

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.01.064>

УДК 622.691.4.052:548.562

**В.В. Туров**

**Т.В. Крупська**

**Л.В. Зроть**

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

E-mail: krupska@ukr.net

## **Вплив адсорбованого метану на стан води в міжчастинкових зазорах метилкремнезему АМ-1**

*Методом низькотемпературної  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії досліджено будову адсорбційних комплексів води в міжчастинкових зазорах гідрофобного порошку метилкремнезему АМ-1 і вплив асоційованості води на формування гідратів метану. Показано, що зі збільшенням тривалості механічного оброблення зразка метилкремнезему частка слабоасоційованої води збільшується за рахунок зменшення кількості сильноасоційованої води. Порівняно адсорбційну ємність метилкремнезему і гідратів метану. Висунуто припущення, що поряд з рухливими гідратами метану на міжфазній межі АМ-1 формується певна кількість гідратів метану клатратного типу. Вони утворюються в рідкій воді шляхом розчинення в ній газоподібного метану. Оскільки як вода, так і метан, що входять до складу клатратів, не спостерігаються в спектрах рідинного ЯМР, одним з пояснень зменшення інтенсивності вузького сигналу однієї з форм сильноасоційованої води (WAW2) зі зниженням температури може бути зростання за цих умов кількості клатратних форм адсорбованого метану.*

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

Гідрофобні взаємодії відіграють істотну роль у формуванні складних гетерогенних систем як у неживій, так і живій природі. З ними пов'язано утворення молекулярних кристалів неполярних речовин органічного та неорганічного походження (замерзлі гази, вуглеводні, жири, ліпіди та ін.) [1–4]. Проте з практичної точки зору дуже важливою є можливість утворення твердих гідратів (клатратів) простих вуглеводнів (метан, етан, пропан), що в значних кількостях накопичуються в придонних відкладеннях світового океану, вічній мерзлоті, в трубопроводах високого тиску, що призначені для транспортування природного газу на великі відстані [5–7]. Важливим завданням є також створення нового покоління накопичувачів метану зі зниженим робочим тиском і високою ємністю, в яких

Ц и т у в а н н я: Туров В.В., Крупська Т.В., Зроть Л.В. Вплив адсорбованого метану на стан води в міжчастинкових зазорах метилкремнезему АМ-1. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2024. № 1. С. 64–72. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.01.064>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2024. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

утворення гідратів використовується для збільшення ефективності та зменшення ваги накопичувального пристрою [8, 9].

Мета дослідження — вивчення впливу попереднього механічного оброблення на утворення слабоасоційованих форм води і можливості формування за її участю неклатратних супрамолекулярних комплексів вода—метан у міжчастинкових зазорах гідрофобного кремнезему АМ-1.

**Експериментальна частина.** У дослідженні використовували метилкремнезем АМ-1 виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, питома поверхня якого за БЕТ ( $S_{\text{БЕТ}}$ ) становила  $185 \text{ м}^2/\text{г}$ . Кремнезем зволожували шляхом гідроущільнення [10—12], коли до наважки метилкремнезему АМ-1 масою 500 мг додавали 115 мг дистильованої води, після чого суміш перетирали протягом 5—20 хв. У процесі механічного оброблення повітря в міжчастинкових зазорах кремнезему частково заміщувалося водою. Одночасно відбувалося часткове випаровування води, причому основна частина води із міжчастинкового простору випаровувалася під час оброблення в інтервалі 6—15 хв. Цей процес контролювали ваговим методом. Було приготовлено дві серії зразків: одна — для визначення зміни гідратованості залежно від тривалості механічного оброблення, а інша — для вивчення адсорбції метану на гідратованій поверхні АМ-1. У першій серії після гідроущільнення відбирали 150—200 мг гідратованого АМ-1 і поміщали його в 5-мм ампулу для ЯМР-вимірювань, а в другій — після розподілення води по поверхні, яке супроводжувалося ущільненням зразка, його поміщали в 5-мм ампули для ЯМР-вимірювань, з'єднували з резервуаром газоподібного метану через 5-мм поліетиленову трубку і вимірювали його адсорбцію на гідратованій поверхні в ізобаричних умовах [8, 13]. Для вимірювання використовували природний газ (метан) без додаткового очищення. Його набирали в резервуар об'ємом 15 л, де він зберігався за надлишкового тиску 0,1 бар.

