



Research
Green Industrial Processes—Review

纳米多孔储气材料的物理吸附特性研究进展

Katie A. Cychosz, Matthias Thommes*

Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL 33426, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 December 2017

Revised 26 February 2018

Accepted 5 June 2018

Available online 12 June 2018

关键词

吸附

表征

高压吸附

纳米多孔材料

摘要

评估纳米多孔材料的吸附性能并确定它们的结构表征, 对于将这类材料用于包括气体储存在内的许多应用至关重要。气体吸附法可用于此表征, 因为它可以评估从微孔到中孔的各种孔径。在过去的 20 年中, 关于有序纳米多孔材料中流体的吸附和相行为的知识以及基于统计力学的最先进的方法的创新和发展, 如分子模拟和密度泛函理论, 都取得了重大进展。再结合高分辨率的亚临界和超临界流体吸附实验程序, 使物理吸附结构表征取得了显著进步。笔者不仅讨论了流体在具有明确孔隙结构的各种纳米多孔材料中基础吸附机理的一些重要和中心特征, 还讨论了这些特征对促进物理吸附表征和储存气体应用的重要性。

© 2018 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

用于储气的优质材料越来越受到人们的追捧, 多孔材料为储能应用提供了有效的解决方案, 如碳捕获与封存或甲烷 (CH_4) 与氢 (H_2) 储能以供能源使用。纳米多孔材料, 如有序碳和金属有机骨架 (MOF) 等, 由于它们具备大孔体积和表面积的特点, 已经被广泛地评估为了诸如二氧化碳 (CO_2)、 CH_4 和 H_2 气体的储存。这些纳米多孔材料的结构必须充分表征, 以便将有利的结构特征与储气性能相关联。结构表征包括诸如 X 射线衍射 (XRD)、核磁共振 (NMR) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等方法。然而, 气体吸附可能最适合这项任务, 因为它评估了块体材料中的整个微孔和中孔范围 (参见参考文献 [1–5])。

国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 近日发布了有关物理吸附表征的最新建议, 其中包括等温线的分类 [1]。IUPAC 的等温线分类如图 1 所示, 为如何解释吸附等温线以达到结构表征的目的提供了初步指导 [1]。总结如下: 微孔材料引起 I 型等温线; 无孔或大孔吸附剂产生 II 型等温线; III 型和 V 型等温线则表示没有可识别的多层结构的情况, 这也就意味着存在相对较弱的吸附剂与吸附质的相互作用; IV 型等温线代表介孔材料, 且 VI 型等温线表示在光滑无孔表面上的逐层吸附。选择正确的吸附剂, 再结合基于统计力学的最先进的孔径计算方式, 如分子模拟或密度泛函理论 (DFT), 能够准确地评估出材料中的孔径分布情况。先进的等温线滞后分析使多孔网络的孔隙形状和连通性信息的获得成为可能, 这对于存储和运输性能都十分重要。此外, 同时利

* Corresponding author.

E-mail address: matthias.thommes@quantachrome.com (M. Thommes).

用低压与高压测量亚临界和超临界气体的气体吸附技术，能够直接评估出可存储在纳米多孔材料中的气体量以及气体分离的潜力[6]。

在文中，笔者回顾了纳米多孔储气材料可靠表征的一些选定的重要方面。此外，笔者还讨论了如何选择正确的表面积和孔径表征的吸附（根据最新IUPAC关于物理吸附性能的建议[1]），并推荐了多种孔径分析方法。文献中一些相关的气体存储材料的例子已突出显示。最后，列举了纳米多孔材料高压储气性能评价的实例。

2. 吸附剂选择

对于表面积和孔隙结构分析来说，选择合适的吸附剂至关重要。虽然77 K下的氮（N₂）吸附是多年来微孔和中孔尺寸分析的公认标准吸附，但已有证据表明，氮并不总适用于表面积和微孔尺寸分析。非极性材料，尤其是非官能化的碳，可以在77 K下用氮准确分析出来。然而，氮分子的四极矩、各种表面官能团和存在于诸如

MOF或沸石材料中的暴露离子之间的特定相互作用，将会导致分析不准确。这既影响吸附的氮分子的取向，又影响微孔填充压力。这种特定的相互作用将氮的孔隙填充压力转移到非常低的相对压力（ P/P_0 约等于 10^{-7} ）（参见参考文献[1,2,7]），因此，孔隙填充压力与微孔尺寸无关。与氮吸附问题相反，在87 K（氩的沸点）下氩（Ar）吸附不会与表面功能或取向不确定性之间发生任何特定的相互作用，且其是IUPAC推荐的微孔表征选择[1]。除了使用液态氩外，各种市售的低温恒温器与低温冷却器能够高精度地控制在87 K的实验温度。由于在多数情况下，氩（87 K）吸附填充微孔的 P/P_0 明显高于氮，因此能够有效地解决微孔尺寸的微小差异问题[2-4,7,8]。图2展示了一个微孔铜基MOF的N₂和Ar等温线之间差异的例子[7]。半对数图强调了低压状态下两条等温线之间的差异。氩在较高的相对压力下填充微孔，然而由于N₂与极性MOF表面之间的特定相互作用，N₂等温线中的微孔填充转移到较低的相对压力。值得注意的是，这个MOF上的等温线表明，材料在氩吸附过程中发生了结构转变，然而，对于氮（77 K）吸附而言，这一点并不明显。这可以在氩等温线中通过观察到的台阶和 P/P_0 下的滞后回线加以证明，该回线低于发生毛细冷凝滞后的压力范围（氩和氮在其沸点温度下在 $P/P_0 \geq \text{ca.} 0.4$ 时发生毛细冷凝滞后现象）。因结构变化导致的滞后将在本文的最后一节中更详细地讨论，然而，在解释从非刚性材料（如某些MOF材料）上获得的吸附数据时，必须非常谨慎。吸附剂的结构变化导致吸附等温线中的阶跃/滞后现象，这些吸附等温线不能采用表面积和孔径分析的标准方法进行分析，否则可能导致严重的伪影。这里需要新颖的理论方法来解释吸附剂的非刚性特性，目前这种方法正在开发中[9]。

