

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.02.083>

УДК 622.691.4.052:548.562

В.В. Туров

В.М. Гунько

Т.В. Крупська

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ

E-mail: krupska@ukr.net

Адсорбція метану на гідрофобній поверхні метилкремнезему в ізобаричних умовах

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.В. Туровим

Методом низькотемпературної ^1H ЯМР спектроскопії вивчено адсорбцію метану на гідратованій поверхні гідрофобного кремнезему АМ-1. Показано, що величина адсорбції залежить від гідратованості поверхні та попередньої підготовки зразка. Максимальна адсорбція (до 80 мг/г) спостерігається для зразка, гідратованого після повного висушування, що містить 200 мг/г адсорбованої води. Встановлено, що адсорбція визначається кількістю кластерів міжфазної води радіусом < 2 нм. На підставі аналізу температурної залежності адсорбції висловлено припущення про наявність не тільки фізичної адсорбції, але і формування твердих гідратів метану. Можливість адсорбції метану одночасно за кількома механізмами забезпечує велику адсорбційну ємність порівняно з гідратами метану.

Ключові слова: метан, адсорбція, гідратованість, гідрофобний кремнезем, гідрати метану.

Як показують дослідження останніх років, значна частина природного метану знаходиться у вигляді гідратів, що містяться в придонних покладах або в зонах вічної мерзлоти [1–3]. При цьому клатратні сполуки метану є твердими речовинами (сполуками включення), де його молекула оточена кристалічною ґраткою льоду. Їх формування відбувається повільно, за умов високому тиску, що досягає сотень атмосфер. Ефект формування гідратів метану можна використовувати під час розробки адсорбційних поглиначів метану, що працюють за відносно низьких значень тиску, у тому числі й тих, що застосовуються для видалення шахтного або біогенного метану у тваринницьких комплексах. Можна сподіватися, що створення відповідних умов на межі розділу фаз високодисперсних мінеральних адсорбентів з водою дасть можливість істотно знизити тиск утворення гідратів метану або навіть сприятиме їх формуванню за атмосферного тиску.

Цитування: Туров В.В., Гунько В.М., Крупська Т.В. Адсорбція метану на гідрофобній поверхні метилкремнезему в ізобаричних умовах. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2023. № 2. С. 83–92.

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.02.083>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2023. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Раніше було показано [4], що в порах або міжчастинкових зазорах адсорбентів адсорбція метану збільшується зі зростанням концентрації води (h), яка може виступати як коадсорбат (концентрація води повинна бути значно меншою за сумарний об'єм пор). Тобто метан адсорбується не лише на поверхні адсорбенту, а й у нанорозмірних зазорах між сферичними кластерами адсорбованої води та поверхнею (капілярна конденсація в клиноподібних нанопорах). В адсорбційному шарі обидва адсорбати (вода і метан) знаходяться в квазірідкому стані [5] і можуть спостерігатися в спектрах ^1H ЯМР статичних зразків у вигляді сигналів, що різняться за величиною хімічного зсуву. Якщо проводити вимірювання в ізобаричних умовах, коли ампула ЯМР, заповнена адсорбентом, приєднана до резервуару метану, можна реєструвати температурні залежності кількості адсорбованого метану. При цьому, однак, слід зауважити, що в спектрах рідинного ЯМР наявна лише квазірідка форма адсорбованого метану. Якщо ж метан входить у тверду кристалічну ґратку льоду, його сигнал, як і сигнал льоду, не повинен спостерігатися в спектрах внаслідок великої різниці в ширині сигналів рідин і твердих тіл [6]. Оскільки фізична адсорбція зростає зі зниженням температури [5], а утворення твердих гідратів метану має супроводжуватися зменшенням інтенсивності сигналу квазірідкого метану, то за різницею в ході температурних залежностей інтенсивності сигналу метану в спектрах ^1H ЯМР можна визначити, який механізм адсорбції переважає, і оцінити кількість метану, що перейшов у твердий стан [7, 8].

Метою дослідження було вивчення адсорбції метану в ізобаричних умовах на гідратованій поверхні гідрофобного кремнезему та за надлишкового тиску, який не перевищував 0,1 бар.

Експериментальна частина. Матеріали. У дослідженні використовували метилкремнезем АМ-1-300 (Калуш, Україна), одержаний у результаті модифікування вихідного кремнезему диметилдихлорсиланом з утворенням диметилсилільних груп, зшитих попарно силосановими містками. Питома поверхня за БЕТ ($S_{\text{БЕТ}}$) обраного зразка АМ-1-300 за даними низькотемпературної адсорбції азоту становила $178 \text{ м}^2/\text{г}$, а сумарний об'єм пор (V_p) — $0,8 \text{ см}^3/\text{г}$. Хоча гідрофобні порошки не змочуються водою, але відповідно до методики, описаної в [9, 10], під впливом механічного навантаження (перетирання в порцеляновій ступці) значна частина повітря в міжчастинковому просторі може бути заміщена водою. Передбачалося, що використання гідрофобного матеріалу як адсорбенту дасть можливість підвищити величину фізичної адсорбції метану, а вода у гідрофобному оточенні існуватиме у вигляді майже сферичних нанорозмірних кластерів з високими значеннями контактного кута.

