

PACS numbers: 61.46.Bc, 81.16.Dn, 82.30.Rs, 82.33.Jx, 82.56.Ub, 82.75.-z, 88.30.R-

## Спільна адсорбція водню та води в наноструктурованих матеріалах за даними $^1\text{H}$ ЯМР-спектроскопії

В. В. Туров, В. М. Гунько, А. Ю. Петін, П. П. Горбик,  
М. В. Борисенко, В. М. Барвінченко, К. Н. Хоменко\*,  
Ю. О. Тарасенко

*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Київ, Україна*

*\*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 13,  
03164 Київ, Україна*

Методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії в температурному інтервалі 200–283 К досліджено адсорбцію водню наноструктурованими мікро- та мезопористими матеріалами, — силікаліті, цеоліті та активованому вугіллі, — модифікованими нанокластерами паладію, вихідному силікаліті та мікрomezопористому полімерному адсорбенті ‘LiChrolut EN’ у квазіізобаричних умовах. Знайдено, що присутність у матеріалі певної кількості води збільшує величину адсорбції водню в 2–3 рази. Виявлено, що модифікування адсорбентів паладієм не збільшує кількість адсорбованого водню. В присутності нанокластерів Pd поверхня силікаліту та цеоліту стає надто гідрофільною і, на відміну від вихідного матеріалу, здатна утримувати значну кількість адсорбованої води. Побудовано модель спільної адсорбції води та водню в нанорозмірних порах, у відповідності до якого збільшення адсорбції водню в присутності води відбувається за рахунок утворення в мезопорах вторинних мікропор між кластерами чи доменами сильно асоційованої води (SAW) та поверхнею адсорбенту. Основною умовою виникнення ефекту збільшення адсорбції водню є нецільне зв’язування кластерів та домен SAW з поверхнею. Тому на високогідрофільних поверхнях (при модифікуванні Pd) цей ефект зникає.

Adsorption of hydrogen by nanostructured microporous and mesoporous materials such as silicalite, zeolite, and activated carbon, modified by Pd nanoclusters, source silicalite, and ‘LiChrolut EN’ micromesoporous polymeric adsorbent is studied using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy under quasi-isobaric conditions at 200–283 K. As revealed, a certain amount of water enhances the adsorption of hydrogen by the factor 2–3. However, modification of the adsorbents with Pd does not increase the hydrogen adsorption. Silicalite with Pd

clusters becomes too hydrophilic and, in contrast to the initial material, can absorb a lot of water. A model of co-adsorption of water and hydrogen in nanopores is developed. It explains an increase of the hydrogen adsorption in the presence of pre-adsorbed water by formation of secondary micropores in mesopores between the clusters or the domains of strongly associated water (SAW) and the pore walls. The main condition of enhanced adsorption of hydrogen is leaky binding of water clusters or SAW domains with the surface. Therefore, the effect of the increased adsorption of hydrogen disappears on highly hydrophilic surfaces (after modification by Pd).

Методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії в температурному інтервалі 200–283 К досліджена адсорбція водорода на наноструктурованих мікро- і мезопористих матеріалах, — силікаліті, цеоліті і активірованому вуглі, — модифікованих нанокластерами палладію, вихідному силікаліті і мезопористому полімерному адсорбенті ‘LiCrolut EN’ в квазіізобарических умовах. Обнаружено, що присутність в матеріалі певної кількості води збільшує адсорбцію водорода в 2–3 рази. Виявлено, що модифікування адсорбентів палладієм не збільшує кількість адсорбованого водорода. В присутності нанокластерів Pd поверхня силікаліта і цеоліта стає занадто гідрофільною і, в відміння від вихідного матеріалу, здатна утримувати велику кількість адсорбованої води. Побудована модель спільної адсорбції води і водорода в нанорозмірних порах, в відповідності з якою збільшення адсорбції водорода в присутності води відбувається за рахунок утворення в мезопорах вторинних мікропор між кластерами або доменами сильно асоційованої води (SAW) і поверхнею адсорбента. Основним умовою виникнення ефекту збільшення адсорбції водорода є неплотне зв'язування кластерів або доменів SAW з поверхнею. Тому на високогідрофільних поверхнях (при модифікуванні Pd) цей ефект зникає.

**Ключові слова:** адсорбція водню, кластеризація води, ЯМР-спектроскопія, цеоліти, активоване вугілля.

*(Отримано 16 лютого 2010 р.)*

## 1. ВСТУП

Водневу енергетику відносять до найбільш перспективних напрямів альтернативної енергетики, оскільки водень може бути основним енергоносієм у паливних елементах, а також замінювати бензин або природний газ у русіях внутрішнього згорання [1–3]. Проте існує проблема створення компактних та дешевих накопичувачів водню. При їх конструюванні можливе використання хемічного зв'язування водню в сполуки, з яких він легко може вилучатися [4, 5], розчинення водню в об'ємі деяких твердих тіл [6], а також адсорбції на мікропористих матеріалах. Для створення адсорбційних накопичувачів водню перспективними є такі матеріали, як нанорурки, що містять кластери модифікаторів, та мікропористі адсорбе-

нти з розвиненою поверхнею [7–9]. Проте, для більшості пористих матеріалів адсорбційна місткість по водню (при атмосферному тиску) незначна, що обумовлено малою молекулярною вагою, низькою густиною водню, дуже низькою температурою конденсації, а також слабкою його взаємодією з будь-якою поверхнею.

Підвищення адсорбційної місткості накопичувачів водню може бути здійснено шляхом підбору коадсорбатів, здатних формувати з воднем у зоні дії поверхневих сил певні супрамолекулярні структури, енергетично вигідніші, ніж адсорбційні комплекси самого водню. Для таких газів, як метан, криптон, аргон та ін. виявлена підвищена розчинність у воді при високому тиску і температурі поблизу 0°C, що обумовлено формуванням клатратних структур, в яких молекули газу локалізуються у внутрішньому об'ємі кластерів води типу  $5^{12}$  (12 п'ятичленних циклів,  $20\text{H}_2\text{O}$ ) або  $5^{12}6^2$  (12 п'яти- та 2 шестичленних циклів,  $24\text{H}_2\text{O}$ ) [10–13]. Проте, при атмосферному тиску і відсутності надлишку води формування клатратів не спостерігається. Оскільки молекулярний водень здатен до взаємодії з іншими молекулами лише за рахунок Ван дер Ваальсових взаємодій, можна сподіватися, що його адсорбція в мікропористих (або мезопористих) тілах буде збільшуватись в присутності кластерів та домен води, зв'язаних водневими зв'язками з поверхнею, або нанесених кластерів важких металів, зокрема металів платинової групи.

Метою роботи було вивчення методом низькотемпературної  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії [14–17] ко-адсорбції води та водню в порах цеоліту, силікаліту (із структурою типу ZSM-5) та активованого вугілля, модифікованих нанокластерами паладію, а також мікропористого полімерного адсорбенту, в ізобаричних умовах та за температур 200–280 К. Раніше цю методу було застосовано для вивчення ко-адсорбції води та метану (або води і деяких органічних сполук) і на їх прикладі показана можливість виникнення відповідних ефектів [18, 19].

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Матеріали

Силікаліт та цеоліт одержували, використовуючи як джерело  $\text{SiO}_2$  високодисперсний кремнезем А-300 (дослідний завод ІХП НАН України), що дозволило спростити процедуру твердофазної синтези. Як темплат використовували бромід тетрапропіламонію [20]. Гідроксид натрію та темплат розчиняли у дистильованій воді та додавали відповідну кількість кремнезему при постійному перемішуванні. Співвідношення компонент у реакційній суміші складало  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,05$ ,  $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,04$  і  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 300$ . Гідротермальну кристалізацію  $\text{SiO}_2$  виконували в автокляві з неіржавіючої

криці з тефлоновим стаканчиком місткістю 30 мл при температурі 433 К протягом 8 годин. Готовий продукт промивали до нейтральної реакції фільтратів, сушили на повітрі при 383 К та прожарювали при 813 К. Одержаний матеріал переводили у Н-форму за допомогою йонного обміну, використовуючи 2Н розчин  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , з подальшим сушінням та прожарюванням зразків на повітрі при 813 К.

Структуру кінцевого матеріалу визначали за допомогою автоматизованого дифрактометра «ДРОН-УМ1», використовуючи випромінювання  $\text{CuK}_\alpha$  з ніклевим фільтром. Ступінь кристалічності силікаліту складає 94–96%. Згідно одержаній рентгенограмі, структура синтезованого силікаліту відповідала структурі ZSM-5. Вміст паладію в зразках цеоліту та силікаліту складав 0,88% по відношенню до маси сухого адсорбенту.

За результатами оброблення ізотерм адсорбції/десорбції азоту на силікаліті при 77,4 К (одержаних на приладі «Quantachrome Autosorb») визначали питому поверхню за методом БЕТ, що складала 448  $\text{m}^2/\text{г}$ , об'єм пор — 0,231  $\text{cm}^3/\text{г}$  і об'єм мікропор — 0,125  $\text{cm}^3/\text{г}$  по  $t$ -методі і 0,176  $\text{cm}^3/\text{г}$  (мікропори) і 0,055  $\text{cm}^3/\text{г}$  (мезопори) по DFT (модель циліндричних пор), описаному раніше [17], 0,167 і 0,064  $\text{cm}^3/\text{г}$ , відповідно, по розрахункам методом «Quantachrome DFT».

