

4A 分子筛的吸附性能与孔结构研究

白彪坤 孟岳 陈叔平

(兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050)

摘要: 多孔材料的吸附性能与其独特、复杂的孔结构有关。为探究低温低压下 4A 分子筛的吸附性能, 采用静态膨胀法获得了其在 77 K 下对 N_2 、 O_2 、空气的吸附曲线, 分析了分子筛对不同吸附质的吸附量存在差异的原因。以 N_2 、 CO_2 、Ar 为吸附质, 利用气体吸附法来表征 4A 分子筛的微孔结构。研究结果表明: 4A 分子筛对 O_2 的吸附量达到 $1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{L/g}$, 高出 N_2 、空气两个数量级; 对于 4A 分子筛, 273 K 时, CO_2 是气体吸附法表征其微孔结构的理想吸附质; 采用 D-R 法计算 4A 分子筛的比表面积更为合理, 其比表面积为 $533.148 \text{ m}^2/\text{g}$; 基于最大吸附量计算的 4A 分子筛微孔孔容与文献值较为接近; 与 DFT 法相比, H-K 法更能准确表征具有微孔的 4A 分子筛的孔径分布, 孔径在 1 nm 以下的孔体积比例占 85.42%。

关键词: 多孔材料; 分子筛; 吸附性能; 微孔; 吸附质

中图分类号: TQ424.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-1625(2020)10-3367-06

DOI:10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2020.10.040

Adsorption Performance and Pore Structure of 4A Molecular Sieve

BAI Biaokun, MENG Yue, CHEN Shuping

(College of Petroleum and Chemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The adsorption performance of porous materials is related to its unique and complex pore structure. In order to investigate the adsorption performance of 4A molecular sieves at low temperature and low pressure, the adsorption curves of N_2 , O_2 and air at 77 K were obtained by static expansion method, and the reasons for the difference in adsorption amount were analyzed. With N_2 , CO_2 and Ar as adsorbates, the micropore structure of 4A molecular sieve was characterized by gas adsorption method. The research results show that the adsorption capacity of 4A molecular sieve for O_2 reaches $1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{L/g}$, which is two orders of magnitude higher than N_2 and air. For 4A molecular sieve, CO_2 is an ideal adsorbate for characterizing its micropore structure by gas adsorption method at 273 K. It is more reasonable to calculate the specific surface area of 4A molecular sieve by D-R method, and the specific surface area is $533.148 \text{ m}^2/\text{g}$. The pore volume of 4A molecular sieve calculated based on the maximum adsorption is close to the literature value. Compared with DFT method, H-K method can more accurately characterize the pore size distribution of 4A molecular sieves with micropores. The proportion of pore volume below 1 nm accounts for 85.42%.

Key words: porous material; molecular sieve; adsorption performance; micropore; adsorbate

0 引 言

多孔材料具有比表面积大、重量轻、隔热隔音、渗透性好以及吸附性能优异的特点, 广泛应用于能源、医疗、环保、航空航天等工业领域。根据 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)分类, 对于多孔材料, 孔径在 0.3 ~ 2 nm 的为微孔, 在 2 ~ 50 nm 的为中孔, 大于 50 nm 的为微孔^[1]。以微孔为主的分子筛, 孔道结构规则, 选择性好, 吸附能力强, 是吸附、分离、贮能、催化等工业过程中十分重要的材料。此外, 分子筛还可以通过离子交换改性来二次合成具有重要实用价值的催化和吸附材料。离子交换改变分子筛表面阳离子的分布, 就可得到不同孔径大小的分子筛, 例如经 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 交换后的 A 型分子筛孔径变为 0.3 nm、0.4 nm 和

作者简介: 白彪坤(1994—), 男, 硕士研究生。主要从事气体吸附技术方面的研究。E-mail: bbkokay@vip.qq.com

通讯作者: 陈叔平, 教授。E-mail: chensp@lut.cn

0.5 nm,商业上称 K-A 型、Na-A 型与 Ca-A 型分子筛分别为 3A、4A 和 5A 分子筛^[2]。分子筛离子交换改性后除了孔径大小发生明显变化外,阳离子交换后的性质(阳离子大小、电荷、极化等)也会影响甚至决定分子筛的吸附性能,使其应用于不同的气体干燥、净化、吸附与分离场合^[2-3]。