Готували дві серії зразків. У першій серії вологий АМ-1, що містив 1 г/г води, сушили на повітрі, відбираючи проби з різною кількістю залишкової води, яку визначали ваговим способом за зменшенням маси зразка, в якому знаходилася відома кількість твердого адсорбенту. Було одержано п'ять зразків з концентрацією води (h) 500, 300, 220, 100 та 50 мг/г. Другу серію зразків готували шляхом видалення адсорбованої води (48 год за температури 340 К) з подальшим додаванням 200 мг/г дистильованої води та перетиранням у ступці протягом 10 хв.

^1H ЯМР-спектроскопія. Спектри ^1H ЯМР знімали на ЯМР-спектрометрі високої роздільної здатності ("Varian Mercury") з робочою частотою 400 МГц. Використовували вісім 60° зондувальних імпульсів, тривалістю 1 мкс при ширині смуги 20 кГц. Температуру в датчику регулювали термоприставкою "Bruker VT-1000" з точністю ± 1 град. Інтенсив-

ність сигналів визначали шляхом вимірювання площі піків, застосовуючи процедуру розкладання сигналу на його складові в припущенні гауссівської форми сигналу і оптимізації нульової лінії та фази з точністю, яка для добре розділювальних сигналів була не нижчою за $\pm 5\%$, а для сигналів, що перекриваються, — $\pm 10\%$. Для запобігання переохолодженню води в досліджуваних об'єктах вимірювання концентрації незамерзаючої води проводили, нагріваючи зразки, попередньо охолоджені до температури 200 К. Температурні залежності інтенсивності сигналів ^1H ЯМР метану вимірювали в ізобаричних умовах за його надлишкового тиску в резервуарі (0,1 бар). Перед вимірюваннями приєднаний до резервуару метану зразок АМ-1-300, що містив обрану кількість води, витримували в атмосфері метану за температури 200 К протягом 15 хв.

Результати та обговорення. На рис. 1 наведено мікрофотографії метилкремнезему АМ-1-300, отримані методами трансмісійної (ТЕМ) та сканувальної (СЕМ) електронної мікроскопії. З рис. 1, *a, б* видно, що кремнезем сформований із непористих сфероїдних наночастинок, діаметр яких коливається в межах 10–30 нм. Наночастинок сполучаються у більш крупні утворення – агрегати. Агрегати наночастинок і агломерати агрегатів характеризуються текстурною пористістю, обумовленою порожнинами між непористими наночастинами у вторинних утвореннях (див. рис. 1, *в, г*), та забезпечують можливість адсорбції різних типів сполук — від низькомолекулярних (наприклад, вода і метан) до полімерів.

На рис. 2 наведено зняті за різних температур спектри ^1H ЯМР води та метану, адсорбованих на гідратованих зразках АМ-1-300, які було одержано шляхом висушування максимально гідратованого зразка (*a–д*) і зволоженого сухого зразка (*e*). Вода та метан спостерігаються в спектрах у вигляді одиночних сигналів, хімічний зсув (δ_{H}) яких становить 0 м. ч. для метану і 4–5 м. ч. для води. Інтенсивність сигналу води зі зниженням температури зменшується внаслідок часткового замерзання. Зниження температури замерзання води, локалізованої в порах, визначається зниженням вільної енергії Гіббса внаслідок адсорбційних взаємодій [5, 11, 12]. Цю зміну вільної енергії можна розрахувати, використовуючи формулу

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

За співвідношенням інтенсивностей сигналів води до заморожування ($T = 283$ К) і метану для кожної температури можна розрахувати кількість адсорбованого метану, віднесеного до одиниці маси адсорбенту (C_{CH_4}). Тоді відповідно до методики, докладно описаної в роботах [5, 11, 12], можна розрахувати кількість сильно- і слабозв'язаної води (SBW, якщо $\Delta G < -0,5$ кДж/моль, і WBW, якщо $\Delta G > -0,5$ кДж/моль, відповідно), а також термодинамічні характеристики даних шарів.

