

## Адсорбционная деформация Na-монтмориллонита при взаимодействии с парами метанола

А.В. Твардовский

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»  
170026, Россия, Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22  
tvardovskiy@tstu.tver.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.293

**Аннотация:** Классические представления об адсорбционном процессе всегда исходили из того, что адсорбент при взаимодействии с газами или парами остается инертным и не изменяет своих размеров. Его роль сводится лишь к тому, чтобы создавать адсорбционное поле, куда попадают молекулы адсорбтива. Именно, на основе этого принципа, были выведены известные адсорбционные уравнения Генри, Лэнгмюра, Фаулера – Гуггенгейма, Брунауэра – Эмметта – Теллера и прочие. Однако, современные экспериментальные исследования показывают, что адсорбенты в адсорбционном процессе деформируются. Этот факт существенно изменяет всю картину рассмотрения данного явления. Например, при изменении геометрических размеров пор адсорбента при деформации последнего серьезно изменяется адсорбционное поле, в которое попадают молекулы адсорбтива. И это влияет на величину калориметрической теплоты адсорбции, снимаемой во время исследований. Таким образом, адсорбент является равноправным участником процесса адсорбции наряду с адсорбтивом, и адсорбционную систему следует рассматривать как двухкомпонентную. В связи с этим при проведении адсорбционных исследований необходим комплексный подход, включающий снятие изотерм, измерение калориметрических теплот адсорбции, а также проведение дилатометрических экспериментов по изучению адсорбционной деформации адсорбентов. Такой комплексный подход был применен для системы Na-монтмориллонит – пары метанола. Дифференциальная теплота и изотерма адсорбции при  $T = 293$  К были получены с помощью микрокалориметра Кальве типа и микровесов Мак-Бена-Бакра. Измерение деформаций адсорбента проводилось с помощью высокочувствительного дилатометра. Основной частью этого дилатометра был линейный дифференциальный трансформатор, сердечник которого был связан с адсорбентом посредством стержня. Любые изменения геометрических размеров адсорбента изменяли положение сердечника в трансформаторе, что влияло на сигнал, снимаемый со вторичной обмотки трансформатора. Имея калибровку дилатометра, определялась адсорбционная деформация адсорбента. Такой комплексный подход позволил существенно детализировать описание адсорбционного процесса для данной изученной системы.

**Ключевые слова:** адсорбция, адсорбент, изотерма адсорбции, калориметрическая теплота адсорбции, адсорбционная деформация адсорбента, дилатометрический метод.

Твардовский Андрей Викторович – д.ф.-м.н., профессор, и.о. ректора ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Original article

### Adsorption deformation of Na-montmorillonite during interaction with methanol vapours

A.V. Tvardovskiy

Tver State Technical University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.293

**Abstract:** Classical ideas about the adsorption process have always been based on the fact that the adsorbent remains inert and does not change its size when interacting with gases or vapors. Its role is limited to creating an adsorption field where the adsorbate molecules fall. It is on the basis of this principle that the well-known adsorption equations of Henry, Langmuir, Fowler-Guggenheim, Brunauer-Emmett-Teller and others were derived. However, modern experimental studies show that adsorbents are deformed in the adsorption process. This fact significantly changes the entire picture of the consideration of this phenomenon. For example, when the geometric dimensions of the pores of

the adsorbent change during deformation of the latter, the adsorption field into which the adsorbate molecules fall changes significantly. And this affects the value of the calorimetric heat of adsorption registered during the studies. Thus, the adsorbent is an equal participant in the adsorption process along with the adsorptive, and the adsorption system should be considered as a two-component one. In this regard, when conducting adsorption studies, a comprehensive approach is needed, including taking isotherms, measuring calorimetric heats of adsorption, and conducting dilatometric experiments to study the adsorption deformation of adsorbents. Such a comprehensive approach was used for the Na-montmorillonite – methanol vapor system. The differential heat and adsorption isotherm at  $T = 293$  K were obtained using a Calvet-type microcalorimeter and a McBain-Bakr microbalance. The adsorbent deformations were measured using a highly sensitive dilatometer. The main part of this dilatometer was a linear differential transformer, the core of which was connected to the adsorbent by means of a rod. Any changes in the geometric dimensions of the adsorbent changed the position of the core in the transformer, which affected the signal taken from the secondary winding of the transformer. Having calibrated the dilatometer, the adsorption deformation of the adsorbent was determined. Such a comprehensive approach allowed us to significantly detail the description of the adsorption process for the studied system.