Pd-вмісні зразки Pd-силікаліт і Pd-ZSM-5(Si/Al = 20, 0,88 мас.% Pd) одержували методом імпрегнування розчином азотнокислого паладію  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  з наступним сушінням і відновленням до металічного стану паладію в струмені водню. Для цього 2 г адсорбенту змочували 1,3 мл розчину  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  з концентрацією 0,0134 г/мл. Зразки сушили на повітрі 12 годин при 60°C і відновлювали в потоці водню при 200°C.

Комерційний пористий полімерний адсорбент «LiChrolut EN» (Merck) являє собою неоднорідні частинки діаметром 0,04–0,14 мм. У відповідності із інформацією фірми Merck [21] «LiChrolut EN» (помаранчовий) являє собою кополімер полі(етилвінілбензолу дівінілбензолу). Його питома поверхня складає 1200–1300  $\text{m}^2/\text{г}$  і сумарний об'єм пор 0,75–0,8  $\text{cm}^3/\text{г}$ .

Активоване вугілля марки СКН, сферичної грануляції мало питому поверхню 1100  $\text{m}^2/\text{г}$ . Об'єм сорбційних пор (по бензолу) становив 1,2  $\text{cm}^3/\text{г}$ . Його модифікування нанокластерами паладію здійснювали шляхом просочування певною кількістю розчину  $\text{PdCl}_2$ , відмиванням від  $\text{HCl}$ , сушінням та відновленням Pd до металічного стану монооксидом вуглецю. Кінцевий зразок містив 2% Pd.

## 2.2. Низькотемпературна $^1\text{H}$ ЯМР-спектроскопія

Сpektри ЯМР знімали на спектрометрі високої роздільчої здатності «Varian 400 Mercury». Для одержання  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрів використовували 90° зондувальний імпульс (2 мкс). Температуру давача регу-

лювали за допомогою термоприставки «Bruker VT-1000». Похибка вимірів не перевищувала  $\pm 10\%$  по інтенсивності  $^1\text{H}$  ЯМР-сигналу і  $\pm 1\text{ K}$  по температурі. Для запобігання переохолодження досліджуваних систем виміри концентрації незамерзаючої води проводили після попереднього охолодження зразків до  $190\text{--}200\text{ K}$  [14–17]. Сигнал від води, що входить до складу льоду (також як і протонів макромолекуль), не давав внеску у вимірюваний  $^1\text{H}$  ЯМР-сигнал через малий час ( $\sim 10^{-6}\text{ c}$ ) поперечної релаксації протонів у твердих тілах. Це відрізняє використаний підхід від MAS ЯМР-спектроскопії, що реєструє сигнали як рухливих (незамерзаючої води або інших адсорбатів), так і нерухомих (лід, тверде тіло) компонент. Метода дозволяє виділити сигнал лише від незамерзаючої, рухливої води, молекул якої взаємодіють з поверхнею твердого тіла.

Виміри проводили з використанням стандартних ЯМР-ампул (5 мм у діаметрі), що містять  $400\text{--}500\text{ мг}$  адсорбенту. Девтерохлороформ (що використовувався як зовнішній стандарт при визначенні хемічного зсуву протонів) міг бути вміщений у проміжок між основною і внутрішньою ампулами. Зразки поміщували в ампулу, після чого до них додавали необхідну кількість води і за допомогою шлангу з'єднували з резервуаром водню, під надлишковим тиском  $0,1\text{ кг/см}^2$ . Потім зразки врівноважували при кімнатній температурі протягом  $30\text{ хв}$ .

Вимір хемічних зсувів протонів виконували з використанням зовнішнього стандарту ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}} = 7,26\text{ м.ч.}$ ). Автоматичне інтегрування дозволяло визначити інтегральну інтенсивність ( $I$ ) обраного сигналу і виміряти: (I) інтегральну інтенсивність сигналу  $I$  кожного зразка, що містить визначену кількість води при різних температурах; обчислити калібровочну функцію для відомої кількості води, що додається до зразка при різних температурах; (II) записати спектри досліджуваної системи при різних температурах; (III) визначити залежність кількості незамерзаючої води від температури шляхом порівняння інтенсивностей відповідних сигналів досліджуваних зразків; (IV) визначити взаємозв'язок між зміною вільної Гіббсової енергії незамерзаючої води при заданій температурі (обраховану шляхом порівняння зміни вільної Гіббсової енергії для льоду) з кількістю незамерзаючої води в зразку; (V) проінтегрувати цю функцію для одержання сумарної зміни вільної Гіббсової енергії зв'язаної води. Усі ці стадії дозволяють одержати кількісні результати з похибкою, що не перевищує  $\pm 15\%$ .

Умовою замерзання води на міжфазній границі тверде тіло/рідина є рівність вільних Гіббсових енергій цієї води і льоду. Зниження температури замерзання структурованої води ( $T_f < 273,15\text{ K}$ ) обумовлено зміною її вільної Гіббсової енергії за рахунок взаємодій з поверхнею ( $\Delta G = G - G_0 < 0$ , де  $G_0$  вільна енергія льоду при  $273,15\text{ K}$ ), що збурює сітку водневих зв'язків рідкої води. Вільна Гіббсова енергія

льоду змінюється з температурою як

$$\Delta G_{\text{ice}} = -0,036(273,15 - T). \quad (1)$$

Той факт, що при температурі нижче 273,15 К зв'язана поверхнею вода може залишатися в рідкому стані, припускає, що вільна Гіббсова енергія цієї води є меншою, ніж для об'ємної води, чи об'ємного льоду:

$$G_w^i < G_{\text{ice}}. \quad (2)$$

Подальше зниження температури зміщує цю нерівність до точки  $T_c$ , у якій замерзає певна порція зв'язаної води:

$$\Delta G_w = \Delta G_{\text{ice}}, \quad (3)$$

де

$$\Delta G_w^i = G_w^i(T) - G_w^0, \quad (4)$$

$G_w^0$  відповідає вільній Гіббсовій енергії незбуреної об'ємної води при 273,15 К, а індекс  $i$  показує, що величина відноситься до міжфазної межі, а

$$\Delta G_{\text{ice}} = G_{\text{ice}}(T) - G_{\text{ice}}^0, \quad (5)$$

$G_{\text{ice}}^0$  — вільна Гіббсова енергія льоду при 273,15 К. Передбачається, що як  $G_{\text{ice}}$ , так і  $\Delta G_{\text{ice}}$  не залежать від наявності твердої поверхні. Рухливість молекул води, особливо обертальні характеристики рідкої води на міжфазній границі, визначається середнім числом і міцністю водневих зв'язків. Площа, обмежена кривою  $\Delta G(C_{uw})$  (температурні залежності  $C_{uw}(T)$  і  $\Delta G(T)$  легко можуть бути перетворені в зв'язану з ними залежність  $\Delta G(C_{uw})$ ) визначає сумарну зміну вільної Гіббсової енергії для зв'язаної води:

$$\gamma_S = K \int_0^{C_{uw}^{\max}} \Delta G dC_{uw}, \quad (6)$$

де  $C_{uw}^{\max}$  — загальна кількість незамерзаючої води при  $T = 273$  К, а  $K$  — константа, що залежить від використаних у рівнанні одиниць [14–17]. Параметри сильнозв'язаної і слабкозв'язаної води можуть бути розраховані з використанням графіка  $\Delta G(C_{uw})$ . Слабкозв'язана вода відповідає тій частині незамерзаючої води, для якої вільна енергія лише трохи знижена міжмолекулярними взаємодіями з твердою поверхнею. Вона замерзає поблизу 273 К. Сильнозв'язана вода може знаходитись у незамерзаючому стані при значному зниженні

температури. Для гідрофільної поверхні вона відповідає шару води, максимально збуреному на границі розподілу. Кількість зв'язаної води кожного типу ( $C_{uw}^s$  і  $C_{uw}^w$  для сильно- і слабкозв'язаної води, відповідно) і максимальне зниження вільної енергії в цих шарах води ( $\Delta G_s$  і  $\Delta G_w$ ) можуть бути оцінені з використанням лінійної екстраполяції ділянок залежності  $\Delta G(C_{uw})$ , що відповідають цим шарам, до осей координат. Варто підкреслити, що використовуються дві величини для визначення кількості води: (i) вода, що залишається незамерзаючою при температурі вимірів ( $C_{uw}$ ) і (ii) загальна кількість води в зразку ( $C_{H_2O}$ ), звичайно віднесені до одиниці маси твердої речовини. Частина незамерзаючої води, що відповідає  $-\Delta G < 0,8$  кДж/моль, може бути кваліфікована як слабкозв'язана вода. Застосування  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії з пошаровим виморожуванням об'ємної і зв'язаної води детально описана в ряді робіт [14–17].