Спектри ЯМР знімали на ЯМР-спектрометрі з високою роздільною здатністю “Mercury” (“Varian”, США) з робочою частотою 400 МГц. Використовували вісім  $60^\circ$  зондувальних імпульсів тривалістю 1 мкс з шириною смуги 20 кГц. Температуру в датчику регулювали з точністю  $\pm 1$  град. Інтенсивність 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  $\pm 10\%$ . Для запобігання переохолодженню води в досліджуваних об'єктах вимірювали концентрацію незамерзаючої води в процесі нагрівання зразків, попередньо охолоджених до температури 210 К. Температурні залежності інтенсивності сигналів ЯМР визначали в автоматизованому циклі, коли час витримування зразка за постійної температури становив 5 хв, а час вимірювання — 1 хв. ЯМР-вимірювання проводили в повітряному середовищі.

**Результати та обговорення.** Спектри  $^1\text{H}$  ЯМР води, адсорбованої на гідратованому метилкремнеземі АМ-1 за різної тривалості механічного оброблення (перша серія зразків), наведено на рис. 1. В усіх зразках у спектрах спостерігаються два сигнали адсорбованої води з хімічним зсувом ( $\delta_{\text{H}}$ ) 0 та 5 м. ч. Як було показано в [14—16], хімічний зсув води значною мірою визначається середнім числом водневих зв'язків, в яких бере участь кожна молекула води. При цьому для неасоційованої води (мономери) характерною є величина  $\delta_{\text{H}} = 0\text{—}1,5$  м. ч., а для тетракоординованої води —  $\delta_{\text{H}} = 7$  м.ч. За величиною хімічного зсуву може визначатися ступінь асоційованості води в реальних системах.

