 0 sccm auf bis zu 10 sccm, von etwa 2.5 W auf bis 1.5 W herabgesenkt wird. Dies lässt sich darin begründen, dass CO_2 das Trägergas verdrängt, die Zündspannung erhöht und damit zu einer weniger eingekoppelten Leistung führt. Weitere allgemeine Einflüsse einer CO_2 -Beimischung ist in Anhang A.1 dargestellt.

Beim Betrachten des Leistungsverlaufs in Abb. 11a ist zu erkennen, dass dieser ab der Zündung zunächst quadratisch erscheint und ab höheren Spannungen in einen

linearen Verlauf übergeht. Dies bestätigt die in den Grundlagen erwähnten DBD-Entladungscharakteristiken und zeigt, dass die verwendeten Reaktoren eine Kombination aus Oberflächen- und Volumen-DBD sind.

Die Reaktorkapazität in Abb. 11b dagegen bleibt unter der Variation des Flusses nahezu zwischen 0.8 nF und 1.2 nF identisch. Abweichungen sowie der Anstieg nach der Zündspannung bei etwa $U_{PP} = 600$ V erklärt sich durch Temperatureffekte des Reaktors. Da bei höheren Beimischungen weniger Kavitäten gezündet wird, ist die stationäre Temperatur der Reaktoren ebenfalls geringer. Für die Unsicherheit der Kapazität wird 15 % aufgrund der Temperaturabhängigkeit (Anhang A.3) sowie der stark deformierten Signale (Anhang A.2) bei höheren Spannungen angenommen. Wird zum Beispiel eine Spannungsamplitude von 500 V eingestellt, erhöht sich die Temperatur der geerdeten Elektrode auf bis zu 42 °C (Anhang A.3). Die Trends für die dissipierte Leistung sowie die Reaktorkapazität unter Variation der CO₂-Beimischung sind auch bei den anderen beiden Reaktoren mit Katalysator zu beobachten.

Für die nachfolgenden FTIR-Messungen werden nach jeder Beimischung die obigen Messungen durchgeführt. Es werden die Leistung und Kapazität aller Reaktoren bei $\Phi_{\text{He}} = 0.125$ slm und $\Phi_{\text{CO}_2} = 0.125$ sccm verglichen (Abb. 12).

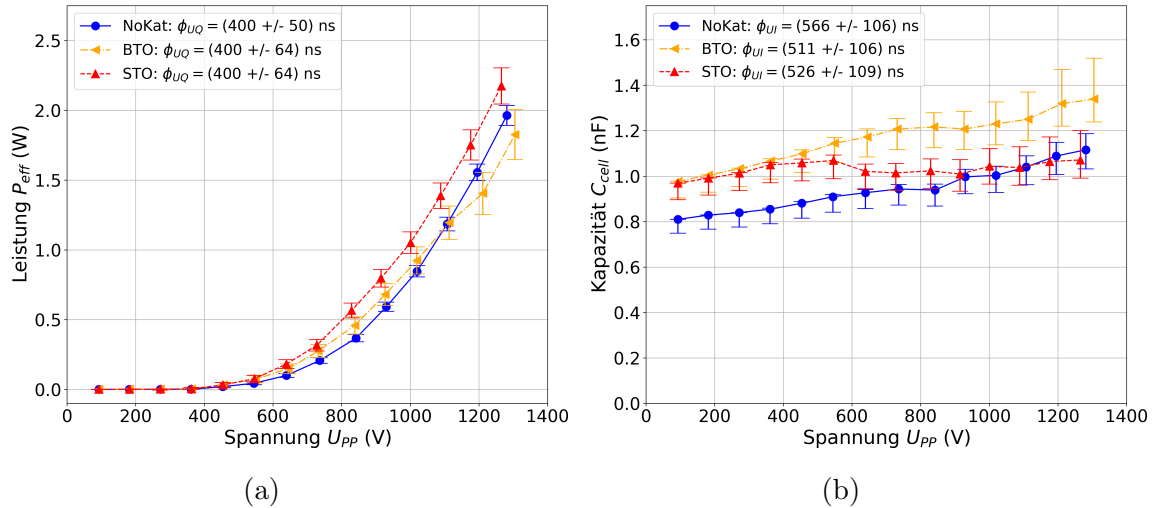


Abbildung 12: Effektive Leistung (a) sowie Reaktorkapazität (b) der Reaktoren gegenüber der Peak-to-Peak Spannung bei $\Phi_{\text{He}} = 0.125$ slm und $\Phi_{\text{CO}_2} = 0.125$ sccm.

In Abb. 12a zeigt sich ein ähnlicher Leistungsverlauf aller Reaktoren. Hierbei ist STO mit etwa 2.1 W leicht höher als die Leistungen von BTO, ~ 1.8 W, und NoKat, ~ 1.9 W. Die Reaktoren mit Katalysator weisen jedoch eine um etwa 0.15 nF höhere Kapazität auf (Abb. 12b). Wobei auffällig ist, dass die Kapazität von STO, anders als die von BTO und NoKat, keinen ähnlichen Anstiegsverlauf aufweist.

Ein ähnlicher Leistungsverlauf könnte zunächst darauf hindeuten, dass die Katalysatoren keine nennenswerten Effekte auf die Plasmaentladungen bzw. der Energieeinkopplung haben. Dadurch fällt es leicht, die unterschiedlichen Reaktoren in Bezug auf die effektive Leistung zu vergleichen. Dass der STO-Reaktor leicht höhere Leistungen aufweist, könnte auf systematische Fehler des Systems zurückzuführen sein. Der Reaktor wies Entladungen zwischen dem Dielektrikum und der geerdeten Elektrode auf. Dies wird vermutlich nennenswerte Effekte auf die Leistung sowie auf die Kapazität ausgeübt haben. Es wird also vermutet, dass die Leistungen aller drei Reaktoren nahezu identisch sein müssten.

Die Veränderungen in der Kapazität der verschiedenen Reaktoren deuten darauf hin, dass der aufgebrauchte Katalysator in die Kavitäten des Reaktors eindringt und somit die effektive Fläche und Dicke des Dielektrikums vergrößert (siehe dazu auch Anhang A.5). Beim Zusammenbau des Reaktors wird das Nickelgitter auf das Dielektrikum aufgesetzt. Dabei kann es vorkommen, dass der Katalysator an den Kontaktstellen zwischen Katalysator und Metall durch Druck verdrängt oder entfernt wird. In den Kavitäten des Gitters, in denen der Katalysator nicht direkt dem Druck ausgesetzt ist, bleibt er jedoch erhalten. Dies führt zu einer Erhöhung der effektiven Kapazität des Reaktors, da die Kavitäten nun eine größere Oberfläche für die Entladung bieten. Zudem ist nicht auszuschließen, dass sich das ϵ_r durch die Katalysatoren merklich verändert hat. Die Kapazität des STO-Reaktors verhält sich anders als die anderen beiden Reaktoren. Im Spannungsbereich unterhalb der Zündung ist die Kapazität nahezu identisch der Kapazität des BTO-Reaktors. Ab der Zündung fällt die Kapazität ab und verhält sich konstant. Dieser Verlauf wird ebenfalls durch die parasitären Entladungen des STO-Reaktors während des Experimentes erklärt. Dies führt zu einer leichten Verfälschung der Reaktorkapazität. Es wird davon ausgegangen, dass der Verlauf der Kapazität des STO-Reaktors ähnlich des BTO-Reaktors sein müsste.

4.2 Umwandlung von Kohlenstoffdioxid

Mit dem FTIR werden die Absorptionsspektren des plasmabehandelten Gases aus den Reaktoren aufgenommen. Hierbei wird der CO_2 -Fluss sowie die Spannung gemäß Tabelle 1 und Tabelle 2 variiert. Ein Beispielspektrum abzüglich Hintergrundspektrum ist in Abb. 13 abgebildet.

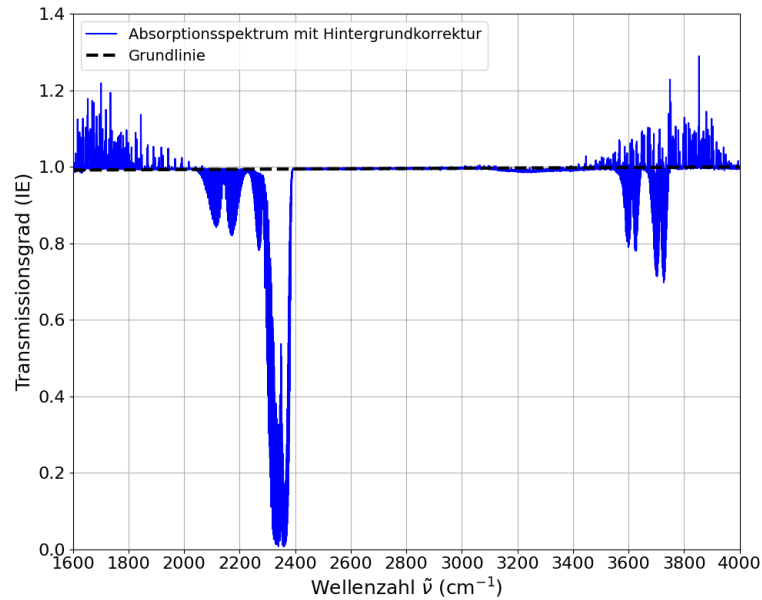


Abbildung 13: Transmissionsspektrum abzüglich des Hintergrundspektrums vom NoKat-Reaktor bei einer Spannung von $U = 600 \text{ V}$ mit $\Phi_{\text{He}} = 0.125 \text{ slm}$ und $\Phi_{\text{CO}_2} = 0.25 \text{ sccm}$.

Die verwendete CO_2 -Absorptionslinien liegen im Bereich zwischen 2225 und 2285 cm^{-1} , da ab 2300 bis etwa 2400 cm^{-1} das Signal bei höheren Beimischungen zu sättigen beginnt. Der Bereich entspricht der vibronischen Mode ν_2 . Im Bereich

von 3400 bis 3800 cm^{-1} befinden sich ebenfalls CO_2 -Linien, welche die Mode $\nu_1 + \nu_3$ entsprechen. Diese werden jedoch aufgrund von den H_2O -Linienüberlagerungen nicht verwendet. Die CO -Linien befinden sich im Bereich von 2050 bis 2200 cm^{-1} .

Für die Auswertung wird ein bereits bestehendes Python-GUI-Programm von Mark Damen verwendet [47], welches die Absorptionsspektren in den oben genannten Wellenzahlbereichen anfittet und die Konzentration c anhand von Fitparametern aus der Hitran-Datenbank [48] für das betrachtete Molekül ermittelt.

