

# Генерация водорода при лазерном облучении коллоидов железа и бериллия в воде

И.А.Сухов, Г.А.Шафеев, Е.В.Бармина, А.В.Симакин, В.В.Воронов, О.В.Уваров

*Экспериментально исследован процесс эмиссии водорода при лазерном облучении водных коллоидов наночастиц железа и бериллия импульсами первой гармоники Nd:YAG-лазера длительностью 10 нс при плотности энергии в растворе около 80 Дж/см<sup>2</sup>. Парциальное содержание водорода в атмосфере над коллоидными растворами наночастиц растет со временем лазерного облучения, а затем выходит на стационарный уровень, достигая 400–500 Тор. Скорость эмиссии водорода не равна нулю при облучении чистой воды и проходит через максимум с увеличением концентрации наночастиц. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения диссоциации молекул воды прямым электронным ударом из плазмы оптического пробоя жидкости.*

**Ключевые слова:** генерация водорода, лазерное облучение, коллоиды железа и бериллия.

## 1. Введение

Лазерная абляция твердых тел в жидкостях представляет собой физический метод получения разнообразных наночастиц. Если плотность энергии лазерного пучка на мишени достаточно велика для ее поверхностного плавления, то расплавленная зона под действием давления отдачи паров окружающей мишень жидкости распыляется в виде наночастиц. Многие металлы, являющиеся мишенью, например золото или серебро, имеют высокую температуру плавления (порядка 10<sup>3</sup> К). При этом контактирующие с расплавленной зоной пары жидкости могут претерпеть химические изменения. Такой эффект действительно наблюдается, например, при лазерной абляции латунной или бронзовой мишени в жидком этаноле [1]. Образование наночастиц соответствующих сплавов сопровождается пиролизом этанола вплоть до образования стеклоуглерода (glassy carbon), о чем свидетельствуют спектры комбинационного рассеяния света сухих наночастиц. Можно ожидать, что при лазерной абляции твердых тел в жидкостях могут образовываться также и другие продукты реакций, в частности газообразные.

Генерация наночастиц при лазерной абляции в жидкостях протекает в неравновесных условиях, характеризующихся большими градиентами температур и давле-

ния. Поэтому можно предполагать, что химическое разложение окружающей мишень жидкости может протекать иначе, чем при изотермическом нагреве. Кроме того, повышенная температура в области лазерного облучения может способствовать каталитическому действию образующихся наночастиц на пары жидкости. Генерация наночастиц благородных металлов (Au, Ag) исследована во многих работах. В частности, генерация наночастиц этих металлов в воде сопровождается эмиссией газообразного водорода [2]. При лазерном облучении коллоидных растворов наночастиц возникает так называемая наноплазма вокруг наночастиц, находящихся в перетяжке лазерного пучка [3]. При достаточно большой концентрации наночастиц эти плазменные частицы могут объединяться друг с другом, образуя микроскопическую плазму лазерного пробоя жидкости. Представляет интерес исследование такого процесса при образовании наночастиц других, более реакционно способных металлов.

В настоящей работе в качестве таких металлов выбраны железо и бериллий. Металлические наночастицы железа уже были успешно получены с помощью лазерной абляции в органических жидкостях (этанол, изопропанол) и в воде [4, 5]. На снимках с просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) видно, что частицы имеют контрастное ядро, предположительно состоящее из металлического железа, и менее контрастную оболочку из оксида железа. Наличие кристаллической решетки металлического железа подтверждается рентгеновскими дифрактограммами порошка наночастиц. Стоит отметить, что получение частиц с металлическим ядром возможно даже в экспериментах по лазерной абляции железа в воде [5], несмотря на высокую температуру и большую удельную поверхность распыляемого в воду металла. Это свидетельствует о низкой реакционной способности паргазовой оболочки, что может быть следствием генерации водорода. В принципе, H<sub>2</sub> может подавлять окисление наночастиц железа, нагретых до высокой температуры во время лазерного импульса.

В нашей предыдущей работе [6] показано, что частицы, полученные в процессе абляции бериллия в воде, яв-

**И.А.Сухов.** Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9; e-mail: sukhov@phystech.edu

**Г.А.Шафеев.** Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; e-mail: shafeev@kapella.gpi.ru

**Е.В.Бармина, А.В.Симакин, В.В.Воронов, О.В.Уваров.** Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38;

Поступила в редакцию 20 февраля 2017 г., после доработки – 5 апреля 2017 г.

