

对微孔吸附常用经典分析模型的比较

张建辉, 张伟庆*

中山大学化学学院, 广州 510275

摘要: 文章采用列表对比的方式, 简要介绍了微孔吸附常用经典模型的出处、应用范围、发展历史和各自的特点。为了方便系统了解和掌握物理吸附中的微孔经典分析方法, 文章将其分成三类: (1) 由标准等温线发展出的方法, 包括 t -图法、 α_s -图法、 n -图法和MP法; (2) 基于微孔填充理论的方法, 包括D-R方法、D-A方法和D-R-S方法; (3) 目前普遍使用的方法, 包括原始HK方法(狭缝型孔)、HK-SF方法(圆柱型孔)和HK-CY方法(球型孔)以及三种改进后的HK方法。

关键词: t -方法; MP法; D-R方程; 原始H-K方程; 改进H-K方程

中图分类号: G642; O6-3

Comparison of Common Classical Analytical Models for Microporous Adsorption

Jianhui Zhang, Weiqing Zhang *

School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China.

Abstract: This paper briefly compares the source, application scope, development history and respective characteristics of the commonly used classical models of microporous adsorption. In order to facilitate the systematic understanding and mastery of classical microporous analysis methods in physical adsorption, the methods are divided into three categories: (1) methods developed from standard isotherms, including t -method, α_s -method, n -method and MP method; (2) methods based on micropore filling theory, including D-R method, D-A method and D-R-S method; (3) the currently commonly used methods include the original HK method (slit pore), HK-SF method (cylindrical pore), HK-CY method (spherical pore) and the improved HK method.

Key Words: t -method; MP method; D-R equation; Original H-K equation; Improved H-K equation

物理吸附数据常用的分析方法大致可分为两类: 一类是经典方法如 t -图法^[1,2]、HK法^[1,3]; 另一类是分子动力学方法如NLDFT(非定域密度函数理论)、GCMC(计算机模拟方法)。尽管NLDFT和GCMC方法有许多无可比拟的优点, 但经典分析方法仍一直被人们广泛使用。经典方法有着普遍适用、分析参数选择多、分析结果重现性高的优点, 较少受仪器品牌和处理软件版本不同的影响, 必要时可使用Excel、Origin等软件在个人计算机上自行计算, 为自主比较和分析数据提供了方便。

为便于掌握要点, 现用列表对比的方式按以下三条线索梳理经典微孔分析方法。

1 由标准等温线发展出的微孔分析方法

人们很早就发现表面特性相似的非多孔样品其等温吸附线形状非常相似，于是就通过单位面积吸附量或吸附层厚度对等温线进行标准化，由此所得的等温线叫做标准等温线^[4]。标准等温线可用于计算比表面积和分析孔结构^[5]。

以标准等温线为基础用于微孔分析的经典方法有 t -图法^[1,2]、 α_s -图法^[1,5]、 n -图法^[6]和MP法^[7]。

1.1 t -图法

使用 t -图法^[1,2]可发现实测等温线与标准等温线的差异，分析这些差异可从中获得孔的信息。

Lippens和de Boer指出了 t -图中 t 曲线形状的三种可能性^[2]：(1) 只要多层吸附不受阻碍地发生在无孔固体的自由表面上， t 曲线就保持为直线；(2) 如果多孔固体中的多层吸附在一定压力下开始因毛细管冷凝而增强，则 t 曲线上的点开始向上偏离直线；(3) 如果一些狭窄的孔隙被多层吸附填满，则不会在整个表面上发生进一步的吸附， t 曲线上的点开始向下偏离直线，于是，利用这些向下的偏差来确定微孔的孔隙体积和孔隙表面积。

有学者对 t -图中 t 曲线形状与是否含有孔的关系有不同的看法并用数学方法作了证明^[8]。

由吸附等温线生成 t -图的具体方法可参阅资料^[9]。关于 t 曲线与其他曲线的对比说明详见表1和表2，表中 t 是吸附质液膜厚度， t_m 是吸附质单层液膜厚度， V 是吸附量， V_m 是单层饱和吸附量。