*Keywords: adsorption, adsorbent, adsorption isotherm, calorimetric heat of adsorption, adsorption deformation of the adsorbent, dilatometric method.*

*Andrey V. Tvardovskiy – Dr. Sc., Professor, Acting Rector, Tver State Technical University*

Поступила в редакцию/received: 20.02.2025; после рецензирования/reviced: 17.03.2025; принята/accepted: 19.03.2025.

## **1. Введение**

Использование современных высокочувствительных dilatометрических методов позволили экспериментально установить факт адсорбционной деформации адсорбентов при их взаимодействии с газами и парами [1-14]. Очевидно, что неинертность, например микропористых адсорбентов, приводит к существенному изменению адсорбционных полей, и это влияет на снимаемые дифференциальные калориметрические теплоты адсорбции. Адсорбент становится полноправным участником адсорбционного процесса, наряду с адсорбтивом, и адсорбционную систему необходимо рассматривать как двухкомпонентную. С теоретической точки зрения можно даже утверждать, что инертных адсорбентов вообще не существует. Даже при адсорбции на плоской однородной поверхности происходит изменение поверхностного натяжения последней, и появляются силы, направленные перпендикулярно к поверхности, деформирующие адсорбент.

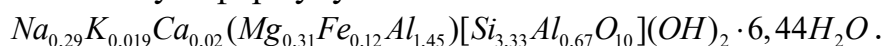
Процесс накопления экспериментальных данных по адсорбционной деформации полезен, поскольку возникают условия более детального описания адсорбционных процессов. Покажем это на примере изученной системы Na-монтмориллонит – пары метанола при  $T = 293$  K.

## **2. Результаты и их обсуждение**

В работе в качестве адсорбента использовался Na-монтмориллонит на основе азкамарского белого бентонита. Условия его подготовки к эксперименту были следующие. Готовилась 2%-ая водная суспензия

глины, которая с помощью механической мешалки тщательно перемешивалась до исчезновения комков. Затем она выдерживалась в состоянии покоя в течение некоторого времени. После этого сифоном декантировалась наиболее высокодисперсная фракция. Далее, очищенные природные образцы 5-7 раз обрабатывались однонормальным раствором  $NaCl$  и отмывались дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора.

Емкость катионного обмена используемого монтмориллонита соответствовала 0,801 мг-экв/г адсорбента. Азкамарский бентонит имеет кристаллохимическую формулу:



Для получения неориентированных препаратов в форме таблеток (высотой  $l = 5,17$  мм и диаметром основания  $d_b = 8,85$  мм) использовали метод прессования, которое осуществлялось под давлением  $\approx 10^9$  Па.

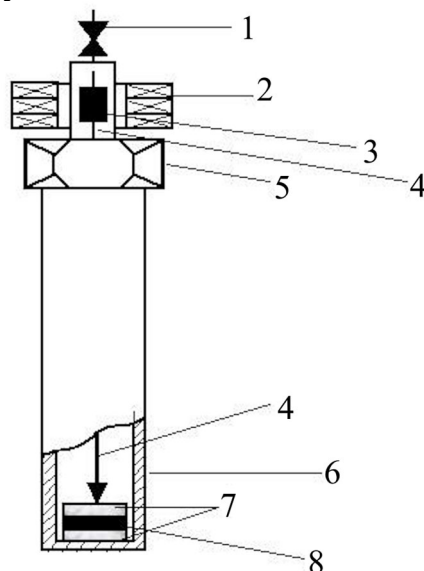


Рис. 1. Дилатометр: 1 – вакуумный кран; 2 – трансформатор; 3 – сердечник; 4 – стержень; 5 – гайка; 6 – ампула с адсорбентом; 7 – кварцевые полированные диски; 8 – адсорбент.