Міжфазну (поверхневу) вільну енергію (γ_s) твердих тіл визначали як модуль сумарного зниження вільної енергії абсорбованої води, обумовленої наявністю границі розділу вода–тверде тіло, за формулою

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

де K — константа; $C_{\text{uw}}(T)$ — температурна залежність концентрації незамерзаючої води; $C_{\text{uw}}^{\text{max}}$ — концентрація незамерзаючої води при $T = 273$ К. Величина міжфазної енергії є зруч-

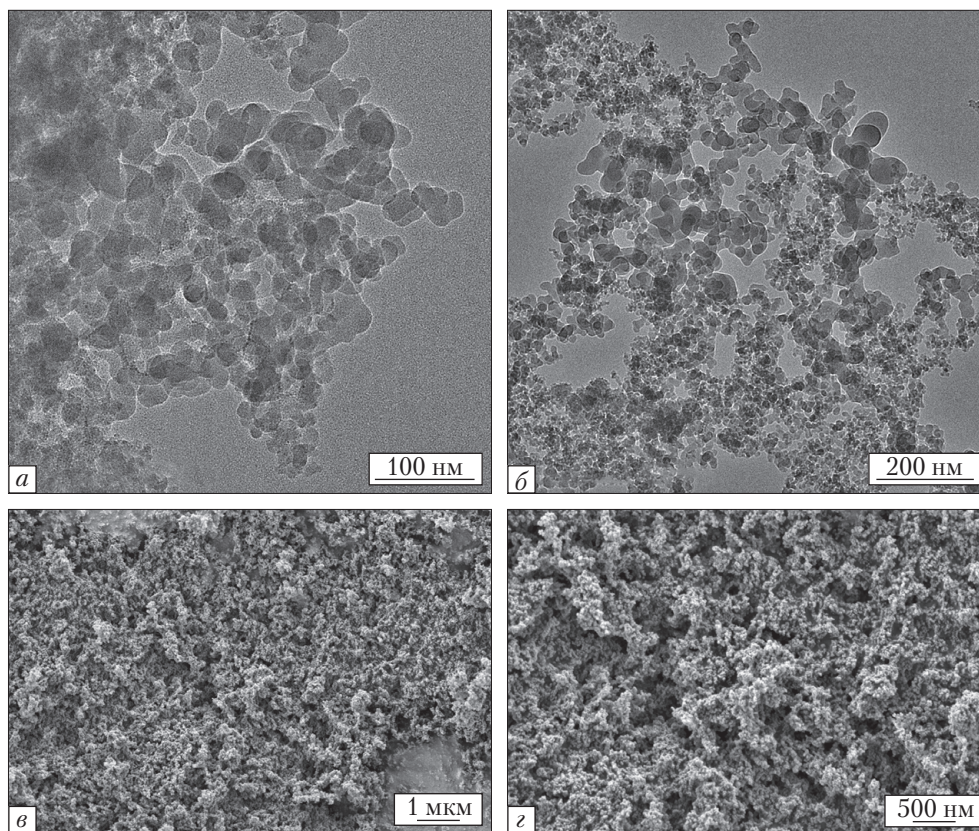


Рис. 1. ТЕМ (а, б) і СЕМ (в, г) мікрофотографії метилкремнезему АМ-1-300

ним параметром, який дає можливість порівнювати енергію зв'язування води в різних системах, особливо якщо її кількість в них однакова.

Для визначення розподілу за розмірами кластерів і доменів рідини, локалізованої в порах та не замерзлої за температури нижче за температуру замерзання об'ємної рідини, може бути використане рівняння Гіббса—Томсона [13, 14], що зв'язує радіус сферичних або циліндричних пор (R) з величиною депресії температури замерзання:

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

де $T_m(R)$ — температура плавлення льоду, локалізованого в порах радіусом R ; $T_{m,\infty}$ — температура плавлення об'ємного льоду; ρ — густина твердої фази; σ_{sl} — енергія взаємодії твердого тіла з рідиною; ΔH_f — об'ємна ентальпія плавлення.

Температурні залежності концентрації адсорбованого метану для вивчених зразків різняться залежно від їхньої гідратованості та способу приготування (рис. 3, а). Мінімальна адсорбція спостерігається для зразків, одержаних шляхом висушування, у яких кількість залишкової води становить 220–500 мг/г. Для них загалом відмічається слабка залежність кількості адсорбованого метану від температури. На ділянці температур, що відповідають