ляются монокристаллическими. Исследование оптических свойств этих наночастиц показало, что коллоидный раствор с частицами прозрачен в видимом диапазоне и поглощает лишь в дальней УФ области спектра. Наночастицы бериллия, таким образом, в меньшей степени взаимодействуют с излучением видимого и ИК диапазонов, чем наночастицы железа, однако также могут обладать металлическим ядром. Поэтому представляет интерес сравнение эффективности генерации водорода при облучении наночастиц бериллия и железа.

## 2. Эксперимент

Для получения частиц бериллия и железа использовалась лазерная абляция массивной мишени в жидкости. Излучение иттербиевого волоконного лазера с длиной волны 1060–1070 нм фокусировалось с помощью объектива ( $f = 42$  см) на поверхность металлической пластины, погруженной в воду объемом 4 мл. Толщина слоя жидкости над мишенью не превышала 1 мм. Длительность импульса лазерного излучения была равна 8 нс, частота следования импульсов составляла 200 кГц, энергия в импульсе – 0.1 мДж. Сфокусированный пучок перемещался по поверхности образца со скоростью 300 мм/с при помощи системы подвижных зеркал с электроприводом. Для минимизации повторного воздействия лазерного излучения на образовавшиеся частицы длительность экспозиции была не более 2 мин [7]. Распределение массы и числа частиц по размерам измерялось с помощью дисковой измерительной центрифуги CPS. Концентрация частиц в полученном коллоиде бериллия составляла 13 мкг/мл, железа – 72 мкг/мл.

Порошок из наночастиц, полученных при абляции бериллия, также исследовался с помощью рентгеновской дифрактометрии. Из полученных коллоидов изготавливались образцы различной концентрации в воде Milli-Q с проводимостью 0.6 мкСм. Затем каждый образец (4 мл) подвергался воздействию импульсов излучения Nd:YAG-лазера с длиной волны 1064 нм; длительность импульса составляла 10 нс, частота следования – 10 кГц, энергия в импульсе – 2 мДж. В процессе облучения лазерный пучок двигался по круговой траектории со скоростью 1000 мм/с при помощи системы подвижных зеркал с электроприводом (рис.1). Перетяжка лазерного пучка находилась внутри кюветы с коллоидом на расстоянии 2–3 мм от поверхности входного окна (над ней) и при движении по кругу образовывала плазменное кольцо, видимое невооруженным глазом. Фокусировка осуществлялась с помощью объектива с фокусным расстоянием 90 мм. Диаметр лазерного пятна в фокусе составлял около 50 мкм.

Для измерения концентрации водорода над поверхностью коллоида использовался амперометрический датчик, герметично установленный в кювету с образцом. Избыток давления, который возникал вследствие образования газа, стравливался посредством стеклянного капилляра, погруженного в воду на 1 см. Таким образом, давление в кювете было равно атмосферному. Внутренний электролит датчика отделялся от объема с измеряемым газом мембраной, пропускающей только водород. Сенсор регистрировал либо концентрацию водорода (в мг/л), либо его парциальное давление (в торрах). Калибровка сенсора осуществлялась на воздухе (в отсутствие водорода) и при давлении водорода 1 атм. Погрешность измерения прибора составляла 5%. Полный объем газа над кол-

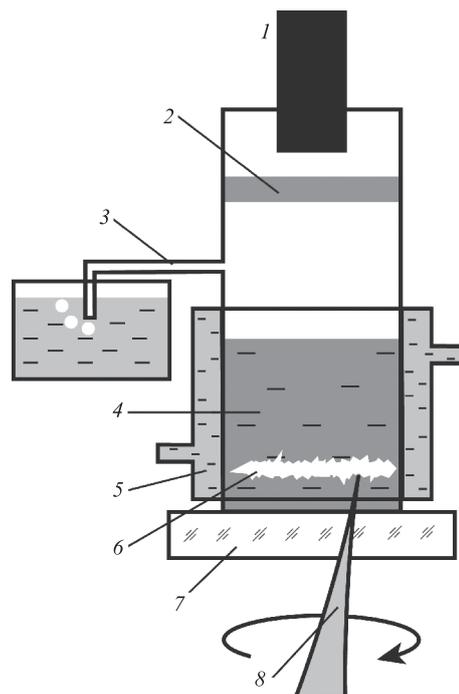


Рис.1. Экспериментальная установка для исследования генерации водорода:

1 – электрод; 2 – мембрана; 3 – капилляр; 4 – коллоидный раствор; 5 – система охлаждения; 6 – плазменное кольцо; 7 – окно; 8 – лазерный пучок.