表1 t -图法与 α_s -图法、 n -图法对比

项目	t -图法	α_s -图法	n -图法
年代	1966	1970	1979
提出者	de Boer等	Sing等	Lecloux等
适用温度	液氮温度	液氮及其他温度	同左
吸附质	氮气吸附	氮气及其他吸附质	同左
数学表达式	$t = t_m \frac{V}{V_m}$	$\alpha_s = \frac{V}{V_{0.4}}$	$n = \frac{V}{V_m}$ 或 $n = \frac{t}{t_m}$
纵轴轴标、单位及来源	吸附量 V ； $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP 吸附等温线的纵轴数据列	同左	同左
横轴轴标、单位及来源	厚度 t ；单位为nm；由吸附等温线纵轴数据列经过标准等温线或膜厚方程变换获得	吸附量比值 α_s ；不同 p/p_0 下吸附量与 p/p_0 为0.4时吸附量的比值，单位为1；由吸附等温线纵轴数据列获得	吸附量比值 n ；不同 p/p_0 下吸附量(或膜厚)与单层吸附量(或单层膜厚)的比值，单位为1；由吸附等温线纵轴数据列(或经变换)获得
曲线是否过原点及不过原点的原因	t 曲线在 p/p_0 较低时会存在部分曲(直)线不通过原点的可能，这与未考虑吸附剂的性质有关	α_s 曲线在 p/p_0 较低时会存在部分曲(直)线不通过原点的可能，这与未考虑吸附质的性质有关	n 曲线初始部分是直线且总是通过原点
曲线斜率单位及斜率的物理意义	斜率经变换后与比表面积单位相同，斜率表观单位为 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ STP 斜率可用来计算、换算成比表面积。此是MP方法的关键点	斜率单位为 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP 若直线过原点，则其斜率等于 p/p_0 在0.4时的吸附量	斜率单位为 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP 直线部分的斜率可用来计算比表面积
77 K氮气吸附相互关系	$t = 0.538\alpha_s$ $t = 0.354n$	$\alpha_s = 1.859t$ $\alpha_s = 0.658n$	$n = 1.520\alpha_s$ $n = 2.825t$
特点	几乎没有考虑吸附剂的性质；需从BET方法中获得 V_m	只考虑了吸附质的作用；不需要与吸附层相关的数据	同时考虑了吸附质和吸附剂两方面的作用。提出了选择标准等温线的一般化准则
分析结果	给出微孔范围的孔体积和孔面积，没有直接给出微孔分布	同左	同左

表2 t -图法与MP法对比

项目	t -图法	MP法
年代及提出者	1966, de Boer等	1968, Mikhail等
适用温度及吸附质	液氮温度, 氮气吸附	同左
纵轴轴标及单位	吸附量(气态); $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP	孔容积(液态)变化量与水力半径变化量的比值; $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$
纵轴数值来源	吸附等温线的纵轴数列值	由 t -图中两相邻数据点之间连线的斜率(相应于比表面积)差与其相应的两横坐标(厚度)的算术平均值之积, 经换算得到微孔容积变化值, 然后, 除以相应的水力半径变化值
横轴轴标及单位	厚度 t ; 单位为nm	水力半径 r_h ; 单位为nm
横轴数值来源	从实测等温线经标准等温线或膜厚度方程变换得到	微孔容积与比表面积值之比(见纵轴数值计算过程), $r_h = V/S$
分析结果	给出微孔范围的孔体积和孔面积, 不能给出微孔分布	给出微孔体积和比表面分布。累积孔比表面与BET表面积一致; 累积孔体积与氮气可及的总孔体积一致

1.2 α_s -图法

α_s -图法^[4,5]中的 α_s 曲线与 t -图法中的 t 曲线形状基本相同, 对线性偏差的解释也相同。两个方法最明显不同之处是 α_s 是用 $p/p_0 = 0.4$ (p 是吸附质压力, p_0 是吸附质饱和蒸汽压力, p/p_0 是相对压力)下的吸附量 $V_{0.4}$ 对整条吸附等温线吸附量归一化, 然后对 p/p_0 作图^[10]。有兴趣的读者可以探究一下 α_s -图法用 $p/p_0 = 0.4$ 吸附量代替 t -图法中单分子层吸附量的理由。

另外, 需要注意的是 t -图法和 α_s -图法之间有两个本质区别^[11]: (1) 选择用于绘制 t -图的标准等温线时几乎不考虑吸附剂的性质; (2) 绘制 t -图时首先要从BET方法中获得 V_m 而绘制 α_s -图时则不需要。

