

إنتاج الهيدروجين من الماء بالمحفزات الضوئية والليزر لمفاعل كيميائي مخبري في بيئة MATLAB

وسام عبد القادر¹

أ. د فواز نصرو سيوف²

الملخص

تكمن فكرة البحث بإدخال الليزر كمنبع ضوئي في عملية التحفيز الضوئي لما له من خصائص فريدة. الهدف من البحث تجميع الدراسات في مجال تفكيك الماء باستخدام المحفز الضوئي و الدراسات النظرية في مجال الأشعة الكهرومغناطيسية، وتصميم برنامج يقوم باختيار المحفزات الضوئية المناسبة من أجل ليزر معين، يقوم البرنامج بتقدير كمية الهيدروجين المنتج لكل نوع من المحفزات خلال ساعة بعد إجراء الحسابات اللازمة وتقدير الضياعات في أجزاء الجهاز المقترح، وفي الماء المتفكك.

كلمات مفتاحية: ليزر - هيدروجين - طاقة متجددة - محفز ضوئي

¹ معيد مؤلف - طالب ماجستير في المعهد العالي لبحوث الليزر وتطبيقه

² معيد المعهد العالي لبحوث الليزر وتطبيقه- دمشق HILRA

مقدمة :

الهيدروجين وقود المستقبل ، وقد ساعد في تبني هذا المصدر الطاقى خواصه الملانمة :

- 1- مصدر طاقي متوفر ومتجدد .
 - 2- ذو مخزون طاقي كبير .
 - 3- مصدر طاقي صديق للبيئة .
 - 4- إمكانية نقله بالأنابيب والصهاريج .
- واستمرت العلوم الفيزيائية في دراسة الطرق الجديدة للحصول على الهيدروجين من مركباته المنتشرة بالطبيعة ، وأشهر هذه الطرق هي التحليل الكهربائي (electrolysis) [1] و تجزئة الميثان حرارياً (Steam-Methane Reforming) [2] وتفكيك الماء بالمحفزات الضوئية (Photo catalytic) [3]، الطريقة الأخيرة واعدة وحيث أنها قابلة للتطبيق على مستوى المحطات الكبيرة والأنظمة الصغيرة وباستخدام طاقة الشمس كمنبع للأشعة الضوئية، أو باستخدام الليزر كمنبع فوتوني خاص .

المبدأ النظري :

تبلغ قوة الرابطة الهيدروجينية $O-H: 366 \frac{KJ}{mol}$ و $H-H: 436 \frac{KJ}{mol}$ [4] ، وهي رابطة قوية

مقارنة بالروابط الكيميائية الأخرى ، ولذلك فإن استخلاص الهيدروجين من الماء مكلف طاقياً ، ويحتاج إلى نقالة خاصة لتفكيك الهيدروجين من جزيئات الماء على مستوى صناعي (بالكهرباء أو بالحرارة) . وتخفض النكافة باستخدام محفزات تساعد في عملية تفكيك الماء بطاقة أقل [5]، ومن الطرق الحديثة لتنفيذ هذه العملية هي باستخدام الضوء كمصدر طاقي للتفاعل ، حيث يتم تسخير خواص أنصاف النواقل التي تملك فجوة طاقية بحدود $eV (0.35 , 5)$ [1] وهي مركبات متعددة والجدول التالي يبين بعض منها [6] :

المحفز الضوئي Catalyst	المجال المحظور Band gap (eV)	نسبة تحميل مساعد التحفيز NiO loaded (mass %)
$K_3Ta_3Si_2O_{13}$	4.1	None
$K_3Ta_3Si_2O_{13}$	4.1	1.3
$LiTaO_3$	4.7	None
$LiTaO_3$	4.7	0.10
$NaTaO_3$	4.0	None
$NaTaO_3$	4.0	0.05
$KTaO_3$	3.6	None
$KTaO_3$	3.6	0.10
$CaTa_2O_6$	4.0	None
$CaTa_2O_6$	4.0	0.10
$SrTa_2O_6$	4.4	None
$SrTa_2O_6$	4.4	0.10
$BaTa_2O_6$	4.1	None
$BaTa_2O_6$	4.1	0.30
$Sr_2Ta_2O_7$	4.6	None
$Sr_2Ta_2O_7$	4.6	0.15
$K_2PrTa_5O_{15}$	3.8	None
$K_2PrTa_5O_{15}$	3.8	0.1

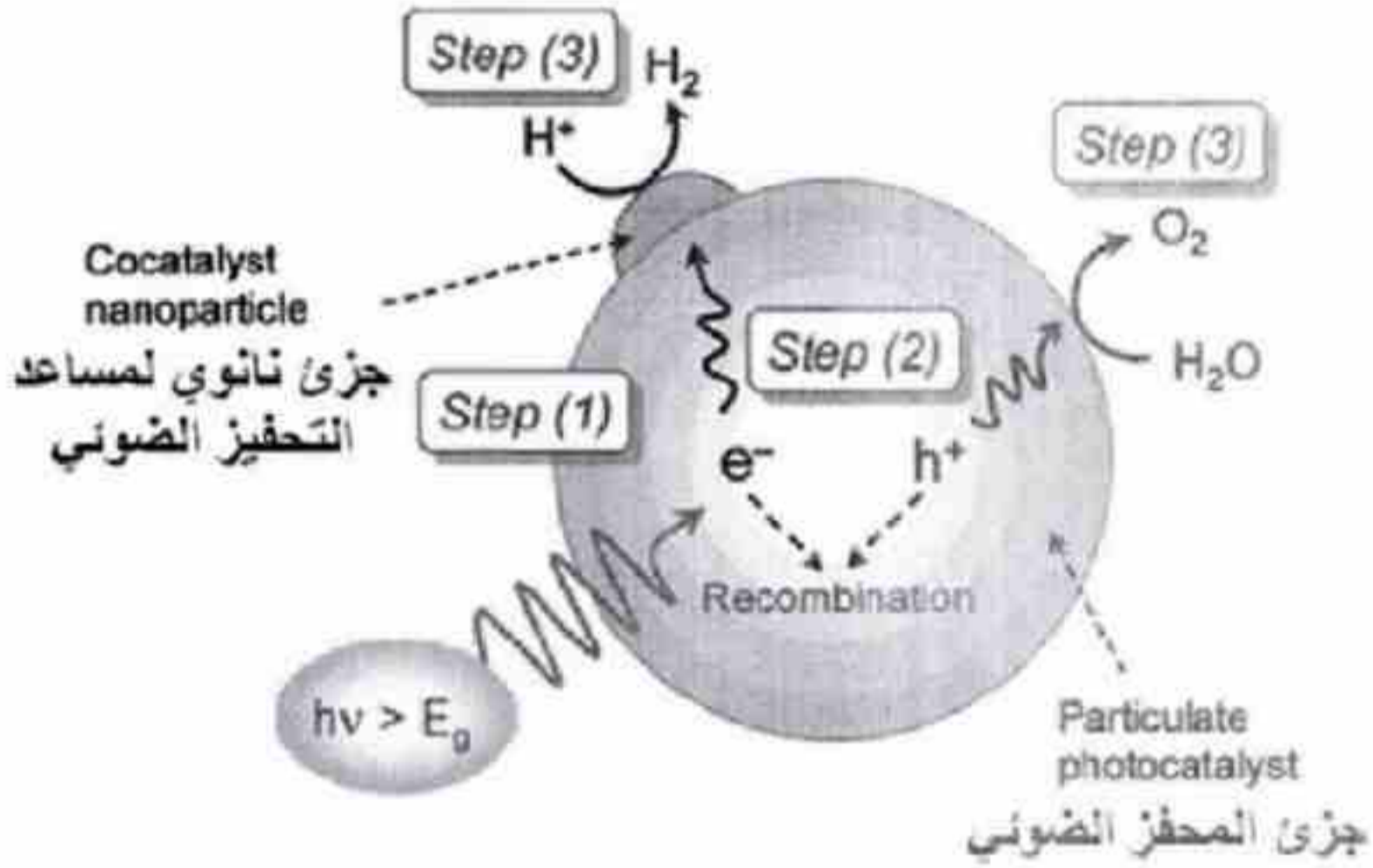
ويشترط في المحفز الضوئي أن يحقق الخواص التالية :

