

УДК 544.723

## СВОЙСТВА ВОДЫ, АДсорБИРОВАННОЙ В ПОРИСТЫХ СИЛИКАГЕЛЯХ С РАЗЛИЧНОЙ ФОРМОЙ МИКРОЧАСТИЦ

© 2025 г. А. И. Сергеев<sup>1\*</sup>, Н. Г. Шилкина<sup>1</sup>, И. И. Барашкова<sup>1</sup>, И. А. Маклакова<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: nismra@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2024

После доработки 05.10.2024

Принята в печать 21.10.2024

Проведено сравнение релаксационных, диффузионных и калориметрических характеристик, образцов с различным содержанием воды в порах силикагелей марок Сепарон SGX и Силасорб 600, которые различаются формой (регулярной и нерегулярной) микрочастиц. Показано, что слой воды, испытывающий релаксационное влияние поверхности в порах, имеет постоянные размеры для этих силикагелей. Установлено, что поверхностная релаксационная эффективность, отношение времен релаксации  $T_1/T_2$ , которое отражает фазовое состояние воды, не меняется от содержания воды в образце. Обнаружено, что закономерности изменения времен спин-решеточной ( $T_1$ ) и спин-спиновой ( $T_2$ ) релаксации протонов воды, количества замерзающей и некристаллизующейся воды при изменении влагосодержания в образцах с различной формой микрочастиц силикагеля имеют сходный характер. Зависимость коэффициентов самодиффузии от содержания воды в силикагелях позволила рассчитать значения характеристического параметра пор  $S/V$  и сравнить их с характеристиками, заявленными производителем. Выявлено заметное отклонение для силикагеля Силасорб 600, которое можно объяснить как более широким распределением пор по размерам, так и различием в характере диффузионных процессов.

*Ключевые слова:* силикагель, вода, ЯМР-релаксация, ДСК, ЯМР-диффузометрия.

DOI: 10.31857/S0207401X25030072

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования динамики жидкостей в пористых структурах обширны и разнообразны. Вода в биологических системах, пористых структурах строительных материалов, гетерогенный катализ, хроматография, фармацевтика – вот неполный перечень областей, где актуальна данная задача. Взаимодействие воды с поверхностью пористых материалов в значительной степени изменяет свойства воды. Увеличение вязкости [1] и теплоемкости [2], уменьшение подвижности [3], диэлектрической постоянной [4], коэффициента самодиффузии [5] – изменения этих свойств воды характеризуют ее взаимодействие с различными поверхностными центрами силикагелей, к числу которых относятся как силанольные Si–O–H-группы и их модификации (геминальные и викалинальные), так и силоксановые Si–O–Si-группы. Реакционная способность групп зависит от плотности их распределения по поверхности и геометрических характеристик поверхности.

Значительное число исследований состояния воды в поровом пространстве проводилось методом ЯМР-релаксации [6–11]. Этот метод позволяет изучать подвижность определенных ядер (в нашем случае водорода), измеряя времена их спин-решеточной ( $T_1$ ) и спин-спиновой ( $T_2$ ) релаксации. Этим методом можно также определять количество ядер с той или иной подвижностью, диффузию содержащих водород молекул (метод импульсного градиента), оценивать размеры пор. Широкий спектр такого рода исследований представлен различными методическими и модельными подходами. Так, модель быстрого диффузионного обмена, предложенная Бронштейном и Тарром [6], позволяет сделать вывод о пропорциональности скорости наблюдаемой ядерной магнитной релаксации жидкости в порах отношению  $V/S$  ( $V$  – удельный объем пор (в  $\text{см}^3/\text{г}$ ) и  $S$  – удельная поверхность пор (в  $\text{см}^2/\text{г}$ ) соответственно) и подтверждена многочисленными работами [7–9].

Обнаруженное понижение температуры замерзания жидкости в порах по сравнению с температурой замерзания жидкости в свободном объеме привело к выводу о том, что разница этих температур обратно пропорциональна характеристическому размеру пор (закон Гиббса—Томсона) [10]. Это соотношение позволило разработать метод криопорометрии, позволяющий получать распределение пор по размерам по данным зависимости амплитуды сигнала магнитной индукции от температуры [11].

При изучении свойств силикагелей основное внимание исследователей уделялось размерам пор, их распределению по размерам, химическим свойствам поверхности пор, которые определяют характер взаимодействия силикагеля с газами и растворителями. Важно иметь в виду, что внешняя поверхность микрочастиц силикагеля примерно на два порядка меньше, чем поверхность пор этих микрочастиц [12], поэтому влияние поверхности микрочастиц при взаимодействиях можно считать пренебрежимо малым. Однако форма микрочастиц может оказывать влияние на характер такого взаимодействия.

Хроматографические исследования показали, что сферическая форма микрочастиц силикагеля, используемого в колонках, способствует более эффективному хроматографическому разделению, чем силикагель с неправильной (нерегулярной) формой микрочастиц [13]. В этой работе авторы полагают, что упаковка нерегулярных микрочастиц в хроматографических колонках приводит к изменению характера диффузии и массового переноса. Такого рода изменения могут найти отражение и при исследовании релаксационных, диффузионных, калориметрических характеристик системы силикагель—растворитель. Задача настоящего исследования состоит в сравнительном изучении параметров, отражающих взаимодействие системы адсорбент—адсорбат для силикагелей, имеющих различную (сферическую и нерегулярную) форму микрочастиц.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали аморфные сухие гели поликремниевой кислоты двух марок: Силасорб 600 (Lachema, Чехия) и Сепарон SGX (Tessek, Чехия) характеристики которых представлены в табл. 1. Электронные микрофотографии частиц, полученные с использованием сканирующего

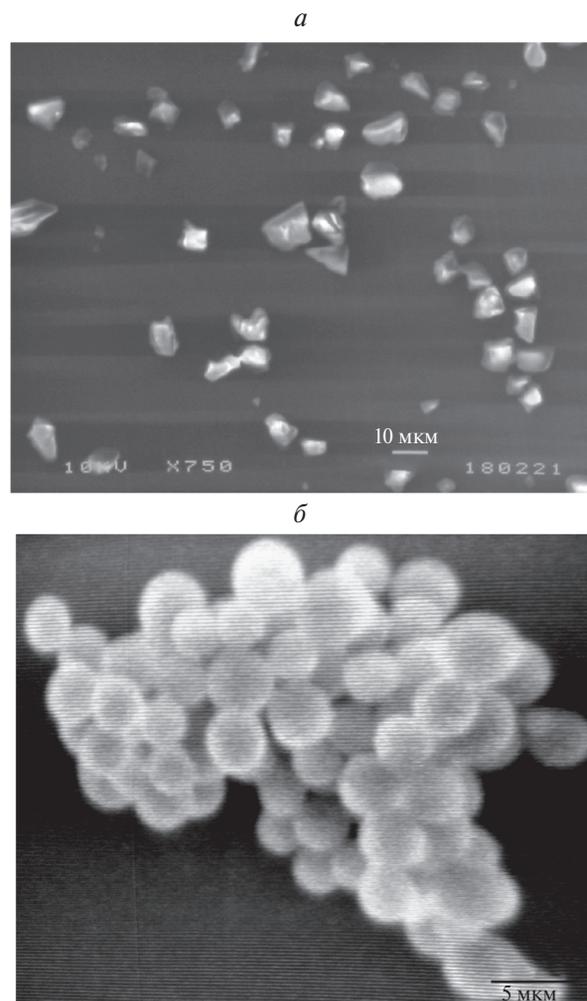


Рис. 1. Электронные микрофотографии частиц исследуемых силикагелей: *а* – Силасорб 600, *б* – Сепарон SGX.