Der Verlauf der Konzentrationen für CO_2 und CO in einer gesamten Messreihe ist für den STO-Reaktor in Abb. 14 dargestellt. Der vor Beginn der Messreihe durchgeführte Reinigungsprozess ist in der Abbildung nicht enthalten, jedoch ist die dafür benötigte Zeitdauer von etwa 110 min erkennbar. In Abb. 14 folgt nach einer

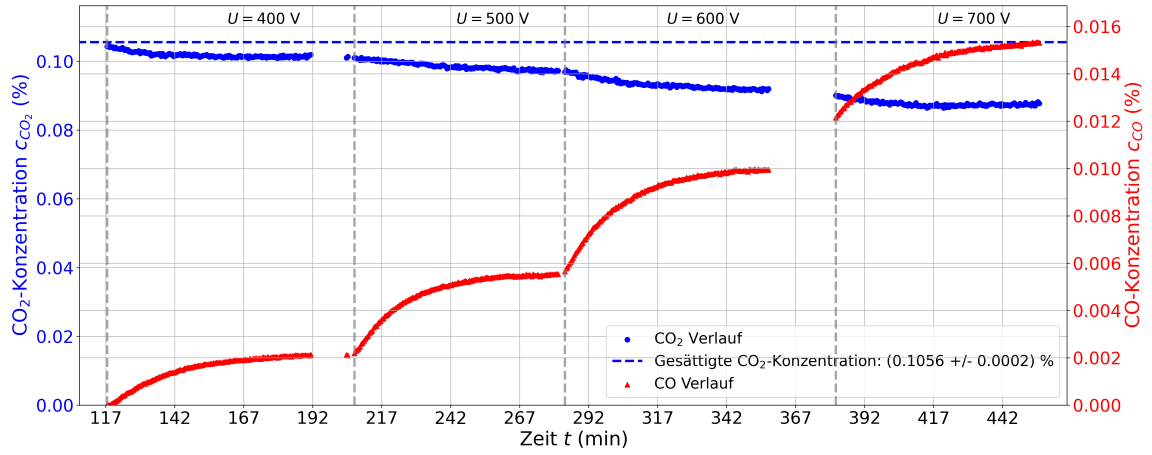


Abbildung 14: Konzentrationsverläufe für CO_2 und CO über den gesamten Messprozess vom STO-Reaktor; $\Phi_{\text{He}} = 0.125 \text{ slm}$ und $\Phi_{\text{CO}_2} = 0.125 \text{ sccm}$.

Verringerung der CO_2 -Konzentration eine Erhöhung der CO -Konzentration. Für jede eingestellte Spannung ergibt sich ein spezifischer Konzentrationsverlauf, welcher sich jeweils einem Sättigungswert annähert. Die Konzentrationsverläufe werden jeweils für die Bestimmung von c_{CO_2} und c_{CO} verwendet. Ein zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von CO ist als Beispiel in Abb. 15 abgebildet. Für die Bestimmung

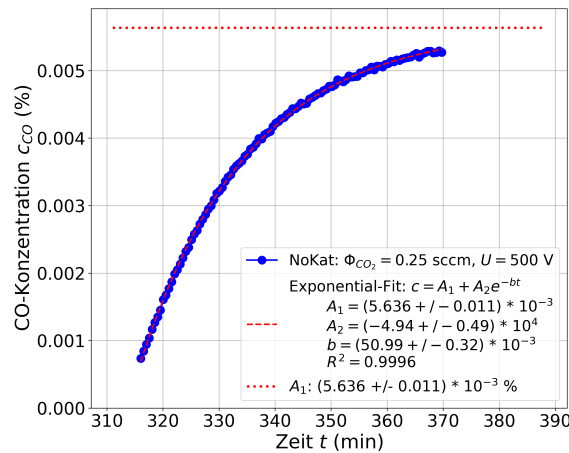


Abbildung 15: CO -Konzentrationsmessreihe vom NoKat-Reaktor bei einer Spannung von $U = 500 \text{ V}$ mit $\Phi_{\text{He}} = 0.125 \text{ slm}$ und $\Phi_{\text{CO}_2} = 0.25 \text{ sccm}$.

des Sättigungswertes wird ein exponentieller Fit gemäß

$$c(t) = A_1 + A_2 \exp(-bx) \quad (34)$$

angenommen. Der Fitparameter A_1 stellt dabei den Sättigungswert dar. Die Unsicherheit des Sättigungswertes ergibt sich aus der Unsicherheit des Fitparameters A_1 . Für Abb. 15 ergibt sich beispielsweise

$$A_1 = c_{\text{CO}} = (56.36 \pm 0.11) \cdot 10^{-4} \%. \quad (35)$$

4.2.1 Variation der Kohlenstoffdioxid-Beimischung und der Leistung ohne Katalysator

Für die ersten Erkenntnisse der CO_2 -Konversion unter Erhöhung der CO_2 -Beimischung sowie Variation der Leistung wird der Reaktor ohne Katalysator verwendet. Zunächst wird die Konversion durch die gesättigten CO_2 -Konzentrationen c_{CO_2} unter CO_2 -Variation nach Gleichung (15) und nach Gleichung (16) bestimmt und miteinander verglichen. Die Unsicherheit der Konversion wird dabei aus der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung bestimmt. Es wird die Leistung durch den eingestellten Fluss nach Gleichung (19) als SEI angegeben.

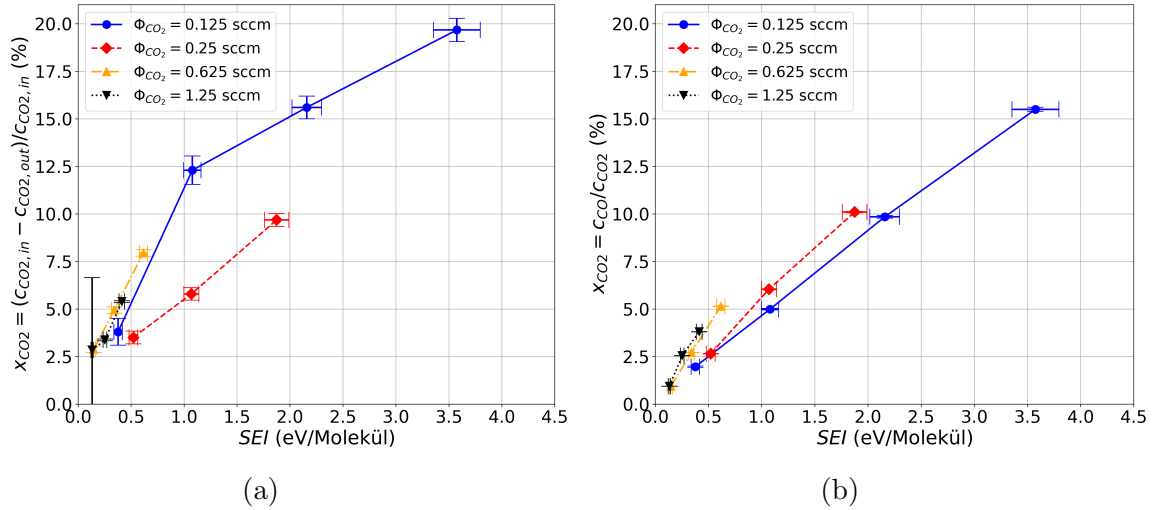


Abbildung 16: CO_2 -Konversion beim NoKat-Reaktor in Abhängigkeit von SEI und Variation der CO_2 -Beimischung Φ_{CO_2} mit $\Phi_{\text{He}} = 0.125$ slm ; (a) nach Gleichung (15); (b) nach Gleichung (16). Abstand der Haube zum Gitter $s = 0.5$ mm.

In den Konversionsverläufen in Abb. 16 zeigt sich, dass die Konversion mit zunehmender Beimischung von CO_2 von maximal etwa 20 % bis 5 % in Abb. 16a bzw. etwa 15.5 % bis 3.75 % in Abb. 16b abnimmt, wobei sie nahezu linear in Abhängigkeit von SEI verläuft. Ein Vergleich zwischen Abb. 16a und Abb. 16b offenbart, dass einige Messpunkte in Abb. 16a vom linearen Verlauf abweichen und größere Unsicherheiten aufweisen. Zudem scheint die CO_2 -Konversion um bis zu 5 % höher zu sein.

Diese höheren Konversionswerte in Abb. 16a sind nicht zwangsläufig falsch, da sie die gesamte CO_2 -Umsetzung abbilden, ohne die resultierenden Produkte zu spezifizieren. Im Gegensatz dazu zeigt Abb. 16b ausschließlich die Konversion zu CO .

Die beobachteten Abweichungen können durch Unsicherheitsfaktoren während des Experiments erklärt werden. Beispielsweise kann die Heliumreinigung des Systems

aufgrund des niedrigen Flusses bis zu zwei Stunden dauern, was oft nicht ausreicht, um stabile Bedingungen zu gewährleisten. Gleiches gilt für die Reinigung mit der gewählten CO_2 -Beimischung ohne Plasma (CO_2 -Reinigung). Während des Experimentes hat sich in manchen Fällen die CO_2 -Konzentration nach der ersten Zündung des Plasmas weiter erhöht, statt abgesenkt. Dies weist auf eine unvollständige Sättigung hin und führt zu Schwankungen bei $c_{\text{CO}_2,\text{in}}$ und $c_{\text{CO}_2,\text{out}}$. Diese Unsicherheiten beeinflussen insbesondere die Vertrauenswürdigkeit von $c_{\text{CO}_2,\text{out}}$.

Falls die CO_2 -Reinigung noch nicht vollständig abgeschlossen ist, kann der Verlauf dennoch wie in Abb. 15 angepasst werden, um $c_{\text{CO}_2,\text{in}}$ relativ genau zu bestimmen.

Da bei der Konversion zu CO (Gleichung (16)) nur $c_{\text{CO}_2,\text{in}}$ und c_{CO} verwendet wird, entfällt ein Unsicherheitsfaktor, was die Zuverlässigkeit der Ergebnisse in Abb. 16b erhöht. Daher wird in den nachfolgenden Kapiteln diese Methode zur Konversionsbestimmung bevorzugt.

Weitere Unsicherheiten können durch das Abspalten von CO_2 oder CO von den Reaktoroberflächen nach der Plasmazündung entstehen, sowie durch mögliche Reste von vorherigen Experimenten. Um diesen entgegenzuwirken, wurde vor der Heliumreinigung das Plasma unter reinem Heliumfluss gezündet und für mehr als 30 min betrieben. Dennoch ist eine vollständige Dichtheit des Systems nicht garantiert, sodass Einflüsse von CO_2 aus der Umgebungsluft oder den Helium-Gasflaschen nicht ausgeschlossen werden können.