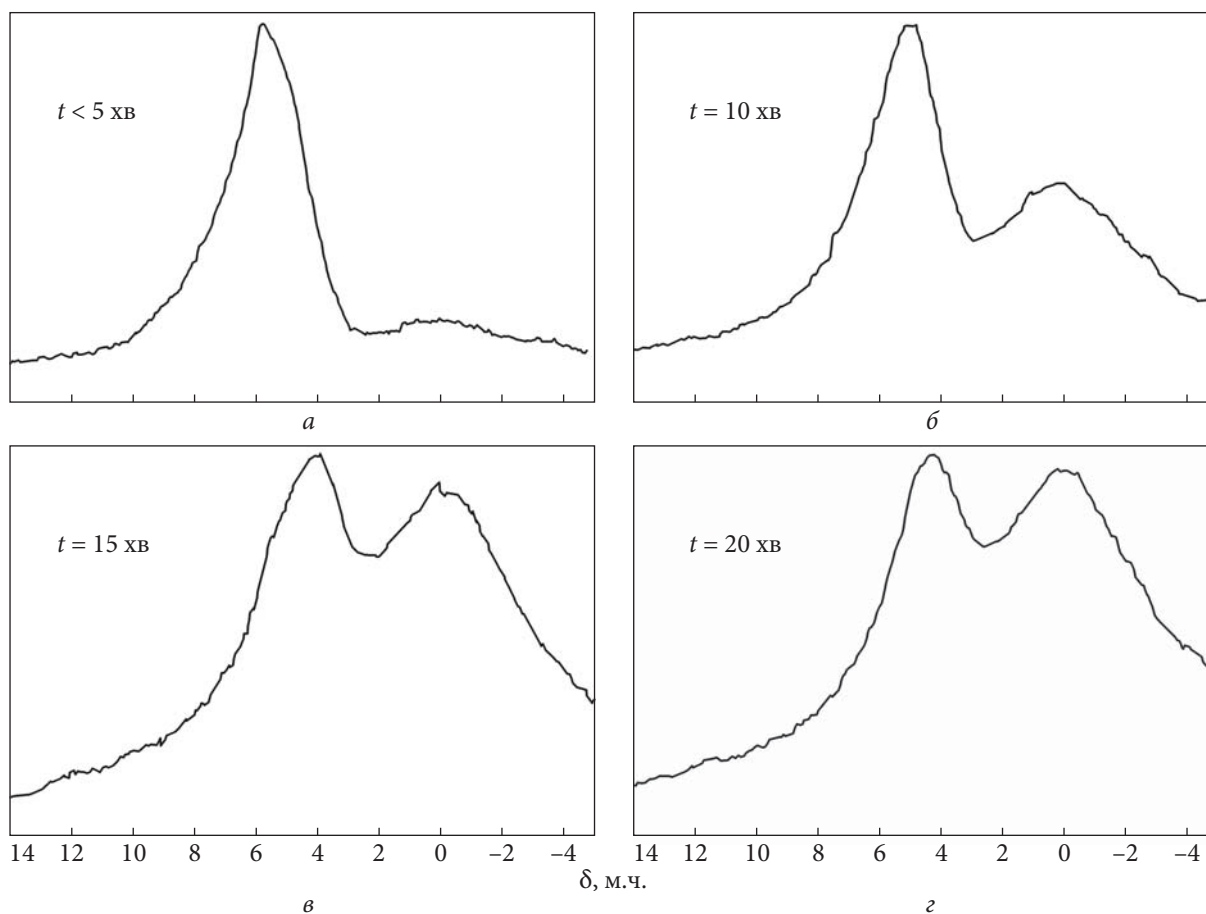
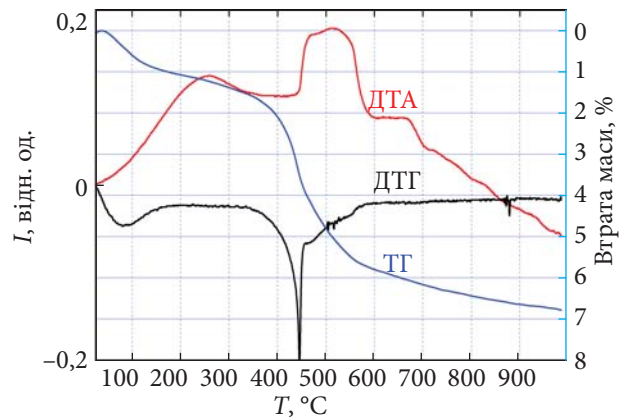


Рис. 1.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри води в міжчастинкових зазорах гідратованого метилкремнезему АМ-1 за різної тривалості механічного оброблення ( $t$ ),  $T = 280\text{ K}$

