

## ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА СТРОЕНИЕ ГИДРАТНЫХ ОБОЛОЧЕК ЧАСТИЦ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА ПО ДАННЫМ $^1\text{H}$ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

В.Е. Гайшун<sup>1</sup>, В.М. Гунько<sup>2</sup>, Я.А. Косенок<sup>2</sup>, В.В. Туров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев-164

<sup>2</sup>Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины  
г. Гомель, ул. Советская, 104, Беларусь

*Исследованы особенности поведения связанных слоев воды в водных суспензиях нанокремнезема при различных температурах: исходных, после ультразвуковой обработки и стабилизированных основаниями: NaOH или этилендиамином. Показано, что характеристики межфазных слоев воды и полостей, заполненных структурированной водой, немонотонно зависят от концентрации твердой фазы. Разбавление водой максимально концентрированной суспензии приводит к ослаблению многочастичных взаимодействий. При этом зависимость межфазной энергии от концентрации твердой фазы ( $\gamma_s(C_{тв.ф.})$ ) близка к линейной, что позволяет оценить энергию межчастичных взаимодействий, которая для суспензии, стабилизированной NaOH, составляет около 50 Дж/г. В суспензиях нанокремнезема формируются межчастичные полости с эффективными радиусами 1 – 9 нм, заполненные структурированной водой.*

*Features of the behavior of bound water layers in aqueous suspensions of nanosilica, initial, after sonication and stabilized by bases: NaOH or ethylenediamine, were investigated at different temperatures. It was shown that the characteristics of the interfacial layers of water and cavities filled by structured water nonmonotonically depend on concentration of solid phase. Dilution of a maximally concentrated suspension by water leads to weakening of many-body interactions. In this case the dependence  $\gamma_s(C_{sp})$  is close to linear one, which makes it possible to estimate the energy of interparticle interactions which is about 50 J/g for the suspension stabilized by NaOH. In the suspensions of nanosilica, interparticle voids filled with the structured water are formed with effective radii of 1 – 9 nm.*

### Введение

Уже более 40 лет высокодисперсные кремнеземы, синтезированные высокотемпературным гидролизом  $\text{SiCl}_4$  в  $\text{O}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$  пламени, используют в промышленности, биотехнологии и медицине [1 – 5]. Первичными центрами адсорбции воды в таких кремнеземах являются поверхностные силанольные группы, которые легко образуют водородные связи с молекулами воды [1]. Методом ЯМР спектроскопии на ядрах  $^{29}\text{Si}$  могут быть зарегистрированы одиночные ( $\equiv\text{SiOH}$ ) и геминальные ( $=\text{Si}(\text{OH})_2$ ) силанольные группы [6 – 8]. С использованием метода ИК спектроскопии на поверхности кремнезема, модифицированного путем взаимодействия с одиночными гидроксилами поверхности алкилхлорсиланов с последующим их гидролизом, обнаружены и силантриольные группы, для которых полоса поглощения сдвинута на 2 – 3  $\text{cm}^{-1}$  по сравнению с полосой для  $=\text{Si}(\text{OH})_2$  [9]. Однако концентрация таких групп мала и с повышением температуры они

легко превращаются в геминальные и одиночные силанольные группы. Поверхность кремнезема неоднородна по энергии взаимодействия с молекулами воды, спиртов и аминов [10, 11]. Проведенные в [10] калориметрические исследования взаимодействия воды с предварительно дегидратированной поверхностью кварца и аэросилов с разной удельной поверхностью позволили установить, что с ростом степени покрытия поверхности  $\text{SiO}_2$  молекулами воды происходит ряд процессов. При очень малой степени заполнения (0,2 молекулы на  $\text{nm}^2$ ) тепловой эффект намного превышает 90 кДж/моль и может быть обусловлен диссоциативной адсорбцией воды. Если гидратированность поверхности составляет 0,5 – 1 молекула воды на  $\text{nm}^2$ , то тепловой эффект составляет 50 – 90 кДж/моль. Такой тепловой эффект соответствует комплексам молекул воды с образованием нескольких водородных связей, т.е. происходит кластерная адсорбция воды. В том случае, когда величина теплового эффекта приближается к величине скрытой теплоты конденсации (44 кДж/моль), образуется полислоеное покрытие поверхности адсорбированной водой. Энтальпия, меньшая скрытой теплоты конденсации, соответствует слабым взаимодействиям воды вследствие образования только одной водородной связи на молекулу или адсорбции воды на гидрофобной поверхности.

Характер взаимодействия частиц кремнезема между собой при формировании агрегатов, агломератов агрегатов и гелеобразных структур (сплошного кластера) в коллоидных системах определяет стабильность суспензий, их механические и реологические свойства. Эти взаимодействия часто происходят в многокомпонентных системах, содержащих кроме воды, ионы солей или оснований, добавляемых для повышения стабильности дисперсий. Минеральные частицы в водной среде сильно гидратированы и толщина гидратных оболочек составляет от единиц до десятков молекулярных слоев [12 – 15]. Вода, испытывающая возмущающее влияние со стороны границы раздела фаз, может быть классифицирована как связанная вода. Ее свободная энергия понижена в результате адсорбционных взаимодействий. Процесс агрегирования частиц при формировании коллоида сопровождается значительной перестройкой гидратных оболочек. В результате межчастичных контактов часть связанной воды удаляется из межчастичного пространства. Разработан метод количественной оценки характеристик слоев связанной воды в коллоидных системах, основанный на использовании низкотемпературной  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии [12 – 18]. С помощью этого метода удается определить общую концентрацию связанной воды в суспензии, концентрацию сильно- и слабосвязанной воды, а также величину межфазной энергии, характеризующей суммарное понижение свободной энергии воды, обусловленное наличием границы раздела фаз твердая частица/вода.