与氮（77 K）或氩（87 K）相补充的吸附是在273 K下的CO₂吸附。由于动力学限制，氮和氩无法进入最窄的微孔（宽度小于0.45 nm）。这些限制可以通过使用接近室温的CO₂吸附来克服，在该温度下动力学更加有利。此外，与氮和氩相比，CO₂的动力学直径稍小，从而能够进入超微孔。由于这些原因，CO₂是微孔炭表征的标准吸附剂[1,5]。然而，与氮类似，CO₂具有四极矩，影响到具有极性功能的微孔材料如MOF、沸石和某些高度氧化的纳米多孔碳上的吸附。应当注意的是，从273 K到大气压力（即用于物理吸附表征的常规吸附设备中的最大压力），由于高饱和压力（26 141 torr，1 torr=133.322 Pa），且该环境压力仅相当于约 10^{-2} 的相

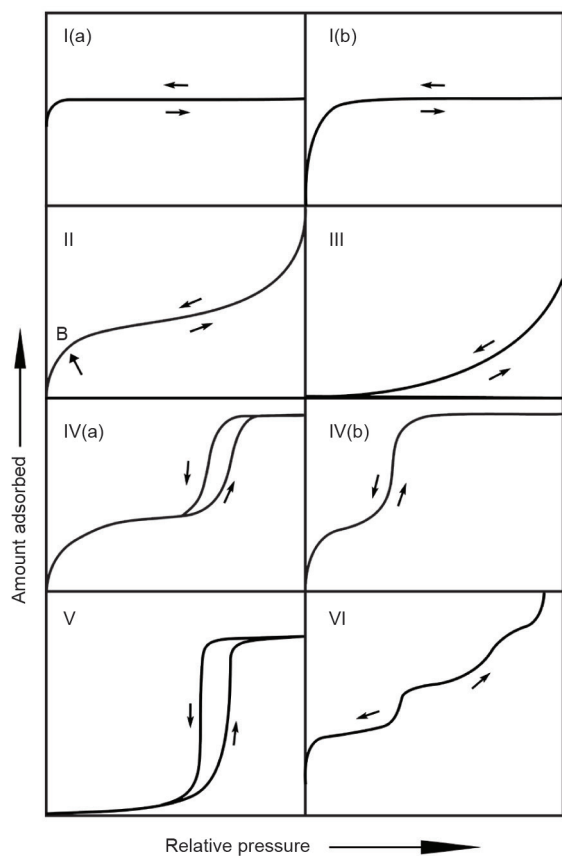


图1. 物理吸附等温线的分类[1]。B代表单层结构。（转自©IUPAC, De Gruyter, 2015年）

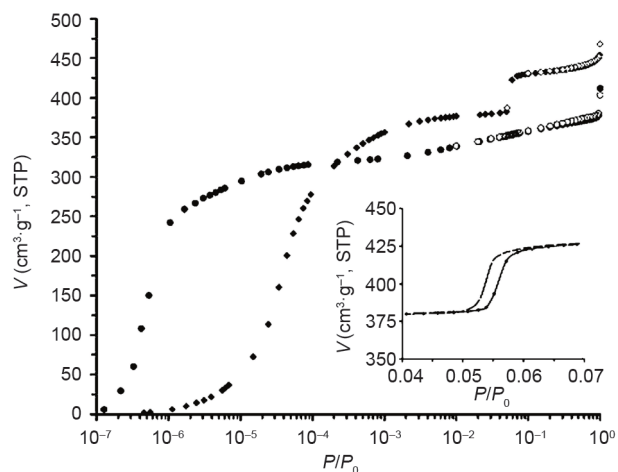


图2. 铜基MOF中N₂ (77 K, 圆形) 和Ar (87 K, 菱形) 吸附等温线的半对数图[7]。V: 吸附体积。(经Wiley许可转载)

对压力, 因此CO₂被限制在比约1 nm的孔更窄的孔隙填充中。

3. 吸附机理

在根据气体吸附数据获得结构信息之前, 重要的是了解吸附的基本机理, 它与表面和孔隙结构相关, 并且体现在吸附等温线的形状上。给定宽度的孔隙填充的相对压力取决于很多方面, 包括吸附剂的大小和性质、孔隙形状和有效孔隙宽度。微孔的填充是在低压 ($P/P_0 < 0.015$) 下发生的连续过程。根据2015年IUPAC分类[1], 微孔导致I (a) 型和I (b) 型等温线。中孔通过不同的机制——毛细冷凝后的多层结构, 根据其尺寸, 产生IV (a) 型或IV (b) 型等温线。在IV (a) 型等温线中, 较大中孔 (>4 nm) 中的毛细冷凝导致滞后现象, 并且观察到的滞后回线的形状与吸附剂的织构性质之间存在相关性[3,4]。事实上, IUPAC还对不同形状的滞后回线进行了分类[1]。选定的例子如图3所示[4]。图3 (a) 显示了由于吸附分支中存在亚稳吸附流体而延迟的毛细管冷凝的经典实例, 而蒸发是通过来自开放孔的平衡实现的[10–12]。这种滞后主要表现在具有均匀圆柱形孔或有序三维孔隙网络的有序介孔材料中。

在包含复杂孔隙体系的材料中, 如墨瓶形孔隙网络, 孔隙蒸发不再通过开孔平衡而发生, 而是会延迟发生, 即更宽的孔隙体保持填充直到达到较低的压力, 当颈部蒸发时, 根据IUPAC分类[在图3中分别标记为H2 (a) 和H2 (b)], 将导致H2 (a) 型和H2 (b) 型发生