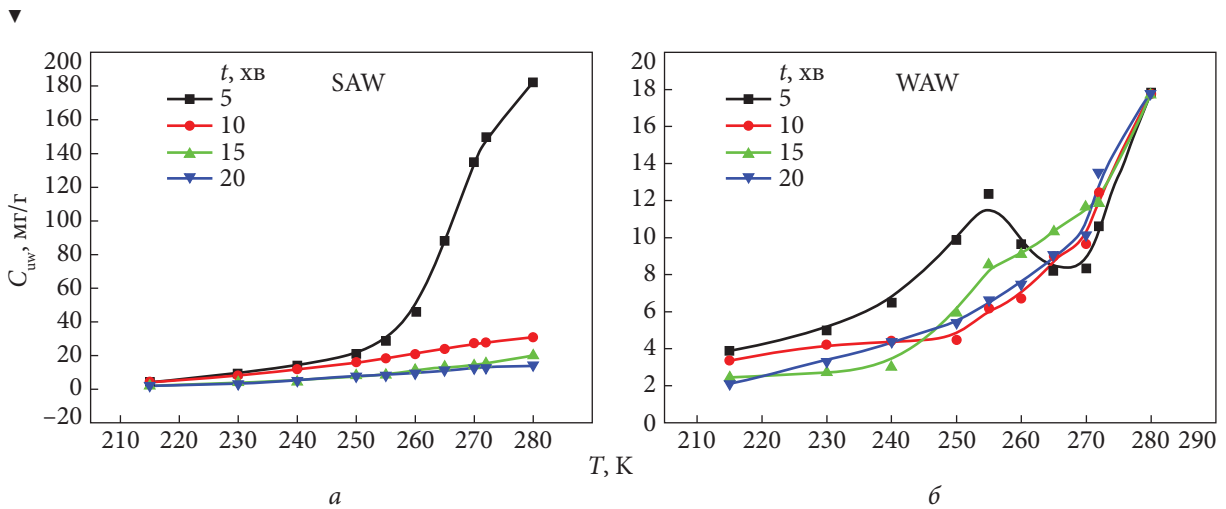
Так, для рідкої води характерні значення хімічного зсуву в області 4—6 м. ч., залежно від температури вимірювання. Це відповідає участі кожної молекули води у формуванні двох—трьох водневих зв'язків. Вода, яка формує менше одного водневого зв'язку (в перерахунку на одну молекулу), є слабоасоційованою (WAW,  $\delta_{\text{H}} < 2$  м. ч.). Відповідно, вода з більшими значеннями хімічного зсуву може бути віднесена до сильноасоційованої (SAW). Тоді можна стверджувати, що вода, локалізована в міжчастинкових зазорах гідрофобного кремнезему АМ-1 (див. рис. 1), знаходиться у вигляді кластерів сильно- та слабоасоційованої води.

Зі збільшенням тривалості механічного оброблення зразка частка WAW зростає за рахунок зменшення кількості SAW. Як свідчать результати термогравіметричних досліджень (ТГ — термограма втрати маси; ДТГ — диференційована крива зміни маси, ДТА — диференційована крива зміни теплових ефектів, рис. 2), після 20 хв оброблення кількість води в зразку становить близько 20 мг/г. На термограмі воді відповідає ділянка зменшення маси за температури  $< 200\text{ }^\circ\text{C}$ . Тобто можна вважати, що кінцева (рівноважна) кількість води ( $h$ ) в зразку становить 20 мг/г. При цьому зменшення її кількості в процесі механічного оброблення відбувається за рахунок випаровування лише сильноасоційованої води. Тоді у