### **Материалы и методы исследования**

Исследовали три серии водных суспензий пирогенных кремнеземов (производства Калушского экспериментального завода Института химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, г. Калуш, Украина), нестабилизированных, приготовленных путем механического перемешивания навески порошка кремнезема с дистиллированной водой, в которых массовая доля твердой фазы изменялась в диапазоне 4,8 – 15 %, и стабилизированных добавками  $\text{NaOH}$  или этилендиамина (ЭДА), массовой долей твердой фазы 10 – 22 % и подвергнутых ультразвуковой обработке в течение 20 мин. Стабилизированные суспензии представляли собой относительно невязкие коллоидные растворы, в то время как нестабилизированные системы с массовой долей выше 5 % – гели, вязкость которых быстро увеличивалась с ростом концентрации твердой фазы.

Спектры ЯМР снимали на ЯМР спектрометрах высокого разрешения Bruker WP 100 SY (Германия) с рабочей частотой 100 МГц и Varian Mercury 400 (США) с рабочей частотой 400 МГц. Для возбуждения образца использовались  $90^\circ$  зондирующие импульсы

сы. Температуру регулировали с точностью  $\pm 1$  К, используя термоприставку Bruker VT-1000. Относительную интенсивность сигналов определяли с точностью  $\pm 10$  %. Для предотвращения переохлаждения суспензий спектры  $^1\text{H}$  ЯМР незамерзающей воды записывали в процессе нагревания суспензий, предварительно охлажденных до температуры 210 К.

Вода на межфазной границе адсорбент/вода замерзает при условии равенства ее свободной энергии и свободной энергии льда. При этом понижение температуры замерзания адсорбированной воды ( $273 - T$ ) определяется уменьшением свободной энергии воды, вызванным адсорбционными взаимодействиями  $\Delta G = G_0 - G$ , где  $G_0$  – свободная энергия льда при 273 К, и чем сильнее взаимодействие, тем ниже температура замерзания структурированной воды [12 – 14]. Свободная энергия льда с понижением температуры изменяется практически по линейному закону [19]

$$\Delta G = -0,036(273 - T) \text{ (кДж/моль)}, \quad (1)$$

что позволяет оценить изменение свободной энергии связанной воды по температуре ее замерзания при  $T < 273$  К. Используя калибровочные данные, можно оценить количество ( $C_{uw}$ ) структурированной воды (т.е. не замерзающей при  $T < 273$  К) по интенсивности  $^1\text{H}$  ЯМР спектра. Таким образом, определяя две температурные зависимости  $\Delta G(T)$  и  $C_{uw}(T)$  и сопоставляя  $\Delta G$  и  $C_{uw}$  при определенных значениях  $T$ , получаем функцию  $\Delta G(C_{uw})$ .

Обычно на зависимостях  $\Delta G(C_{uw})$  можно выделить два характерных участка. Участок быстрого уменьшения толщины слоя незамерзающей воды в узком диапазоне изменения  $\Delta G$  при температуре вблизи 273 К и участок, на котором  $C_{uw}$  уменьшается относительно слабо при значительных изменениях  $\Delta G$  и  $T \ll 273$  К. Часть структурированной воды, ответственной за появление первого из этих участков, характеризуется тем, что при значительном изменении толщины слоя этой воды понижение ее свободной энергии, вызванное взаимодействием с поверхностью твердого тела (т.е. дальнедействующей составляющей поверхностных сил), невелико. Эту воду относим к слабосвязанной воде. Второй участок, на котором происходит значительное изменение свободной энергии граничной воды при относительно небольшом изменении толщины ее слоя, соответствует сильносвязанной воде. Этот тип структурирования воды обусловлен короткодействующими составляющими поверхностных сил. Количественные значения толщины слоев каждого типа воды ( $C_{uw}^s$  и  $C_{uw}^w$  для сильно- и слабосвязанной воды соответственно) и максимальные величины снижения свободной энергии воды, вызванного адсорбцией ( $\Delta G^s$  и  $\Delta G^w$ ), могут быть получены экстраполяцией соответствующих участков зависимостей к осям абсцисс и ординат. Площадь под кривой  $\Delta G(C_{uw})$  определяет величину свободной поверхностной энергии адсорбента

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

где  $C_{uw}^{\max}$  – толщина слоя незамерзающей воды при  $T \rightarrow 273,15$  К,  $\Delta G$  – дифференциальная энергия Гиббса, численно равная дифференциальной работе адгезии

$$\Delta G = -W_a. \quad (3)$$

Тогда межфазная энергия  $\gamma_s$  равна полной работе адгезии. Она определяет суммарное изменение свободной энергии системы, состоящей из дисперсной фазы (кремнезем) и воды (дисперсионная среда), обусловленное присутствием границы раздела фаз. Величина сил адгезии может быть рассчитана из соотношения

$$F = \Delta G/x, \quad (4)$$

где  $x$  – толщина слоя связанной воды.