электронного микроскопа модели JSM-T330A (Jeol, Japan) при ускоряющем напряжении 10 кВ, представлены на рис. 1а и б. Образцы силикагелей перед релаксационными и диффузионными исследованиями выдерживали в течение 4 ч при температуре 200 °С для удаления физически адсорбированной воды. Затем добавляли дистиллированную воду и воздействовали ультразвуком в течение 2 ч (20 кГц, 70 Вт) для равномерного распределения воды по образцу. При определении параметров релаксации (времени релаксации, амплитуды сигнала, коэффициента самодиффузии) в зависимости от влажности воду из образца поэтапно удаляли при вакуумировании, затем взвешивали образец и выдерживали его ~1 ч перед каждым измерением. Перед криопорометрическими исследованиями образцы с известным содержанием силикагеля и воды термостатировали при –30 °С в течение 12 ч. Затем образцы поме-

Таблица 1. Свойства силикагелей (по данным производителя)

Силикагель	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г <sup>1</sup>	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм	Форма и средний размер частиц, мкм
Силасорб 600	550	0.7	7.5	неправильная, 5
Сепарон SGX	500	1.0	8.0	сферическая, 5

щали в измерительную ампулу в виде сосуда Дьюара и подвергали медленному нагреванию, во время которого проводили измерение амплитуды с использованием импульсной последовательности спинового эха вида  $90^\circ-\tau-180^\circ-\tau$ -эхо. Корректировку амплитуды по температуре (закон Кюри) проводили, умножив на поправочный коэффициент  $T/T_0$ , где  $T_0 = 280$  К, а  $T$  – текущая температура. Усреднение сигналов проводили путем пятикратного измерения с интервалом между измерениями 2–5 с. Измерения температуры в экспериментах по криопорометрии проводились калиброванной термопарой. Для этого термопару термостатировали вместе с образцом в течение 2–4 мин, проводили замер температуры, затем термопару извлекали из ампулы и измеряли амплитуду сигнала (время измерения  $\approx 30$  с). Таким образом повторяли цикл измерений для каждой температуры.

Для измерений методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовали калориметр модели DSC 204 F Phoenix (Netzsch, Germany) с программным обеспечением Proteus. Температурную калибровку проводили по индию ( $156.6$  °С) и ртути ( $-38.8$  °С). В эксперименте охлаждение образцов проводили со скоростью  $10$  °С/мин в интервале от  $20$  до  $-50$  °С и нагревание – со скоростью  $5$  °С/мин от  $-50$  до  $20$  °С. Массу незамерзающей воды (НВ) определяли из соотношения

$$W_{unf} = W_0 - W_{fr}, \quad (1)$$

где  $W_0$  – масса воды в образце, определяемая при высушивании до постоянного веса в течение суток при  $104$  °С,  $W_{fr}$  – масса замерзшей воды (ЗВ), определяемая по эндотермическому пику плавления льда с учетом удельной теплоты плавления льда ( $H_0 = 333.8$  Дж/г) в свободном объеме. Энтальпию плавления льда в порах,  $\Delta H$ , определяли по экспериментальной зависимости от температуры [14]:

$$\Delta H(T) = 333.5 + 2.05T - 4.19 \cdot 10^{-3}T^2. \quad (2)$$

Исследования протонной релаксации проводили на ЯМР-релаксметре модели Миниспек РС-120 (Брукер Аналитик, Германия) на частоте  $20$  МГц. Время спин-решеточной релаксации ( $T_1$ ) измеряли с помощью импульсной последовательности вида  $180-90^\circ$  при следующих условиях: длительность  $90^\circ$ -импульса –  $2.3$  мкс, количество точек на кривой –  $20$ , задержка между сканами –  $4-10$  с. Время спин-спиновой релаксации ( $T_2$ ) протонов воды определяли с использованием импульсной последовательности Карра–Парселла–Мейбума–Гилла (КПМГ) [15, 16] при следующих условиях: длительность  $90^\circ$ -импульса –  $2.3$  мкс, время между  $90^\circ$ - и  $180^\circ$ -импульсами –  $25-100$  мкс, количество точек на кривой спада –  $1500$ , накопление –  $9$  сканов, задержка между сканами –  $4-10$  с. Полученные кривые изменения намагниченности анализировали с помощью программы дискретного многоэкспоненциального разложения Multi T1a и Multi T2a (Брукер, Германия), или программы ORIGIN 9 (США). Относительная ошибка релаксационных измерений не превышала  $6\%$ . Дисперсионные кривые спада спин-спиновой релаксации измеряли с помощью импульсной последовательности КПМГ с изменяющимся временем ( $\tau$ ) между  $90^\circ$ - и  $180^\circ$ -импульсами в пределах от  $30$  мкс до  $3$  мс. Количество точек на кривой спада –  $750$ . Усредненные кривые спада получали десятикратным накоплением сигнала с интервалом между импульсами, равным  $3$  с. Математическую обработку дисперсионных сигмоидальных кривых проводили с использованием программы ORIGIN 9.

Для определения коэффициента самодиффузии  $D$  протонов методом ЯМР-диффузометрии использовали ЯМР-релаксметр Миниспек РС-120 с блоком, формирующим импульсный градиент магнитного поля с двухимпульсной последовательностью [17]. Значения  $D$  получали по уравнению зависимости относительной амплитуды спинового эха от параметров импульсного градиента магнитного поля:

$$\ln(A_n/A_0) = -\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) D, \quad (3)$$

где  $A_n$  и  $A_0$  – амплитуды эха с и без импульсного градиента,  $\gamma$  – гиромагнитное отношение для протона ( $26.75 \cdot 10^7$  рад · Тл<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>),  $g$  и  $\delta$  (500 мкс) – амплитуда и длительность импульсного градиента,  $\Delta$  – время между импульсными градиентами (время диффузии),  $D$  – коэффициент диффузии. Диапазон изменения  $g$  составлял 0.1–2.5 Тл · м<sup>-1</sup>. Изменяющимися величинами являлись  $\Delta$  и  $g$ . Градуировку значений импульсного градиента  $g$  проводили с использованием коэффициента диффузии воды при температуре 25 °С ( $D = 2.3 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с<sup>-1</sup>). Разное содержание влаги в образце при диффузионных исследованиях достигали при вакуумировании ( $\sim 10^{-3}$  Торр).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Релаксационные свойства воды в порах

Релаксационное поведение жидкости в порах определяется взаимодействием этой жидкости с поверхностью пор (поверхностная релаксация) и объемной релаксацией, определяемой свойствами самой жидкости. На поверхностную релаксацию может влиять наличие парамагнитных центров на поверхности пор, химический обмен протонов жидкости и поверхностных силанольных групп, диффузионный обмен между поверхностными и объемными областями, различие в магнитной восприимчивости на границах воздух – жидкость – твердая фаза.