多孔材料的吸附性能依赖其独特的孔结构。定量估计孔结构信息,特别是多孔材料的微孔分析是其孔结构表征的关键。气体吸附法用于多孔材料孔结构信息的表征,该方法可以较为全面地反映多孔材料的比表面积、孔体积以及孔径分布^[4-5]。针对不同大小的孔结构,吸附质的选择是吸附法表征孔结构的关键^[6]。氮气是最常用的吸附质,但对于以微孔为主的材料,微孔尺度小到接近氮气分子直径时,氮气分子很难进入微孔,导致吸附不完全,而且气体分子与其直径相当的孔内吸附特性非常复杂,受到很多额外因素的影响^[5,7]。因此,根据不同的情况,选择合适的吸附质可以保证气体吸附法的准确性。

作为广谱低温吸附剂,利用液氮温度试验研究分子筛的吸附性能是筛选、预测其余温度区间分子筛吸附性能简便有效的方法之一。为探讨多孔材料的吸附性能和孔结构信息,以 4A 分子筛为吸附剂,拟研究其对 N₂、O₂ 及空气在液氮温度 77 K 下的吸附性能,揭示其对不同吸附质的吸附规律。此外,基于气体吸附法分析和表征 4A 分子筛的孔结构信息。

1 实验

1.1 试验材料

试验所用 4A 分子筛样品由上海索易分子筛有限公司生产,规格为球型 8 × 12 目(1.6 ~ 2.4 mm),质量为 103 g。吸附质气体主要是高纯氮气、高纯氧气以及空气(297 K, RH 38.8%),氮、氧纯度 ≥ 99.999% (体积分数),氮气满足 GB/T 3864—2008、GB/T 8979—2008 的要求,氧气满足 GB/T 3634.2—2011 的要求。

1.2 分子筛吸附性能测试

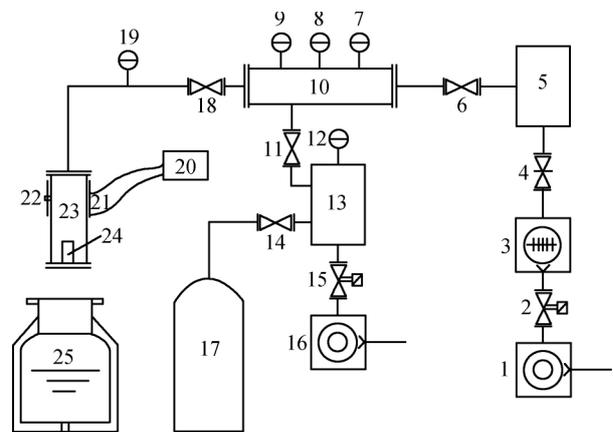
分子筛吸附性能测试装置主要由抽真空系统、低压配气系统、吸气测试系统及数据采集系统四部分组成,如图 1 所示。其中抽真空系统主要由高真空分子泵、前级旋片泵、过渡真空室和相应阀门、管路组成,用于抽空吸附剂性能测试系统内气体;低压配气系统主要由机械泵、配气室、气源等组成,用于获得一定压力的吸附质气体;吸气测试系统主要由吸附室、静态膨胀室、加热装置、液氮杜瓦和相应阀门、管路组成,用于吸附剂的活化、低温环境的营造;数据采集系统主要由温度巡检仪、电容式薄膜真空规、真空计显示器等组成,用于采集真空度和温度数据。

分子筛的吸附性能通过测定分子筛的吸附等温线进行试验研究。吸附等温线的测定采用静态膨胀法。静态膨胀法根据气体容积和压力的关系来获得吸附量,在吸附剂的吸附温度和吸附质气体的容积恒定的条件下通过测定吸附质气体的压力和与吸附剂接触后达到的吸附平衡压力,根据两次测定的压力变化计算出气体量之差,即为吸附剂的吸附量,见式(1)。

$$q_i = \frac{p_{1i}V_{10} - p_{2i}(V_{10} + V_{23})}{m} \quad (1)$$

式中: q_i 为第 i 次吸附时,单位质量分子筛的吸附量, Pa · L/g; p_{1i} 为第 i 次吸附时的充气压力, Pa; p_{2i} 为第 i 次吸附时的平衡压力, Pa; V_{10} 为静态膨胀室 10 的容积, L; V_{23} 为吸附室 23 的容积, L; m 为吸附剂样品的质量。