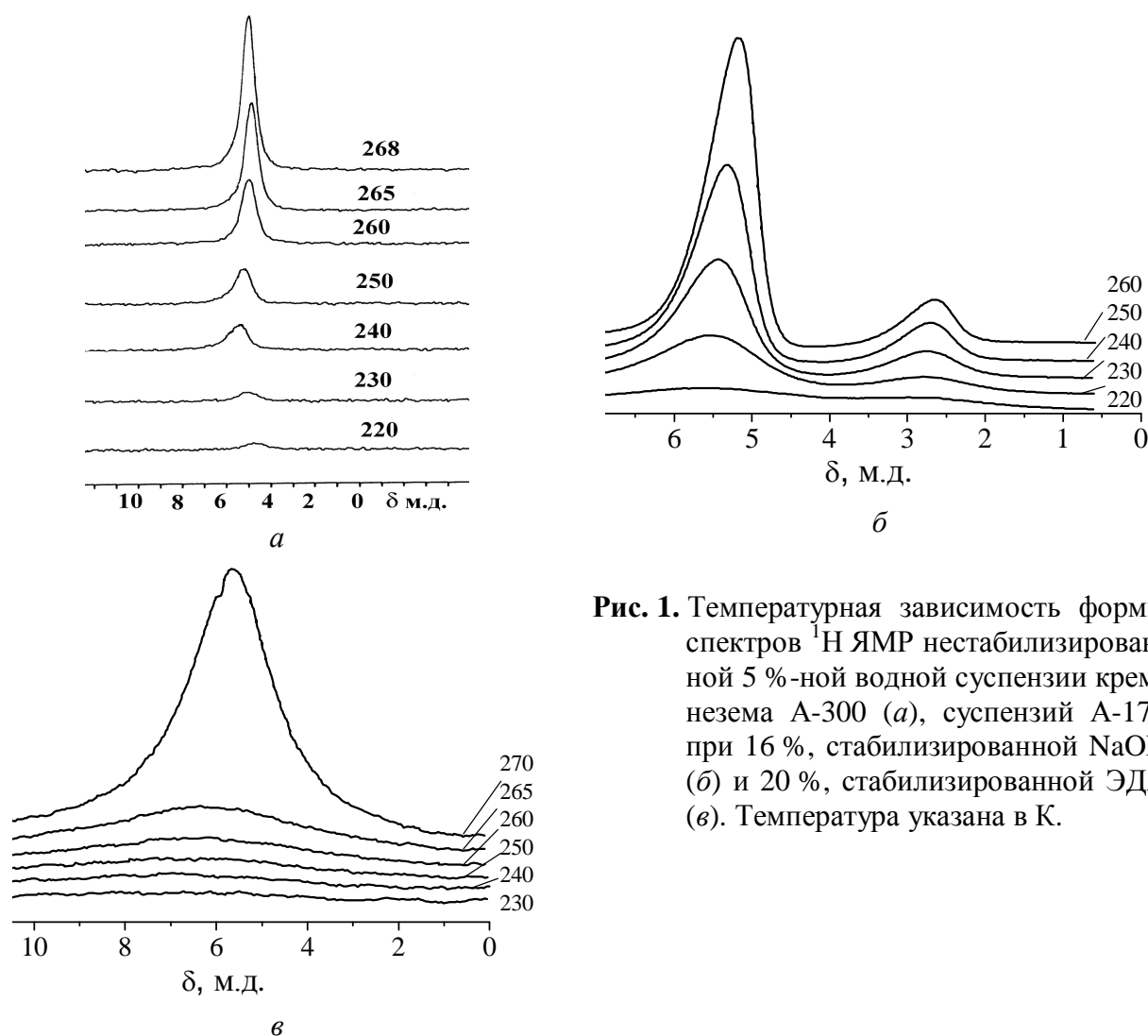
Вода замерзает в более узких пустотах (полостях, порах) в агрегатах, состоящих из первичных частиц нанокремнезема, при более низкой температуре, что описывается уравнением Гиббса-Томпсона [17, 18]:

$$\Delta T_m = T_m(R) - T_{m,\infty} = \frac{2\sigma_{sl}T_{m,\infty}}{\Delta H_f \rho R}, \quad (5)$$

где  $T_m(R)$  – температура плавления льда, локализованного в порах радиусом  $R$ ,  $T_{m,\infty}$  – температура плавления объемного льда,  $\rho$  – плотность твердой фазы,  $\sigma_{sl}$  – энергия взаимодействия твердого тела с жидкостью (посредством водородных связей),  $\Delta H_f$  – объемная энтальпия плавления. Это уравнение может быть использовано для расчета распределений по размерам пор (IPSD), заполненных структурированной водой, на основе зависимостей  $C_{uw}(T)$ .

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены типичные зависимости формы спектров  $^1\text{H}$  ЯМР воды в замороженной водной суспензии высокодисперсного кремнезема, нестабилизированной (а), стабилизированной NaOH (б) и ЭДА (в).



**Рис. 1.** Температурная зависимость формы спектров  $^1\text{H}$  ЯМР нестабилизированной 5 %-ной водной суспензии кремнезема А-300 (а), суспензий А-175 при 16 %, стабилизированной NaOH (б) и 20 %, стабилизированной ЭДА (в). Температура указана в К.