1.3 n -图法

我们知道: 在无孔固体上吸附层的平均厚度不仅取决于相对压力, 而且受到吸附剂和吸附质之间的相互作用影响。因此, 选择标准等温线时要考虑两者间相互作用的强弱。此前的 t -图法只考虑了吸附过程中的吸附质作用、 α_s -图法只考虑了吸附过程中的吸附剂的作用; 此后发展起来的 n -图法^[6]则同时考虑了吸附质和吸附剂两方面的作用^[10]。

n 是吸附质在吸附剂上的吸附层数, 等于吸附量除以单层吸附量或吸附层厚度除以单层厚度。

n -图法提出了选择标准等温线的一般化准则: 表示吸附剂和吸附质两者之间相互作用强弱最简单的方法是按BET方程中的 C 常数大小^[6], 由此, 确定了5条标准等温线(n 曲线: $n_1, C > 300$; $n_2, 300 \geq C > 100$; $n_3, 100 \geq C > 40$; $n_4, 40 \geq C > 30$; $n_5, 30 \geq C > 20$)。

但是, Lecloux认为 C 值是吸附剂、吸附质相互作用强度的反映, 应是连续变化的, 不应将 n 曲线表现为间断形式的五条曲线, 于是, 提出了一个数学式用来计算 n 曲线^[10]。

n 曲线与 t 曲线、 α_s 曲线的形状基本相同, 对线性偏差的解释也类似。只要选择了适当的标准等温线, 所得到的 n 曲线初始部分是直线且总是通过原点, 直线斜率与样品比表面积相关; 而 α_s 曲线、 t 曲线在相对压力较低时会存在部分直线不通过原点的可能(与未考虑吸附剂或吸附质有关)。可以认为 n -图法是 t -图法和 α_s -图法一般化的表述。

在77 K氮气的条件下, t 值、 α_s 值和 n 值之间有着简单的数学关系^[10,11]。

t -图法、 α_s -图法和 n -图法要点汇总见表1。

1.4 MP法

Brunauer基于 t -图法提出了一种分析微孔结构的方法, 将其命名为MP (micropore的缩写)法^[7]。

MP法与后续介绍的微孔其他经典模型不同: (1) 方法没有区分孔型(平板型和圆柱型孔), 用水力半径 r_h 描述孔的半径或半宽度(hydraulic radius, 定义 $r_h = V/S$, 其中 V 是一个或一组孔隙的体积, S

是孔壁的面积); (2) 将吸附剂的孔分为窄孔和宽孔(narrow and wide pores), 与目前的分法不同。

由吸附等温线或 t -图生成MP图的具体方法可参阅文献^[7,12]。

有学者对 n -图法也进行了如 t -图法的扩展, 扩展后的微孔分析方法称为MMP法, 详见文献^[10]。

MP法是第一个获得孔体积和表面分布的微孔分析法, 方法适用于分析孔径或孔宽小于3 nm的样品。考虑到MP法源自 t -图法, 为便于了解和掌握该方法, 将 t -图法和MP法要点对比列成表2。

2 与Dubinin微孔填充理论相关的方法

Dubinin基于Polanyi吸附势理论提出了微孔体积填充理论^[1,5], 并以该理论为基础先后发展出了Dubinin-Radushkevich (D-R)方程^[1,13]、Dubinin-Astakhov (D-A)方程^[5,10,14,15]和Dubinin-Radushkevich-Stoeckli (D-R-S)方程^[5,10,15,16]等经典方法用于微孔分析。

2.1 D-R方程

1947年, Dubinin-Radushkevich为描述均匀微孔碳材料提出了D-R经验方程^[1,13,15]。详见表3中所列算式, 式中 E_0 为特征吸附能(characteristic energy), 与孔的形状、大小及分布有关; V_{micro} 为总微孔体积; β 称为亲和系数(affinity coefficient)是一吸附质对表面亲和能力的相对量度, 规定苯的 β 等于1。