**Рис. 2.** Термограма зразка гідратованого метилкремнезему АМ-1 за тривалості механічного оброблення 20 хв



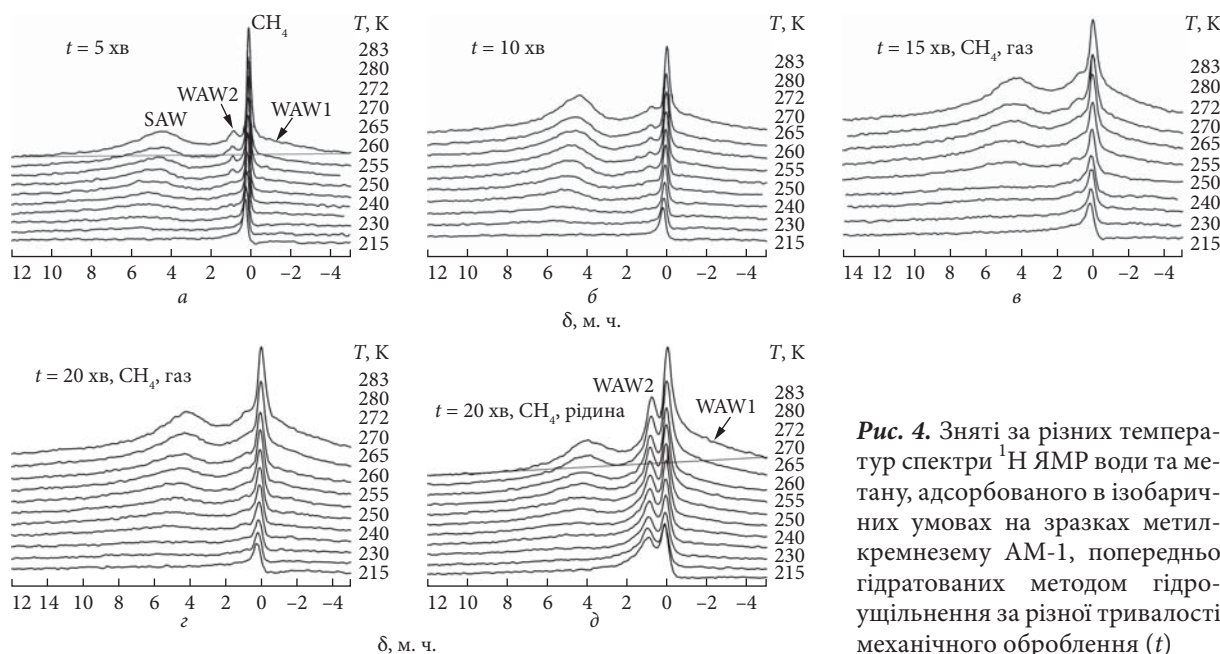
**Рис. 3.** Зміна концентрації сильно- та слабоасоційованої води залежно від температури і тривалості механічного оброблення ( $t$ ) гідратованого метилкремнезему АМ-1



цьому наближенні за співвідношенням інтенсивностей сигналів SAW та WAW можна оцінювати загальну кількість міжфазної води в зразках.

Обидва типи міжфазної води зі зниженням температури частково замерзають. На рис. 3 наведено температурні залежності концентрації сильно- та слабоасоційованої води в процесі її танення за попереднього охолодження зразків до температури 210 К. На основі даних рис. 3 можна визначити кількість незамерзаючих WAW і SAW ( $C_{uw}$ ) залежно від тривалості механічного оброблення та температури вимірювання.

Замерзання внаслідок охолодження сильноасоційованої води можна вважати цілком природним процесом: зі зниженням температури зменшується рухливість молекул, зростає їх упорядкованість і, відповідно, середня кількість водневих зв'язків, в яких бере участь кожна молекула води, в результаті формується гексагональний лід, в якому кожна молекула бере участь у формуванні чотирьох водневих зв'язків. Складніше зі слабоасоційованою водою, яка є практично неасоційованою, а її замерзання теж передбачає взаємодію з іншими молекулами води. Можна зробити припущення, що її заморожування відбувається шляхом утворення термодинамічно нестабільного кластеризованого аморфного льоду, який у процесі танення знову переходить у стан сукупності молекул води, що не беруть участі в утворенні водневих зв'язків з іншими молекулами.



**Рис. 4.** Зняті за різних температур спектри  $^1\text{H}$  ЯМР води та метану, адсорбованого в ізобаричних умовах на зразках метилкремнезему АМ-1, попередньо гідратованих методом гідроущільнення за різної тривалості механічного оброблення ( $t$ )

Враховуючи той факт, що частина води в шарах сильно- та слабоасоційованої води тане за температури  $> 265$  К, можна дійти висновку, що навіть слабоасоційована вода може знаходитись у слабозв'язаному стані, який обумовлений існуванням великих (більш ніж 10 нм) кластерів міжфазної води [15, 16]. У разі 5-хв механічного оброблення крива  $C_{uw}(T)$  є не монотонною, тобто існує температурна ділянка, на якій з підвищенням температури зменшується кількість даного типу води. Означена особливість може бути пов'язана з можливістю трансформації деяких кластерів WAW у кластери SAW.

Результати вивчення впливу адсорбованого метану на формування кластерів адсорбованої води в міжчастинкових зазорах метилкремнезему АМ-1 наведено на рис. 4. Були одержані спектри  $^1\text{H}$  ЯМР води та метану, адсорбованого в ізобаричних умовах на зразках метилкремнезему АМ-1, попередньо гідратованих методом гідроущільнення за різної тривалості механічного оброблення, в результаті якого відбувалася часткова дегідратація зразків за різних температур.

