

## **Гистерезисные явления при изучении адсорбционной деформации адсорбентов**

А.В. Твардовский

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.300

**Аннотация:** Как известно, адсорбционный гистерезис – это явление, которое возникает в процессах физической адсорбции. При нем количество адсорбированного вещества отличается при добавлении газа (или пара) и при его удалении, т.е. адсорбционная ветвь не совпадает с десорбционной ветвью при снятии изотермы адсорбции. В литературе приводятся разные причины этого явления: поверхностные и объемные фазовые переходы в адсорбате; капиллярные эффекты в порах определенной геометрии; упругая и пластическая деформация адсорбента; наличие потенциального энергетического барьера для проникновения адсорбата в поры и другие. Понятно, что в случае капиллярной конденсации в порах адсорбента действительно характерна необратимость адсорбции, т.е. несовпадение кривых адсорбции и десорбции, и эти кривые образуют петлю адсорбционного гистерезиса. Предполагается, что в остальных случаях ключевую роль в этом эффекте играет адсорбционная деформация адсорбента. Использование современного высокочувствительного dilatометра для снятия кривых адсорбционной и десорбционной деформации адсорбента, наряду с традиционным измерением изотерм адсорбции, позволяет детально изучить эту проблему. В настоящей работе приводятся результаты такого комплексного подхода. В качестве адсорбентов использовались органозамещенный пыжевский монтмориллонит и органозамещенный синтетический фторгекторит. Изучалось их взаимодействие с парами гексана и бензола. Проведен детальный анализ полученных данных, позволяющий утверждать, что адсорбционная деформация адсорбента играет ключевую роль в адсорбционном гистерезисе.

**Ключевые слова:** адсорбция, адсорбент, изотерма адсорбции, адсорбционный гистерезис, адсорбционная деформация адсорбента, dilatометрический метод.

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

*Original article*

## **Hysteresis phenomena in the study of adsorption deformation of adsorbents**

A.V. Tvardovskiy

*Tver State Technical University, Tver, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.300

**Abstract:** As is known, adsorption hysteresis is a phenomenon that occurs in physical adsorption processes. In this case, the amount of adsorbed substance differs when adding gas (or vapor) and when removing it, i.e. the adsorption branch does not coincide with the desorption branch during experimental measurement of the adsorption isotherm. The literature provides various reasons for this phenomenon: surface and volume phase transitions in the adsorbate; capillary effects in pores of a certain geometry; elastic and plastic deformation of the adsorbent; the presence of a potential energy barrier for the penetration of the adsorbate into the pores, etc. It is clear that in the case of capillary condensation in the pores of the adsorbent, irreversibility of adsorption is indeed characteristic, i.e. the adsorption and desorption curves do not coincide, and these curves form an adsorption hysteresis loop. It is assumed that in other cases the key role in this effect is played by the adsorption deformation of the adsorbent. The use of a modern highly sensitive dilatometer for recording the curves of adsorption and desorption deformation of the adsorbent, along with the traditional measurement of adsorption isotherms, allows us to study this problem in detail. The results of such a comprehensive approach are presented in this paper. Organo-substituted Pyzhevsky montmorillonite and organo-substituted

synthetic fluorohectorite were used as adsorbents. Their interaction with hexane and benzene vapors was studied. A detailed analysis of the obtained data is carried out, allowing us to state that the adsorption deformation of the adsorbent plays a key role in the adsorption hysteresis.

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

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

Поступила в редакцию/received: 04.04.2025; после рецензирования/reviced: 30.04.2025; принята/accepted: 06.05.2025.

## **1. Введение**

Использование современных высокочувствительных dilatометрических методов позволили экспериментально установить факт адсорбционной деформации адсорбентов при их взаимодействии с газами и парами [1-11].

Эти исследования позволяют по новому рассмотреть некоторые явления в адсорбционной науке.

Применение современного высокочувствительного dilatометра для измерения адсорбционной и десорбционной деформации адсорбентов, наряду с традиционным изучением изотерм адсорбции-десорбции, дают уникальную информацию, позволяющую по другому трактовать причины появления адсорбционного гистерезиса.