滞后现象。当孔洞尺寸分布宽于颈部尺寸分布时, 产生H2 (a) 型滞后现象[图3 (b)], 在等温线中导致一个陡峭的解吸步骤。H2 (b) 型滞后[图3 (c)]则发生在相反的情况下, 即孔体分布狭窄, 颈部尺寸分布较宽。图3 (d) 说明了经气穴解吸的情况。已经表明, 如果在给定的温度和吸附条件下, 孔隙直径小于某个临界尺寸, 解吸将通过气穴发生, 即孔隙中气泡自发成核导致孔体空置而孔隙保持填充状态。对于氮 (77 K) 和氩 (87 K) 吸附, 临界颈宽为5~6 nm[13–15]。

为便于区分平衡蒸发/解吸、孔隙堵塞与气穴, 有必要充分理解观察到的滞后回线。在孔隙堵塞或气蚀的情况下, 必须谨慎选择等温线 (吸附) 的适当分支来计算孔径分布, 并且必须选择考虑正确吸附机理的方法。此外, 更先进的工具如滞后扫描可以帮助阐明材料的孔隙连通性[16–19]。在最近的一篇综述文章中, 对这些工具和方法进行了全面的讨论 (参见参考文献[4]及其中的参考文献)。

4. 表面积

表面积是优化包括气体储存在内的许多应用材料的重要参数。尽管有文献限制, Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法是用于评估微孔和中孔吸附剂的最广泛使用的方法。BET方程适用于单层和开始多层形成时的典型范围 ($P/P_0 = 0.05 \sim 0.3$), 适用于孔径大于4 nm的无孔、大孔和介孔材料 (如根据IUPAC分类的等温线II型和IV型, 见图1)。然而, BET理论所暗示的机理不适用于微孔材料。因此, 含微孔吸附剂的计算面积应仅被视为“BET面积” (与可靠的表面积, 即探针可接近的表面积不同), 并且应采用严格的标准来确定BET计算的线性范围。这些标准在最新的IUPAC建议[1]中有详细说明。遵守该标准能够比较实验室间的BET区域, 但不一定能提高确定BET区域的准确性。

选择合适的吸附剂也是表面积计算的关键。被吸附物的横截面积是计算表面积精度的重要参数。氮 (77 K) 一直是传统的表面积测量吸附剂, 被广泛接受的横截面积 (0.162 nm^2) 是基于氮分子平放在表面上的假设。事实上, 已经证明, 与氮的四极矩相互作用的官能团产生了被吸附的氮分子的取向效应。因此, 实际横截面积可能比通常假定的值小得多, 从而给结果增加了很大的不确定性: 某些表面积甚至高达20% [1]。与氮不同, 氩由于表面官能团没有表现出特定的相互作用, 作为原

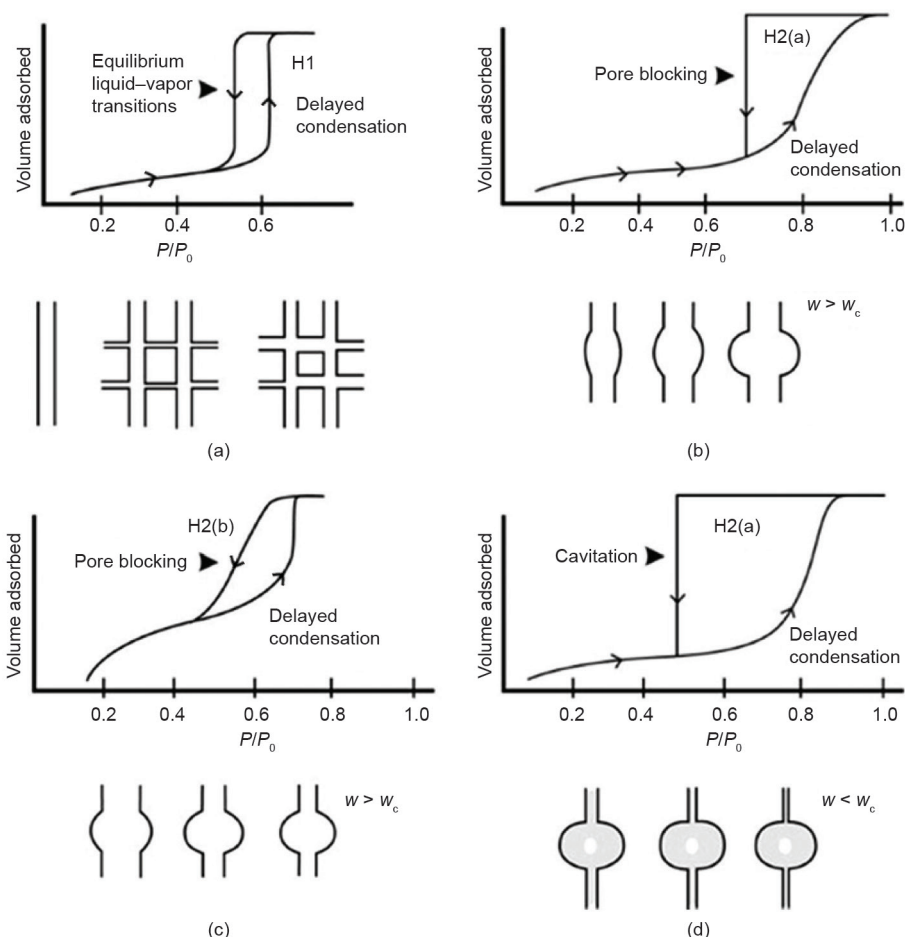


图3. 不同的滞后回线形状以及它们如何与孔隙网络和吸附机理相关联[4]。(a) H1型滞后; (b) H2 (a)型滞后, 表示解吸孔隙堵塞效应; (c) H2 (b)型滞后, 也表示解吸孔隙堵塞效应; (d) H2 (a)型滞后表示解吸分支中的气穴。孔隙插图代表了会导致每条等温线高于它的连通性的一个例子。 W : 颈部宽度, W_c : 临界颈部宽度。(经英国皇家化学会许可转载)

