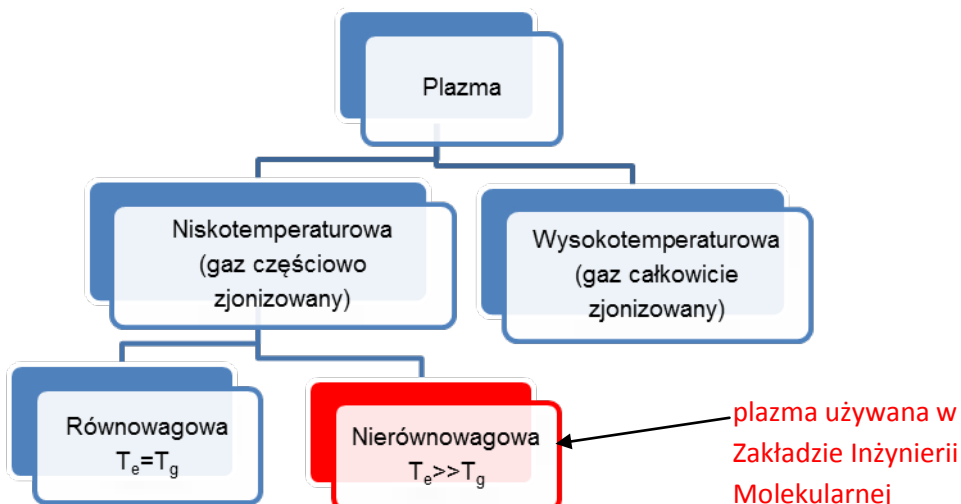


MOŻLIWOŚCI STOSOWANIA ZIMNEJ PLAZMY

Pojęcie „plazma” pierwszy raz pojawiło za sprawą amerykańskiego fizykochemika i noblisty Irvina Langmuira w 1928 dla określenia niskociśnieniowych wyładowań elektrycznych, podczas których cząsteczki gazu świeciły i przewodziły prąd. Obecnie pojęcie to uległo znacznemu rozszerzeniu.

Według jednej z teorii, w stanie plazmy znajduje się ponad 99% materii, która znajduje się w obszarze dostępnym dla ludzkiej obserwacji. Bardzo często można się spotkać ze stwierdzeniem, że plazma jest czwartym stanem skupienia. Plazmę definiuje się jako zjonizowany gaz, w którym koncentracja cząstek zjonizowanych jest na tyle duża, że ich obecność ma wpływ na właściwości tego gazu. Skład plazmy może być bardzo złożony. Składa się ona z elektronów, jonów, rodników, cząsteczek obojętnych oraz cząsteczek wzbudzonych, przy czym liczba ładunków dodatnich i ujemnych jest taka sama.

Zakres ciśnień i temperatur, w jakich może występować plazma jest bardzo szeroki. Od nich w dużym stopniu zależą właściwości plazmy. Biorąc pod uwagę temperaturę, można wyróżnić plazmę niskotemperaturową oraz wysokotemperaturową – rysunek 1.



Rys.1. Schemat podziału plazmy: T_e – temp. elektronów, T_g – temp. jonów i cząsteczek obojętnych [1].

Plazma niskotemperaturowa powstaje w komorach spalania, łuku elektrycznym czy też wyładowaniu elektrycznym w gazach; występuje również na powierzchni Słońca. Obejmuje ona zakres temperatur od kilku do kilkudziesięciu tysięcy stopni Kelvina. Plazma wysokotemperaturowa występuje we wnętrzu Słońca, powstaje w reakcjach syntezy jądrowej i obejmuje zakres temperatur od kilku do kilkuset milionów stopni Kelvina. Plazma wysokotemperaturowa jest prawie w 100 % zjonizowana.