В работе использовался высокочувствительный дилатометр (см. рис. 1). Его основной частью был линейный дифференциальный трансформатор, сердечник которого соединялся с адсорбентом посредством стержня. Любые изменения высоты адсорбента изменяли позицию сердечника трансформатора, что влияло на сигнал, снимаемый со вторичной обмотки последнего. Откалиброванный дилатометр помещался в термостат при необходимой температуре и соединялся с измерительной секцией (генератором, вольтметром, частотометром). Калибровка выполнялась при частоте 1000 Гц. Равновесные давления измерялись с помощью сильфонных манометров. На обмотку возбуждения трансформатора генератором ГЗ-123 подавался переменный электрический

ток частоты 1000 Гц и напряжения 3 В. В этих условиях обеспечивались существенное уменьшение побочных явлений при трансформировании и высокая точность измерения деформаций. Напряжение на обмотках трансформатора измерялось цифровым вольтметром В7-38. Контроль частоты тока производился частотомером ЧЗ-36.

Описанный dilatometer предназначен для измерения деформации адсорбентов в интервале давлений от 0,01 Па до 20 МПа и температур от 77 до 670 К. Диапазон измеряемых величин абсолютной линейной деформации – от  $1 \cdot 10^{-7}$  до  $3 \cdot 10^{-3}$  м.

Собранный dilatometer соединялся металлической трубкой с адсорбционной установкой высокого давления.

На рис. 2 приведены результаты экспериментов. Дифференциальная калориметрическая теплота и изотерма адсорбции при  $T = 293$  К были получены с помощью микрокалориметра Кальве типа и микровесов Мак-Бена-Бакра. Измерение деформаций адсорбента проводилось представленным выше высокочувствительным dilatometerом.

Следует обратить внимание на то, что изотерма и зависимость дифференциальной калориметрической теплоты адсорбции от  $p/p_s$  без привлечения деформационной кривой (относительной линейной деформации адсорбента) не позволяют детально описывать процессы, происходящие в системе.

При малых величинах адсорбции мы наблюдаем положительную деформацию, что может быть связано с адсорбцией на внешней поверхности адсорбента, так как после дегидратации межслоевые промежутки монтмориллонита практически отсутствуют (исключение здесь составляют лишь периферийные области). Далее, после некоторого раскрытия структуры (из-за положительной деформации) и с ростом давления молекулы метанола устремляются внутрь адсорбента. При этом они могут попадать как во внутрикристаллические области, так и, частично, в межкристаллитные (вторичные поры). Наблюдается сжатие или контракция системы. Анализируя данный тип адсорбционных систем, необходимо отметить, что кислородный атом гидроксильной группы спиртов обладает двумя неподеленными парами электронов, поэтому молекулы последних, кроме участия в водородной связи с поверхностными атомами кислорода или друг с другом, вступают также в специфическое взаимодействие с межслоевыми обменными катионами адсорбента [15].

Начиная с  $p/p_s \approx 0,05$  наблюдается снова положительная деформация адсорбента, которой соответствует резкий спад кривой  $Q_a = f(p/p_s)$ . Это обусловлено именно набуханием системы, что приводит к уменьшению поля, в которое попадают молекулы адсорбата.