Порівняно зі спектрами, наведеними на рис. 1, у цих спектрах з'являється відносно вузький сигнал адсорбованого метану з хімічним зсувом ( $\delta_H$ ) 0 м. ч. Сигнал слабоасоційованої води зазнає істотних змін. Крім широкого сигналу WAW1, на фоні якого спостерігається сигнал протонів метану, за хімічного зсуву 1 м. ч. з'являється відносно вузький сигнал, який також можна віднести до однієї з форм слабоасоційованої води (WAW2). Інтенсивність обох сигналів слабоасоційованої води зменшується зі зниженням температури, тобто обидва типи води здатні до замерзання. Незалежно від тривалості механічного оброблення інтенсивність сигналу метану збільшується зі зростанням температури. Така не характерна для адсорбції залежність кількості адсорбованого метану від температури може бути пов'язана з перебігом на міжфазній межі гідратованого метилкремнезему АМ-1 кількох адсорбційних процесів із залученням кластерів сильно- та слабоасоційованої води.

Ймовірно, на міжфазній межі можливе формування твердих і квазірідких гідратів ме-

тану. До твердих гідратів зокрема належать різні види клатратів метану [4—6], які власне є сполуками включення, коли молекула метану знаходиться всередині кристалічної ґратки, утвореної водневозв'язаними молекулами води. Клатрати метану є твердими сполуками, які існують переважно за високих значень тиску і температури близько 273 К. Найпоширенішою формою клатратної комірки є структура, яка являє собою центровану кубічну ґратку, в якій знаходиться молекула метану. Формула ідеального складу гідрату метану для такої комірки, яка позначається  $5^{12}$  (дванадцять п'ятикутників, з'єднаних суміжними гранями):  $\text{CH}_4 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ .

Квазірідкі (рухливі) форми гідратів метану можуть утворюватися на міжфазній межі адсорбентів у разі спільної адсорбції метану та води. У таких гідратах співвідношення кількостей метану і води може бути значно меншим, ніж у клатратах, оскільки для них немає певної стехіометрії. Більше того, кількість метану в гідратах може перевищувати кількість води, молекули якої розподіляються в зазорах між молекулами адсорбованого метану. Ймовірно, рухливі гідрати утворюються за рахунок молекулярних взаємодій молекул метану і слабоасоційованої води, яка на рис. 4 у спектрах ЯМР спостерігається у формі сигналу WAW2.

Під час досліджень спільної адсорбції метану і води методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії слід очікувати, що тверді гідрати метану не спостерігатимуться у зв'язку з малим часом поперечної релаксації ядерних спінів у твердих тілах. Тоді спостережуваний сигнал у спектрах на рис. 4 слід віднести до метану, фізично адсорбованого на поверхні метилкремнезему і такого, що входить до складу “рухливих” гідратів. Оскільки кількість фізично адсорбованого метану зростає зі зниженням температури [8, 9], дані рис. 4 слід інтерпретувати з точки зору зменшення можливостей існування адсорбованого метану у формі рухливих гідратів зі зниженням температури. Причиною може слугувати схильність слабоасоційованої води до замерзання за температури  $< 273$  К і неможливості формування рухливих гідратів із замерзлою водою.

Для зразка, що містив близько 20 мг/г міжфазної води (див. рис. 4, з) було вивчено залежність форми існування слабоасоційованої води від способу приготування зразка. Поряд з адсорбцією метану в ізобаричних умовах здійснювалася конденсація рідкого метану в зразку шляхом його охолодження рідким азотом (див. рис. 4, д). При цьому для метану забезпечувалася можливість контактувати як з метилкремнеземом, так і з замерзлою водою. У результаті випаровування з ампули надлишкового метану значно збільшувалася кількість слабоасоційованої води, що знаходилася у формі WAW2.