- 1- يتمتع بفجوة طاقة مناسبة .
- 2- وجوده على شكل مسحوق يساعد في زيادة سطح التفاعل .
- 3- يتوزع في السائل كي لا تتشكل طبقات تمنع وصول الفوتونات للعمق .
- 4- أن يكون غير سام .
- 5- يحتفظ بنشاطه لفترة طويلة .
- 6- مسحوق نصف الناقل رخيصة الثمن ويمكن فصلها بسهولة عن السائل .
- 7- يجب أن يمتص المحفز أكبر كمية من الضوء .
- 8- يجب التقليل من إعادة اتحاد الإلكترونات و الثقوب وذلك باستخدام بلورات نصف ناقل (المحفز البصري الأكثر فاعلية لأن عيوب البلورة تلعب دور مواقع إعادة اتحاد للإلكترونات والثقوب .

وفي هذه الحالة يقوم المحفز بخفض قيمة الطاقة اللازم تقديمها لجزيئات الماء مثلا كي تتفكك وتطلق الهيدروجين من رابطة الكيمائية .

يعمل نصف الناقل كمحفز لتفكيك رابطة الهيدروجين من الماء إذا كان كمون قعر عصابة النقل أعلى من كمون إرجاع الهيدروجين (أكثر سلبية) ، وأن كمون قمة عصابة التكافؤ أدنى من كمون الأكسدة للماء (أكثر إيجابية)

والطاقة الخارجية التي تقوم بالعمل المطلوب هي الفوتونات الضوئية ، حيث تنثار إلكترونات النقل إلى عصابة التكافؤ فيتولد إلكترون حر يقوم بعمل إرجاع الهيدروجين والنقب المتولد في عصابة الناقلية يقوم بعمل أكسدة الماء [7]

