

**ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЕЩЕСТВО. ЛАЗЕРНАЯ ПЛАЗМА****Генерация водорода при лазерном облучении органических жидкостей****И.В.Баймлер, Е.В.Бармина, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев**

*Исследован процесс генерации водорода при воздействии импульсного излучения Nd: YAG-лазера при плотности энергии в жидкости  $\sim 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup> на химически чистые этанол, изопропанол, изобутанол и диэтиловый эфир. Экспериментально определена скорость генерации молекулярного водорода, характерная для каждого образца органического вещества. Полученные результаты интерпретируются на основе анализа молекулярной структуры исследованных образцов органических жидкостей.*

**Ключевые слова:** генерация водорода, лазерное излучение, органические жидкости.

**1. Введение**

В настоящее время все более актуальными становятся поиски экологически чистого, высокоэффективного и дешевого энергоносителя. Этим объясняется интерес к водороду как к альтернативному источнику энергии. При использовании водорода полностью отсутствуют загрязнения, поскольку в результате выделения энергии побочными продуктами являются лишь тепло и вода, которые могут быть использованы повторно для других целей.

Несмотря на свою простоту и распространенность, на Земле водород в свободной форме не встречается. Он либо поднимается в верхние слои атмосферы, либо вступает в химическую связь с другими элементами, например кислородом, образуя воду. Поэтому единственный вариант получения водорода – это извлечение его из других веществ физико-химическими методами.

Самым эффективным методом в настоящее время является метод паровой конверсии природного газа. Этим способом производится 90%–95% всего водорода. К другим методам получения водорода относятся газификация угля, использование атомной энергии, электролиз воды, получение водорода из биомассы.

В работе [1] обсуждается альтернативный вариант получения водорода, связанный с его генерацией при лазерной абляции водных растворов наночастиц железа и бериллия. При этом выяснилось, что плазменные пробои в чистой воде также возникают, но их гораздо меньше, чем при добавлении наночастиц. Иначе говоря, наночастицы

играют роль затравки: первично именно на них происходит поглощение лазерного излучения, и впоследствии появляются плазменные образования. Похожие пробои в чистой воде происходят, очевидно, на примесях, случайно попавших в нее из внешней среды, например из воздуха. Образование водорода происходит и при лазерной абляции металлических мишеней в воде [2, 3], водород образуется как в плазменном факеле над мишенью, так и в плазме пробоя на образующихся наночастицах.

В работах [4–7] исследован процесс пиролиза этанола при температурах 700–2500 К и давлениях 3–66 кПа. Основными продуктами этих реакций являются водород, кислород, ацетальдегид. На основе полученных результатов можно ожидать, что при облучении алифатических спиртов главными продуктами реакции будут водород, гликоли и альдегиды. В небольших количествах образуются вода, перекись водорода и газообразные углеводороды. Первичной реакцией при облучении является реакция дегидрирования, т.е. разрыв связей С–Н. Образование перекиси и воды свидетельствует о разрыве связей С–О. Замечено, что наличие кислорода приводит к сильному увеличению образования альдегидов. В длинных молекулах, по-видимому, влияние группы ОН ослабевает, и выход альдегидов и гликолей уменьшается [8].

Для поиска наиболее подходящих веществ, максимизирующих образование водорода при лазерном облучении, предлагается использовать чистые органические вещества, например спирты, содержащие больше водорода, чем обычная вода. Ожидается также, что генерация водорода будет проходить интенсивнее, чем в воде. В процессе лазерного воздействия на спирты могут открываться каналы реакций, отличных от тех, которые происходят при пиролизе.

**2. Техника эксперимента**

В качестве органических жидкостей для исследований скорости генерации водорода при их лазерном облучении использовались химически чистые этанол (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), изопропанол (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH), изобутанол (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH) и диэтиловый эфир ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O). Исследуемый образец (объемом 8 см<sup>3</sup>) помещался в кювету с прозрачным дном. Для предотвра-

**И.В.Баймлер.** Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141701 Долгопрудный, Институтский пер., 9; e-mail: ilyabaymler@yandex.ru

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

**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

Поступила в редакцию 15 февраля 2018 г., после доработки – 2 апреля 2018 г.