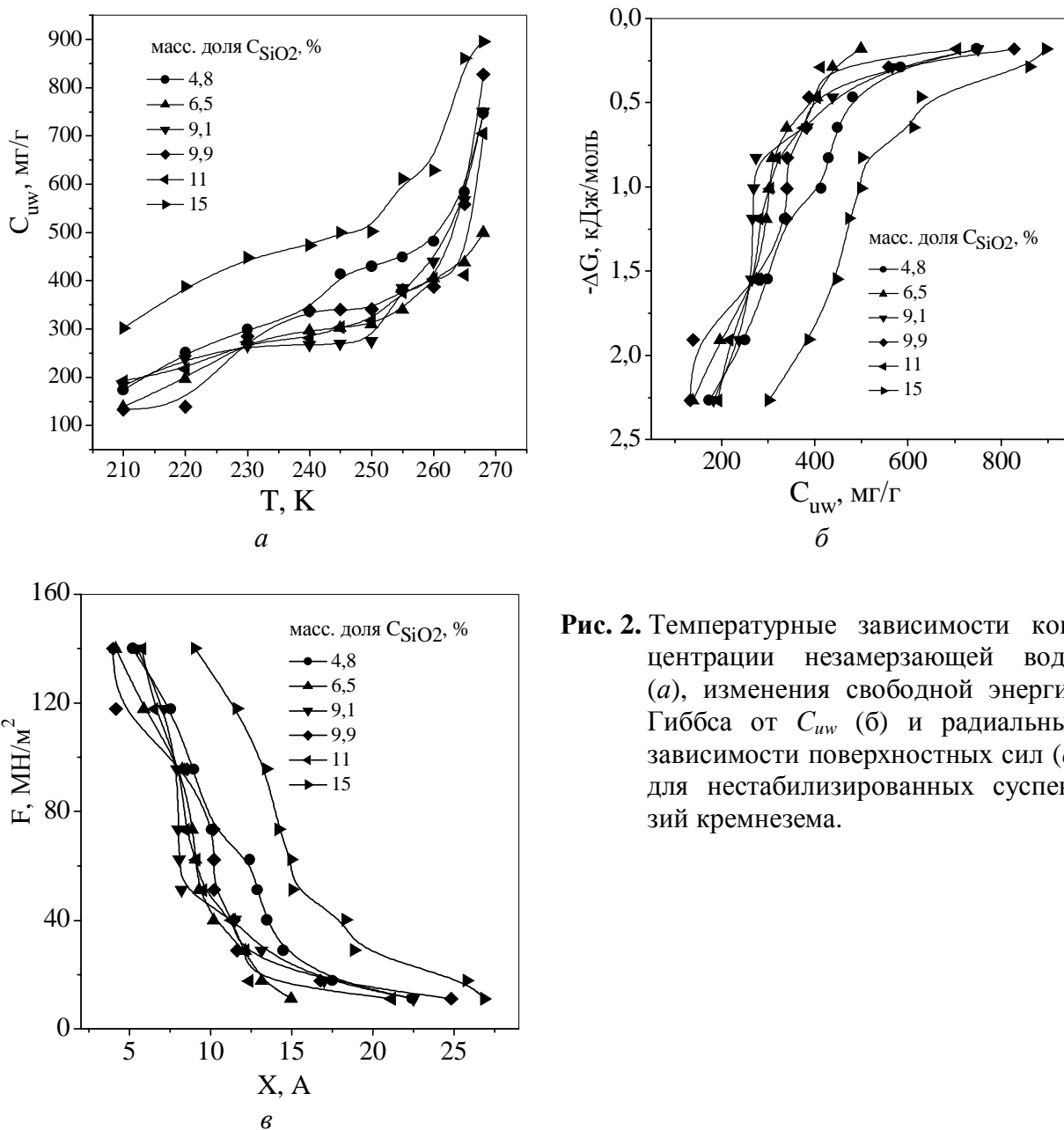
Спектры нестабилизированной суспензии и суспензии, стабилизированной NaOH, представляют собой одиночные сигналы, химический сдвиг которых равен 5,0 – 5,5 м.д., что близко к химическому сдвигу жидкой объемной воды. Аналогичные спектры адсорбированной воды зарегистрированы для большого количества оксидных материалов [13, 15]. Для суспензии, стабилизированной ЭДА, кроме сигнала воды, наблюдается сигнал протонов этилендиамина. С понижением температуры интенсивность сигналов уменьшается вследствие частичного замерзания воды (и ЭДА) в адсорбционном слое, а ширина сигналов возрастает в результате уменьшения подвижности молекул воды. Вид спектров для нестабилизированных и стабилизированных суспензий несколько различается. В последнем случае наблюдается более резкий рост интенсивности сигнала вблизи 273 К. Это обусловлено присутствием в коллоидной системе растворенных оснований (стабилизирующей добавки). Тогда при  $T < 273$  К кроме воды, незамерзающей вследствие межфазных взаимодействий, появляется часть воды, температура замерзания которой понижена в соответствии с законом Рауля, т.е. вследствие коллигативных свойств водных растворов. Такая «объемная» незамерзающая вода спектрально не отличается от слабосвязанной воды. Однако следует отметить, что значительная часть растворенного вещества может концентрироваться в гидратных оболочках высокодисперсных частиц [13] и тем самым вовлекается в процесс формирования межчастичных взаимодействий.

На рис. 2 для нестабилизированной суспензии приведены температурные зависимости концентрации незамерзающей воды и рассчитанные на их основе в соответствии с формулой (1) зависимости изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды, а также радиальная зависимость поверхностных сил, рассчитанных по формуле (4) в предположении плоской поверхности частиц кремнезема.

