УДК:544.723:549.892.1+622.691.4.052:548.562 doi: 10.15407/Surface.2021.13.094

АДСОРБЦІЯ МЕТАНУ НА КРЕМНЕЗЕМАХ З РІЗНИМИ ГІДРОФОБНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Туров В.В., Гунько В.М., Крупська Т.В.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, НАН України,03164, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, Україна, E-mail: krupska@ukr.net

Методом низькотемпературної ^{1}H ЯМР спектроскопії вивчена адсорбція метану на гідратованій поверхні гідрофобного кремнезему АМ-1, АМ-1 імпрегнованому аргініном, та силікагелі Si-100. Показано, що величина адсорбції метану на поверхні АМ-1 залежить від її гідратованості та пробопідготовки. Максимальна адсорбція (до 80 мг/г) спостерігається для зразка, гідратованого після повного висушування. Встановлено, що адсорбція визначається кількістю кластерів міжфазної води малих радіусів. На підставі вигляду температурної залежності адсорбції висловлено припущення про наявність не тільки фізичної адсорбції, але і формування квазі-твердих гідратів метану. Встановлено, що на поверхні композитної системи АМ-1/аргінін кількість адсорбованого в ізобаричних умовах метану зростає в десятки разів (від 0,5 до 80 мг/г) при наявності на поверхні передадсорбованої води. Ймовірними механізмами адсорбції метану є фізична адсорбція на поверхні, конденсація в щілиноподібних зазорах між нанорозмірними (1-10 нм) кластерами води та поверхнею і формування твердих (клатратних) гідратів метану. Адсорбована на поверхні вода існує у вигляді кластерів в широкому інтервалі гідратованості. Вона є сильноасоційованою і має хімічні зсуви в діапазоні δ_H = 4-6 м.ч. Гідратні структури метан-вода досить стабільні і можуть існувати навіть в середовищі хлороформу. При цьому частина води переходить в слабоасоційований стан і спостерігається при δ_H = 1,5-2 м.ч.

***Ключові слова**: гідрофобний нанокремнезем, ^{1}H ЯМР-спектроскопія, адсорбція метану, ефекти обмеженого простору*

Вступ

Гідрати метану утворюються переважно в донних відкладеннях при високому тиску і температурах в діапазоні від -40 до +25 °С, причому оптимальними є температури поблизу 0 °С. Вони являють собою метастабільні тверді або гелеподібні речовини, що складаються з метану (CH_4) і молекул води [1-4]. Гідрати метану можуть знаходиться в стабільному стані як при температурах нижче, так і вище 0 °С. При цьому область мінімальних тисків при T < 0 °С становить 10-15 атм, а при T>0 °С – 15-150 атм. Молекули води утворюють кристалічну наноструктуру, в якій міститься молекула метану, що взаємодіє з водним каркасом переважно за ван-дер-ваальсовим механізмом [5-7]. Коли гідрати дисоціюють (тобто стають нестабільними), 1 м^3 гідрату метану може вивільнити 164 м^3 метанового газу і 0,87 м^3 води, при стандартних умовах.

Найбільш поширеною формою клатратної комірки є структура, яка представляє собою центровану кубічну гратку, в якій знаходиться молекула метану. Формула ідеального складу гідрату метану для такої комірки, яка позначається 5^{12} (дванадцять п'ятикутників з'єднаних суміжними гранями): CH_4 $5{,}75H_2O$. Інші можливі гази, які можуть

бути присутніми в цій структурі – етан, діоксид вуглецю і сірководень. Більшість газових гідратів зареєстровано як «нестехіометричні» гідрати, і це призводить до утворення більшої кількості молекул води, ніж в ідеальному складі [3], тому можна вважати, що середнє число молекул води в клатратах, яке припадає на одну молекулу метану становить 8.

Стабільність гідрату метану залежить від тиску і температури. Наявність умов високого тиску і низької температури дозволяє формувати пори гідрату метану у внутрішніх порожнинах грунтів. Однак, як тільки гідрат дисоціює через зниження тиску і (або) підвищення температури, великий об'єм метану виділяється в результаті значних змін тиску в порах. Шляхом контрольованої дисоціації гідрату метану можна вилучати газоподібний метан. Підраховано, що гідрат метану, накопичений в надрах, містить більше 10 трильйонів тон вуглецю, що в два рази більше, ніж нинішні світові запаси вугілля, нафти і звичайного газу разом узяті [1]. Отже, гідрат метану вважається потенційним паливом третього тисячоліття, оскільки він являє собою істотне джерело постійно зростаючого попиту на енергію. Природна дисоціація гідрату метану призводить до викиду метану в атмосферу. Метан є парниковим газом і його потенціал глобального потепління в 20-40 разів перевищує еквівалентну вагу діоксиду вуглецю [1]. При відповідних умовах (тиск і температура) формування гідратів метану відбувається досить швидко – протягом 1-3 годин [8,9]. Обов'язковою умовою є контакт насиченої розчиненим метаном води з газоподібним метановим середовищем [10-13].

Шляхом гідратоутворення можна створювати ефективні накопичувачі метану, що будуть працювати не при кріогенних, а при кімнатних температурах [14-16]. Важливими технологічними параметрами, що визначають можливість ефективного використання накопичувачів метану є кінетика клатратоутворення та кількість метану, в перерахунку на одиницю маси накопичувача, причому мається на увазі не тільки вода, що формує гідрати метану, але й основа, в якій утворюються гідратні комплекси метану. Розглядають кілька перспективних накопичувальних матриць, таких як біоколоїди, біополімери або поруваті матеріали [17-20].

Оскільки формування гідратів метану здійснюється при високих тисках, що сприяють розчиненню газів у воді, можна припустити, що кінетика утворення метангідратів визначається кількістю розчиненого метану. При цьому надлишковий метан виділяється з води у вигляді гідратів, а це дозволяє розчинятись у воді новим порціям газоподібного метану, що знаходиться у вигляді мікропухирців. В останні роки багато дослідників шукають можливості підвищення розчинності метану та збільшення швидкості клатратоутворення, зокрема із застосуванням органічних додатків, таких як амінокислоти [21-25]. Так, встановлено, що при розчиненні у воді 0.01-0.05 масової частки аргініну або серіну при тиску 7.1 МПа спостерігається незначний інгібуючий ефект на швидкість клатратоутворення при досить значному збільшенні кількості поглинутого водою метану. Є також роботи, в яких досліджується збільшення клатратоутворення в присутності вуглекислого газу.

Проте, клатратоутворення не є єдиним типом гідратних комплексів, які можуть формувати молекули метану в обмеженому просторі наноструктурованих матеріалів з розвиненою поверхнею. Раніше нами було розроблено спосіб вивчення адсорбції метану в ізобаричних умовах на поверхні різних типів адсорбентів з ЯМР-спектроскопічною реєстрацією кількості адсорбованого метану в широкому діапазоні зміни температури від 200 до 300 К [26-28]. До переваг даного методу слід віднести можливість не тільки визначати кількість адсорбованого метану, але й тип адсорбційних взаємодій. Крім того, паралельно можуть бути визначені термодинамічні параметри адсорбованої води та розподіли за радіусами кластерів води в міжчастинкових зазорах або порах адсорбентів

[29-32]. Це дозволяє виявити кореляції між параметрами адсорбції метану та будовою гідратних комплексів в міжчастинкових зазорах.

Зокрема в [26,27] було показано, що в порах або міжчастинкових зазорах адсорбентів адсорбція метану збільшується зі зростанням концентрації води (*h*), яка може виступати в якості со-адсорбата (*h* повинна бути значно менше сумарного об'єму пор). Зростання адсорбції метану обумовлено його локалізацією між кластерами адсорбованої води (льоду) і поверхнею адсорбенту. У адсорбційному шарі обидва адсорбати (вода і метан) знаходяться в квазі-рідкому стані і можуть реєструватися в низькотемпературних спектрах ^{1}H ЯМР статичних зразків у вигляді добре спостережуваних сигналів, що розрізняються за величиною хімічного зсуву. Якщо проводити вимірювання в ізобаричних умовах, коли ампула ЯМР, заповнена слабо гідратованим адсорбентом, приєднана до резервуару метану, можна отримати температурні залежності кількості адсорбованого метану. Слід зазначити, що в спектрах спостерігається тільки квазі-рідка форма адсорбованого метану. Якщо ж метан входить в тверду кристалічну гратку льоду, то його сигнал, як і сигнал льоду, не спостерігається в спектрах внаслідок великої різниці в ширині сигналів рідин і твердих тіл в статичних умовах [33]. Оскільки фізична адсорбція зростає з пониженням температури [34], а утворення твердих гідратів метану має супроводжуватися зменшенням інтенсивності сигналу квазі-рідкого метану, то за температурними залежностями інтенсивності сигналу метану в спектрах ^{1}H ЯМР можна робити висновки відносно характеру адсорбції та оцінити кількість метану, який перейшов в твердий стан.

Метою цієї роботи було вивчення адсорбції метану в ізобаричних умовах на гідратованій поверхні гідрофобного нанокремнезему АМ-1, АМ-1 з імпрегнованим на його поверхні аргініном та силікагелі Si-100. Оскільки в цьому ж ряду збільшуються гідрофільність поверхні, можна очікувати виявлення впливу гідрофобно-гідрофільних властивостей на адсорбцію метану.

Експериментальна частина

Матеріали: В якості метилкремнезему використовували гідрофобний кремнезем марки АМ-1, з питомою поверхнею $S_{БЕТ}$ = 175 м^2/г, який отримано при хімічному модифікуванні поверхні вихідного нанокремнезему А-200 диметилдихлорсиланом (Калуш, Україна). В результаті реакцій утворюються пари диметилсилільних груп, зшиті силоксановими містками =Si(CH$_3$)$_2$-O-Si(CH$_3$)$_2$-. Питома поверхня по БЕТ дослідженого зразка АМ-1 за даними адсорбції азоту становила $S_{БЕТ}$ = 175 м^2/г, а сумарний об'єм пор V_p = 0.8 см^3/г. Змочування метилкремнезему водою проводили відповідно до методики, описаної раніше [35,36]. Готували дві серії зразків. У першій серії вологий АМ-1, що містить 1 г/г води, сушили на повітрі, відбираючи проби, що містять різну кількість залишкової води, яку визначали ваговим способом за зменшенням маси зразка, що містить певну кількість твердого адсорбенту. Отримали п'ять зразків з *h* = 0.5; 0.30; 0.22; 0.1 і 0.05 г/г. Другий тип зразків готували шляхом видалення адсорбованої води (48 годин при 290 К, залишковий вміст води менше 0.5 %) і додаванням 200 мг/г дистильованої води з подальшим перетиранням протягом 10 хв.

Для приготування композитної системи АМ-1/Аргінін, наважку 2 г метилкремнезему змочували 10 мл метанолу і перемішували до формування стійкої суспензії. 200 мг аргініну розчиняли в 5 мл теплої дистильованої води. Обидві компоненти змішували і перемішували скляною паличкою протягом 10 хв. Одержану суспензію поміщали в плоску посудину і сушили при 340 К протягом 10 год. В результаті композит АМ-1/Аргінін містив не більше 4 % мас залишкової води. Після цього до наважок 0.2 г композиту додавали 0.1; 0.2; 0.3 або 0.5 г/г дистильованої води і перетирали в ступці протягом 10-15 хв. В результаті одержували вологі порошки, які в атмосфері метану додатково

перемішували і поміщали в 5 мм ампули ЯМР для проведення вимірювань адсорбції метану в ізобаричних умовах. При цьому ампулу з наважкою композиту, приєднану до резервуару метану (10 л) поліпропіленовим шлангом, поміщали в охолоджену посудину Дюара, де витримували протягом 1 години, а потім в датчик ЯМР-спектрометра, попередньо охолоджений до 200 К.

ЯМР-спектроскопія: Спектри ЯМР знімали на ЯМР-спектрометрі з високою роздільною здатністю (Varian "Mercury") з робочою частотою 400 МГц. Використовували вісім 60˚ зондуючих імпульсів, тривалістю 1 мкс при ширині смуги 20 кГц. Температура в датчику регулювалася термоприставкою Bruker VT-1000 з точністю ±1 град. Інтенсивності сигналів визначалися шляхом вимірювання площі піків з використанням процедури розкладання сигналу на його складові в припущенні гаусівської форми сигналу і оптимізації нульової лінії та фази з точністю, яка для добре розрішених сигналів була не нижче 5 %, а для сигналів, що перекриваються ±10 %. Для запобігання переохолодженню води в досліджуваних об'єктах, вимірювання концентрації незамерзаючої води проводили при нагріванні зразків, попередньо охолоджених до температури 200 К. Температурні залежності інтенсивності сигналів ЯМР метану вимірювали в ізобаричних умовах при надмірному тиску метану в резервуарі 0.1 бар.

Процес замерзання води визначається зниженням її вільної енергії, обумовлений адсорбційними взаємодіями [37].

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

За співвідношенням інтенсивностей сигналів води до заморожування (T = 283 K) і метану для кожної температури було розраховано кількість адсорбованого метану, віднесеного до одиниці маси адсорбенту (C_{CH4}) Тоді відповідно до методики, детально описаної в [30-32], розраховувались кількості сильно-і слабозв'язаної води (SBW і WBW, відповідно), а також термодинамічні характеристики цих шарів. Міжфазна енергія води на границі з композитом визначалася як модуль сумарного зниження вільної енергії води, обумовленого наявністю внутрішньої границі розділу фаз вода-тверде тіло за формулою:

$$\gamma_S = -K \int_0^{C_{\text{uw}}^{\max}} \Delta G(C_{\text{uw}}) dC_{\text{uw}} , \qquad (2)$$

Величина міжфазної енергії є зручним параметром, який дозволяє порівнювати енергію зв'язування води в різних системах, особливо, якщо кількість води в них однакова. Для визначення геометричних розмірів обмежених твердою поверхнею нанорозмірних агрегатів рідини може бути використано рівняння Гіббса–Томсона [38,39], що зв'язує радіус сферичних або циліндричних пор (R) з величиною депресії температури замерзання:

$$\Delta T_m = T_m(R) - T_{m,\infty} = \frac{2\sigma_{sl} T_{m,\infty}}{\Delta H_f \rho R} \qquad (3)$$

де $T_{\text{m}}(R)$ – температура плавлення льоду, локалізованого в порах радіуса R, $T_{\text{m},\infty}$– температура плавлення об’ємного льоду, ρ – густина твердої фази, σ_{sl} – енергія взаємодії твердого тіла з рідиною і ΔH_{f} – об’ємна ентальпія плавлення.

Для рентгенофазового аналізу використовували ДРОН-2, а для проведення термогравіметричних досліджень – дериватограф Q-1500 D (МОМ, Угорщина) в якому зразок масою ~0.2 г на повітрі нагрівався зі швидкістю10 ºС/хв від 20 ºС до 1000 ºС.

Квантовохімічні розрахунки виконувались методами теорії функціоналу густини (DFT) з функціоналом ωB97X-Di базисом cc-pVDZ з використанням програм Gaussian 09 [40] і GAMESS 2020 R2 [41]. Геометрію кластерів оптимізували методами DFT

(ωB97X–D/cc–pVDZ) або PM7 [42, 43]. Візуалізацію систем проводили з використанням програм Gauss View 5.09 [44] і UCSF Chimera [45].

Малокутове розсіяння рентгенівських променів (SAXS)

Функція диференційного розподілу $f(r)$ за розмірами пор (РРП) заснована на малокутовому розсіянні рентгенівських променів (SAXS) була розрахована з використанням інтегрального рівняння Фредгольма [46] при першому порядку розсіяння інтенсивності $I(q)$[47]

$$I(q) = C\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\left(\sin qr - qr\cos qr\right)^2}{(qr)^2} V(r) f(r) dr\,, \qquad (4)$$

де C − константа, q= 4πsin(θ)/λ− величина вектора розсіяння, 2θ кут розсіяння, λ − довжина хвилі рентгенівських променів, $V(r)$ − об'єм пор з радіусом r (який пропорційний r^3), $f(r)$dr − представляє ймовірність наявності пор з радіусами від r до $r + dr$. Величина $r_{\min}$ (= $\pi/q_{\max}$) і $r_{\max}$ (= $\pi/q_{\min}$) відповідає мінімальній та максимальній границі простору, визначеного роздільчою здатністю приладу. Це рівняння одержано за допомогою алгоритму CONTIN [47]. Функція $f(r)$ може бути конвертована в інкриментальний розподіл пор за розмірами (ІРПР) $\Phi(r_i) = (f(r_{i+1}) + f_V(r_i))(r_{i+1} - r_i)/2$ для більш наглядного представлення при великих значеннях r.