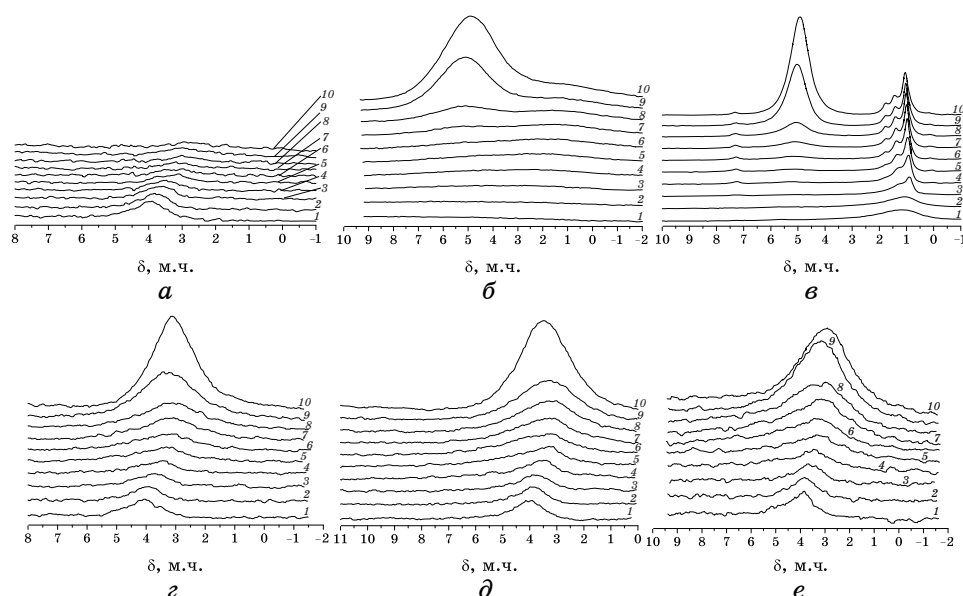
У вузьких порах вода може замерзати при меншій температурі, що визначається рівнянням Гіббса–Томсона [22]

$$\Delta T_m = T_m(R) - T_{m,\infty} = \frac{2\sigma_{sl}T_{m,\infty}}{\Delta H_f \rho R}, \quad (7)$$

де  $T_m(R)$  — температура топлення льоду, локалізованого в порах радіуса  $R$ ;  $T_{m,\infty}$  — об'ємна температура топлення;  $\rho$  — густина твердої фази;  $\sigma_{sl}$  — енергія взаємодії твердого тіла з рідиною,  $\Delta H_f$  — об'ємна ентальпія топлення. Це рівняння може бути використано для обчислення розподілу пор за розмірами з температурної залежності величини  $C_{uw}$ , одержаної на основі методи  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії з пошаровим виморожуванням води, для водних суспензій твердих тіл, коли застосування інших методів аналізу пористої структури неможливо.

### 3. КОАДСОРБЦІЯ ВОДНЮ ТА ВОДИ В ПОРАХ СИЛІКАЛІТУ

$^1\text{H}$  ЯМР-спектри водню, води та їх суміші, адсорбованих на силікаліті, а також води у присутності слабкополярного хлороформу і суміші водню та води в присутності добавок бензолу, показані на рис. 1. Температурні залежності зміни концентрації незамерзаючої води ( $C_{uw}(T)$ ) і співвідношення між змінами вільної Гіббсової енергії ( $\Delta G$ ) та концентрації незамерзаючої води, визначені у відповідності з методом, детально описаним раніше [14, 15], наведені на рис. 2. Спектер  $^1\text{H}$  ЯМР адсорбованого водню (рис. 1, а) являє собою розширений одиничний сигнал з хемічним зсувом  $\delta_H \approx 4$  м.ч. Зі зниженням температури інтенсивність сигналу зростає більше ніж удвічі внаслідок додаткової адсорбції водню з резервуару. При цьому реєструється невеликий зсув сигналу в бік слабких магнетних полів. Відносно велика величина  $\delta_H$  пояснюється тим, що електронна густина в молекулі водню зосереджена між протонами. Це знижує їх екранування,



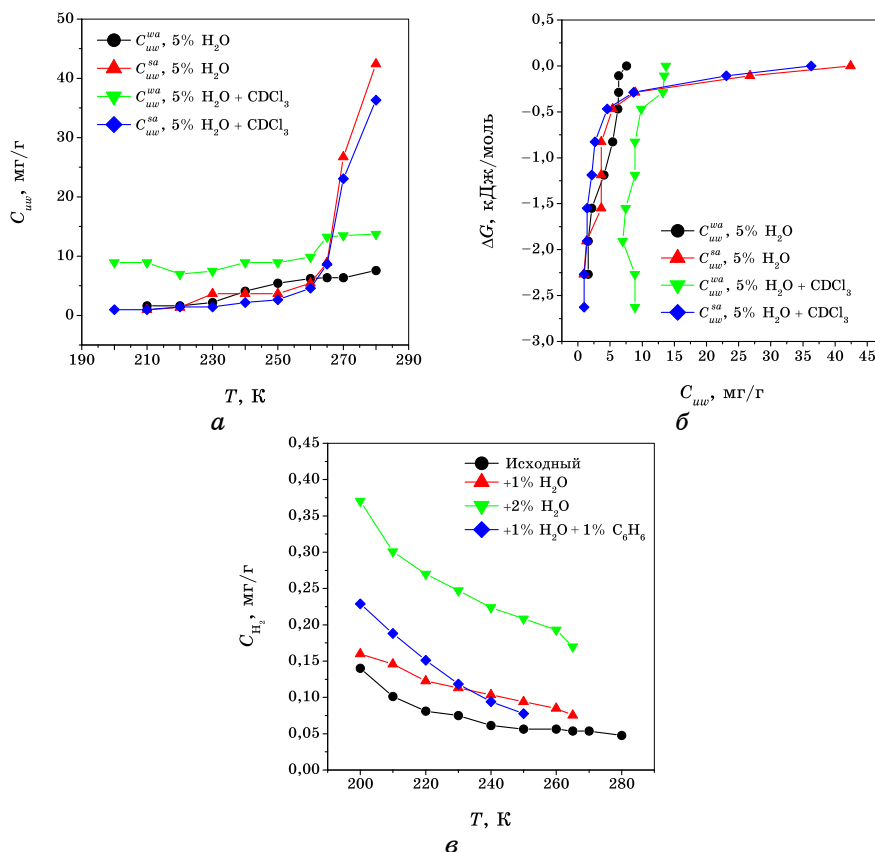
**Рис. 1.** Температурні зміни спектрів  $^1\text{H}$  ЯМР водню та води при їх окремій та спільній адсорбції на поверхні силікаліту (*a*) 1 — 200 К; 2 — 210 К; 3 — 220 К; 4 — 230 К; 5 — 240 К; 6 — 250 К; 7 — 260 К; 8 — 265 К; 9 — 270 К; 10 — 280 К; (*б*) 1 — 200 К; 2 — 210 К; 3 — 220 К; 4 — 230 К; 5 — 240 К; 6 — 250 К; 7 — 260 К; 8 — 265 К; 9 — 270 К; 10 — 280 К; (*в*) 1 — 200 К; 2 — 210 К; 3 — 220 К; 4 — 230 К; 5 — 240 К; 6 — 250 К; 7 — 260 К; 8 — 265 К; 9 — 270 К; 10 — 280 К; (*г*) 1 — 200 К; 2 — 210 К; 3 — 220 К; 4 — 230 К; 5 — 240 К; 6 — 250 К; 7 — 260 К; 8 — 265 К; 9 — 270 К; 10 — 280 К; (*д*) 1 — 190 К; 2 — 220 К; 3 — 210 К; 4 — 220 К; 5 — 230 К; 6 — 240 К; 7 — 250 К; 8 — 260 К; 9 — 265 К; 10 — 270 К; (*е*) 1 — 200 К; 2 — 210 К; 3 — 220 К; 4 — 230 К; 5 — 240 К; 6 — 250 К; 7 — 260 К; 8 — 265 К; 9 — 270 К; 10 — 280 К.

яке істотно менше, ніж в  $\text{CH}_2$ - або  $\text{CH}_3$ -групах аліфатичних вуглеводнів, або силанів.

Адсорбована вода (5 мас. % від маси адсорбенту) спостерігається в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР у вигляді двох сигналів з хемічними зсувами  $\delta_{\text{H}} = 5$  м.ч. (сигнал 1) та 1 м.ч. (сигнал 2).

Сигнал 1 по величині  $\delta_{\text{H}}$  може бути віднесений до сильно асоційованої води [14], що характеризується участю кожної молекули у формуванні декількох водневих зв'язків. Їх середнє число для однієї молекули води ( $n$ ) може бути розраховано в припущенні, що  $\delta_{\text{H}} = 7$  м.ч. для чотирикоординованої води в льоді [23],  $\delta_{\text{H}} = 4,9$  м.ч. для об'ємної води при 277 К і можна припустити, що координаційне число по Н-зв'язкам для кожної молекули дорівнює 4, а для незв'язаної води (газова фаза або стан розчину в слабкополярному розчиннику)  $\delta_{\text{H}} = 1-1,5$  м.ч. [14, 15, 24], за відсутності в системі помітної кількос-





**Рис. 2.** Температурні залежності концентрації незамерзаючої води (а), адсорбції водню (в) і залежності зміни вільної Гіббсової енергії від концентрації незамерзаючої води (б) для зразків силікаліту, вихідного та того, що містить добавки органічних речовин.

ти речовин, здатних утворювати з водою Н-комплекси з перенесеним протоном або йони  $OH^-$  і  $H_3O^+$ , для яких (як і для молекул води в їх першій координаційній сфері) характерні великі значення  $\delta_H$ . Тоді для сигналу 1 маємо  $n \approx 4$ . Хемічний зсув сигналу 2 відповідає слабо асоційованій воді при  $n \approx 0-1$ . Ця вода знаходиться у вузьких порах силікаліту у вигляді індивідуальних молекул, або невеликих кластерів з малим числом (1-2) Н-зв'язків, оскільки формування великих 3D-кластерів або нанодомен води просторово утруднено у вузьких, скоріше гідрофобних, ніж гідрофільних порах силікаліту.