Покажем это на примере использования адсорбентов: органозамещенный Пыжевский монтмориллонит и органозамещенный синтетический фторгекторит при их взаимодействии с парами гексана и бензола.

## **2. Результаты и их обсуждение**

Для выявления факторов, обуславливающих адсорбционный гистерезис, возникающий при адсорбции, использован комбинированный экспериментальный подход, включающий современные высокочувствительные методы. В частности, для изучения адсорбционно-деформационного гистерезиса адсорбентов использован dilatометрический метод [1]. Изотермы адсорбции измерялись с помощью микровесов Мак-Бена-Бакра. На основании полученных результатов высказано предположение, что деформация адсорбента может быть универсальной причиной адсорбционного гистерезиса.

Ранее [12] был проведен анализ факторов, приводящих к возникновению адсорбционного гистерезиса при адсорбции полярных веществ глинистыми минералами. При этом, с учетом литературных данных, в качестве основных рассматривались [12] следующие факторы: 1) химические изменения структуры минерала; 2) стерический фактор; 3) неравновесность процесса (очевидно, что факторы 2 и 3 в определенной степени взаимосвязаны); 4) деформация адсорбента; 5) изменение

жесткости кристаллов (по сути, это соответствует фактору 1); б) необратимая фиксация молекул адсорбата в микропорах. Факторы, вызывающие капиллярный гистерезис, также ясны с физической точки зрения [13]. В принципе, ни один из перечисленных факторов нельзя игнорировать. То же самое касается и адсорбции неполярных веществ. В частности, неравновесный процесс действительно может происходить в микропористых структурах. Например, в [14] был изучен гистерезис низкого давления в системе циклопентан – активированный уголь. Сделан вывод, что явление гистерезиса низкого давления в этой системе, в основном, связано с медленным проникновением адсорбата в поры угля, которые по размеру близки к молекулам адсорбата. Вероятно, именно неинертность (или деформация) адсорбента является наиболее серьезной причиной гистерезиса в любой системе. Даже цеолиты, обладающие жесткой структурой, претерпевают экспериментально наблюдаемые деформации при взаимодействии с газами [15].

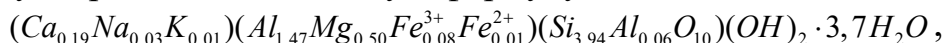
Для вывода о влиянии деформации адсорбента на явления гистерезиса следует рассматривать не только адсорбционные изотермы, но и кривые адсорбционной деформации, включая десорбционные ветви. Результаты такого исследования представлены в настоящей работе. На рис. 1-3 приведены эти экспериментальные данные. Представленные на рис. 1-3 зависимости связаны с использованием органозамещенных слоистых силикатов (пыжевского монтмориллонита и синтетического фторгекторита).

Монтмориллонит и синтетический фторгекторит модифицировались цетилпиридиний бромидом и использовались в виде таблеток. В зависимости от условий приготовления образцов модифицированные глинистые силикаты деформировались изотропно. Эти результаты сравнивались с изотермами адсорбции, полученными гравиметрическим методом. Показана высокая чувствительность дилатометрического метода к структурным изменениям органозамещенных слоистых силикатов.

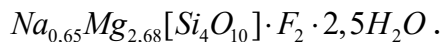
Введение органических катионов с различной длиной и разветвленностью углеводородной цепи в обменный комплекс силикатов с расширяемой ячеистой структурой позволяет регулировать адсорбционные свойства этих минералов по отношению к различным классам соединений в широких пределах. В настоящей работе проведены дилатометрические измерения деформации органозамещенного пыжевского монтмориллонита и органозамещенного синтетического фторгекторита в парах гексана и бензола.