子, 无论材料的极性如何, 氩总是以相同的方式置于表面上, 从而消除了有效横截面积的不确定性[20–23]。

5. 孔径大小

传统孔径计算的宏观热力学方法, 如用于微孔分析的Dubinin与Saito-Foley (SF) 方法和用于中孔分析的Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法, 已知低估孔径大小高达30% [1–3, 7, 8]。这是因为这些模型不能准确描述孔隙中受限流体的状态。传统方法的相关问题已经通过应用基于分子模拟的微观方法 (如DFT) 来处理。这些方法给出了孔隙中受限流体的热力学和密度分布情况, 并且能够准确地描述吸附相位到分子水平。这些最先进的方法考虑了孔隙的几何形状, 并且已经开发用于各种各样的材料, 如二氧化硅、碳和沸石等。DFT捕获微孔填充的机理以及中孔中的孔隙凝结、蒸发和滞后机理。因此, 可以采用一种DFT方法来计算完整微孔和中孔范

围内的可靠孔径分布情况。

非定域密度函数理论 (NLDF) 于1993年首次提出 [24], 随后又进一步发展 [25, 26], 这表明计算孔径分布的DFT方法的准确性得到显著提高。如上所述, NLDF方法可以从滞后回线的吸附和解吸分支获得精确的孔径信息, 这对于复杂孔隙网络的孔径表征来说至关重要。通过考虑由于亚稳态孔隙流体使用亚稳态吸附分支DFT核所引起的冷凝延迟现象, 介孔尺寸分布情况可以从等温线的吸附分支中得到 [13, 14], 这对于精确分析含有H2 (a)型和H2 (b)型滞后回线的等温线是有必要的, 其中解吸分支不再代表平衡的汽液相变。基于DFT的孔径分析方法被广泛采用, 它们被推荐于2015年的IUPAC建议 [1], 并在国际标准 (如ISO 15901-3) 中有所体现。这些方法在商业上可用于许多必需的吸附剂和吸附剂对 [10]。

应当指出的是, 尽管存在专用于碳和氧化表面的NLDF方法, 但MOF非常特殊的表面性质对独特的

MOF DFT内核的开发提出了挑战。然而, 已经表明, 如果DFT模型的孔隙几何形状与实验样品的孔隙几何形状相匹配, 则与传统方法相比, 仍然可以生成精确的孔径分布。参考文献[27]指出了一种如何选择最适合模型的有效方法, 此方法在参考文献[6]中作了进一步阐述。

用于碳孔径表征的NLDFIT方法的一个缺点是, 其固体表面被视为化学均匀且分子光滑的。这导致了理论吸附等温线中明显的分层台阶, 这一点在实验中并未观察到, 从而造成在约1 nm处的NLDFIT孔径分布中的伪影。科学家已经提出了许多方法来表示表面异质性, 包括利用蒙特卡洛技术开发先进的结构模型, 用混合几何模型或二维DFT方法[28–32]对碳进行建模。为了解释在某些碳材料中存在的表面不均匀性的影响, 已经开发了淬火固体密度泛函理论(QSDFT), 其中包括代表分子水平表面波纹的特征粗糙度参数[3,8,33]。最初开发用于狭缝形孔的QSDFT方法也已扩展到应用于具有笼状或通道状几何形状的微介孔材料[34]。

图4列举了QSDFT应用于为CO₂储存应用而开发的化学活性炭的例子[35]。QSDFT孔径分布用于将碳的孔隙结构与材料的活化条件进行定性关联, 并且允许确定哪些孔隙控制了CO₂填充容量和选择性关键信息以帮助设计用于低压捕集和存储烟气中CO₂的碳吸附剂[35]。

6. 高压气体吸附与储气评估

除了结构表征(BET表面积、孔径、体积与连接性等)之外, 气体吸附可用于直接评估多孔材料在施加压力和应用温度条件下的各待测气体的存储容量, 如CO₂、CH₄和H₂等。因为经常出现混淆或使用过量以及总量和绝对吸附量不一致的情况, 因此高压吸附将额

外的复杂性引入到数据解释中。对于低压(≤ 1 bar, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$), 表面过量和绝对吸附量是相同的, 然而, 在高压气体吸附测量中, 其差异不容忽视[1]。在上述IUPAC报告[1]和MOF表征(参见参考文献[6]及其参考文献)中对该主题和明确的定义进行了讨论。总之, 表面过量吸附是可以通过吸附直接测量的量, 如果储存在孔隙中的气体的总量很重要, 则其可以转化为吸附的气体的绝对量和总量。

在不同温度下, 微孔的soc-MOF(图5)测量了高压下的CO₂和CH₄吸附情况, 作为对该材料的CO₂/CH₄储存和分离潜力的研究[27]。但请注意, 对于所研究的所有温度, CH₄都远高于其临界温度, 而对于273 K和298 K的测量, CO₂是亚临界温度。与CH₄相比, 这种热力学状态的差异至少是导致CO₂吸附能力较强的部分原因。从这些数据可以得出结论, 即在CO₂亚临界温度条件下, 在高达约3 bar压力下的CO₂/CH₄分离应该是最有效的。体相流体的热力学状态对吸附吸收的影响也清晰地显示在图6中[27,36], 其说明了在高于或低于临界温度(T_c)条件下氢在微孔soc-MOF中的吸附情况[36]。事实上, 在氢的沸点温度(20 K, $T/T_c = 0.61$)下观察到I(a)型等温线, 表明与77 K下的H₂吸附情况($T/T_c = 2.33$)相反, 在1 atm ($1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$)的压力下, 整个孔隙空间已被液态填充。这也解释了在107 K时CH₄和H₂显著不同的吸收(图6)[27], 即CH₄ ($T/T_c = 0.56$)再次显示I(a)型等温线, 表明用液态甲烷完全填充孔隙, 这与超临界H₂ ($T/T_c = 3.24$)吸附等温线相反。

最近, 针对H₂和CO₂的储存应用, 研究了超微孔MOF RPM3-Zn [37]。在不同温度下测得的H₂和CO₂等温线如图7所示[37]。对于该样品, 在H₂和CO₂等温线中都观察到滞后现象, 然而, 这里的滞后是完全不同的起源, 并且与毛细冷凝形成中孔的特征机理无关。在这