**Висновок.** Показано можливість формування в міжчастинкових зазорах гідрофобного кремнезему АМ-1 супрамолекулярних комплексів слабоасоційованої води і метану. Висунуто припущення, що поряд з рухливими гідратами метану на міжфазній межі АМ-1 за відносно низьких значень температури та атмосферного тиску може утворюватися також і певна кількість гідратів метану клатратного типу (шляхом розчинення у рідкій воді газоподібного метану). Оскільки як вода, так і метан, що містяться в клатратах, не спостерігаються в спектрах рідинного ЯМР, одним з пояснень зменшення інтенсивності сигналу WAW2 зі зниженням температури може бути зростання за цих умов кількості клатратних форм адсорбованого метану. Наявність кількох типів гідратів метану може зумовлювати підвищення адсорбційної здатності гідрофобного кремнезему щодо газоподібного метану і сприяти збільшенню адсорбційної ємності накопичувачів метану.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Yaminsky V.V., Vogler E.A. Hydrophobic hydration. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2001. **6**. P. 342—349. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(01\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(01)00104-2)
2. Chandler D. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. *Nature*. 2005. **437**. P. 640—647. <https://doi.org/10.1038/nature04162>
3. Snyder P.W., Lockett M.R., Moustakas D.T., Whitesides G.M. Is it the shape of the cavity, or the shape of the water in the cavity? *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 2014. **223**. P. 853—889. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2013-01818-y>
4. Imai T., Hirata F. Hydrophobic effects on partial molar volume. *J. Chem. Phys.* 2005. **122**. 094509. <https://doi.org/10.1063/1.1854626>
5. Mao W.L., Mao H.-k., Goncharov A.F., Struzhkin V.V., Gou Q., Hu J., Shu J., Hemley R.J., Somayazulu M., Zhao Y. Hydrogen clusters in clathrate hydrate. *Science*. 2002. **297**. P. 2247—2249. <https://doi.org/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. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2000. **97**. P. 13484—13487. <https://doi.org/10.1073/pnas.250466497>
7. Somayazulu M., Shu J., Zha C.-s., Goncharov A.F., Tschauer O., Mao H.-k., Hemley R.J. *In situ* high-pressure x-ray diffraction study of H<sub>2</sub>O ice VII. *J. Chem. Phys.* 2008. **128**. 064510. <https://doi.org/10.1063/1.2813890>
8. Gun'ko V.M., Turon 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>
9. Gun'ko V.M., Turon 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>
10. Спосіб ущільнення нанокремнезему: пат. 105151 Україна. МПК B01J 2/10; заявл. 04.08.2015. Опубл. 10.03.2016. Бюл. №3.
11. Krupskaya T.V., Turon V.V., Barvinchenko V.M., Filatova K.O., Suvorova L.A., Iraci G., Kartel M.T. Influence of the “wetting—drying” compaction on the adsorptive characteristics of nanosilica A-300. *Adsorp. Sci. Technol.* 2017. **36**. P. 300—310. <https://doi.org/10.1177/0263617417691768>
12. Gun'ko V.M., Turon V.V., Pakhlov E.M., Krupskaya T.V., Charmas B. Effect of water content on the characteristics of hydro-compacted nanosilica. *Appl. Surf. Sci.* 2018. **459**. P. 171—178. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.213>
13. Gun'ko V.M., Turon 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>
14. Gun'ko V.M., Turon V.V. Nuclear magnetic resonance studies of interfacial phenomena. Boca Raton: CRC Press, 2013. 1040 p. <https://doi.org/10.1201/b14202>
15. Туров В.В., Гунько В.М. Кластеризованная вода и пути ее использования. Киев: Наук. думка, 2011. 316 с.
16. Gun'ko V.M., Turon V.V., Bogatyrev V.M., Zarko V.I., Leboda R., Goncharuk E.V., Novza A.A., Turon A.V., Chuiko A.A. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005. **118**. P. 125—172. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.07.003>