лоидом в эксперименте был равен 10 мл, время отклика датчика составляло 5 мин.

## 3. Результаты экспериментов

Средний размер частиц, полученных при абляции бериллия, равнялся 35 нм, а железа – 20 нм, тогда как значительная часть массы материала была сосредоточена в частицах с размером 450 нм (бериллий) и 50 нм (железо) (рис.2).

Изображения наночастиц, полученных лазерной абляцией бериллиевой мишени в воде, приведены на рис.3. Высокий контраст изображения, как правило, соответствует металлической фазе образца, тогда как менее контрастные области образца можно отнести к оксиду бериллия BeO.

Предположение о наличии в коллоиде металлических наночастиц подтверждается дифрактограммой высушенного коллоидного раствора (рис.4). Видны пики как металлического Be, так и BeO. Типичное время облучения коллоидов составляло около 1 ч. За это время происходит лазерная фрагментация наночастиц, так что их распределение по размерам заметно смещается в сторону меньших значений.

Полученные наночастицы добавлялись в чистую воду, после чего облучались сканирующим пучком Nd:YAG-лазера. Под действием лазерного излучения наночастицы изменяют свою морфологию и средний размер вследствие процесса фрагментации, поэтому данные рис.2 соответствуют только начальным размерам частиц. На рис.5 представлены зависимости парциального давления водорода в кювете от времени облучения коллоида при различном количестве наночастиц, добавленных в образец. Видно, что добавление наночастиц влияет на процесс ге-

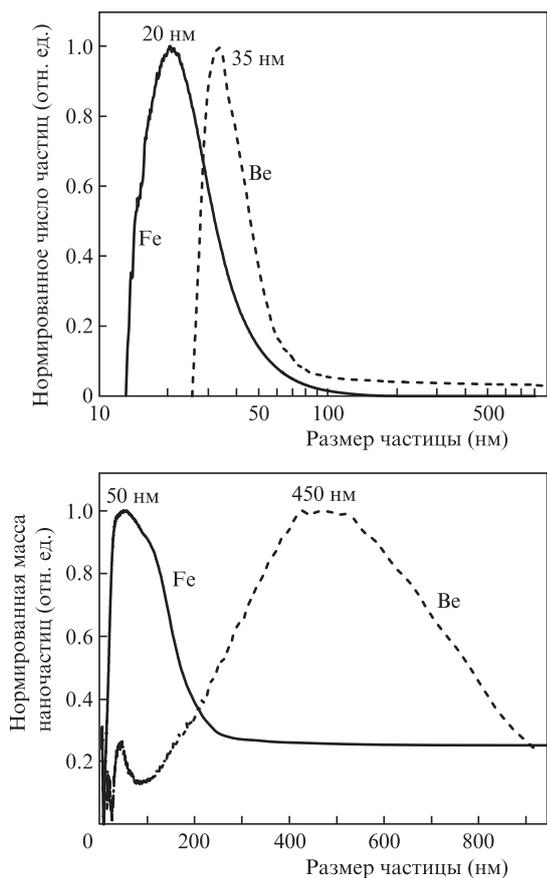


Рис.2. Распределение по размерам наночастиц железа и бериллия, использованных для генерации водорода.