Розрахунок функції розподілу за розмірами частинок (РЧР) може бути використано декілька моделей форми частинок (сферичні, циліндричні ламелярні та суміші частинок різної форми). Для сферичних частинок може бути використане інтегральне рівняння:

$$I(q) = C\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} P(q,R) f(R) dR\,, \qquad (5)$$

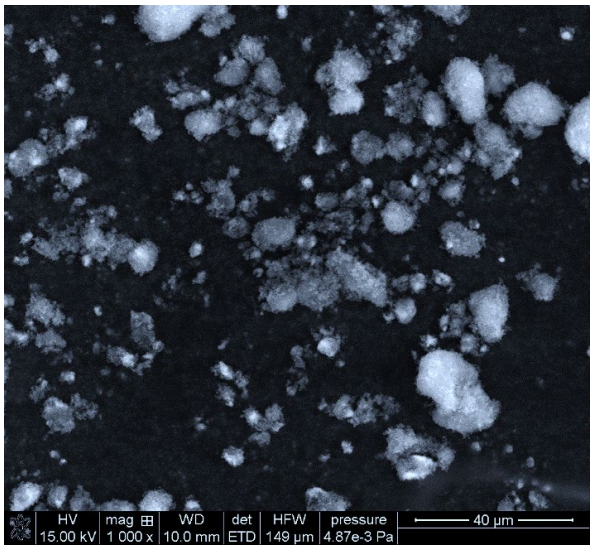
де C − константа, R − радіус частинок, $f(R)$ − функція розподілу (диференціал РЧР), $P(R)$ − фактор форми для сферичних частинок [48]: $P(q,R) = (4\pi R^3/3)^2[\Phi(q)]^2$ та $\Phi(q,R) = (3/(qR)^3)[\sin(qR) - qR\cos(qR)]$.

Результати та їх обговорення.

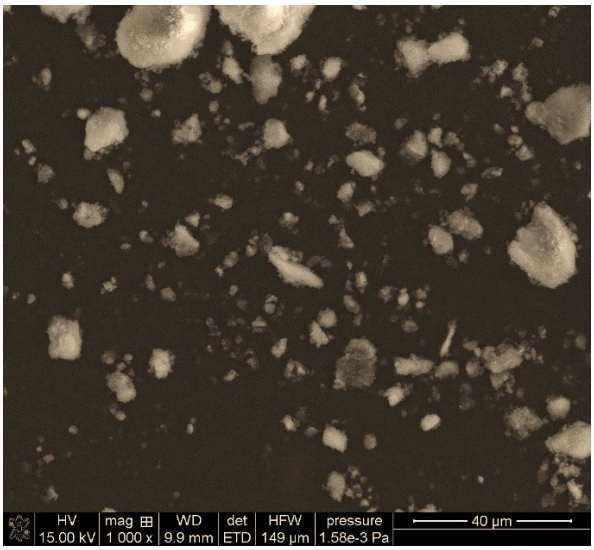
Адсорбція метану на гідратованому метилкремнеземі АМ-1

СЕМ (а, в, д) і ТЕМ (а-г) мікрофотографії вихідного та СЕМ мікрофотографії ущільненого метилкремнезему АМ-1 наведені на рис. 1, 2. З рисунків видно, що кремнезем сформований сфероїдними частинками спотвореної форми (що визначається умовами високотемпературного синтезу вихідного А-200), діаметр яких становить 10-30 нм (рис. 2, а-г). Частинки з'єднуються в більші утворення − агрегати (<1 мкм) і агломерати (> 1 мкм) агрегатів, в яких існують порожнини між непористими наночастинками, що обумовлює текстурну пористість порошків пірогенних оксидів (рис. 1, в, г). Ця текстурна пористість забезпечує можливість адсорбції різних типів речовин та нанооксидів в різних дисперсійних середовищах [34]. Вигляд частинок із використанням процедури змочування-висушування змінюється слабо, незважаючи на те, що насипна густина кремнезему збільшується від 50 до 300 мг/см^3.

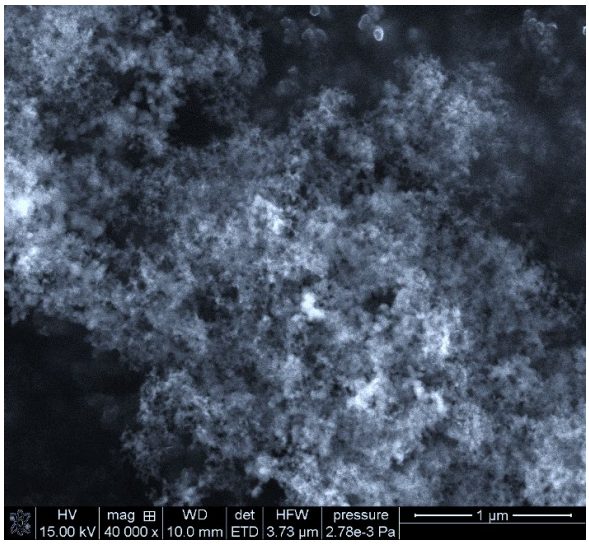
Розподіли за розмірами частинок в агрегатах вихідного та гідроущільненого метилкремнеземів АМ-1, розраховані із даних СЕМ за допомогою програмного пакету ImageJ (ImageJ, ver. 1.53h, https://imagej.net/, with granulometry plugin) наведено на рис. 3. Як випливає з даних рис. 3, гідроущільнення призводить до збільшення діаметру частинок кремнезему, тобто відбувається їх компактування, що відображається на збільшенні насипної густини.



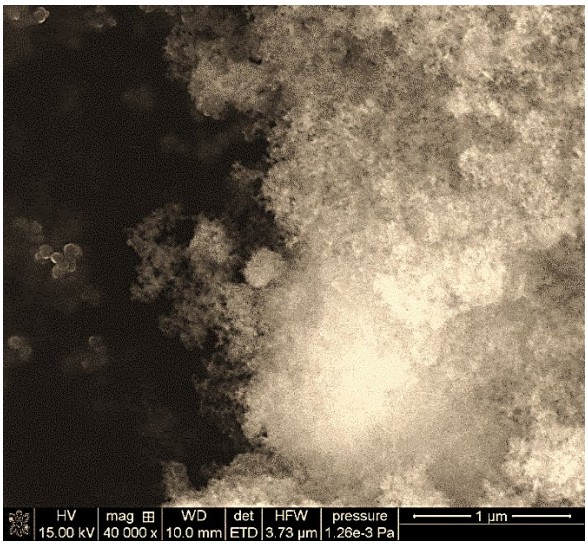
(а)



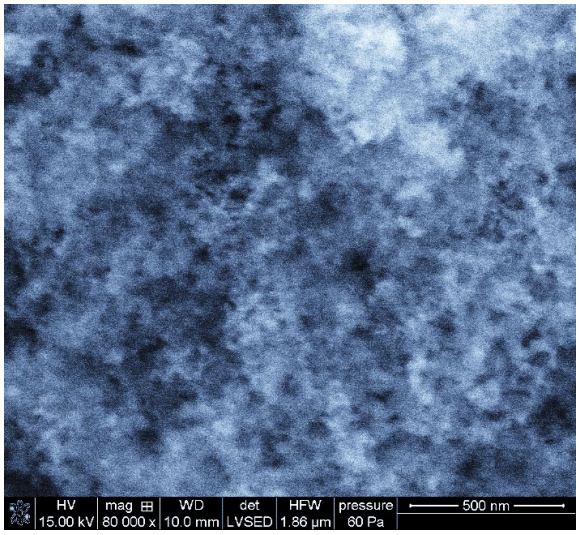
(б)



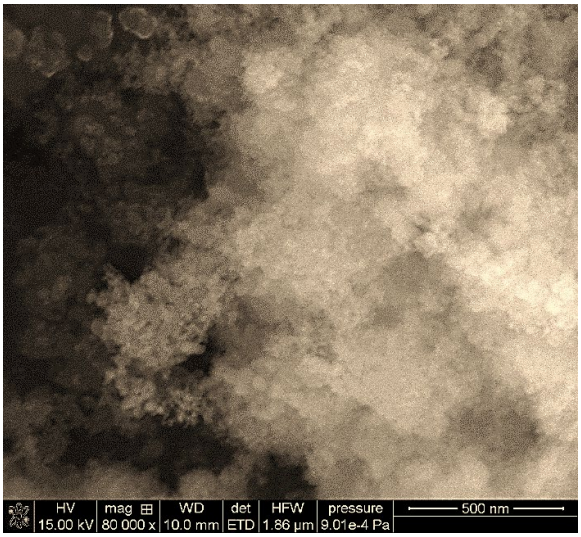
(в)



(г)

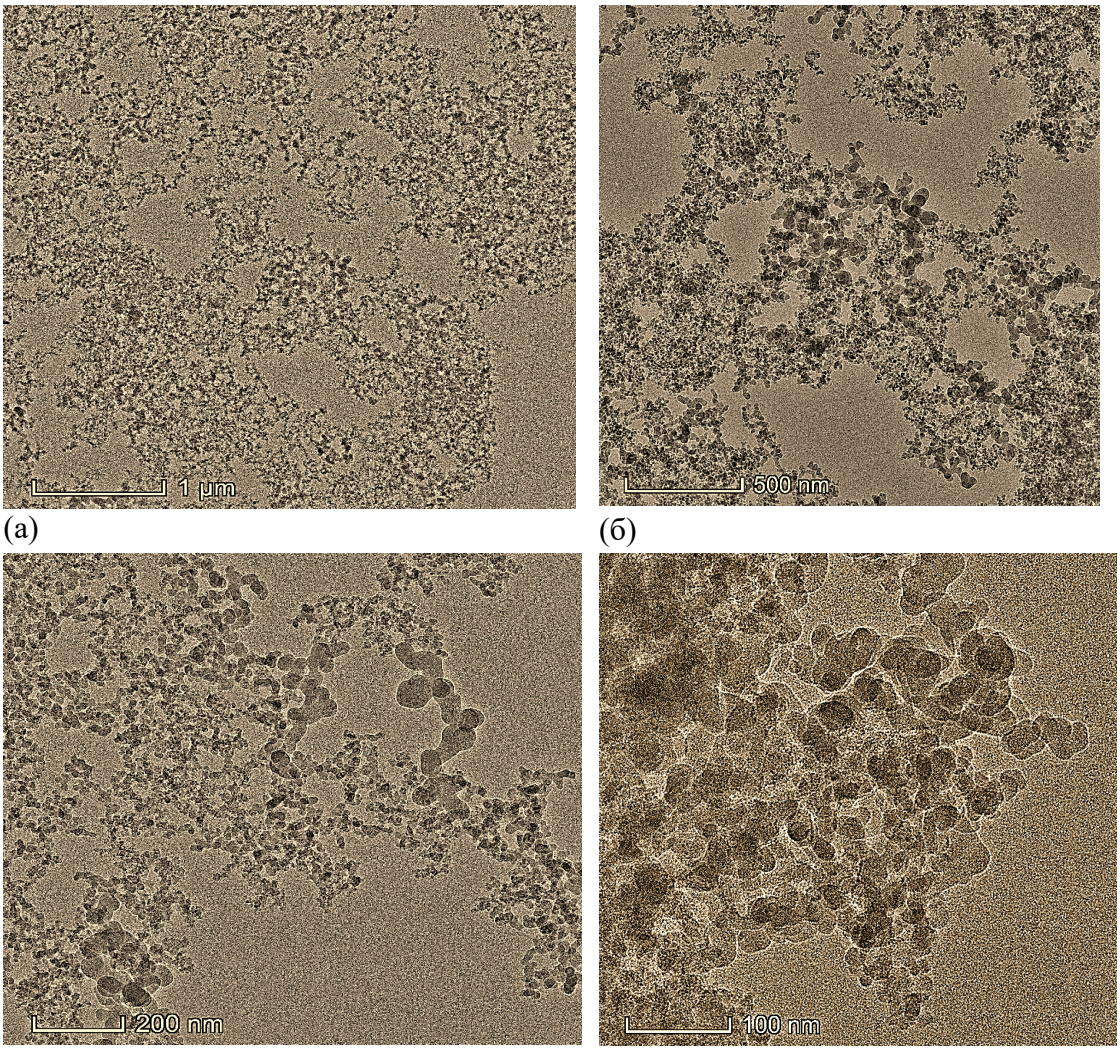


(д)



(е)

Рис. 1. СЕМ мікрофотографії вихідного (а, в, д) та ущільненого (б, г, е) метилкремнезему АМ-1



(а) (б)

(в) (г)