Um die Ergebnisse des NoKat-Reaktors in einen breiteren Kontext zu stellen, wird die CO_2 -Konversion mit Ergebnissen von DBD-Plasmaquellen aus der PIONEER-Datenbank verglichen. Dabei werden die Daten des NoKat-Reaktors unter einem Gasfluss von $\Phi_{\text{He}} = 0.125 \text{ slm}$ und $\Phi_{\text{CO}_2} = 0.125 \text{ sccm}$ herangezogen und mit Literaturwerten aus den Arbeiten von Banerjee [49] und Niu [50] verglichen (Abb. 17).

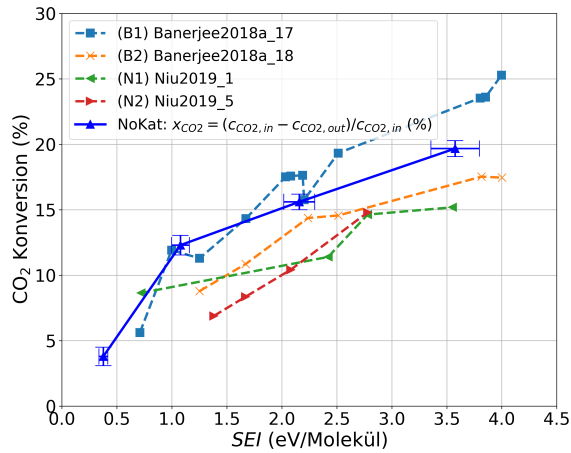


Abbildung 17: Vergleich der Gesamtkonversion von CO_2 gegen SEI von DBD-Plasmaquellen. (B1) und (B2): [49]; (N1) und (N2): [50].

In Abb. 17 wird deutlich, dass die Gesamtkonversion des NoKat-Reaktors sich gut in die Ergebnisse der DBD-Plasmaquellen aus der Literatur einfügt. Insbesondere zeigt der NoKat-Reaktor eine Konversion, die den Werten aus der Arbeit von Banerjee ähnelt. Da jedoch keine Unsicherheitsangaben aus der PIONEER-Datenbank extrahiert werden konnten, ist ein direkter Vergleich mit den Unsicherheitsfaktoren der anderen Quellen nicht möglich.

Trotz dieser Einschränkungen lässt sich feststellen, dass der NoKat-Reaktor in der Lage ist, eine CO_2 -Konversion zu erreichen, die mit anderen DBD-Plasmaquellen vergleichbar ist. Dies zeigt das Potenzial des Reaktors, mit etablierten Technologien zu konkurrieren und bietet eine solide Grundlage für weitere Optimierungen.

4.2.2 Variation des Haubenabstandes zur Plasmaentladung

Es stellt sich die Frage, ob der Abstand zwischen dem Nickelgitter und der Quarzglasshaube s einen nennenswerten Effekt auf den Umwandlungsprozess von CO_2 aufweist. Um dies zu untersuchen, wird die Quarzglasshaube vom NoKat-Reaktor gewechselt und der Abstand von 4 mm mit 0.5 mm aus Abb. 16b verglichen. Für beide Variationen wird $\Phi_{\text{He}} = 1 \text{ slm}$ sowie $\Phi_{\text{CO}_2} = 1 \text{ sccm}$ eingestellt (Abb. 18). Es wird die Flussgeschwindigkeit für beide Fälle mit $v = \Phi/A$ abgeschätzt. Hierbei ist A die entsprechende Querschnittsfläche der Entladungskammer im Reaktor und Φ der Heliumfluss. Der CO_2 -Fluss kann dabei vernachlässigt werden. Für $\Phi = 1 \text{ slm}$ und $A \approx 2 \text{ cm} \cdot s$ ergibt sich für $s_1 = 4 \text{ mm}$ und $s_2 = 0.5 \text{ mm}$ etwa $v_1 = 0.21 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ und $v_2 = 1.67 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Für $\Phi' = 0.125 \text{ slm}$ ergibt sich $v'_1 = 0.026 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ und $v'_2 = v_1$.

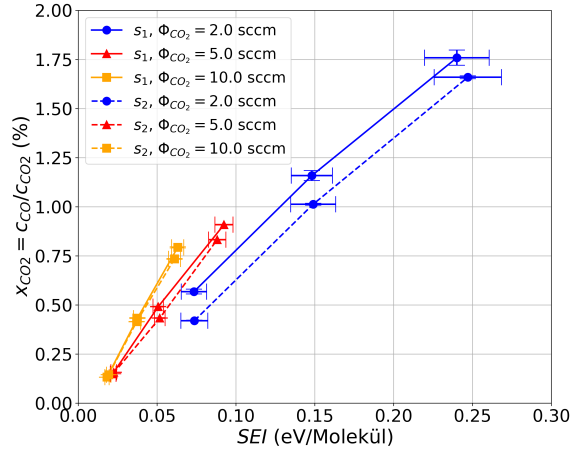


Abbildung 18: CO_2 -Konversion zu CO in Abhängigkeit von SEI beim NoKat-Reaktor unter Variation des Haubenabstandes; $s_1 = 4 \text{ mm}$ mit $v_1 = 0.21 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $s_2 = 0.5 \text{ mm}$ mit $v_2 = 1.67 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Es zeigt sich in Abb. 18, dass eine bloße Verringerung der Haube unter gleichen Flusseinstellungen zu gleichen Konversionen führt. Wird Abb. 16b hinzugezogen, fällt auf, dass geringere Gasflüsse eine deutliche Erhöhung der CO_2 -Konversion und des SEI -Wertes bewirkt. Um dies zu verdeutlichen, wird die spezifische Energieeinkoppelung gegen die Leistung unter der Variation der Flussgeschwindigkeit in Abb. 19 dargestellt. Da der SEI den spezifischen Energieeintrag pro Molekül beschreibt, bedeutet ein höherer SEI , dass mehr Energie pro Molekül zur Verfügung steht. Dies führt zu einer effizienteren Umwandlung, was sich in einer stark steigenden CO_2 -Konversion bei gleicher Flussgeschwindigkeit v und Verringerung des Haubenabstandes s widerspiegelt.

Dies lässt sich dadurch erklären, dass davon ausgegangen wird, dass bei geringerem Abstand mehr Gasmoleküle Plasmakontakt haben und somit die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion erhöht wird. Bei zu hohen Abständen zwischen Haube und Plasmakavitäten fließt zu viel Gas an den Entladungen vorbei und es findet keine Dissoziation

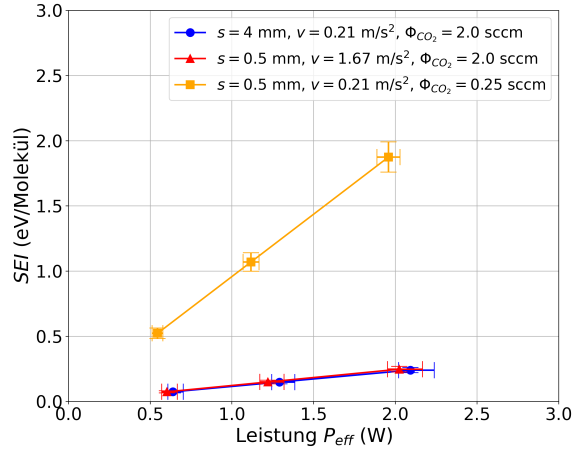


Abbildung 19: *SEI* in Abhängigkeit der Leistung beim NoKat-Reaktor unter Variation des Haubenabstandes und Flussgeschwindigkeit bei fester CO_2 -Beimischung von 0.2 %.

statt. Für die nachfolgenden Messreihen wird ein Haubenabstand von $s = 0.5 \text{ mm}$ gewählt.

4.2.3 Einfluss der Katalysatoren auf die Konversion

Auf Grundlage der vorangegangenen Ergebnisse wird in Abb. 20 die CO_2 -Konversion zu CO für alle untersuchten Reaktoren bei einem konstanten CO_2 -Fluss von $\Phi_{\text{CO}_2} = 0.125 \text{ sccm}$ dargestellt.

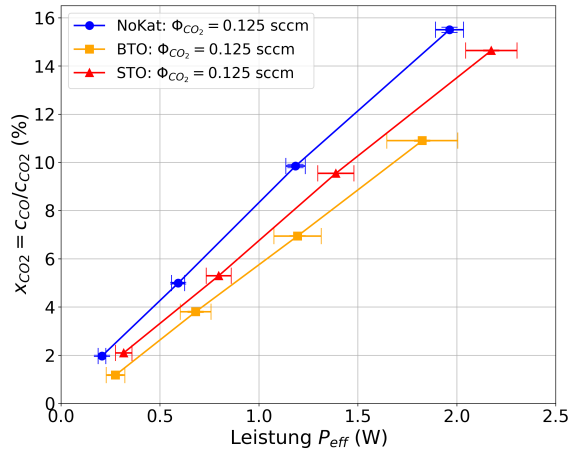


Abbildung 20: CO_2 -Konversion zu CO bei allen Reaktoren; $\Phi_{\text{He}} = 0.125 \text{ slm}$, $s = 0.5 \text{ mm}$, $v = 0.416 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Katalysatoren eine hemmende Wirkung auf die CO_2 -Konversion zu CO haben, wobei BTO mit einer CO -Selektivität von etwa 11 % die stärkste Hemmung verursacht, gefolgt von STO mit 14.5 %. Dies deutet darauf hin, dass die Katalysatoren die selektive Konversion zu CO nicht fördern.

Zur Untersuchung der Selektivität der Konversion wird die Kohlenstoffbilanz herangezogen. Die Kohlenstoffbilanz (Carbon Balance) beschreibt die Gesamtkonzentration von CO_2 und CO während des Plasmaprozesses. Eine konstante Kohlenstoffbilanz

über den gesamten Prozessverlauf würde darauf hindeuten, dass im Laufe der Messzeit keine neuen Spezies erzeugt werde. Für alle Reaktoren wird daher die Kohlenstoffbilanz bei den Spannungen 500, 600 und 700 V in Abb. 21 dargestellt. Zusätzlich wird für jede Spannung die gefittete gesättigte CO_2 -Konzentration angegeben, um den Sättigungszustand des Systems zu verdeutlichen.