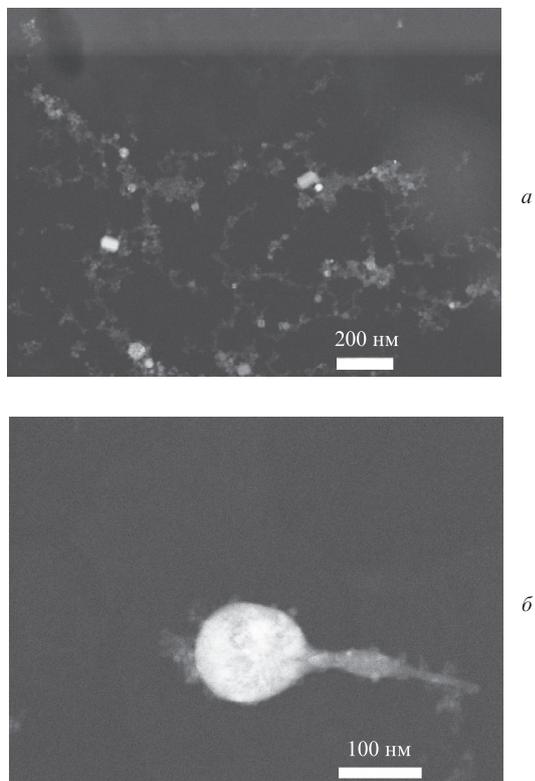


Рис.3. ПЭМ-изображения коллоида бериллия, общий вид (а), и наночастицы, обладающей высоким контрастом (б). Снимки сделаны в рассеянных электронах.

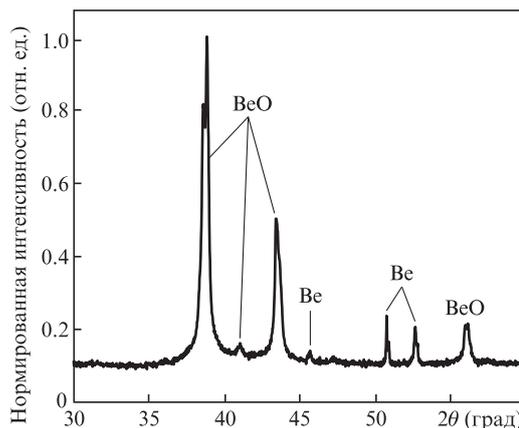


Рис.4. Дифрактограмма порошка наночастиц, полученных при абляции бериллиевой мишени в воде.

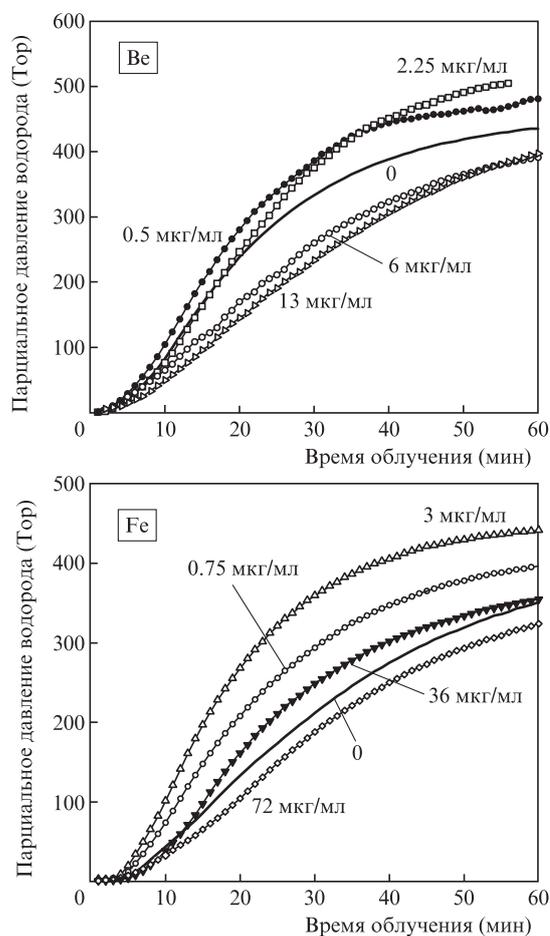


Рис.5. Зависимости парциального давления водорода от времени облучения коллоидов наночастиц бериллия и железа. Числа возле кривых – концентрация коллоида.

нерации водорода немонотонно в зависимости от их количества: увеличение концентрации приводит сначала к увеличению выхода водорода, а потом к его уменьшению. Однако в обоих случаях имеется промежуточное значение концентрации частиц, при которой парциальное давление водорода максимально. Например, если сравнивать значения парциального давления водорода после 20 мин облучения, то для коллоида наночастиц бериллия эта концентрация составляет 0.5 мкг/мл, а для наночастиц железа – 3 мкг/мл (рис.6).