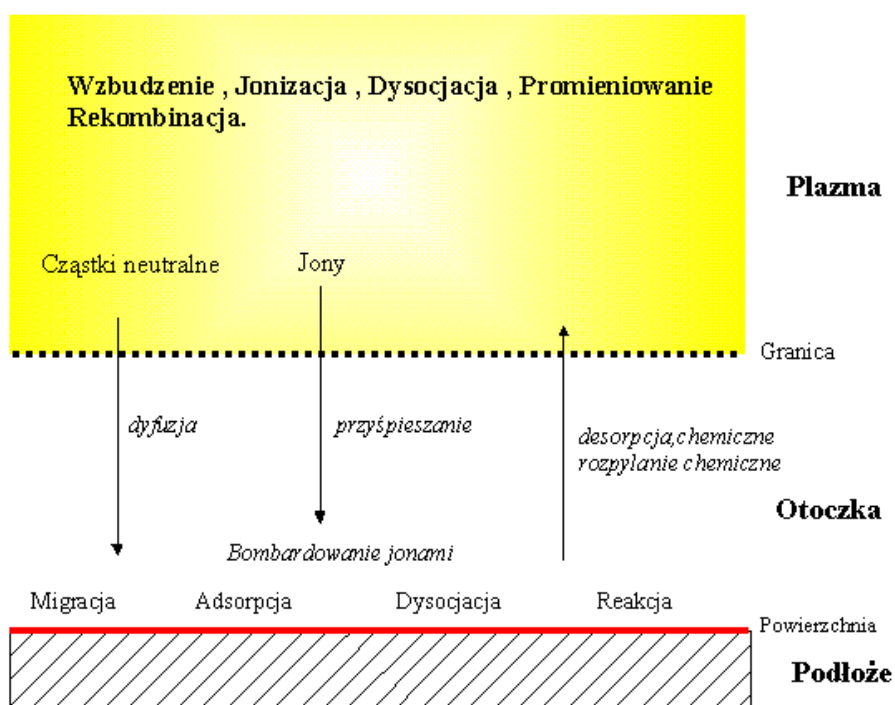
W zakresie plazmy niskotemperaturowej można wyróżnić, ze względu na równowagę termiczną, plazmę równowagową (termiczną) i plazmą nierównowagową (zimną). Plazmę nierównowagową cechuje brak stanu równowagi termicznej pomiędzy elektronami a ciężkimi cząstkami gazu – temperatura elektronów jest wielokrotnie wyższa niż ciężkich cząstek (jonów,

rodników, cząsteczek obojętnych). Natomiast w plazmie równowagowej temperatura elektronów i ciężkich cząstek jest taka sama.

Ze względów technicznych najbardziej przydatna jest plazma niskotemperaturowa nierównowagowa (plazma zimna). Gęstość tej plazmy jest rzędu 10^{14} – 10^{18} elektronów/m³. Szczególnie istotną cechą jest niejednakowa temperatura elektronów T_e i pozostałych składników gazu T_g . Na ogół $T_e/T_g \approx 10$ – 100 , co przy temperaturze elektronów $T_e = 10^4$ – 10^5 K daje średnio temperaturę równą około 500 K dla jonów i około 300 K dla pozostałych cząsteczek. Plazma taka nie ma właściwości destruktywnych, nie powoduje uszkodzeń termicznych, natomiast stężenie i energia elektronów jest na tyle duża, że mogą one zapoczątkować wiele procesów chemicznych [2,3].

Dlatego właśnie plazma niskotemperaturowa nierównowagowa nadaje się do różnych procesów chemicznych jako metoda przyjazna środowisku oraz ekonomiczna. W dalszej części artykułu postaram się przedstawić kilka zastosowań – aplikacji technik plazmowych.

W trakcie wyładowania zachodzą równocześnie przemiany chemiczne oraz fizykochemiczne cząstek. Najważniejsze procesy zachodzące w plazmie są to: jonizacja, wzbudzenie, dysocjacja, rekombinacja (rysunek 2).