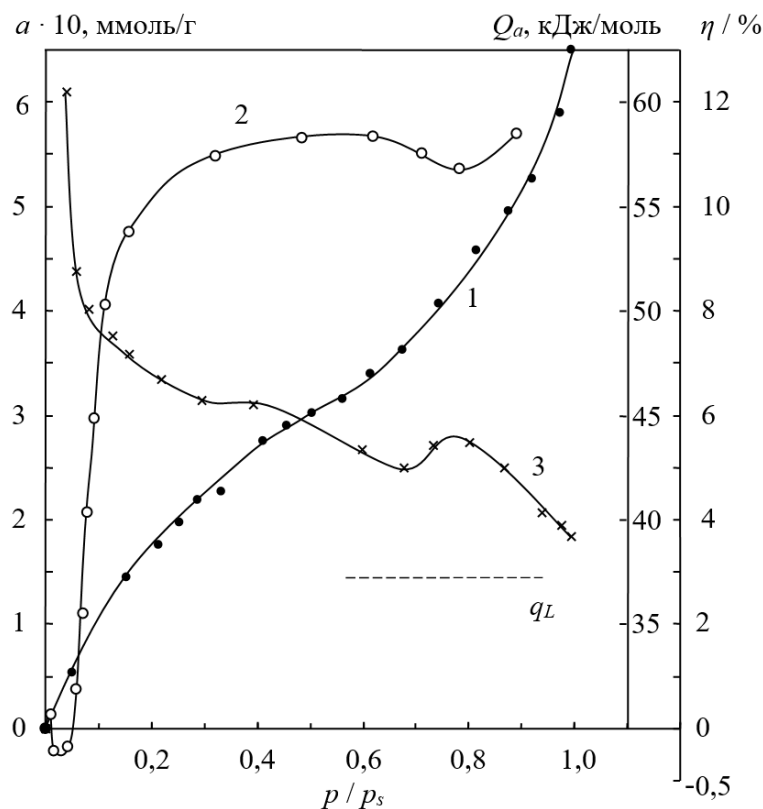


Рис. 2. Система: *Na*-монтмориллонит/пары метанола: Изотерма (1), дилатометрическая кривая (2) и дифференциальная калориметрическая теплота адсорбции  $Q_a$  как функция от  $p/p_s$  (3). Температура эксперимента  $T = 293$  К ( $q_L$  – теплота испарения).

Из рис. 2 следует, что в области  $0,3 \leq p/p_s \leq 0,8$  практически не изменяются величины  $\eta$  и  $Q_a$ . Это может быть связано с «пассивным» заполнением молекулами адсорбата всех свободных мест в межслоевых промежутках. При  $p/p_s \approx 0,79$  наблюдается сжатие (контракция) системы, которое сопровождается небольшим ростом  $Q_a$ . В этой точке завершается образование монослоя в межслоевых промежутках адсорбента. Дальнейший рост величин адсорбции, деформации и уменьшение теплоты  $Q_a$  показывает, что небольшое набухание адсорбента может иметь место и далее. В [15] была изучена адсорбция паров метанола пыжевским монтмориллонитом. Причем были проведены и рентгенографические исследования. Последние показали, что данная адсорбционная система характеризуется именно формированием только одного молекулярного слоя метанола в межслоевых промежутках адсорбента.

### 3. Заключение

В работе представлено комплексное экспериментальное изучение адсорбционной системы *Na*-монтмориллонит – пары метанола с использованием традиционных методов исследования путем измерения изотермы адсорбции и дифференциальной калориметрической теплоты, а

также высокочувствительного dilatометра, позволившего получить информацию об адсорбционной деформации адсорбента.

Такой комплексный подход позволил существенно детализировать описание адсорбционного процесса, а именно установить последовательность взаимодействия адсорбированных молекул с адсорбентом: вначале адсорбция на внешней поверхности твердого тела, затем – заполнение межслоевых промежутков монтмориллонита с формированием только монослоя.