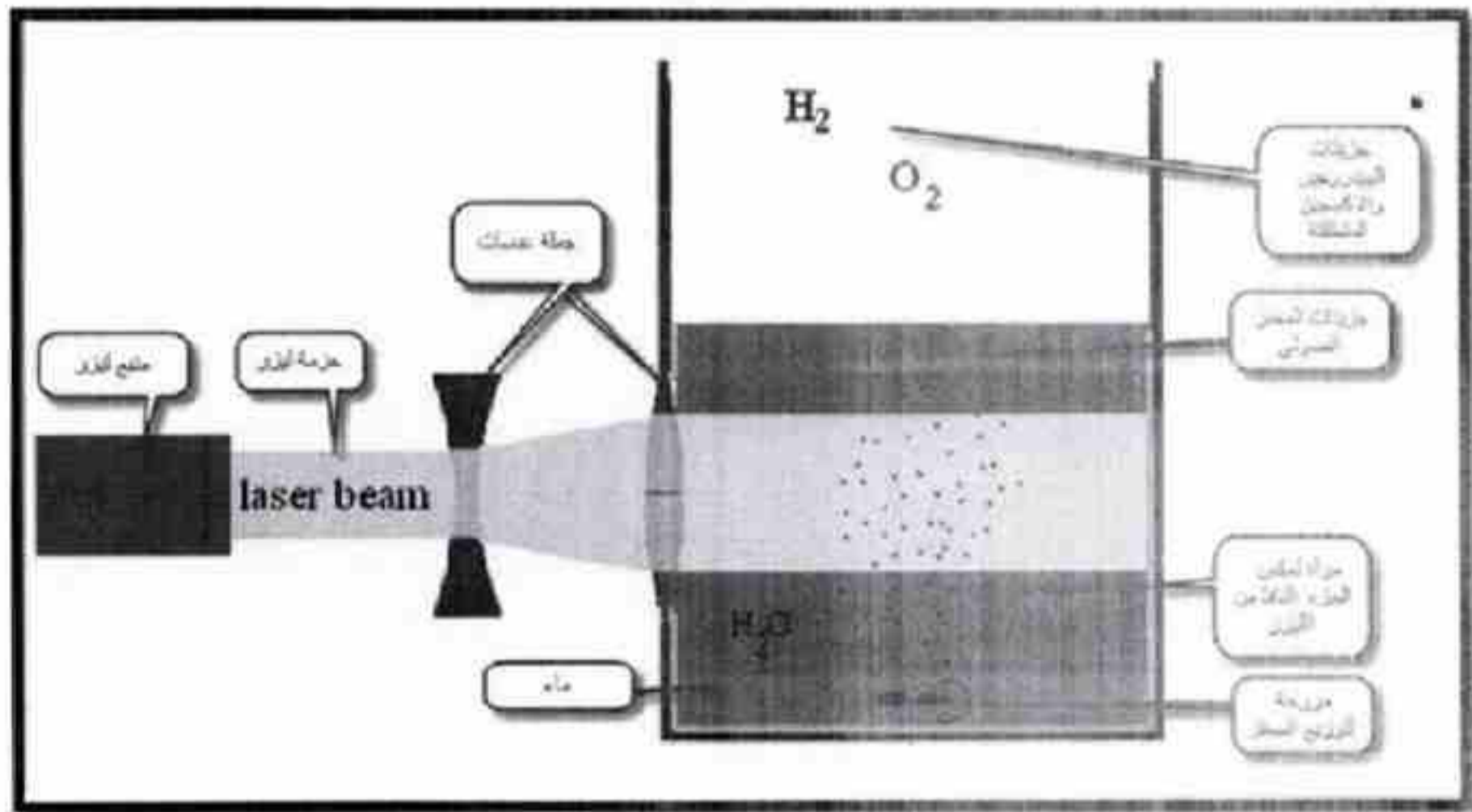


الشكل 1. آلية تفكك الماء على جزئ المحفز الضوئي وبوجود مساعد التحفيز [7]

ويتوقف مردود عملية التحفيز الضوئي بالمحفزات على الاختيار المناسب للفوتونات الساقطة على المسائل ونوع المحفز وكمية المحفز والسطح الفعال للتحفيز

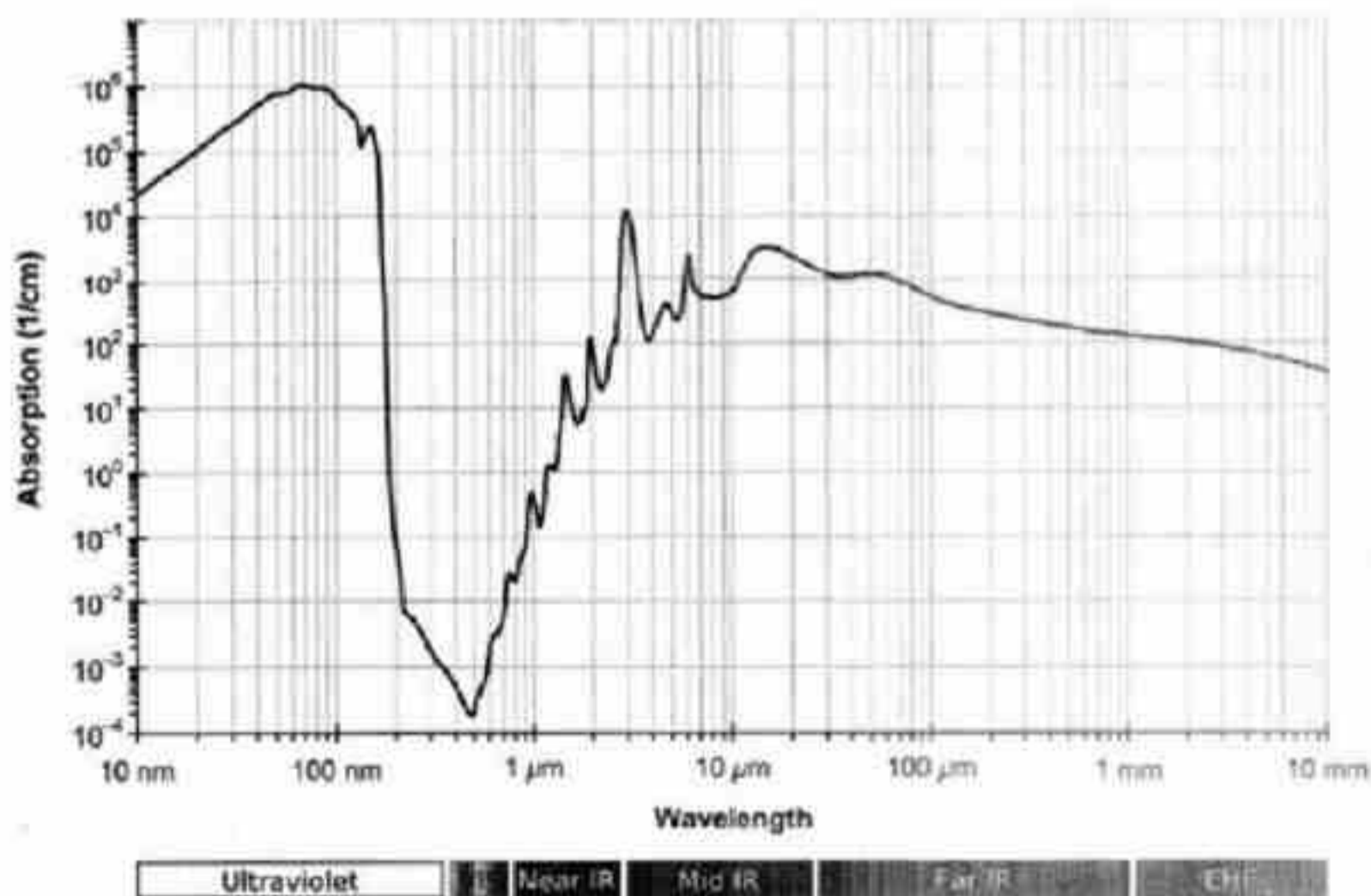
الخطوات العملية :

- 1- مخطط التجربة: يتم أخذ وعاء اسطواناني يحوي على الماء والمحفز الضوئي بحيث يدخل الليزر من (نافذة - أو عدسة مبعدة - أو جملة عدسات مبعدة ثم مقربة ذات نسق معين) ويوجد داخل المسائل أداة لتحريك الماء . كما هو موضح بالشكل (2)



الشكل 2 مخطط التجربة

- 2- تم تجميع القوانين الخاصة بمصادر الليزرية المستمرة والنبضية .
- 3- تم دراسة القوانين الخاصة بالنفوذية و الانعكاسية بالنسبة للأمواج الكهرومغناطيسية وعلاقتها بقوانين الانكسار للزجاج والماء.
- 4- تم إجراء دراسة حول توسيع الحزمة الليزرية باستخدام عدسة مبعدة و كذلك جملة عدسات مبعدة ثم مقربة
- 5- جُمعت البيانات الخاصة بامتصاصية الأطوال الموجية للأطوال الموجية المختلفة لمجال طيفي واسع كما يبين الشكل 3 .