На рис. 2 представлено изменение времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  в зависимости от степени влажности образца силикагеля Силасорб 600. При влажности до  $\approx 1$  г H<sub>2</sub>O/г силикагеля наблюдается однокомпонентный спад поперечной намагниченности, что говорит о быстром диффузионном обмене в этой фракции протонов. Появление второй компоненты спада с более длинным временем релаксации говорит о наличии двух фракций протонов с медленным обменом между ними. Изменение времени спин-спиновой релаксации протонов воды на поверхности силикагеля Сепарон SGX (данные не представлены) имело аналогичный характер. При влажности до  $\approx 1$  г H<sub>2</sub>O/г силикагеля однокомпонентный спад поперечной намагниченности наблюдается для обоих силикагелей. Учитывая, что удельный объем пор этих силикагелей лежит в интервале 0.7–1.0 см<sup>3</sup>/г силикагеля, можно предположить, что

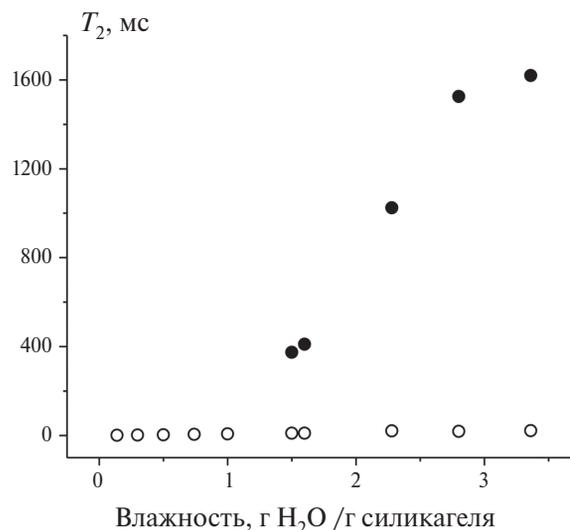


Рис. 2. Изменение времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  в зависимости от степени влажности силикагеля Силасорб 600: ○ – короткая компонента, ● – длинная компонента.

так называемые короткая и длинная компоненты спада намагниченности описывают фракции протонов воды в порах и свободном объеме соответственно. Аналогичные результаты двухкомпонентного распределения спада намагниченности протонов воды в насыщенной системе, полученные в многочисленных работах [7, 18–20], позволяют сделать вывод о медленном диффузионном обмене протонов воды между порами и свободным объемом и быстром диффузионном обмене внутри пор.

Время релаксации воды внутри пор в зависимости от ее содержания (рис. 3) имеет сходный характер для обоих исследованных силикагелей. Линейный характер зависимости (коэффициент детерминации  $R^2$  составил 0.998 для Силасорб 600 и 0.977 для силикагеля Сепарон SGX), как и в работе [21] указывает на однородное распределение воды при различной степени заполнения пор. Следует отметить, что отношение времен релаксации  $T_1/T_2$ , отражающее фазовое состояние воды было постоянным для всех измерений при заполнении внутривещного пространства ( $T_1/T_2 \approx 10$ ). Это указывает на постоянство значений времени корреляции молекулярного движения. В работе [22] было установлено, что в насыщенных пористых системах скорость релаксации определяется следующим соотношением:

$$1/T_2 = 1/T_{2, bulk} + \rho S/V, \quad (4)$$

Таблица 2. Физические свойства исследуемых силикагелей

Силикагель	Поверхностная релаксационная эффективность, м/с	Слой жидкости у поверхности, испытывающий релаксационное влияние стенки, м	Среднее содержание незамерзающей воды в порах для влажности >1 г H <sub>2</sub> O/г силикагеля	Среднее содержание замерзающей воды в порах при влажности >1 г H <sub>2</sub> O/г силикагеля
Силасорб 600	$3.5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$0.48 \pm 0.03$ ( $n = 12$ )	$0.25 \pm 0.06$ ( $n = 12$ )
Сепарон SGX	$3.5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$0.60 \pm 0.01$ ( $n = 4$ )	$0.49 \pm 0.01$ ( $n = 4$ )

Примечание:  $n$  – число измерений.

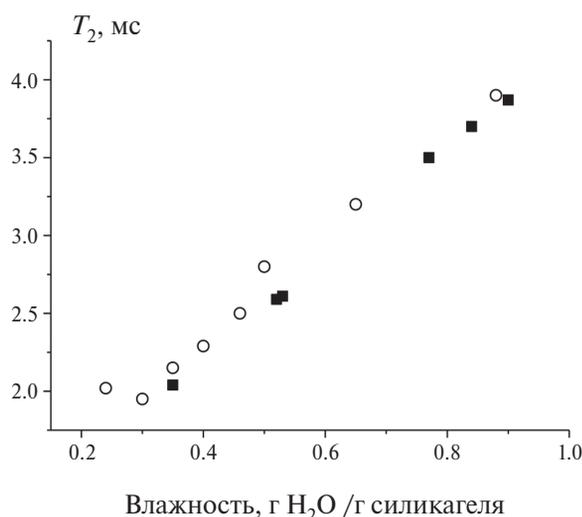


Рис. 3. Время спин-спиновой релаксации воды в образцах силикагелей Сепарон SGX (○) и Силасорб 600 (■) при малых влажностях.

где  $\rho = l(1/T_{2, surf} - 1/T_{2, bulk})$  – поверхностная релаксационная эффективность, характеризующая взаимодействие поверхность–жидкость,  $l$  – толщина слоя жидкости у поверхности, испытывающего релаксационное влияние стенки,  $1/T_{2, surf}$  и  $1/T_{2, bulk}$  – скорости релаксации жидкости в слое около поверхности и в свободном объеме. По соотношению (4) были вычислены  $\rho$  и  $l$ , значения которых представлены в табл. 2.

Следует отметить, что точность результатов расчета определяется значением скорости релаксации у поверхности, которую можно оценить, аппроксимируя значения времени  $T_2$  на рис. 3 к малым значениям содержания воды. В нашем случае эта величина равнялась  $\sim 1$  мс. Сходство полученных значений для исследуемых силикагелей говорит о возможном одинаковом распределении центров релаксации на поверхности пор. Количество воды в силикагеле, до которого наблюдается быстрый однокомпонентный спад кривой намагниченности ( $\sim 1$  г H<sub>2</sub>O/г силикагеля),

можно охарактеризовать плотностью  $\sim 60$ – $70$  молекул H<sub>2</sub>O / нм<sup>2</sup>. Известно, что плотность силанольных групп, на которых адсорбируется вода, составляет 4.6–4.8 групп / нм<sup>2</sup> [12], т.е. 60 молекул H<sub>2</sub>O формируют примерно 13 слоев воды. Если принять размер молекулы H<sub>2</sub>O равным 0.3 нм, то 13 слоев составляют около 4 нм, что соответствует среднему радиусу пор. В работе [5] при изучении коэффициента самодиффузии воды на поверхности силикагеля авторы показали, что пониженное значение  $D$  у поверхности восстанавливается до значений  $D$  в объеме на расстоянии около 15 молекулярных слоев. Таким образом, релаксационные данные показывают, что весь объем воды в порах размера  $\sim 7$ – $8$  нм подвергается релаксационному воздействию стенок. Одинаковые значения  $\rho$  и  $l$  могут говорить о возможном одинаковом распределении центров релаксации на поверхности, об идентичности релаксационного влияния поверхности пор силикагелей на протоны воды, несмотря на небольшое различие в значениях параметров удельной поверхности и форме микрочастиц.