На рис. 3. приведены зависимости  $\Delta G(C_{uw})$  для стабилизированных систем. Характеристики слоев связанной воды для всех изученных образцов суммированы в таблице. Зависимости  $\Delta G(C_{uw})$  представляют собой кривые, на которых регистрируются несколько перегибов, что свидетельствует о сложном строении коллоидной системы [13]. Поскольку гели сформированы агрегатами первичных наночастиц кремнезема и агломератами агрегатов [14], структурированная ими вода энергетически неоднородна. Часть ее находится во внутреннем пространстве агрегатов наночастиц, которые при слабых механических нагрузках практически не изменяют своей структуры в суспензиях разной концентрации, а остальная часть – в межагрегатном пространстве геля, что обуславливает слабое возмущение этой воды. На зависимостях наблюдаются участки, отвечающие сильно- и слабосвязанной воде. Концентрация сильносвязанной воды изменяется от 300 до 500 мг на грамм кремнезема, причем не существует явно выраженной корреляции с концентрацией суспензии. Максимальная концентрация связанной воды регистрируется для образцов с минимальной и максимальной концентрациями твердой фазы (таблица). При промежуточных концентрациях характеристики связанной воды изменяются слабо, что и следовало ожидать для коллоидных систем, в которых основная часть связанной воды содержится внутри агрегатов размером менее 1 мкм. Величина  $\Delta G^s$  (рис. 2 и таблица) характеризует понижение свободной энергии в ближайшем к поверхности слое связанной воды или воды, находящейся в наиболее узких межчастичных полостях. Для нестабилизированных суспензий независимо от их концентрации  $-\Delta G^s = 3,0 \dots 5,5$  кДж/моль.

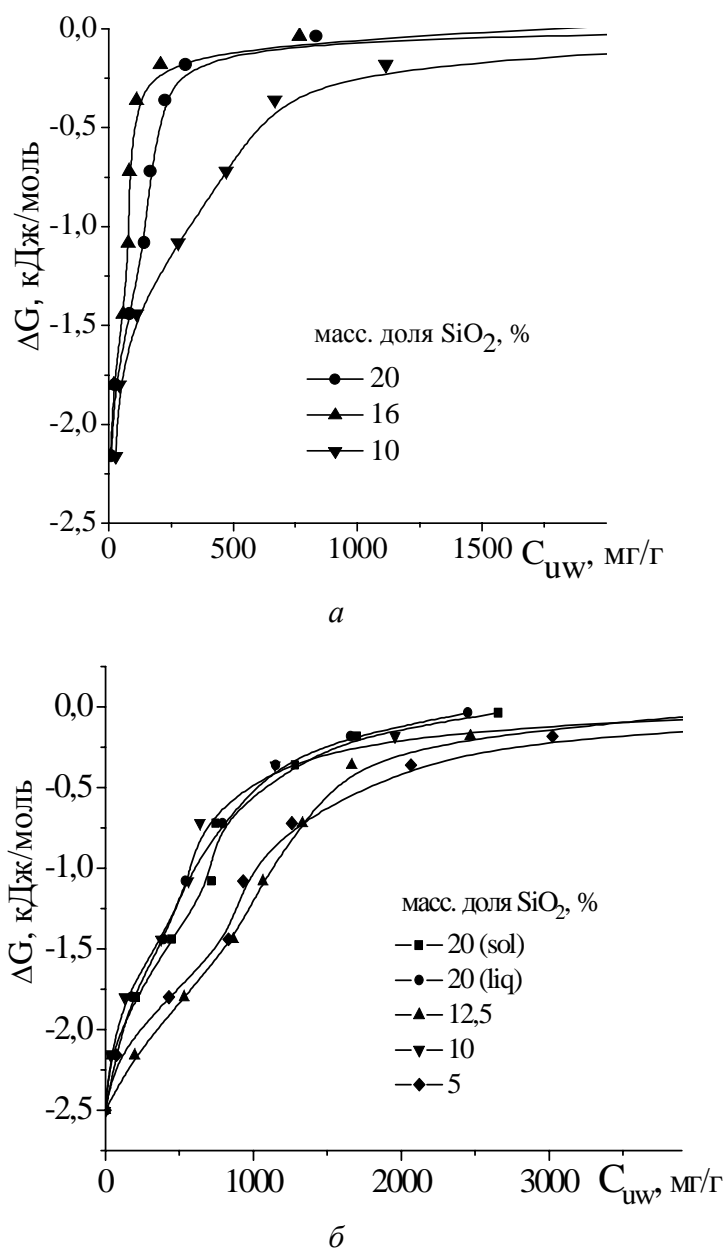
Для стабилизированных NaOH и ЭДА суспензий кремнезема (рис. 3) на зависимостях  $\Delta G(C_{uw})$  области, отвечающие слабосвязанной воде, сильно расширены за счет «объемной» незамерзающей воды (вплоть до 3,5 г незамерзающей воды на 1 г кремнезема). Для суспензий, стабилизированных ЭДА, изучено два образца с массовой долей  $C_{тв.ф.} = 20$  %, из которых один находился в невязком состоянии (на рис. 3 обозначен как

«liq»), а другой – в состоянии твердого геля (на рис. 3 он обозначен как «sol»). Образцы с массовыми долями 20, 10 и 5 % готовили разбавлением исходного образца (20 %, liq) дистиллированной водой в 2 и 4 раза, и, следовательно, они содержали разную концентрацию стабилизатора.



**Рис. 2.** Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а), изменения свободной энергии Гиббса от  $C_{uw}$  (б) и радиальные зависимости поверхностных сил (в) для нестабилизированных суспензий кремнезема.

Как следует из приведенных на рис. 3 и в таблице данных, для стабилизированных основаниями суспензий кремнезема наблюдаются большие изменения характеристик слоев связанной воды при переходе от образца к образцу. Наиболее наглядно эти изменения проявляются на зависимостях межфазной энергии ( $\gamma_s$ ) от концентрации твердой фазы (рис. 4). В целом толщина слоя связанной воды для суспензий, стабилизированных ЭДА, оказалась значительно большей, чем в случае их стабилизации NaOH. Сравнение с нестабилизированными суспензиями показывает, что введение в коллоидную систему ЭДА приводит к росту, а NaOH – к уменьшению толщины гидратных оболочек частиц кремнезема.