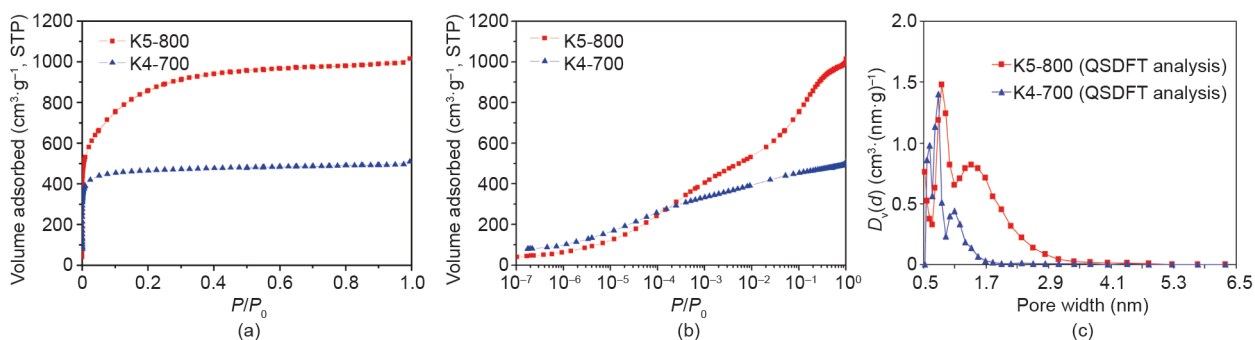


图4. (a) 线性标尺和 (b) 半对数标尺中显示的碳K5-800与K4-700的高分辨率N₂等温线。(c) 来自QSDFT分析的相应孔径分布D_v(d) [35]。(经美国化学会许可转载)

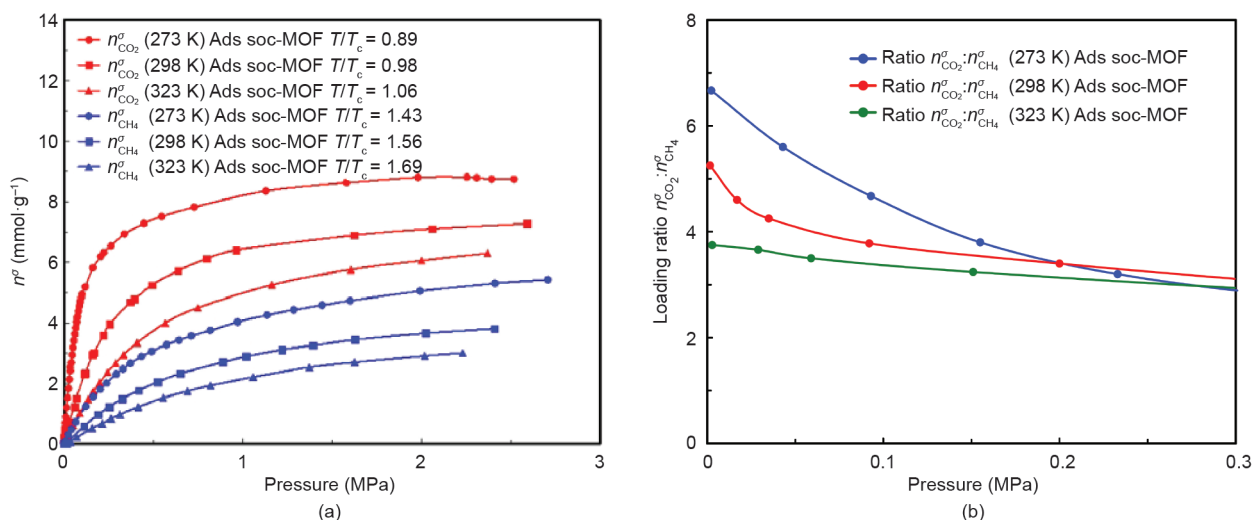


图5. 不同温度下CO₂和CH₄在SOC MOF上的吸附比较[27]。(经Elsevier许可转载)

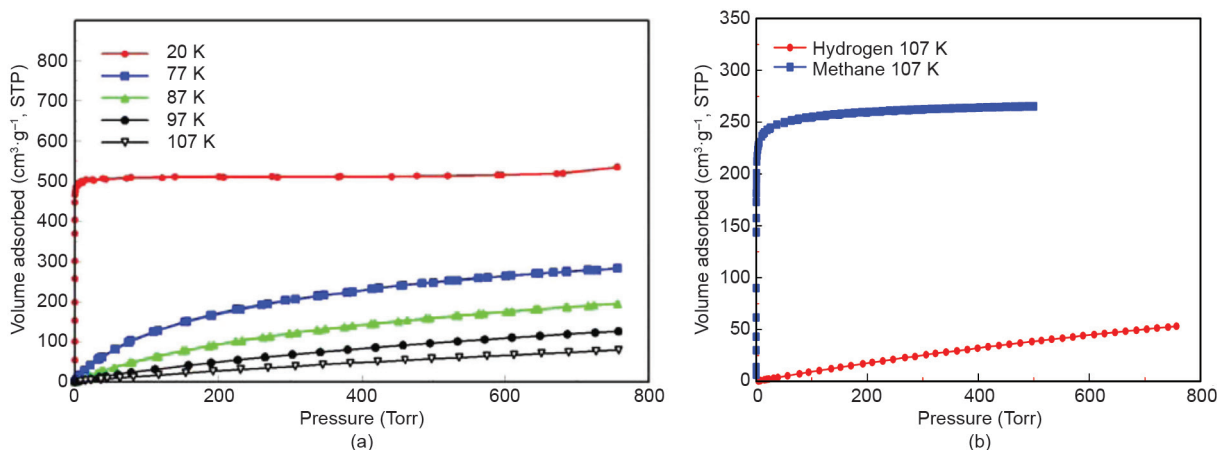


图6. (a) 在20~107 K范围内收集的Fe-soc-MOF的变温H₂吸附数据[36] (经美国化学会许可转载); (b) 107 K下的氢和甲烷等温线对比[27]。(经Elsevier许可转载)