#### Метод дифференциальной сканирующей калориметрии

Взаимодействие жидкости с поверхностью пор можно характеризовать наличием некристаллизующегося слоя при охлаждении ниже температуры замерзания. Как мы отмечали, вода в порах отличается по своим свойствам от свойств объемной воды. В частности, к таким отличиям можно отнести понижение температуры замерзания/плавления в порах по сравнению с водой в свободном объеме. Типичная термограмма плавления воды в порах представлена на рис. 4. Разница температур плавления в порах и свободном объеме определяется соотношением Гиббса–Томсона [10]:

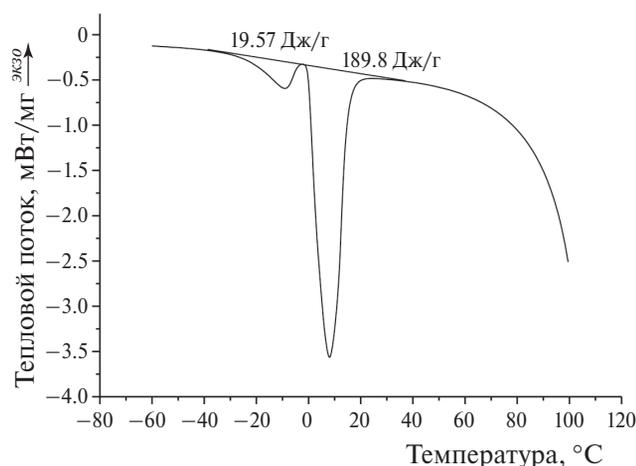


Рис. 4. Термограмма плавления льда в порах.

$$\Delta T = T_0 - T(x) = 4\sigma T_0 / x \Delta H \rho, \quad (5)$$

где  $T_0$  — температура плавления замерзшей жидкости в свободном объеме,  $T(x)$  — температура плавления кристаллов с характерным размером  $x$ ,  $\sigma$  — энергия поверхностного взаимодействия жидкость—кристалл,  $\Delta H$  — энтальпия плавления замерзшей жидкости в свободном объеме,  $\rho$  — плотность замерзшей жидкости.

Процесс замораживания / размораживания в порах связан с изменением свободной энергии Гиббса, характеризующей изменение температуры и влияние поверхности (кривизна). Наличие геометрических ограничений требует введения в уравнение Гиббса—Томсона дополнительного члена, характеризующего взаимодействие между жидкостью и стенками пор и зависящего от величины  $-\cos \chi$ ,

где  $\chi$  — контактный угол [21]. Для смачиваемых поверхностей пор угол  $\chi$  полагают равным  $180^\circ$  и уравнение приобретает вид (5). Эта информация термодинамического характера, которую мы получаем, используя уравнение (5), — это толщина слоя некристаллизирующейся воды (с определенными допущениями формы пор и равномерности распределения этого слоя) не дает представления о молекулярной природе этого явления (например, о временах корреляции движения молекул воды, диффузионных процессах). Эти вопросы рассматриваются в релаксационных исследованиях.

Кривые зависимости содержания некристаллизующейся (НВ) и замерзающей (ЗВ) воды в образцах силикагелей при изменении влагосодержания образца представлены на рис. 5 и 6. Величину НВ определяли как разницу между общим содержанием воды в образце и количеством ЗВ, рассчитанным по энтальпии пиков плавления на ДСК-термограммах. Количество незамерзающей (до температуры  $-40^\circ\text{C}$ ) и замерзающей в воде при увеличении соотношения вода—силикагель в образце возрастает до определенного значения, которое затем остается постоянным при дальнейшем увеличении содержания воды в образце. В работах [14, 23] проводили аналогичные исследования большого количества силикагелей с различными размерами пор, в которых наблюдались идентичные закономерности. Действительно, количество НВ при данной температуре, характеризующее влияние поверхности на жидкость, имеет предельное значение при полном покрытии

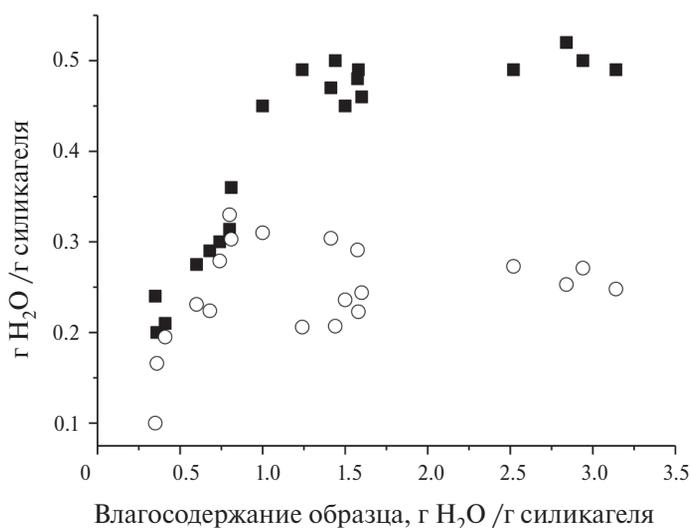
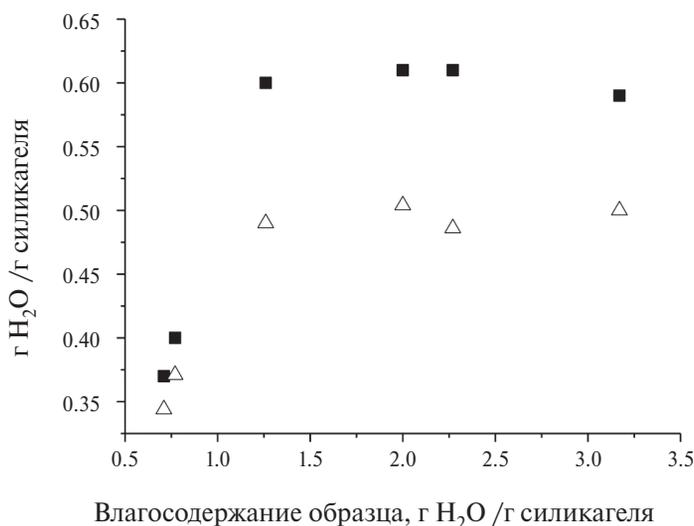


Рис. 5. Изменение количества незамерзающей (■) и замерзающей (○) воды в порах силикагеля Силасорб 600 в зависимости от содержания влаги в образце.



**Рис. 6.** Изменение количества незамерзающей (■) и замерзающей (△) воды в порах силикагеля Сепарон SGX в зависимости от содержания влаги в образце.

поверхности и в дальнейшем от влажности не зависит. Постоянство значений НВ и ЗВ наблюдается примерно, начиная с интервала значений влажности 0.7–1.0 г H<sub>2</sub>O/г силикагеля. Средние величины НВ и ЗВ для всех значений с большей влажностью представлены в табл. 2.

Сумма величин (ЗВ и НВ) дает объем полного заполнения пор и хорошо согласуется с удельным объемом пор силикагелей Силасорб 600 (0.7 см<sup>3</sup>/г) и для Сепарон SGX (1 см<sup>3</sup>/г). Если предположить, что незамерзающий слой равномерно распределен по поверхности, то толщина такого слоя НВ составляет 0.9 нм для силикагеля Силасорб 600 и 1.2 нм для Сепарон SGX. Небольшая разница между этими величинами может отражать как различие в распределении по размерам пор в силикагеле, так и различие в энергии взаимодействия вода–поверхность (хотя поверхностная релаксационная эффективность для этих силикагелей одинакова), но толщина слоя НВ в обоих случаях находится в общепризнанных пределах (3–4 размера молекулы воды).