На відміну від води, слабкополярні речовини (наприклад, аліфатичні вуглеводні) легко проникають у пори таких адсорбентів, як силікаліт, і можуть заповнювати весь доступний для них об'єм пор. На рисунку 1, в показані спектри води, адсорбованої в порах силікаліту

(5 ваг.%) у присутності дехлороформу, адсорбованого в кількості, достатній для заповнення всього об'єму пор. У порівнянні з індивідуально адсорбованою водою, ширина сигналів води істотно зменшується. Оскільки напівширина сигналу визначає час поперечної релаксації протонів [25], можна зробити висновок, що в середовищі хлороформу рухливість молекул адсорбованої води зростає, а розміри її кластерів і домен зменшуються. Ймовірно, це обумовлено зростанням частоти міжмолекулярних зіткнень із зростанням густини середовища (перехід від газу до хлороформу) при одночасному зменшенні середнього числа Н-зв'язків, що припадають на одну молекулу води. Зіставлення інтенсивностей сигналів 1 і 2 (рис. 2) показує, що кількість слабо асоційованої води в присутності дехлороформу зростає більш ніж вдвічі, від 5 до 12 мг/г. Крім того, сигнал 2 розщеплюється на три сигнали при  $\delta_H = 1, 1,2$  і  $1,4$  м.ч., з яких перший є найбільш інтенсивним. Отже, слабкополярне середовище в порах силікаліту стабілізує слабо асоційовану форму адсорбованої води. Аналогічні закономірності спостерігали раніше для оксидних і вуглецевих мікро- і мезопористих адсорбентів [14, 15, 26].

Розщеплення сигналу слабо асоційованої води може бути обумовлено двома основними причинами: (I) до 3D-системи пор силікаліту входять канали і порожнини з різною геометрією і тому величини локальної магнетної сприйнятливості поблизу їх поверхонь можуть розрізнитися, що спричинює відмінності і в значеннях  $\delta_H$  адсорбованої води; (II) молекулі води, що не беруть участь у формуванні Н-зв'язків в слабкополярному середовищі хлороформу, знаходяться під впливом поверхневих сил, які залежать від розмірів пор та віддаленості молекул від поверхні.

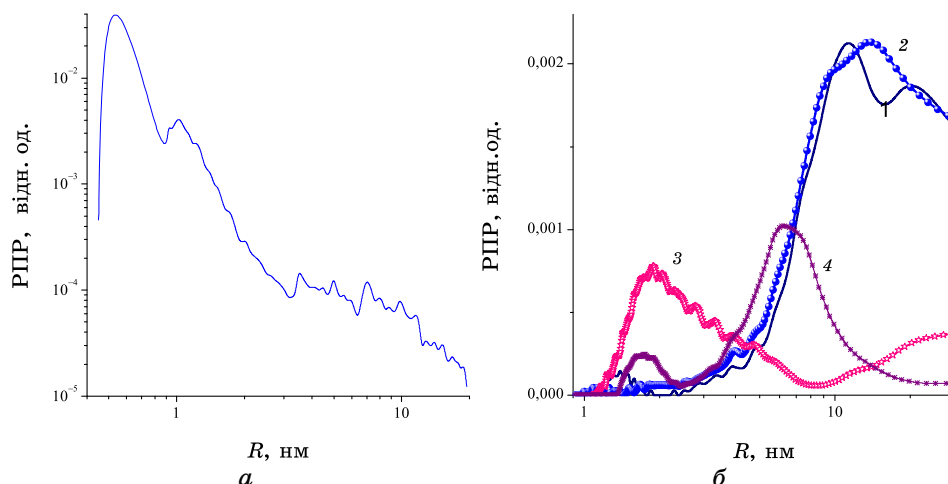
При адсорбції водню на силікаліті, що містить 1 та 2 мас.% води (рис. 1, *г, д*), сигнал слабо асоційованої води зникає. Це може бути обумовлено значним збільшенням ширини сигналу і конкурентною адсорбцією водню, який може локалізуватися в тих же місцях, що і слабо асоційована вода. Сигнали сильно асоційованої води та водню спостерігаються в одній спектральній області, але якщо інтенсивність сигналу води зі зниженням температури зменшується внаслідок її часткового замерзання, то інтенсивність сигналу водню підвищується внаслідок зростання адсорбції так, що при  $T \rightarrow 200$  К в спектрах реєструється лише сигнал водню. Вимірювання інтенсивностей сигналів і інкрементів їх зміни з температурою дозволяє екстраполювати інтенсивності в зону сигналів, що перекриваються, і дещо розширити області змін  $C_{uv}(T)$  і  $C_{H_2}(T)$  (рис. 2). Порівняння відповідних залежностей для зразків силікаліту, що містять різну кількість води, дозволяє зробити висновок, що для зразка, що містить 2 мас.% адсорбованої води, адсорбція водню зростає приблизно вдвічі.

Оскільки слабо асоційована форма води стабілізується у присутності слабкополярних органічних речовин (рис. 1, *в*), було вивчено вплив на вигляд спектрів і адсорбцію водню невеликої кількості бен-

золу (0,7 мас.% від маси силікаліту) (рис. 1, *e*). Температурні зміни спектрів наведено на рис. 2.1, *d*, а температурна залежність адсорбції водню ( $C_{H_2}(T)$ ) — на рис. 2. Вимірювання показують, що додавання бензолу не призводить до появи сигналу слабо асоційованої води. Вид спектрів виявився близьким до наведених на рис. 1, *e*, *d*. При обраній концентрації сигнал бензолу ( $\delta_H = 7,2$  м.ч.) в спектрах не спостерігається, що може бути обумовлено його шириною, оскільки при низьких температурах адсорбований бензол може переходити в твердий стан, який характеризується значно більшою шириною сигналу. Як видно з даних рис. 1, *e*, в присутності бензолу величина адсорбції водню дещо зростає в порівнянні із зразком силікаліту, що містить таку саму кількість води, хоча цей ефект виявляється переважно при низьких температурах. Тобто можливо утворення складних кластерних структур, що містять молекули водню, води та бензолу.

Аналіза результатів, наведених на рис. 1, *b*, дозволяє припустити, що основна частина (90%) сильно асоційованої води в порах силікаліту є слабкозв'язаною, оскільки для неї зміна вільної Гіббсової енергії  $\Delta G > -0,5$  кДж/моль [14, 15]. Для вузькопористого силікаліту можна було б очікувати значно більшої енергії взаємодії з адсорбованою водою. Так, при вивченні мезопористого силікагелю Si-40 та кремнезему MCM-41 було встановлено, що практично вся вода, що заповнює об'єм пор, є сильнозв'язаною [14]. Отже, ймовірно, сильно асоційована вода в силікаліті відноситься до води, що заповнює порожнини між мікрочастинками кремнезему і мезопори (рис. 3), присутність яких обумовлена недосконалістю структури адсорбенту (його кристалічність складає 94–96%). Крім того, вода заповнює тільки малу частину об'єму пор. А оскільки силікаліт має низьку гідрофільність, вода прагне локалізуватися в мезопорах, де забезпечується її більша асоційованість. Тому енергія взаємодії води з адсорбентом мала і величина  $\gamma_s = 1,3$  та  $5,6$  Дж/г для слабо асоційованої води без і в присутності хлороформу, відповідно, і ще менша для сильно асоційованої води (0,8 і 0,4 Дж/г, відповідно). Ці величини свідчать про дуже слабку взаємодію силікаліту з адсорбованою водою, оскільки для гідрофільних кремнеземів вони вищі на порядок [14]. Одержані результати узгоджуються з даними роботи [20], у відповідності з якою лише незначна (по відношенню до сумарного об'єму пор) кількість води може вбиратися порами силікаліту або цеолітів із структурою ZSM-5.

Зникнення в спектрах  $^1H$  ЯМР-сигналу слабо асоційованої води при ко-адсорбції води і водню, значне зростання величини адсорбції водню у присутності води і адсорбція слабо асоційованої води в мікропорах і вузьких мезопорах (рис. 3) дозволяють припустити, що саме слабо асоційована вода відповідальна за формування супрамолекулярних структур з воднем в порах силікаліту та підвищення його адсорбції (не дивлячись на конкуренцію водню з водою при адсорбції). Слід зазначити, що кількість адсорбованої води відповідає



**Рис. 3.** Розподіл пор за розмірами, розрахований за адсорбційними даними ('Quantachrome DFT') (а); розподіл за розмірами пор, заповнених сильно асоційованою (1, 2) та слабо асоційованою (3, 4) водою без (1, 3) і в присутності (2, 4) хлороформу при вмісті води 0,05 г/г, що відповідає 21,6% об'єму пор (б).

об'єму мезопор силікаліту. Одержані ЯМР-дані свідчать, що значна частина води сорбована в мезопорах, а в мікропорах адсорбувалося не більше 20% води (із загальної кількості 0,05 г/г), тобто заповнення мікропор водою близько 6%. Тому водень може адсорбуватися як у мікропорах (для ZSM-5 характерні канали діаметром 0,57–0,59 нм), так і в мезопорах у суміші з водою (слабко- та сильно асоційованою). Враховуючи, що саме в мезопорах розташована основна кількість як слабо-, так і сильнозв'язаної води, можна припустити, що за підвищення адсорбції водню відповідальні нанорозмірні кластери сильно асоційованої води, які межують з поверхнею силікаліту.