**Библиографический список:**

1. **Tvardovskiy, A.V.** Investigation of cation – substituted vermiculite deformation upon water vapor sorption / A.V. Tvardovskiy, A.A. Fomkin, Y.I. Tarasevich et al. // Journal of Colloid and Interface Science. – 1994. – V. 164. – I. 1. – P. 114-118. DOI: 10.1006/jcis.1994.1149.
2. **Tvardovskiy, A.V.** Sorptive deformation of organo-substituted laminar silicates and hysteresis phenomena / A.V. Tvardovskiy, A.A. Fomkin, Y.I. Tarasevich, A.I. Zhukova // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – V. 241. – I. 2. – P. 297-301. DOI: 10.1006/jcis.2001.7713.
3. **Yakovlev, V.Yu.** Adsorption and deformation phenomena at the interaction of CO<sub>2</sub> and microporous carbon adsorbent / Yu.V. Yakovlev, A.A. Fomkin, A.V. Tvardovskiy // Journal of Colloid and Interface Science. – 2003. – V. 268. – I. 1. – P. 33-36. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00696-9.
4. **Yakovlev, V.Yu.** Adsorption and deformation phenomena at the interaction of N<sub>2</sub> and microporous carbon adsorbent / Yu.V. Yakovlev, A.V. Tvardovskiy, A.A. Fomkin // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – V. 280. – I. 2. – P. 305-308. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.07.029.
5. **Tvardovskiy, A.V.** Sorbent deformation / A.V. Tvardovskiy. In book series: Interface Science and Technology. – V. 13. – Amsterdam, Boston, London etc.: Academic Press, 2006. – 286 p.
6. **Твардовский, А.В.** Изменение термодинамических характеристик углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции бензола / А.В. Твардовский, Д.С. Зайцев, А.А. Фомкин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 190-199. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.190.
7. **Школин, А.В.** Развитие подхода к оценке предельных величин адсорбционно-стимулированной деформации микропористых углеродных адсорбентов / А.В. Школин, А.А. Фомкин, И.Е. Меньщиков и др. // Химическая промышленность сегодня. – 2021. – Вып. 6. – С. 50-55. DOI: 10.53884/27132854\_2021\_6\_50.
8. **Школин, А.В.** Метод измерения деформации нанопористых материалов, стимулированной адсорбцией газов и паров / А.В. Школин, И.Е. Меньщиков, А.А. Фомкин // Российские нанотехнологии. – 2022. – Т. 17. – Вып. 6. – С. 858-864. DOI: 10.56304/S1992722322040239.
9. **Shkolin, A.V.** Isotropic and anisotropic properties of adsorption-induced deformation of porous carbon materials / A.V. Shkolin, I.E. Menshchikov, E.V. Khozina, V.Yu. Yakovlev, A.A. Fomkin // Adsorption. – 2023. – V. 29. – I. 5-6. – P. 237-253. DOI: 10.1007/s10450-022-00370-y.
10. **Школин, А.В.** Деформация металлоорганического координационного полимера УЮ-66, стимулированная адсорбцией метана / А.В. Школин, А.А. Фомкин, Е.В. Хозина и др. // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. – Вып. 3 (282). – С. 126-128.
11. **Школин, А.В.** Стресс-эффект адсорбционной деформации углеродного адсорбента на основе каменноугольного сырья при адсорбции метана / А.В. Школин, А.А. Фомкин, И.Е. Меньщиков // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2024. – Т. 60. – Вып. 3. – С. 227-240. DOI: 10.31857/S0044185624030018.
12. **Coudert, F.-X.** Adsorption deformation of microporous composites / F.-X. Coudert, A.H. Fuchs, A.V. Neimark // Dalton Transactions. – 2016. – V. 45. – I. 10. – P. 4136-4140. DOI: 10.1039/C5DT03978A.
13. **Neimark, A.V.** Adsorption - induced deformation of microporous solids: a new insight from a century-old theory / A.V. Neimark, I. Grenev // The Journal of Physical Chemistry. – 2020. – V. 124. – I. 1. – P. 749-755. DOI: 10.1021/Acs.jpcc.9B10053.
14. **Ludescher, L.** In-situ small-angle neutron scattering investigation of adsorption-induced deformation in silica with hierarchical porosity / L. Ludescher, R. Morak, C. Balzer et al. // Langmuir. – 2019. – V. 35. – I. 35. – P. 11590-11600. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b01375.
15. **Тарасевич, Ю.И.** Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – Киев: Наукова думка, 1975. – 351 с.