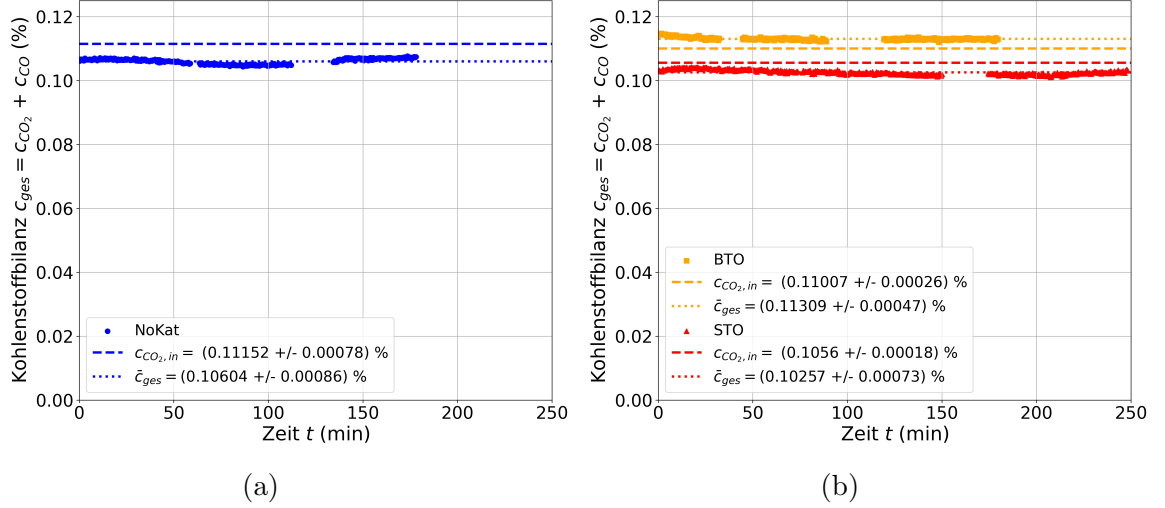


Abbildung 21: Kohlenstoffbilanz vom Reaktor NoKat (a), STO und BTO (b) über die Zeit; $\Phi_{He} = 0.125$ slm, $\Phi_{CO_2} = 0.125$ sccm. Die Lücken in der Bilanz sind Messreihenwechsel zwischen den verschiedenen Spannungsänderungen.

In Abb. 21 wird deutlich, dass alle Reaktoren leicht unterschiedliche Sättigungswerte und Kohlenstoffbilanzen aufweisen. Besonders auffällig ist die höhere Kohlenstoffbilanz im BTO-Reaktor $\bar{c}_{ges,BTO} = (113.09 \pm 0.47) \cdot 10^{-3} \%$ (Abb. 21b), die über dem gesättigten Beimischungswert von $c_{CO_2,in,BTO} = (110.07 \pm 0.26) \cdot 10^{-3} \%$ liegt. Dies ist bei den anderen Reaktoren nicht der Fall. Der NoKat-Reaktor in Abb. 21a zeigt die größte Differenz zur Beimischung, $\Delta c \sim 5.48 \cdot 10^{-3} \%$. Bei den anderen Reaktoren ist die Differenz etwa $3.02 \cdot 10^{-3} \%$. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass im NoKat-Reaktor eine verstärkte Konversion zu einer anderen Spezies stattgefunden haben könnte. Es ist zudem erkennbar, dass die Kohlenstoffbilanz über die Zeit leichte Schwankungen aufweist und in einigen Fällen sowohl ansteigt als auch abfällt.

Generelle Schwankungen in der Kohlenstoffbilanz könnten auf die Ungenauigkeit des Mass-Flow-Controllers (MFC) zurückzuführen sein. Da der MFC für CO_2 -Beimischung nur einen kleinen Teil seiner maximalen Flussrate von 50 sccm verwendet (0.25 %), könnte dies die Präzision beeinträchtigen.

Die erhöhte Kohlenstoffbilanz im BTO-Reaktor könnte durch Systemunreinheiten verursacht werden, möglicherweise durch CO_2 oder CO , die aus externen Quellen wie Oberflächenablagerungen stammen. Diese Ablagerungen könnten durch das Plasma abgelöst werden durch z.B. hochenergetische Ionen, die auf die Oberfläche treffen.

Die Differenz zwischen der Kohlenstoffbilanz und der Beimischung im NoKat-Reaktor könnte auf einen unzureichenden Reinigungsprozess zurückzuführen sein, was die Bestimmung der Beimischung beeinflusst haben könnte.

5 Fazit

Neben den Kapazitäten konnten auch die effektiven Leistungen in allen Reaktoren erfolgreich bestimmt werden. Während der STO-Reaktor eine maximale Leistung von etwa 2.1 W aufwies, betrugen die Leistungen des NoKat-Reaktors 2 W und des BTO-Reaktors etwa 1.8 W. Die Reaktorkapazität des NoKat-Reaktors konnte im Bereich von 0.8 nF und 1.2 nF bestimmt werden. Die Kapazität des BTO-Reaktors wies eine Erhöhung um 0.15 nF auf, folgte jedoch einem ähnlichen Trend. Die Ergebnisse des STO-Reaktors sind mit Vorsicht zu betrachten, da Entladungen zwischen der geerdeten Elektrode und des Dielektrikums auftraten, welche die Kapazität während der Plasmaphasen verfälscht haben könnten. In den Spannungsbereichen unterhalb der Plasmazündung wies der STO-Reaktor jedoch eine nahezu identische Kapazität wie der BTO-Reaktor auf. Die zugrundeliegende Theorie einer Kombination aus Oberflächen- und Volumen-DBD konnte in dieser Arbeit bestätigt werden. Die Erhöhung der Kapazitäten aufgrund des Katalysators scheinen plausibel und entsprechen den Erwartungen. Allerdings bestehen bei der Kapazitätsbestimmung systematische Fehler, die behoben werden müssen, um den nächsten Schritt zur genauen Bestimmung des Plasmastroms zu ermöglichen.

Die Gitter auf den Reaktoren beinhalten vier unterschiedliche Kavitätdurchmesser. Dies führte zu Ungenauigkeiten beim Vergleich der Reaktoren, da insbesondere Kavitäten mit Durchmessern von 100 und 50 μm schlecht zündeten. Zum Beispiel zündeten die 50 μm Kavitäten im BTO-Reaktor kaum, während sie im STO-Reaktor besser zündeten. Für zukünftige Messungen zur Kapazitätsbestimmung und Plasmastromanalyse wäre es daher ratsam, Gitter mit einem einheitlichen Kavitätdurchmesser zu verwenden.

Die Variation des Haubenabstandes brachte wertvolle Erkenntnisse und zeigt großes Potenzial für die Hochskalierung unter Industriebedingungen. Bei einer Haubenhöhe von 4 mm erreichte der NoKat-Reaktor bei einer CO_2 -Beimischung von 0.1 % und einer Gasgeschwindigkeit von etwa $v = 0.21 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ eine CO-Selektivität von bis zu 1.75 %. Durch die Anpassung des Haubenabstandes lässt sich der Gasfluss und der Wechselwirkungsbereich innerhalb des Reaktors gezielt beeinflussen. Dies hat Auswirkungen auf die Verteilung des Plasmas, die Effizienz der Energieeinkopplung sowie die CO_2 -Konversion. So hat die Verringerung des Haubenabstandes auf 0.5 mm und Beibehaltung der Gasgeschwindigkeit zu einer maximalen CO-Selektivität von bis zu 15.5 % geführt. Eine systematische Untersuchung der Beziehung zwischen Haubenabstand, Gasfluss, eingespeister Leistung und Konversion könnte helfen, die Reaktorparameter für eine optimale CO_2 -Umwandlung zu bestimmen. Diese Erkenntnisse sind entscheidend, um eine solide Grundlage für die industrielle Hochskalierung zu schaffen. Zukünftige Reaktorkonzepte könnten darauf abzielen, den Gasfluss gezielt durch die gesamte Plasmaentladung zu lenken, wobei die Beibehaltung der Kavitätenstruktur gewährleistet werden sollte.

Die Bestimmung der CO_2 -Konversion erwies sich als schwierig und war mit zahlreichen Ungenauigkeiten behaftet, was dazu führte, dass die reine CO_2 -Konversion nicht zuverlässig bestimmt werden konnte. Dennoch war es möglich, die Gesamtkonversion unter Zuhilfenahme des *SEI* Parameters mit den Literaturwerten anderer DBD-Plasmaquellen aus der PIONEER-Datenbank zu vergleichen, bei dem unser NoKat-Reaktor ähnliche und zum Teil bessere Konversionen aufwies. Dennoch ist auch dort nicht vollständig geklärt, wie genau die Bestimmungsmethoden in den Literatur-

quellen sind. Daher wurde die Auswertungsmethode der Konversion von CO_2 zu CO bevorzugt, da sich $c_{\text{CO}_2, \text{in}}$ und c_{CO} einfacher und präziser messen ließen. Während der NoKat-Reaktor eine maximale CO -Selektivität von 15.5 % zeigte, wiesen die Reaktoren mit STO, 14.5 %, und BTO, 12 %, geringere Konversionen auf. Allerdings bleibt bei dieser Auswertungsmethode die Konversion zu anderen Spezies unberücksichtigt. Dies schränkt die Aussagekraft der Ergebnisse ein, da unklar bleibt, ob die Katalysatoren insgesamt eine verbesserte Konversion bewirken oder lediglich die Umwandlung von CO_2 zu CO hemmen. Es stellt sich die Frage, ob die Katalysatoren eine selektive Konversion fördern, bei der andere Spezies bevorzugt werden, und ob die Gesamtkonversion im Vergleich zu einem Reaktor ohne Katalysator tatsächlich höher ist.

Die Analyse der Kohlenstoffbilanz lieferte erste Hinweise auf eine mögliche Selektion im STO-Reaktor, jedoch sollten diese Ergebnisse mit Vorsicht betrachtet werden. Die Ergebnisse des STO-Reaktors erscheinen hierbei am zuverlässigsten, da über 130 Messpunkte verwendet wurden, um die CO_2 -Konzentrationen genau zu bestimmen. Um die Aussagekraft der Ergebnisse weiter zu verbessern, sollten zukünftige Experimente mit neuen STO- und BTO-Proben durchgeführt werden, die unter identischen Bedingungen hergestellt wurden. Mehrere Wiederholungen der Messreihen und eine Optimierung des Reinigungsprozesses für die FTIR-Messungen könnten die Zuverlässigkeit der Ergebnisse erhöhen. Darüber hinaus sollte das System besser abgedichtet und die Wartezeit bei der Reinigung verlängert werden, um stabile Bedingungen zu gewährleisten. Auch die Länge des Abgaswegs bis zum FTIR und der Probenkammer könnte verkürzt werden, wobei stets die Gastemperatur in der Probenkammer berücksichtigt werden sollte, da diese in der Auswertung des FTIR-Auswertungsprogramms verwendet wird.

