



Original Article

Synthesizing FeCo-MIL-88B and Investigating Its Potential for CO₂ Capture

Le Minh Cam*, Le Van Khu,
Nguyen Thi Thu Ha, Nguyen Ngoc Ha

*Faculty of Chemistry, Hanoi National University of Education
136 Xuan Thuy, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

Received 09 October 2018

Revised 07 December 2018; Accepted 15 March 2019

Abstract: Cobalt doped with Fe-MIL-88B was successfully synthesized in a solvothermal process using DMF as solvent and with/without NaOH. The samples were characterized using SEM, BET and TGA techniques. The partly substitution of Fe with Co does not change the octahedral shape of their parent Fe-MIL-88B. However, crystallization conducted in NaOH medium results in rod-like octahedral crystals. The BET specific surface area is 139cm²/g. The TGA data indicate that the presence of Co resulted in an increase in the thermal stability of the synthesized samples compared to parent Fe-MIL-88B. The CO₂ adsorption isotherms in Fe-MIL-88B-Co samples were volumetrically measured at five different temperatures, namely 278K, 288K, 298K, 308K and 318K. The obtained results show that Fe-MIL-88B-Co is a potential adsorbent with a maximum adsorption capacity of 1.2312 mmol/g (at T= 278K). The sample synthesized in alkali medium exhibited a better adsorbent for CO₂ storage.

Keywords: MIL, adsorption, CO₂.

*Corresponding author.

Email address: camlm@hnue.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4807>.



Tổng hợp và nghiên cứu khả năng hấp phụ carbon dioxide của vật liệu khung hữu cơ kim loại FeCo-MIL-88B

Lê Minh Cẩm*, Lê Văn Khu,
Nguyễn Thị Thu Hà, Nguyễn Ngọc Hà

Khoa Hóa học, Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 09 tháng 10 năm 2018

Chỉnh sửa ngày 07 tháng 12 năm 2018; Chấp nhận đăng ngày 15 tháng 03 năm 2019

Tóm tắt: Vật liệu khung hữu cơ kim loại Fe-MIL-88B thay thế đồng hình một phần bằng cobalt (Co) được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi với dung môi là N,N dimethylformamide (DMF) trong môi trường có hoặc không có NaOH. Các mẫu vật liệu được đặc trưng hóa lý bằng các phương pháp SEM, BET và TGA. Các kết quả phân tích cho thấy nếu kết tinh trong môi trường không có kiềm sự thay thế một phần Co không làm thay đổi hình thái học của MIL-88B, vật liệu vẫn có dạng bát diện, đối xứng lập phương. Tuy nhiên, khi kết tinh trong môi trường kiềm thì tính đối xứng của bát diện không còn, tinh thể có xu hướng kéo dài ra ở hai đầu. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu tổng hợp trong môi trường NaOH thu được khoảng 139 m²/g. Kết quả phân tích TGA cho thấy sự có mặt của Co làm tăng độ bền nhiệt của vật liệu. Vật liệu sau khi tổng hợp FeCo-MIL-88B được khảo sát khả năng hấp phụ CO₂ tại 5 nhiệt độ 278K, 288K, 298K, 308K, 318K. Kết quả cho thấy FeCo-MIL-88B có khả năng hấp phụ CO₂ tốt với dung lượng hấp phụ đạt 1,2312 mmol/g (tại T= 278K). Vật liệu tổng hợp trong môi trường kiềm cho khả năng hấp phụ cao hơn.

Từ khóa: MIL-88B, hấp phụ, CO₂.

1. Mở đầu

Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu bắt giữ và phân tách khí carbon dioxide (CO₂) đã trở nên ngày càng quan trọng do CO₂ được coi là nguyên nhân chính gây nên sự biến đổi

khí hậu toàn cầu [1, 2]. Sự phát triển của công nghệ hấp thụ CO₂ dựa trên cơ sở hấp phụ đã nhận được rất nhiều sự chú ý của các nhà khoa học. Rất nhiều các chất hấp phụ khác nhau đã được nghiên cứu cho sự hấp phụ của CO₂, chẳng hạn như zeolit, cacbon hoạt tính, các chất hấp phụ trên cơ sở polyme.v.v...[3-8]. Trong những năm gần đây, một thế hệ mới của vật liệu xốp đã được nghiên cứu rộng rãi cho hấp phụ khí CO₂, đó là vật liệu khung hữu cơ kim loại

*Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: camlm@hnue.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4807>

(Metal Organic Frameworks - MOFs), do chúng có diện tích bề mặt riêng lớn và cấu trúc mao quản linh hoạt [9-11]. MIL-88 là một họ các vật liệu khung khung hữu cơ kim loại với cấu trúc ba chiều, có các hốc và các kênh phát triển. Cấu trúc linh hoạt của MIL-88B, đặc biệt là sự có mặt của các nhóm chức hữu cơ có thể gây hiệu ứng “đóng”, “mở” các mao quản, mở ra những triển vọng cho các ứng dụng khác nhau, từ hấp phụ khí và lưu trữ, đến thuộc tính quang điện và xúc tác. Bài báo này trình bày những kết quả nghiên cứu về tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại Fe-MIL-88B thay thế đồng hình một phần bằng cobalt-FeCo-MIL-88B và khả năng hấp phụ CO₂ của nó.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp vật liệu FeCo-MIL-88B