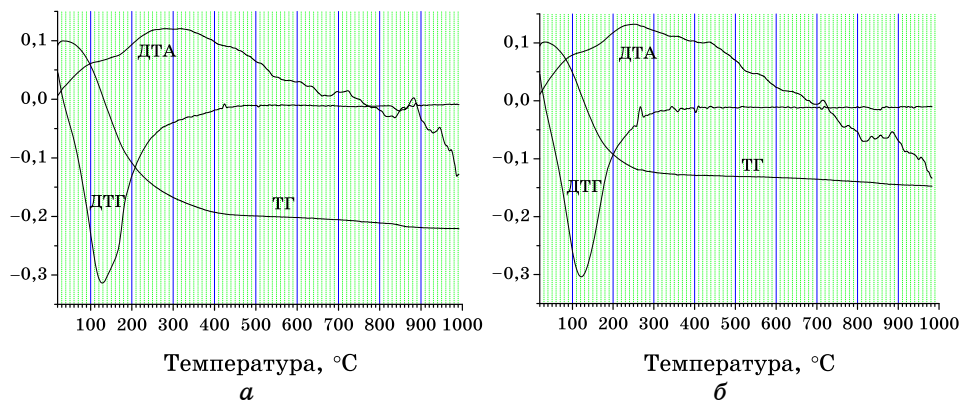
Співвідношення інтенсивностей сигналів адсорбованого водню та слабо асоційованої води (рис. 2) дозволяє оцінити співвідношення компонент у гідратах, що утворюються. Так, припускаючи, відповідно до даних рис. 1, б, що в слабо асоційовану форму переходить не більше 20% від загальної кількості води, можна вважати, що в адсорбційних комплексах на дві молекули водню припадає не більше однієї молекули води. Отже будова таких комплексів істотно відрізняється від структури клатратних сполук водню, в яких на кожен молекулу  $H_2$  припадає 20–24 молекули  $H_2O$  [10].

Таким чином, вода, адсорбована в порах силікаліту, існує у вигляді двох форм — сильно- і слабоасоційованої. Сильноасоційована вода є переважно слабкозв'язаною, що дозволяє віднести її до води, локалізованої в міжчастинковому просторі і в широких мезо- і макропорах адсорбенту. Про це свідчить і дуже мала енергія ( $< 1$

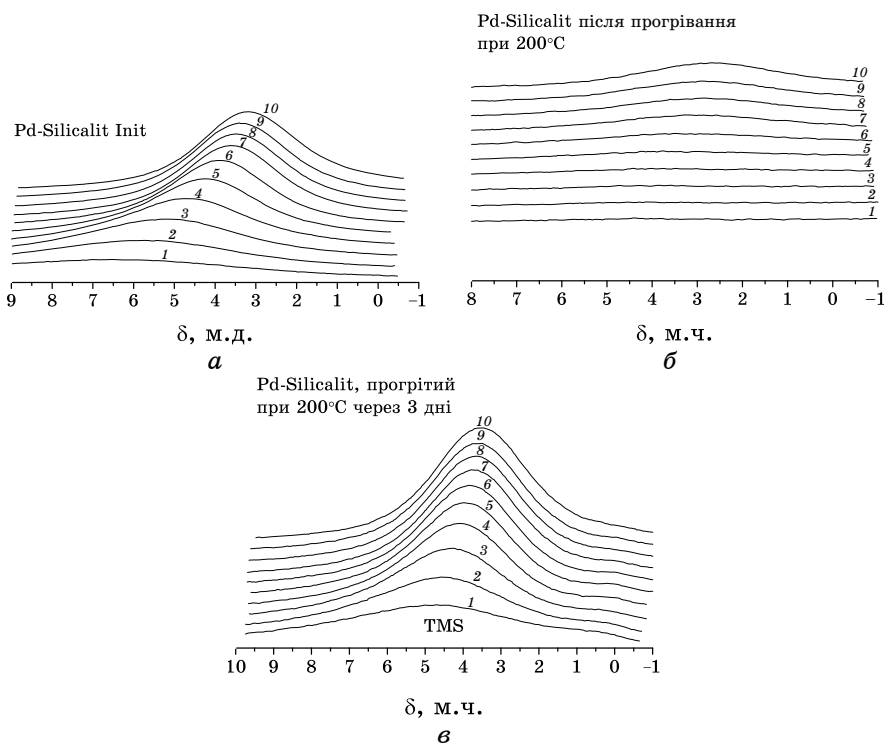
Дж/г) взаємодії цієї води з поверхнею. Слабоасоційована вода є сильнозв'язаною. Її кількість зростає приблизно вдвічі при заміні повітряного середовища в порах силікаліту на дихлороформ. При цьому сигнал слабо асоційованої води розщеплюється на три сигнали з хемічними зсувами  $\delta_H = 1,4, 1,2$  і  $1$  м.ч., відповідно, причому інтенсивність останнього сигналу приблизно вдвічі більша, ніж інших. Адсорбований на силікаліті водень спостерігається у вигляді одиничного сигналу з хемічним зсувом, близьким до  $4$  м.ч. При збільшенні концентрації адсорбованої води від  $1$  до  $2$  мас.% адсорбція водню зростає приблизно вдвічі і при  $200$  К може досягати  $0,35$  мг на грам адсорбенту.

#### 4. АДСОРБЦІЯ ВОДНЮ ТА ВОДИ НА СИЛІКАЛІТІ, ЦЕОЛІТІ ТА АКТИВОВАНОМУ ВУГІЛЛІ, МОДИФІКОВАНИХ НАНОКЛАСТЕРАМИ ПАЛАДІЮ

Незважаючи на те, що поверхня силікаліту, або цеолітів структури ZSM-5, майже гідрофобна і не вбирає значної кількості води, при утворенні в порах кластерів металічного паладію її гідрофільність різко збільшується. На рисунку 4 наведено дані термогравіметричної аналізи зразків силікаліту (рис. 4, а) та цеоліту при співвідношенні  $Si/Al = 20$  (рис. 4, б), урівноважених парою води при нормальних умовах ( $290$  К, тиск  $9,8$  н/м<sup>2</sup> і вологість  $70\%$ ). Як видно з цього рисунку, при модифікуванні матеріалів нанокластерами паладію, їх гідрофільні властивості різко збільшуються. В зразках фіксується значна кількість фізично адсорбованої води (води, що видаляється при  $T < 120^\circ\text{C}$ ) та води, структурованої поверхнею, що видаляється із зразків лише при їх нагріванні до  $400^\circ\text{C}$  (силікаліт)



**Рис. 4.** Дані термогравіметричних досліджень синтезованих зразків силікаліту (а) та цеоліту (б) зі структурою ZSM-5, модифікованих  $0,88\%$  паладію.



**Рис. 5.** Температурні зміни в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах при спільній адсорбції водню та води в порах силікаліту зі структурою ZSM-5; (а) 1 — 200 К; 2 — 210 К; 3 — 220 К; 4 — 230 К; 5 — 240 К; 6 — 250 К; 7 — 260 К; 8 — 265 К; 9 — 270 К; 10 — 280 К; (б) 1 — 200 К; 2 — 210 К; 3 — 220 К; 4 — 230 К; 5 — 240 К; 6 — 250 К; 7 — 260 К; 8 — 265 К; 9 — 270 К; 10 — 280 К; (в) 1 — 200 К; 2 — 210 К; 3 — 220 К; 4 — 230 К; 5 — 240 К; 6 — 250 К; 7 — 260 К; 8 — 265 К; 9 — 270 К; 10 — 280 К.

або 300°C (цеоліт). Загальна гідратованість зразків становить 6,1% для силікаліту та 4,6% для цеоліту. Ймовірно, адсорбована вода в порах досліджуваних матеріалів існує у вигляді кластерів води, зв'язаної з кластерами паладію (поверхня яких може бути окисненою), з якими вона утворює стабільні адсорбційні комплекси.

На рисунку 5, а наведено температурні зміни в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР вихідного зразка силікаліту при адсорбції водню в ізобаричних умовах у температурному інтервалі 200–280 К. Спектер являє собою широкий сигнал, у якого зі зниженням температури, інтенсивність зменшується, а хемічний зсув зміщується від 6 м.ч. при 200 К до 3 м.ч. при 280 К (рис. 5, а). Оскільки водень не замерзає у обраному діапазоні температур, цей сигнал може бути віднесений до адсорбованої води. Тобто водень, якщо і сорбується на поверхні моди-