Literatur

- [1] Susan Solomon u. a. „Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions“. In: *Proceedings of the national academy of sciences* 106.6 (2009), S. 1704–1709.
- [2] Valérie Masson-Delmotte u. a. *Global Warming of 1.5 C: IPCC special report on impacts of global warming of 1.5 C above pre-industrial levels in context of strengthening response to climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*. Cambridge University Press, 2022.
- [3] Annemie Bogaerts u. a. „The 2020 plasma catalysis roadmap“. In: *Journal of physics D: applied physics* 53.44 (2020), S. 443001.
- [4] Ronny 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 (2017), S. 053001.
- [5] Werner Siemens. „Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrahten“. In: *Annalen der Physik* 178.9 (1857), S. 66–122.
- [6] Rino Morent u. a. „Surface treatment of a polypropylene film with a nitrogen DBD at medium pressure“. In: *The European Physical Journal Applied Physics* 43.3 (2008), S. 289–294.
- [7] R Brandenburg u. a. „Plasma-Based Pollutant Degradation in Gas Streams: Status, Examples and Outlook“. In: *Contributions to Plasma Physics* 54.2 (2014), S. 202–214.
- [8] Pavel A Mikheyev, Jiande Han und Michael C Heaven. „Lasing in optically pumped Ar: He mixture excited in a dielectric barrier discharge“. In: *XXII International Symposium on High Power Laser Systems and Applications*. Bd. 11042. SPIE. 2019, S. 25–29.
- [9] Peter J Bruggeman, Felipe Iza und Ronny Brandenburg. „Foundations of atmospheric pressure non-equilibrium plasmas“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 26.12 (2017), S. 123002.
- [10] Annemie Bogaerts u. a. „Gas discharge plasmas and their applications“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57.4 (2002), S. 609–658.
- [11] Zhiping Ye u. a. „A review of the advances in catalyst modification using non-thermal plasma: Process, Mechanism and Applications“. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 308 (2022), S. 102755.
- [12] Erik C Neyts u. a. „Plasma catalysis: synergistic effects at the nanoscale“. In: *Chemical reviews* 115.24 (2015), S. 13408–13446.
- [13] F. J. J. Peeters und Thomas D. Butterworth. „Electrical Diagnostics of Dielectric Barrier Discharges“. In: *Atmospheric Pressure Plasma - from Diagnostics to Applications* (2018).
- [14] Jochen Kriegseis u. a. „Capacitance and power consumption quantification of dielectric barrier discharge (DBD) plasma actuators“. In: *Journal of Electrostatics* 69.4 (2011), S. 302–312.

- [15] Shaojun Xu, J Christopher Whitehead und Philip A Martin. „CO₂ conversion in a non-thermal, barium titanate packed bed plasma reactor: the effect of dilution by Ar and N₂“. In: *Chemical Engineering Journal* 327 (2017), S. 764–773.
- [16] Etsuro Sawaguchi, Atsushi Kikuchi u. a. „Dielectric constant of strontium titanate at low temperatures“. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 17.10 (1962), S. 1666–1667.
- [17] RC Neville, B Hoeneisen und CA Mead. „Permittivity of strontium titanate“. In: *Journal of Applied Physics* 43.5 (1972), S. 2124–2131.
- [18] S Ted Oyama und Gabor A Somorjai. „Homogeneous, heterogeneous, and enzymatic catalysis“. In: *Journal of Chemical Education* 65.9 (1988), S. 765.
- [19] Francis F Chen u. a. *Introduction to plasma physics and controlled fusion*. Bd. 1. Springer, 1984.
- [20] Thoralf Bernhardt u. a. „Plasma medicine: Applications of cold atmospheric pressure plasma in dermatology“. In: *Oxidative medicine and cellular longevity* 2019.1 (2019), S. 3873928.
- [21] Sebastian Dzikowski u. a. „Modular constructed metal-grid arrays—an alternative to silicon-based microplasma devices for catalytic applications“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 29.3 (2020), S. 035028.
- [22] Yuri Akishev u. a. „‘Memory’ and sustention of microdischarges in a steady-state DBD: Volume plasma or surface charge?“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 20.2 (2011), S. 024005.
- [23] Ronny Brandenburg u. a. „The transition between different modes of barrier discharges at atmospheric pressure“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42.8 (2009), S. 085208.
- [24] AC Aba’a Ndong u. a. „Geometrical optimization of a surface DBD powered by a nanosecond pulsed high voltage“. In: *Journal of Electrostatics* 71.3 (2013), S. 246–253.
- [25] M C M van de Sanden F J J Peeters. *The influence of partial surface discharging on the electrical characterization of DBDs*. [Plasma Sources Sci. Technol. 24 015016]. 2015.
- [26] Shuhai Liu und Manfred Neiger. „Electrical modelling of homogeneous dielectric barrier discharges under an arbitrary excitation voltage“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 36.24 (2003), S. 3144.
- [27] Clayton R Paul. *Analysis of multiconductor transmission lines*. John Wiley & Sons, 2007.
- [28] Walter J Moore. *Grundlagen der physikalischen Chemie*. Walter de Gruyter, 1990.
- [29] Tomáš Kozák und Annemie Bogaerts. „Splitting of CO₂ by vibrational excitation in non-equilibrium plasmas: a reaction kinetics model“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 23.4 (2014), S. 045004.
- [30] Marcus Alexander Damen. „Vibrational energy exchange in plasmas containing CO₂“. In: (2020).

- [31] Niamat Ullah u. a. „Enhanced CO₂ hydrogenation to light hydrocarbons on Ni-based catalyst by DBD plasma“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 48.57 (2023), S. 21735–21751.
- [32] C Stewig u. a. „Excitation and dissociation of CO₂ heavily diluted in noble gas atmospheric pressure plasma“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 53.12 (2020), S. 125205.
- [33] Michael A Lindon und Earl E Scime. „CO₂ dissociation using the Versatile atmospheric dielectric barrier discharge experiment (VADER)“. In: *Frontiers in physics* 2 (2014), S. 55.
- [34] Alp Ozkan u. a. „The influence of power and frequency on the filamentary behavior of a flowing DBD—application to the splitting of CO₂“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 25.2 (2016), S. 025013.
- [35] Alexander Fridman. *Plasma chemistry*. Cambridge university press, 2008.
- [36] Jeroen Jonkers u. a. „On the differences between ionizing helium and argon plasmas at atmospheric pressure“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 12.1 (2002), S. 30.
- [37] A Ricard u. a. „Detection by emission spectroscopy of active species in plasma–surface processes“. In: *Thin Solid Films* 341.1-2 (1999), S. 1–8.
- [38] Steven A Hofstadler, Ray Bakhtiar und Richard D Smith. „Electrospray ionization mass spectroscopy: Part I. Instrumentation and spectral interpretation“. In: *Journal of Chemical Education* 73.4 (1996), A82.
- [39] Barbara Stuart. „Infrared spectroscopy“. In: *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology* (2000).
- [40] Brian C Smith. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press, 2011.
- [41] Günter Gauglitz, David Steven Moore u. a. *Handbook of spectroscopy*. Bd. 1. Wiley-Vch Weinheim, Germany, 2014.
- [42] J Michael Hollas. *Moderne Methoden in der Spektroskopie*. Springer, 2000.
- [43] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag, 2016.
- [44] Iouli E Gordon u. a. „The HITRAN2016 molecular spectroscopic database“. In: *Journal of quantitative spectroscopy and radiative transfer* 203 (2017), S. 3–69.
- [45] Daniel Popa und Florin Udrea. „Towards integrated mid-infrared gas sensors“. In: *Sensors* 19.9 (2019), S. 2076.
- [46] T Urbanietz u. a. „Non-equilibrium excitation of CO₂ in an atmospheric pressure helium plasma jet“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 51.34 (2018), S. 345202.
- [47] MA Damen, Luca Matteo Martini und R Engeln. „Temperature evolution in a pulsed CO₂–N₂ glow discharge measured using quantum cascade laser absorption spectroscopy“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 29.6 (2020), S. 065016.
- [48] HITRAN. *HITRAN: The HIGH-resolution TRANsmission molecular absorption database*. Accessed: 2024-08-19. 2024.

- [49] Atindra M Banerjee u. a. „Conversion of CO₂ in a packed-bed dielectric barrier discharge reactor“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 36.4 (2018).
- [50] Guanghui Niu u. a. „Investigation of CO₂ splitting process under atmospheric pressure using multi-electrode cylindrical DBD plasma reactor“. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 39 (2019), S. 809–824.
- [51] Yuxuan Xu u. a. „Spark Discharge Plasma-Enabled CO₂ Conversion Sustained by a Compact, Energy-Efficient, and Low-Cost Power Supply“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 62.39 (2023), S. 15872–15883. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c02393>.

A Anhang

A.1 Allgemeiner Einfluss von Kohlenstoffdioxid

Zur generellen Untersuchung des Einflusses einer CO_2 -Beimischung auf die verwendeten Plasmareaktoren werden zunächst hochaufgelöste Kameraaufnahmen mit einer ICCD-Kamera und anschließend die Emissionsspektren unter verschiedenen Beimischungen aufgenommen. Für diese Messreihen wird ein Heliumfluss von 2 slm verwendet.

A.1.1 Hochaufgelöste Kameraaufnahmen

Zunächst wird die Gesamtentladung aller Kavitäten ohne CO_2 -Einfluss erfasst. Alle 1000 ns wird eine Bildaufnahme über eine Periodenzeit von etwa $67 \mu\text{s}$ aufgenommen, was 67 Bilder pro Kavitätenfläche von 1 cm^2 ergibt. Dazu wird die ICCD-Kamera durch den Frequenzgenerator getriggert, mit $U = 500 \text{ V}$.

Abb. 22 zeigt eine Beispielentladung des NoKat-Reaktors. Hierbei werden alle Bilder aufsummiert und eine Heatmap erstellt. Es zeigt sich, dass während einer Periode nicht alle Kavitäten zünden. Dieses Verhalten zeigt sich bei allen Reaktoren und Kavitätengrößen. Es wird vermutet, dass dies auf eventuelle Verunreinigungen in den Kavitäten oder nicht plan aufliegendes Gitter zurückzuführen sein kann.

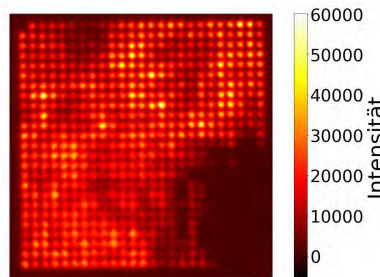


Abbildung 22: Aufsummierte ICCD-Aufnahmen des NoKat-Reaktors der $200 \mu\text{m}$ über eine Periodenzeit von $66.66 \mu\text{s}$ bei einem Heliumfluss von 2 slm.