**References:**

1. Tvardovskiy A.V., Fomkin A.A., Tarasevich Y.I. et al. Investigation of cation – substituted vermiculite deformation upon water vapor sorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, vol. 164, issue 1, pp. 114-118. DOI: 10.1006/jcis.1994.1149.
2. Tvardovskiy A.V., Fomkin A.A., Tarasevich Y.I., Zhukova A.I. Sorptive deformation of organo-substituted laminar silicates and hysteresis phenomena, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, vol. 241, issue 2, pp. 297-301. DOI: 10.1006/jcis.2001.7713.
3. Yakovlev Yu.V., Fomkin A.A., Tvardovskiy A.V. Adsorption and deformation phenomena at the interaction of CO<sub>2</sub> and microporous carbon adsorbent, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, vol. 268, issue 1, pp. 33-36. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00696-9.
4. Yakovlev Yu.V., Tvardovskiy A.V., Fomkin A.A. Adsorption and deformation phenomena at the interaction of N<sub>2</sub> and microporous carbon adsorbent, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 280, issue 2, pp. 305-308. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.07.029.
5. Tvardovskiy A.V. Sorbent deformation, *Interface Science and Technology*, vol. 13. Amsterdam, Boston, London etc., Academic Press, 2006, 286 p.
6. Tvardovskiy A.V., Zaitzev D.S., Fomkin A.A. Izmenenie termodinamicheskikh kharakteristik uglerodnogo adsorbenta FAS-3 pri adsorbtsii benzola [Change of thermodynamic characteristics of the carbon adsorbent FAS-3 at adsorption of benzene], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 190-199. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.190. (In Russian).
7. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Menshchikov I.E. et al. Razvitie podkhoda k otsenke predel'nykh velichin adsorbtsionno-stimulirovannoy deformatsii mikroporistykh uglerodnykh adsorbentov [Development of an approach to estimating the adsorption-induced deformation limit values of microporous carbons], *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya [Chemical Industry Today]*, 2021, issue 6, pp. 50-55. DOI: 10.53884/27132854\_2021\_6\_50. (In Russian).
8. Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Fomkin A.A. Method to measure the deformation of nanoporous materials induced by the adsorption of gases and vapors, *Nanobiotechnology Reports*, 2022, vol. 17, issue 6, pp. 925-931. DOI: 10.1134/S2635167622040231.
9. Shkolin A.V., Menshchikov I.E., Khozina E.V., Yakovlev V.Yu., Fomkin A.A. Isotropic and anisotropic properties of adsorption-induced deformation of porous carbon materials, *Adsorption*, 2023, vol. 29, issue 5-6, pp. 237-253. DOI: 10.1007/s10450-022-00370-y.
10. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Khozina E.V. et al. Deformatsiya metalloorganicheskogo koordinatsionnogo polimera UIO-66, stimulirovannaya adsorbtsiej metana [Deformation of UIO-66 metallorganic coordination polymer stimulated by methane adsorption], *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii [Advances in Chemistry and Chemical Engineering]*, 2024, vol. 38, issue 3 (282), pp. 126-128. (In Russian).
11. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Menshchikov I.E. The stress effect of adsorption deformation coal-based carbon adsorbent during methane adsorption, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2024, vol. 60, issue 1, pp. 18-29. DOI: 10.1134/S2070205124701417.
12. Coudert F.-X., Fuchs A.H., Neimark A.V. Adsorption deformation of microporous composites, *Dalton Transactions*, 2016, vol. 45, issue 10, pp. 4136-4140. DOI: 10.1039/C5DT03978A.
13. Neimark A.V., Grenev I. Adsorption - induced deformation of microporous solids: a new insight from a century-old theory, *The Journal of Physical Chemistry*, 2020, vol. 124, issue 1, pp. 749-755. DOI: 10.1021/Acs.jpcc.9B10053.
14. Ludescher L., Morak R., Balzer C. et al. In-situ small-angle neutron scattering investigation of adsorption-induced deformation in silica with hierarchical porosity, *Langmuir*, 2019, vol. 35, issue 35, pp. 11590-11600. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b01375.
15. Tarasevich Y.I., Ovcharenko F.D. *Adsorbtsiya na glinistykh mineralakh [Adsorption on clay minerals]*, Kiev, Naukova dumka, 1975, 351 p. (In Russian).