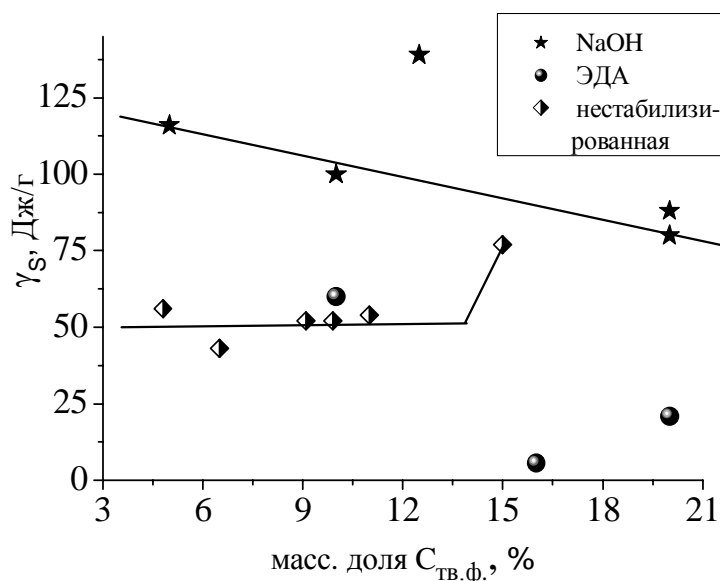


**Рис. 3.** Зависимости изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды для водных суспензий кремнезема, стабилизированных NaOH (а) и ЭДА (б).

При разбавлении концентрированной суспензии дистиллированной водой, межфазная энергия возрастает, а точки зависимости  $\gamma_s(C_{тв.ф.})$  ложатся на прямую линию. Такого типа зависимости характерны для многих коллоидных систем [13]. Они обусловлены ростом среднего расстояния между коллоидными частицами, что позволяет формироваться более толстой гидратной оболочке. Разница в ординатах зависимости  $\gamma_s(C_{тв.ф.})$  при разбавлении суспензий отвечает изменению энергии межчастичных взаимодействий. Для суспензий кремнезема, стабилизированных ЭДА в выбранном диапазоне изменения концентраций, энергия межчастичных взаимодействий изменяется на 50 Дж/г (рис. 4).

**Таблица.** Характеристики слоев связанной воды в водных суспензиях кремнезема при варьировании концентрации твердой фазы.

| Стабилизатор      | масс. доля $C_{\text{тв.ф.}}$ , % | $\gamma_s$ , Дж/г | $C_{\text{uw}}^s$ , мг/г | $C_{\text{uw}}^w$ , мг/г | $\Delta G^s$ , кДж/моль | $\Delta G^w$ , кДж/моль |
|-------------------|-----------------------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Без стабилизатора | 4,8                               | 56                | 500                      | 700                      | -2,8                    | -0,7                    |
|                   | 6,5                               | 43                | 400                      | 300                      | -3,0                    | -0,5                    |
|                   | 9,1                               | 52                | 300                      | 1100                     | -3,25                   | -0,75                   |
|                   | 9,9                               | 52                | 400                      | 1000                     | -3,25                   | -0,6                    |
|                   | 11                                | 54                | 400                      | 1000                     | -3,7                    | -0,4                    |
|                   | 15                                | 77                | 500                      | 700                      | -3,25                   | -0,75                   |
|                   | 20 sol                            | 89                | 750                      |                          | -2,5                    |                         |
|                   | 20 liq                            | 80                | 750                      |                          | -2,5                    |                         |
| ЭДА               | 12,5                              | 139               | 1500                     |                          | -2,5                    |                         |
|                   | 10                                | 100               | 600                      |                          | -2,5                    |                         |
|                   | 5                                 | 116               | 900                      |                          | -2,5                    |                         |
| NaOH              | 20                                | 21                | 300                      |                          | -2,25                   |                         |
|                   | 16                                | 5,6               | 200                      |                          | -2,25                   |                         |
|                   | 10                                | 60                | 750                      |                          | -2,25                   |                         |