Zur weiteren Analyse der Bilderserien werden die Ereignisse pro Pixel aufsummiert und die Intensität in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt (Abb. 23). Dabei wird die maximale Helligkeit pro Pixel auf 3000 Einheiten beschränkt. Die Gesamtintensität aller Kavitäten eines Reaktors wird aufsummiert.

In Abb. 23 ist ersichtlich, wann die verschiedenen Plasmaphasen auftreten. Wie im Grundlagenkapitel zum Memory-Effekt beschrieben, erlischt das Plasma zweimal pro Periode und zündet frühzeitig wieder, sobald die Spannung ihre Polarität ändert. Die Entladung bei BTO und STO ist nahezu identisch, während der Reaktor NoKat gespiegelt erscheint. Frühere Versuche zeigten, dass die Entladung in der DPP-Phase intensiver ist als in der IPP, was in Abb. 23 für den Reaktor NoKat bestätigt wird. Bei den Reaktoren mit Katalysator scheint dies nicht der Fall zu sein. Es wird vermutet, dass der Katalysator in der DPP-Phase das Entladungsvolumen beeinflusst, da er das Volumen der Kavität verringert, wodurch die Weglänge der Elektronen verkürzt wird. Dadurch können sich mögliche Elektronenlawinen nicht so weit oder extensiv ausbreiten. In der IPP-Phase hingegen, in der die Elektronen aus der Kavität herausgetrieben werden, bleibt die Entladung weniger betroffen, da die Elektronen nicht geometrisch beschränkt sind.

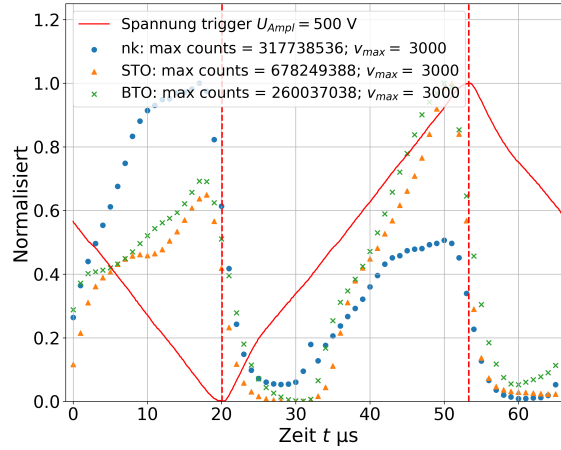


Abbildung 23: Normierte Ereignisse aller Kavitäten (NoKat = nk) in einer Periode bei einem Heliumfluss von 2slm.

Zur Untersuchung der Entladung unter CO₂-Beimischung werden Nahaufnahmen der 200 μm Kavitäten bei verschiedenen CO₂-Beimischungen gemacht (Abb. 24). Die Aufnahmen zeigen, dass die Entladung filamentierter und gepulster wird. Außerdem füllt das Plasma die Kavitäten nicht mehr gleichmäßig aus. Mit zunehmender CO₂-Konzentration stabilisiert sich die Entladung, erreicht aber bei 15 sccm einen Punkt, an dem das Plasma kaum noch zündet.

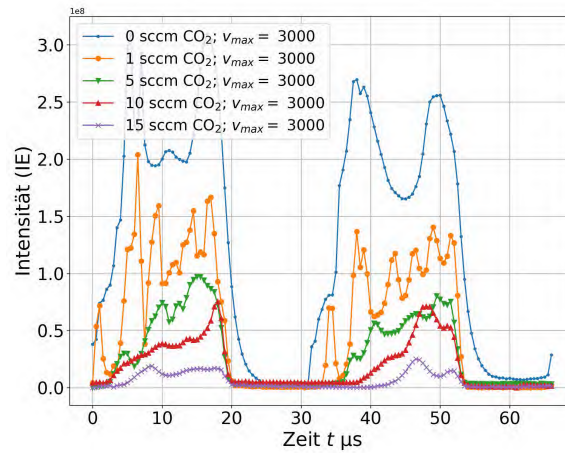


Abbildung 24: Ereignisse der 200 μm Kavitäten von NoKat unter Variation der CO₂-Beimischung bei einem Heliumfluss von 2slm.

Diese Aufnahmen deuten darauf hin, dass eine Erhöhung der CO₂-Beimischung die effektive Leistung und damit die CO₂-Konversion verringern könnten.

A.1.2 Emissionsspektren

Für die Untersuchung der Plasmaemissionen werden Emissionsspektren der 200 μm Kavitäten bei CO₂-Beimischungen von 0, 5, 10 und 15 sccm für alle Reaktoren aufgenommen. Ziel ist es, die Emissionsspektren zu analysieren und Unterschiede zwischen den Reaktoren zu erkennen. Die Spektren werden mit Origin ausgewertet. Das Heliumspektrum ist in Abb. 25 abgebildet. Zudem werden in Abb. 25 die Emissionslinien

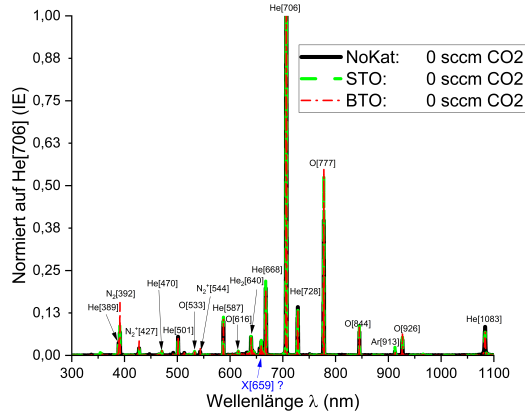


Abbildung 25: Heliumspektrum mit $\Phi_{\text{He}} = 2 \text{ slm}$ aller Reaktoren; normiert auf He[706].

identifiziert. Die Unterschiede zwischen den Reaktoren sind gering, während die Linie X[659] möglicherweise $\text{H}_2\text{O}^+[659]$ sein könnte, jedoch dies nicht sicher bestätigt werden kann.

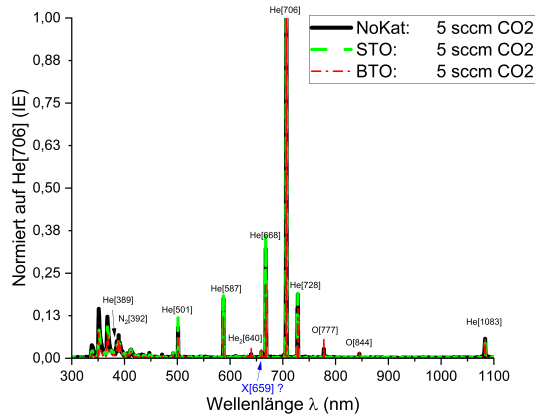


Abbildung 26: Emissionsspektrum mit $\Phi_{\text{He}} = 2 \text{ slm}$ und $\Phi_{\text{CO}_2} = 5 \text{ sccm}$ aller Reaktoren; normiert auf He[706].

Bei Zugabe von CO_2 (Abb. 26) erscheinen neue Linien im Bereich von 300 bis 450 nm, während die bestehenden Linien nur in der Intensität variieren. CO_2 verdrängt Sauerstoff, was zu einem starken Rückgang der O-Linien führt. Die Linien H[501], He[668], und He[728] steigen hingegen an. Im Verhältnis zur He[706]-Linie sind diese Linien stärker präsent.

In Abb. 27 wird festgestellt, dass die X-Linien im NoKat-Reaktor höhere Intensitäten aufweisen als in den anderen Reaktoren. Die X-Linien sind vorläufig als solche bezeichnet, da unklar ist, ob sie CO- oder CO_2 -Linien sind. In der Literatur [51] sind ähnliche Linien sichtbar, fallen jedoch bei kürzeren Wellenlängen ab, während in Abb. 27 die Banden bei höheren Wellenlängen abfallen. Andere CO_2 -Konzentrationen zeigen ähnliche Ergebnisse ohne neue Erkenntnisse.

Zusammenfassend führt CO_2 -Beimischung zu neuen Linien im Bereich von 300 bis

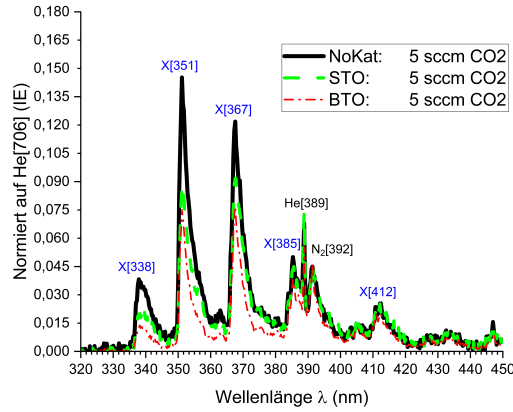


Abbildung 27: Emissionsspektrum mit $\Phi_{\text{He}} = 2 \text{ slm}$ und $\Phi_{\text{CO}_2} = 5 \text{ sccm}$ aller Reaktoren im Bereich der neuen Linien; normiert auf He[706].

450 nm und verändert die Intensität der bestehenden Linien.

A.2 Spannung-, Ladung-, Stromsignal und Lissajous-Figur

Es werden die reinen zugrunde liegenden Messdaten der Leistungs- und Kapazitätenbestimmung mit Phasenverschiebungen dargestellt (Abb. 28).