经过 n 次吸附,不同平衡压力下单位质量的累计气体吸附量 q_n 按式(2)进行计算。试验可以得到不同平衡压力与其对应的气体吸附量,从而绘出吸附等温线。



1、16-机械泵; 2、15-电磁阀; 3-涡轮分子泵;
4-超高真空手动挡板阀; 5-过渡真空室; 6-手动挡板阀;
7、8、9、12、19-电容规; 10-静态膨胀室; 11-微调阀;
13-配气室; 14-手动阀; 17-气源; 18-高真空手动挡板阀;
20-温控器; 21-温度传感器; 22-玻璃纤维加热带;
23-吸附室; 24-吸附剂样品; 25-液氮杜瓦

图 1 分子筛吸附性能测试装置

Fig. 1 Molecular sieves adsorption performance test device

$$q_n = \sum_{i=1}^n q_i \quad (2)$$

式中: q_n 为单位质量吸附剂的累计气体吸附量, $\text{Pa} \cdot \text{L}/\text{g}$ 。

试验步骤: 打开微调阀 11, 由配气室 13 向静态膨胀室 10 充入一定量的气体, 测定静态膨胀室 10 的压力 p_{1i} ; 打开手动挡板阀 18, 连通静态膨胀室 10 和吸附室 23, 吸附达到平衡时记录平衡压力 p_{2i} 。逐步增加静态膨胀室 10 的气体量, 重复上述过程, 吸附达到饱和时试验结束, 绘制出吸附等温线。试验前, 分子筛真空活化 350°C , 4 h, 整个试验过程保持吸附室浸没在液氮杜瓦中。

1.3 气体吸附法孔结构表征

基于气体吸附法, 采用美国麦克公司的 ASAP2020、ASAP2460 吸附仪, ASAP2020 吸附仪上以高纯 N_2 为吸附质, 在 77 K 测定 4A 分子筛的 N_2 吸附等温线; ASAP2460 吸附仪上以高纯 CO_2 为吸附质气体, 在 273 K 测定 4A 分子筛的 CO_2 吸附等温线; 以高纯 Ar 为吸附质气体, 在 87 K 测定 4A 分子筛的 Ar 吸附等温线。

2 结果与讨论

2.1 77 K 下 4A 分子筛对 N_2 、 O_2 及空气的吸附性能

图 2 为 4A 分子筛对不同吸附质的吸附曲线。可以看出, 随着平衡压力的增加, 吸附量逐渐增大, 平衡压力大于 5 Pa 后, 吸附量趋于缓慢上升。平衡压力在 1 Pa 以下, 4A 分子筛吸附量大小顺序为: 空气 > N_2 > O_2 。平衡压力在 1 Pa 以上, 4A 分子筛对 O_2 的吸附量远远高于 N_2 和空气, 而其对 N_2 和空气的吸附量相差不大。

为更清楚地了解和分析 4A 分子筛对 N_2 、 O_2 、空气的吸附特性, 将几个平衡压力下其对 N_2 、 O_2 、空气在 77 K 时的吸附量列于表 1。由此得知, 77 K 下 4A 分子筛对 N_2 、空气的吸附性能相近, 吸附量仅达到 $2 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{L}/\text{g}$ 数量级; 然而 4A 分子筛对 O_2 的吸附量很高, 达到 $1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{L}/\text{g}$ 数量级左右。空气中含有 N_2 的体积分数约为 78%, N_2 分子的四极矩增强了其与分子筛孔壁的吸附作用^[8-10], 使得 4A 分子筛优先吸附 N_2 , 因此 4A 分子筛对 N_2 、空气的吸附量接近。4A 分子筛对 O_2 的吸附性能好得益于 O_2 分子较小的动力学直径, O_2 分子的动力学直径 (0.346 nm) 小于 N_2 (0.364 nm), 更容易通过分子筛的孔道, 扩散和平衡的速度较快^[11]。