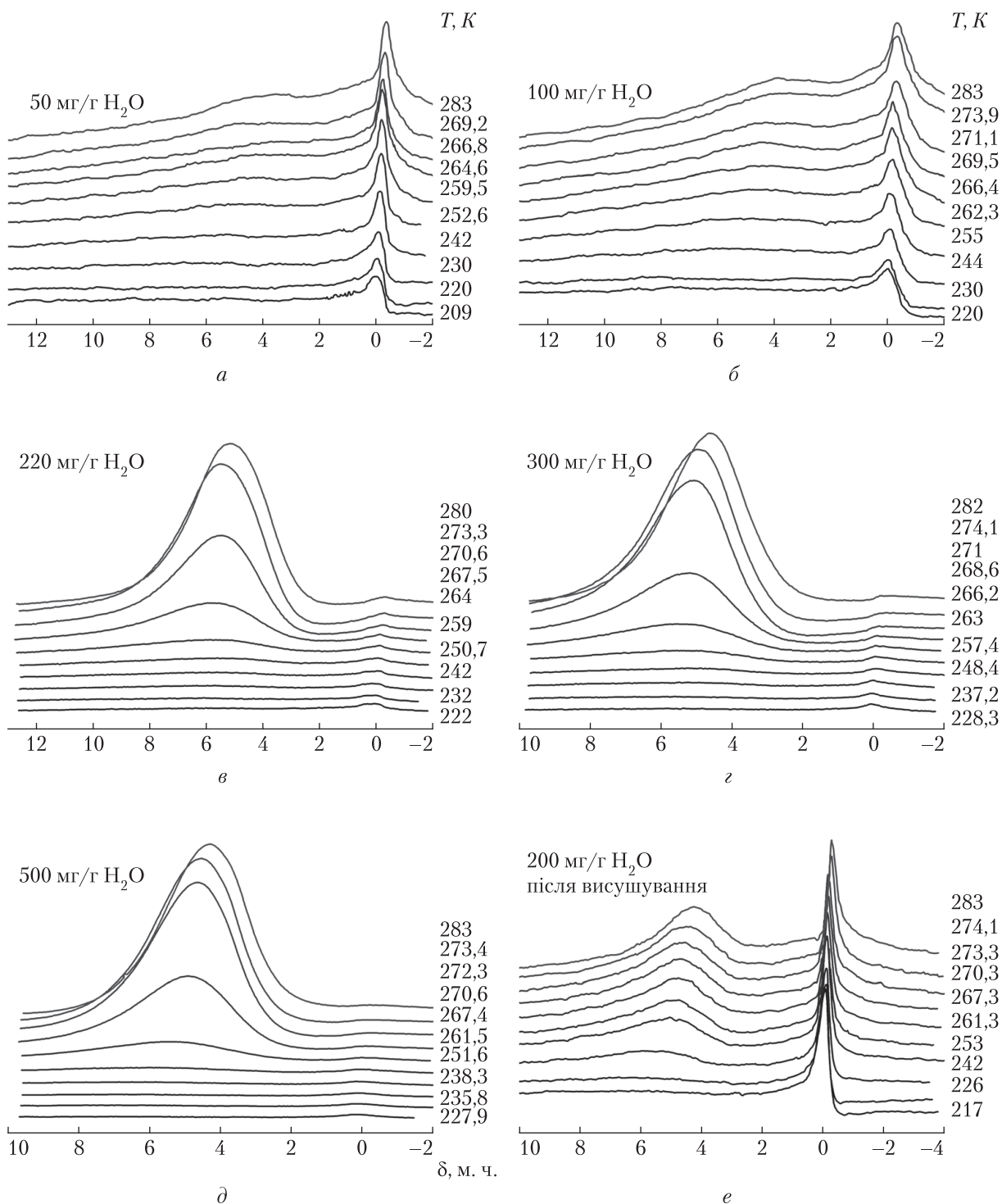


Рис. 2. Зняті за різних температур спектри ^1H ЯМР води і метану, адсорбованих на гідратованих зразках АМ-1-300, одержаних шляхом висушування максимально гідратованого зразка (*a–д*) та змоченого сухого зразка (*e*)