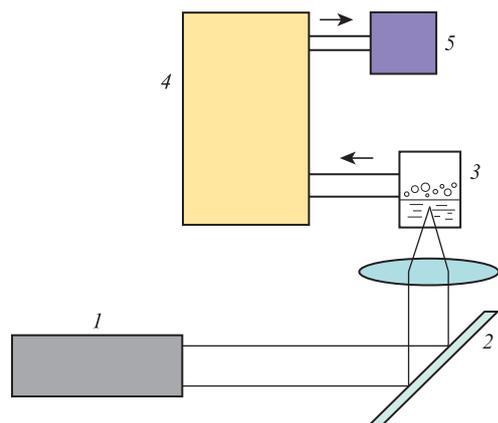


Рис.1. Схема эксперимента по исследованию генерации водорода в органических жидкостях:

1 – Nd: YAG-лазер; 2 – моторизованная система зеркал для перемещения лазерного пучка («Атеко-ТМ»); 3 – охлаждаемая кювета с исследуемой жидкостью; 4 – азотная ловушка; 5 – анализатор водорода АВП-02.

щения сильного нагрева, возникающего при облучении, кювета охлаждалась водой.

В качестве источника лазерного излучения использовался Nd: YAG-лазер со следующими характеристиками:  $\lambda = 1064$  нм, длительность импульса 10 нс, частота следования импульсов 8 кГц, средняя мощность до 20 Вт, энергия в импульсе 1.25 мДж. Схема эксперимента представлена на рис.1.

Для однородного распределения плотности энергии излучения в малом объеме кюветы лазерный пучок перемещался по окружности, расположенной в плоскости, перпендикулярной направлению его распространения и находящейся в объеме кюветы. Выбор окружности в качестве формы сканирования обусловлен необходимостью создания одинаковых условий в процессе облучения. При перемещении пучка (к примеру, по контуру квадрата) существуют места, где лазерный пучок останавливается. Таким образом, при выборе окружности можно считать, что скорость перемещения лазерного пучка остается постоянной в сканируемом объеме жидкости в течение всего эксперимента.

Перемещение лазерного пучка осуществлялось с помощью сканирующей системы зеркал. Объективом с  $F = 9.5$  см излучение фокусировалось в кювету так, чтобы создаваемое им плазменное кольцо располагалось на расстоянии 3 мм от входного окна для предотвращения его повреждения.

Выделявшийся в процессе эксперимента водород по системе трубок перемещался из кюветы в объем, в котором проводились измерения. Объем всей системы  $V$  составлял 230 мл, содержащийся в нем водород регистрировался с помощью герметично закрепленного портативного анализатора водорода АВП-02 (амперометрического сенсора). Вытесняемый генерируемым водородом воздух выходил через капилляр, опущенный в воду (водяной затвор). Таким образом в системе поддерживалось давление, близкое к атмосферному.

Электрод сенсорного датчика отделен от измеряемого объема мембраной, выполненной из лавсана или полиэтилена, пропускающей только водород. Работа анализатора АВП-02 основана на поляризации анода относительно вспомогательного электрода и измерении тока деполяризации, возникающего в результате диффузии водорода из

исследуемой жидкости и последующей электрохимической реакции его окисления. Сигналы сенсора и датчика температуры усиливаются в предварительном усилителе и после нормировки подаются на АЦП. После расчета и внесения автоматических коррекций как в температурную зависимость коэффициента растворимости водорода в воде, так и в температурную зависимость коэффициента проницаемости водорода в газопроницаемой мембране сенсора полученный в измерительном устройстве сигнал отображается на дисплее анализатора в выбранных единицах измерения. В настоящей работе для сравнения с атмосферным давлением удобнее всего измерять регистрируемое датчиком парциальное давление водорода в торрах. Помимо этого, возможно измерение концентрации водорода (в мг/л или мкг/л); точность измерений датчика составляет 5%.

В целях получения корректных данных производилась калибровка нулевой точки анализатора и калибровка по поверочной газовой смеси. В качестве образца с нулевым содержанием водорода использовался воздух, в роли поверочного газа – чистый (99.995%) водород, поступающий из генератора водорода ГВЧ-6 (получается путем электролиза).

Вначале при нахождении датчика анализатора АВП-02 в воздухе проводилась установка нулевой точки прибора. Затем датчик вместе с трубкой, соединенной с выходом генератора водорода, помещался в объем с водяным затвором. В процессе поступления чистого водорода в объем давление газовой смеси превышало атмосферное, и смесь воздуха и водорода выходила через воду в виде пузырьков. Тем самым, воздух из объема вытеснялся, и в нем оставался только чистый водород при атмосферном давлении, по которому калибровался датчик.