Монтмориллонит – диоктаэдрический слоистый силикат, тогда как фторгекторит – 2:1 триоктаэдрический слоистый силикат. Октаэдрические сетки  $AlO(OH)$  и  $Mg(O)F$  в этих минералах находятся между двумя

тетраэдрическими сетками  $SiO$ . Пыжевский монтмориллонит имеет следующую кристаллохимическую формулу:



в то время как структура синтетического фторогекторита имеет вид:



Ламинарный заряд составляет 0,39 единиц на элементарную ячейку для пыжевского монтмориллонита и 0,65 единиц на элементарную ячейку для синтетического фторгекторита. Емкость катионного обмена составляет 1,0 мг-экв/г адсорбента для пыжевского монтмориллонита и 0,82 мг-экв/г адсорбента для синтетического фторгекторита. Образец фторгекторита содержал около 10 % примесей кристобалита и стекла.

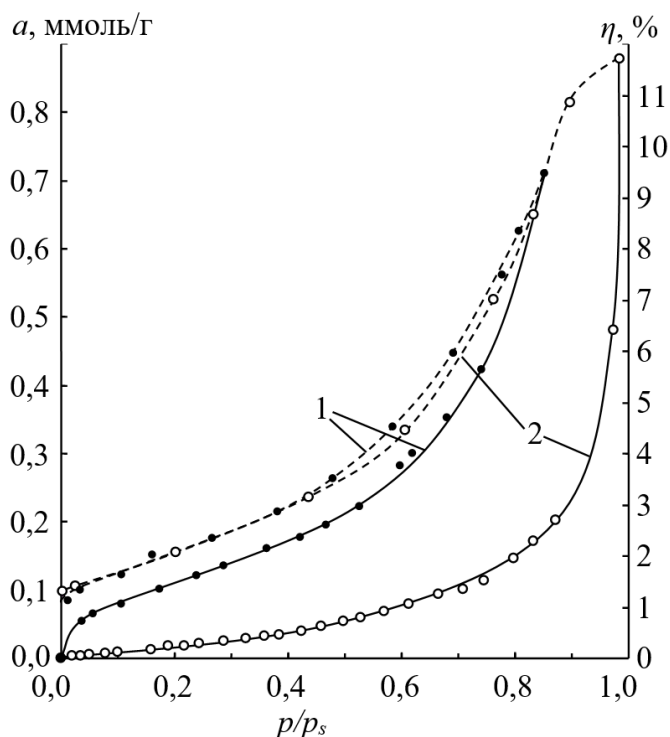


Рис. 1. Изотерма адсорбции (1) и адсорбционная деформация (2) органозамещенного синтетического фторгекторита при взаимодействии с парами гексана,  $T = 298,7$  К (пунктир – десорбционные ветви).

В качестве органических катионов, заменяющих неорганические катионы, использовали катионы цетилпиридиния  $[C_{16}H_{33}N \langle \text{hexagon} \rangle]^+$ . Количество органического модификатора в структурах монтмориллонита и фторгекторита составило 1,41 и 1,39 ммоль/г соответственно (удельные поверхности исследованных силикатов по азоту – 2,5 и 2 м<sup>2</sup>/г соответственно).

Анализ приведенных результатов для изученных систем показывает следующее. Если для какой-то величины адсорбции на любом из рис. 1-3

провести горизонтальную прямую, параллельную оси  $p/p_s$ , то она пересечет изотермы адсорбции – десорбции в двух точках. Им будут соответствовать давления  $p_1$  и  $p_2$  ( $p_1$  относится к десорбционной, а  $p_2$  – адсорбционной ветвям). Эти давления на кривых  $\eta = \varphi(p/p_s)$  относятся к различным деформациям адсорбента, т.е. при  $p_1$  мы имеем на десорбционной ветви деформацию  $\eta_1$ , а при  $p_2$  на адсорбционной кривой –  $\eta_2$ . Причем всегда выполняется неравенство:  $\eta_1 > \eta_2$  (см. рис. 3) и величине  $\eta_1$ , таким образом, соответствует большее внутреннее давление в структуре адсорбента.