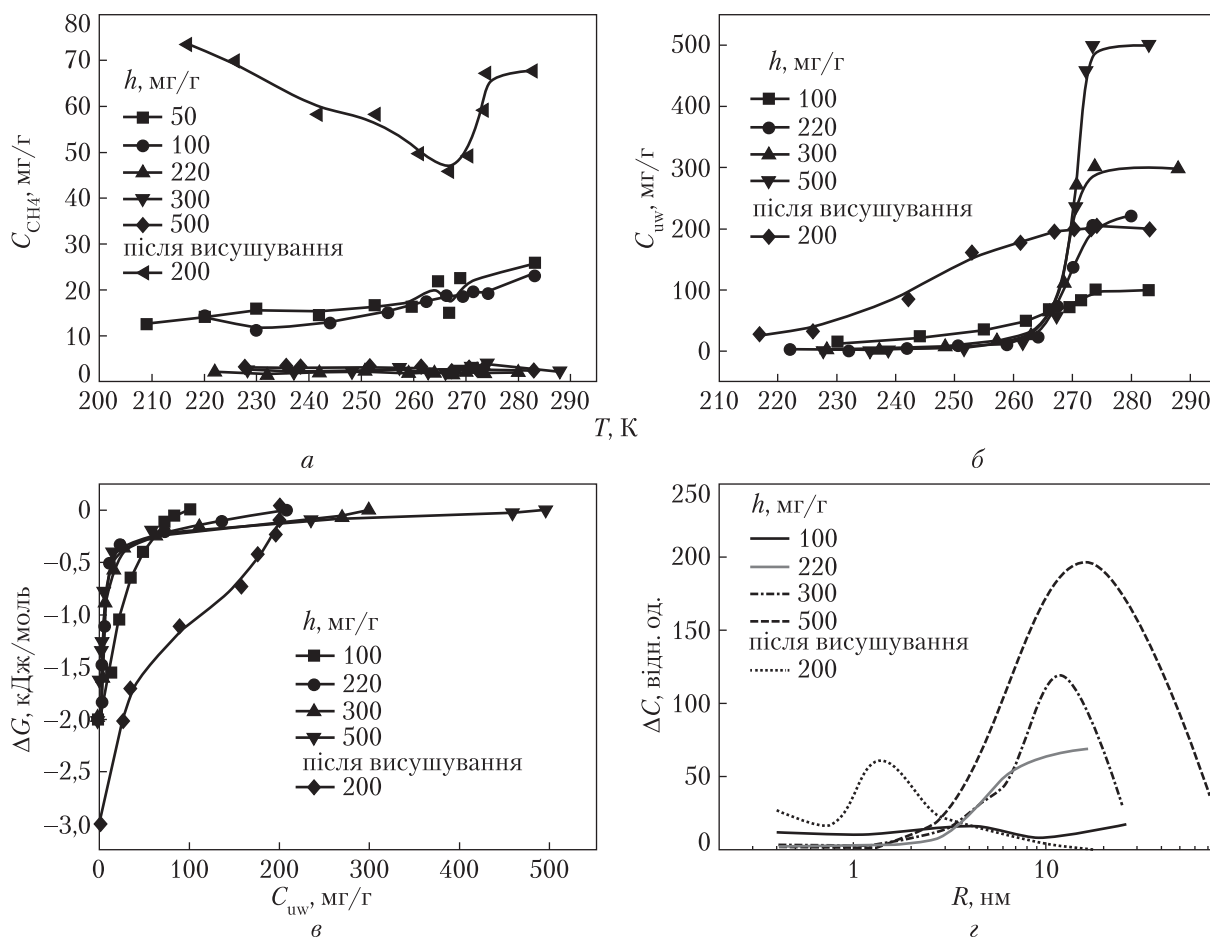


Рис. 3. Температурні залежності адсорбції метану (а) і концентрації незамерзаючої води (б); залежності зміни міжфазної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (в); розподіл за радіусом кластерів адсорбованої води для гідратованих порошків гідрофобного кремнезему АМ-1-300 (г)

початку швидкого зростання концентрації незамерзаючої води з підвищенням температури ($260 < T < 270$ К), на всіх залежностях реєструється викривлення, що відповідає зростанню кількості адсорбованого квазірідкого метану з підвищенням температури.

Зменшення концентрації адсорбованої води до 50–100 мг/г спричиняє зростання кількості адсорбованого метану в 5–6 разів. Збільшення кількості адсорбованого метану з підвищенням температури свідчить про можливість як фізичної адсорбції, так і формування твердих гідратів, що стабілізуються за низьких температур. Найбільша величина адсорбції (до 80 мг/г) спостерігається для зразка, зволоженого після повного висушування (верхня крива). Для нього на залежностях $C_{CH_4}(T)$, коли $T < 265$ К, відмічається ділянка збільшення, а якщо $T > 265$ К – зменшення фізично адсорбованого метану зі зниженням температури (див. рис. 3, а). Імовірно, в області низьких температур зв'язування метану відбувається переважно за механізмом фізичної адсорбції, а за відносно високих – за механізмом клатратоутворення. Якщо вважати, що в клатратах одна молекула метану припадає на вісім молекул води [2], можна зробити висновок, що на гідратованому метил-

кремнеземі АМ-1-300 загальна кількість адсорбованого метану може бути більшою, ніж у клатратних сполуках.

На рис. 3, б зображено залежності зміни концентрації незамерзаючої води від температури та побудовані на їх основі відповідно до формули (1) залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води $\Delta G(C_{uw})$ (див. рис. 3, в), а в таблиці наведено характеристики шарів зв'язаної води у вивчених системах – 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 визначали шляхом екстраполяції залежності $G(T)(C_{uw})$ до осі ординат (ΔG), а також величину міжфазної енергії, розраховану відповідно до формули (2). Сильнозв'язаною вважали ту частину зв'язаної води, для якої зниження вільної енергії Гіббса (ΔG) становило $< -0,5$ кДж/моль [5]. Розподіл за радіусом кластерів адсорбованої води розраховували відповідно до формули (3) (див. рис. 3, з).