В ходе работы было замечено влияние продуктов разложения спиртов на показания датчика анализатора. После завершения эксперимента проводилась повторная калибровка датчика по атмосферному давлению чистого водорода, в процессе которой прибор показывал значения давления намного ниже атмосферного, что свидетельствовало об изменении чувствительности анализатора. Для предотвращения этого воздействия между кюветой и датчиком была установлена азотная ловушка, которая препятствовала попаданию продуктов разложения спирта, кроме водорода, на датчик. При этом азотная ловушка и датчик были расположены достаточно далеко друг от друга, и анализатор не регистрировал температурное влияние ловушки, а производимый водород проходил через холодный объем достаточно быстро, не успевая заметно остыть. Таким образом, можно считать, что показания датчика соответствовали комнатной температуре.

### 3. Результаты

В ходе эксперимента была получена зависимость количества водорода в системе от времени облучения жидкости для трех различных спиртов и эфира (характерная зависимость для этилового спирта приведена на рис.2).

При дальнейшем облучении ( $t > 40$  мин) наклон кривой уменьшается и зависимость выходит на постоянное значение, связанное с насыщением системы водородом. Как видно из рис.2, в первые 5 мин облучения зависимость носит нелинейный характер, что связано с установлением в объеме стационарного потока водорода. В дальнейшем зависимость становится близкой к линейной.

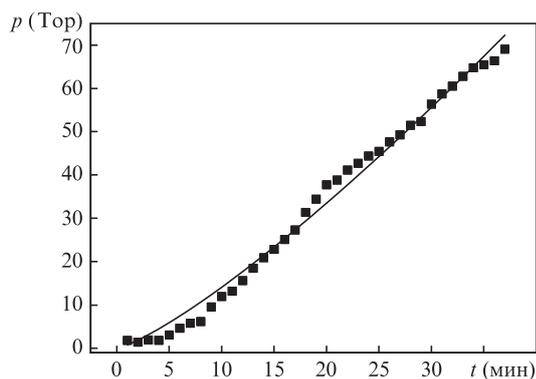


Рис.2. Зависимость давления водорода в системе от длительности облучения этанола (сплошная линия – результат аппроксимации).

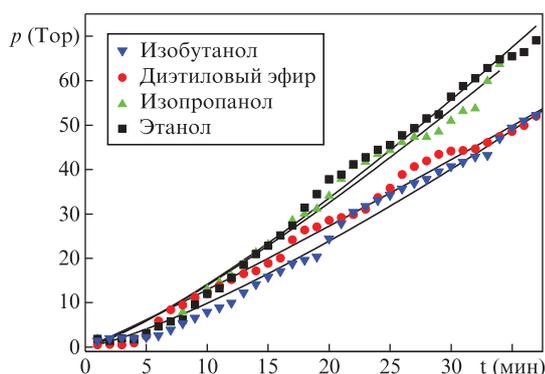


Рис.3. Зависимости давления водорода в системе от длительности лазерного облучения органических жидкостей (сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных).

Небольшие скачки парциального давления на кривой связаны с испарением и последующим добавлением жидкого азота в азотную ловушку. При этом увеличивается холодная часть объема системы и появляется градиент давления, направленный в сторону холодного объема. Происходит отток водорода из измеряемого объема с последующим установлением стационарного состояния.

Зависимости выхода водорода от времени лазерного облучения органических жидкостей представлены на рис.3. Видно, что количество выделяющегося водорода и скорость его генерации зависят от исследуемой жидкости.

В качестве первичной оценки скорости генерации водорода был использован наклон прямой, аппроксимирующей участок кривой в диапазоне 5–30 мин. Полученные таким образом приближенные значения скорости генерации водорода представлены в табл.1.

В процессе облучения органических жидкостей, например спиртов, инфракрасное излучение лазера поглощается примесями, содержащимися в жидкости или попадающими в кювету, например, из окружающего воздуха. Поглощенное излучение ионизирует примесные частицы, что приводит к появлению окружающих их плазменных

Табл.1. Скорости генерации водорода, полученные при линейной аппроксимации экспериментальных зависимостей.