Рис. 2. ТЕМ мікрофотографії вихідного метилкремнезему АМ-1

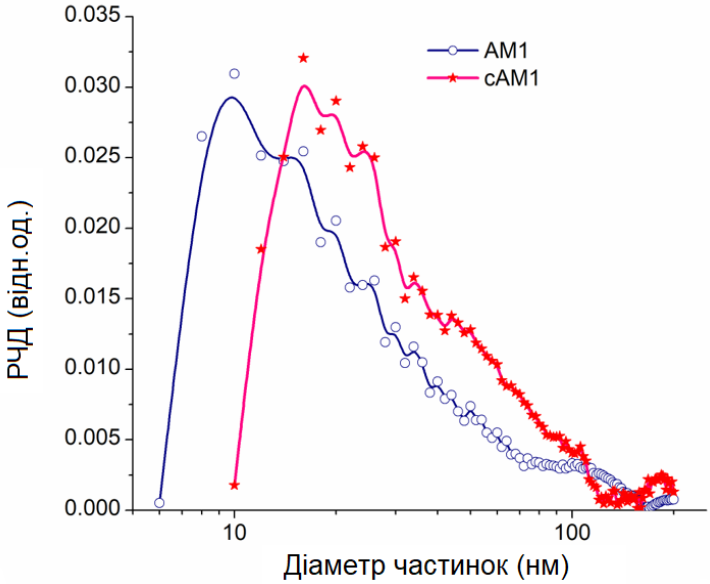
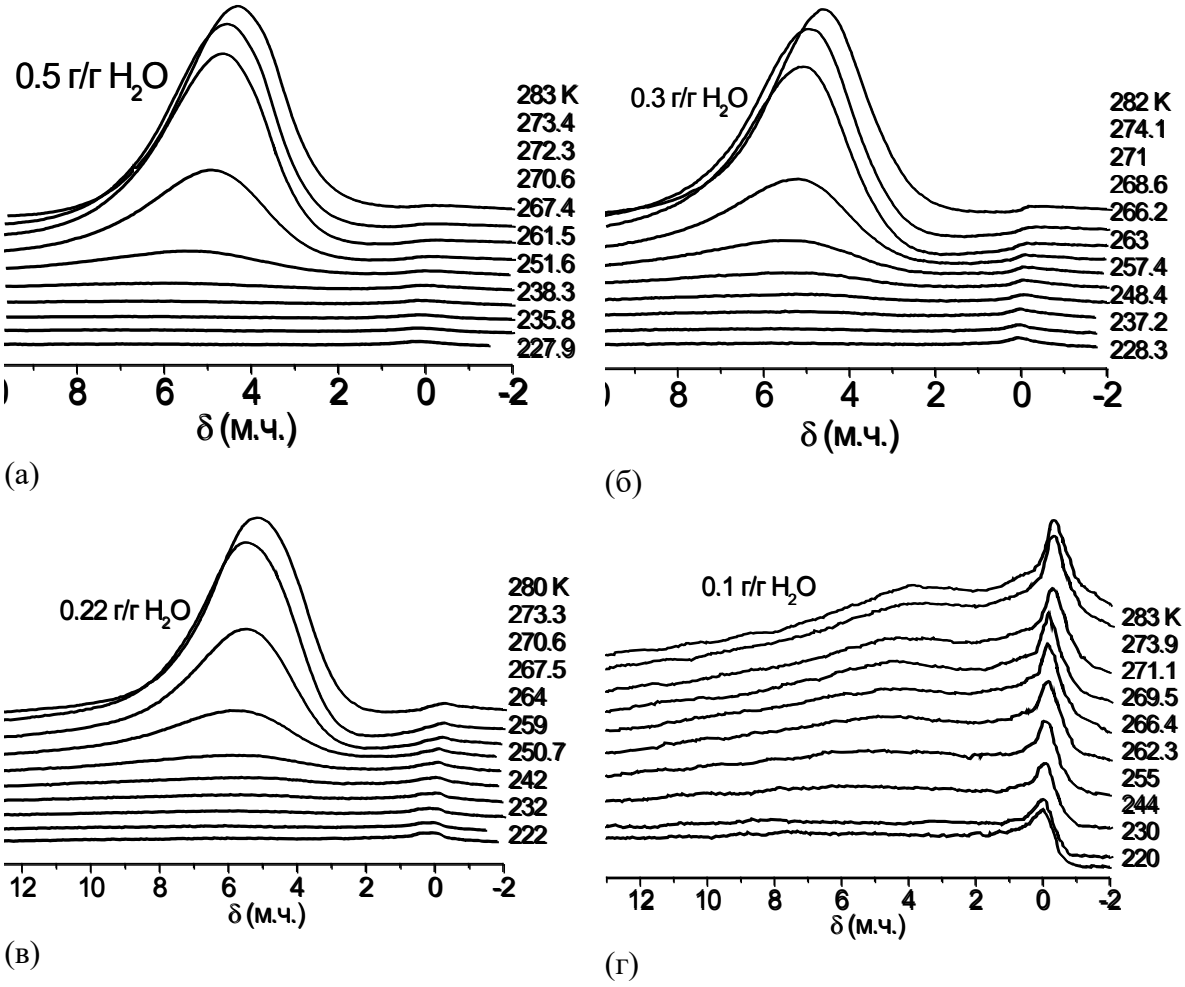
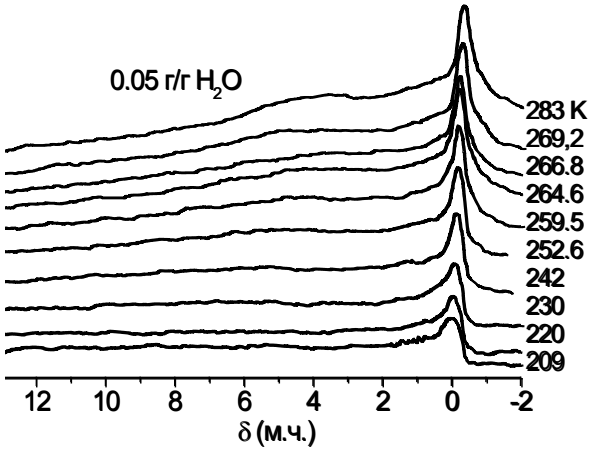


Рис. 3. Розподіли за діаметрами частинок вихідного та гідроущільненого кремнеземів

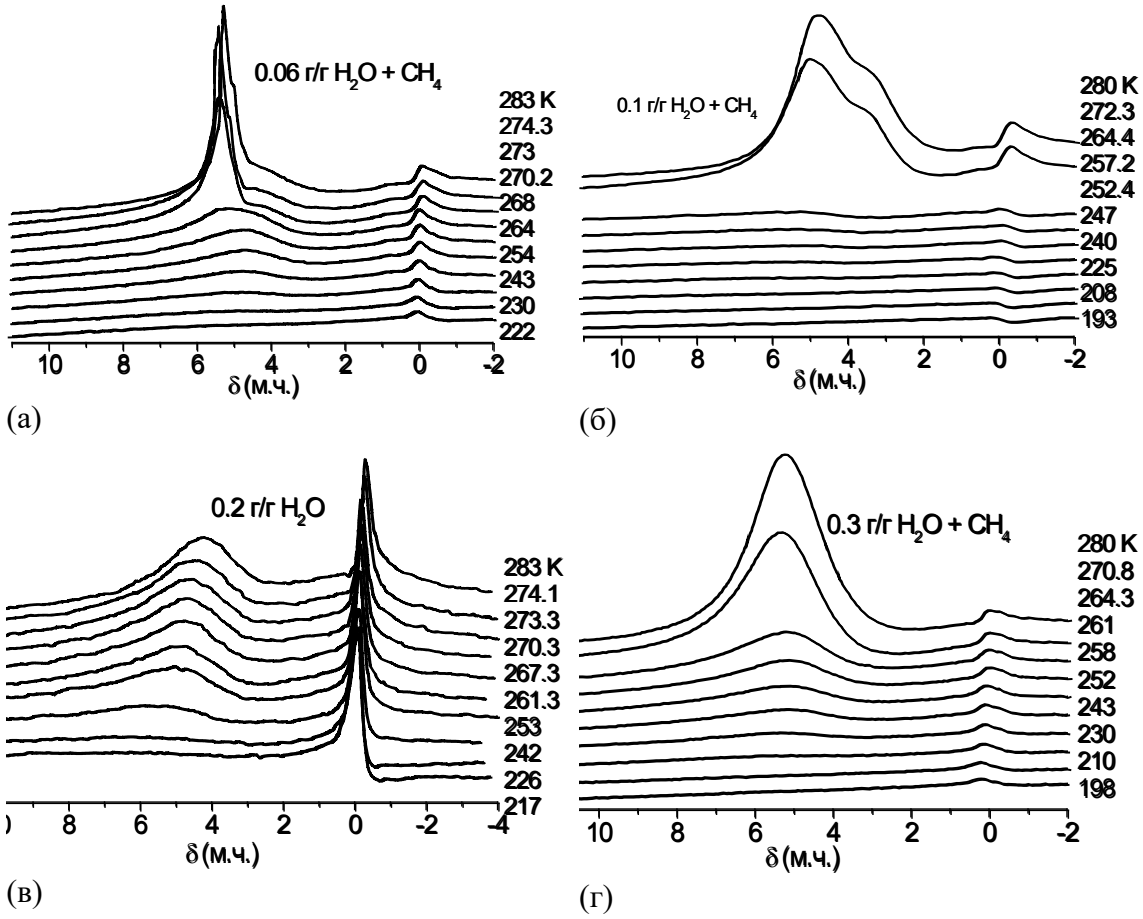
На рис. 4, 5 представлені зняті при різних температурах спектри ^{1}H ЯМР води і метану, адсорбованих на гідратованих зразках АМ-1, отриманих шляхом висушування максимально гідратованого зразка (рис. 4) і зволоженого сухого зразка (рис. 5). Вода і метан спостерігаються в спектрах у вигляді одиночних сигналів, хімічний зсув яких для метану становить δ_H = 0 м.ч., а води δ_H = 4-5 м.ч. Для серії зразків, виготовлених шляхом змочування висушеного гідроущільненого АМ-1 при концентрації води h = 0.06 і 0.1 г/г спектри сигналу води при температурах поблизу T = 273 K має складний вид, що, ймовірно, обумовлено неможливістю одержання однорідних зразків. Коли води відносно мало, навіть інтенсивного перетирання кремнезему з водою не достатньо для її рівномірного розподілу по всьому об'єму. При цьому окремо спостерігаються сигнали від великих доменів води (яких відносно небагато) і води, розподіленої по міжчастинкових зазорах.

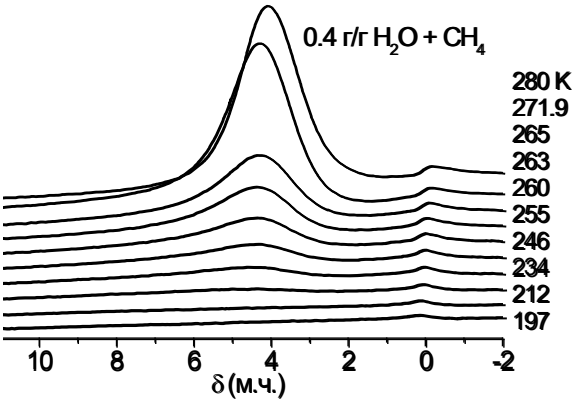




(д)

Рис. 4. Зняті при різних температурах спектри ^{1}H ЯМР води і метану, адсорбованих на гідратованих зразках метилкремнезему АМ-1, отриманих шляхом висушування максимально гідратованого зразка





(д)

Рис. 5 Зняті при різних температурах спектри ^{1}H ЯМР води і метану, адсорбованих на гідратованих зразках метилкремнезему АМ-1, отриманих шляхом зволоження попередньо висушеного зразка

Температурні залежності концентрації метану для вивчених зразків сильно розрізняються (рис. 6, а, рис. 7, а). Мінімальна адсорбція спостерігається для зразків, одержаних шляхом висушування, в яких кількість залишкової води становить h = 0,22-0,5 г/г. Для них спостерігається слабка залежність кількості адсорбованого метану від температури. На ділянці температур, що відповідають початку швидкого зростання концентрації незамерзаючої води з підвищенням температури ($260 < T < 270$ K), на всіх залежностях реєструється викривлення, що відповідає зростанню кількості адсорбованого квазі-рідкого метану з підвищенням температури. Зменшення концентрації адсорбованої води до 0.05-0.1 г/г тягне за собою зростання кількості адсорбованого метану в 5-6 разів. Підвищення з температурою кількості адсорбованого метану свідчить про можливість не тільки фізичної адсорбції, але і формування твердих гідратів, які стабілізуються при низьких температурах. Найбільша величина адсорбції (до 80 мг/г) спостерігається для зразка, зволоженого після повного висушування (верхня крива). Для нього на залежності $C_{CH4}(T)$ при $T<265$ K присутні ділянки зростання, а при $T>$ 265 K − зменшення фізично адсорбованого метану зі зниженням температури. Ймовірно, в області низьких температур зв'язування метану здійснюється переважно за механізмом фізичної адсорбції, а при відносно високих − за механізмом клатратоутворення у вузьких порах.

На рис. 6, 7 представлені залежності зміни концентрації незамерзаючої води від температури (рис. 4, а) і побудовані на їх основі відповідно до формули (1) залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води $\Delta G(C_{uw})$ (рис. 4, в), а в табл. 1 − характеристики шарів зв'язаної води у вивчених системах. При цьому вимірювали концентрації сильно- і слабозв'язаної води (C_{uw}^S і C_{uw}^W, відповідно), максимальне зниження вільної енергії в шарі сильнозв'язаної води, яке вимірювали шляхом екстраполяції залежності $\Delta G(T)(C_{uw})$ до осі ординат (ΔG), а також величину міжфазної енергії, розраховану відповідно до рів. (2). Сильнозв'язаною вважали ту частину міжфазної води, для якої зниження вільної енергії Гіббса ΔG<-0.5 кДж/моль [31,32].

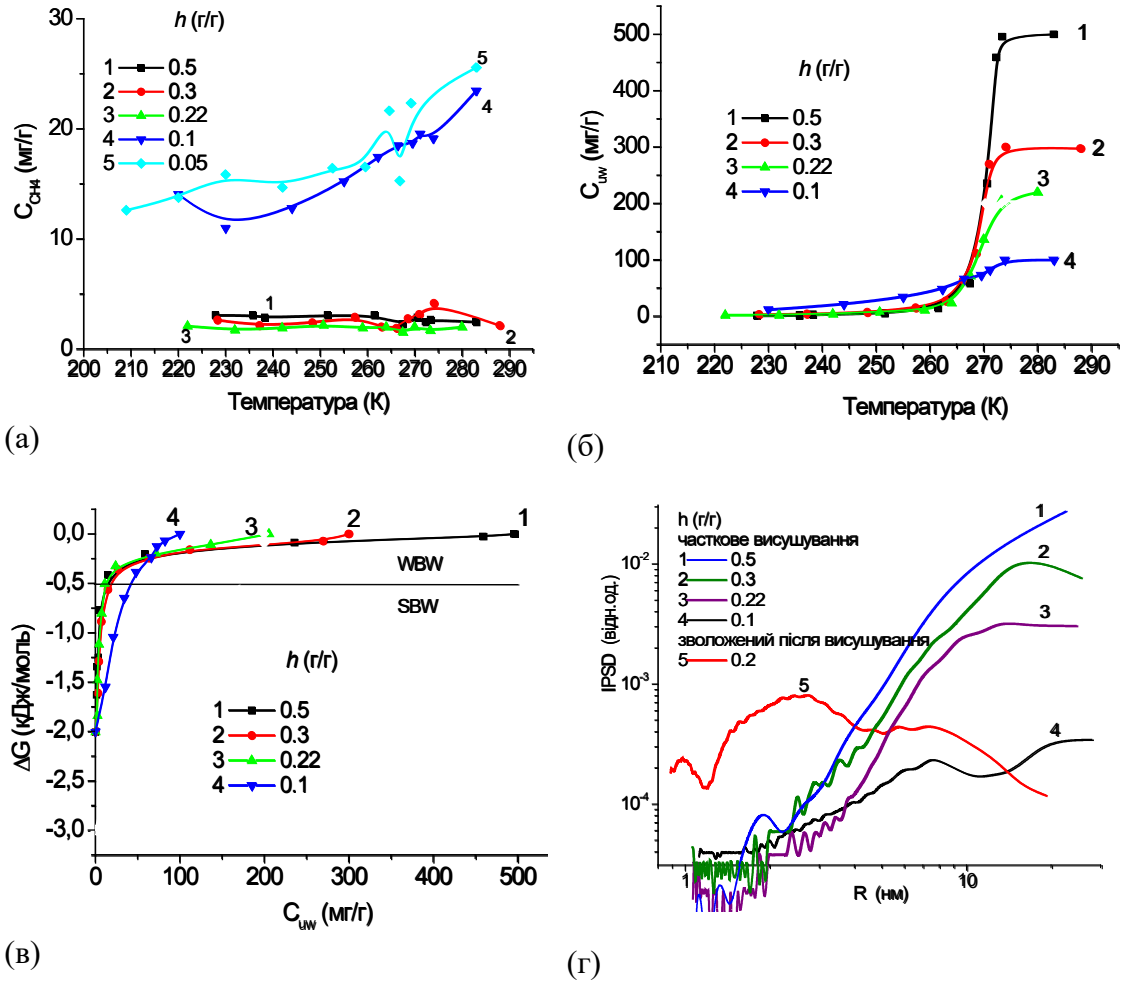


Рис. 6. Температурні залежності адсорбції метану (а) і концентрації незамерзаючої води (б); залежності зміни між фазної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (в); розподілу по радіусах кластерів адсорбованої води для гідратованих порошків гідрофобного кремнезему АМ-1, отриманих шляхом часткового висушування

Розподіли по радіусах кластерів адсорбованої води розраховували відповідно до формули (3) (рис. 6, г та 7, г). Слід зазначити, що наноструктури зв'язаної води при R<1 нм спостерігаються тільки для попередньо висушених, а потім змочених зразків (табл. 1, S_{nano}, V_{nano}). Для інших структур основний внесок дають мезопори (S_{meso}, V_{meso}) при радіусі 1 нм < R < 25 нм. В цілому, відносний внесок сильнозв'язаної води зростає зі зменшенням гідратованості. Це приводить до того, що зростає величина γ_S/h, а середня температура плавлення льоду знижується (табл. 1, $<T_m>$).