Порівнюючи дані рис. 3, а і таблиці, можна виявити деякі кореляції між кількістю адсорбованого метану та характеристиками шарів адсорбованої 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 адсорбованої води, значення якого розраховані за формулою Гіббса–Томсона (3) (див. рис. 3, з, на якому величина ΔC визначається різницею концентрації незамерзаючої води за зміни температури на величину ΔT_m). Видно, що у серії зразків, отриманих частковим висушуванням за високого значення h , практично відсутні кластери незамерзаючої води, радіус яких становить 1–1,5 нм. Отже, саме наявність у міжчастинкових проміжках нанокластерів води сприяє адсорбції значної кількості метану.

Зазначимо, що для цих зразків на залежностях $C_{CH_4}(T)$ фіксуються ділянки зростання концентрації адсорбованого метану з підвищенням температури (див. рис. 3, а), які можуть бути пов'язані з формуванням твердих гідратів метану. Можна припустити, що у разі обмеженого часу контакту метану з кластерами води тверді його гідрати утворюються за участі малих кластерів води, розділених між собою просторовими проміжками. Для сильно гідратованих поверхонь гідрофобного кремнезему для води в порах термодинамічно вигіднішим є формування великих кластерів. Хоча для обраного рівня гідратованості гідрофобного кремнезему об'єм міжчастинкових зазорів може бути досить великим (сумарний об'єм пор близький до $0,8$ см³/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 твердих гідратів.

Характеристики шарів незамерзаючої води в гідратованих порошках АМ-1-300/Н₂О

Система	h , мг/г	C_{uw}^S , мг/г	C_{uw}^W , мг/г	ΔG^S , кДж/моль	$\gamma_s(\gamma_s/h)$, Дж/г
АМ-1/Н ₂ О у процесі висушування	100	42	58	-2,0	3,33 (0,033)
	220	10	210	-2,0	2,4 (0,011)
	300	12	288	-2,0	3,4 (0,011)
	500	18	435	-2,0	3,6 (0,001)
АМ-1/Н ₂ О, змочений після повного висушування	200	175	25	-3,0	13,3 (0,067)

Відповідно до даних рис. 2, спектри ЯМР адсорбованої води мають більшу ширину сигналів. Це може бути пов'язано як з малою рухливістю молекул [6], так і наявністю декількох сигналів, що перекриваються, які відповідають протонам молекул води, локалізованої в різних точках кластерів. Оскільки величина хімічного зсуву протонів води може змінюватися від 1–2 м. ч. у мономерах до 7 м. ч. у тетракоординаній воді, що бере участь у формуванні чотирьох водневих зв'язків [4], усереднений сигнал має ширину, що перекриває весь можливий діапазон хімічних зсувів. Для детальнішого аналізу спектрів протонів у кластерах води, що містять адсорбовані молекули метану, на рис. 4 наведено результати квантово-хімічних розрахунків будови кластерів води, які містять молекули метану в порожнинах, утворених молекулами води (1, 2) структури кластерів води, що містять 100 молекул води (3), а також теоретичних розрахунків величин хімічних зсувів протонів води та метану в даних кластерах. По осі ординат відкладено функцію, пропорційну інтенсивності поглинання радіочастотної енергії на частоті, що відповідає поточному значенню хімічного зсуву. Розрахунки проводили методом GIAO/ ω B97X-D/cc-pVDZ (для кластера 1) і PM7 (та кореляційної функції, яку одержали на основі GIAO/ ω B97X-D/cc-pVDZ і PM7 розрахунків) для кластера (2) та кластера, що складається зі 100 молекул H₂O (3, GIAO/ ω B97X-D/cc-pVDZ).

Як видно з розрахунків (див. рис. 4) величин хімічних зсувів протонів води, наявність кластерів води і метану спричиняє значну зміну розподілу протонів за величиною хімічного зсуву. З'являються протони як із більшими, ніж для чистої води, так і з меншими значеннями хімічного зсуву. Загалом можна констатувати, що метан порушує впорядковану сітку водневих зв'язків води, що узгоджується з експериментальними даними, наведеними на рис. 2 (збільшується ширина сигналу, а його хімічний зсув зміщується в область сильних полів). Аналогічні висновки можна зробити і щодо хімічного зсуву метану. Він також виявився чутливим до присутності води. Поява слабого сигналу ліворуч від основного сигналу метану може бути пов'язана з переходом частини води в слабоасоційований стан ($\delta_H = 1 \div 2$ м. ч.) або відмінністю в хімічних зсувах метану у фізично адсорбованому стані на поверхні та у складі неклатратних гідратних комплексів.

Висновки. Встановлено, що залежно від пробопідготовки та гідратованості поверхні кремнезему AM-1-300 величина адсорбції метану в ізобаричних умовах за надлишкового тиску (0,1 бар) може становити від одиниць мг/г до 80 мг/г.