Rys. 2. Schemat obrazujący reakcje w procesie plazmowego nanoszenia warstw z lotnych par związków chemicznych[4].

Wśród oddziaływań pomiędzy plazmą nierównowagową a materiałem polimerowym można wyróżnić takie procesy, jak:

- oczyszczanie i trawienie powierzchni,
- sieciowanie powierzchni polimeru,
- implantacja atomów obecnych w plazmie w warstwę powierzchniową polimeru,
- tworzenie się mikro i nanochropowości.

Wykorzystując procesy zachodzące w trakcie wyładowania jarzeniowego oraz różne konfiguracje gazów i rodzajów generowania plazmy możemy:

1. Wytwarzać warstwy o właściwościach katalitycznych, które wykorzystywane są w różnych katalizatorach, ogniwach paliwowych np.: warstwy katalityczne spinelu kobaltowego, palladu, miedzi i innych substancji.
2. Zwiększać hydrofobowość, np.: efekt lotosu – tkaniny samoczyszczące się.
3. Zwiększać hydrofilowość i adhezyjność powierzchni, np.: klejenie gum i elastomerów czy poprawianie przylegania tuszów drukarskich do folii.
4. Modyfikować tkaniny filtracyjne oraz węgiel aktywny w celu poprawy ich właściwości adsorpcyjnych.

Zimną plazmę można też z powodzeniem zastosować na przykład do poprawy różnych właściwości implantów medycznych, do wzmacniania powierzchni metali poprzez plazmowe azotowanie, do sterylizacji żywności.

Znane są dwie techniki wykonania klasycznych katalizatorów ulepszanych plazmowo. Jedną z nich jest obróbka plazmą podczas wytwarzania katalizatora, drugą metodą jest plazmowe modyfikowanie już wytworzonych katalizatorów w sposób konwencjonalny w procesach mokrych. Obecnie uwagę badaczy skupiają nano-katalizatory wytwarzane w procesie polimeryzacji plazmowej (PEMOCVD). Metoda ta polegająca na osadzaniu plazmowym bardzo cienkich warstw z prekursorów metaloorganicznych, dostarczanych do plazmowego reaktora jako faza lotna, jest jedną z obiecujących metod wytwarzania struktur katalitycznych. Metoda ta została już wykorzystana do wytworzenia wielu cienkowarstwowych materiałów różnorakiego zastosowania. Jednak do tej pory zainteresowanie tą metodą w dziedzinie katalizy było raczej skromne i dopiero od niedawna przyciągnęła ona większą uwagę [5]. Jest to spowodowane poszukiwaniem nowych i efektywnych metod przygotowania struktur mikrokanalowych, w których katalizator w postaci kilkunanometrowych klasterów zostałby jednolicie rozłożony w całej mikrostrukturze. Reaktory o takich mikrokanalowych wypełnieniach wykazują istotne zalety w porównaniu z reaktorami o upakowanym złożu, uwzględniając lepszą wymianę ciepła i masy, co pozwala na miniaturyzację procesu bez straty wydajności [6].

Wyróżnia się dwa możliwe sposoby zapoczątkowania procesu dekompozycji cząsteczek metaloorganicznych w plazmie. Ligandy (podstawniki) parującego prekursora mogą zostać częściowo rozłożone w fazie gazowej, a pozostałość jest nanoszona na powierzchnię podłoża, lub też cząsteczki prekursora są adsorbowane na powierzchni bez rozkładu. Następnie ich rozkład ma miejsce podczas oddziaływania plazmy na podłoże. Sterując parametrami procesu plazmowego można spowodować całkowite uwolnienie organicznych ligandów prekursora z powierzchni podłoża. Bardzo często jednak spotyka się występującą w złożu pewną ilość węgla. W celu wyeliminowania zanieczyszczenia węglem praktykowana jest obróbka plazmą tlenową, jak również cieplna obróbka po osadzeniu plazmowym [5].