На підставі порівняння даних рис. 4, а, рис.5, а і табл. 1, можна виявити деякі кореляції між кількістю адсорбованого метану і характеристиками шарів зв'язаної води. Так, адсорбція метану тим більша, чим більша кількість сильнозв'язаної води або величина міжфазної енергії, віднесена до кількості води в системі (γ_S/h). Ці величини безпосередньо пов'язані з радіусом кластерів рухомої води (розмороженого льоду) (рис.5, г). Видно, що в серії зразків, одержаних частковим висушуванням при високому значенні h практично відсутні кластери води, радіус яких становить R = 1-2 нм. Отже, саме наявність в міжчастинкових зазорах нанокластерів води сприяє адсорбції значної кількості

метану. Це можна пояснити тим, що метан ефективно адсорбується тільки в порах, радіус яких менше подвоєного (~ 0.75 нм) діаметра його молекул.

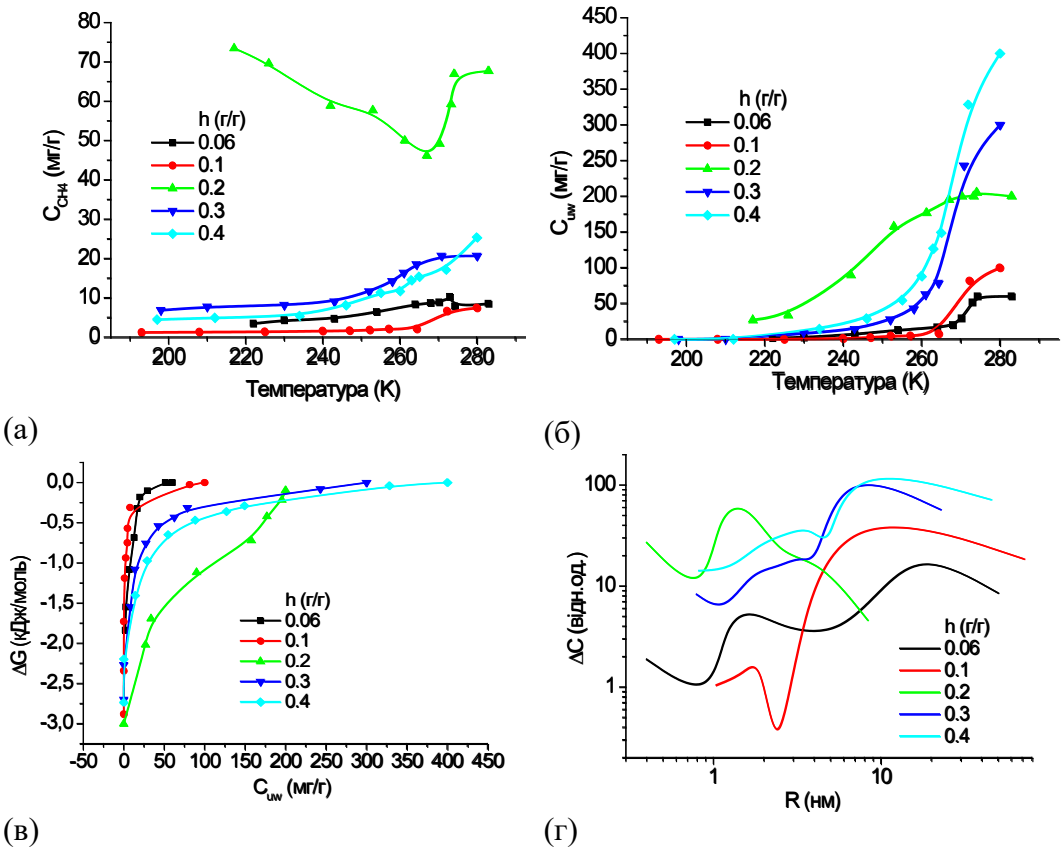


Рис. 7. Температурні залежності адсорбції метану (а) і концентрації незамерзаючої води (б); залежності зміни між фазної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (в); розподіли по радіусах кластерів адсорбованої води для гідратованих порошків гідрофобного кремнезему АМ-1, одержаних шляхом зволоження попередньо висушеного зразка

Відзначимо, що для цих же зразків на залежностях $C_{CH4}(T)$ фіксуються ділянки зростання концентрації адсорбованого метану з підвищенням температури, які можуть бути пов'язані з формуванням його твердих гідратів, який переходить з квазі-твердого в квазі-рідкий стан і реєструється в спектрах ^{1}H ЯМР статичних зразків [32]. Можна припустити, що в разі обмеженого часу контакту метану з кластерами води, тверді гідрати метану утворюються за участю малих кластерів води, розділених між собою просторовими проміжками. Для сильно гідратованих поверхонь гідрофобного кремнезему, коли вільні нанопори (R<1 нм) відсутні, для води в порах термодинамічно вигіднішим виявляється формування великих кластерів води. Хоча для обраного рівня гідратованості гідрофобного кремнезему порожній об’єм в міжчастинкових зазорах може бути досить великим (сумарний об'єм пор близький до 0.8 см^3/г), присутність об'ємних кластерів води може перешкоджати дифузії метану до поверхні, що різко зменшує можливість його адсорбції як за механізмом фізичної адсорбції, так і шляхом утворення квазі-твердих гідратів.

Якщо проаналізувати дані рис. 5 і 7, можна зробити висновок, що в деяких випадках (h = 0.2 г/г) кількість адсорбованого метану стає набагато більшою, ніж слід було очікувати в разі абсорбції шляхом формування твердих гідратів метану. Дійсно, незалежно від співвідношення кількості молекул води і метану не може бути менше, ніж 8/1 [10] в той час як експериментально спостерігається співвідношення $H_2O/CH_4 \approx 3$. З

огляду на те, що при фізичній адсорбції настільки великі кількості адсорбованого метану свідчать про можливість полішарової адсорбції, на рис. 6 представлена схема адсорбційних процесів, які відбуваються в міжчастинкових зазорах метилкремнезему.

Таблиця 1. Характеристики шарів незамерзаючої води в гідратованих порошках АМ-1/H_2O

Образец	h (г/г)	C_{uw}^{s} (мг/г)	C_{uw}^{w} (мг/г)	$-\Delta G_s$ (кДж/моль)	γ_s (γ_s/h) (Дж/г)	$\langle T_m \rangle$ (K)
АМ-1/H_2O в процесі висушування	0.50	18	435	2.33	3.69 (7.38)	267.0
	0.30	12	288	2.34	3.55 (11.83)	266.3
	0.22	10	210	2.33	2.52 (11.45)	265.3
	0.10	42	58	2.24	3.56 (35.6)	253.4
АМ-1/H_2O, змоченный після повного висушування	0.06	15	45	2	0.96 (16)	258.8
	0.1	5	95	1.7	1.04 (10.4)	266.2
	0.20	175	25	2.72	13.78 (68.9)	239.8
	0.3	50	250	2.3	5.3 (17.7)	262.6
	0.4	75	325	2.2	5.3 (13.3)	260.8

Продовження таблиці 1

Образец	S_{nano} ($м^2$/г)	S_{meso} ($м^2$/г)	S_{macro} ($м^2$/г)	V_{nano} ($см^3$/г)	V_{meso} ($см^3$/г)	V_{macro} ($см^3$/г)
АМ-1/H_2O в процесі висушування	0	22	5	0	0.269	0.067
	0	23	1	0	0.257	0.018
	0	13	1	0	0.155	0.013
	0	6	0.2	0	0.084	0.003
АМ-1/H_2O, змоченный після повного висушування	0.9	2.4	0.3	0	0.038	0.032
	0	7.4	0.9	0	0.061	0.039
	24	33	0	0.011	0.187	0.002
	0	20	0.7	0	0.253	0.047
	0	25	0.9	0	0.308	0.092

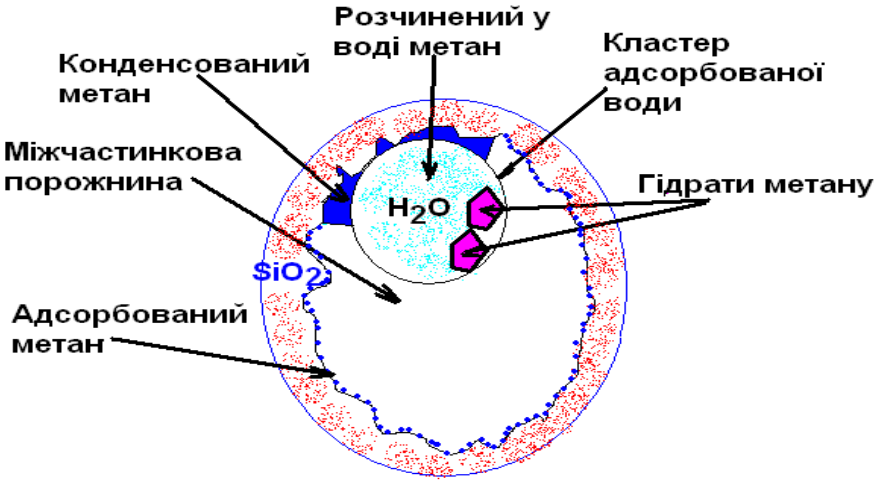


Рис. 8. Схема адсорбційних процесів в міжчастинкових зазорах гідратованого метилкремнезему в середовищі газоподібного метану

Під впливом механічних навантажень при формуванні гідратованого порошку метилкремнезему в міжчастинкових зазорах утворюються кластери води, які межують з поверхнею кремнезему і з газовим середовищем. Метан може адсорбуватися на поверхні кремнезему, вільної від адсорбованої води, розчинятися в кластерах води і формувати тверді гідрати на їх поверхні. Крім того, в клиноподібних зазорах між кластерами води і поверхнею можливе формування квазі-рідких шарів метану. Вид температурної залежності концентрації метану дає можливість оцінити, який з механізмів адсорбції є кращим в тих чи інших умовах. Якщо зі зниженням температури кількість метану, що спостерігається в спектрах ЯМР зростає, то переважають процеси адсорбції на поверхні та конденсації в нанопорах. Якщо ж інтенсивність сигналу ЯМР метану зменшується, то переважає формування твердих гідратів (які не реєструються в спектрах рідинного ЯМР) (рис. 4-7).

Агрегування частинок АМ-1 впливає на хімічний зсув молекул води і спостерігається зсув сигналів протонів в сильне поле (рис.9, а). В той же час для протонів диметилсилільних груп спостерігається зміщення в слабке поле, що обумовлено взаємодією з молекулами води у вузьких порах (ефект обмеженого простору призводить фактично до підвищеного тиску у вузьких порах).

На рис. 9, б наведені результати квантово-хімічних розрахунків структури кластерів води, що містять 100 молекул води (3) молекули метану в нанопорах, утворених молекулами води (1, 2), а також теоретичних розрахунків величин хімічних зсувів води і метану в декількох типах кластерів. Як видно із зіставлення хімічних зсувів протонів води, введення в кластер води молекул метану приводить до значної зміни кривої розподілу протонів за величиною їх хімічного зсуву. З'являються протони як з більшими, ніж для чистої води, так і з меншими значеннями хімічного зсуву. В цілому можна констатувати, що метан порушує впорядковану сітку водневих зв'язків води, що узгоджується з експериментальними даними, наведеними на рис. 4 (збільшується ширина сигналу, а його хімічний зсув зміщується в область сильних полів). Аналогічні висновки можна зробити і відносно хімічного зсуву метану. Він також виявився чутливий до присутності води. Ймовірно, з цим пов'язано експериментально спостережувані зміни хімічного зсуву або поява тонкої структури сигналу метану при варіюванні температури або концентрації адсорбованої води.

На рис. 10 наведено розрахунок хімічних зсувів протонів води та метану в різних типах клатратних структур у порівнянні з даними за водними кластерами з тією самою кількістю молекул води. Складний вигляд спектрів обумовлений тим, що в розрахунках не розглядається можливість усереднення сигналів протонів за рахунок рухливості молекул, як це зазвичай має місце в експериментальних спектрах. Для клатратів, що містять 42 молекули води, різниця зі спектрами для відповідного кластеру води незначна. Зменшення розміру кластерів приводить до посилення впливу молекул метану на хімічні зсуви протонів у водному каркасі клатратів.

Адсорбція метану на гідратованій поверхні метилкремнезему АМ-1 з іммобілізованим аргініном.

При формуванні композитної системи з суміші розчину амінокислоти та суспензії метилкремнезему виділення органічної фази в міжчастинкових зазорах твердих частинок може здійснюватись шляхом утворення нанокристалітів на поверхні або більш протяжних кристалів, що слабо зв’язані з гідрофобною поверхнею. Використана кількість амінокислоти (10 мас.%) достатня для формування на поверхні моношарового покриття. Проте, адсорбція амінокислот на поверхні кремнеземів зазвичай мала [48], оскільки на ній недостатньо центрів первинної адсорбції, в якості яких могли б виступати гідроксильні групи, кількість яких в метилкремнеземі суттєво зменшена в процесі хімічного

модифікування поверхні диметилдихлорсиланом. Ймовірно, основним типом молекулярних взаємодій аргініну та АМ-1 є ван-дер-ваальсові взаємодії.

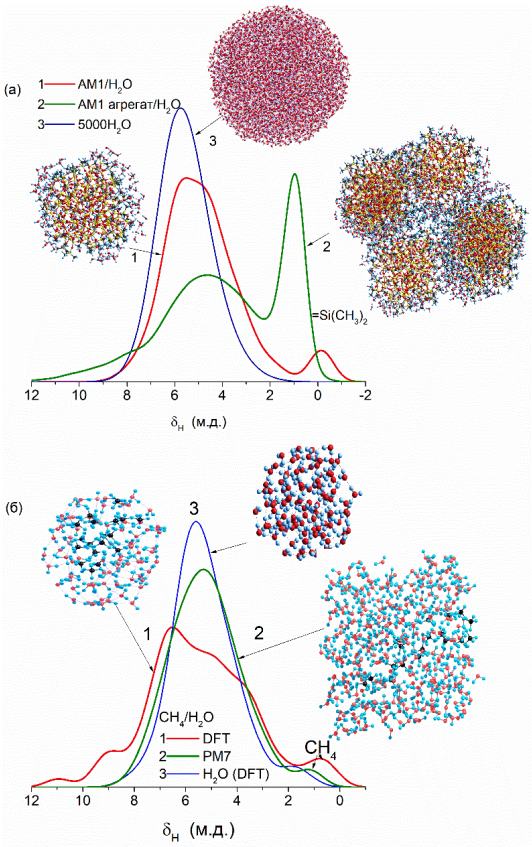


Рис. 9. Теоретичний розрахунок величин хімічного зсуву протонів (а) в молекулах води і $=Si(CH_3)_2$-групах: гідратовані (1) одна частинка АМ-1, (2) агрегат частинок АМ-1 і нанокрапля води 5000 H_2O (розрахунки методом PM7 на основі кореляції величин δ_H і q_H), та (б) в кластерах води і метану $18CH_4$ (1 і 2), локалізованого в нанопорах, сформованих молекулами води, та (3) кластер молекул води ($100H_2O$); розрахунки виконані методами: (1 і 3) DFT (GIAO/ωB97X–D/cc–pVDZ) і (2) PM7

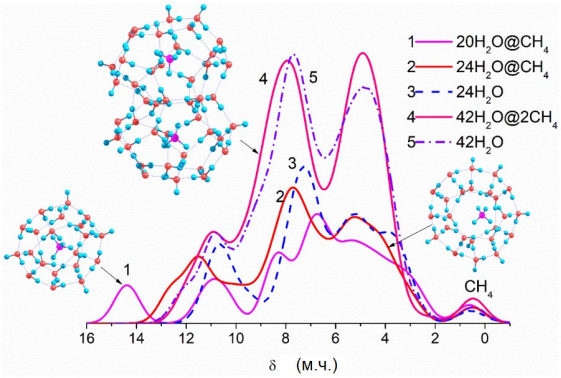
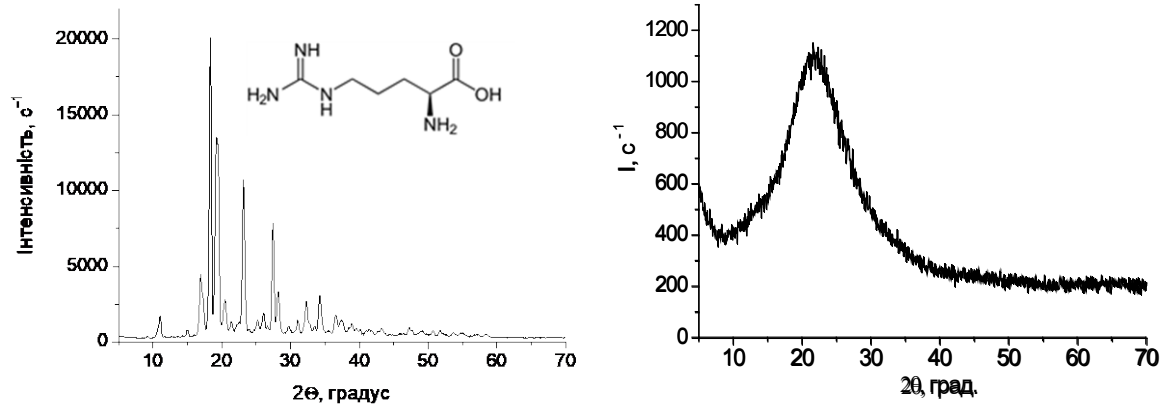