Високі величини адсорбції на деяких зразках визначаються значною кількістю сильнорозв'язаної води, що обумовлено формуванням у міжчасткових зазорах кластерів, радіус яких становить 1–2 нм.

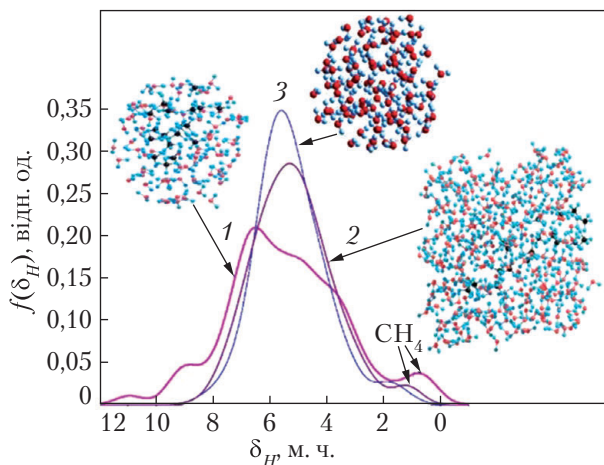


Рис. 4. Теоретичний розрахунок величин хімічного зсуву протонів у кластерах води, що містять метан у нанопорах, які утворені молекулами води

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

Існування декількох механізмів адсорбції метану значно підвищує його адсорбцію, що може бути використано для розробки адсорбційних поглиначів метану.

Дослідження виконано за підтримки цільової програми “Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров’я та сільського господарства” НАН України (договір № 33) і частково за грантової підтримки Національного фонду досліджень України (проект 2020.02/0057).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Holbrook W.S., Hoskins H., Wood W.T., Stephen R.A., Lizarralde D. Methane hydrate and free gas on the Blake Ridge from vertical seismic profiling. *Science*. 1996. **273**. P. 1840–1843. <https://doi.org/10.1126/science.273.5283.1840>
2. Collett T.S., Lee M.W., Agena W.F., Miller J.J., Lewis K.A., Zyrianova M.V., Boswell R., Inks T.L. Permafrost-associated natural gas hydrate occurrences on the Alaska North Slope. *Mar. Pet. Geol.* 2011. **28**. P. 279–294. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2009.12.001>
3. Krey V., Canadell J.G., Nakicenovic N., Abe Yu., Andrleit H., Archer D., Grubler A., Hamilton N.T.M., Johnson A., Kostov V., Lamarque J.-F., Langhorne N., Nisbet E.G., O’Neill B., Riahi K., Riedel M., Wang W., Yakushev V. Gas hydrates: Entrance to a methane age or climate threat? *Envir. Res. Lett.* 2009. **4**. P. 034007. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/4/3/034007>
4. Тузов В.В., Гунько В.М. Кластеризованная вода и пути ее использования. Киев: Наук. думка, 2011. 313 с.
5. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. 2nd ed. London: Academic Press, 1982. 303 p.
6. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. Москва: Мир, 1992. 398 с.
7. Gun’ko V.M., Turov V.V., Krupskaya 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. **9**, № 2. P. 107–123. <https://doi.org/10.15407/hftp09.02.107>
8. Gun’ko V.M., Turov V.V., Krupskaya T.V., Pakhlov E.M. Behavior of water and methane bound to hydrophilic and hydrophobic nanosilicas and their mixture. *Chem. Phys. Lett.* 2017. **690**. P. 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.10.039>
9. Gun’ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.M., Krupskaya T.V., Borysenko M.V., Kartel M.T., Charnas B. Water interactions with hydrophobic versus hydrophilic nanosilica. *Langmuir*. 2018. **34**, № 40. P. 12145–12153. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03110>
10. Спосіб переведення в водне середовище суміші гідрофільного та гідрофобного кремнеземів шляхом використання високих механічних навантажень: пат. 138023 Україна, МПК G01N13/00, G01N15/00; заявл. 24.05.2019. Опубл. 11.11.2019, бюл. № 21.
11. Gun’ko V.M., Turov V.V. Nuclear magnetic resonance studies of interfacial phenomena. Boca Raton: CRC Press, 2013. 1040 p. <https://doi.org/10.1201/b14202>
12. Gun’ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.M., Matkovsky A.K., Krupskaya T.V., Kartel M.T., Charnas B. Blends of amorphous/crystalline nanoalumina and hydrophobic amorphous nanosilica. *J. Non-Cryst. Solid*. 2018. **500**. P. 351–358. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.08.020>
13. Aksnes D.W., Førland K., Kimtys L. Pore size distribution in mesoporous materials as studied by ¹H NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. **3**. P. 3203–3207. <https://doi.org/10.1039/B103228N>
14. Petrov O.V., Furó I. NMR cryoporometry: Principles, applications and potential. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 2009. **54**. P. 97–122. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2008.06.001>