种MOF的情况下，作为非闭合吸附/解吸分支特征的H₂滞后是由于极窄的超微孔（有效孔径宽度小于0.5 nm）所引起的动力学限制。在氢的情况下，这种滞后现象随着温度的升高（在97 K下）而消失，从而有可能从97 K到117 K的范围内得出的等温线中获得可靠的吸附热数据[37]。该MOF上的CO₂吸附等温线也在较大范围的温度和压力下进行了测量，从低于三重点到超临界温度和压力。在低于234 K温度下的两级CO₂等温线特征与明显的、闭合的滞后回线相关联，其与开放的H₂滞后明显不同，在此情况下归因于MOF材料的结构变化[如通过粉末X射线衍射（PXRD）所证实的]。值得注意的是，滞后现象逐渐变窄并最终在较高温度下消失，这导致在273 K和更高温下产生了可逆的CO₂等温线。这是在MOF报告中的第一个例子，其中当结构变化（或相变）伴随着气体吸附过程时，记录了在

“临界温度”下滞后的消失。这种有趣反应的潜在机理目前还没有被完全理解，因此需要更多的实验和理论工作。然而，滞后的收缩和消失可能表明，与MOF结构变化有关的成核势垒随着温度的升高而降低，并最终在某一“临界温度”消失，在该临界温度以上，极小的压力变化都可以引起框架的可逆结构变化。MOF框架的这种“超级灵活性”可能为气体分离应用带来有趣的机遇。

活性炭也被广泛地研究以用于气体储存和分离应用，特别是用于CO₂储存。目前已知用来增加这些材料CO₂储存能力的一种策略是用杂原子（如氮和氧）掺杂碳[38,39]。图8和图9展示了杂原子掺杂碳的例子[40]。图8详细描述了结构表征，并包括Ar（87 K）吸附等温线和由此产生的QSDFT孔径分布情况。图9展示了这些碳在高压下（高达40 bar）的CO₂表面过量和绝对吸附量。

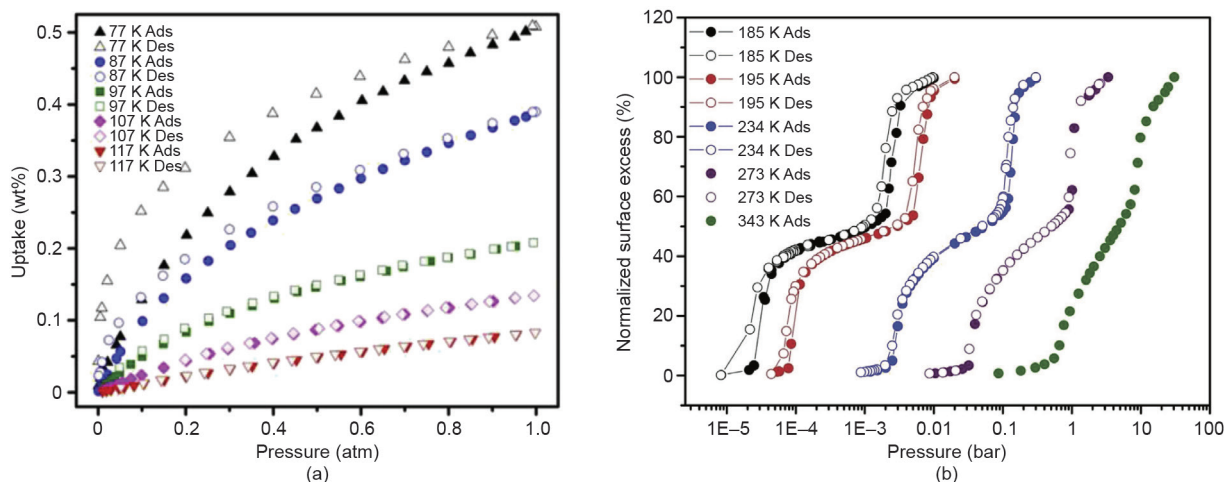


图7. (a) 77~117 K的H₂吸附；(b) 在超微孔MOF上从185~343 K的CO₂吸附[37]。Ads：吸附；Des：解吸。（经Elsevier许可转载）

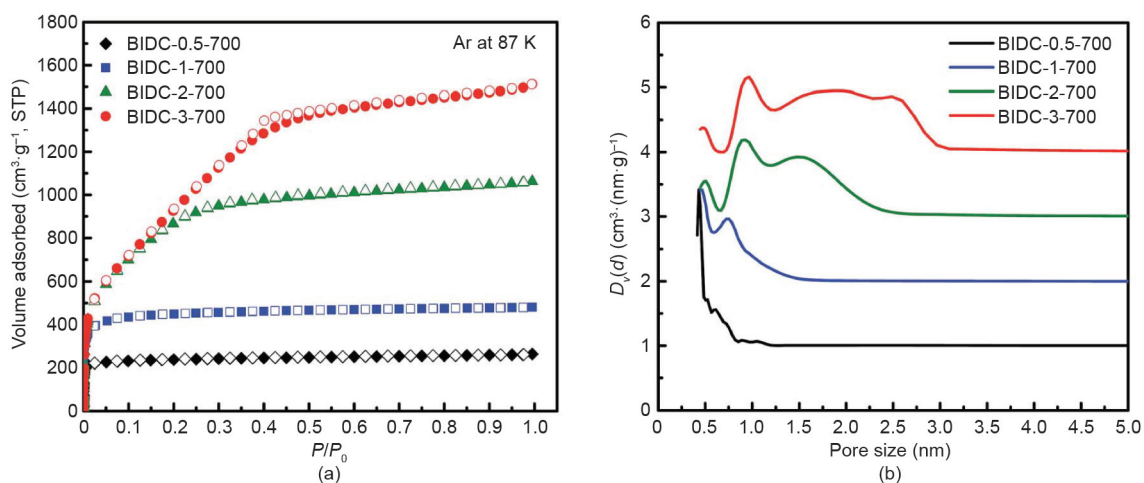


图8. (a) 杂原子掺杂的碳BIDC-(X)-700的氩(87 K)吸附等温线和(b)相应的QSDFT孔径分布 $D_v(d)$ (为清晰起见,孔径分布曲线偏移)[40]。(经英国皇家化学会许可转载)