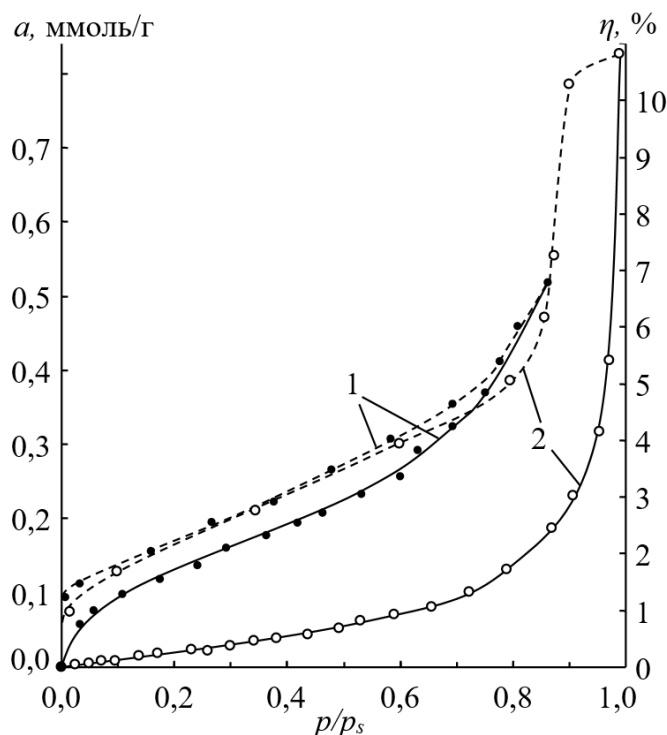


Рис. 2. Изотерма адсорбции (1) и адсорбционная деформация (2) органозамещенного пыжевского монтмориллонита при взаимодействии с парами гексана,  $T = 298,7$  К (пунктир – десорбционные ветви).

Этот важный результат подчеркивает, что при одинаковых  $a$  для создания различных внутренних давлений требуется перераспределение молекул адсорбата в адсорбенте. Имея в десорбционном процессе за счет деформации системы гораздо больше возможностей принять наиболее оптимальное состояние в энергетическом плане, адсорбированное вещество перераспределяется так, что изменения при этом парциальной энтальпии  $\Delta \bar{h}_{ads}$  и парциальной энтропии  $\Delta \bar{s}_{ads}$  приводят к более низкому значению парциальной энергии Гиббса  $\Delta \bar{g}_{ads}$ .

Совершенно очевидно, что те участки адсорбента, в которые не мог проникнуть адсорбат при адсорбции, становятся доступны последнему в

десорбционном процессе в связи с деформацией структуры соединения. Учитывая, что все адсорбенты в адсорбционных процессах в разной степени деформируются, такое объяснение, связанное с деформацией, может быть универсальным для объяснения гистерезисных явлений любых систем, включая и малодеформирующиеся.