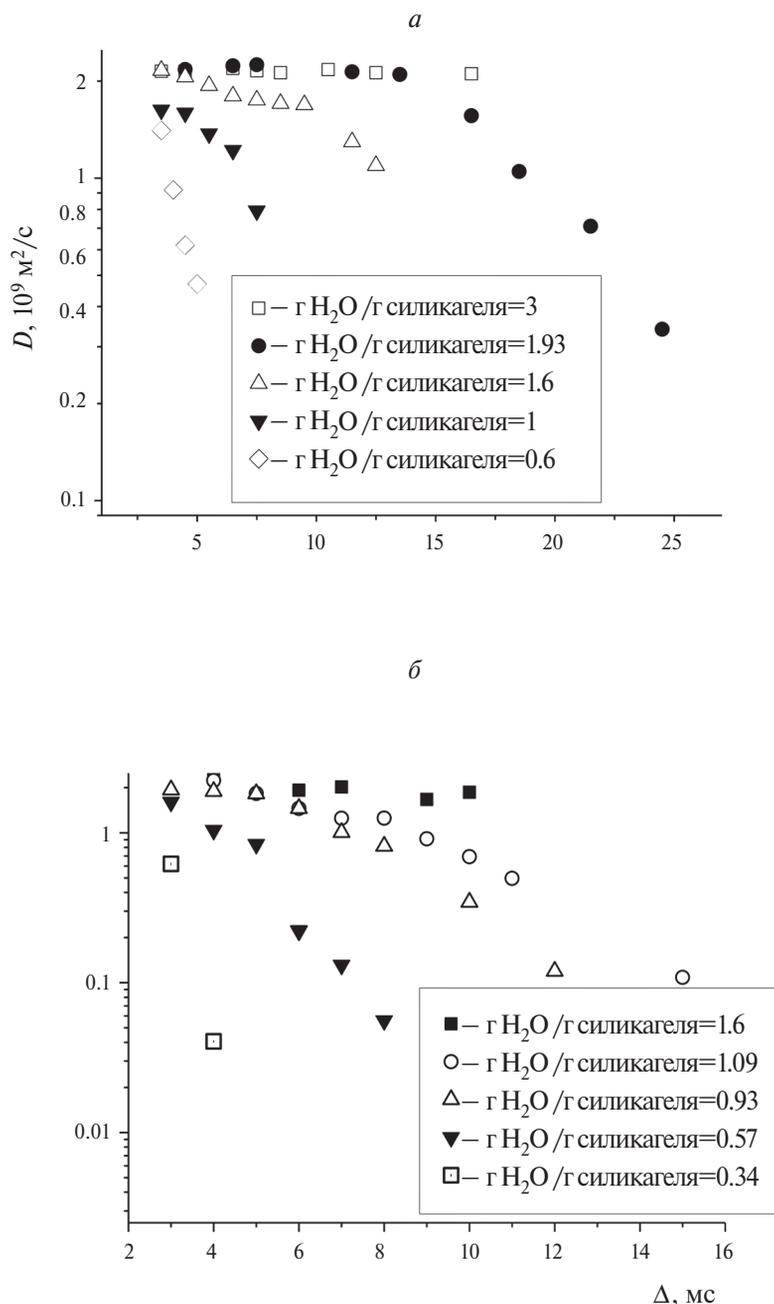
#### Диффузия в порах

Явление самодиффузии жидкости в порах представляет собой пространственное перемещение в термодинамически равновесной материальной среде за счет хаотического теплового движения в отличие от так называемой взаимной диффузии в термодинамически неравновесной, из-за наличия в ней градиента концентрации, многокомпонентной системе. При коротких временах

измерения диффузии  $\Delta$ , при которых среднеквадратичное смещение  $\bar{x}^2 = 6D_0\Delta$  меньше характеристического размера пор, мы наблюдаем неограниченную диффузию в свободном (балковом) объеме с коэффициентом  $D_0$ . Тот относительный объем жидкости, который испытывает релаксационное влияние стенок пор за счет диффузии, характеризуется величиной  $(S_p/V_p)(D_0\Delta)^{1/2}$ , где  $S_p$  и  $V_p$  — удельная поверхность и удельный объем пор соответственно. Увеличение времени наблюдения  $\Delta$  приводит к уменьшению значения  $D(\Delta)$  за счет увеличения взаимодействия жидкости с поверхностью. Из этой зависимости можно получить информацию о таких параметрах, как распределение пор по размерам, шероховатость поверхности, извилистость соединительных каналов и т.д. [24]. В работе [25] показано, что для таких диффузионных режимов, как диффузия в порах, имеющих соединительные каналы, при небольших значениях параметров импульсного градиента  $g$  и  $\delta$  (амплитуда и длительность импульсного градиента соответственно) и малых временах диффузии справедливо соотношение

$$D(\Delta)/D_0 = 1 - (4/9)\pi^{-1/2}(S/V)(D_0\Delta)^{1/2} + f(D_0, \Delta), \quad (6)$$

где  $D(\Delta)$  и  $D_0$  — измеряемый и балковый (bulk) коэффициенты самодиффузии соответственно, а  $\Delta$  — время диффузии (время между импульсами градиента магнитного поля). При малых значениях  $\Delta$  функция  $f(D_0, \Delta)$  — величина второго порядка малости и ею можно пренебречь при рассмотрении малых времен диффузии. Если наблю-



**Рис. 7.** Коэффициент диффузии молекул воды в образцах силикагелей Сепарон SGX (а) и Силасорб 600 (б) при различной влажности в зависимости от времени между импульсами магнитного градиента  $\Delta$ .

даемая зависимость  $D(\Delta)$  пропорциональна  $\Delta^{1/2}$ , то можно получить значение  $S_p/V_p$  для данного порового пространства.

Уравнение (6) использовали при вычислении отношения  $S_p/V_p$  для образцов силикагелей Сепарон SGX и Силасорб 600 по зависимостям  $D(\Delta)$  от  $\Delta$ , представленных на рис. 7а и б. Из этих рисунков видно, что для образцов с содержанием воды большим, чем характеристический объем пор, значения  $D(\Delta)$  остаются постоянными до  $\Delta \approx$

$\approx 10\text{--}15$  мс, что говорит о характере неограниченной диффузии на расстоянии  $\sim 5\text{--}6$  мкм, сравнимым со средним размером микрочастиц силикагеля. Для образцов силикагеля Силасорб 600 величины  $D(\Delta)$  и  $\Delta^{1/2}$  показывают линейную зависимость ( $R^2=0.96$  и  $0.91$ ) для значений влажности, равных 0.93 и 0.57 г  $\text{H}_2\text{O}$ /г силикагеля соответственно, что позволяет использовать соотношение (6) при вычислении отношения  $S_p/V_p$ . Полученное значение ( $S_p/V_p = 4 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ ) оказалось на порядок меньше, чем вычисленное по исходным таблич-

ным данным ( $S_p/V_p = 7.86 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$ ). Объяснением этому может служить наличие в системе неучтенных диффузионных процессов, возможное различие структур межпоровых диффузионных каналов, отражающих влияние нерегулярной формы микрочастиц силикагеля и достаточно широкое распределение размеров пор, при котором поры с меньшим характеристическим размером вносят больший вклад в уменьшение диффузии. Полученное значение  $S_p/V_p$  для силикагеля Сепарон SGX ( $5.48 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$ ) хорошо согласуется со значением, вычисленным по исходным данным,  $S_p/V_p = 5 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$  и может отражать более узкое распределение пор по размерам в Сепарон SGX по сравнению с силикагелем Силасорб 600.