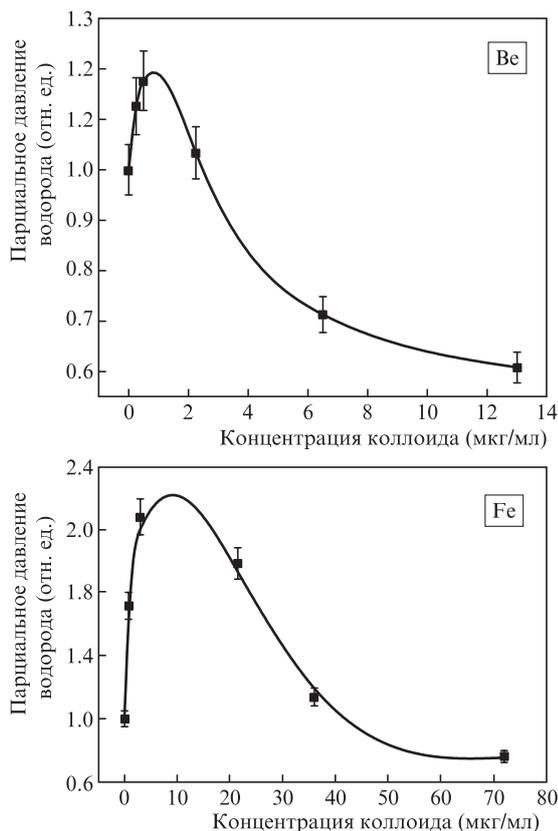


Рис.6. Зависимости парциального давления водорода от концентрации коллоида; время экспозиции 20 мин, кривые нормированы на давление при нулевой концентрации.

Как видно из рис.5, эмиссия водорода наблюдается и в случае лазерного облучения чистой воды, без контролируемых примесей, хотя добавление наночастиц приводит к росту парциального давления  $H_2$ .

Максимальная скорость генерации водорода наблюдается при времени экспозиции от 10 до 15 мин. Сравнение абсолютных значений максимума скорости генерации водорода дает зависимости от концентрации коллоида (рис.7), аналогичные зависимостям давления от концентрации.

Как видно из рис.7, по сравнению с чистой водой добавление наночастиц железа оказывает большее влияние на скорость генерации водорода, чем добавление наночастиц бериллия. Эксперименты, в которых изменялась концентрация наночастиц, выполнялись при одинаковых настройках электропривода системы подвижных зеркал, отвечающих за положение лазерного пятна внутри кюветы, поскольку выход водорода зависит также и от скорости перемещения сфокусированного внутрь кюветы пучка (рис.8).

#### 4. Обсуждение результатов

Зависимость парциального давления водорода и скорости его эмиссии от концентрации наночастиц бериллия и железа имеет хорошо выраженный максимум (рис.6 и 7). По-видимому, это обусловлено зависимостью интенсивности лазерного излучения в перетяжке пучка от концентрации частиц, а также от оптических свойств наночастиц на длине волны лазерного излучения. Положение этого максимума зависит от материала наночастиц и

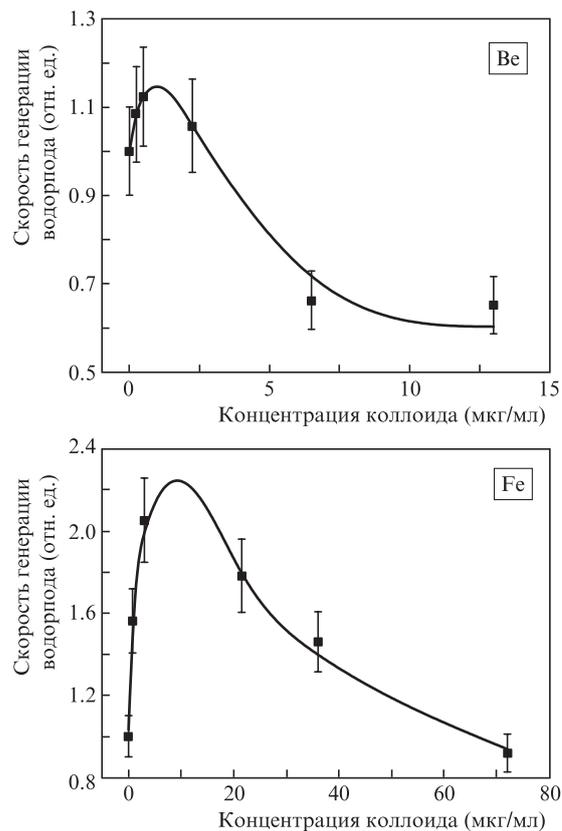


Рис.7. Зависимости максимальной скорости генерации водорода от концентрации наночастиц; кривые нормированы на скорость генерации при нулевой концентрации (чистая вода).