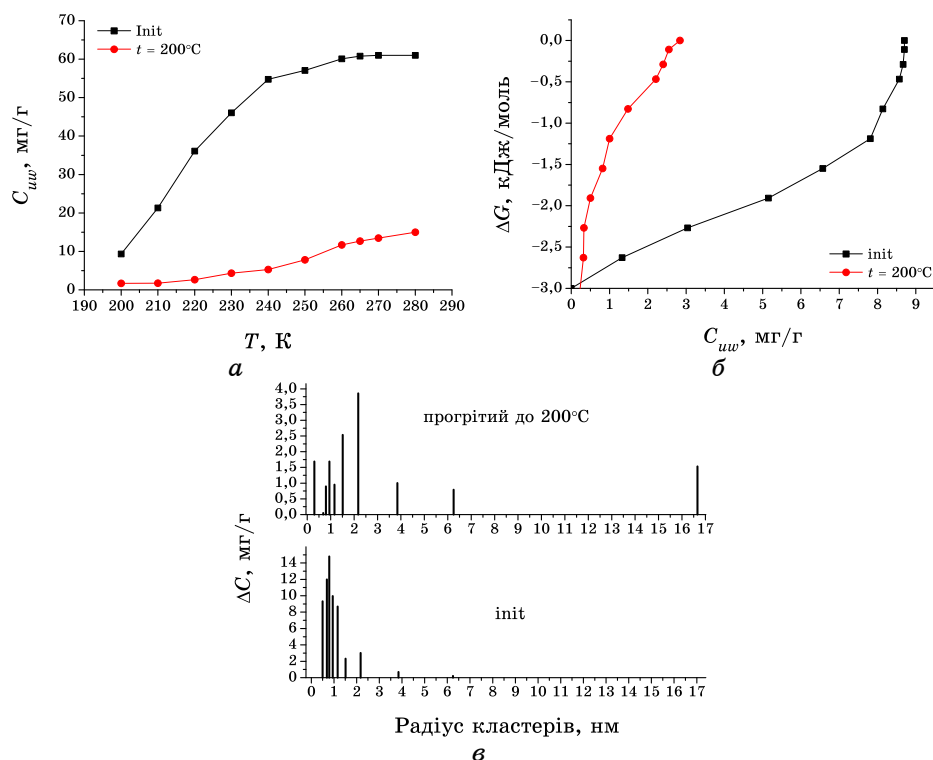
фікованого паладієм силікаліту, то в кількості значно меншій, ніж на вихідному силікаліті (рис. 1). Прожарювання зразка при 200°C протягом 30 хв. зменшує кількість адсорбованої води (рис. 5, б), але і в цьому випадку адсорбований на поверхні водень не фіксується в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР. Якщо зразок прожареного силікаліту залишався з'єднаним з джерелом водню протягом 3 діб, спостерігається збільшення концентрації адсорбованої в зразку води (рис. 5, в). Ймовірно, використовуваний в дослідках водень містив домішки кисню, що спричиняло окиснення водню на нанокластерах паладію з утворенням води, яке відбувається навіть при кімнатній температурі. Із зменшенням кількості адсорбованої води при прожарюванні зразка температурна залежність сигналу зменшується і величина  $\delta_H$  становить близько 3 м.ч. у всьому температурному інтервалі (рис. 5, б). Означена температурна залежність  $\delta_H(T)$  свідчить про стабілізацію зі збільшенням температури або зменшенням концентрації адсорбованої води рівноваги між слабо асоційованою та сильно асоційованою формами води в бік слабо асоційованих форм (8) при наявності швидкого (в шкалі часу ЯМР [25]) молекулярного обміну між цими формами.

Було також здійснено спробу часткової гідрофобізації поверхні модифікованого силікаліту шляхом адсорбції на ньому невеликих кількостей тетраметилсилану (ТМС спостерігається в спектрах у вигляді сигналу з хемічним зсувом  $\delta_H = 0$  м.ч., рис. 5, в). Проте введення гідрофобного агента не призводить до збільшення адсорбції водню в кількості, достатній для спектральної реєстрації.

Враховуючи результати термогравіметричних досліджень, може бути розрахована кількість адсорбованої води в вихідному зразку модифікованого паладієм силікаліту та зразка, прожареного при 200°C. На основі цих даних по зміні інтенсивності сигналу води можуть бути розраховані залежності  $C_{uw}(T)$  або  $\Delta G(C_{uw})$  для обох зразків (рис. 6, а, б) та розподіл за розмірами кластерів адсорбованої води (рис 6, в).

У відповідності з даними рис. 6, структура гідратного шару суттєво залежить від кількості адсорбованої води. Для зразка, насиченого водою з повітря при нормальних умовах ( $C_{\text{H}_2\text{O}} = 6,1$  мас.%), вся вода в зразку відноситься до сильнозв'язаної (оскільки для неї величина  $\Delta G < -0,5$  кДж/моль [14]). Розмір кластерів та домен адсорбованої води (рис. 6, в) знаходиться в діапазоні 0,5–6,3 нм, з максимумом в області 0,6–0,8 нм, до якої відноситься майже половина всієї адсорбованої води. Із зменшенням величини  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  в зразку з'являються не тільки менші кластери адсорбованої води ( $R = 0,3$  нм), але і домени води великого розміру, радіус яких досягає 16,6 нм. Це свідчить про суттєві відмінності в будові гідратного шару досліджуваних зразків.

З огляду на застосовану методику синтези, можна припустити, що розподіл  $R_d$  в об'ємі частинок силікаліту нерівномірний, з мак-



**Рис. 6.** Зміна з температурою концентрації незамерзаючої води (а), вільної Гіббсової енергії незамерзаючої води від її концентрації (б) та розподіл за розмірами кластерів води в силікаліті, модифікованому нанокластерами Pd.

симумом в зовнішньому шарі. Ймовірно, при високій гідратованості матеріялу вода зосереджується на кластерах Pd, розташованих у порах у приповерхневому шарі, і заповнює весь об'єм частини простору пор, що межує з нанокластерами Pd (радіус кластерів співпадає з радіусом пор; рис. 3, а). Тоді водний корок утруднює (або унеможлиблює) доступ водню до пор силікаліту і його адсорбція стає недостатньою для реєстрації методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії.

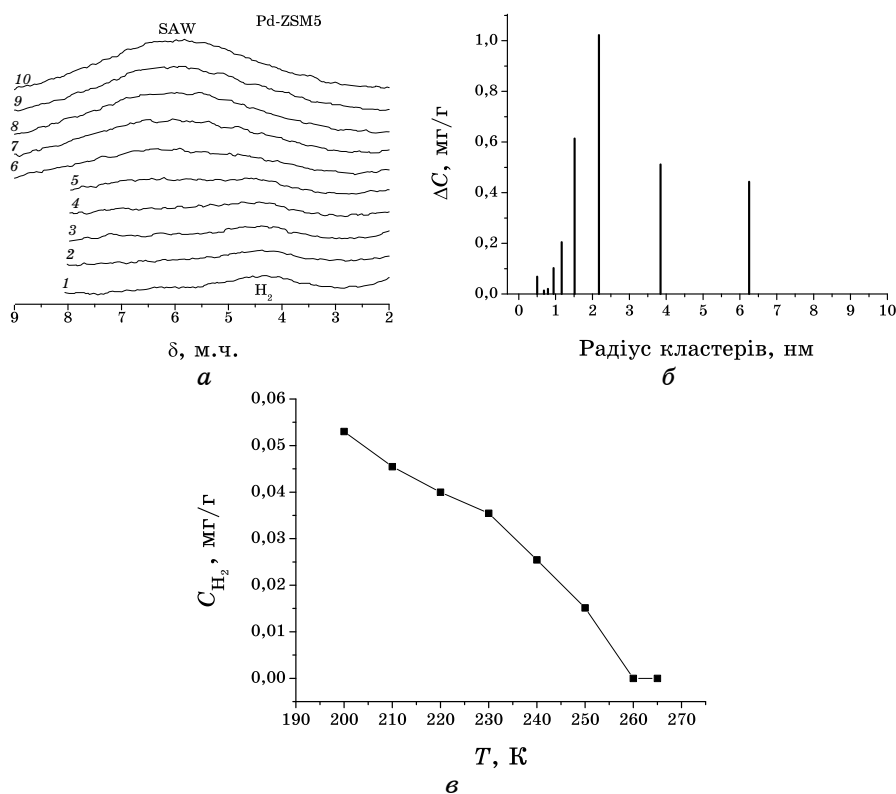
Описаний ефект закорковування пор неодноразово спостерігався на вуглецевих адсорбентах при дослідженні процесів ко-адсорбції водню в присутності води [27, 28]. Прогрівання зразків супроводжується зменшенням внеску від кластерів і домен води, здатних щільно закорковувати пори силікаліту. При цьому суттєво розширюється діапазон радіусів водних структур, що утворюються в порах. Можна було б сподіватись, що нанорозмірні кластери адсорбованої води, як і в зразках немодифікованого Pd силікаліту, будуть сприяти адсорбції водню. Однак цього не спостерігається. Тобто для збільшення адсорбції водню за рахунок формування в порах клас-



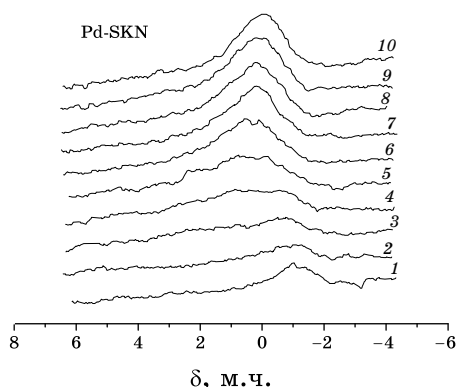
терів сильно асоційованої води ці кластери повинні не тільки мати певний розмір, а й певним чином зв'язуватись з поверхнею і мати певне розташування в порах.

Децю кращим адсорбентом водню виявився модифікований Pd (0,88%) цеоліт із структурою ZSM-5. Цей матеріал менш гідрофільний. Прогрітий при 200°C протягом 15 хв. він містить лише 0,3 мас.% залишкової води (рис. 4, б). На рисунку 7 наведено спектри водню та води при їх ко-адсорбції в порах цеоліту (а), розподіл за розмірами кластерів адсорбованої води (б) та температурну залежність кількості адсорбованого в ізобаричних умовах водню (в). Проте у цьому випадку кількість адсорбованого водню в кілька разів менша, ніж для немодифікованого силікаліту (рис. 2, в).

Середній радіус домен адсорбованої води суттєво перевищує радіус пор цеоліту. Тому слід вважати, що основна частина адсорбованої води міститься в зонах дефектів кристалічної структури цео-



**Рис. 7.** Спектри водню та води, ко-адсорбованих в порах Pd-ZSM-5 (а) (1 — 200 К; 2 — 210 К; 3 — 220 К; 4 — 230 К; 5 — 240 К; 6 — 250 К; 7 — 260 К; 8 — 265 К; 9 — 270 К; 10 — 280 К), розподіл кластерів і домен води за радіусами (б) та температурна залежність кількості адсорбованого водню (в).