表3 D-R方程与D-A方程对比

项目	D-R方程	D-A方程
年代	1947	1975
适用吸附质	蒸气, 也用于气体	同左
适用吸附剂	活性碳, 碳材料; 适用于具备单一均匀微孔的材料, 或者是具备很宽孔分布的材料中的均匀微孔部分的表征	微孔分布很宽的碳材料; 适合具备微孔分布很宽的材料和完整的吸附曲线
适用 p/p_0 范围	$10^{-4} < p/p_0 < 0.1$ (或0.2)	$0.0 < p/p_0 < 0.9$
方程形式	$\ln V = \ln V_{\text{micro}} - \left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^2 \left[\ln \frac{p_0}{p}\right]^2$	$\ln V = \ln V_{\text{micro}} - \left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^m \left[\ln \frac{p_0}{p}\right]^m$
纵、横轴标	$\ln V; \left[\ln \frac{p_0}{p}\right]^2$	$\ln V; \left[\ln \frac{p_0}{p}\right]^m$
切线斜率意义	斜率 $\left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^2$, 所获得 E_0 包含有微孔结构信息	斜率 $\left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^m$, 所获得 E_0 包含有微孔结构信息
截距数值意义	总微孔体积 V_{micro}	同左
指数 m	可看作是D-A方程中 $m=2$ 的特例	对宽微孔分布的吸附曲线, $m=1$; 单一均匀微孔分布的吸附曲线, $m=2$; 碳分子筛吸附曲线, $m=3$
孔分布假设	吸附势能(相当于孔)服从Gaussian分布	吸附势能(相当于孔)服从Weibull分布
分析结果	给出特征能量、极限微孔容量(体积)和等效比表面积	除给出同左侧结果外, 还给出平均孔宽、孔分布最大峰值

将实际测试数据按D-R方程式整理后作图、在线性范围内作切线, 从斜率中获得 E_0 值; 从截距获得 V_{micro} 值。若将 V_{micro} 作为微孔单层吸附量来计算表面积, 结果常常偏大。

数据按D-R方程作图时常发生与线性偏离情形, 被认为与样品中微孔不均匀有关; 有时也会形成两条直线, 被认为可能是由二元微孔结构引起^[10]。

2.2 D-A方程

1967年, Dubinin-Astakhov为描述碳材料不均匀微孔发展了D-R经验方程, 提出D-A经验方程^[5,10,14,15], 详见表3中所列算式。D-A方程与D-R方程形式上非常相似, 差别是 $[\ln p_0/p]^m$ 项的指数 m 值不同, 可将D-R方程看成是D-A方程 $m=2$ 的一个特例, 就像均匀微孔是不均匀微孔的一个特例一样。

指数 m 在D-A方程中的意义并不明确^[10], 文献对 m 值有较多讨论^[14,15]。设定 m 参数的结果是解决了方程作图时的非线性问题。有的数据处理软件将D-A方程中的参数 m 称为优化指数(Optimize exponent), 使用时需要指定。表3方程式中 R 是摩尔气体常数, T 是绝对温度。

2.3 D-R-S方程

1977年, Stoeckli认为, D-R方程只适用于孔径分布均匀且分布范围窄的微孔活性炭, 后来基于量热法和小角度X光衍射对微孔的测试结果导出了一个能应用于不均匀细孔的一般等温式, 称为D-R-S方程^[16]。D-R-S方程给出 V_{micro} 、 E_0 和微孔分布数据等数值, 但人们对其所给出的微孔表面积值则有不同看法^[10]。D-R-S方程尚未见于仪器配套数据处理软件中, 需要使用该方程的读者可研读相关原始文献, D-R方程与D-A方程要点见表3。

需强调的是, D-R、D-A和D-R-S三个方程主要用于研究碳材料微孔结构并取得了极大成功^[10]。

3 目前普遍使用的HK方法

Horvath和Kawazoe (HK)基于Everett和Powl的工作, 提出了分析微孔样品在液氮温度吸附氮气的半经验方法, 得到了孔隙大小和填充孔隙的相对压力之间简单的对应关系, 称为HK方程^[3]。根据是否用Langmuir模型修正, 可进一步分为HK方程和经Cheng和Yang (CY)修正HK方程^[17]两类。HK方法(改进前后两类HK方程)是目前普遍使用的微孔经典分析方法。

3.1 HK方程

Horvath和Kawazoe认为: 对于某一给定尺寸和形状的微孔会在某一特定相对压力下发生微孔填充。该特征压力直接与吸附剂-吸附质相互作用能有关。HK方程按形成孔型共有3种数学形式: 狭缝型的Original HK方程^[1,3]、圆柱型的HK-SF方程(其中SF是Saito和Foley的缩写)^[18]和球型的HK-CY方程^[17]。