Рис. 10. Теоретичні (GIAO/ωB97X-D/cc-pVDZ) розрахунки ^1H ЯМР спектрів клатратів метану в комірках 20 $H_2O@CH_4$, 24 $H_2O@CH_4$ (розмір ~ 1 нм), та 42 $H_2O@2\ CH_4$

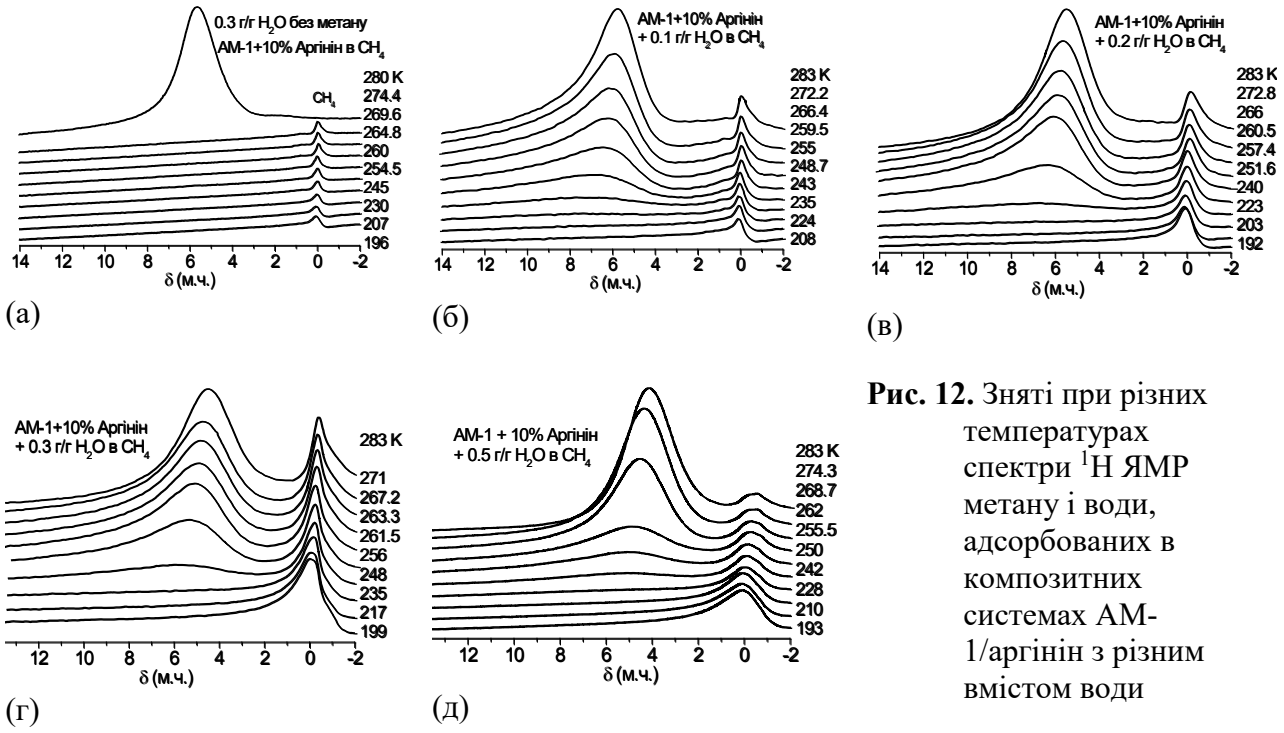
На рис. 11 наведено дані рентгенофазового аналізу вихідного аргініну (а) та композиту АМ-1/аргінін. Як видно з даних рис. 11, б, в процесі імпрегнації повністю

зникають рефлекси, що відповідають кристалічній формі аргініну. Тобто можна вважати, що використаний спосіб створення композиту забезпечує рівномірне розміщенню аргініну по поверхні АМ-1, ймовірно у вигляди малих кристалітів, розмір яких не перевищує 1 нм.



(а) (б)

Рис. 11. Рентгенофазовий аналіз вихідного аргініну (а) та композитної системи АМ-1/аргінін (б)



(а) (б) (в)

(г) (д)

Рис. 12. Зняті при різних температурах спектри ^{1}H ЯМР метану і води, адсорбованих в композитних системах АМ-1/аргінін з різним вмістом води

Зняті при різних температурах спектри метану і води, адсорбованих в композиті АМ-1/аргінін з різним ступенем гідратованості наведено на рис. 12. Вода спостерігається у вигляді широкого сигналу з хімічним зсувом δ_H = 4-6 м.ч., інтенсивність якого зменшується зі зниженням температури у відповідності з замерзанням частини міжфазної води. При цьому ширина сигналу води збільшується завдяки зменшенню молекулярної рухливості молекул при низьких температурах [33, 49]. Сигнал метану фіксується при δ_H = 0 м.ч. Температурна залежність інтенсивності сигналу метану має складний характер і може як зростати, так і зменшувались зі зниженням температури. При нульовій

гідратованості (рис. 12, а) кількість адсорбованого метану розраховували по відношенню до зразка, що містив 0.3 г/г адсорбованої води без сполучення з резервуаром метану (верхній спектр на рис. 13, а, знятий при температурі $T = 283$ К). Залежності кількості адсорбованого метану від температури для зразків АМ-1/аргінін з різною кількістю адсорбованої води, в перерахунку на одиницю маси композиту, виражену в грамах (h) наведено на рис. 13, а.

На негідратованій поверхні композитної системи АМ-1/аргінін у всьому температурному інтервалі (195-280 К) сорбується лише незначна кількість метану – 0.5 мг/г. При наявності предадсорбованої води кількість адсорбованого метану зростає і стає максимальною при $h = 0.3$ г/г, що відповідає заповненню водою майже половини об'єму міжчастинкового простору. Аналіз форми адсорбційних кривих свідчить, що при різній гідратованості поверхні зі зниженням температури величина адсорбції може як збільшуватись, так і зменшуватись, причому навіть при сталій гідратованості в різних температурних інтервалах можуть спостерігатися обидва процеси.

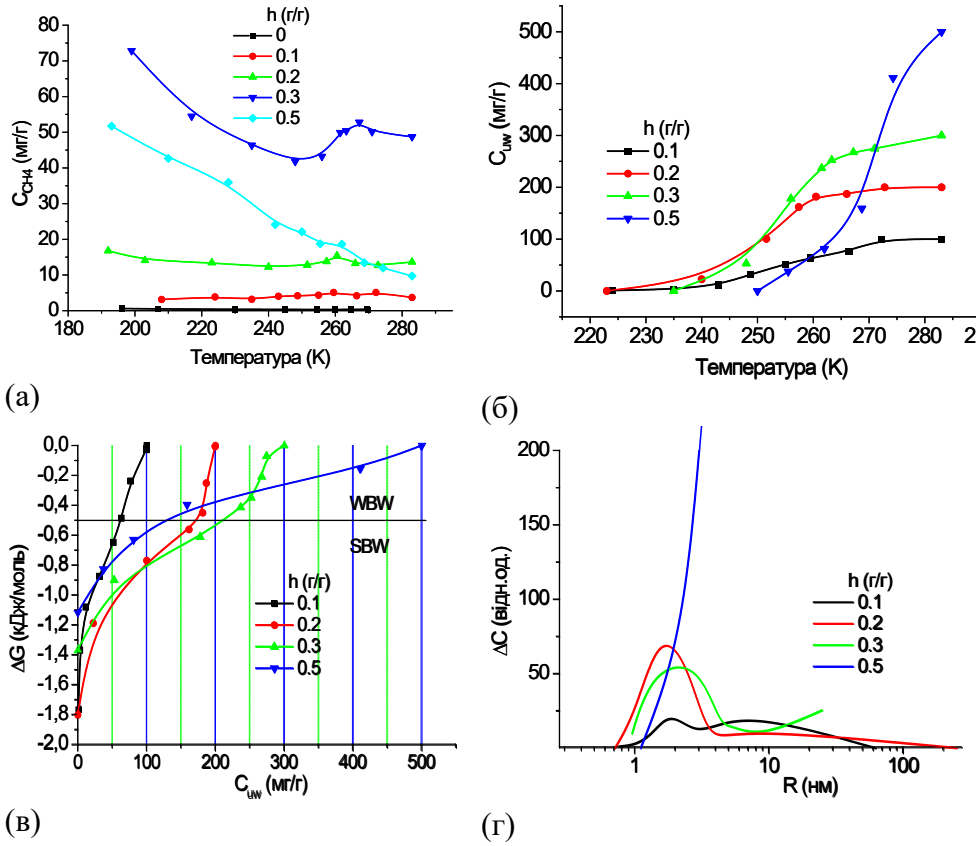


Рис. 13. Температурні залежності кількості адсорбованого квазі-рідкого метану (а) та концентрації назамерзаючої води (б); залежності зміни вільної енергії Гіббса від кількості незамерзаючої води (в) та розподіли за радіусами кластерів адсорбованої води для композитної системи АМ-1/аргінін з різною кількістю адсорбованої води (г)

Слід відмітити, що реєстрація сигналів води і метану методом рідинної ЯМР-спектроскопії дозволяє спостерігати лише сигнали тієї частини адсорбованої речовини (вода чи метан), які знаходяться в квазі-рідкому стані, тобто їх молекули мають здатність до обертальних та трансляційних рухів [33, 49]. У випадку замерзання протонвмісних речовин, завдяки прямим диполь-дипольним взаємодіям (магнітних диполів), час релаксації ядерних спінів зменшується на кілька порядків і сигнали твердих речовин уширюються настільки, що перестають реєструватися у спектрах. В досліджуваних

системах при $T < 273$ K вода може переходити в стан гексагонального льоду, а метан, разом з водою, в тверді клатратні сполуки.

На основі температурних залежностей інтенсивностей сигналів води в процесі розморожування із застосуванням рівнянь (1-3) можуть бути розраховані термодинамічні параметри шарів адсорбованої композитною системою води та розподіли за розмірами кластерів адсорбованої води. Так, на рис. 13, б наведено температурні залежності концентрацій незамерзаючої води, розраховані шляхом порівняння інтенсивностей сигналів води при довільних температурах $T < 273$ K та $T = 280$ K, на рис. 13, в – залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води, розраховані за формулою (1), розподіли за розмірами кластерів адсорбованої води (рис. 13, г) розраховані за формулою (3). В табл. 2 наведено кількості сильно- та слабозв'язаної води (C_{uw}^S і C_{uw}^W відповідно), максимальне зниження вільної енергії Гіббса у шарі сильнозв'язаної води (ΔG^S) та величини міжфазної енергії (γ_S), як сумарне зниження вільної енергії системи вода-адсорбент під дією адсорбційних взаємодій (формула (2)) [29-32]. В дужках вказано величини міжфазної енергії, віднесені до кількості води в системі (питома міжфазна енергія).

Із збільшенням гідратованості ($h \leq 0.3$ г/г) зростає кількість як сильно-, так і слабозв'язаної води (табл. 2), що обумовлено зростанням вкладу від кластерів води з $R = 1$-3 нм (рис. 13, г). Максимальні значення міжфазної енергії спостерігаються при $h = 0.3$ г/г, а питомої міжфазної енергії при $h = 0.2$ г/г. Кількість слабозв'язаної води монотонно збільшується з ростом гідратованості, що відповідає зростанню об'єму кластерів води з радіусом $R > 3$ нм.

Таблиця 2. Характеристики незамерзаючої води, зв'язаної з композитом АМ1/аргінін (9:1) з різною гідратованістю

h г/г	C_{uw}^s мг/г	C_{uw}^w мг/г	$-\Delta G_s$ кДж/моль	γ_S Дж/г	$\langle T_m \rangle$ K	$S_{nano,uw}$ м^2/г	$S_{meso,uw}$ м^2/г
0.1	60	40	2.01	3.87	253.7	0	13.3
0.2	175	25	1.87	9.95	249.2	0	43.0
0.3	210	90	1.45	11.82	253.0	0	59.0
0.5	125	325	0.89	5.17	265.2	0	30.0

Продолження таблиці 2

$S_{macro,uw}$ м^2/г	$V_{nano,uw}$ см^3/г	$V_{meso,uw}$ см^3/г	$V_{macro,uw}$ см^3/г
0.20	0	0.090	0.010
0.11	0	0.194	0.006
0.15	0	0.273	0.027
2.0	0	0.241	0.259

Схему можливих адсорбційних взаємодій в системі АМ-1/аргінін/H_2O/Метан наведено на рис. 14. Вода в міжчастинкових зазорах знаходиться у вигляді нанорозмірних кластерів, що межують з поверхнею метилкремнезему, на якій містяться нанокристали аргініну. Завдяки наявності у молекул аргініну кількох атомів азоту та карбоксильної групи, він може утворювати водневі зв'язки з граничними молекулами води на поверхні кластерів. Газоподібний метан заповнює порожній простір в зазорах між частинками кремнезему і може адсорбуватись на поверхні за механізмами фізичної адсорбції або розчинятись в кластеризованій воді. Кількість фізично адсорбованого метану зростає зі зниженням температури [34]. Частково метан може конденсуватись у вузьких зазорах між сферичними або еліпсоїдними кластерами води та поверхнею. Молекули такого метану

володіють високою рухливість і тому повинні спостерігатись в спектрах рідинного ЯМР. Формування клатратів метану може відбуватись на границі між розчиненим у воді і газоподібним метаном. Оскільки твердий метан не спостерігається в спектрах, на температурних залежностях ізобар адсорбції можуть з'являтись області зменшення інтенсивності сигналу метану зі зниженням температури, які відповідають зменшенню кількості метану в квазі-рідкому стані.

Тоді результати, наведені на рис. 13, а можуть свідчити про те, що переважне формування гідратів метану має місце у випадку малої гідратованості поверхні, коли значна частина порового простору заповнена газоподібним метаном (h = 0.1-0.2 г/г). Якщо вважати, що клатратоутворення потребує 7-8 молекул води на одну молекулу метану [3-5], то максимальна кількість метану, адсорбованого у вигляді клатратів може складати 0.025 г/г адсорбованої води, тобто 0.005 г/г сухого метилкремнезему. Враховуючи, що спостережувана методом ЯМР кількість метану при h = 0.2 г/г складає C_{CH4} = 0.15 г/г, слід констатувати, що значна його частина адсорбується шляхом фізичної адсорбції.

Із зростанням кількості води в міжчастинкових зазорах збільшується і величина фізичної адсорбції метану. Ймовірно це обумовлено можливість конденсації його в щілиноподібних зазорах між кластерами адсорбованої води і поверхнею композиту АМ-1/аргінін (рис. 14). Максимальна адсорбція метану спостерігається при h = 0.3 г/г, причому адсорбція велика не тільки при низьких температурах, але й при T = 280 К. Деяке зменшення адсорбції метану при h = 0.5 г/г може бути пов'язане з недостатнім об'ємом порожнього простору в міжчастинкових зазорах. Перегини на залежностях $C_{CH4}(T)$ ймовірно відповідають переходу частини адсорбованого метану в клатратний стан.