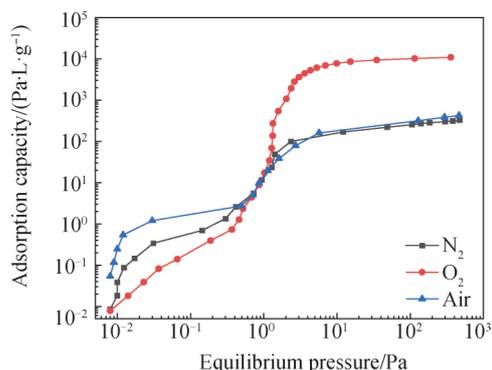


图 2 4A 分子筛对 N_2 、 O_2 、空气的吸附曲线

Fig. 2 Adsorption curves of 4A molecular sieve for N_2 , O_2 and air

表 1 4A 分子筛在几个平衡压力下的吸附量

Table 1 Adsorption capacity of 4A molecular sieve at several equilibrium pressures

Equilibrium pressure/Pa	Adsorption capacity/($\text{Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)		
	N_2	O_2	Air
0.01	0.027 6	0.010 9	0.243 7
0.1	0.582 0	0.210 3	1.705 3
1	14.994 9	14.573 1	14.163 0
10	152.800 4	7 699.431 2	182.206 7
100	257.856 4	9 720.523 9	297.410 3

2.2 4A 分子筛的孔结构表征

2.2.1 N_2 、 CO_2 、Ar 吸(脱)附等温线

图 3 为气体吸附法获得的 4A 分子筛对不同吸附质气体的吸(脱)附等温线。从图 3(a) 可以明显看出, 在 77 K 和 87 K 时, 低温抑制了 N_2 、Ar 在 4A 分子筛中的吸附, 使其吸附量很低, 吸附等温线在相对压力接近于 1 时又开始上扬, 这是由于分子筛的大孔中发生了吸附。因此, 对于气体吸附法, N_2 、Ar 作为吸附质不能很好地检测 4A 分子筛的微孔结构。

由图 3(b) 可知 4A 分子筛的 CO_2 吸附等温线属于 I 型等温线^[1]。吸附等温线在相对压力较小时,发生微孔内吸附,微孔内相邻壁面的气固作用势能发生叠加,吸附量随相对压力升高而急剧增加,达到一定值后曲线较为平缓,呈现出“平台”形状。吸脱附曲线不发生分离,没有滞后环,说明 4A 分子筛脱附过程是完全的,其微孔形状规则,极有可能是圆柱孔^[10]。

通过吸附等温线对比证明,对于气体吸附法分析 4A 分子筛的孔结构,273 K 下 CO_2 作吸附质更为方便有效。

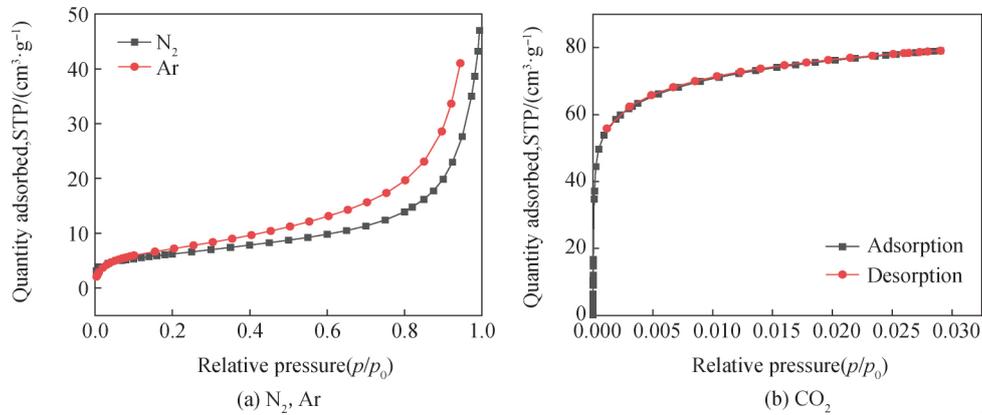


图 3 4A 分子筛吸脱附等温线

Fig. 3 4A molecular sieve adsorption and desorption isotherms

根据 IUPAC 分类,4A 分子筛的 CO_2 吸附等温线属于 I 型等温线,因此可以采用 Langmuir 吸附等温式拟合实验值^[12],见图 4。从图中可以看出,拟合曲线与实验值在低相对压力下(4.7384×10^{-4})吻合较好,但当相对压力增大后,拟合曲线不能很好的吻合,其原因是因为 4A 分子筛孔结构不规则,孔径大小不一。Langmuir 线性拟合优度 $R^2 = 0.9807$,拟合公式为:

$$y = \frac{478296.9118x}{1 + 6517.4699x} \quad 0 \leq x \leq 0.03 \quad (3)$$

2.2.2 比表面积分析

对于微孔吸附剂,相对压力很小时就形成了微孔填充,BET 法计算比表面积可能会产生较大误差^[17]。D-R 方程是 Dubinin 和 Radushkevich 以 Polanyi 吸附势理论为基础提出的^[5],其方程表达式如下:

$$\lg\left(\frac{V}{V_0}\right) = -D \cdot \lg^2\left(\frac{P_0}{p}\right) \quad (4)$$

式中: V 为某一相对压力下的吸附量, cm^3/g ; V_0 为极限吸附量,即微孔体积, cm^3/g ; D 为常数; p_0 为吸附质在吸附温度时的饱和蒸气压, Pa ; p 为平衡绝对压力, Pa 。

根据 D-R 方程可以计算微孔吸附剂的比表面积。对 $\lg^2\left(\frac{P_0}{p}\right)$ 拟合,见图 5。通过截距得到极限吸附量或微孔体积,将极限吸附量 V_0 代入式(5),即可计算出 4A 分子筛的比表面积。

$$S = \frac{V_0}{22400} N_A \sigma_m \times 10^{-18} \quad (5)$$

式中: S 为吸附剂的比表面积, m^2/g ; σ_m 为吸附质分子的截面积, 0.222 nm^2 ; N_A 为阿伏伽德罗常量, 6.022×10^{23} 。

根据图 5 分析可知,极限吸附量为 $89.331 \text{ cm}^3/\text{g}$,代入式(5)可得 4A 分子筛的比表面积为 $533.148 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

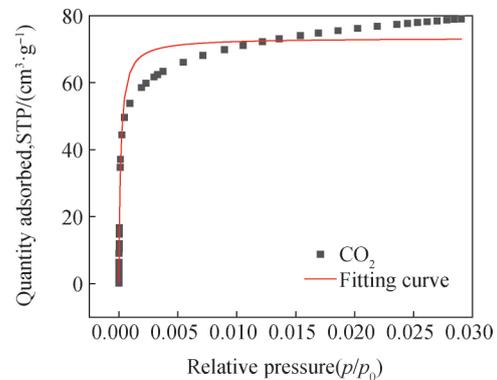


图 4 4A 分子筛的 CO_2 吸附等温线拟合

Fig. 4 Fitted CO_2 adsorption isotherm of 4A molecular sieve

另外, 本文还采用 BET、Langmuir、密度泛函理论(DFT)不同模型计算了 4A 分子筛的比表面积, 分别为 $484.459 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $467.441 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $685.883 \text{ m}^2/\text{g}$ 。可以发现, 利用不同模型计算出的比表面积不尽相同, 但基于 D-R 方程计算得到的比表面积 $533.148 \text{ m}^2/\text{g}$ 与文献 [14] 中的 $516 \text{ m}^2/\text{g}$ 接近, 对获得样品真实的比表面有一定参考价值。

2.2.3 微孔孔容分析

分子筛含有丰富的微孔, 其微孔结构的表征是主要研究热点。5A 和 13X 分子筛孔径大, N_2 分子很容易进入, 所以可以用低温氮吸附法检测, 从而利用 t -Plot 法进行微孔分析。而 77 K 的低温抑制了 N_2 在 4A 分子筛孔道内的扩散, N_2 无法进入 4A 的孔道, 所以低温氮吸附法不能有效地检测 4A 分子筛的孔结构。解决这个问题的方案是采用 273 K 的 CO_2 (动力学直径 0.33 nm) 作为吸附质^[14]。 CO_2 吸附试验测定的相对压力 p/p_0 范围在 0.03 以内, 而在此范围内 4A 分子筛对 CO_2 的吸附发生在微孔内, 可根据最大吸附量计算 4A 分子筛的微孔孔容^[6], 计算公式如下:

$$V_M = \frac{V_{\max} \times 44}{22\,400 \times 1.023} \quad (6)$$

式中: V_M 是微孔容积 cm^3/g ; V_{\max} 是最大(极限)吸附量 cm^3/g ; 273 K 时吸附质 CO_2 的密度为 $1.023 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