**Рис. 8.** Адсорбція водню на модифікованому паладієм активованому вугіллі (СКН) в присутності невеликої кількості передадсорбованої води (1 — 200 К; 2 — 210 К; 3 — 220 К; 4 — 230 К; 5 — 240 К; 6 — 250 К; 7 — 260 К; 8 — 265 К; 9 — 270 К; 10 — 280 К).

літу. Завдяки дуже малій кількості адсорбованого водню дослідити в повній мірі вплив адсорбованої води виявилось неможливим.

На рисунку 8 наведено дані вивчення спільної адсорбції водню та води в порах активованого вугілля, модифікованого нанокластерами паладію. В спектрах спостерігаються сигнали водню та води, хемічні зсуви яких досить близькі. Однак, якщо інтенсивність сигналу води із зниженням температури зменшується, то водню — зростає. Інтенсивність сигналу водню (з хемічним зсувом  $\delta_H = -1$  м.ч.) збільшується із зниженням температури за рахунок надходження додаткових порцій адсорбату. Сигнал води (з хемічним зсувом  $\delta_H = 1$  м.ч.) зі зниженням температури зменшується за рахунок замерзання води в порах. Виділення сигналу водню на фоні сигналу води може бути здійснено лише у досить вузькому температурному діапазоні. Аномально мала величина хемічного зсуву води та водню обумовлена тим, що молекули адсорбатів локалізовані в щілиноподібних порах, утворених графенами вуглецю. Кільцеві струми конденсованих ароматичних систем створюють у навколишньому просторі зони локальної магнетної анізотропії з екрануючим ефектом, величина якого залежить від розміру пор та ступеня графітизації вуглецевих структур [29]. Адсорбція водню на цьому матеріалі виявилась відчутною (на рівні 0,1 мас. %).

Таким чином, незважаючи на те, що мікропористі адсорбенти можна було розглядати як найбільш перспективні для адсорбції водню, їх адсорбційна місткість по відношенню до водню виявилась досить малою, і їх модифікування нанокластерами паладію робить поверхню надто гідрофільною і відчутно не впливає на адсорбцію водню навіть при досить низьких температурах. Слід відмітити, що хоча поверхня мікропор активованого вугілля є гідрофобною (оскільки

утворена конденсованими ароматичними системами), на границях графенових кластерів міститься значна кількість окиснених атомів вуглецю, що можуть утворювати з молекулами води Н-зв'язані комплекси [30]. Тобто місця локалізації неполярних молекул і води можуть бути різними. В разі адсорбції води зовні мікропор величина екрануючого ефекту поліароматичних систем графенових кластерів значно менша ніж в мікропорах [29]. Однак, виходячи з близької (і аномально малої) величини хемічного зсуву води та водню, можна зробити висновок, що обидва адсорбати локалізовані саме в мікропорах, причому вода знаходиться в сильно асоційованому стані.

## 5. АДСОРБЦІЯ ВОДНЮ В ПОРАХ МЕЗОМІКРОПОРИСТОГО ПОЛІМЕРНОГО АДСОРБЕНТУ «LiCROLUT EN»

В якості гідрофобного мезомікропористого адсорбенту із порами складної форми було досліджено комерційний полімерний адсорбент «LiCrolut EN» (Merck). На рисунку 9 наведено розподіл за розмірами пор цього матеріалу. Адсорбент є мезомікропористий з порами радіусом біля 0,3, 0,7 та 1,1 нм, причому максимальний об'єм мають пори з радіусом біля 1,1 нм. Наявність досить гідрофобної поверхні і значної кількості вузьких пор може слугувати основою для значної сорбції водню на такому матеріалі.

На рисунку 10, *a* наведено зняті при різних температурах ЯМР-спектри водню в порах досліджуваного матеріалу. Матеріал протягом кількох годин витримували при температурі 80°C з метою видалення залишків води.

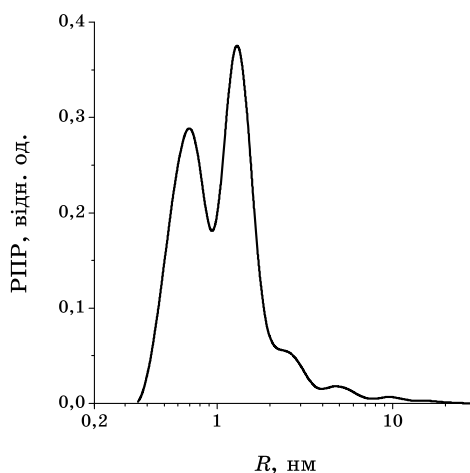
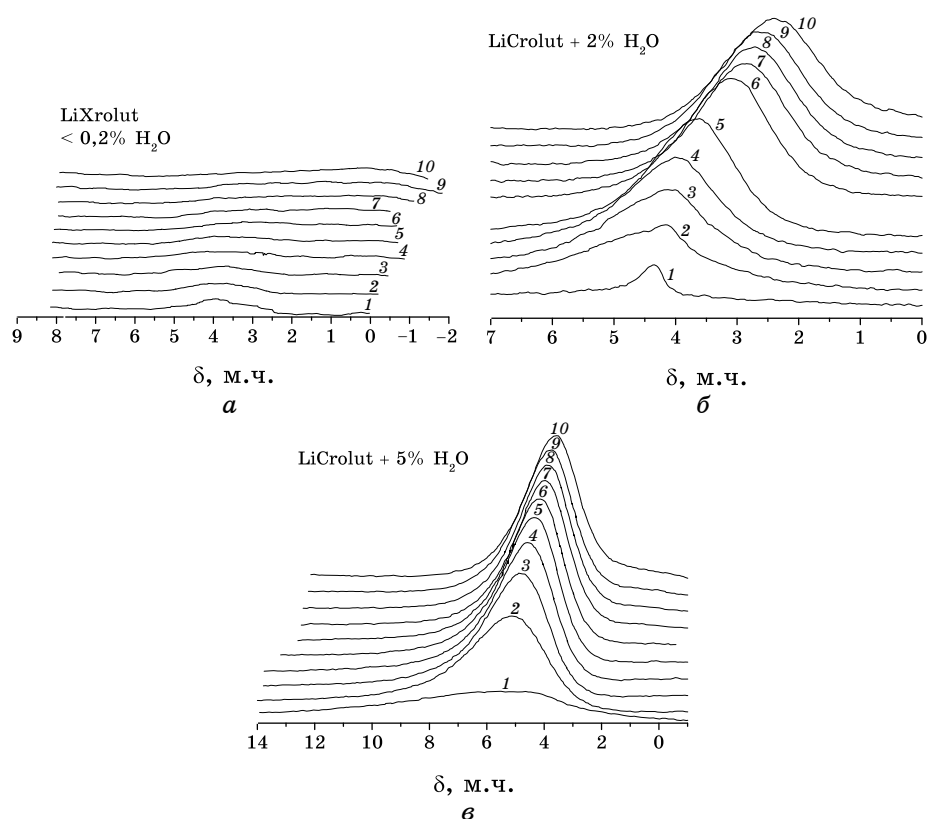
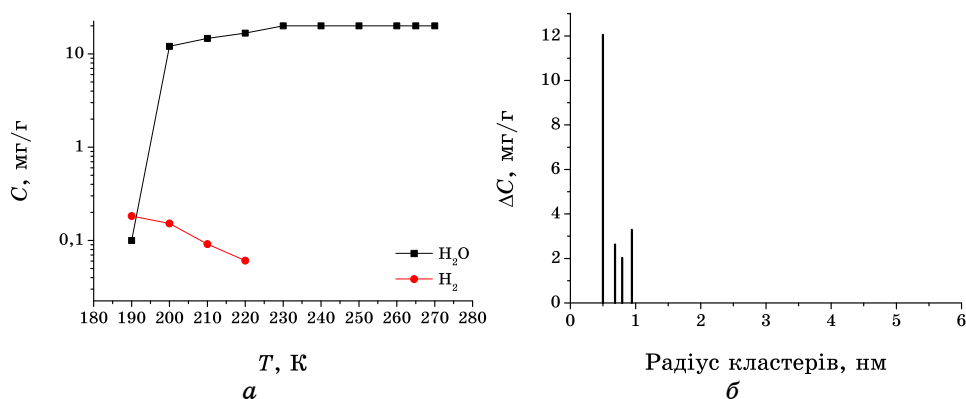


Рис. 9. Розподіл пор за розмірами для 'LiCrolut EN'.

Як видно з цього рисунку, адсорбований водень спостерігається в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР при температурах нижчих за 250 К. Як і для інших досліджених матеріалів, спектр складається з одиничного сигналу, максимум якого має хемічний зсув близько 4 м.ч. Вода в спектрах цього зразка не спостерігається. Зі зниженням температури кількість адсорбованого водню збільшується в кілька разів. Додавання до зразка певної кількості води призводить до появи в спектрах широкого сигналу води, хемічний зсув якого із зниженням температури зміщується від 2 до 4,5 м.ч. Це обумовлено зсувом рівноваги (8) в бік стабілізації слабо асоційованої форми води. Інтенсивність сигналу води в широкому температурному інтервалі залишається майже сталою (рис. 11, а), після чого різко зменшується. Це обумовлено фор-



**Рис. 10.** Вплив передадсорбованої води на адсорбцію водню в порах полімерного матеріалу 'LiCrolut EN': (а) 1 — 200 К; 2 — 210 К; 3 — 220 К; 4 — 230 К; 5 — 240 К; 6 — 250 К; 7 — 260 К; 8 — 265 К; 9 — 270 К; 10 — 280 К; (б) 1 — 190 К; 2 — 200 К; 3 — 210 К; 4 — 220 К; 5 — 230 К; 6 — 250 К; 7 — 260 К; 8 — 265 К; 9 — 270 К; 10 — 280 К; (в) 1 — 200 К; 2 — 210 К; 3 — 220 К; 4 — 230 К; 5 — 240 К; 6 — 250 К; 7 — 260 К; 8 — 265 К; 9 — 270 К; 10 — 280 К.