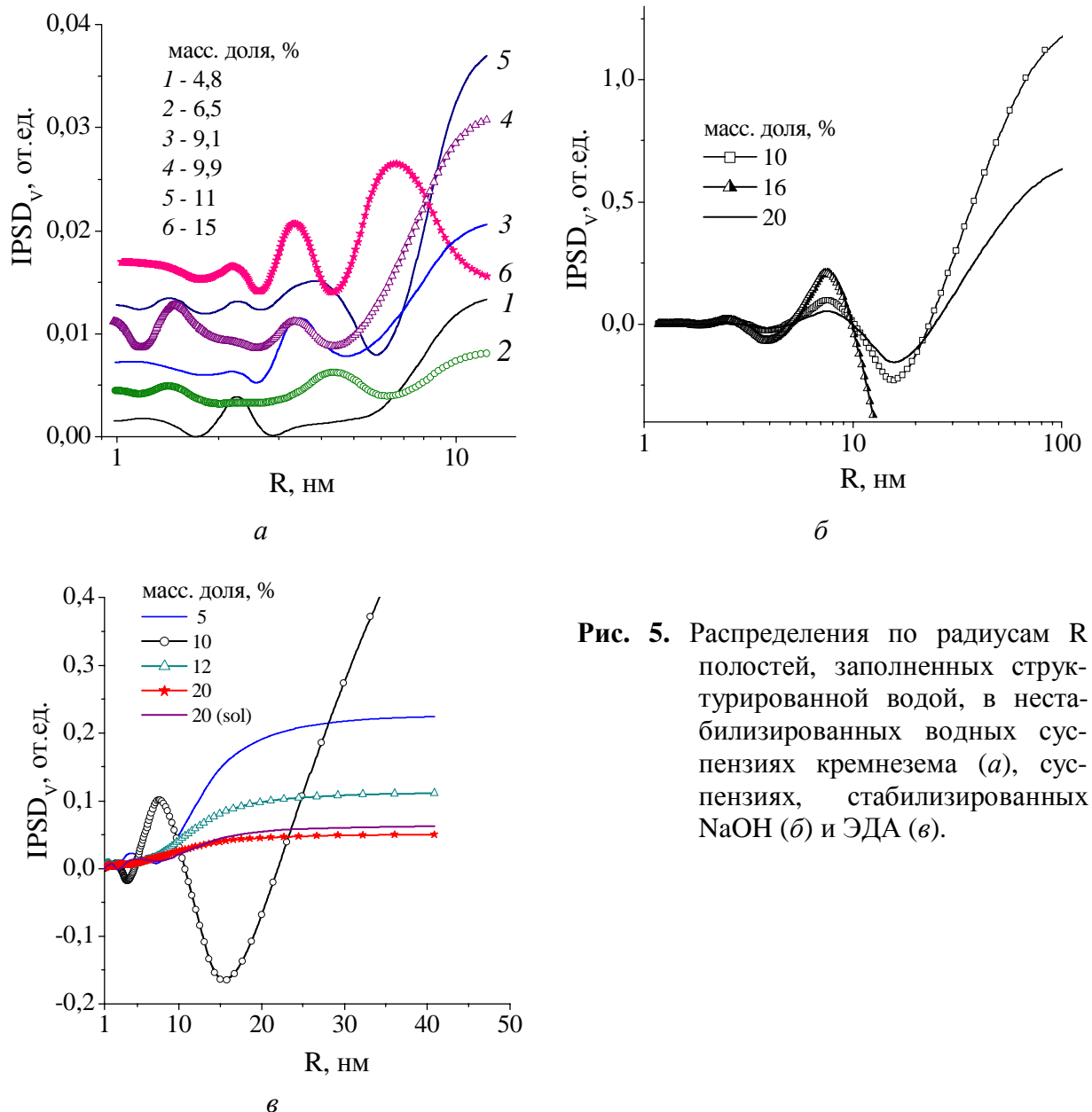
**Рис. 4.** Зависимость межфазной энергии от концентрации твердой фазы в водных суспензиях кремнезема.

Обращает на себя внимание, что желирование водной суспензии кремнезема в присутствии ЭДА практически не привело к существенным изменениям характеристик слоев связанной воды. Следовательно, что образование геля происходит путем формирования такой пространственной сетки из частиц кремнезема, в которой имеется относительно малое число зон межчастичного контакта. Большой разброс в величинах межфазной энергии стабилизированных суспензий свидетельствует о том, что частицы золя существуют в виде агрегатов, строение которых существенно зависит от способа приготовления. Для суспензий с добавками ЭДА, вероятно, характерен меньший размер



агрегатов. Поскольку оба типа стабилизированных зольей могут существовать в неизменном состоянии в течение длительного времени, можно заключить, что стабильность коллоидной системы обеспечивается, в первую очередь, высоким отрицательным зарядом частиц, а не их малыми размерами.

На рис. 5 приведены распределения по размерам полостей, заполненных структурированной водой ( $IPSD_V$ ), в исследованных суспензиях высокодисперсного кремнезема, рассчитанные в соответствии с формулой (5). На полученных распределениях по радиусам пор ( $R$ ) регистрируются несколько максимумов, относящихся к заполненным водой полостям, находящимся внутри агрегатов, сформированных первичными частицами кремнезема, а также в зазорах между агрегатами или агломератами.



**Рис. 5.** Распределения по радиусам  $R$  полостей, заполненных структурированной водой, в нестабилизированных водных суспензиях кремнезема (*a*), суспензиях, стабилизированных NaOH (*б*) и ЭДА (*в*).

В нестабилизированных суспензиях кремнезема (рис. 5, *a*) могут быть выделены 4 максимума, соответствующие радиусам пор от 1 до 10 нм. При варьировании концентрации суспензии происходит уменьшение межчастичных расстояний, поэтому пик мезопор сдвигается в область меньших величин  $R = 6...7$  нм. Изменяются вклады и более узких полостей, т.е. происходит перестройка структуры дисперсии при повышении concentra-

ции кремнезема. В стабилизированных суспензиях (рис. 5, б, в) распределения становятся более однородными, что свидетельствует о значительно меньшем разбросе в размерах вторичных частиц и об увеличении слоя сильносвязанной воды. В суспензиях, стабилизированных ЭДА, наблюдаются два основных максимума, относящиеся к полостям с радиусом 8 и более 20 нм. Однако следует отметить, что метод ЯМР-крипорометрии дает наиболее точную информацию при  $R < 10$  нм. Поэтому максимумы в области больших значений  $R$  следует относить к квазиобъемной части жидкости, расположенной в зазорах между вторичными частицами и дающей вклад в структурированную воду вследствие коллигативных свойств растворов. Другими словами, именно в таких полосках в стабилизированных суспензиях сосредотачиваются растворенные компоненты при замерзании основной части воды.