Надійшло до редакції 04.07.2023

REFERENCES

1. Yaminsky, V. V. & Vogler, E. A. (2001). Hydrophobic hydration. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 6, pp. 342-349. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(01\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(01)00104-2)
2. Chandler, D. (2005). Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. *Nature*, 437, pp. 640-647. <https://doi.org/10.1038/nature04162>

3. Snyder, P. W., Lockett, M. R., Moustakas, D. T. & Whitesides, G. M. (2014). Is it the shape of the cavity, or the shape of the water in the cavity? *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, 223, pp. 853-889. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2013-01818-y>
4. Imai, T. & Hirata, F. (2005). Hydrophobic effects on partial molar volume. *J. Chem. Phys.*, 122, 094509. <https://doi.org/10.1063/1.1854626>
5. Mao, W. L., Mao, H.-k., Goncharov, A. F., Struzhkin, V. V., Gou, Q., Hu, J., Shu, J., Hemley, R. J., Somayazulu, M. & Zhao, Y. (2002). Hydrogen clusters in clathrate hydrate. *Science*, 297, pp. 2247-2249. <https://doi.org/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. (2000). Transformations in methane hydrates. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 97, pp. 13484-13487. <https://doi.org/10.1073/pnas.250466497>
7. Somayazulu, M., Shu, J., Zha, C.-s., Goncharov, A. F., Tschauner, O., Mao, H.-k. & Hemley, R. J. (2008). *In situ* high-pressure x-ray diffraction study of H<sub>2</sub>O ice VII. *J. Chem. Phys.*, 128, 064510. <https://doi.org/10.1063/1.2813890>
8. 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. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, 9, No. 2, pp. 107-123. <https://doi.org/10.15407/hftp09.02.107>
9. 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>
10. Pat. 105151 UA, IPC B01J 2/10, The method of compaction of nanosilica, Krupskaya, T. V., Turov, V. V., Barvinchenko, V. N., Filatova, K. O., Suvorova, L. A. & Kartel, M. T., Publ. 10.03.2016 (in Ukrainian).
11. Krupskaya, T. V., Turov, V. V., Barvinchenko, V. M., Filatova, K. O., Suvorova, L. A., Iraci, G. & Kartel, M. T. (2017). Influence of the “wetting—drying” compaction on the adsorptive characteristics of nanosilica A-300. *Adsorp. Sci. Technol.*, 36, pp. 300-310. <https://doi.org/10.1177/0263617417691768>
12. Gun'ko, V. M., Turov, V. V., Pakhlov, E. M., Krupskaya, T. V. & Charmas, B. (2018). Effect of water content on the characteristics of hydro-compacted nanosilica. *Appl. Surf. Sci.*, 459, pp. 171-178. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.213>
13. 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>
14. 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>
15. Turov, V. V. & Gun'ko, V. M. (2011). Clustered water and ways of its use. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).
16. 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. (2005). Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 118, pp. 125-172. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.07.003>

Received 04.07.2023



*V.V. Turov  
T.V. Krupaska  
L.V. Zrot*

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine  
E-mail: krupaska@ukr.net

INFLUENCE OF ADSORBED METHANE ON THE STATE OF WATER  
IN THE INTERPARTICLE GAPS OF METHYLSILICA AM-1

Using low-temperature  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, the structure of adsorption complexes of water in the interparticle gaps of hydrophobic methylsilica AM-1 powder and the impact of water association on methane hydrate formation were studied. It is shown that with an increase in the mechanical processing time of a methylsilica sample leads to a higher proportion of weakly associated water, attributed to a reduction in the amount of strongly associated water. The study proposes that, in addition to mobile methane hydrates, a certain quantity of clathrate-type methane hydrates forms at the interphase boundary of AM-1 methylsilica. They are formed in liquid water through the dissolution of gaseous methane. Since both water and methane in clathrates are not observed in liquid NMR spectra, a plausible explanation for the decrease in the intensity of the narrow signal of one of the forms of strongly associated water (WAW2) with temperature may be an increase in the number of clathrate forms of adsorbed methane as temperature decreases.

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