Metoda PEMOCVD może być z powodzeniem stosowana do przygotowania różnych materiałów katalitycznych. Przykładem takich materiałów mogą być cienkie warstwy z Pt, MoO_x, TiO_x otrzymane za pomocą właśnie tej metody [6,7]. Badania nad aktywnością i selektywnością otrzymywanych w ten sposób katalizatorów są dopiero co rozpoczęte, oczekuje się jednak, że zarówno aktywność, jak i selektywność takich katalizatorów będą wysokie. Jako przykład mogą posłużyć badania Karches'a i inni [8], które pokazały, że naniesione plazmowo cienkie warstwy TiO₂ (o grubości 7–120 nm) ujawniają wydajność fotochemicznego rozkładu kwasu szczawiowego, porównywalną z komercyjnym katalizatorem. Inny przykład stanowią badania wykonane przez Koyano i innych [9], którzy przygotowali tlenek kobaltu, posługując się Co(OCOCH₃)₂ i plazmą tlenową, do utleniania CO i propanu. Wynikiem tego było uzyskanie materiału o lepszej dyspersji i wyższej aktywności katalitycznej w porównaniu z katalizatorami CoO_x przygotowanymi za pomocą chemicznych metod mokrych.

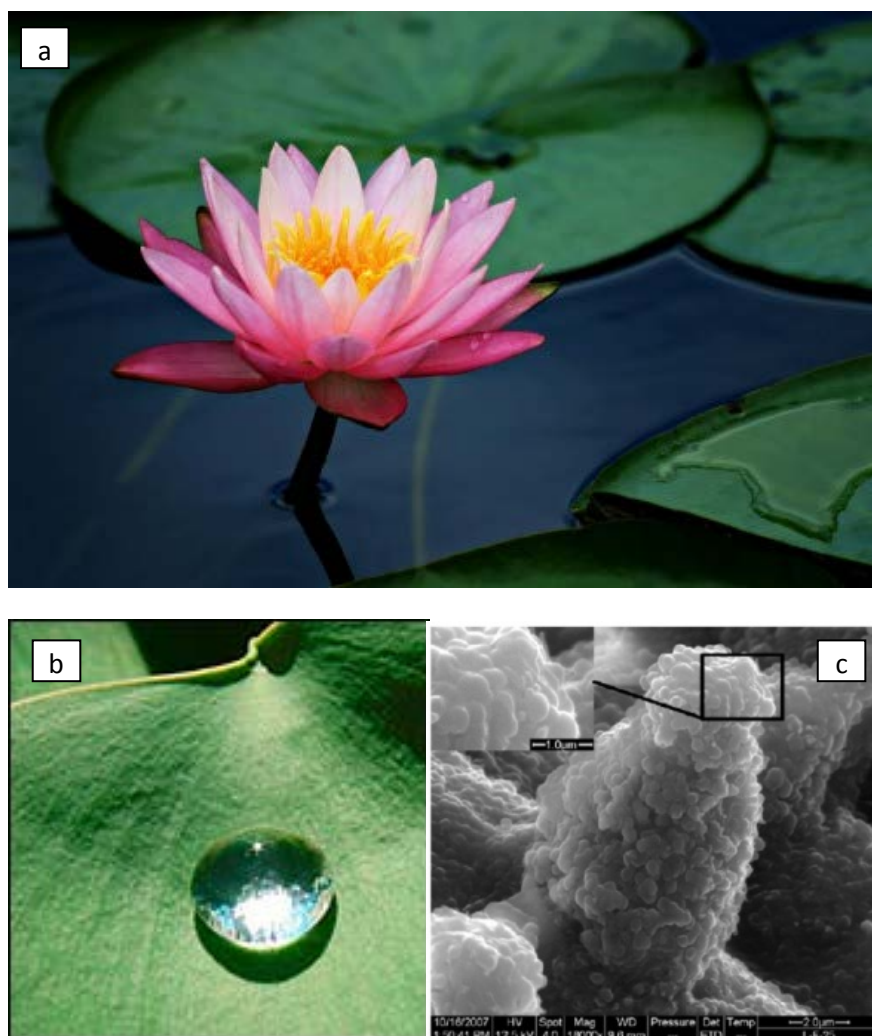
Korzyści z wykorzystania metody PEMOCVD do wytwarzania katalizatorów są oczywiste i można do nich zaliczyć:

- uzyskanie katalizatorów o rozmiarach „nano”;
- redukcję kroków procesowych do uzyskania produktów;
- oszczędność substratów i energii;
- korzyści środowiskowe z powodu ograniczenia ilości odpadów, co wynika ze zmniejszenia ilości kroków procesowych [6].

W Zakładzie Inżynierii Molekularnej Wydziału Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej przeprowadzono badania, które potwierdziły możliwość uzyskania warstw zawierających Co₃O₄ za pomocą wymienionej w tym rozdziale metody polimeryzacji plazmowej [6,7]. Mogą one posłużyć, jako katalizator w reaktorze strukturalnym do spalania lotnych związków organicznych. Spinel kobaltowy (Co₃O₄), szczególnie w formie nanokrystalicznej, jest bardzo aktywnym katalizatorem do utleniania i spalania węglowodorów.

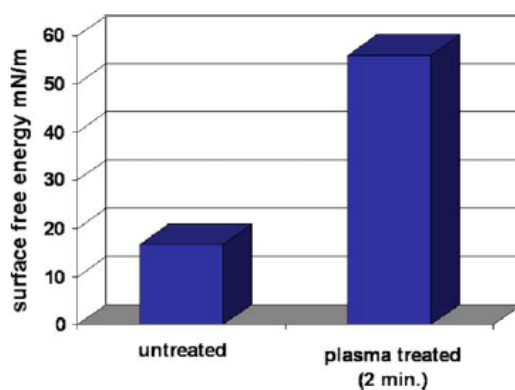
Nanoszone warstwy nie muszą być jedynie katalizatorami i mogą spełniać inne role. Jednym z zadań postawionych przed naszym zakładem było uzyskanie warstwy hydrofobowej o jak największym kącie zwilżania i właściwościach samoczyszczących potocznie nazywanej „efektem lotosu”. Przyroda przez długie lata ewolucji wypracowała wiele ciekawych i użytecznych rozwiązań, z których człowiek może czerpać pomysły. Lotos ma liście (rys. 3a) o niezwykle ciekawych właściwościach. Krople wody, które padają na nie, przyjmują kształt zbliżony do kuli, co pozwala im na swobodne staczanie się i porywanie nieczystości z powierzchni liścia (rys. 3b).

Za pomocą technik plazmowych udało się odtworzyć podobną strukturę (rys. 3c) i właściwości na innych powierzchniach. Szczególnie pożądane są one na materiałach tekstylnych. Zastosowanie modyfikacji w plazmie w określonych warunkach ciśnienia mocy i czasu ekspozycji, powoduje powstanie cienkiego globularnego filmu na materiale tekstylnym. Tkanina taka zachowuje możliwość oddychania (przepuszczania powietrza), a dodatkowo zyskuje trwałe właściwości superhydrofobowe i samooczyszczające się. Takie właściwości są szczególnie istotne dla odzieży specjalistycznej.