除了基于最大吸附量计算微孔孔容外, 还采用 D-R 法、Horvath-Kawazoe (H-K) 法、DFT 法获得了 4A 分子筛的微孔孔容, 见表 2。通过对比发现, 根据最大吸附量法计算的微孔孔容与文献 [15] 中的 $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ 较为接近, 能够一定程度反映分子筛样品的微孔孔容。

表 2 4A 分子筛微孔参数

Table 2 4A molecular sieve microporous parameters

Micropore analysis model	Limit adsorption capacity/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Microporous volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Max-adsorption	79.085 7	0.151 9
D-R	89.331 0	0.138 2
H-K	79.085 7	0.144 8
DFT	—	0.139 6

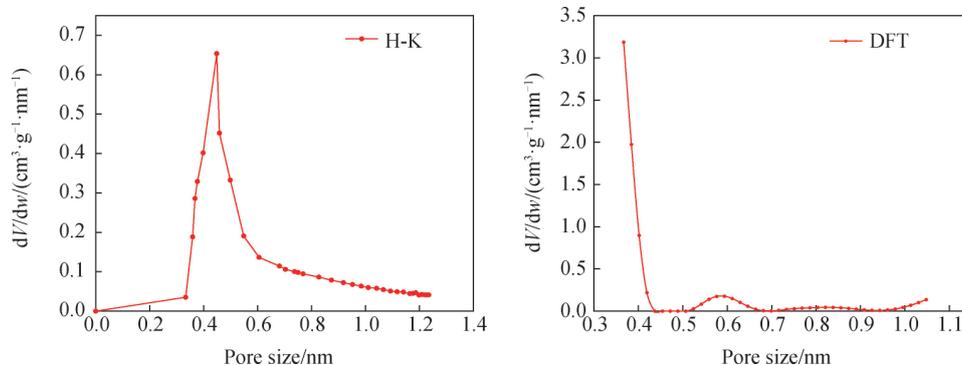


图 6 4A 分子筛孔径分布曲线

Fig. 6 4A molecular sieve pore size distribution curves

2.2.4 孔径分布分析

孔径分布模型是通过统计材料中各孔径出现的概率来评估材料的孔结构^[15]。H-K 法是表征微孔材料孔结构, 计算孔径分布的半经验方法。DFT 法基于分子统计热力学方法, 可以分析具有孔径单峰与多峰分布的各类微孔、中孔^[16-17]。下文采用 H-K 法和 DFT 法确定了 4A 分子筛的孔径分布。

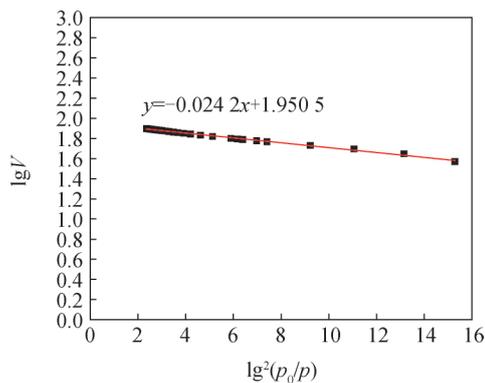


图 5 D-R 法拟合曲线

Fig. 5 Fitting curve in D-R method

由于低温下 N_2 、Ar 分子进入微孔的扩散速率很慢,无法进入 4A 分子筛的某些孔道,而 273 K 下的 CO_2 分子可以进入微孔甚至超微孔。图 6 为由 CO_2 吸附等温线获得的 4A 分子筛的孔径分布。由图可知,H-K 法孔径分布曲线随孔径的增大逐渐增大,在 0.449 nm 处出现单峰,其后曲线迅速下降。DFT 法孔径分布曲线向更小的方向偏移,同时随着孔径的增大, dV/dw 呈现总体下降的趋势且在 0.70 nm 后基本趋于 0,其峰值出现在 0.367 nm 处。H-K 法孔径分布图反映的 4A 分子筛的孔径(0.449 nm)与理论孔径(0.42 nm)更为接近,孔径分布峰都在 1 nm 以下,孔径在 1 nm 以下的孔体积比例占 85.42%。