الشكل 3 مخطط معامل امتصاص الماء للإشعاع الكهرومغناطيسي كتابع لطول الموجة [8]

وتؤخذ البيانات على شكل جدول يبين تابعة معامل امتصاص الماء كتابع لطول الموجة وذلك ضمن المجال الطيفي $\lambda \in [10, 10^{10}] \text{nm}$ حيث بلغ عدد النقاط 1260 نقطة [9].

6- جمعت البيانات الخاصة بأهم المحفزات الضوئية المستخدمة في تفكيك الماء ضوئياً ، وهي البيانات المبينة في الجدول 1 [10].

جدول 1 المحفزات الضوئية المستخدمة في البرنامج مع البيانات الخاصة بها

اسم المادة	المجال المحضور لكل مادة	المردود الكوانتي
	Eg (ev)	QY
PbTiO ₃	3.5	0.33
SrCrO ₄	2.44	5.2
TiO ₂	3.2	1.4
NiO	4.1	0.56
(0.2%wt)/NaTaO ₃ :La(2%)		
NaTaO ₃ :La	4.1	0.56
SrTiO ₃	3	0.5
K ₄ Nb ₆ O ₁₇	3	0.5
NaTaO ₃	3	0.5
CaIn ₂ O ₄	3	0.5

طريقة العمل

- 1- يتم استيراد المعلومات الخاصة بالمحفزات الضوئية إلى بيئة Matlab على شكل مصفوفتين الأولى تحوي أسماء المركبات والثانية تحوي بيانات المردود الكوانتي و المجال المحضور لكل محفز ضوئي .
- 2- يطلب البرنامج معلومات أولية عند بدء التشغيل وهي
 - 1- إذا كان الليزر مستمر

- يطلب إدخال طول الموجة λ بوحدة m .
- يطلب إدخال استطاعة الليزر P بوحدة watt .
- يطلب إدخال نصف قطر الحزمة الليزرية r بوحدة m .

2- إذا كان الليزر نبضي

- يطلب إدخال طول الموجة λ بوحدة m .
- يطلب إدخال طاقة النبضة E_{pulse} بوحدة joule .
- يطلب إدخال معدل تكرار النبضات f_{repeat} بوحدة Hz .
- يطلب إدخال نصف قطر الحزمة الليزرية $r_{laser\ beam}$ بوحدة m .

3- يطلب البرنامج بيانات عن نافذة دخول الليزر وهنا يفترض أن النافذة مصنوعة من الزجاج الملكي النقي (BK7) المستعمل في صناعة العدسات ، وأن قرينة انكساره تتعلق بطول الموجة حيث يقوم بحساب قرينة الانكسار باستخدام العلاقة :

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1 \lambda_0^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2 \lambda_0^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3 \lambda_0^2}{\lambda^2 - C_3}$$

و يبين الجدول التالي قيم المعاملات عند الدرجة C 20 من أجل الزجاج BK7 (9) :

المعامل	القيمة	الواحدة
B ₁	1.03961212	-
B ₂	0.231792344	-
B ₃	1.01046945	-
C ₁	6.00069867 × 10 ⁻¹⁵	m ²
C ₂	2.00179144 × 10 ⁻¹⁴	m ²
C ₃	1.03560653 × 10 ⁻¹⁰	m ²

4- يحسب البرنامج قرينة انكسار الماء بالعلاقة :

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1 \lambda_0^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2 \lambda_0^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3 \lambda_0^2}{\lambda^2 - C_3}$$

حيث يبين الجدول التالي قيم المعاملات عند الدرجة C 20 من أجل الماء النقي (10) :

المعامل	القيمة	الواحدة
B ₁	0.75831	-
B ₂	0.08495	-
B ₃	0	-
C ₁	0.01007 × 10 ⁻¹²	m ²
C ₂	8.91377 × 10 ⁻¹²	m ²
C ₃	0	m ²

5- يقوم البرنامج بالحسابات التالية :

■ حساب النفوذية عند انتقال الإشعاع من الهواء إلى الزجاج بالعلاقة $T = \frac{P_t}{P_i} = \frac{4n_{\text{glass}}n_{\text{air}}}{(n_{\text{glass}} + n_{\text{air}})^2}$

■ حساب النفوذية عند انتقال الإشعاع من الزجاج إلى الماء بالعلاقة $T = \frac{P_t}{P_i} = \frac{4n_{\text{glass}}n_{\text{water}}}{(n_{\text{glass}} + n_{\text{water}})^2}$

■ حساب طول موجة الليزر داخل الماء بالعلاقة $\lambda_{\text{water}} = \frac{\lambda_0}{n_{\text{water}}}$

6- حساب استطاعة الليزر الجديدة بعد انتقال الحزمة الليزرية من الهواء إلى الزجاج ثم بعد عبوره من الزجاج إلى الماء :

حالة 1 : استخدام نافذة زجاجية باستخدام العلاقة :

$$P_{water} = T_{Air \rightarrow Glass} T_{Glass \rightarrow Water} P_{air}$$

حالة 2 : استخدام عدسة مبعدة باستخدام العلاقة :

$$P_{water} = T_{Air \rightarrow Glass} T_{Glass \rightarrow Water} P_{air}$$

حالة 3 : استخدام عدسة مبعدة ثم مقربة باستخدام العلاقة :

$$P_{water} = T_{Air \rightarrow Glass} T_{Glass \rightarrow air} T_{air \rightarrow glass} T_{glass \rightarrow water} P_{air}$$

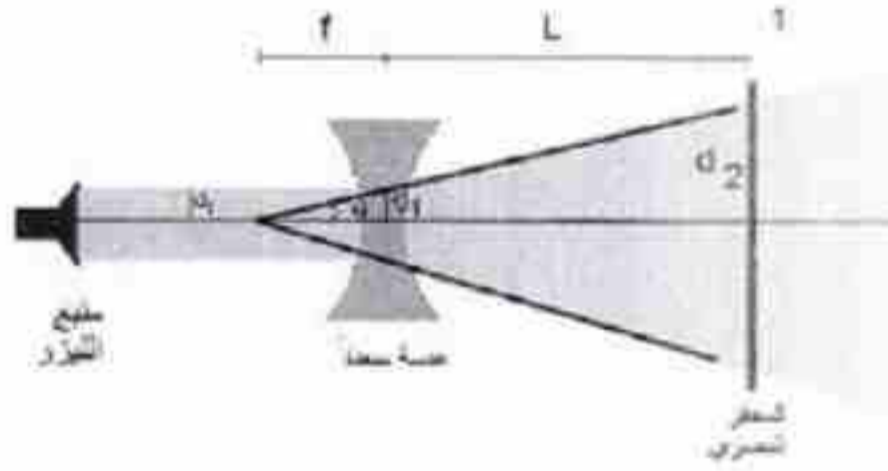
7- حساب بارامترات الحزمة الليزرية الجديد بعد المرور بالعدسات