Исследуемая жидкость	Скорость генерации (Тор/мин)
Этанол ( $C_2H_5OH$ )	$2.17 \pm 0.03$
Изопропанол ( $C_3H_7OH$ )	$2.01 \pm 0.03$
Изобутанол ( $C_4H_9OH$ )	$1.58 \pm 0.02$
Диэтиловый эфир ( $(C_2H_5)_2O$ )	$1.45 \pm 0.02$

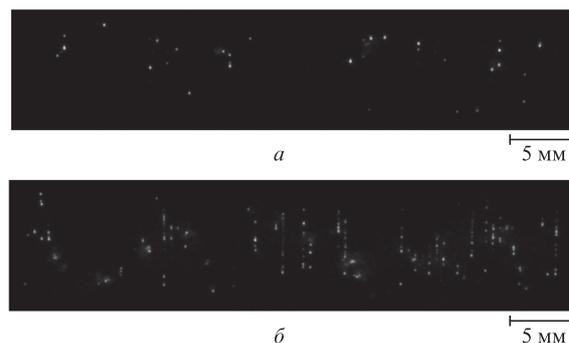


Рис.4. Фотографии плазмы оптического пробоя при лазерном облучении этанола в начале эксперимента (а) и после 5 мин облучения (б).

факелов. В случае этанола диссоциация молекул происходит за счет электронного удара (электронами плазмы) и термических процессов, происходящих в реакторе. В ходе распада в жидкости образуются наночастицы стеклоуглерода (разупорядоченный углерод, glassy carbon), которые, в свою очередь, снова поглощают излучение лазера и ионизируются. Этот лавинообразный процесс приводит к образованию плазмы в реакторе, затем он перестает развиваться, т.к. плотность энергии, необходимая для ионизации, приходится на ограниченную область вблизи фокуса. После стабилизации плазменного образования его излучение приводит к появлению молекулярного водорода и других продуктов. На рис.4 приведены фотографии плазмы, образующейся при лазерном облучении этанола. Видно, что вначале плазменные образования обособлены друг от друга и число пробоев невелико. Затем их количество увеличивается, что как раз связано с образованием в жидкости центров поглощения лазерного излучения и плазмообразования.

Плазменное кольцо, визуально наблюдаемое как сплошное, в действительности состоит из обособленных плазменных образований. Вертикальные цепочки, состоящие из последовательности плазменных образований, возникают в течение одного лазерного импульса.

## 4. Обсуждение результатов

Из результатов экспериментов следует, что количество выделяющегося водорода зависит от структуры молекул облучаемых спиртов, а также от количества углерод-углеродных связей в них. Из рис.3 видно, что наиболее производительными для генерации водорода при лазерной абляции в жидкости являются спирты, содержащие наименьшее количество углерод-углеродных связей. В нашем эксперименте этанол ( $C_2H_5OH$ ) оказался наиболее эффективным веществом, при абляции которого вырабатывается наибольшее количество водорода. Стоит отметить, что изобутанол и диэтиловый эфир, хотя и имеют одинаковое количество углерод-углеродных связей, обладают различной структурой. Таким образом, можно предположить, что структура молекул исследуемого образца также играет роль в процессе генерации молекулярного водорода.

### 4.1. Аналитическое описание процесса генерации

Очевидно, что полученные в результате экспериментов зависимости, характеризующие выход водорода, нелинейны. В целях уточнения полученных из линейной

аппроксимации этих зависимостей значений скоростей генерации представленные зависимости можно довольно просто описать аналитически, проведя аналогию с процессом диффузии и учитывая, что концентрация газа пропорциональна его парциальному давлению.

Изменение парциального давления водорода в системе описывается уравнением

$$dp/dt = -C_1 p + u, \quad (1)$$

где первый член в правой части уравнения описывает скорости выхода водорода через водяной затвор и утечки водорода в системе, а второй – скорость поступления водорода в систему за счет выделения его из спирта, причем этот член не зависит от давления и считается константой, что не вполне справедливо. Развитие процессов, приводящих к генерации, происходит за конечное время, что можно заметить по звуку и размерам плазменного кольца в кювете. Здесь мы пренебрегаем этими процессами и будем считать, что скорость генерации водорода соответствует скорости в квазистационарном состоянии. Коэффициент  $C_1$  ( $s^{-1}$ ) зависит от суммарного объема системы  $V$ , а также от скорости поступления водорода  $u$ . Положим для простоты, что  $C_1 = u/V$ .

Решение уравнения (1) с учетом начального условия  $p(0) = 0$  (изначально в системе нет водорода) имеет следующий вид:

$$p(t) = U[1 - \exp(-tu/V)]. \quad (2)$$

На рис.5 показано, как соотносятся экспериментальные кривые давления генерируемого водорода для различных жидкостей и соответствующие аппроксимирующие кривые, построенные согласно (2). Отметим, что различие кривых на начальном этапе обусловлено указанными выше нестационарными процессами в измеряемом объеме, приводящими к изменению скорости поступления водорода в систему. В результате аппроксимирующие

Табл.2. Полученные значения скоростей генерации водорода  $u_{H_2}$  и числа молекул  $N$  в исследуемом объеме для выбранных образцов, а также соответствующие данные для воды из работы [1].