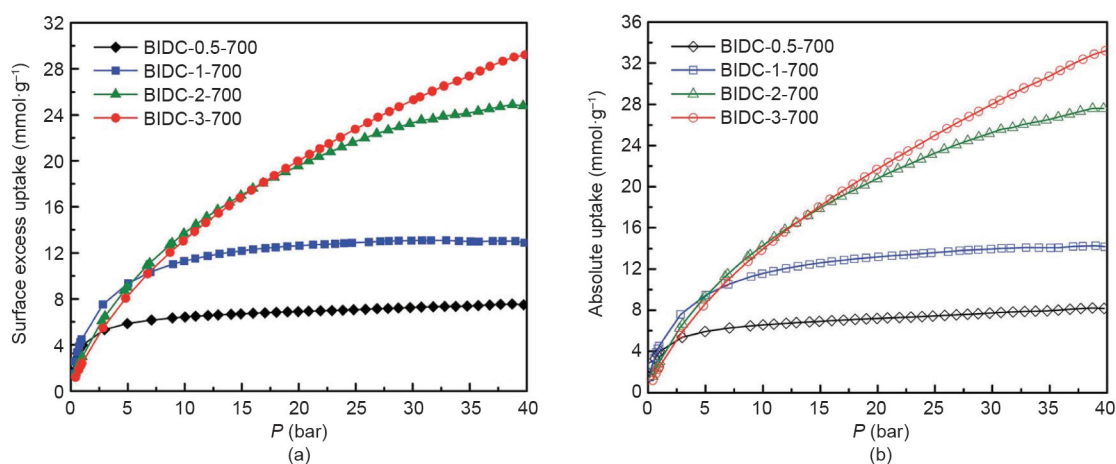


图9. (a) CO₂表面过量和(b) 298 K下杂原子掺杂碳的CO₂绝对吸附等温线[40]。(经英国皇家化学会许可转载)

由于超微孔的存在, 这些吸附剂在低压(大气压)下表现出优异的CO₂捕获能力, 但由于在碳中存在大微孔和

窄介孔的先进层次, 因此其在高压下(30~40 bar)也表现出高容量。

7. 结语

由于在理解相和吸附行为方面的进步，推动了通过气体吸附对微孔和介孔材料进行结构表征方面的研究进展。正确理解结构对于将材料的结构和气体储存能力相关联至关重要。IUPAC提供了明确的吸附选择建议，即推荐Ar (87 K) 吸附，特别是对于含有极性官能团的材料，且CO₂ (273 K) 可用于表征超微孔碳。选择正确的吸附剂，再结合先进的DFT方法进行孔径表征，导致纳米多孔材料的精确的孔径分布。通过解释所得到的介孔材料的气体吸附滞后回线，可以获得更多的结构信息。最后，可以使用高压下的气体吸附来直接评估材料储存诸如CO₂、CH₄和H₂等气体的能力。在解释从非刚性材料（如某些MOF材料）上获得的吸附数据时必须非常谨慎，吸附剂的结构变化导致吸附等温线中的步骤/滞后现象，这不能采用表面积和孔径分析的标准方法进行分析。需要新的理论方法来解释吸附剂的非刚性，目前这种方法正在开发中。