3.1.1 Original HK方程

Horvath和Kawazoe在研究液氮温度下石墨碳-氮气吸附等温线时得到了狭缝型微孔宽与相对压力的数学关系即Original HK方程^[1,3], 写成简单函数关系如式(1), 式中 m_n 代表吸附剂和吸附质的多种参数如极化率、磁化系数、表面密度原子直径等, l 为两层石墨间距即狭缝型微孔宽度。

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{1}{RT}f_{\text{Origin-HK}}(m_n, l) \quad (1)$$

3.1.2 HK-SF方程

Saito和Foley在研究液氮温度下沸石y分子筛-氮气吸附等温线时得到了圆柱型微孔与相对压力的数学关系即HK-SF方程^[18], 写成简单函数关系如式(2), 式中 r_{SF} 为圆柱型微孔半径。

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{1}{RT}f_{\text{HK-SF}}(m_n, r_{\text{SF}}) \quad (2)$$

Saito和Foley告诉我们^[18]: 在相同的 p/p_0 下, 圆柱孔模型会显示出更大的孔隙尺寸。圆柱模型还表明, 随着孔径的减小, p/p_0 的下降幅度会更大, 特别是在孔径小于0.8 nm的情况下。

3.1.3 HK-CY方程

Cheng和Yang在研究液氮温度下沸石5A分子筛-氮气吸附等温线时得到了球型微孔与 p/p_0 的数学关系即HK-CY方程^[17], 写成简单函数关系如式(3), 式中 r_{CY} 为球型微孔半径。

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{1}{RT}f_{\text{HK-CY}}(m_n, r_{\text{CY}}) \quad (3)$$

上述三个方程虽是从各自特定吸附温度、吸附质和吸附剂推导得到的, 但方程适用范围并不限于原来的范围。目前仪器配套的处理数据软件大都提供了不同温度、数种吸附质和多种吸附剂(如石墨碳分子筛、沸石分子筛等)的选择组合, 可根据实际情况选用。对于处理数据软件没有的参数也可尝试从其他资料中查找然后输入到处理软件中计算孔分布或联系厂家寻求帮助。若不使用仪器配套

软件处理数据改用Excel等通用软件计算也可以,只是第一次计算时的工作量会比较大。

尽管Original HK方程、HK-SF方程、HK-CY方程要点大都相同,但为了便于系统了解微孔吸附常用经典分析模型和加深印象,现仍以列表形式展现,详见表4。

表4 Original HK方程与HK-SF方程、HK-CY方程对比

项目	Original HK方程	HK-SF方程	HK-CY方程
年代	1983	1991	1994
提出者	Horvath, G. and Kawazoe, K.	Saito, A. and Foley, H. C.	Cheng, Linda S. and Yang, Ralph T.
适用孔型	狭缝型	圆柱型	球型
常用测试温度	77 K、87 K、195 K、273 K和298 K	同左	同左
常用吸附质	N ₂ 、Ar和CO ₂	同左	同左
常见吸附剂	石墨碳分子筛、沸石分子筛等	同左	同左
分析结果	微孔孔径-累计体积分布等信息	同左	同左

3.2 经CY修正的HK方程

Horvath和Kawazoe假设所分析的吸附等温线符合Henry定律(线性)^[19],然后得到HK方程;Cheng和Yang^[17]认为微孔吸附等温线用Langmuir模型(非线性)表示更好,于是对Original HK方程进行了修正:在方程的右侧增加一修正项,见算式(4),式中 θ 为填充度。Cheng和Yang对圆柱型的HK-SF方程和球型的HK-CY方程进行了同样形式的修正,算式不再一一列出。添加修正项后的方程统称为经Cheng和Yang修正HK方程。

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{1}{RT}f_{\text{Origin-HK}}(m_n, l) - \left[1 - \frac{1}{\theta} \ln\left(\frac{1}{1-\theta}\right)\right] \quad (4)$$