Исследуемая жидкость	$u_{H_2}$ (ммоль·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup> )	$N$ (10 <sup>22</sup> )	$n_H$
Этанол (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	141.2 ± 2.8	8.27	3
Изопропанол (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH)	130.5 ± 2.6	6.29	2.66
Изобутанол (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH)	96.3 ± 2.1	5.21	2.5
Диэтиловый эфир ((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O)	104.3 ± 2.1	4.64	2.5
Вода (H <sub>2</sub> O)	14.4 ± 0.3	26.8	–

Примечание:  $n_H$  – число атомов водорода (с учетом группы OH), приходящихся на один атом углерода в молекуле

кривые смещены по оси времени относительно экспериментальных. Видно, что уравнение (1) довольно хорошо описывает процесс генерации водорода в системе. Значения скоростей генерации водорода для органических жидкостей, полученные при сравнении теоретических и экспериментальных кривых, а также значение скорости генерации для воды [1] приведены в табл.2.

#### 4.2. Связь скорости генерации водорода со строением молекул жидкости

На рис.6 приведены структурные формулы молекул для выбранных образцов.

Сопоставляя результаты эксперимента и структуры молекул, можно качественно обосновать наблюдаемый выход генерируемого водорода. Исходя из того, что в результате взаимодействия молекул образца с электронами плазмы в первую очередь разрываются связи углерод–водород, можно предположить, что количество выделяемого водорода будет зависеть от числа  $n_H$ . Из табл.2 следует, что наибольшее число атомов водорода в расчете на один атом углерода имеет этанол, затем идет изопропанол. Для изобутанола и диэтилового спирта эти числа наименьшие. Это объясняется тем, что в «длинных» моле-

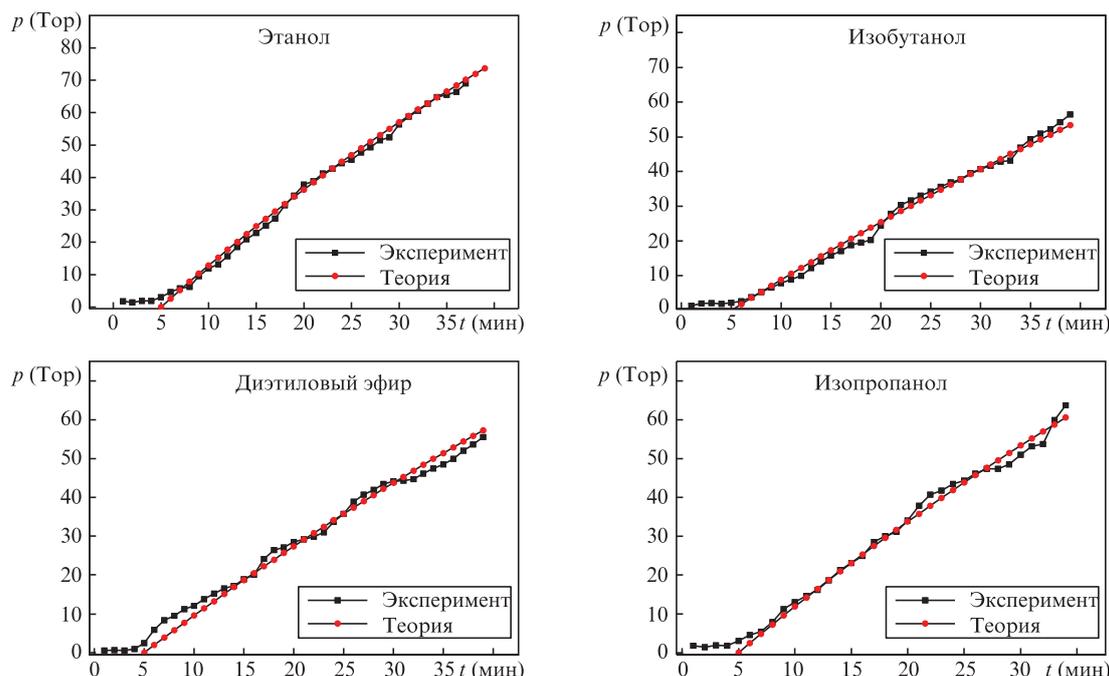


Рис.5. Экспериментальные и аппроксимирующие кривые, описывающие процесс генерации водорода для различных органических жидкостей.