### Криопорометрия

Чтобы проверить предположение о различном распределении пор по размерам, было проведено сравнение исследуемых силикагелей методом криопорометрии. Метод, предложенный Стрейджером в 1993 г. [11], позволяет получить зависимость амплитуды сигнала жидкой фракции в порах от температуры. Многочисленные сравнения этого метода с традиционно используемыми методами адсорбции азота показали хорошее соответствие данных, полученных этими двумя подходами [11, 21, 26]. Точность метода криопорометрии определяется амплитудой сигнала ЯМР жидкой фазы образца с учетом таких факторов, как температурная поправка на закон Кюри, добротность РЧ-катушки, диапазон пористости (область мезопор). Для прибора Миниспек РС 120 точность определения амплитуды, заявленная производителем, составляет 6%. Амплитуда жидкой фазы в наших измерениях пропорциональна объему воды в порах и при известном содержании общего количества воды в образце может быть пересчитана в зависимость  $V(T)$  (объем от температуры). Температура плавления льда в порах ниже, чем в свободном объеме и соотношение Гиббса–Томсона (формула (5)), отражающее эту закономерность, может быть представлено в упрощенной форме:

$$\Delta T = k/x, \quad (7)$$

где  $k$  – характеристический коэффициент для данного растворителя (в нашем случае воды),  $x$  – характеристический размер пор. Экспериментальная зависимость  $V(T)$  и зависимость  $T(x)$ , полу-

ченная из соотношения Гиббса–Томсона, позволяют получить искомое распределение  $V(x)$ . Несложные преобразования этих закономерностей [11] дают распределение, определяемое наклоном кривой  $V(T)$ :

$$dV/dx = (dV/dT)kx^{-2}, \quad (8)$$

где  $dV/dT$  определяют по экспериментальной кривой амплитуды,  $k$  должно быть найдено из других экспериментов, например, по кривым адсорбции паров азота, полученным на нескольких сходных по параметрам силикагелях [11]. В нашем случае мы определяли  $k$  из данных по ДСК, используя соотношение (7).

Учитывая, что в порах при отрицательных температурах присутствует слой некристаллизующейся жидкости  $l$ , формула (7) приобретает вид  $\Delta T = k/(x - 2l)$ . Средние размеры толщины этого слоя для силикагелей Сепарон и Силасорб составляют 1.2 и 0.9 нм соответственно, а величина  $(x - 2l)$  лежит в пределах 5–6 нм. Полученное значение  $k = (61.5 \pm 3.4) \text{ К} \cdot \text{нм}$  довольно хорошо согласуется с литературными данными ( $k = 58.2 \text{ К} \cdot \text{нм}$ ) [21]. Зависимость амплитуды сигнала жидкой фазы от температуры для Сепарон SGX представлена на рис. 8. Участки А и Б характеризуют плавление в порах и свободном объеме соответственно. Аналогичная кривая для образца Силасорб 600 (не приведена) характеризуется более размытым переходом между участками А и

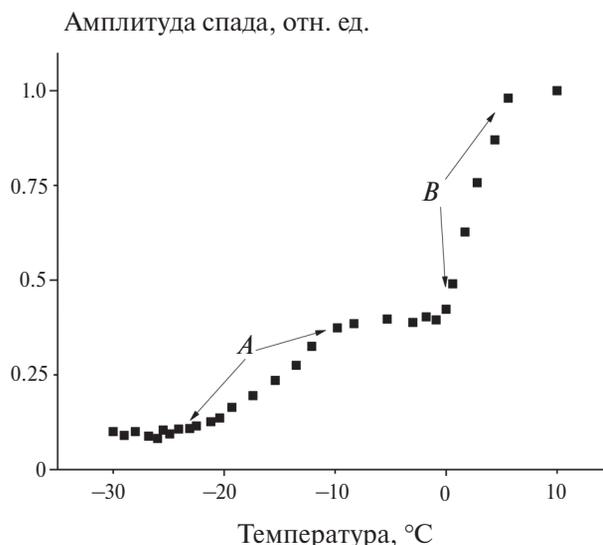


Рис. 8. Изменение амплитуды сигнала от воды в порах силикагеля Сепарон SGX при плавлении: А – участок плавления льда в порах, В – участок плавления льда в свободном объеме.

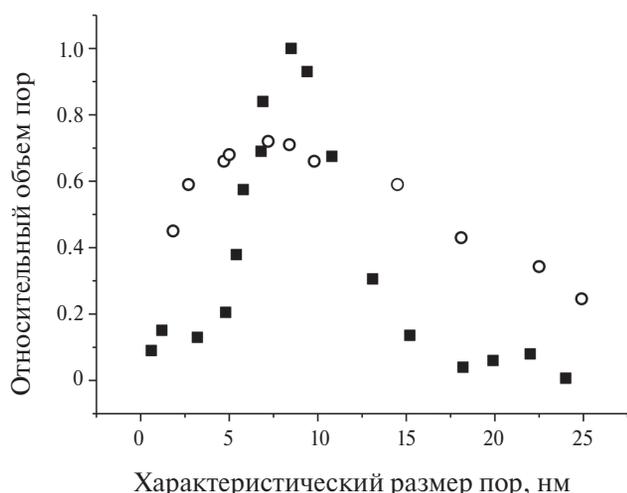


Рис. 9. Распределения пор по размерам в образцах силикагелей Сепарон SGX (■) и Силасорб 600 (○), полученные методом криопорометрии.

Б. Преобразованные значения таких зависимостей, представлены на рис. 9 в виде распределения относительного объема пор по размерам и показывают более широкое распределение для Силасорб 600, чем для Сепарон SGX. Данный факт говорит о том, что более широкое распределение объема пор для Силасорб 600 может являться одной из причин отличия значений  $S_p/V_p$ , полученных по диффузионным зависимостям, от данных, представленных производителем.

### Диффузионный и химический обмен

Силанольные группы являются одними из активных центров на поверхности силикагеля. Оценка их обменного взаимодействия с протонами воды может характеризовать состояние жидкости в порах. Так, в работе [27] авторы при наблюдении спектров, полученных методом твердотельного  $^1\text{H}$ -ЯМР с вращением под магическим углом, изменение химического сдвига и формы линии сигнала протонов поверхностных групп силикагеля при взаимодействии с водой, получили максимальное значение скорости химического обмена протонов, равное  $300\text{ с}^{-1}$ . Следует отметить, что отношение количества молекул воды в этом случае к количеству силанольных групп составляло 1 : 1, что приблизительно соответствует влажности 0.03–0.06 г  $\text{H}_2\text{O}$ /г силикагеля для исследуемых нами силикагелей и лежит вне пределов возможности наших измерений. Увеличение содержания влаги в образце должно увеличивать скорость обмена между последующими слоями жидкости и иметь преимущественно диф-

фузионный характер. Подтверждением этому является однокомпонентный характер спада намагниченности при всех значениях влажности образца до полного насыщения пор. Характер такого распределения скоростей химического и диффузионного обменов можно оценить по дисперсионной зависимости скорости спин-спиновой релаксации от длительности времени  $\tau$  между  $90^\circ$ - и  $180^\circ$ -импульсами в последовательности КПМГ. Действительно, с увеличением  $\tau$  происходит усиление влияния обменных процессов на величину сигнала спинового эха, что приводит к уменьшению  $T_2$ . Формализм такого подхода сходен с измерением скорости химического обмена в различных двухфазных системах [28, 29].