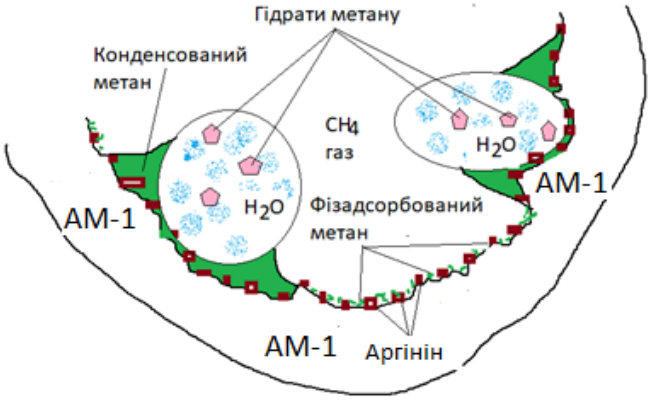


Рис. 14. Схема адсорбційних взаємодій в міжчастинкових зазорах гідратованого метилкремнезему АМ-1 з іммобілізованим аргініном в середовищі газоподібного метану

Таким чином, на поверхні гідратованих композитів АМ-1/аргінін в широкому температурному інтервалі можуть існувати кілька типів гідратів метану. З метою дослідження їх стабільності, зразки, що містили 0.1 та 0.2 г/г адсорбованої води, після ізотермічних вимірювань адсорбції метану в ізотермічних умовах було від'єднано від резервуару метану, та на 7 діб поміщено в холодильник при температурі T = 280 К. Після цього до зразків додали по 0.5 мл. дейтерованого хлороформу та проведено повторні температурні ЯМР-вимірювання (рис. 15).

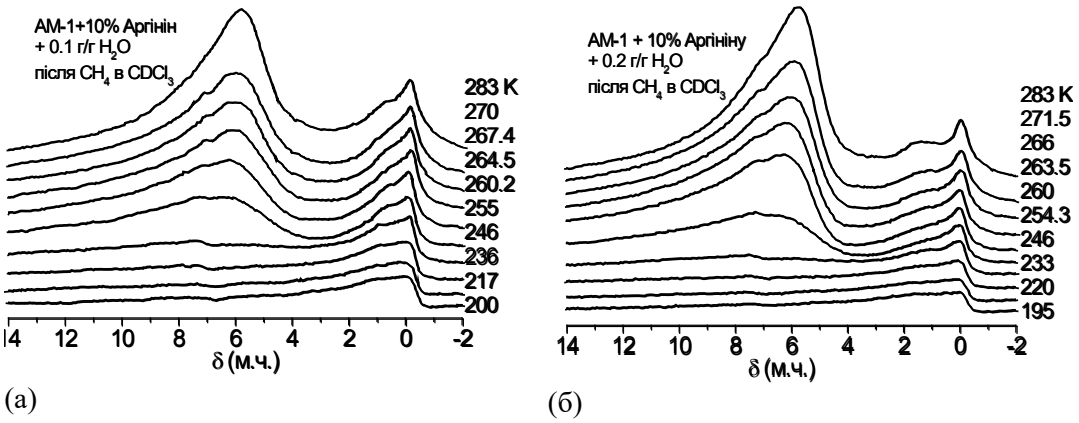


Рис. 15. Зняті при різних температурах спектри ^{1}H ЯМР води і метану, адсорбованих в композитній системі АМ-1/аргінін в середовищі $CDCl_3$

Виявилось, що середовище хлороформу не приводить до повного видалення адсорбованого метану. Як і на спектрах, наведених на рис. 12, спостерігаються сигнали сильноасоційованої води (δ_H = 5-6 м.ч.), адсорбованого метану (δ_H = 0 м.ч.) та сигнал в області δ_H = 1.5-2 м.ч., який може бути віднесений до слабоасоційованої води. Численні дослідження [29-32] показали, що в середовищі слабополярних органічних розчинників слабоасоційована вода (WAW, яка практично не утворює водневих зв'язків з сусідніми молекулами) являє собою розчин води в хлороформі, стабілізованої поверхнею кремнезему. З ростом температури сигнал WAW зростає завдяки збільшенню розчинності води в хлороформі.

На рис. 16 наведено результати термогравіметричних досліджень деструкції кристалічного аргініну (рис. 16, а) та зразку композиту АМ-1/аргінін, що містив 0.3 г/г адсорбованої води після різного часу витримування на повітрі (рис. 14, б, в). Для аргініну на кривій втрати маси спостерігаються три основних піки. Перший при T = 150-250 °C відповідає сублімації твердого аргініну. З підвищенням температури в повітряному середовищі починається процес осмолення (T > 250 °C) (ендотермічний процес) та подальшої карбонізації і піролізу в результаті якого утворюються оксиди вуглецю та азоту (екзотермічні процеси). Ці ж особливості спостерігаються і при піролізі композиту АМ-1/аргінін із залишковою водою та метаном, проте в області температур T < 100 °C присутній пік, що може бути зв'язаним зі спільним видаленням води та метану. Про присутність метану свідчити мала температура випаровування, яка для чистої води зазвичай вища і досягає 160 °C.

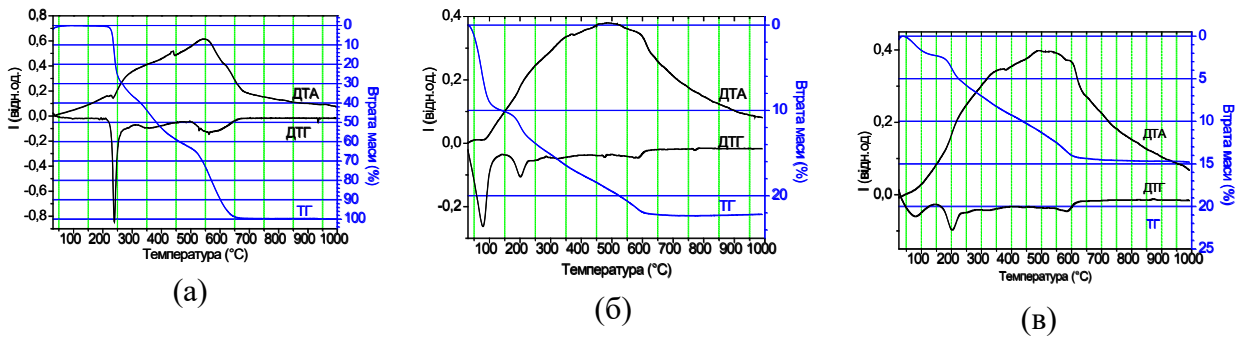


Рис. 16. Термограми деструкції кристалічного аргініну (а) та композитної системи АМ-1/Аргінін після часткової дегідратації зразка, що попередньо містив 0.3 г/г адсорбованої води (б,в)

Результати розрахунку елементарної кристалічної комірки аргініну із густиною 1.391 г/см^3 представлені на рис. 17. Конденсація молекул в кристалічну структуру відбувається в основному за рахунок ван-дер-вальсових взаємодій.

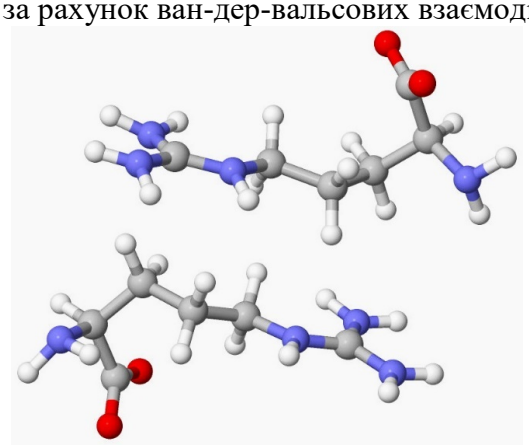


Рис. 17. Елементарна кристалічна комірка аргініну, розрахована методом PM7 з PBC (розрахована густина 1.391 г/см^3, при експериментальній величині 1.42 г/см^3)

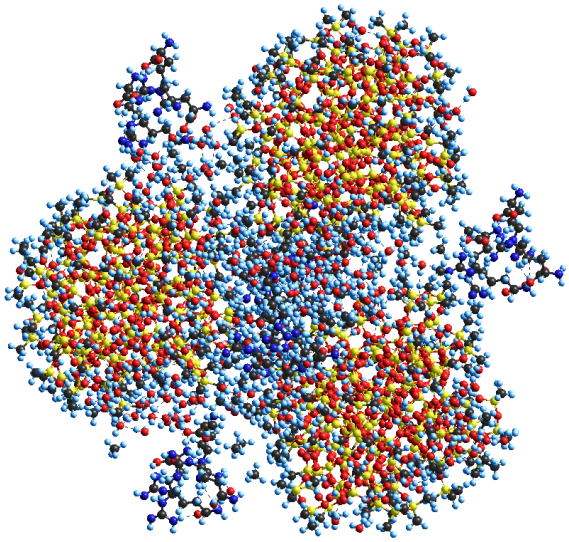
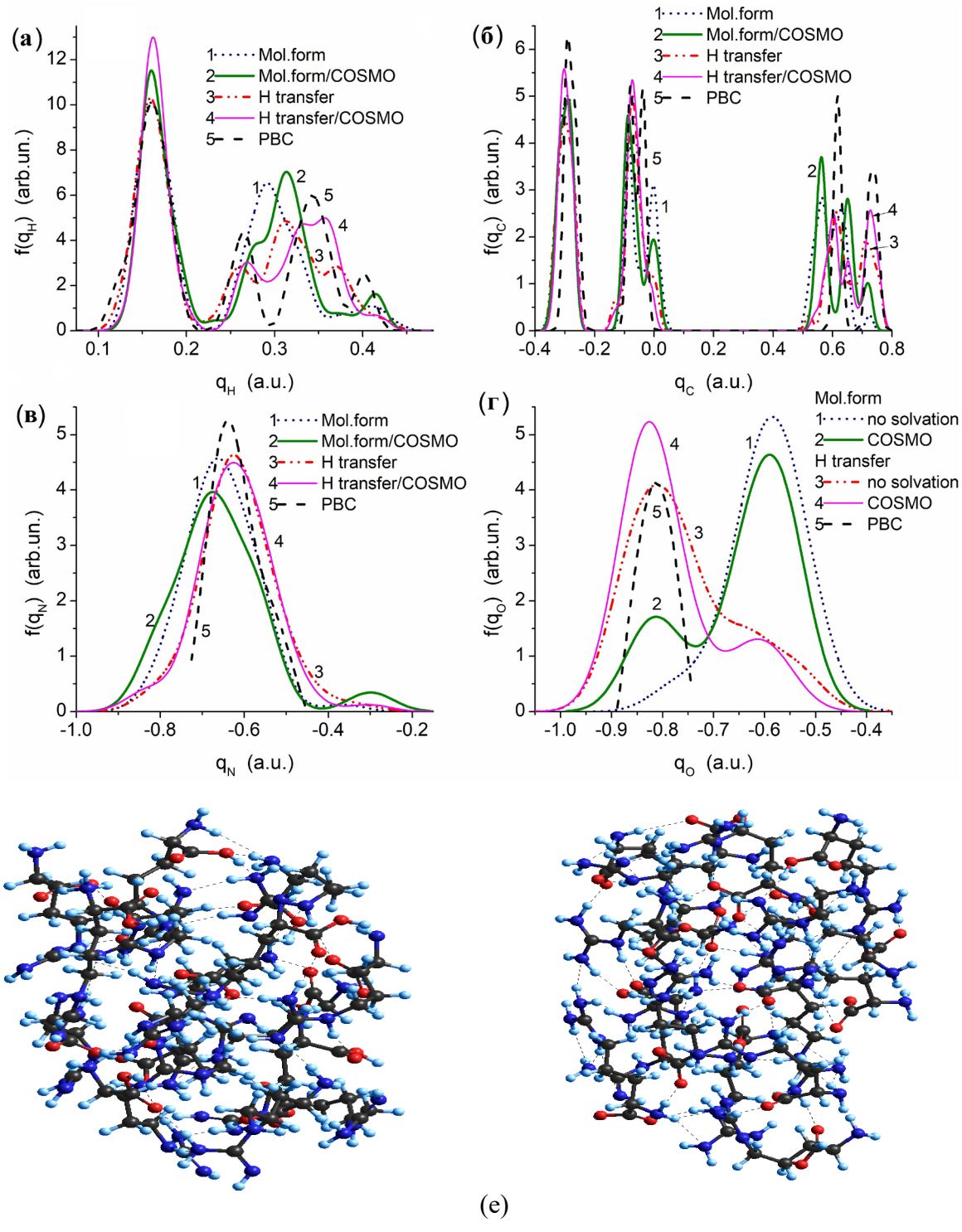


Рис. 18. Моделювання трьох частинок АМ-1, зв'язаних з аргініном при спільній адсорбції води та метану (PM7, 4763 атомів)

Вигляд кластеру, що складається з трьох частинок метилкремнезему АМ-1 з іммобілізованим аргініном та адсорбованими водою і метаном представлені на рис. 18. Розподіл зарядів в кластерах, що містять аргінін з урахуванням сольватації та можливості переносу протону від COOH до NH групи наведено на рис. 19.



(д) (е)

Рис. 19. Функція розподілу зарядів для кластера, що складається з 16 молекул аргініну (газова фаза, крива 1 та 3 з урахуванням сольватації (вода з COSMO, криві з переносом протону (3, 4), для кристалічного аргініну з PBC (а-г); та кластери з 16 молекулами аргініну (PM7/COSMO) (д) без та з перенесеним протоном (е) (PM7 iCOSMO/PM7)

Спільна адсорбція метану та води на силікагелі Si-100.

Для порівняння було досліджено спільну адсорбцію метану та води на поверхні повністю гідрофільного мезопористого кремнезему – силікагелю марки Si-100 (Merk). Його поверхня сформована сферичними глобулами кремнезему, а середній радіус пор

складає 100 нм. Вивчалась адсорбція метану в ізобаричних умовах на поверхні кремнезему при різному рівні гідратованості в діапазоні h = 0.01-0.45 г/г. Спектри ^{1}H ЯМР води та метану зняті при різних температурах наведено на рис. 20. У випадку, коли h = 0.01 г/г (рис. 20, а) вода та метан спостерігаються в спектрах у вигляді сигналів з хімічними зсувами δ_H = 1 та 0 м.ч., відповідно. Це свідчить про те, що значна частина адсорбованої води знаходиться в слабоасоційованому стані (WAW) у вигляді двовимірної плівки на поверхні кремнезему, в якій молекули води не утворюють водневих зв'язків між собою, ймовірно завдяки значній відстані. Проте, частина адсорбованої води може утворювати сильноасоційовані кластери (SAW) із зсувом протонів δ_H = 3.5 м.ч., про що свідчить наявність широкого сигналу, який можна спостерігати при T > 263 K (рис. 20, а).Зі зниженням температури інтенсивність сигналів метану та WAW збільшується, тобто відбувається адсорбція на поверхні силікагелю додаткових порцій метану та перехід наявної сильноасоційованої води в слабоасоційований стан. Для визначення кількості адсорбованого метану на рис. 20, а наведено також спектр води, адсорбованої на силікагелі в кількості 0.1 г/г (верхній спектр), коли вся адсорбована вода знаходиться у вигляді кластерів сильноасоційованої з хімічним зсувом δ_H = 4 м.ч.