Надійшло до редакції 04.08.2022

REFERENTS

1. Holbrook, W. S., Hoskins, H., Wood, W. T., Stephen, R. A. & Lizarralde, D. (1996). Methane hydrate and free gas on the Blake Ridge from vertical seismic profiling. *Science*, 273, pp. 1840-1843. <https://doi.org/10.1126/science.273.5283.1840>
2. Collett, T. S., Lee, M. W., Agena, W. F., Miller, J. J., Lewis, K. A., Zyrianova, M. V., Boswell, R. & Inks, T. L. (2011). Permafrost-associated natural gas hydrate occurrences on the Alaska North Slope. *Mar. Pet. Geol.*, 28, pp. 279-294. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2009.12.001>
3. Krey, V., Canadell, J. G., Nakicenovic, N., Abe, Yu., Andrulleit, H., Archer, D., Grubler, A., Hamilton, N. T. M., Johnson, A., Kostov, V., Lamarque, J.-F., Langhorne, N., Nisbet, E. G., O'Neill, B., Riahi, K., Riedel, M., Wang, W. & Yakushev, V. (2009). Gas hydrates: Entrance to a methane age or climate threat. *Environ. Res. Lett.*, 4, 034007. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/4/3/034007>
4. Turov, V. V. & Gun'ko, V. M. (2011). Clustered water and ways of its use. Kyiv: Naukova Dumka (in Russian).
5. Gregg, S. J. & Sing, K. S. W. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed. London: Academic Press.
6. Derome, E. (1992). Modern NMR methods for chemical research. Moscow: Mir (in Russian).
7. Gun'ko, V. M., Turov, V. V. & Krupskaya, T. V. (2018). Interfacial behavior of methane and organic solvents with low freezing points upon interaction with hydrophilic and hydrophobic nanosilicas. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*, 9, No. 2, pp. 107-123. <https://doi.org/10.15407/hftp09.02.107>
8. Gun'ko, V. M., Turov, V. V., Krupskaya, T. V. & Pakhlov, E. M. (2017). Behavior of water and methane bound to hydrophilic and hydrophobic nanosilicas and their mixture. *Chem. Phys. Lett.*, 690, pp. 25-30. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.10.039>
9. Gun'ko, V. M., Turov, V. V., Pakhlov, E. M., Krupskaya, T. V., Borysenko, M. V., Kartel, M. T. & Charnas, B. (2018). Water interactions with hydrophobic versus hydrophilic nanosilica. *Langmuir*, 34, No. 40, pp. 12145-12153. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03110>
10. Pat. 138023 UA, IPC G01N13/00, G01N15/00, Method of transferring a mixture of hydrophilic and hydrophobic silica into an aqueous medium by using high mechanical loads, Krupskaya, T.V., Turov, V.V., Gunko, V.M. & Kartel, M.T., Publ. 11.11.2019 (in Ukrainian).
11. Gun'ko, V. M. & Turov, V. V. (2013). Nuclear magnetic resonance studies of interfacial phenomena. Boca Raton: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b14202>
12. Gun'ko, V. M., Turov, V. V., Pakhlov, E. M., Matkovsky, A. K., Krupskaya, T. V., Kartel, M. T. & Charnas, B. (2018). Blends of amorphous/crystalline nanoalumina and hydrophobic amorphous nanosilica. *J. Non-Cryst. Solid.*, 500, pp. 351-358. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.08.020>
13. Aksnes, D. W., Førland, K. & Kimtys, L. (2001). Pore size distribution in mesoporous materials as studied by ¹H NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, pp. 3203-3207. <https://doi.org/10.1039/B103228N>
14. Petrov, O. V. & Furó I. (2009). NMR cryoporometry: Principles, applications and potential. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 54, pp. 97-122. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2008.06.001>

Received 04.08.2022

V.V. Turov

V.M. Gunko

T.V. Krupskaya

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: krupskaya@ukr.net

ADSORPTION OF METHANE ON THE HYDROPHOBIC SURFACE OF METHYL SILICA IN ISOBARIC CONDITIONS

Low-temperature ¹H NMR spectroscopy was used to study the adsorption of methane on a surface of hydrated hydrophobic silica AM-1-300. It is shown that the adsorption value depends strongly on the hydration and pretreatment of samples. The maximum adsorption of methane (up to 80 mg/g) is observed for a sample rehydrated (*h* = 0.2 g/g) after complete drying. It is found that methane adsorption is determined by several bound water clusters of *R* < 2 nm in radius. Based on the shape of the temperature dependence of the methane adsorption, it is assumed that there is both physical adsorption and the formation of solid methane hydrates.

Keywords: methane, adsorption, hydration, hydrophobic silica, methane hydrates.