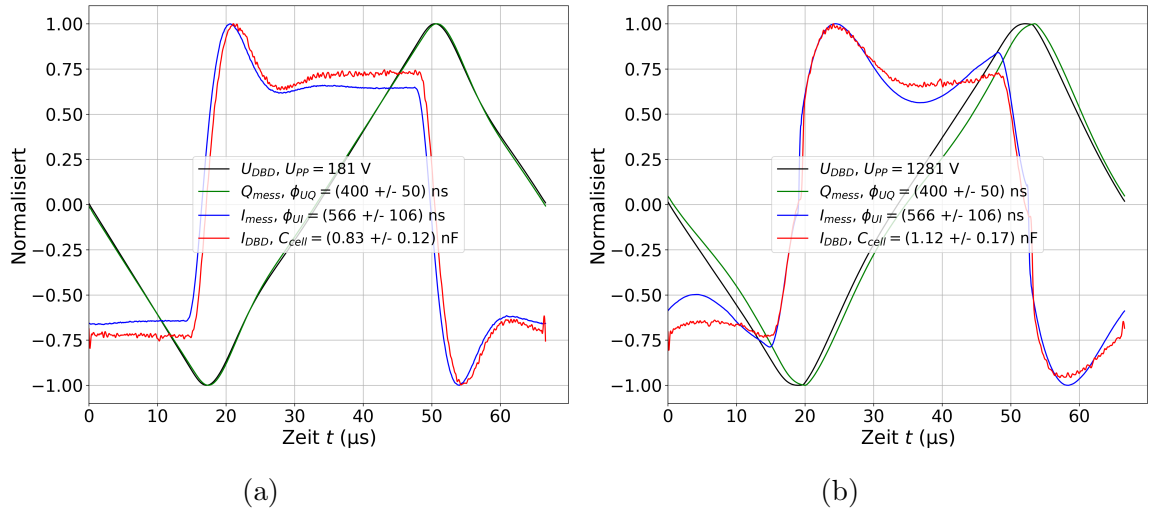


Abbildung 28: Normierte Spannung, Ladung, Strom und Ableitung der Spannung zwischen keiner Plasmaentladung (a) und Plasmaentladung (b) in einer Periode beim NoKat-Reaktor bei $\Phi_{\text{He}} = 0.125 \text{ slm}$, $\Phi_{\text{CO}_2} = 0.125 \text{ sccm}$.

Bei der Bestimmung der Phasenverschiebungen fiel auf, dass diese je nach Messtag fluktuieren. Dabei schwankte die Phase zwischen Spannung-Ladung um etwa 50 ns und Spannung-Strom um 100 ns. Daher wird dies als Grundunsicherheit Δ der Phase verwendet.

Für die Leistungsbestimmung spielt die Lissajous-Figur in dieser Arbeit eine zentrale Rolle. Zur Veranschaulichung der geometrischen Form und ihres Verhaltens bei Phasenverschiebungen werden in Abb. 29 zwei Lissajous-Figuren gezeigt: eine ohne

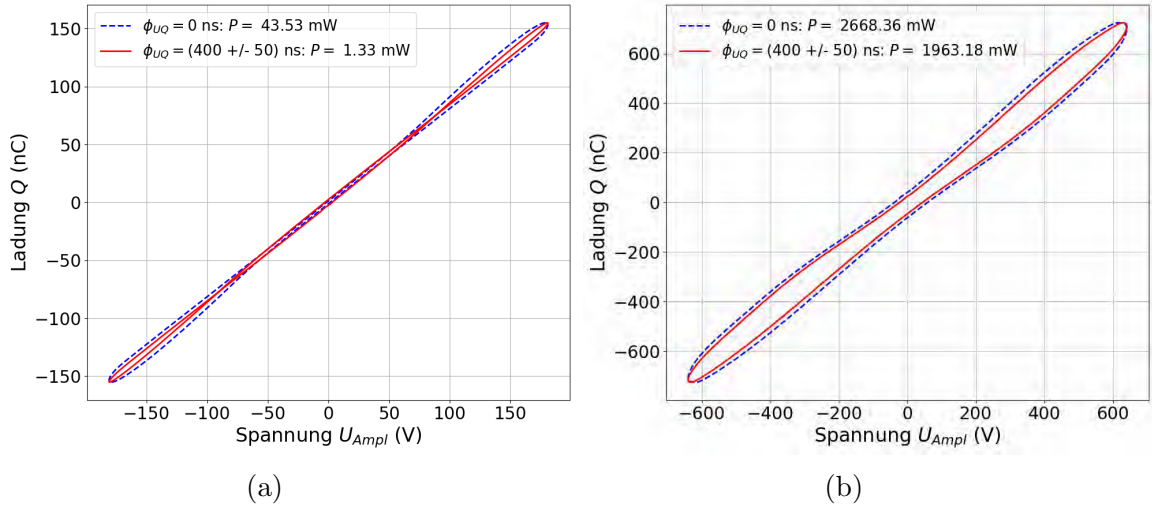


Abbildung 29: Lissajous-Figuren ohne (blau) und mit (rot) Phasenverschiebung zwischen keiner Plasmaentladung (a) und Plasmaentladung (b) in einer Periode beim NoKat-Reaktor bei $\Phi_{\text{He}} = 0.125 \text{ slm}$, $\Phi_{\text{CO}_2} = 0.125 \text{ sccm}$.

Plasmaentladung und eine mit Plasmaentladung. In Abb. 29a führt die Phasenverschiebung, wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, zu einer Minimierung der Leistung, wobei $P = 43.53 \text{ mW}$ auf $P = 1.33 \text{ mW}$ sinkt. Wird die Leistung mit einer Plasmaentladung (Abb. 29b) betrachtet, reduziert sich diese aufgrund der Phasenverschiebung (rot) von 2.67 W auf 1.96 W . Die Leistung unter Phasenverschiebung entspricht der in der Arbeit verwendeten dissipierten Leistung. In beiden Fällen (Abb. 29a und 29b) schnürt sich die Lissajous-Figur in der Mitte zusammen. Die genaue Ursache hierfür ist noch nicht vollständig geklärt; mögliche Erklärungen könnten partielle Zündungen einzelner Kavitäten oder die Nachregelungen des Verstärkers sein.

Dennoch konnte erfolgreich die Phasenverschiebung ermittelt werden, indem die Lissajous-Leistung für Spannungsamplituden unterhalb der Zündspannung minimiert wurde. Daraus konnte die dissipierte Leistung für Spannungsamplituden oberhalb der Zündspannung abgeleitet werden, welche die Grundlage für alle Messergebnisse dieser Arbeit bildet.

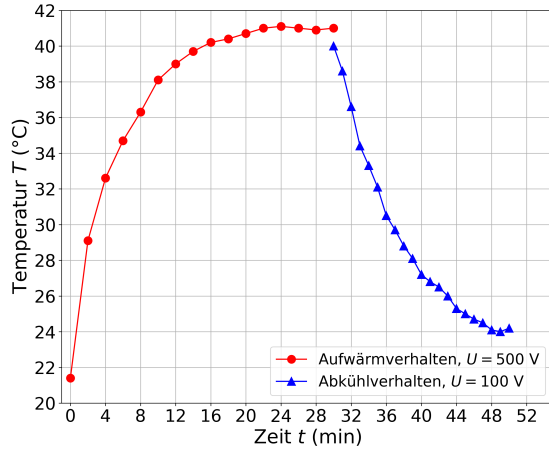
A.3 Aufwärmverhalten der Reaktoren

Es wird die Temperatur der geerdeten Elektrode aufgenommen. Die Zeit wird mit einer Stoppuhr überwacht (Abb. 30).

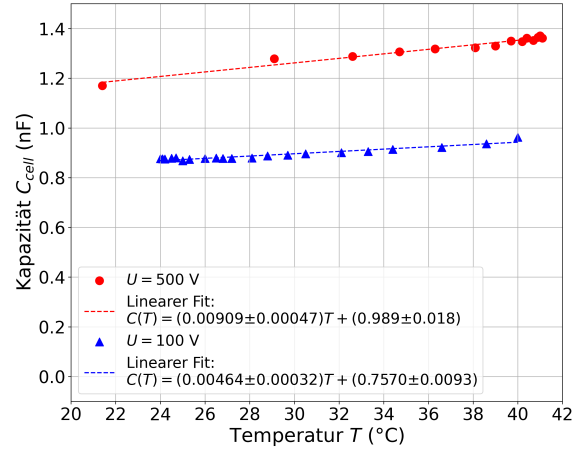
Durch die Differenz zwischen maximaler und minimaler Kapazität bei der Spannung von 500 V wird eine Grundunsicherheit von 15% angenommen. Darin enthalten ist die Temperaturunsicherheit und der verformten Signalverläufe der Messdaten (Anhang A.2). Die Phasenverschiebungen, die Peak-to-Peak Spannung und die effektiven Leistungen dieser Messdaten zeigten keine nennenswerte Veränderung während dieser Zeit. Daher werden diese Parameter von Temperatur kaum bis gar nicht beeinflusst.

A.4 Versuch zur Bestimmung des Plasmastroms

Es werden die gleichen Daten aus Anhang A.2 verwendet und der Plasmastrom gemäß Gleichung (5) bestimmt (Abb. 31).

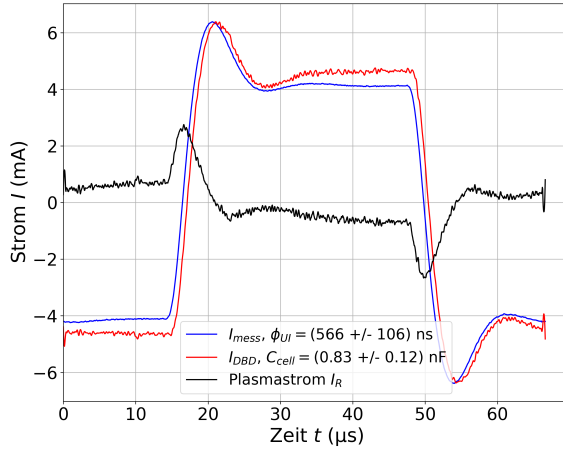


(a)

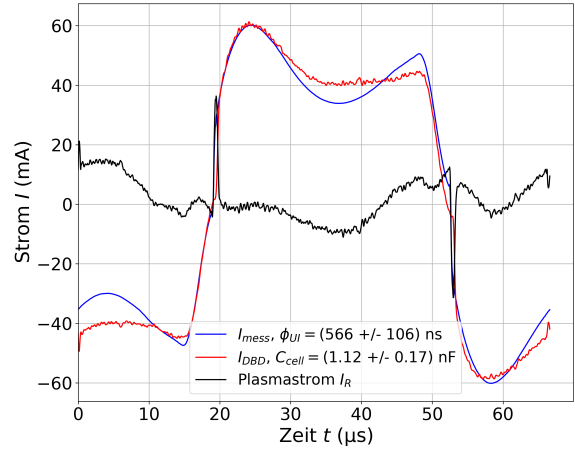


(b)

Abbildung 30: Aufwärm- und Abkühlverhalten des ersten STO-Reaktors bei $\Phi_{\text{He}} = 2 \text{ slm}$.



(a)



(b)

Abbildung 31: Plasmastrom bei keinem Plasma (a) und bei Plasma (b) von NoKat bei $\Phi_{\text{He}} = 0.125 \text{ slm}$, $\Phi_{\text{CO}_2} = 0.125 \text{ sccm}$.