Модель химического обмена была окончательно сформулирована для общего случая в 1972 году [30]. Она описывает релаксацию в двухфазной системе (в нашем случае это могут быть протоны силанольных групп и протоны воды) с соответствующими временами спин-спиновой релаксации протонов  $T_{2s}$  и  $T_{2w}$ , относительной населенностью протонов силанольных групп  $P_s$  и протонов воды  $P_w$  ( $P_p + P_w = 1$ ), разностью резонансных частот  $\Delta\omega = |\omega_s - \omega_w|$  и скоростью химического обмена протонов  $k$ , где  $k$  — величина, обратная среднему времени жизни протона в связанном состоянии, которое определяется из зависимости наблюдаемой скорости релаксации от длительности времени  $\tau$ . Зависимости такого рода для силикагеля Силасорб 600 представлены на рис. 10. Константа скорости обмена  $k$  равняется значению  $1/\tau$  для средней точки кривой дисперсии (mid-point). Характер зависимостей позволил определить лишь порядок этой величины, равный  $\sim 10^4\text{ с}^{-1}$  для влажности 0.41 г  $\text{H}_2\text{O}$ /г силикагеля. Полученные данные для образцов с большим содержанием воды не позволили достоверно определить значения скоростей из-за неопределенности спада дисперсионных кривых. Для силикагеля Сепарон SGX изменение скорости релаксации в дисперсионной зависимости от времени  $\tau$  не наблюдалось.

Исследование аналогичных зависимостей для пористых углеродосодержащих порошков [20] также показало отсутствие изменений времени спин-спиновой релаксации образцов с различными размерами частиц в зависимости от времени  $\tau$ . Это явление объясняется влиянием поверхностных парамагнитных центров на скорость ре-

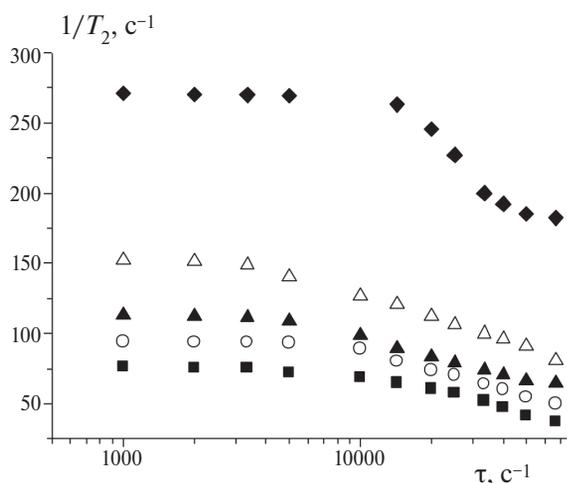


Рис. 10. Зависимости скорости спин-спиновой релаксации ( $1/T_2$ ) от обратного времени между  $90^\circ$ - и  $180^\circ$ -импульсами ( $\tau$ ) при различной влажности силикагеля Силасорб 600:  $\blacklozenge$  – 0.41,  $\triangle$  – 0.86,  $\blacktriangle$  – 1.29,  $\circ$  – 1.74,  $\blacksquare$  – 2.1 г  $H_2O$ / г силикагеля.

релаксации водных протонов. Исследования силикагелей Сепарон SGX и Силасорб 600 методом электронного парамагнитного резонанса показали отсутствие таких центров, что исключает их влияние на полученные дисперсионные зависимости. Так как модель химического обмена предполагает частотную зависимость  $\Delta\omega = |\omega_s - \omega_w|$ , подтвержденную экспериментально [28, 29] и значительно влияющую на точность исследований, то невысокая рабочая частота наших измерений (20 МГц) может сказываться на полученных результатах. Малая информативность полученных результатов говорит о том, что подобные исследования следует проводить при более высоких резонансных частотах и с более широким набором силикагелей, обладающих различными свойствами поверхности пор.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение релаксационных и калориметрических характеристик, отражающих состояние воды в порах силикагелей марок Сепарон SGX и Силасорб 600 с различной формой (регулярной и нерегулярной) микрочастиц, показало, что такие характеристики, как поверхностная релаксационная эффективность  $\rho$ , толщина слоя воды  $l$ , испытывающего влияние поверхности, и отношение времен релаксации  $T_1/T_2$ , отражающее фазовое состояние воды, постоянны при различном содержании влаги. Установлено, что изменение времен спин-решеточной  $T_1$  и спин-спи-

новой  $T_2$  релаксации воды в порах, изменение количества замерзающей и некристаллизующейся воды при увеличении влагосодержания в образцах с различной формой микрочастиц силикагеля имеют сходный характер. Зависимость коэффициентов самодиффузии от содержания воды позволила получить значение характеристического параметра пор,  $S/V$ . Заметное отклонение полученных величин от значений, заявленных производителем для силикагеля Силасорб 600, можно объяснить как различием в распределении пор по размерам, так и различием в характере диффузионных процессов, являющегося следствием нерегулярной формы микрочастиц. Попытки оценить дисперсионные зависимости образцов с различной влажностью показали, что использование низких частот (20 МГц) недостаточно для достоверной оценки скорости химического обмена на поверхности силикагеля. Таким образом, показано, что из всех исследованных характеристик системы вода–силикагель только диффузионные закономерности отражают различие в формах микрочастиц.

Данная работа финансировалась за счет бюджета Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peschel G., Aldfinger K.H. // J. Colloid Interface Sci. 1970. V. 34. № 4. P. 505. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(70\)90212-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(70)90212-2)
2. Etzler F.M., Connors J.J. // Langmuir. 1991. V. 7. P. 2293.
3. Polnaszek C.F., Hanggi D.A., Carr P.W. et al. // Anal. Chim. Acta. 1987. V. 194(C). P. 311. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)84786-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)84786-8)
4. Metzlik M.S., Perevertaev G.D., Liopo V.A. et al. // J. Colloid Interface Sci. 1973. V. 43. № 3. P. 662. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(73\)90412-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90412-8)
5. Morariu V.V., Mills R. // Z. Phys. Chem. 1972. V. 79. № 1-2. P. 1. [https://doi.org/10.1524/zpch.1972.79.1\\_2.001](https://doi.org/10.1524/zpch.1972.79.1_2.001)
6. Brownstein K.R., Tarr C.E. // Phys. Rev. A. 1979. V. 19. № 6. P. 2446. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.19.2446>
7. Troyer W.E., Holly R., Peemoeller H. et al. // Solid State Nucl. Magn. Reson. 2005. V. 28. № 2–4. P. 238. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2005.10.003>
8. Cadar C., Cotet C., Baia L. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 251. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.05.033>