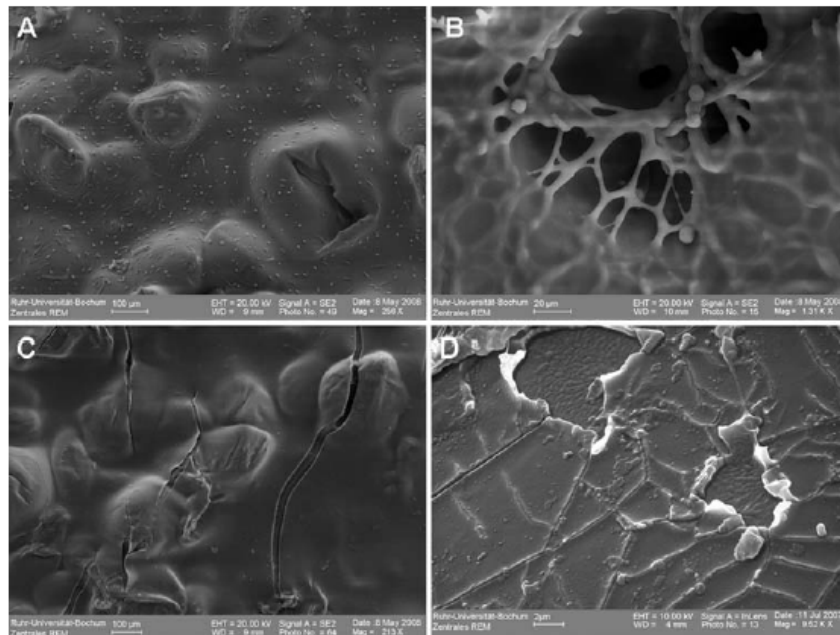
Rys. 3. a – liść i kwiat Lotosu[10], b – zachowanie kropli wody na liściu lotosu[11], c – morfologia powierzchni liścia lotosu (SEM)[12].

Również specjalistyczne zastosowanie technik plazmowych wykazali autorzy pracy [13] badający wpływ obróbki powierzchni implantu (silikonowego) na jego właściwości późniejszego łączenia się z komórkami macierzystymi. Widzimy jak na podłożu obrabianym plazmowo jedynie przez 2 min energia powierzchniowa wzrasta dwukrotnie (rysunek 4).



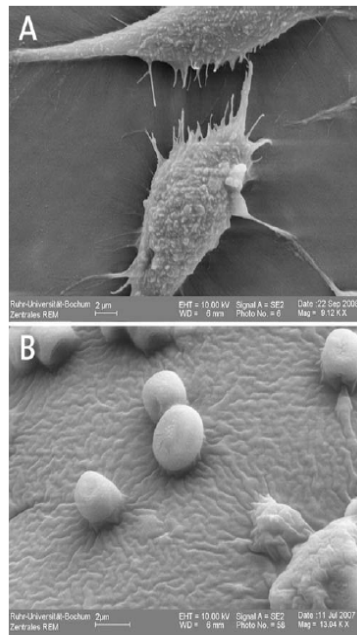
Rys.4. Zmiana energii powierzchniowej próbki wyjściowej (untreated) oraz próbki obrabianej 2 min w plazmie argonowej [13].

Dodatkowym czynnikiem stymulującym porastanie implantu tkanką macierzystą jest zastosowanie kolagenu. Tak przygotowane implanty również poddano obróbce plazmowej, a zdjęcia pokazano na rysunku 5. Widzimy nano-chropowatości na warstwie kolagenu jako potencjalne miejsca wzrostu komórek [13].

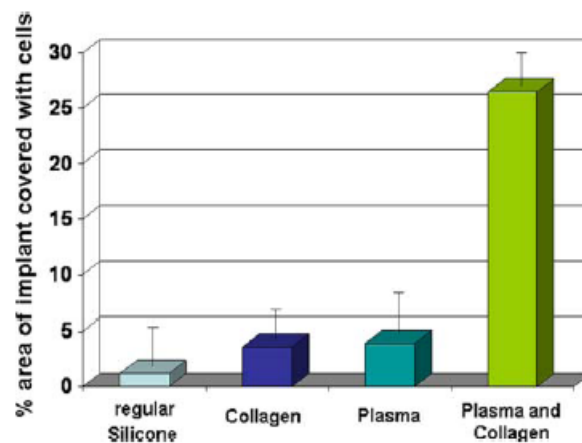


Rys. 5. Zdjęcie A i B przedstawia implant z nałożoną warstwą kolagenu (nałożonego tradycyjnie – stąd rozwarstwienia jakie zaobserwowano) i obrobiony plazmowo, zdjęcia C i D obrazują jedynie warstwę kolagenu na podłożu silikonowym. Dodatkowo na rysunku B widać łączenie się włókien kolagenu w pory [13].