Зі збільшенням кількості адсорбованої води сигнал WAW зникає і вся вода переходить в стан тривимірних кластерів SAW (рис. 20, б-г). Зі зниженням температури частина адсорбованої води замерзає і перестає реєструватись в спектрах. Температурні залежності концентрації незамерзаючої води наведено на рис. 21, а. За співвідношенням інтенсивностей сигналів води та метану для кожної з вивчених систем можна розрахувати залежності кількостей адсорбованого метану від температури (рис. 21, б)

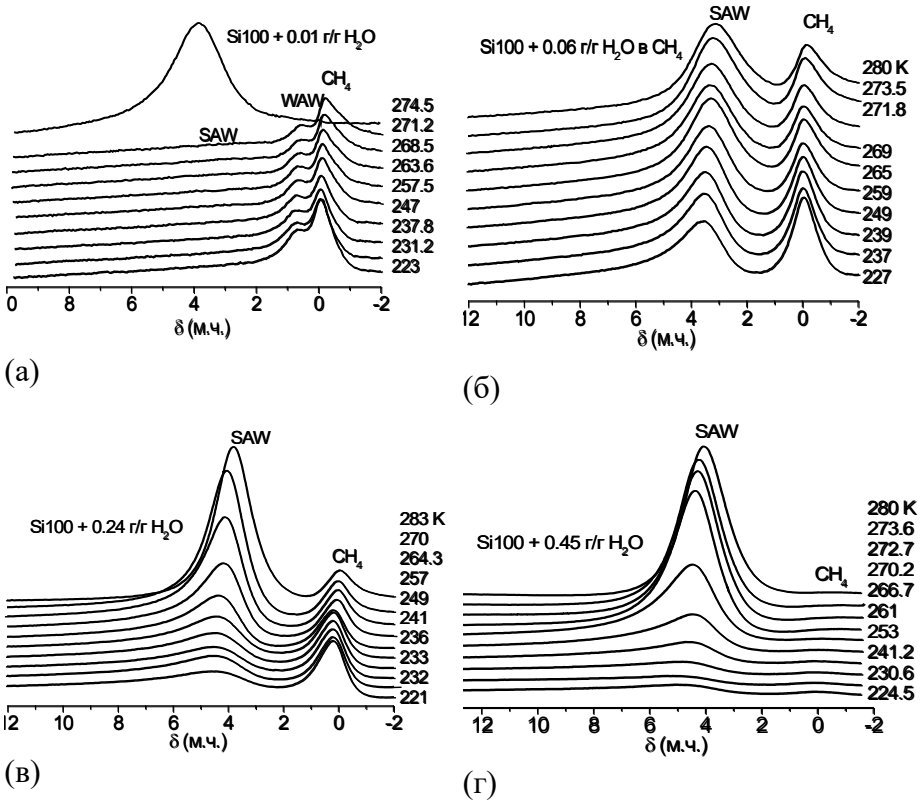


Рис. 20. Зняті при різних температурах спектри ^{1}H ЯМР води та метану адсорбованих на силікагелі Si-100 при різних рівнях гідратованості

Незалежно від концентрації адсорбованої води спостерігається зростання кількості адсорбованого метану зі зниженням температури (рис. 21, б). Звідси випливає, що

формування гідратів метану несуттєве або має місце лише в обмеженому температурному інтервалі і лише при певних кількостях адсорбованої води. Загалом спостерігається суттєва залежність адсорбції метану від кількості передадсорбованої води. Максимальна кількість метану адсорбується при h = 0.24 г/г. Кластери води в порах Si-100 мають радіуси в діапазоні 0.5-70 нм (рис. 21, г). Ймовірно значна частина метану адсорбується в зазорах між поверхнею та кластерами адсорбованої води (див. схему на рис. 14). Проте, коли кластери води займають значну частину порового простору, адсорбція метану стає неефективною завдяки зменшенню вільної від води поверхні кремнезему та слабкій доступності щілиноподібних зазорів між кластерами води та поверхнею.

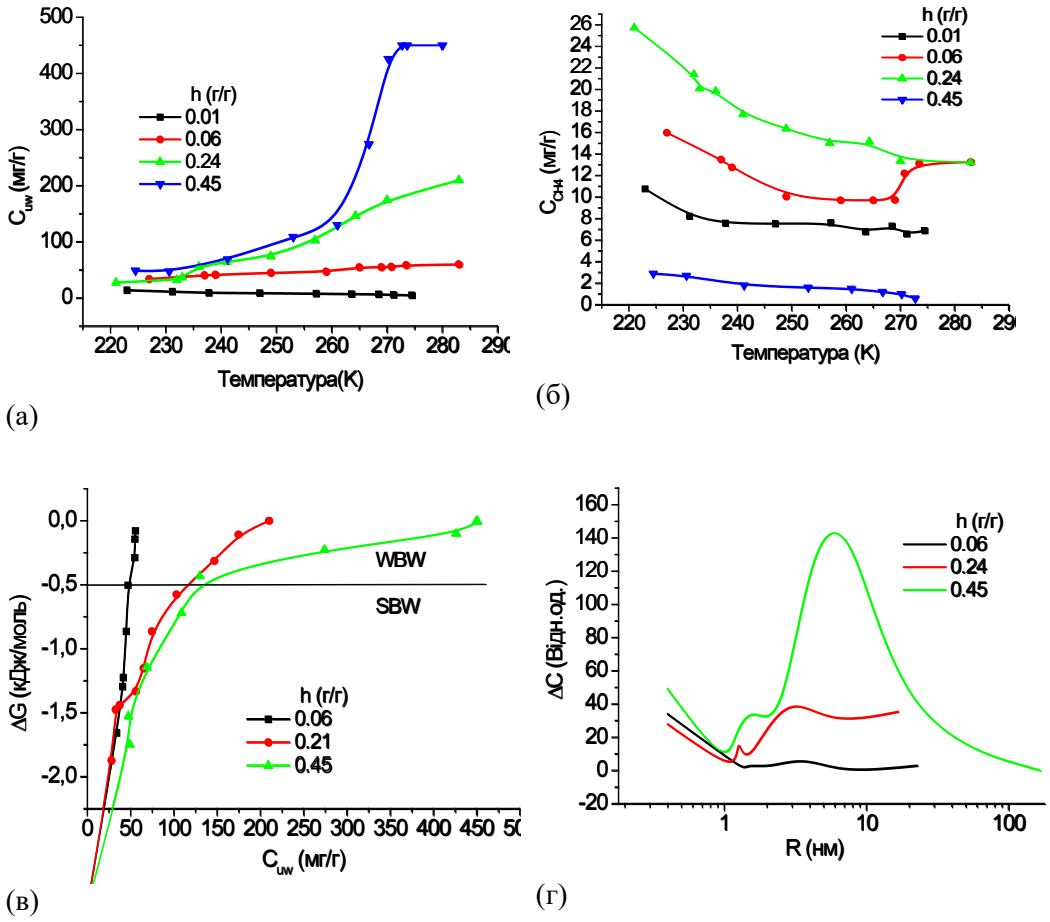


Рис. 21. Температурні залежності концентрації незамерзаючої води (а) та адсорбованого метану (б); зміни величини міжфазної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (в) та розподіли за радіусами кластерів адсорбованої води при спільній адсорбції метану і води в порах силікагелю Si-100 (г)

На основі залежностей зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води були розраховані її характеристики шарів з'язаної з сигікагелем Si-100 з різною гідратованістю (табл. 3).

Порівняння енергій зв'язування води з гідрофобною поверхнею (АМ-1), частково гідрофобною поверхнею (композит АМ-1/аргінін) та повністю гідрофільною поверхнею (силікагель Si-100) свідчить, що в газоподібному метановому середовищі одержуємо досить близькі величини міжфазної енергії. Тобто енергія взаємодії води з поверхнею визначається перш за все розмірами кластерів адсорбованої води і співвідношенням між їх

поверхнею та об'ємом і вже в другу чергу від здатності водних кластерів утворювати з поверхнею водневі зв'язки.

Таблиця 3. Характеристики незамерзаючої води, зв'язаної з силікагелем Si-100 при різній гідратованості

h г/г	C_{uw}^{s} мг/г	C_{uw}^{w} мг/г	$-\Delta G_s$ кДж/моль	γ_S Дж/г	$<T_m>$ К
0.06	50	10	2.60	5.33	227.6
0.24	110	130	2.63	9.93	246.7
0.45	140	310	2.63	15.07	256.4

Продовження таблиці 3

$S_{nano,uw}$ м^2/г	$S_{meso,uw}$ м^2/г	$S_{macro,uw}$ м^2/г	$V_{nano,uw}$ см^3/г	$V_{meso,uw}$ см^3/г	$V_{macro,uw}$ см^3/г
15.4	3.0	0.02	0.007	0.049	0.004
18.2	13.0	0.09	0.009	0.168	0.063
32.8	40.1	0.47	0.016	0.417	0.027

Висновки

Встановлено, що в залежності від пробопідготовки і гідратованості поверхні величина адсорбції метану в міжчастинкових зазорах метилкремнезему (в ізобаричних умовах при надмірному тиску 0.1 бар) може істотно перевищувати кількість метану в твердих гідратах і складати від одиниць до 80 мг/г.

Підвищена адсорбція метану на деяких зразках визначається великою кількістю сильноз'вязаної води (льоду), локалізованої в міжчастинкових зазорах агрегатів, що фактично приводить до ефективної трансформації мезопор (1-25 нм) в нанопори при $R < 1$ нм. В останніх адсорбція метану може бути значно вищою, ніж в мезопорах, ймовірно за рахунок формування конденсованого метану в клиноподібних зазорах між кластерами води і поверхнею.

Висловлено припущення про можливість адсорбції метану не тільки за механізмом фізичної адсорбції, а й шляхом формування квазі-твердих гідратів метану (які не реєструються в спектрах рідинного ЯМР), про що свідчать ділянки збільшення спостережуваної величини інтенсивності сигналу адсорбованого метану з ростом температури.

Встановлено, що на поверхні композитної системи, яка складається з метильованого кремнезему АМ-1 імпрегнованого аргініном кількість адсорбованого в ізобаричних умовах метану зростає в десятки разів (від 0.5 до 80 мг/г) при наявності на поверхні передадсорбованої води.

Ймовірними механізмами адсорбції метану є фізична адсорбція на поверхні, конденсація в щілиноподібних зазорах між нанорозмірними (1-10 нм) кластерами води та поверхнею і формування твердих (клатратних) його гідратів. В залежності від гідрофобних властивостей мезопористого матеріалу можуть реалізовуватись різні механізми взаємодії метану з гідратованою поверхнею. Зокрема, клатратоутворення практично зникає у випадку використання повністю гідрофільного мезопористого матеріалу – силікагелю Si-100.

Адсорбована на поверхні вода існує у вигляді кластерів в широкому інтервалі гідратованості. Вона є сильноасоційованою і має хімічні зсуви в діапазоні δ_H = 4-6 м.ч. Гідратні структури метан-вода досить стабільні і можуть існувати навіть в середовищі хлороформу. При цьому частина води переходить в слабоасоційований стан і спостерігається при δ_H = 1.5-2 м.ч.

Міжфазна енергія води збільшується із ростом гідратованості за рахунок формування додаткової кількості нанорозмірних кластерів води і зменшується при переважному утворенні кластерів, розмір яких перевищує 20 нм.

Публікація містить результати досліджень, виконаних при грантовій підтримці Національного фонду досліджень України (програма «Підтримки провідних і молодих учених», грант № 2020.02/0057) та комплексної програми фундаментальних досліджень "Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я та сільського господарства».

Література

1. *Kvenvolden K.A.* A primer on the geological occurrence of gas hydrate. In: Gas hydrates: Relevance to world margin stability and climate change // edited by J.P. Henriet, J. Mienert − Geological Society London Special Publication, 1998. – V.137. – P. 9–30.
2. *Uchida T., Tsuji T.* Petrophysical properties of natural gas hydrate-bearing sands and their sedimentalogy in the Nankai Trough // Resource Geology. − 2004. − V.54, N 1. – P. 79–87.
3. *Sloan E.D.* Clathrate Hydrates of Natural Gases. New York: Marcel Dekker Inc. – 1998. –705 p.
4. *Waseda A., Uchida T.* Origin of methane in natural gas hydrates from the Mackenzie Delta and Nankai Trough. Proceedings of the 4th Int. Conf. on Gas Hydrates, Yokohama, 2002. May 19–23. P. 169–174.
5. *Mao W.L., Mao H.K., Goncharov A.F., Struzhkin V.V., Gou Q.Z., Hu J.Z., Shu J.F., Hemley R.J., Somayazulu M., Zhao Y.S.* Hydrogen clusters in clathrate hydryatecience. // Science. – 2002. – V.297 – P. 2247–2249. DOI: 10.1126/science.1075394
6. *Chou I.-M., Sharma A., Burruss R.C., Shu J., Mao H.K., Hemley R.J., Goncharov A.F., Stern L.A., Kirby S.H.* Transformations in methane hydrates Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2000. – V.97. – P. 13484–13487
7. *Somayazulu M., Shu J.F., Zha C.S., Goncharov A.F., Tschauner O., Mao H.K., Hemley R.J.* In situ high-pressure x-ray diffraction study of H_2O ice VII. // J. of Chemical Physics. – 2008. – V.128. – P. 064510
8. *Schicks J.M., Luzi-Helbing M.* Kinetic and thermodynamic aspects of clathrate hydrate nucleation and growth. // J. Chem. Eng. Data. 2015. – V.60. – P. 269–277
9. *Rodger P.M.* Stability of gas hydrates. // J PhysChem. – 1990 – V. 94 – P. 6080–6089.
10. *Kvamme B.* A new theorie for kinetics of hydrate formation. In: Proceedings of the 2nd international conference on natural gas hydrates, June 2–6, Toulouse, 1996. – P. 139–146.
11. *Ludwig R.* The importance of tetrahedrally coordinated molecules for the explanation of liquid water properties. // Chem.Phys.Chem. – 2007. – V.8. – P. 938–943
12. *Walsh M.R., Koh C.A., Sloan E.D., Sum A.K., Wu D.T.* Microsecond simulations of spontaneous methane hydrate nucleation and growth. // Science 2009. – V.326. – P. 1095–1098
13. *Vatamanu J, Kusalik P.G.* Unusual crystalline and polycrystalline structures in methane hydrates. // J Am ChemSoc. – 2006. – V.128. – P.15588–15589

14. *Schicks J.M., Luzi-Helbing M.* Kinetic and thermodynamic aspects of clathrate hydrate nucleation and growth. // J Chem.Eng. – 2015. – V.60. – P.269–277.
15. *Rodger P.M.* Stability of gas hydrates. // J PhysChem. – 1990. – V.94. P. 6080–6089
16. *Koh C.A.* Towards a fundamental understanding of naturalgashydrates. // Chemical Society Reviews. – 2002. – V. 31, N 3. – P. 157–167,
17. *Stoll R.D. and Bryan G.M.,* Physical properties of sediments containing gas hydrates. // Journal of Geophysical Research. – 1979. – V.84, N B4. – P. 1629–1634.
18. *Holland M., Schultheiss P., Roberts J., Druce M.* "Observed gas hydrate morphologies in marine sediments" in Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH '08), Vancouver, Canada, July 2008.
19. *Uchida, T., Lu H., Tomaru H,* Subsurface occurrence of natural gas hydrate in the Nankai Trough Area: Implication for gas hydrate concentration. // Resource Geology. 2004 – V. 54, N1. – P 35–44.
20. *Uchida T., Takeya S., Chuvilin E.M., Ohmura R.* Decomposition of Methane Hydrates in Sand, Sandstone, Clays and Glass Beads (CH_4 Hydrate Decomposition in Sediments). // Journal of Geophysical Research – SolidEarth (Chemistry and Physics of Minerals and Rocks/Volcanology). – 2004. – V. 109, B5. – B05206.
https://doi.org/10.1029/2003JB002771
21. *Veluswamy H.P., Hong Q.W., Linga P.* Morphology study of methane hydrate formation and dissociation in the presence of amino acid. // Cryst. Growth Des. – 2016. – V. 16. – P. 5932–5945.
https://doi: 10.1021/acs.cgd.6b00997
22. *Bavoh C.B., Nashed O., Khan M.S., Partoon B. Azmi B.L., Sharif M.* The impact of amino acids on methane hydrate phase boundary and formation kinetics. // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2018. – V.117. – P. 48–53.
23. *Qazi Nasir, Humbul Suleman, Yasir A. Elsheikh* A review on the role and impact of various additives as promoters/ inhibitors for gas hydrate formation. // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2020. – V.76. – P. 103211. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103211
24. *Junjie Zheng, Niranjan Kumar Loganathan, Jianzhong Zhao, Praveen Linga* Clathrate hydrate formation of CO_2/CH_4 mixture at room temperature: Application to direct transport of CO_2-containing natural gas. // Applied Energy. – 2019. – V. 249. – P. 190–203.
25. *Cornelius B. Bavoh, Bhajan Lal, Harrison Osei, Khalik M. Sabil, Hilmi Mukhtar* A review on the role of amino acids in gas hydrate inhibition, CO_2 capture and sequestration, and natural gas storage. // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2019. – V.64. – P. 52–71.
26. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V.* Interfacial behavior of methane and organic solvents with low freezing points upon interaction with hydrophilic and hydrophobic nanosilicas// Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2018. – Т. 9, № 2. – С. 107–123.
27. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V., Pakhlov E.M.* Behavior of water and methane bound to hydrophilic and hydrophobic nanosilicas and their mixture //Chemical Physics Letters. – 2017. – V. 690. – P. 25-30.