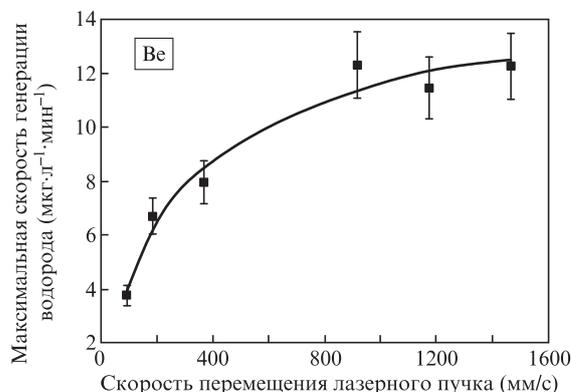


Рис.8. Зависимость максимальной скорости генерации водорода от скорости перемещения лазерного пучка.

объясняется различием в плотностях металлов ( $\rho_{Fe} = 7.874 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{Be} = 1.85 \text{ г/см}^3$  [8]). Следовательно, при добавлении одинакового числа частиц в единицу объема коллоида масса железа будет больше. Значения сечений поглощения частиц Be и Fe одинаковых размеров на длине волны 1064 нм различаются лишь на 10%, тогда как интегрированное по длине волны сечение поглощения частиц железа более чем в два раза превышает аналогичный параметр для бериллия, что соотносится с влиянием частиц на скорость генерации водорода. Интегрирование по длине волны оправданно, т.к. спектр свечения плазмы пробоя жидкости является практически непрерывным и обусловлен тормозным излучением электронов плазмы [9]. Этот результат может быть следствием образования

«наноплазмы» вокруг отдельных частиц [3, 10]. В работе [10] рассмотрен лазерный нагрев наночастиц в диэлектрической среде, к которой в условиях настоящих экспериментов можно отнести и воду. Действительно, длина волны лазерного излучения (1064 нм) удалена от длин волн колебательных и электронных уровней молекул  $H_2O$ . После образования наноплазмы частицы взаимодействуют с излучением не только лазера, но и самой плазмы, что делает заметным влияние материала частиц на сечение поглощения. Кроме того, наноплазма вокруг отдельных наночастиц поглощает лазерное излучение пропорционально концентрации электронов в ней. Отметим, что плазмонные резонансы наночастиц как железа, так и бериллия в воде также находятся далеко от лазерной длины волны (210 нм для наночастиц Fe диаметром  $d = 10$  нм) [6, 11]. Показатель поглощения  $k$  железа и бериллия на длине волны  $\lambda = 1064$  нм равен четырем [12, 13], поэтому поглощение лазерного излучения на наночастице железа с  $d \sim \exp(-\alpha d)$  ( $\alpha = 2\pi k/\lambda$ ) ничтожно мало. Следовательно, единственным источником поглощения лазерного излучения с длиной волны 1064 нм является наноплазма, возникающая вокруг отдельных наночастиц.

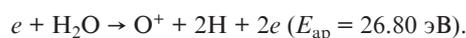
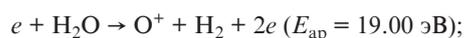
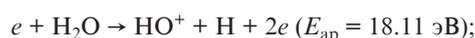
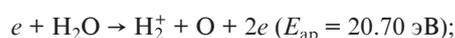
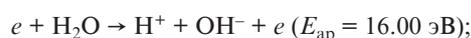
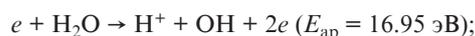
Работа выхода электронов из наночастиц меньше, чем из массивного материала, в силу их малого радиуса, поэтому под действием поля лазерного излучения происходит полевая эмиссия электронов из наночастиц [14]. Эмитированные электроны поглощают лазерное излучение посредством обратнотормозного излучения [15], что приводит к нагреву наночастицы и возникновению с нее термоэлектронной эмиссии [10]. Лазерное излучение нагревает электроны, и их средняя энергия растет. При достижении ими критической энергии  $E_{cr} \approx 1.5\Delta$ , где  $\Delta$  – потенциал ионизации молекул воды (6.5 эВ) [16], происходит ударная диссоциация молекул воды и образуется электронная лавина. Описанные процессы мало чувствительны к морфологии наночастиц, например к наличию на них оксидной пленки.