Do przeprowadzenia obróbki autorzy użyli plazmy argonowo tlenowej przy wyładowaniu typu r.f – 13.65 MHz i mocy wyładowania 1000W. Czas obróbki tych warstw wynosił 5 min. Analiza wykonanych próbek wykazała, że próbki jedynie wytrawione plazmowo lekko poprawiły przywieranie komórek do podłoża silikonowego w porównaniu do powierzchni nieobrabianej, gdzie komórki (rys. 6) mają typowy okrągły kształt komórek apoptycznych (samounicestwiających się). Pokrycie podłoża warstwą kolagenu oraz obrobienie powierzchni w plazmie spowodowało zwiększenie przywierania komórek do włókien kolagenowych. Równocześnie w sposób znaczący wzrosła część powierzchni pokrytej zdrowymi komórkami (rys. 7).



Rys. 6. Na rysunku A widać początkowe stadium porostania komórki na podłożu silikonowym obrobionym plazmowo. Rysunek B przedstawia komórkę na podłożu nieobrabianym. Komórka ta przyjęła typowy okrągły kształt komórki apoptycznej - naturalny proces zaprogramowanej śmierci komórki w organizmie wielokomórkowym. Dzięki temu mechanizmowi z organizmu usuwane są zużyte lub uszkodzone komórki [13].



Rys. 7. Wykres przedstawiający skuteczność pokrycia implantu przez zdrowe komórki w zależności od wybranej metody [13].

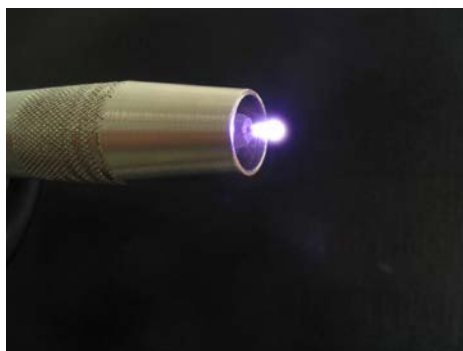
Widzimy, że wykorzystanie techniki plazmowej w dziedzinie medycyny jest jak najbardziej uzasadnione, a zapotrzebowanie w medycynie w obrębie implantów cały czas wzrasta, co jest dobrą prognozą dla technik plazmowych.

W przemyśle spożywczym również wykorzystuje się materiały polepszane plazmowo. Folie przeznaczone do pakowania żywności aktywuje się plazmowo wytwarzając plazmą miejsca rodnikowe

o dobrej przyczepności. Jest to wymóg niezbędny przed wykonaniem nadruków, lakierowaniem czy klejeniem elementów [14].

Kolejną możliwością, jaką daje plazma niskotemperaturowa jest proces sterylizacji plazmowej. Zimna plazma działa zabójczo dla bakterii, wirusów i grzybów. Wykorzystywana jest ona od pewnego czasu do dezynfekcji narzędzi chirurgicznych czy organicznych materiałów (np. kawa), gdzie ważnym czynnikiem jest nie przekroczenie temperatury 100 stopni C. W próżni tylko elektrony są przyspieszane, wszystkie inne cząstki (jony, atomy) pozostają zimne, tak więc temperatura plazmy osiąga tylko 40-50 stopni C. Pod wpływem plazmy pomiędzy tlenem, azotem i parą wodną zachodzą reakcje, w których powstają substancje o silnym działaniu dezynfekującym. W ciągu 12 sekund liczebność mikroorganizmów potraktowanej plazmą powierzchni rąk spada milion razy. W porównaniu, odpowiednie chirurgiczne mycie rąk przed operacją trwa kilka minut. Specjaliści twierdzą, że za pomocą plazmy można przyspieszyć gojenie ran, leczyć dziąsła, a nawet minimalizować przykry zapach ciała [14].