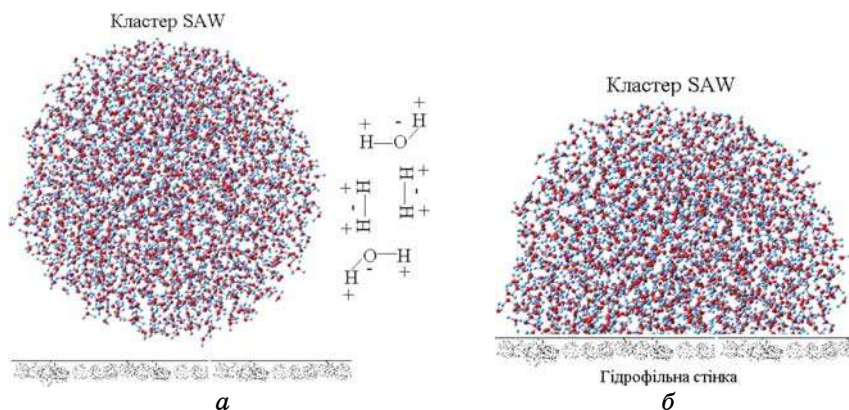
**Рис. 11.** Температурні залежності концентрації незамерзаючої води та маси адсорбованого водню (а) і розподіл за радіусами кластерів води в порах ‘LiCrolut EN’.

муванням в порах кластерів адсорбованої води з досить вузьким розподілом за їх розмірами (рис. 11, б).

Аналогічно тому, як це було показано при вивченні адсорбції водню на силікалаті, додавання в систему певної кількості води призводить до суттєвого збільшення адсорбції водню (рис. 10, б, в). Оптимальною виявилась концентрація передадсорбованої води, що дорівнює 2 мас.% відносно маси сухого адсорбенту. При збільшенні концентрації адсорбованої води до 5% інтенсивність сигналу водню зменшується настільки, що він може бути зареєстрований в спектрах лише при 200 К (рис. 10, в). Хоча максимальна адсорбція водню на адсорбенті «LiCrolut EN» виявилась дещо меншою, ніж для силікаліту, при низькій температурі вона досягає 0,2% (по відношенню до маси адсорбенту), що є досить багато для такої легкої речовини, як водень.

Таким чином, на кількох типах адсорбентів, що характеризуються різною хемічною природою поверхні, гідрофільними властивостями та будовою пор, показано, що на слабкогідрофільних поверхнях при певному співвідношенні адсорбованого водню і води величина адсорбції водню може збільшуватись у 2–3 рази. При цьому, незважаючи на меншу величину адсорбційного потенціалу, максимальна адсорбція водню в пористих матеріалах спостерігається не в мікропорах, а у вузьких мезопорах. Обов’язковою умовою збільшення адсорбції водню є наявність кластерів сильно асоційованої води та певної кількості слабо асоційованої води, яка може спостерігатись в спектрах  $^1H$  ЯМР у вигляді окремого сигналу або давати внесок у сумарну величину хемічного зсуву води (зменшуючи його величину).

В якості одного з ймовірних моделей, що пояснюють це явище, можна розглядати формування вторинної мікропористості в проміжках між поверхнею і кластерами сильно асоційованої (SAW) заме-



**Рис. 12.** Модель спільної адсорбції водню та води в порах гідрофобних та гідрофільних матеріалів.

рзлої води, які слабкозв'язані з поверхнею (рис. 12, а). Відповідно цього моделю формування кластерів SAW у мезопорах термодинамічно більш вигідне в порівнянні із мікропорами, оскільки в мезопорах відсутні істотні стеричні перешкоди для формування об'ємних кластерів, впорядкованих сіткою водневих зв'язків.

На межі цих кластерів зі стінками пор формуються зони високого адсорбційного потенціалу, в які можуть проникати неполярні молекули, що взаємодіють зі стінками лише за Ван дер Ваальсовим механізмом. Ймовірно, наявність у цих проміжках слабо асоційованих молекул води є обов'язковим, оскільки вони здатні утворювати з воднем нестійкі Ван дер Ваальсові комплекси, які стабілізуються при низьких температурах. Можна вважати, що у вторинних мікропорах здійснюється адсорбція саме комплексів водню та слабо асоційованої води.

У випадку, коли поверхня є надто гідрофільною (рис. 12, б), зазори між кластерами SAW і поверхнею зникають, що зменшує адсорбцію водню. Ймовірно, саме це відбувається при модифікуванні поверхні адсорбентів нанокластерами Pd. Таким чином, найбільш перспективними для адсорбційного накопичення водню слід вважати частково гідрофобні адсорбенти, що мають розвинену систему супермікропор і вузьких мезопор. Додавання до них невеликої кількості (0,5–2 мас.% від маси адсорбенту) води створює оптимальні умови для сорбції водню за рахунок вторинної мікропористості.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. N. Lapeña-Rey, J. Mosquera, E. Bataller, F. Orti, C. Dudfield, and A. Orsillo, *Journal of Power Sources*, **181**: 353 (2008).

2. Fanhua Ma and Yu Wang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**: 1416 (2008).
3. F. Ortenzi, M. Chiesa, R. Scarcelli, and G. Pede, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**: 3225 (2008).
4. S. Srinivasan, D. Escobar, M. Jurczyk, Y. Goswami, and E. Stefanakos, *J. Alloys and Compounds*, **462**: 294 (2008).
5. P. Marty, J.-F. Fourmigue, P. De Rango, D. Fruchart, and J. Charbonnier, *Energy Conversion and Management*, **47**, No. 20: 3632 (2006).
6. M. Di Chio, S. Livraghi, and M. Baricco, *J. Alloys and Compounds*, **426**, No. 1–2: 180 (2006).
7. А. В. Елецкий, *Успехи физических наук*, **174**: 1190 (2004).
8. Ю. С. Нечаев, *Успехи физических наук*, **176**: 581 (2006).
9. С. В. Колотилов, А. В. Швец, Н. В. Касьян, *Теорет. и эксперим. химия*, **42**: 265 (2006).
10. D.-Y. Kim, Y. Park, and H. Lee, *Catalysis Today*, **120**: 257 (2007).
11. I. I. Salame and T. J. Bandosz, *J. of Colloids and Interface Sci.*, **210**: 367 (1999).
12. S. Subramanian and E. D. Sloan Jr., *Fluid Phase Equilibria*, **158–160**: 813 (1999).
13. L. Ballard and E. D. Sloan Jr., *Fluid Phase Equilibria*, **216**: 257 (2004).
14. В. М. Гунько, В. В. Туоров, П. П. Горбик, *Вода на межфазной границе* (Ред. В. Гончарук) (Киев: Наукова думка: 2009).
15. V. M. Gun'ko, V. V. Turov, V. M. Bogatyrev, V. I. Zarko, R. Leboda, E. V. Goncharuk, A. A. Novza, A. V. Turov, and A. A. Chuiko, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **118**: 125 (2005).
16. V. V. Turov and R. Leboda, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **79**: 173 (1999).
17. V. M. Gun'ko, V. V. Turov, R. Leboda, V. I. Zarko, J. Skubiszewska-Zięba, and B. Charmas, *Langmuir*, **23**, No. 6: 3184 (2007).
18. A. Yu. Petin, V. M. Gun'ko, A. V. Turov, V. V. Turov, and R. Leboda, *Annales Univ. Maria Curie-Skłodowska*, **64**: 184 (2009).
19. V. M. Gun'ko, V. V. Turov, O. P. Kozynchenko, D. Palijczuk, R. Szmigielski, S. V. Kerus, M. V. Borysenko, E. M. Pakhlov, and P. P. Gorbik, *Applied Surface Science*, **254**: 3220 (2008).
20. V. V. Turov, V. V. Brei, K. N. Khomenko, and R. Leboda, *Adsorption Science and Technology*, **18**, No. 1: 75 (2000).
21. *ChromBook 2006/2007*, [www.chromatography.merck.de](http://www.chromatography.merck.de).
22. D. W. Aksnes and L. Kimtys, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **25**: 146 (2004).
23. D. R. Kinney, I-S. Chaung, and G. E. Maciel, *J. Am. Chem Soc.*, **115**: 6786 (1993).
24. V. M. Gun'ko and V. V. Turov, *Langmuir*, **15**, No. 19: 6405 (1999).
25. J. A. Pople, W. G. Schneider, and H. J. Bernstein, *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance* (New York: McGraw-Hill Book Company: 1959).
26. V. M. Gun'ko, V. V. Turov, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, M. D. Tsapko, and D. Palijczuk, *Adsorption*, **11**: 163 (2005).
27. А. М. Волошчук, Р. Ш. Вартпетян, М. М. Дубинин, and J. H. Karger, *Materials of 4<sup>th</sup> International Carbon Conference 'Carbon 86'* (June 4, 1986, Baden-Baden).
28. П. Вальтер, Р. Ш. Вартпетян, А. М. Волощук, М. М. Дубинин, Й. Кергер, Г. Пфайфер, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **7**: 1458 (1987).
29. V. V. Turov, R. Leboda, *<sup>1</sup>H NMR Physical and Chemistry of Carbons*, **27**: 67 (2000).
30. В. П. Фенелонов, *Пористый углерод* (Новосибирск: 1995).
31. R. W Grose and E. M. Flanigen, US Pat. 4 061 724 (1977).