حالة 1 : استخدام نافذة زجاجية

المساحة تبقى ثابتة

حالة 2 : استخدام عدسة مبعدة

$$A = \pi (d_2)^2 = \pi \left[\frac{r_{laser} (r_{container} + f)}{f} \right]^2$$

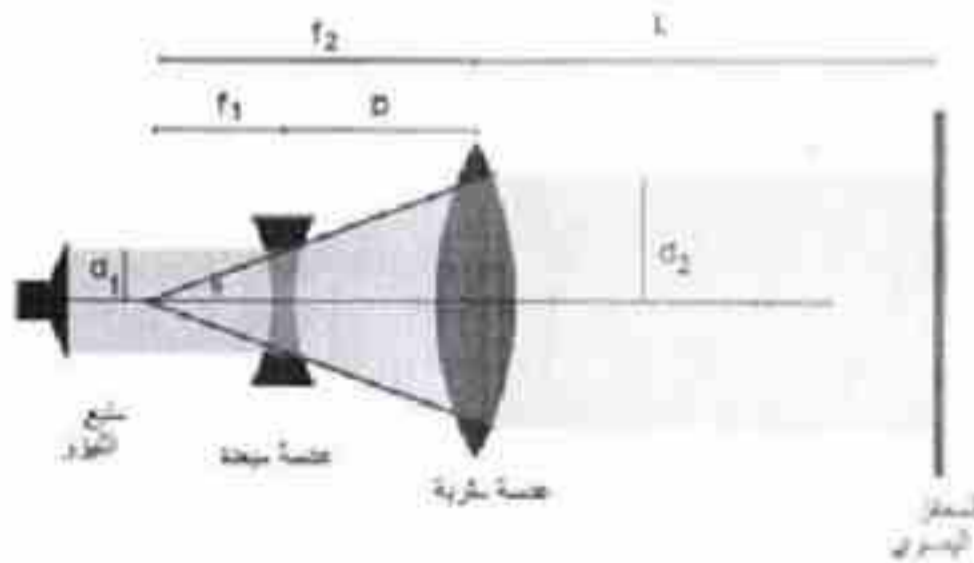


الشكل 4 : توسيع الحزمة الليزرية بعدسة مبعدة

تم الإنشاء باستخدام برنامج المحاكاة Crocodile Physics 605

حالة 3 : استخدام عدسة مبعدة ثم مقربة

$$A = \pi (d_2)^2 = \pi \left[\frac{r_{laser} f_2}{f_1} \right]^2$$



الشكل 5 : توسيع الحزمة الليزرية بعدسة مبعدة

تم الإنشاء باستخدام برنامج المحاكاة Crocodile Physics 605

8- يتم البحث عن معامل الامتصاص المناسب من قاعدة البيانات المدرجة سابقاً ثم حساب الاستطاعة الجديدة بعد الامتصاص في الماء باستخدام العلاقة :

$$P_{water\ final} = P_{water} e^{-\alpha r}$$

9- يتم حساب عدد الفوتونات الواصلة خلال واحدة الزمن باستخدام العلاقة :

$$N_{\frac{ph}{s}} = \frac{P_{water\ final}}{E_{photon}} = \frac{P_{water\ final}}{hc \lambda_{final\ water}}$$

10- يتم البحث عن المحفزات المناسبة من المصفوفات المستوردة .

11- يقوم البرنامج بتقدير كمية الهيدروجين المنتجة خلال ساعة من خلال المرود الكوانتي لكل محفز ضوئي وذلك بفرض أن كل فوتون سيتم امتصاصه من قبل المحفز من خلال العلاقة :

$$\frac{\text{Number of evolved H}_2 \text{ molecules}}{t} = \frac{QY}{2} \times \frac{\text{Number of incident photons}}{t} \times \frac{1}{100}$$

وهكذا نكون قد برمجنا عملية تفكيك الماء باستخدام الليزر في الجهاز المبين بالشكل (1) ، وذلك في بيئة برنامج Matlap ، وقد تم توفير المعطيات الأولية له :