На основании выполненных исследований можно заключить, что структура слоев связанной воды во вторичных частицах нанокремнезема в водных суспензиях, приготовленных при ультразвуковой обработке и стабилизированных основаниями (NaOH, ЭДА), сильно зависит от концентрации твердой фазы. При разбавлении максимально концентрированной суспензии водой межчастичные взаимодействия в ней ослабляются и зависимость  $\gamma_S(C_{\text{тв.ф.}})$  близка к линейной, что позволяет оценить энергию межчастичных взаимодействий, которая в случае суспензии, стабилизированной NaOH, составляет около 50 Дж/г. В суспензиях кремнезема формируются межчастичные полости радиусом 1 – 9 нм, заполненные структурированной водой.

### Литература

1. Пир R.K. The chemistry of silica / N. Y.: Wiley, 1979. – 634 p.
2. Kinney, D.R., Chung I-S., Maciel G.E. Water and the Silica Surface As Studied by Variable Temperature High Resolution  $^1\text{H}$  NMR // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – P. 6786 – 6794.
3. The surface properties of silicas / Ed. L.P. Legrand. – N. Y.: Wiley, 1998. – 380 p.
4. Gregg S.J. and Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity / L.: Acad. press, 1982. – 678 p.
5. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: Наук. думка. – 2003. – 415 с.
6. Chung I-S., Maciel G.E. Probing hydrogen bonding at the local environment of silanol surfaces via nuclear spin cross polarization dynamics // J. Amer. Chem. Soc. – 1996. – V. 118. – P. 401 – 406.
7. Chang I-S. Kinney D.R., Maciel G.E. Interior hydroxyl of the silica gel system as studied by  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS NMR spectroscopy // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – P. 8695 – 8705.
8. Infrared spectra of geminal and novel triple hydroxyl groups on silica surface / T. Takei, K. Kato, A. Maguro, M. Chikazawa // Coll. and Surf. A. – 1999. – V. 150. – P. 77 – 84.
9. Hydrophilic and hydrophobic sites on dehydrated crystalline and amorphous silicas / V. Bolis, B. Fubini, L. Marchese, G. Marta, D. Costa // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1991. – V. 87, №. 3. – P. 497 – 505.
10. Structure and induced heterogeneity of the surface of some  $\text{SiO}_2$  polymers from the enthalpy of adsorption of various molecules / B. Fubini, V. Bolis, A. Cavenago, E. Garrone, P. Ugliengo // Langmuir. – 1993. – V. 9. – P. 2712 – 2720.
11. Competitive interaction between water and organic solvents onto mineral solid surface studied by calorimetry / T. Zoungrana, A. Berrada, J-M. Douillard, S. Partyka // Langmuir. – 1995. – V. 11. – P. 1760 – 1767.
12. Туров В.В. ЯМР спектроскопия адсорбированных молекул. Строение адсорбционных комплексов и гидратных слоев: Дис... докт. хим. наук. – Киев, 2002. – 310 с.

13. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces / V.M. Gun'ko, V.V. Turov, V.M. Bogatyrev, V.I. Zarko, R. Leboda, E.V. Goncharuk, A.A. Novza, A.V. Turov, A.A. Chuiko // *Adv. Coll. Interf. Sci.* – 2005. – V. 118. – P. 125 – 172.
14. Morphology and surface properties of fumed silicas / V.M. Gun'ko, I.F. Mironyuk, V.I. Zarko, E.F. Voronin, V.V. Turov, E.M. Pakhlov, E.V. Goncharuk, Yu. M. Nychiporuk, T.V. Kulik, B.B. Palyanytsya, S.V. Pakhovchishin, N.N. Vlasova, P.P. Gorbik, O.A. Mishchuk, A.A. Chuiko, J. Skubiszewska-Zięba, W. Janusz, A.V. Turov, R. Leboda // *J. Coll. Interf. Sci.* – 2005. – V. 289, № 2. – P. 427 – 445.
15. Turov V.V., Leboda R. Application of H-1 NMR spectroscopy method for determination of characteristics of thin layers of water adsorbed on the surface of dispersed and porous adsorbents // *Adv. Coll. Interf. Sci.* – 1999. – V. 79, №. 2-3. – P. 173 – 211.
16. Weakly and strongly associated nonfreezable water bound in bones / V.V. Turov, V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, R. Leboda, M. Jablonski, M. Gorzelak, E. Jagiello-Wojtowicz // *Coll. and Surf.* – 2006. – V. 48. – P. 167 – 175.
17. Oxide, carbon, and carbon/mineral adsorbents for toxic, explosive, and narcotic compounds – synthesis, properties, and applications / V.M. Gun'ko, R. Leboda, V.V. Turov, V.I. Zarko, A.A. Chuiko. In: *Surface chemistry in biomedical and environmental science*. Ed. J.P. Blitz, V.M. Gun'ko. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. Dordrecht: Springer, 2006. – V. 228. – P. 91 – 102.
18. Gun'ko V.M., Turov V.V., Chuiko A.A. Fundamentals of nanosilica applications for human protection. In: *Surface chemistry in biomedical and environmental science*. Ed. J.P. Blitz, V.M. Gun'ko. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, 2006. – V. 228. – P. 177 – 190.
19. Provencher S.W. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations // *Comp. Phys. Comm.* – 1982. – V. 27. – P. 213 – 227.
20. Muniz W.B., Ramos F.M., de Campos Velho H.F.. Entropy- and Tikhonov based regularization techniques applied to the backwards heat equation // *Comput. Mathem. Appl.* – 2000. – V. 40. – P. 1071 – 1084.
21. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушкова.– М.: Наука, 1978.– Т. 1. – 514 с.