9. *Krzyżak A.T., Habina I.* // *Ibid.* 2016. V. 231. P. 230.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.05.032>
10. *Jackson C.L., McKenna G.B.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. № 12. P. 9002.  
<https://doi.org/10.1063/1.459240>
11. *Strange H., Rahman M.E., Smith G.* // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 71. № 21. P. 3589.  
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.71.3589>
12. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Химия, 1986.
13. *Reversed Phase Chromatography. LCGC's CROMacademy.* P. 29; [www.chromacademy.com](http://www.chromacademy.com)
14. *Ishikiryama K., Todoki M.* // *Thermochim. Acta.* 1995. V. 256. № 2. P. 213.  
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02174-m](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02174-m)
15. *Зарунов Р.Б., Хайрутдинов И.Т., Салихов К.М.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 6. С. 27.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21060170>
16. *Лундин А.А., Зобов В.Е.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 9. С. 41.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21090077>
17. *Stejskal E.O., Tanner J.E.* // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. № 1. P. 288.  
<https://doi.org/10.1063/1.1695690>
18. *Halperin W., Bhattacharja S., D'Orazio F.* // *Magn. Reson. Imaging.* 1991. V. 9. № 5. P. 733.  
[https://doi.org/10.1016/0730-725X\(91\)90365-S](https://doi.org/10.1016/0730-725X(91)90365-S)
19. *Veith S.R., Hughes E., Vuataz G. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 274. № 1. P. 216.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.12.036>
20. *Odintsov B.M., Temnikov A.N., Idiyatullin Z.Sh. et al.* // *Colloids Surf., A.* 1999. V. 157. № 1–3. P. 177.  
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00002-3)
21. *Mitchell J., Webber J.B.W., Strange J.H. et al.* // *Phys. Rep.* 2008. V. 461. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2008.02.001>
22. *Cohen M.H., Mendelson K.S.* // *J. Appl. Phys.* 1982. V. 53. № 2. P. 1127.  
<https://doi.org/10.1063/1.330526>
23. *Rennie G., Clifford J.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1977. V. 73. P. 680.  
<https://doi.org/10.1039/F19777300680>
24. *Валов А.Ф., Аветисов В.А.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 5. С. 171.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22050107>
25. *Mitra P.P., Sen P.N., Schwartz L.M.* // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. P. 8565.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.8565>
26. *Tanis-Kanbur M.B., Peinador R.I., Calvo J.I. et al.* // *J. Membr. Sci.* 2021. V. 619. P. 118750.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118750>
27. *Niknam M., Liang J., Walia J. et al.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2012. V. 162. P. 136.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.010>
28. *Hills B.P., Takacs S.F., Belton P.S.* // *Mol. Phys.* 1989. V. 67. № 4. P. 919.  
<https://doi.org/10.1080/00268978900101541>
29. *Hills B.P., Takacs S.F., Belton P.S.* // *Ibid.* P. 903.  
<https://doi.org/10.1080/00268978900101531>
30. *Carver J.P., Richards R.E.* // *J. Magn. Reson.* 1972. V. 6. № 1. P. 89.  
[https://doi.org/10.1016/0022-2364\(72\)90090-X](https://doi.org/10.1016/0022-2364(72)90090-X)

## PROPERTIES OF WATER ADSORBED IN POROUS SILICA GELS WITH DIFFERENT SHAPES OF MICROPARTICLE

A. I. Sergeev<sup>1\*</sup>, N. G. Shilkina<sup>1</sup>, I. I. Barashkova<sup>1</sup>, I. A. Maklakova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

\*E-mail: nismpa@mail.ru

A comparison was made of the relaxation, diffusion and calorimetric characteristics of samples with different water content in the pores of Separon SGX and Silasorb 600 silica gels, which differ in the shape (regular and irregular) of microparticles. It has been shown that the layer of water experiencing the relaxation effect of the surface in the pores has constant dimensions for these silica gels. It has been established that the surface relaxation efficiency, the ratio of relaxation times  $T_1/T_2$ , which reflects the phase state of water, does not change depending on the water content in the sample. It was found that the patterns of changes in the time of spin-lattice  $T_1$  and spin-spin  $T_2$  relaxation of water protons, the amount of freezing (FW) and non-crystallizing (NFW) water when changing the moisture content in samples with different shapes of silica gel microparticles have a similar character. The dependence of diffusion coefficients on the water content in silica gels made it possible to calculate the value of the characteristic pore parameter  $S/V$  and compare it with the characteristics declared by the manufacturer. The noticeable deviation for Silasorb 600 can be explained both by the difference in the distribution of pore sizes and by the difference in the nature of diffusion processes, which is a consequence of the irregular shape of the microparticles.

*Keywords:* silica gel, water, NMR relaxation, DSC, diffusion.

### REFERENCES

- G. Peschel, K.H. Aldfinger. *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 505 (1970).  
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(70\)90212-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(70)90212-2)
- F.M. Etzler, J. J. Connors, *Langmuir*, **7**, 2293 (1991).
- C.F. Polnaszek, D.A. Hanggi, P.W. Carr et al. *Anal. Chim. Acta*, **194**, 311 (1987).  
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)84786-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)84786-8)
- M.S. Metzlik, G.D. Perevertaev, V.A. Liopo et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 662 (1973).  
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(73\)90412-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90412-8)
- V.V. Morariu, R. Mills. *Z. Phys. Chem.*, **79**, 1 (1972).  
[https://doi.org/10.1524/zpch.1972.79.1\\_2.001](https://doi.org/10.1524/zpch.1972.79.1_2.001)
- K.R. Brownstein, C.E. Tarr. *Phys. Rev. A*, **19**, 2446 (1979).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.19.2446>
- W.E. Troyer, R. Holly, H. Peemoelleret et al. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **28**, 238 (2005).  
<https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2005.10.003>
- C. Cadar, C. Cotet, L. Baia et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **251**, 19 (2017).  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.05.033>
- A.T. Krzyżak, I. Habina. *Microporous and Mesoporous Mater.*, **231**, 230 (2016).  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.05.032>
- C.L. Jackson, G.B. McKenna. *J. Chem. Phys.* **93**, 9002 (1990).  
<https://doi.org/10.1063/1.459240>
- H. Strange, M.E. Rahman, E.G. Smith. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3589 (1993).  
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.71.3589>
- Modified silica in sorption, catalysis and chromatography, Ed. by G.V. Lisichkin (Khimiya, Moscow 1986) [in Russian].
- Reversed Phase Chromatography / LCGC's CROM-academy. [www.chromacademy.com](http://www.chromacademy.com)
- K. Ishikiriyama, M. Todoki. *Thermochim. Acta*, **256**, 213 (1995).  
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02174-m](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02174-m)
- R.B. Zaripov, I.T. Khairutdinov, K.M. Salikhov. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **15**, 389 (2021).  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21060170>
- A.A. Lundin, V.E. Zobov. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **15**, 839 (2021).  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21090077>
- E.O. Stejskal, J.E. Tanner. *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1965).  
<https://doi.org/10.1063/1.1695690>
- W. Halperin, S. Bhattacharja, F.D'Orazio. *Magn. Reson. Imaging*, **9**, 733 (1991).  
[https://doi.org/10.1016/0730-725X\(91\)90365-S](https://doi.org/10.1016/0730-725X(91)90365-S)
- S.R. Veith, E. Hughes, G. Vuataz et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **274**, 216 (2004).  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.12.036>
- B.M. Odintsov, A.N. Temnikov, Z.Sh. Idiyatullin et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **157**, 177 (1999).  
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00002-3)
- J. Mitchell, J. Beau, W. Webber et al. *Physics Reports*, **461**, 1 (2008).  
<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2008.02.001>
- M.H. Cohen, K.S. Mendelson. *J. Appl. Phys.* **53**, 1127 (1982).  
<https://doi.org/10.1063/1.330526>

23. G. Rennie, J. Clifford. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 73, 680 (1977).  
<https://doi.org/10.1039/F19777300680>
24. A.F. Valov, V.A. Avetisov. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **16**, 474 (2022).  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22050107>
25. P.P. Mitra, P.N. Sen, L.M. Schwartz. *Phys. Rev. B*, 47, 8565 (1993).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.8565>
26. M.B. Tanis-Kanbur, R.I. Peinador, J.I. Calvo, A. Hernández, J. W. Chew. *J. Membr. Sci.*, **619**, (2021).  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118750>
27. M. Niknam, J. Liang, J. Walia et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, **162**, 136 (2012).  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.010>
28. B.P. Hills, S.F. Takacs, P.S. Belton. *Mol. Phys.*, 67, 919 (1989).  
<https://doi.org/10.1080/00268978900101541>
29. B.P. Hills, S.F. Takacs, P.S. Belton. *Mol. Phys.*, 67, 903 (1989).  
<https://doi.org/10.1080/00268978900101531>
30. J.P. Carver, R.E. Richards. *J. Magnetic Resonance*, 6, 89 (1972).  
[https://doi.org/10.1016/0022-2364\(72\)90090-X](https://doi.org/10.1016/0022-2364(72)90090-X)