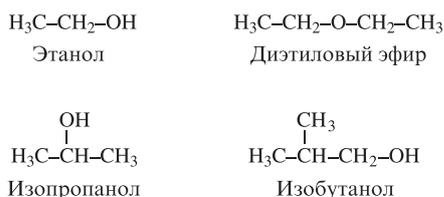


Рис.6. Структурные формулы молекул исследованных жидкостей.

кулах дополнительные связи атомов углерода используются для создания соединений с другими атомами углерода (как, например, в молекуле изобутанола). Напротив, в молекуле этанола для связи углерода с атомами водорода задействовано больше связей. Тогда, обобщая этот результат, можно предположить, что наиболее эффективным «топливом» для производства водорода является метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). В нем на один атом углерода приходится четыре атома водорода, включая группу  $\text{OH}$ , в которой также может происходить разрыв связи.

Также, зная плотности при комнатной температуре ( $\rho$  [ $\text{г}/\text{см}^3$ ]), молярные массы ( $M$  [ $\text{г}/\text{моль}$ ]) и объем исследуемой жидкости ( $V = 8 \text{ см}^3$ ), нетрудно оценить число молекул в объеме по формуле

$$N = N_A \rho V / M,$$

где  $N_A$  – число Авогадро. Значения  $N$  для исследуемых жидкостей приведены в табл.2.

Таким образом, в одном и том же объеме образца в этаноле присутствует наибольшее число молекул спирта. Полученные в ходе эксперимента скорости генерации водорода для различных образцов коррелируют с числом содержащихся в них молекул.

## 5. Заключение

Получены значения скоростей генерации водорода, характеризующие производительность различных образцов органических жидкостей для получения молекулярного водорода. Были исследованы чистые этанол, изoproпанол, изобутанол и диэтиловый эфир. Оказалось, что скорости генерации водорода для них на порядок больше, чем для воды. Установлено, что скорость генерации водорода (при прочих равных условиях) зависит от

молекулярной структуры жидкости и коррелирует с количеством связей углерод–водород. Наиболее «производительными» оказались этиловый спирт и изoproпанол (скорости генерации водорода 141 и 130  $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$  соответственно). Легко рассчитать, что на единицу энергии лазерного излучения в случае этанола приходится примерно 4.5  $\text{мкл}$  произведенного водорода. Соответственно, для получения 1  $\text{м}^3$  водорода требуется затратить 220 МДж энергии. Однако стоит отметить, что не вся энергия лазерного импульса поглощается средой, поэтому реальные затраты будут меньше.

Для нахождения скорости генерации водорода разработана аналитическая модель, описывающая изменение количества газа в системе с учетом ее объема и скорости поступления газа. В результате сравнения экспериментальных и теоретических данных получены усредненные значения скоростей образования молекулярного водорода. Вероятно, в процессе лазерного облучения исследуемых жидкостей образуются также и другие газообразные продукты, например, метан. Однако для их обнаружения и определения относительного выхода необходимо хроматографическое определение состава газа, находящегося над жидкостью.

Авторы выражают благодарность Н.Н.Мельнику за помощь в экспериментах.

Работа выполнена в рамках госзадания по теме АААА-А18-118021390190-1 и частично поддержана РФФИ (гранты №16-02-01054\_а и 18-52-70012\_е\_Азия\_а), а также Программой Президиума РАН №7, фондом Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (гранты №МК-3606.2017.2 и МД-3811.2018.11) и Программой повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ (контракт №02.а03.21.005 от 27.08.2013).

1. Barmina E.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Chem. Phys. Lett.*, **655–656**, 35 (2016).
2. Zhang D., Gökce B., Barcikowski S. *Chem. Rev.*, **117**, 3990 (2017).
3. Kalus M.-R., Bärsch N., Streubel R., Gökce E., Barcikowski S., Gökce B. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 711 (2017).
4. Barnard J.A., Hughes H.W.D. *Trans. Faraday Soc.*, № 56, 55 (1960).
5. Freeman G.R. *Proc. Royal Soc. London. Ser. A*, **245** (1240), 75 (1958).
6. Rotzoll G. *J. Analytical Pyrolysis*, **9** (1), 43 (1985).
7. Park J., Xu Z.F., Lin M.C. *J. Chem. Phys.*, **118**, 9990 (2003).
8. Своллоу А. *Радиационная химия органических соединений* (М.: ИЛ, 1963, с.127–132).