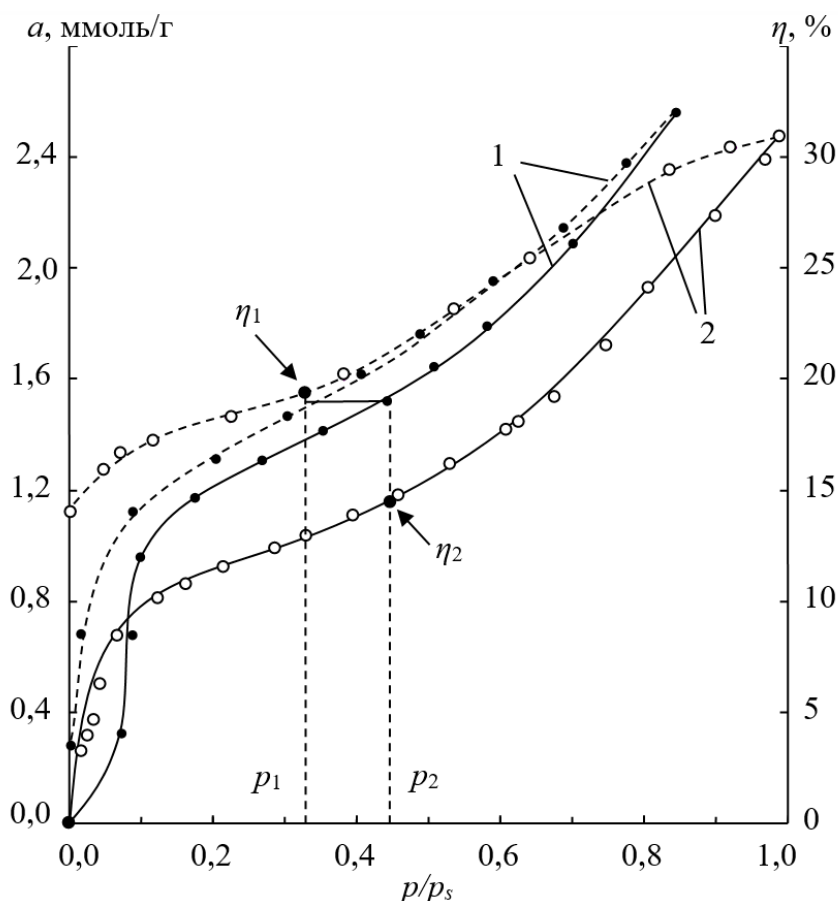


Рис. 3. Изотерма адсорбции (1) и адсорбционная деформация (2) органозамещенного синтетического фторгекторита при взаимодействии с парами бензола,  $T = 298$  К (пунктир – десорбционные ветви).

### 3. Заключение

В работе представлено комплексное экспериментальное изучение адсорбции паров гексана и бензола органозамещенным Пыжевским монтмориллонитом и органозамещенным синтетическим фторгекторитом с использованием традиционного метода исследования путем измерения изотерм адсорбции, а также высокочувствительного dilatометра, позволившего получить информацию об адсорбционной деформации адсорбента.

Такой комплексный подход позволил существенно детализировать описание адсорбционного процесса, а также установить причину адсорбционного гистерезиса. Сделан вывод о том, что адсорбционная

деформация адсорбента является основным фактором, вызывающим появление десорбционных ветвей, не совпадающих с адсорбционными ветвями при снятии изотерм адсорбции.

**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. Меньшиков 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. Меньшиков, 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 UIO-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. Меньшиков // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2024. – Т. 60. – Вып. 3. – С. 227-240. DOI: 10.31857/S0044185624030018.
12. **Тарасевич, Ю.И.** Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – Киев: Наукова думка, 1975. – 351 с.
13. **Хейфец, Л.И.** Многофазные процессы в пористых средах / Л.И. Хейфец, А.В. Неймарк. – М.: Химия, 1982. – 319 с.
14. **Kabanova, O.N.** Low – pressure hysteresis in the cyclopentane – activated charcoal system / O.N. Kabanova, T.S. Yakubov, V.V. Serpinski // *Russian Chemical Bulletin.* – 1988. – V. 37. – I. 7. – P. 1311-1314. DOI: 10.1007/BF00962728.
15. **Gusev, V.** High – pressure adsorption of Xe on NaX zeolite by microcalorimetry and isosteric analysis / V.Gusev, A. Fomkin // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1994. – V. 162. – I. 2. – P. 279-283. DOI: 10.1006/jcis.1994.1040.

**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. Tarasevich Y.I., Ovcharenko F.D. *Adsorbtsiya na glinistykh mineralakh* [Adsorption on clay minerals], Kiev, Naukova dumka, 1975, 351 p. (In Russian).
13. Heifez L.I., Neimark A.V. *Mnogofaznye protsessy v poristykh sredakh* [Multiphase processes in porous media] [monography], Moskva, Khimiya, 1982, 319 p. (in Russian).
14. Kabanova O.N., Yakubov T.S., Serpinski V.V. Low – pressure hysteresis in the cyclopentane – activated charcoal system, *Russian Chemical Bulletin*, 1988, vol. 37, issue 7, pp. 1311-1314. DOI: 10.1007/BF00962728.
15. Gusev V., Fomkin A. High – pressure adsorption of Xe on NaX zeolite by microcalorimetry and isosteric analysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, vol. 162, issue 2, pp. 279-283. DOI: 10.1006/jcis.1994.1040.