W naszym laboratorium skonstruowano specjalny mikro-palnik plazmowy, który daje punktowe źródło plazmy – swoistą igłę plazmową – i nadaje się do pracy z żywą tkanką. Przedstawiono go na rysunku 8.



Rys. 8. Mikropalnik plazmowy wg projektu J. Zielińskiego podczas pracy - plazma helowa[15].

Reasumując, technika zimnej plazmy jest bardzo obiecującą metodą, która ma wiele zastosowań. Jednakże w Polsce metoda ta jest nadal traktowana jako zbyt wyrefinowana i stawia się na metody klasyczne, mniej skuteczne.

Literatura:

- [1]. I. Mian, Zbadanie procesu plazmowej modyfikacji powierzchni elastomerów SBS, Politechnika Łódzka (2011)
- [2]. J. Tyczkowski, Cienkie warstwy polimerów plazmowych, WNT, Warszawa (1990).
- [3]. Z. Celiński, Plazma, PWN, Warszawa (1980).
- [4]. Internet: <http://www.plazma.efuturo.pl/cvd.htm>
- [5]. J. Tyczkowski, R. Kapica, Cold plasma in the nanotechnology of catalysts. Polish Journal of Chemical Technology, 9(1), 36 (2007).
- [6]. J. Tyczkowski, R. Kapica, J. Łojewska, Thin cobalt oxide films for catalysis deposited by plasma-enhanced metal-organic chemical vapor deposition. Thin Solid Films, 515, 6590 (2007).
- [7]. R. Dhar, P.D. Pedrow, K.C. Liddell, Q. Ming, T.M. Moeller, M.A. Osman, Plasma-enhanced metal-organic chemical vapor deposition (PEMOCVD) of catalytic coatings for fuel cell reformers, IEEE Trans. Plasma Sci., 33, 138 (2005).
- [8]. M. Karches, M. Morstein, P.R.v. Rohr, R.L. Pozzo, J.L. Giombi, M.A. Baltanás, Plasma-CVD-coated glass beads as photocatalyst for water decontamination, Catalysis Today, 72, 267 (2002).
- [9]. G. Koyano, H. Watanabe, T. Okuhara, M. Misono, Structure and catalysis of cobalt oxide overlayers prepared on zirconia by low-temperature-plasma oxidation, J. Chem. Soc., Faraday Trans. , 92, 3425-3430 (1996).
- [10]. Internet: <http://techstyleuniforms.com/nanotechnology/>
- [11]. Internet: <http://jamiesfunhouse.com/house-gardening-suggestions-stunning-lotus>
- [12]. Wang, J., Chen, H., Sui, T., Li, A., Chen, D. Investigation on hydrophobicity of lotus leaf: Experiment and theory, Plant Science 176 ,687-695(2009).
- [13]. J.Hauser, J.Zietlow, M.Koller, S.A. Esenwein, H.halfmann, P.Awakowicz, H.U.Steinau, Enhanced cell adhesion to silicone implant material through plasma surface modification, Journal of Materials Science, Materials in Medicine, Vol.20, Number 12, 2541-2548, Springer (2009).
- [14]. K. Kryza, G. Szczepanik, Zastosowanie technik zimnej plazmy jako nowoczesna technologia zabezpieczania surowców żywnościowych, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin (2010).
- [15]. J.Zieliński, Budowa i charakterystyka mikropalnika plazmy niskotemperaturowej, Politechnika Łódzka (2007).