Если концентрация наночастиц достаточно велика и среднее расстояние между ними мало, отдельные нанопузырьки объединяются, что приводит к образованию микроскопической плазмы с длиной канала вдоль оси лазерного пучка в условиях настоящей работы около 100 мкм. Этим и объясняется наличие оптимума скорости генерации  $H_2$  по концентрации частиц. При дальнейшем росте концентрации наночастиц превалирует рассеяние лазерного излучения на них, и интенсивность в перетяжке лазерного пучка уменьшается.

Появление микроскопической плазмы, видимой невооруженным глазом, сопровождается образованием больших пузырьков газа, размеры которых сравнимы с диаметром пучка. Этим объясняется наблюдаемая зависимость эффективности генерации водорода от скорости перемещения лазерного пучка (рис.8). Так, при его движении со скоростью 100 мм/с и частоте следования импульсов 10 кГц расстояние между точками воздействия двух соседних импульсов составляет 10 мкм, что существенно меньше диаметра лазерного пятна, равного 50 мкм. Поэтому фокусировка излучения каждого следующего импульса ухудшается из-за парогазовых пузырьков, образованных предыдущим импульсом. Увеличение скорости ведет к увеличению расстояния между точками фокусировки соседних импульсов. Качество фокусировки каждого следующего импульса улучшается до тех пор,

пока расстояние между точками воздействия двух соседних импульсов не превышает размера газовых пузырьков. Так, при скорости 1000 мм/с точки попадания двух соседних импульсов находятся на расстоянии 100 мкм, и дальнейшее увеличение скорости не влияет на эффективность генерации водорода.

Электроны плазмы взаимодействуют с молекулами воды, вызывая их диссоциацию. Начиная с энергии электронов, превышающей 16 эВ, процесс диссоциации молекул воды электронным ударом может идти по нескольким каналам. Приведенные ниже данные получены при взаимодействии молекулярных пучков воды с электронными пучками изменяемой энергии с последующим установлением состава продуктов методами масс-спектрологии. Эти каналы таковы [17]:



Индекс «ар» означает начало появления указанных продуктов.

Диссоциация молекул воды электронным ударом из плазмы пробоя жидкости свидетельствует о том, что электроны с такой энергией находятся в ней при используемой в работе интенсивности лазерного излучения  $10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>. Видно также, что O и H присутствуют в продуктах диссоциации одновременно, поэтому возможна обратная реакция с образованием  $H_2O$ . Этим объясняется выход на насыщение парциального давления водорода в процессе лазерного облучения, поскольку образующийся водород вновь реагирует с кислородом, образуя воду. Реакция протекает в газовых пузырьках, которые попадают в лазерный пучок, и сопровождается отчетливыми микровзрывами.

Можно предположить, что продуктом разложения воды при лазерном облучении двух исследованных коллоидных растворов наночастиц является также кислород, и предварительные данные подтверждают это предположение. Образование водорода при лазерном облучении углеродного порошка в воде наблюдалось в [18], но при плотности энергии лазерного излучения в среде на три порядка меньшей, чем в настоящей работе. В [18] также сообщалось, что наряду с водородом выделяются и другие газы, такие как CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Авторы [18] предполагают, что частицы углерода действуют как катализатор реакций. Образование  $H_2$  при облучении углеродного порошка, по-видимому, протекает так же, как и в настоящей работе, несмотря на более низкую плотность энергии лазерного излучения в среде (100 мДж/см<sup>2</sup>). Такая плотность уже достаточна для возникновения «наноплазмы»

на отдельных частицах. Углерод едва ли можно считать катализатором процесса, поскольку он входит в состав продуктов реакции CO, CO<sub>2</sub> и т. д.