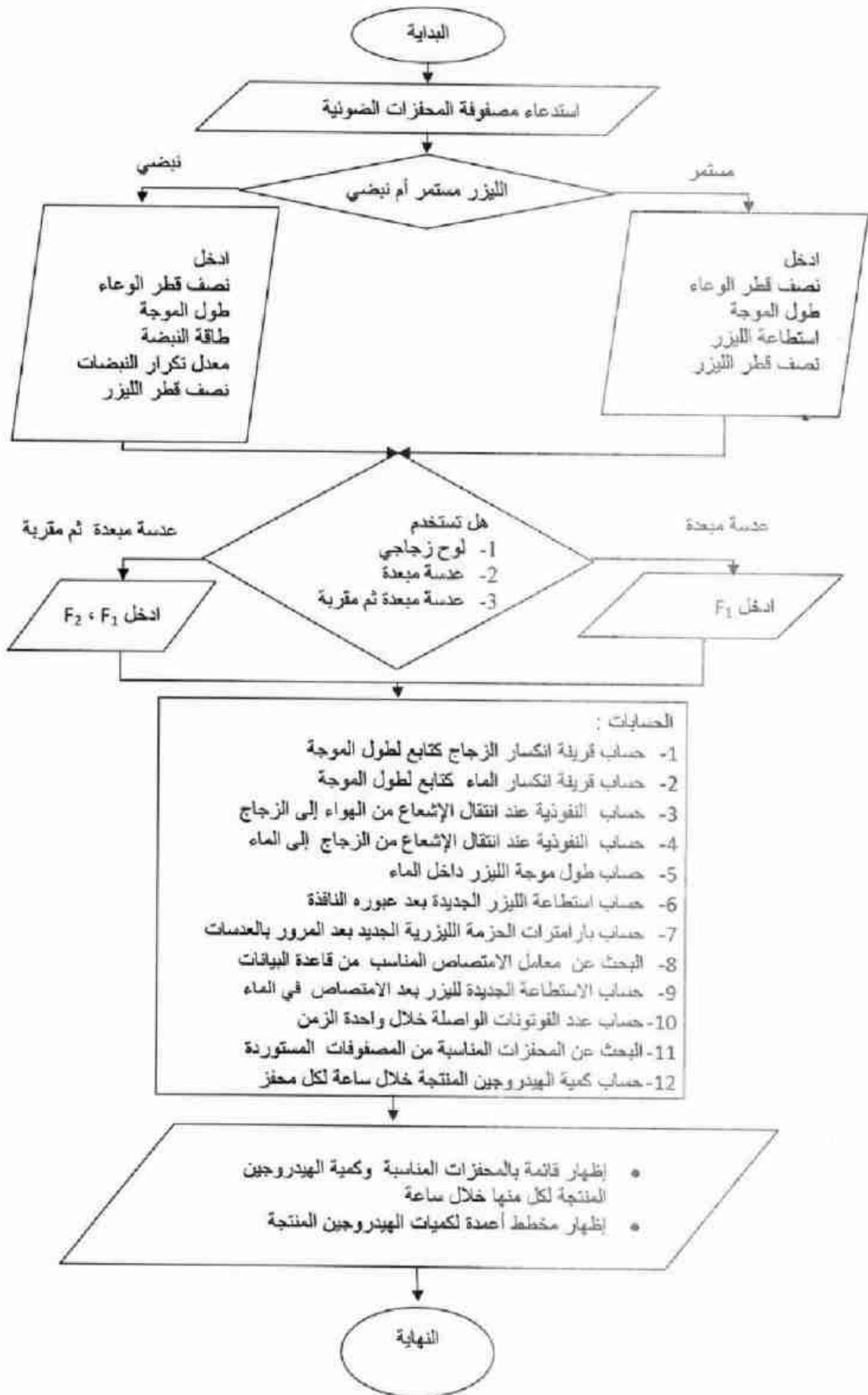
✓ معلومات عن الليزر

✓ معلومات عن امتصاصية الماء للأمواج الكهرومغناطيسية .

✓ معلومات عن التصميم الضوئي للأدوات .

✓ معلومات عن المحفزات الضوئية المستخدمة .

كملحق وكنتيجة للحسابات يقوم البرنامج برسم النتائج المطلوبة ، وهي كمية الهيدروجين المستخلصة لكل محفز ضوئي . ويكون مخطط خوارزمية البرنامج كما يلي :



عرض النتائج :

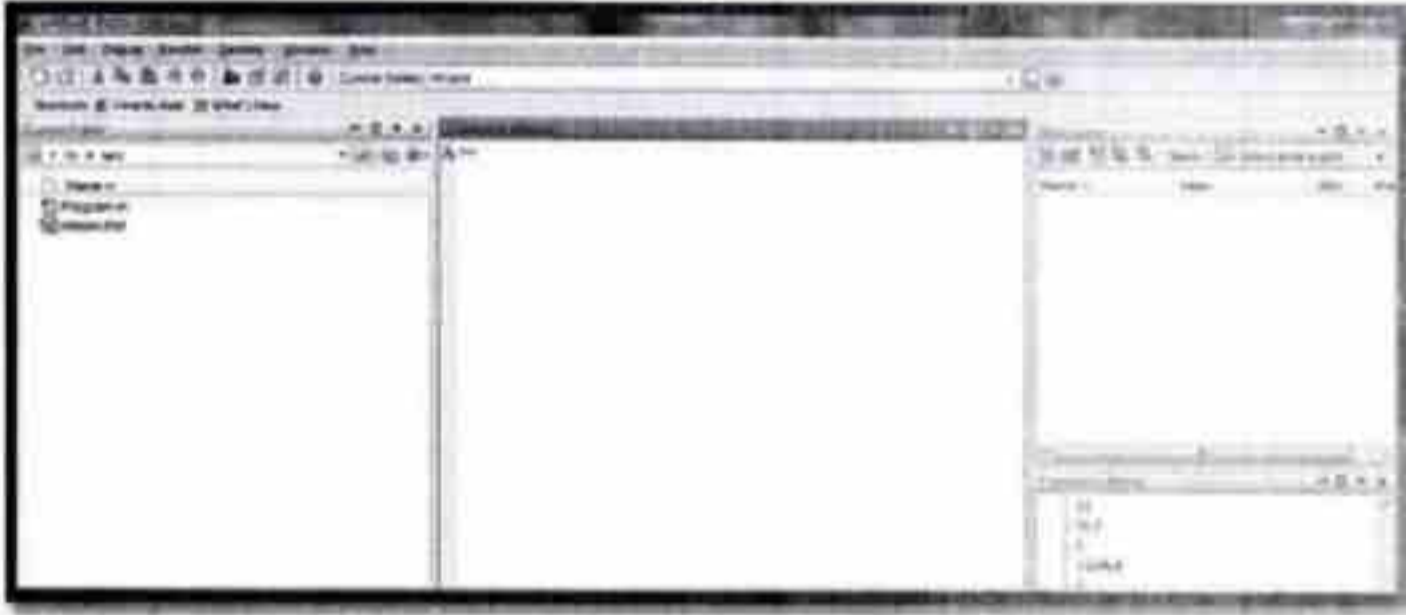
تبين الأشكال التالية صورة للنوافذ الحوارية المتتالية التي تظهر أثناء تشغيل البرنامج ، ثم عند الحصول على النتائج ، ومثال ذلك :

اختبار إنتاج الهيدروجين

بواسطة ليزر مستمر ذو الطول الموجي $\lambda = 300 \text{ nm}$ والاستطاعة $P = 10 \text{ W}$ نصف قطر الحزمة $r = 0.1 \text{ cm}$