Der Plasmastrom kann nicht vernünftig bestimmt werden. Ist kein Plasma gezündet, ist dennoch ein angeblicher Plasmastrom vorhanden. Aufgrund der Verknüpfung zwischen den Phasenverschiebungen kann das Stromsignal falsch verschoben worden sein. Außerdem ist das Stromsignal häufig deformiert oder besitzt Sprungstellen bzw. Kantenbildungen aufgrund der schlechten Wellenform. Dasselbe gilt auch für die Ableitung der Spannung und damit für des DBD-Strom. Es lässt sich aus Abb. 31 und den ICCD-Aufnahmen dennoch vermuten, dass im Bereich von 0 bis 20 μs und von 35 bis 55 μs Plasmastrom ist. Eine genauere Betrachtung des Plasmastroms könnte für weitere Experimente interessant sein. Es wird für alle Reaktoren der Plasmastrom in Abb. 32 dargestellt.

Die Plasmastromkurven für die Spannungen ohne Plasma in Abb. 32 (links) sind nahezu identisch. Dies deutet auf einen systematischen Fehler hin, der bisher nicht identifiziert werden konnte. In Abb. 32 (rechts) sind die Plasmastromkurven aller Reaktoren im Spannungsbereich mit Plasma dargestellt. Hier zeigen die Signale deut-

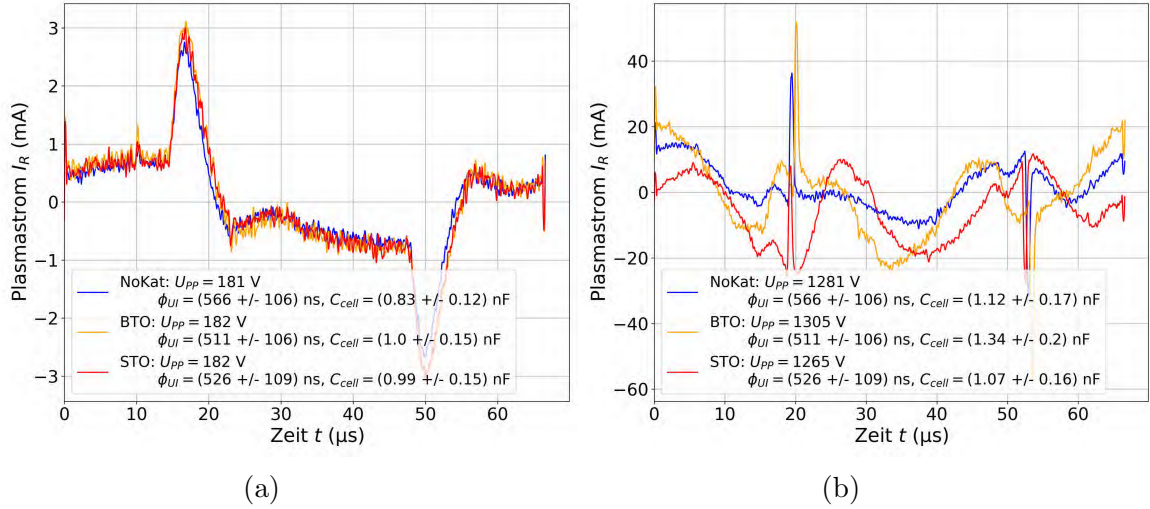


Abbildung 32: Plasmastrom bei allen Reaktoren ohne Entladung (a) und mit Entladung (b) bei $\Phi_{He} = 0.125$ slm, $\Phi_{CO_2} = 0.125$ sccm.

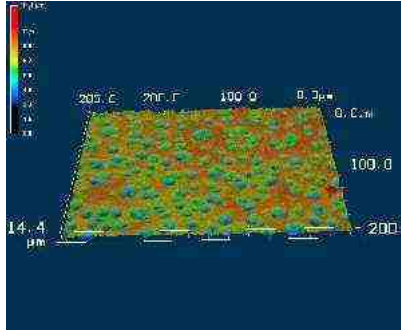
liche Unterschiede, wobei insbesondere der STO-Reaktor auffällt. Da dieser Reaktor jedoch Entladungen zwischen dem Dielektrikum und der geerdeten Elektrode aufwies, sollten die Ergebnisse dieses Reaktors kritisch bewertet werden. Die BTO- und NoKat-Reaktoren zeigen ähnliche Tendenzen, wobei BTO gemäß Abb. 32 einen höheren Plasmastrom aufweist. Die Interpretation dieser Ergebnisse ist jedoch schwierig und sollte mit Vorsicht erfolgen. Da der Plasmastrom nicht präzise genug bestimmt werden konnte, wird der Versuch abgebrochen. Für zukünftige Experimente sollte der Fokus darauf liegen, den systematischen Fehler zu identifizieren und zu beheben.

A.5 Laserscannmikroskopie eines Katalysators

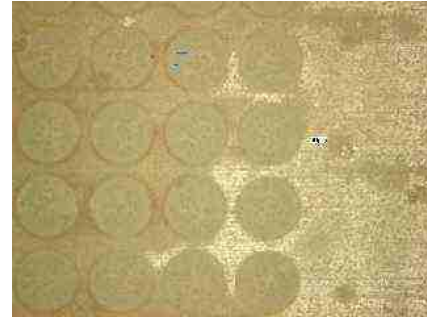
Um die Struktur und Verteilung der Katalysatoren auf dem Dielektrikum zu untersuchen, werden Laserscannmikroskopie-Aufnahmen (LSM) vom ersten Reaktor mit $BaTiO_3$ (BTO) angefertigt. Nach dem ersten Zusammensetzen und der Zündung wird das Nickelgitter entfernt, um das Dielektrikum mit dem aufgetragenen Katalysator unter dem LSM mithilfe vom Programm - Keyence - zu analysieren.

Die Proben werden dabei unter einer 10-fachen und 50-fachen Vergrößerung betrachtet. Bereits mit bloßem Auge ist erkennbar, dass der Katalysator an den Kontaktstellen zum Gitter verdrängt und teilweise platt gedrückt wird. Diese Beobachtungen werden durch die LSM-Aufnahmen, die in Abb. 33 dargestellt sind, bestätigt.

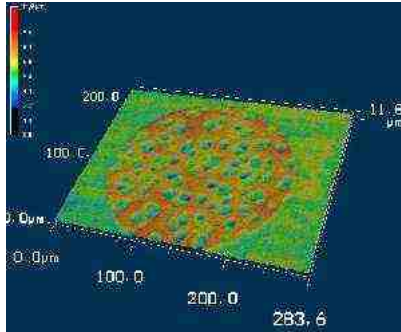
Die Verdrängung des Katalysators führt dazu (Abb. 33a zu Abb. 33c), dass dieser in die Kavitäten hineinragt und möglicherweise die kapazitive Fläche des gesamten Reaktors vergrößert. Wird angenommen, dass der Katalysator an den Kontaktstellen vollständig abgetragen wird, lässt sich auch die Schichtdicke des verbleibenden Katalysators auf dem Dielektrikum abschätzen. In Abb. 33c wird eine Höhe von etwa 11.8μ m gemessen, was darauf hinweist, dass der Katalysator nicht die gesamte Kavitätenhöhe von 50μ m ausfüllt, sodass vernünftige Entladungen weiterhin möglich sind. In Abb. 33d wird eine Höhe von 27.1μ m festgestellt. Allerdings variiert der Nullpunkt der 3D-Messungen häufig und wird oft zu tief angesetzt. Eine allgemeine Kavitätenstruktur ist durch das Verdrängen in Abb. 33d erkennbar. Auffällig sind dabei Täler in den Kavitätenhügeln. Wie Abb. 33a zeigt, müssen diese während des



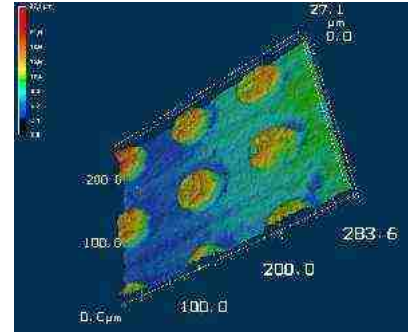
(a) 50x vor dem Einbauen.



(b) 10x von 200 μm Kavitäten.



(c) 50x von 200 μm Kavität.



(d) 50x von 50 μm Kavitäten.

Abbildung 33: LSM-Aufnahmen des BTO-Dielektrikums des ersten BTO-Reaktors: 50-fache Vergrößerung vor dem Einbauen in den Reaktor (a). 10-fache (b), 50-fache (c) Vergrößerung der 200 μm Kavität(en) und 50-fache (d) Vergrößerung 50 μm Kavitäten nach dem Einbau und erster Zündung.

Herstellungsprozesses entstanden sein und sind daher keine Folge einer Plasmaentladung.

Die LSM-Aufnahmen geben einen klaren Überblick darüber, wie die Katalysatorschichten auf den Dielektrika verteilt sind und welche Schichtdicken vorliegen. Veränderungen nach einer Plasmaentladung lassen sich in diesen Aufnahmen nicht signifikant feststellen. Die Bilder verdeutlichen jedoch, dass das Entfernen des Gitters die Katalysatorprobe unbrauchbar macht, da der Katalysator verdrängt wird und ein passgenaues Wiederaufsetzen des Gitters nahezu unmöglich ist. Um zu untersuchen, ob der Katalysator durch die Plasmaentladung auf dem Dielektrikum verändert wird, könnte versucht werden, den vollständigen Reaktor ohne Quarzglashaube unter das LSM zu legen. Aufgrund der geometrischen Einschränkungen des LSM-Tisches ist dies derzeit jedoch nicht möglich. Für zukünftige Messungen werden die Katalysatorproben unter identischen Bedingungen hergestellt, sodass die gewonnenen Erkenntnisse auf die neuen BTO- und STO-Proben übertragen werden können.

Danksagung

Ich möchte diese Gelegenheit nutzen, um allen zu danken, die mich während der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Henrik van Impel, der mich während des gesamten Forschungsprozesses mit seiner Expertise und Geduld unterstützt hat. Ohne seine wertvollen Anregungen und sein kontinuierliches Feedback wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Ebenso möchte ich meinen weiteren Kollegen am Lehrstuhl, Dr. Volker Schulz-von der Gathen, Robin Labenski, David Steuer, Fatma-Nur Seferoglu, Steijn Vervloedt und Steffen Schüttler für ihre Unterstützung im Labor und die anregenden Diskussionen danken, die maßgeblich zum Erfolg dieser Forschung beigetragen haben.

Diese Forschung wäre ohne die großzügige Unterstützung des experimentellen Plasmalehrstuhls, insbesondere Dr. Judith Golda und Dr. Marc Böke, nicht möglich gewesen. Ich bin dankbar für ihre Expertise und die Möglichkeit, an diesem Projekt teilnehmen zu dürfen.

Abschließend danke ich allen, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.