28. *Петин А.Ю., Гунько В.М., Скубишевска-Зиемба Я., Лебода Р., Туров В.В.* Совместная адсорбция метана и неполярных углеводородов мезопористым силикагелем в присутствии воды. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2010. – Т.1, № 2. – С. 138–147.
29. *Туров В.В., Гунько В.М.* Кластеризованная вода и пути ее использования. – Киев, Наукова думка, 2011. – 316 с.
30. *Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П.* Вода на межфазной границе. – Киев: Наукова думка. 2009. – 694 с
31. *Gun'ko V.M., Turov V.V.* Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena // Boca Raton: CRC Press, 2013. – 1040 p.
32. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M.et al.* Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces // Adv. Colloid Interface Sci. – 2005 – V. 118. – P. 125–172.
33. *Дероум Э.* Современные методы ЯМР для химических исследований. Москва. – Мир. 1992. – 398 с.
34. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity. London. – Academic Press. 1982. – 303 p.
35. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.M., Krupska T.V., Borysenko M.V., Kartel M.T., Charmas B.* Water interactions with hydrophobic versus hydrophilic nanosilica // Langmuir. – 2018. – V. 34, No 40. – P. 12145–12153 https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03110.
36. *Пат. UA 138023 U* Спосіб переведення в водне середовище суміші гідрофільного та гідрофобного кремнеземів шляхом використання високих механічних навантажень / Крупська Т.В., Туров В.В., Гунько В.М., Картель М.Т. − Опубл. 2019.
37. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. – Москва: Наука,1978. – 495 с.
38. *Aksnes D.W., Forl K., Kimtys L.,* Pore size distribution in mesoporous materials as studied by ^{1}H NMR // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – V. 3. – P. 3203–3207.
39. *Petrov O. V., Furó I.,* NMR cryoporometry: principles, applications and potential // Progr. NMR Spectroscopy. – 2009. – V. 54. – P. 97–122.
40. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa, J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A.Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gompert, R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09, revisionD.01; Gaussian, Inc., Wallingford CT, – 2013.
41. *Barca G., Bertoni C., Carrington L., Datta D., DeSilva N., Deustua J.E., Fedorov D.G., Gour J.R., Gunina A.O., Guidez E., Harville T., Irle S., Ivanic J., Kowalski K., Leang S.S.,*

Li H., Li W., Lutz J.J., Magoulas I., Mato J. Mironov V., Nakata H., Pham B.Q., Piecuch P., Poole D., Pruitt S.R., Rendell A.P., Roskop L.B., Ruedenberg K., Sattasathuchana T., Schmidt M.W., Shen J., Slipchenko L., Sosonkina M., Sundriyal V., Tiwari A., GalvezVallejo J.L., Westheimer B., Włoch M., Xu P., Zahariev F., Gordon M.S. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. // J. Chem. Phys. – 2020. – 152. – P.154102. https://doi.org/10.1063/5.0005188.

42. *Stewart J.J.P.* Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. // J. Mol. Mod. – 2013. – V.19, 1-32. https://doi.org/10.1007/s00894-012-1667-x
43. *Stewart J.J.P.* MOPAC 2016, Stewart Computational Chemistry. web: http://Open MOPAC.net. 13/01/2021.
44. *Dennington R., Keith T., Millam J. GaussView*, Version 5.0.9, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
45. *Pettersen E.F.; Goddard T.D.; Huang C.C.; Couch G.S.; Greenblatt D.M.; Meng E.C.; Ferrin T.E.* UCSF Chimera a visualization system for exploratory research and analysis. // J. Comput. Chem. – 2004. – *25*. – P. 1605–1612.
46. *Holland M., Schultheiss P., Roberts J., Druce M.,* Observed gas hydrate morphologies in marine sediments. //Proc. 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH ’08). – Vancouver, Canada – 2008.
47. *Stoll R.D., Bryan G.M.* Physical properties of sediments containing gas hydrates. //J. Geophys. Res. – 1979. – 84. – P.1629–1634.
48. *Vlasova N.N., Golovkova L.P.* The adsorption of amino acids on the surface of highly dispersed silica. // Colloid Journal. – 2004. – T.66, № 6. – C. 657–662.
49. *Popl J.A., Schneider W.G., Bernstein H.J.* High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance. // New York-Toronto-London: McGraw-Hill Book Company, JNC. 1959)

References

1. Kvenvolden K.A. *A primer on the geological occurrence of gas hydrate.* (Geological Society London Special Publication 137, 1998).
2. Uchida T., Tsuji T. Petrophysical properties of natural gas hydrate-bearing sands and their sedimentalogy in the Nankai Trough. *Resource Geology*, 2004. **54**, 79.
3. Sloan E.D. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. (New York: Marcel Dekker Inc., 1998).
4. Waseda A., Uchida T Origin of methane in natural gas hydrates from the Mackenzie Delta and Nankai. Trough. Proceedings of the 4th Int. Conf. on Gas Hydrates, Yokohama, May 19–23. 2002. P.169.
5. Mao W.L., Mao H.K., Goncharov A.F., Struzhkin V.V., Gou Q.Z., Hu J.Z., Shu J.F., Hemley R.J., Somayazulu M., Zhao Y.S. Hydrogen clusters in clathrate hydryatecience. *Science.* 2002. **297**: 2247.
6. Chou I.-M., Sharma A., Burruss R.C., Shu J., Mao H.K., Hemley R.J., Goncharov A.F., Stern L.A., Kirby S.H. Transformations in methane hydrates *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2000. **97**: 13484.
7. Somayazulu M., Shu J.F., Zha C.S., Goncharov A.F., Tschauner O., Mao H.K., Hemley R.J. In situ high-pressure x-ray diffraction study of H_2O ice VII. *Journal of Chemical Physics* 2008, **128**: 064510

8. Schicks J.M., Luzi-Helbing M. Kinetic and thermodynamic aspects of clathrate hydrate nucleation and growth. *J. Chem. Eng. Data*. 2015. **60**: 269.
9. Rodger P.M. Stability of gas hydrates. *J PhysChem* 1990. **94**: 6080.
10. Kvamme B. A new theorie for kinetics of hydrate formation. In: Proceedings of the 2nd international conference on natural gas hydrates, 1996. June 2–6, Toulouse, pp 139–146.
11. Ludwig R. The importance of tetrahedrally coordinated molecules for the explanation of liquid water properties. *Chem.Phys.Chem.* 2007. **8**: 938.
12. Walsh M.R., Koh C.A., Sloan E.D., Sum A.K., Wu D.T. Microsecond simulations of spontaneous methane hydrate nucleation and growth. Science 2009. **326**:1095.
13. Vatamanu J., Kusalik P.G. Unusual crystalline and polycrystalline structures in methane hydrates. *J Am ChemSoc.* 2006. **128**:15588.
14. Schicks J.M., Luzi-Helbing M. Kinetic and thermodynamic aspects of clathrate hydrate nucleation and growth. *J. Chem. Eng Data.* 2015. **60**: 269.
15. Rodger P.M. Stability of gas hydrates. *J PhysChem*. 1990. **94**: 6080.
16. Koh C.A. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates. *Chemical Society Reviews*. 2002. **31**(3): 157.
17. Stoll R. D., Bryan G. M. Physical properties of sediments containing gas hydrates. *Journal of Geophysical Research.* 1979. **84(**B4): 1629.
18. Holland M., Schultheiss P., Roberts J., Druce M. "Observed gas hydrate morphologies in marine sediments" in Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH'08), Vancouver, Canada, July 2008.
19. Uchida, T., Lu H., Tomaru H.. Subsurface occurrence of naturalgas hydrate in the Nankai Trough Area: Implication for gas hydrate concentration. *Resource Geology*, 2004. **54(**1): 35.
20. Uchida, T., Takeya S., Chuvilin E.M., Ohmura R. Decomposition of Methane Hydrates in Sand, Sandstone, Clays and Glass Beads. *Journal of Geophysical Research.* 2004. **109**(B5): B05206.
21. Veluswamy H.P., Hong Q.W., Linga P. Morphology study of methane hydrate formation and dissociation in the presence of amino acid. *Cryst. Growth Des.* 2016. **16**: 5932. doi: 10.1021/acs.cgd.6b00997
22. Bavoh C.B., Nashed O., Khan M.S., Partoon B., Azmi B.L., Sharif M. The impact of amino acids on methane hydrate phase boundary and formation kinetics. *The Journal of Chemical Thermodynamics.* 2018. **117**: 48.
23. Qazi Nasir, Humbul Suleman, Yasir A. Elsheikh A review on the role and impact of various additives as promoters/ inhibitors for gas hydrate formation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2020. **76**: 103211. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103211
24. Junjie Zheng, Niranjan Kumar Loganathan, Jianzhong Zhao, Praveen Linga Clathrate hydrate formation of CO_2/CH_4 mixture at room temperature: Application to direct transport of CO_2-containing natural gas. *Applied Energy.* 2019. **249**: 190.
25. Cornelius B. Bavoh, Bhajan Lal, Harrison Osei, Khalik M. Sabil, Hilmi Mukhtar A review on the role of amino acids in gas hydrate inhibition, CO_2 capture and sequestration, and natural gas storage. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2019. **64**: 52.

26. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V. Interfacial behavior of methane and organic solvents with low freezing points upon interaction with hydrophilic and hydrophobic nanosilicas. *Chemistry, physics technology surface.* 2018. **9**. (2): 107.
27. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V., Pakhlov E.M. Behavior of water and methane bound to hydrophilic and hydrophobic nanosilicas and their mixture. *Chemical Physics Letters*. 2017. **690:** 25.
28. Petin A.Yu., Gunko V.M., Skubishevska-Ziemba Ya., Leboda R., Turov V.V. Co-adsorption of methane and non-polar hydrocarbons by mesoporous silica gel in the presence of water. *Chemistry, physics and surface technology*. 2010. **1(**2): 138.
29. Turov V.V., Gun'ko V.M. *Clustered water and ways of its application.* (Kiev: Naukova dumka, 2011). [in Russian].
30. Gun'ko V.M., Turov V.V., Gorbik P.P. *Water at interface*. (Kiev: Naukova dumka. 2009). [in Russian].
31. Gun'ko V.M., Turov V.V. *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena.* (Boca Raton: CRC Press, 2013).
32. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M., Zarko V.I., Leboda R., Goncharuk E.V., Novza A.A., Turov A.V., Chuiko A.A. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2005. **118:** 125.
33. Deroum E. *Modern NMR methods for chemical research.* (Moscow: Mir, 1992). [in Russian].
34. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. (London: Academic Press, 1982).
35. Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.M., Krupska T.V., Borysenko M.V., Kartel M.T., Charmas B. Water interactions with hydrophobic versus hydrophilic nanosilica. *Langmuir*. 2018. **34**(40): 12145. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03110.
36. Patent UA 138023. Krupska T.V., Turov V.V., Gun'ko V.M., Kartel M.T. Method of transferring a mixture of hydrophilic and hydrophobic silica into an aqueous medium by using high mechanical loads. 2019. [in Ukrainian].
37. Thermodynamic properties of individual substances. (Moscow: Nauka, 1978). [in Russian].
38. Aksnes D.W., Forl K., Kimtys L., Pore size distribution in mesoporous materials as studied by ^{1}H NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2001. **3**: 3203.
39. Petrov O.V., Furó I., NMR cryoporometry: principles, applications and potential. *Progr. NMR Spectroscopy*. 2009. **54**: 97.
40. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta Jr., J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg

J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

41. Barca G., Bertoni C., Carrington L., Datta D., DeSilva N., Deustua J.E., Fedorov D.G., Gour J.R., Gunina A.O., Guidez E., Harville T., Irle S., Ivanic J., Kowalski K., Leang S.S., Li H., Li W., Lutz J.J., Magoulas I., Mato J. Mironov V., Nakata H., Pham B.Q., Piecuch P., Poole D., Pruitt S.R., Rendell A.P., Roskop L.B., Ruedenberg K., Sattasathuchana T., Schmidt M.W., Shen J., Slipchenko L., Sosonkina M., Sundriyal V., Tiwari A., GalvezVallejo J.L., Westheimer B., Włoch M., Xu P., Zahariev F., Gordon M.S. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. *J. Chem. Phys.* 2020. **152**: 154102. https://doi.org/10.1063/5.0005188.

42. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *J. Mol. Mod*. 2013 **19**: 1, https://doi.org/10.1007/s00894-012-1667-x

43. Stewart J.J.P. *MOPAC 2016*, *Stewart Computational Chemistry.* web: HTTP://OpenMOPAC.net. 13/01/2021.

44. Dennington R., Keith T., Millam J. *Gauss View*, Version 5.0.9, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.

45. Pettersen E.F.; Goddard T.D.; Huang C.C.; Couch G.S.; Greenblatt D.M.; Meng E.C.; Ferrin T.E. UCSF Chimera a visualization system for exploratory research and analysis, *J. Comput. Chem.* 2004. **25:** 1605.

46. Holland M., Schultheiss P., Roberts J., Druce M., Observed gas hydrate morphologies in marine sediments, Proc. 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH ’08), Vancouver, Canada, July 2008.

47. Stoll R.D., Bryan G.M., Physical properties of sedimentscontaining gas hydrates, *J. Geophys. Res.* 1979. **84**: 1629.

48. Vlasova N.N., Golovkova L.P. The adsorption of amino acids on the surface of highly dispersed silica. *Colloid Journal.* 2004. **66**(6): 657.

49. Popl J.A., Schneider W.G., Bernstein H.J. *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance.* (New York-Toronto-London: McGraw-Hill Book Company, JNC. 1959.).

METHANE ADSORPTION ONTO SILICAS WITH VARIOUS DEGREE OF HYDROPHOBICITY

Turov V.V., Gun'ko V.M., Krupska T.V.

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine,
E-mail: krupska@ukr.net

The methane adsorption onto a hydrated surface of hydrophobic silica AM1 alone and impregnated by arginine, and silica gel Si-100 has been studied using low-temperature ^1H NMR spectroscopy. It has been shown that the methane adsorption onto the AM1 surface depends on the degree of hydration and pretreatment type. The maximum adsorption (up to 80 mg/g) is observed for a sample hydrated after complete drying. It has been established that the adsorption is determined by a number of clusters of bound water of small radii. Based on a shape of the temperature dependence of the adsorption, it has been assumed that not only physical adsorption occurs, but also the quasi-solid methane hydrates are formed. It has been established that the amount of methane adsorbed onto a surface of a composite system AM1/arginine under isobaric conditions increases by tens of times (from 0.5 to 80 mg/g) in the presence of pre-adsorbed water pre-adsorbed at the surface. Probable mechanisms of the methane adsorption are physical adsorption on a surface, condensation in narrow voids between silica nanoparticles and nano-scaled (1-10 nm) water clusters, and the formation of solid (clathrate) methane hydrates. Water, adsorbed at a surface in a wide range of hydration, forms various clusters. This water is mainly strongly associated and characterized by chemical shifts in the range d_H = 4-6 ppm. The hydrate structures with methane/water are quite stable and can exist even in the chloroform medium. However, in this case, a part of water transforms into a weakly associated state and it is observed at d_H = 1.5-2 ppm.

***Keywords**: hydrophobic nanosilica, ^1H NMR spectroscopy, methane adsorption, confined space effects*