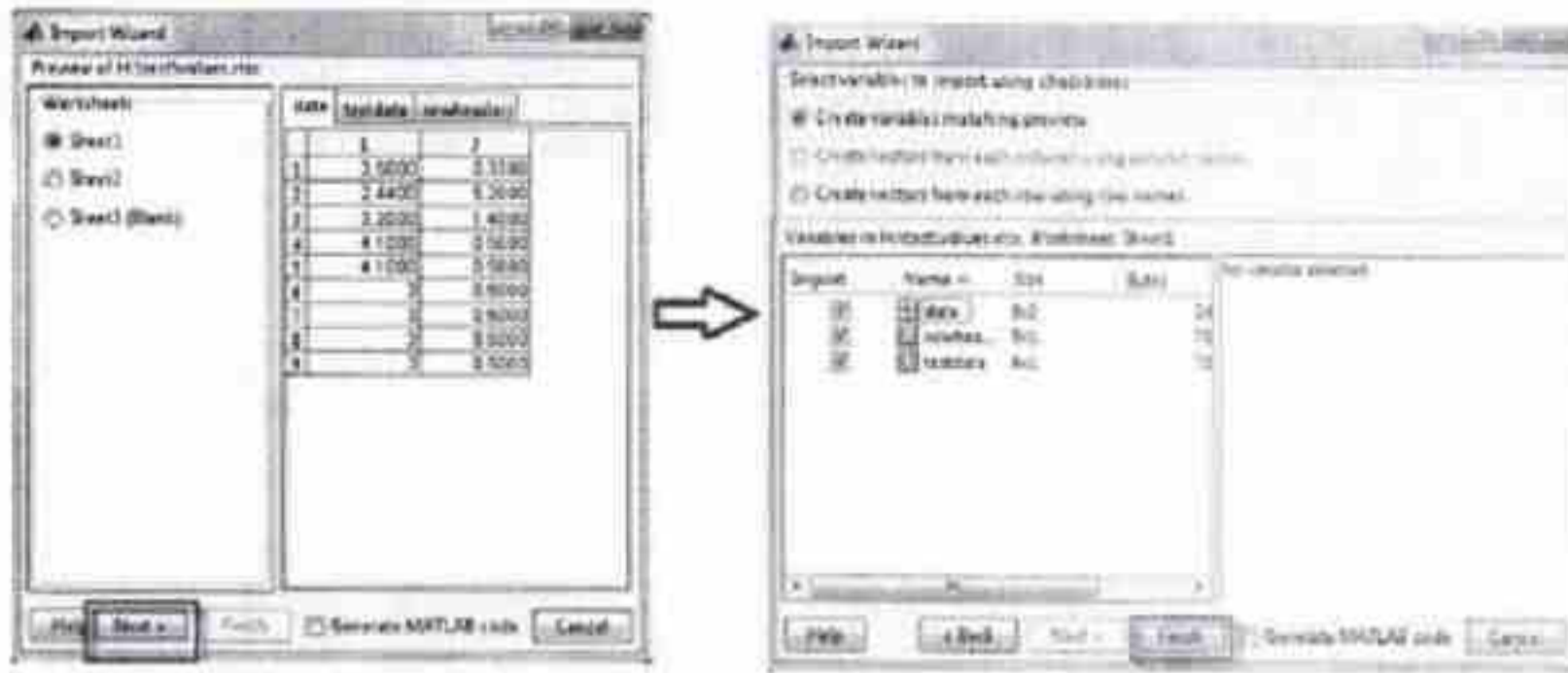
وعاء التحليل الموضوع فيه الماء والمحفز الضوئي نصف قطره 0.5 m يدخل شعاع الليزر من نافذة زجاجية مصنوعة من الزجاج الملكي

أولاً : تشغيل برنامج matlab .

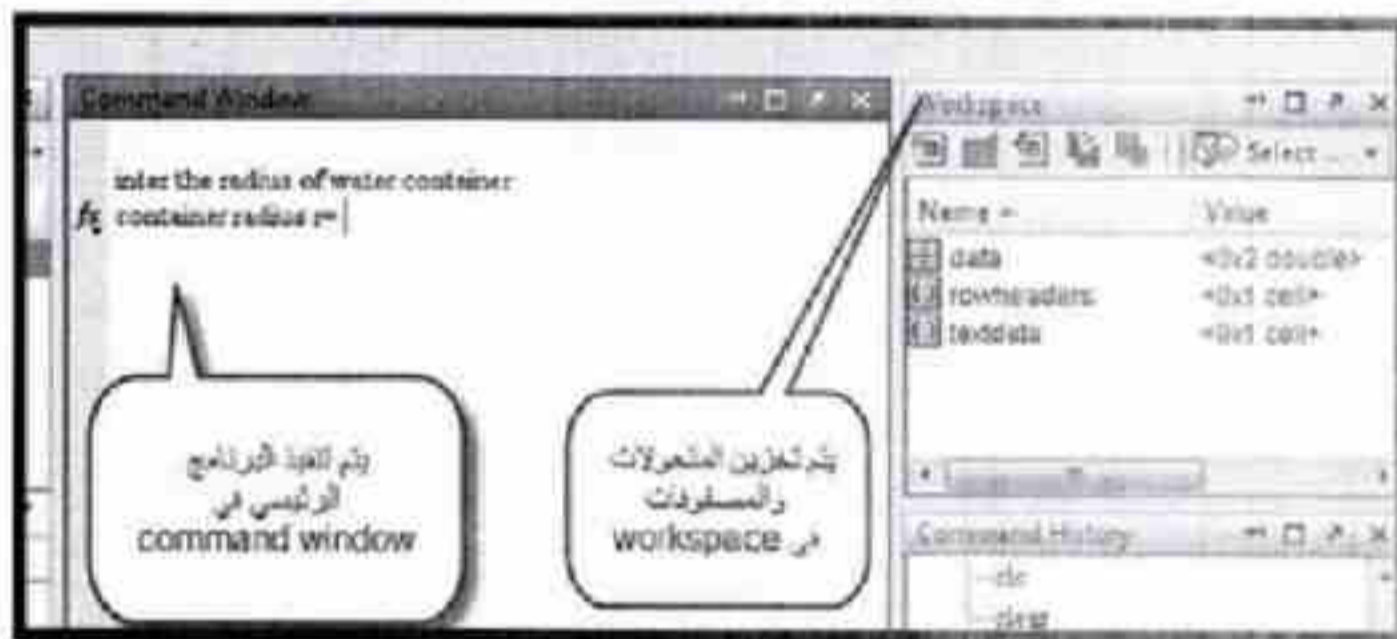


ثانياً : استدعاء مصفوفة المحفزات الضوئية ن برنامج Microsoft Excel





ثالثاً : تشغيل البرنامج الرئيسي .