Compliance with ethics guidelines

Katie A. Cychosz and Matthias Thommes declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure Appl Chem* 2015;87(9–10):1051–69.
- [2] Thommes M. Textural characterization of zeolites and ordered mesoporous materials by physical adsorption. In: C^o ejka J, van Bekkum H, Corma A, Schüth F, editors. *Introduction to zeolite science and practice*. Amsterdam: Elsevier Ltd.; 2007. p. 495–523.
- [3] Thommes M, Cychosz KA. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption* 2014;20(2–3):233–50.
- [4] Cychosz KA, Guillet-Nicolas R, Garcia-Martinez J, Thommes M. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chem Soc Rev* 2017;46(2):389–414.
- [5] Thommes M, Cychosz KA, Neimark AV. Advanced physical adsorption characterization of nanoporous carbons. In: Tascón JMD, editor. *Novel carbon adsorbents*. Amsterdam: Elsevier Ltd.; 2012. p. 107–45.
- [6] Senkovska I, Cychosz KA, Llewellyn P, Thommes M, Kaskel S. Adsorption methodology. In: Kaskel S, editor. *The chemistry of metal-organic frameworks: synthesis, characterization, and applications*. New York: John Wiley & Sons; 2016. p. 575–605.
- [7] Lässig D, Lincke J, Moellmer J, Reichenbach C, Moeller A, Gläser R, et al. A microporous copper metal-organic framework with high H₂ and CO₂ adsorption capacity at ambient pressure. *Angew Chem Int Ed* 2011;50(44):10344–8.
- [8] Silvestre-Albero J, Silvestre-Albero A, Rodriguez-Reinoso F, Thommes M. Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4 K), carbon dioxide (273 K) and argon (87.3 K) adsorption in combination with immersion calorimetry. *Carbon* 2012;50(9):3128–33.
- [9] Neimark AV, Coudert FX, Boutin A, Fuchs AH. Stress-based model for the breathing of metal-organic frameworks. *J Phys Chem Lett* 2010;1(1):445–9.
- [10] Landers J, Gor GY, Neimark AV. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2013;437:3–32.
- [11] Monson PA. Contact angles, pore condensation, and hysteresis: insights from a simple molecular model. *Langmuir* 2008;24(21):12295–302.
- [12] Monson PA. Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory. *Microporous Mesoporous Mater* 2012;160:47–66.
- [13] Ravikovitch PI, Neimark AV. Density functional theory of adsorption in spherical cavities and pore size characterization of templated nanoporous silicas with cubic and three-dimensional hexagonal structures. *Langmuir* 2002;18(5):1550–60.
- [14] Ravikovitch PI, Neimark AV. Experimental confirmation of different mechanisms of evaporation from ink-bottle type pores: equilibrium, pore blocking, and cavitation. *Langmuir* 2002;18(25):9830–7.
- [15] Thommes M, Smarsly BM, Groenewolt M, Ravikovitch PI, Neimark AV. Adsorption hysteresis of nitrogen and argon in pore networks and characterization of novel micro- and mesoporous silicas. *Langmuir* 2006;22(2):756–64.
- [16] Van Bemmelen JM. Die Adsorption. Des Wasser in den Kolloiden, besonders in dem Gel der Kieselsäure. *Anorg Allg Chem* 1897;13(1):233–356. German.
- [17] Everett DH. *The solid-gas interface*. New York: Marcel Dekker; 1967.
- [18] Cychosz KA, Guo X, Fan W, Cimino R, Gor GY, Tsapatsis M, et al. Characterization of the pore structure of three-dimensionally ordered mesoporous carbons using high resolution gas sorption. *Langmuir* 2012;28(34):12647–54.
- [19] Cimino R, Cychosz KA, Thommes M, Neimark AV. Experimental and theoretical studies of scanning adsorption-desorption isotherms. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2013;437:76–89.
- [20] Galarneau A, Desplandier D, Dutartre R, Di Renzo F. Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation. *Microporous Mesoporous Mater* 1999;27(2–3):297–308.
- [21] Rouquerol F, Rouquerol J, Peres C, Grillet Y, Boudellal M. Calorimetric study of nitrogen and argon adsorption on porous silicas. In: Gregg SJ, Sing KSW, Stoeckli HF, editors. *Characterization of porous solids*. Luton: The Society of Chemical Industry; 1979. p. 107–16.
- [22] Jelinek L, Kovats E. True surface area from nitrogen adsorption experiments. *Langmuir* 1994;10(11):4225–31.
- [23] Thommes M, Köhn R, Fröba M. Sorption and pore condensation behavior of pure fluids in mesoporous MCM-48 silica, MCM-41 silica, SBA-15 silica and controlled-pore glass at temperatures above and below the bulk triple point. *Appl Surf Sci* 2002;196(1–4):239–49.
- [24] Lastoskie C, Gubbins KE, Quirke N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. *J Phys Chem* 1993;97(18):4786–96.
- [25] Olivier JP, Conklin WB, Szombathely MV. Determination of pore size distribution from density functional theory: a comparison of nitrogen and argon results. *Stud Surf Sci Catal* 1994;87:81–9.
- [26] Neimark AV. The method of indeterminate Lagrange multipliers in nonlocal density functional theory. *Langmuir* 1995;11(10):4183–4.
- [27] Moellmer J, Celer EB, Luebke R, Cairns AJ, Staudt R, Eddaoudi M, et al. Insights on adsorption characterization of metal-organic frameworks: a benchmark study on the novel soc-MOF. *Microporous Mesoporous Mater* 2010;129(3):345–53.
- [28] Bandoz TJ, Briggs MJ, Gubbins KE, Hattori Y, Iiyama T, Kaneko K, et al. Molecular models of porous carbons. In: Radovic LR, editor. *Chemistry & physics of carbon*. New York: Marcel Dekker; 2003. p. 41–228.
- [29] Thomson KT, Gubbins KE. Modeling structural morphology of microporous carbons by reverse monte carlo. *Langmuir* 2000;16(13):5761–73.
- [30] Nguyen TX, Cohaut N, Bae JS, Bhatia SK. New method for atomistic modeling of the microstructure of activated carbons using hybrid reverse Monte Carlo simulation. *Langmuir* 2008;24(15):7912–22.
- [31] Soares Maia DA, de Oliveria JCA, Toso JP, Sapag K, López RH, Azevedo DCS, et al. Characterization of the PSD of activated carbons from peach stones for separation of combustion gas mixtures. *Adsorption* 2011;17(5):853–61.
- [32] Jagiello J, Olivier JP. A simple two-dimensional NLDFT model of gas adsorption in finite carbon pores. Application to pore structure analysis. *J Phys Chem C* 2009;113(45):19382–5.
- [33] Neimark AV, Lin Y, Ravikovitch PI, Thommes M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon* 2009;47(7):1617–28.
- [34] Gor GY, Thommes M, Cychosz KA, Neimark AV. Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption. *Carbon* 2012;50(4):1583–90.
- [35] Hu X, Radosz M, Cychosz KA, Thommes M. CO₂-filling capacity and selectivity of carbon nanopores: synthesis, texture, and pore-size distribution from quenched-solid density functional theory (QSDFT). *Environ Sci Technol* 2011;45(16):7068–74.

- [36] Cairns AJ, Eckert J, Wojtas L, Thommes M, Wallacher D, Georgiev PA, et al. Gaining insights on the H₂-sorbent interactions: robust soc-MOF platform as a case study. *Chem Mater* 2016;28(20):7353–61.
- [37] Wu H, Thibault CG, Wang H, Cychoz KA, Thommes M, Li J. Effect of temperature on hydrogen and carbon dioxide adsorption hysteresis in an ultramicroporous MOF. *Microporous Mesoporous Mater* 2016;219: 186–9.
- [38] Paraknowitsch JP, Thomas A. Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur, and phosphorus for energy applications. *Energy Environ Sci* 2013;6(10):2839–55.
- [39] Sevilla M, Valle-Vigón P, Fuertes AB. N-doped polypyrrole-based porous carbons for CO₂ capture. *Adv Funct Mater* 2011;21(14):2781–7.
- [40] Ashourirad B, Arab P, Islamoglu T, Cychoz KA, Thommes M, El-Kaderi HM. A cost-effective synthesis of heteroatom-doped porous carbons as efficient CO₂ sorbents. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2016;4(38):14693–702.