需要特别注意的是修正后的孔分布峰形较修正前的明显锐化且峰值位置移向较小的尺寸^[17],除此差别之外,三个修正后方程的要点与修正前的都相同,不再另外列表对比。

仪器配套处理数据软件大都提供了Cheng和Yang修正选项,需要时可以选用。

4 结语

一直有学者对DR及DA^[20]、HK^[21-23]等经典模型进行新的推导计算^[22,24]或改进^[20-22,25],在新型材料微孔分析中应用^[26,27],还有学者将用经典模型处理的数据与DFT(定域密度函数理论)^[21]或GCMC^[28]处理结果进行对比研究,也有学者利用改进的HK方程从已知等温线预测不同分子和温度下微孔的等温线^[29];同时,有学者指出了包括使用经典模型分析微孔时各种分析方法的常见缺陷和局限^[30]。总之,经典分析方法并没有在NLDFIT或GCMC方法模型不断增多的背景下被人们忽略和舍弃,经典分析方法一直被普遍使用和不断发展中。

参 考 文 献

- [1] 周素红,邹涛,余方,高原,王啟鋒. 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度第3部分: 气体吸附法分析微孔. 中华人民共和国国家标准, GB/T 21650.3-2011. 2011-06-16.
- [2] Lippens, B. C.; de Boer, J. H. *Catalysts* **1965**, *4*, 319.
- [3] Horvath, G.; Kawazoe, K. *J. Chem. Eng. Japan*. **1983**, *16*, 470.
- [4] Shull, C. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1405.
- [5] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学(原著第2版). 李国希, 译. 北京: 化学工业出版社, 2006: 49-51, 53, 60, 94.

- [6] Pierce, C. J. *Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1076.
- [7] Mikhail, R. S.; Brunauer, S.; Bodor, E. E. *J. Colloid Interf. Sci.* **1968**, *26*, 45.
- [8] 严继民, 张启元. 化学学报, **1980**, *38* (2), 112.
- [9] 张伟庆, 张建辉, 胡谷平. 大学化学, **2021**, *36* (4), 2005031.
- [10] 陈诵英, 孙予罕, 丁云杰, 周仁贤, 罗孟飞. 吸附与催化. 郑州: 河南科学技术出版社, 2001: 23, 54, 58, 69, 71–72, 76–77, 82.
- [11] Lecloux, A. J.; Pirard, J. P. *J. Colloid Interf. Sci.* **1979**, *70*, 265.
- [12] 金彦任, 黄振兴. 吸附与孔径分布. 北京: 国防工业出版社, 2015: 192–198.
- [13] Dubinin, M. M. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1955**, *9* (2), 101.
- [14] Dubinin, M. M. *Prog. Surf. Membr. Sci.* **1975**, *9*, 1.
- [15] 格雷格, S. J.; 辛, K. S. W. 吸附、比表面与孔隙率. 高敬琮, 刘西尧, 译. 北京: 化学工业出版社, 1989: 230–240.
- [16] Stoeckli, H. F. *J. Colloid Interf. Sci.* **1977**, *59*, 184.
- [17] Cheng, L. S.; Yang, R. T. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, *49* (16), 2599.
- [18] Saito, A.; Foley, C. *AIChE J.* **1991**, *37*, 429.
- [19] Everett, D. H.; Powl, J. C. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1976**, *72*, 619.
- [20] Jakubov, T. S.; Mainwaring, D. E. *J. Colloid Interf. Sci.* **2002**, *252*, 263.
- [21] Rege, S. U.; Yang, R. T. *AIChE J.* **2000**, *46* (4), 734.
- [22] Dombrowski, R. J.; Lastoskie, C. M.; Hyduke, D. R. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *187*, 23.
- [23] Jaroniec, M.; Choma, J.; Kruk, M. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, *214*, 263.
- [24] Kowalczyk, P.; Terzyk, A. P.; Gauden, P. A.; Solarz, L. *Comput. Chem.* **2002**, *26*, 125.
- [25] Kowalczyk, P.; Ustinov, E. A.; Terzyk, A. P.; Gauden, P. A.; Kaneko, K.; Rychlicki, G. *Carbon* **2004**, *42*, 851.
- [26] Haghighatju, F.; Rafsanjani, H. H.; Esmailzadeh, F. *Micro Nano Lett.* **2017**, *12* (1), 1.
- [27] Saito, A.; Foley, C. *Microporous Mater.* **1995**, *3*, 531.
- [28] Valladares, D.; Zgrablich, G. *Adsorpt. Sci. Technol.* **1997**, *15* (1), 15.
- [29] Cheng, L. S.; Yang, R. T. *Adsorption* **1995**, *1*, 187.
- [30] Groen, J. C.; Peffer, L.; Pérez-Ramírez, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *60*, 1.