- يطلب إدخال نصف قطر وعاء التحليل الحاوي على الماء
← ندخل 0.5 m (رقم افتراضي)

enter the radius of water container @ unit : m
fx container radius r= 0.5 |

- يطلب البرنامج تحديد نوع الليزر (نبضي - مستمر)
← ندخل مستمر

fx enter the type of laser 1- Continuous laser 2-Pulse laser

■ يطلب البرنامج إدخال طول الموجة بوحدة المتر

← ندخل $\lambda = 300 \text{ nm}$

```
inter wavelength      @ unit : m
lambda=300e-9
```

■ يطلب إدخال استطاعة الليزر (الإشعاع)

← ندخل 10 W

```
inter power of laser  @ unit: Watt
fx power=10
```

■ يطلب إدخال نصف قطر الحزمة الليزرية

← ندخل $r = 0.1 \text{ cm}$

```
inter radius of laser beam @ unit: m
fx radus=0.1e-2
```

■ يطلب تحديد استخدام نافذة بلورية أو عدسة أو عدستين

← نختار نافذة زجاجية

```
fx do you use 1- glass plate 2- use diverging lens 3-use diverging +converging lenses
```

■ النتيجة:

تظهر القائمة والمخطط البياني التالي :

the appropriate materials	
1	the material name <chem>PbTiO3</chem> the expected number of hydrogen mole per hour 0.0074
2	the material name <chem>SiO2</chem> the expected number of hydrogen mole per hour 0.1161
3	the material name <chem>TiO2</chem> the expected number of hydrogen mole per hour 0.0313
4	the material name <chem>'NaO (0.2%wt)/NaTaO3.La(2%)'</chem> the expected number of hydrogen mole per hour 0.0123
5	the material name <chem>'NaTaO3.La'</chem> the expected number of hydrogen mole per hour 0.0123
6	the material name <chem>ErTiO3</chem> the expected number of hydrogen mole per hour 0.0112
7	the material name <chem>K4Nb6O17</chem> the expected number of hydrogen mole per hour 0.0112
8	the material name <chem>NaTaO3</chem> the expected number of hydrogen mole per hour 0.0112
9	the material name <chem>CaSr2O4</chem> the expected number of hydrogen mole per hour 0.0112

رقم المحفز

صيغة المحفز البصري

عدد مولات الهيدروجين المتوقع انتاجها
خلال ساعة واحدة لهذا المحفز

■ يظهر المخطط التالي الذي يوضح كمية إنتاج الهيدروجين بالساعة لكل محفز ضوئي



أظهرت النتائج أن المحفزات الضوئية المناسبة لليزر ذو الخواص ($P = 10W$ ، $\lambda = 300 nm$) هي (من ضمن قاعدة البيانات المستوردة)

$NaTaO_3 - K_4Nb_6O_{17} - SrTiO_3 - NaTaO_3:La - NiO - TiO_2 - SrCrO_4 - PbTiO_3 - CaIn_2O_4$

كميات الهيدروجين المتوقع إنتاجها خلال ساعة (بوحدة $\frac{Mol}{hour}$) هي كالتالي (على الترتيب):

0.0074 - 0.1161 - 0.0313 - 0.0313 - 0.0125 - 0.0125 - 0.0112 - 0.0112

تبين النتائج أن المحفز الضوئي $SrCrO_4$ (Strontium chromate - كرومات السترونشيوم) قدم أعلى مردود هيدروجين ناتج عن تفكك الماء باستخدام الليزر كمنبع فوتوني منشط لتفاعل تفكك الماء

بكمية قدرها $0.1161 \frac{Mol}{hour}$

الخاتمة

تركزت معظم الدراسات السابقة على هندسة المجال المحظور للمحفز الضوئي بشكل تجريبي بإدخال مواد جديدة على المحفزات الضوئية دون الأخذ بعين الاعتبار الشروط المحيطة لذلك فإن إدخال البرنامج في الأبحاث القادمة يزيد من دقة الدراسات . تكمن أهمية الليزر كحامل للطاقة بخواصه المميزة من ناحية وحدانية الطول الموجي والشدة العالية وتركيز الطاقة حيث يتبين من مخطط التجربة الاستفادة من كامل الطاقة . يفيد البرنامج في إمكانية تقدير الكميات المنتجة بدون تجريب مما يفيد في التطبيقات التجارية ودراسة الجدوى الاقتصادية . وكذلك عند تطوير مواد جديدة أو ليزر جديد يمكن اختباره نظرياً قبل وضع تكلفة مالية على التجهيزات .

² فواز سيوف، عمليات التبادل الحراري الكتلوي لمفاعل ادخار الطاقة الحرارية بتخزين الميثان، الملتقى الثاني للفيزياء الطاقية، الجزائر - بشار ، 8-10/11/1994. (انظر أيضاً) أطروحة الدكتوراه : فواز سيوف، دراسة عمليات التبادل الحراري والكتلوي في المفاعلات الكيميائية مع المحفز بهدف ادخار الطاقة الشمسية . معهد الطاقة، موسكو 1990، في مكتبة الأسد في دمشق.

قائمة المراجع

1. Sankaran, M and Magesh, G. *AN INTRODUCTION TO ENERGY SOURCES*. MADRAS : INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 2006.
2. فاروق قنديل، وآخرون. *الكيمياء*. دمشق : المؤسسة العامة للطباعة، 2013.
3. Oudenhoven, Jos, Scheijen, Freek and Wolffs, Martin. *fundamental of photocatalytic water splitting by visible light*. 2004.
4. Kudo, Akihiko. *Photocatalyst materials for water splitting*. Tokyo : University of Tokyo, 2003.
5. *New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light*. Maeda, Kazuhiko and Domen, Kazunari. 2007, The Journal of Physical Chemistry C.
6. wikipedia. *wikipedia*. [Online] http://en.wikipedia.org/wiki/Electromagnetic_absorption_by_water.
7. Segelstein, D J. *The complex refractive index of water*. Missouri-Kansas : University of Missouri-Kansas City, 1981.
8. Chen, Xiaobo, et al. *Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation*. 2010.
9. refractiveindex.info. *refractiveindex.info*. [Online] <http://refractiveindex.info/legacy/?group=GLASSES&material=BK7>.
10. Kedenburg, S, et al. *Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear optical liquids in the visible and near-infrared spectral region*. s.l. : Physics Institute and Research Center SCOPE, University of Stuttgart, 2012.

Production of hydrogen in laboratory from water by photo catalysts and laser by chemical reactor in Matlab environment

Wessam Abed El Kader

Prof . Fawaz Saiof

Abstract

The idea is entering laser as source for photo catalysis process because of its unique characteristics . Objective of the research is assembling of studies in split water field by photo catalysis and the theoretical studies in electromagnetic radiation field in a program to choose the appropriate photo catalysts for particular Laser that user entered its properties and then estimating the amount of hydrogen produced for each type of photo catalyst during one hour after making the necessary calculations and estimate losses accurately in the design of the experiment.

Keywords: Laser - hydrogen - renewable energy – photo catalysis