3 结 论

(1) 77 K 下 4A 分子筛对 O_2 的吸附性能好,吸附量达到 $1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{L/g}$ 。其对 N_2 的吸附量较低,与空气的吸附性能接近。对于混合组分空气,由于 N_2 强烈的四极矩作用,4A 分子筛优先吸附 N_2 。

(2) 77 K 下 N_2 和 87 K 下 Ar 作为吸附质采用气体吸附法很难表征 4A 分子筛的微孔结构。从 4A 分子筛的吸附等温线可知,273 K 下 CO_2 可以填充稍小的、 N_2 或 Ar 难以填充的微孔,因为吸附温度、压力更高,气体更容易扩散到孔隙中。因此,273 K 下 CO_2 气体吸附法可以弥补 N_2 、Ar 气体吸附法表征多孔材料的不足。

(3) D-R 方程比表面积计算结果与文献值较为接近,可作为 4A 分子筛比表面积计算的依据。基于最大吸附量、D-R 法、H-K 法、DFT 法获得了 4A 分子筛的微孔孔容。与 DFT 法相比,H-K 法更能准确表征具有微孔的 4A 分子筛,孔径在 1 nm 以下的孔体积比例占 85.42%。

(4) 利用不同吸附质气体表征 4A 分子筛的微孔结构,分析对比相应理论结果,有助于提高微孔材料结构表征的准确性以及拓展气体吸附法在吸附分离行业中的应用。

参 考 文 献

- [1] Thommes M. Physisorption of gases with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. Chemistry International-News magazine for IUPAC, 2016, 38(1): 25-25.
- [2] 徐如人,庞文琴,霍奇升,等. 分子筛与多孔材料化学[M]. 等 2 版. 北京: 科学出版社, 2014: 336-341.
- [3] Yang R T. 吸附剂原理与应用[M]. 田森林,译. 北京: 高等教育出版社, 2010: 148-175.
- [4] 黄艳芳,刘志军,刘金红,等. CO_2 吸附法表征材料孔结构的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2018, 34(2): 185-192.
- [5] 陈永. 多孔材料制备与表征[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2010: 6-12.
- [6] 黄艳芳,马正飞,刘晓勤,等. 用 CO_2 吸附法分析分子筛的孔结构[J]. 离子交换与吸附, 2009, 25(4): 338-345.
- [7] 杨正红. 物理吸附 100 问[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 63-67.
- [8] Rouquerol F, Rouquerol J, Peres C, et al. Characterization of porous solids[M]. London: Society of Chemical Industry, 1979: 107.
- [9] Galaeneau A, Desplandier D, Dutartre R, et al. Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 27(2-3): 297-308.
- [10] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 71-75 + 140-144.
- [11] 李良军. 气体分子在 MOFs 纳米孔道内吸附动力学研究[C]. 中国化学会. 中国化学会第 30 届学术年会摘要集-第六分会: 金属有机框架化学. 中国化学会: 中国化学会, 2016: 140-141.
- [12] 王健,战颖,魏蔚,等. Ag400 直接替代 PdO 应用于高真空多层绝热储罐中的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37(1): 1-6.
- [13] 张徐宁. 粉煤灰合成沸石分子筛及其对铅离子的吸附性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.
- [14] 黄艳芳,马正飞,姚虎卿. 小孔沸石微结构的 CO_2 吸附表征[J]. 离子交换与吸附, 2009, 25(1): 62-69.
- [15] 丁配之,王国栋,陈长琦,等. 低温吸附泵用椰壳活性炭材料的结构测试分析[J]. 真空科学与技术学报, 2019, 39(6): 472-476.
- [16] Broekhoff J C P, Boer J H D. Studies on pore systems in catalysts: XIII. Pore distributions from the desorption branch of a nitrogen sorption isotherm in the case of cylindrical pores B. Applications[J]. Journal of Catalysis, 1967, 4(3): 319-323.
- [17] Do D D, Do H D. Pore characterization of carbonaceous materials by DFT and GCMC simulations: a review [J]. Adsorption Science & Technology, 2009, 21(5): 389-423.