Генерация водорода возможна и при лазерной абляции массивных мишеней в воде, т.к. сканирование поверхности мишени лазерным пучком сопровождается образованием плазмы пробоя парогазового пузырька, следующего за лазерным пятном на мишени. Эта гипотеза, однако, требует экспериментального подтверждения.

## 5. Заключение

Наночастицы Ве и Fe были получены с помощью лазерной абляции в воде мишеней из соответствующих металлов с помощью излучения волоконного иттербиевого лазера с длительностью импульсов 8 нс. Частицы бериллия представляют собой металлическое ядро в оксидной оболочке. Экспериментально исследована генерация водорода при облучении полученных коллоидов наночастиц Ве и Fe излучением наносекундного неодимового лазера при интенсивности  $\sim 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup> и длительности импульсов 10 нс. На примере наночастиц Ве и Fe показано, что выход водорода зависит от материала частиц при их одинаковом среднем размере. Оптические свойства используемых материалов наночастиц Ве и Fe на длине волны лазерного излучения 1064 нм различаются лишь на 10%, тогда как интегрированное по длине волны сечение поглощения соотносится с различиями в выходе водорода. Сделан вывод о том, что дополнительный нагрев наночастиц происходит вследствие поглощения ими практически непрерывного по спектру излучения плазмы лазерного пробоя жидкости. Генерация водорода связывается с образованием плазмы оптического пробоя на наночастицах и объясняется диссоциацией молекул воды под действием электронного удара.

Работа частично поддержана РФФИ (гранты № 15-02-04510\_а, 16-02-01054\_а) и фондом Президента РФ для

государственной поддержки молодых российских ученых (грант № МК-3606.2017.2). Авторы выражают благодарность И.В.Баймлеру за помощь в экспериментах.

1. Sukhov I.A., Shafeev G.A., Voronov V.V., Sygletou M., Stratakis E., Fotakis C. *Appl. Surf. Sci.*, **302**, 79 (2014).
2. Barmina E.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Chem. Phys. Lett.*, **655**, 35 (2016).
3. Takeda Y., Kondow T., Mafuné F. *J. Phys. Chem. B*, **110** (5), 2393 (2006).
4. Amendola V., Riello P., Meneghetti M. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 5140 (2011).
5. Сухов И.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А., Вье Г., Гарсия С. *Квантовая электроника*, **42** (5), 453 (2012) [*Quantum Electron.*, **42** (5), 453 (2012)].
6. Бармина Е.В., Сухов И.А., Лепехин Н.М., Присеко Ю.С., Филиппов В.Г., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **43** (6), 591 (2013) [*Quantum Electron.*, **43** (6), 591 (2013)].
7. Кириченко Н.А., Сухов И.А., Шафеев Г.А., Щербина М.Е. *Квантовая электроника*, **42** (2), 175 (2012) [*Quantum Electron.*, **42** (2), 175 (2012)].
8. Рабинович В.А., Хавин З.Я. *Краткий химический справочник* (Л.: Химия, 1978, с. 57, 62).
9. Серков А.А., Кузьмин П.Г., Раков И.И., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **46** (8), 713 (2016) [*Quantum Electron.*, **46** (8), 713 (2016)].
10. Grua P., Morreeuw J.P., Bercegol H., Jonusauskas G., Vallee F. *Phys. Rev. B*, **68**, 35424 (2003).
11. Creighton J.A., Eadon D.G. *J. Chem. Soc. Faraday T*, **87** (24), 38811 (1991).
12. Ordal M.A. et al. *Appl. Opt.*, **27**, 1203 (1988).
13. Rakić A.D., Djurišić A.B., Elazar J.M., Majewski M.L. *Appl. Opt.*, **37**, 5271 (1998).
14. Schertz F. et al. *Phys. Rev. Lett.*, **108** (23), 237602 (2012).
15. Ready J.F. *Effects of High Power Laser Radiation* (Orlando: Acad. Press, 1971, p. 261).
16. Williams F., Varama S.P., Hillenius S. *J. Chem. Phys.*, **64**, 1549 (1976).
17. Mallard W.G., Linstrom P.J. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69* (Gaithersburg, MD, 2000, p. 20899).
18. Akimoto I., Maeda K., Ozaki N. *J. Phys. Chem. C*, **117** (36), 18281 (2013).