Hóa chất được dùng trong tổng hợp vật liệu là FeCl₃·6H₂O (99%), Co(NO₃)₂·6H₂O (99%), 1,4-benzenedicarboxylic acid (H₂BDC, 98%), NaOH (99%), và N,N-dimethylformamide (DMF). Vật liệu được tổng hợp theo hai phương pháp:

- *Tổng hợp không dùng NaOH*: Hòa tan 1 mmol H₂BDC trong 10 mL DMF. Sau đó thêm 0,67 mmol FeCl₃·6H₂O và 0,33mmol Co(NO₃)₂·6H₂O vào và khuấy cho đến khi tan hoàn toàn (tỷ lệ Fe³⁺: Co²⁺: H₂BDC: DMF = 0,67:0,33:1:10). Hỗn hợp được kết tinh trong bình phản ứng áp suất cao (autoclave) ở 100^oC trong vòng 24h. Kết tủa sau đó được lọc, rửa trên bằng DMF và làm khô tự nhiên ngoài không khí.

- *Tổng hợp dùng NaOH*: Tổng hợp được thực hiện theo đúng quy trình như trên. Tuy nhiên, trước khi kết tinh dung nhiệt, 0,1 mL NaOH 3M được thêm vào hỗn hợp và khuấy trong vòng 15 phút.

2.2. Nghiên cứu đặc trưng vật liệu

Cấu trúc tinh thể được khẳng định bằng phương pháp XRD trên máy phân tích nhiễu xạ Rontghen D8 Advance – Brucker sử dụng ống

anot bằng Cu có bước sóng CuK α λ = 1,54Å. Hình thái học của vật liệu được phân tích qua ảnh SEM, chụp trên máy S4800-Hitachi. Diện tích bề mặt riêng và các đặc trưng mao quản được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ/khử hấp phụ N₂ ở 77K trên thiết bị TRISTART 3000-Micromeritics. Phân tích nhiệt vi sai (TGA) để đánh giá độ bền nhiệt của vật liệu, thu được trên máy DTG-60H Shimadzu. Thành phần các nguyên tố trong mẫu được phân tích nhờ phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị JEOL SEM-6510 LV sử dụng đầu dò X-Act.

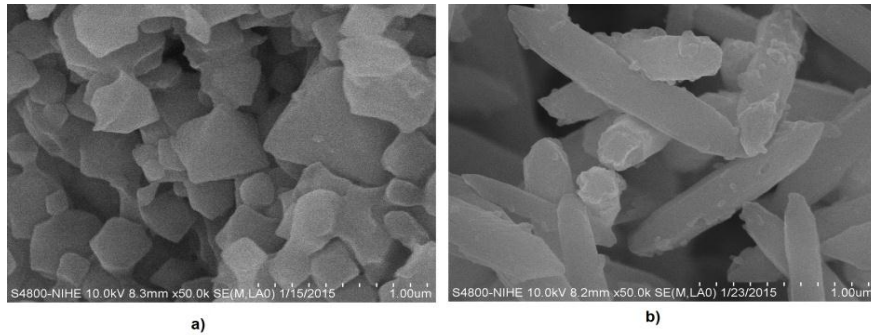
2.3. Khảo sát khả năng hấp phụ CO₂

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ CO₂ của vật liệu tổng hợp được tại 5 nhiệt độ nằm trong khoảng 278 ÷ 318 K được xây dựng bằng phương pháp đo thể tích trên máy TRI START 3000 – Micromeritics. Trong thí nghiệm này He (99,999%) được sử dụng để xác định thể tích trống của hệ, CO₂ (99,99%) được sử dụng làm khí bị hấp phụ. Nhiệt độ hấp phụ được duy trì bằng một bể điều nhiệt với độ chính xác \pm 0,01K. Khối lượng mẫu sử dụng cho mỗi lần đo là khoảng 0,2 g. Trước mỗi phép đo, mẫu vật liệu được làm sạch bề mặt (degas) ở 423K trong 5 giờ.

3. Kết quả và thảo luận

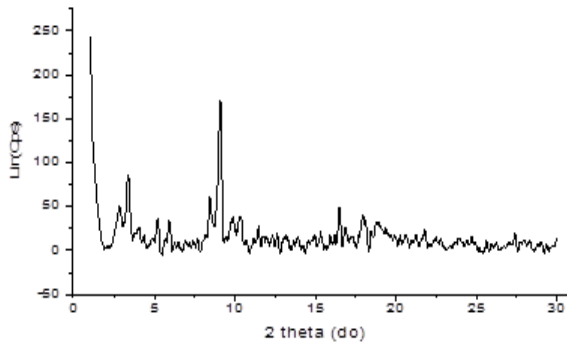
3.1. Đặc trưng hóa lý của vật liệu FeCo-MIL-88B

Hình 1 giới thiệu ảnh SEM của mẫu vật liệu tổng hợp trong trường hợp có hoặc không có NaOH. Dễ nhận thấy trong trường hợp tổng hợp không dùng NaOH (Hình 1a), tinh thể FeCo-MIL-88B ở dạng octahedron khá đồng đều. Các hạt tinh thể có kích thước khoảng 500nm riêng rẽ, không kết đám. Kết quả này phù hợp với những kết quả đã công bố về MIL-88B. Tuy nhiên khi thay đổi pH của môi trường tổng hợp, tính đối xứng của octahedron không còn nữa, tinh thể có khuynh hướng kéo dài dạng hình thoi (Hình 1b).



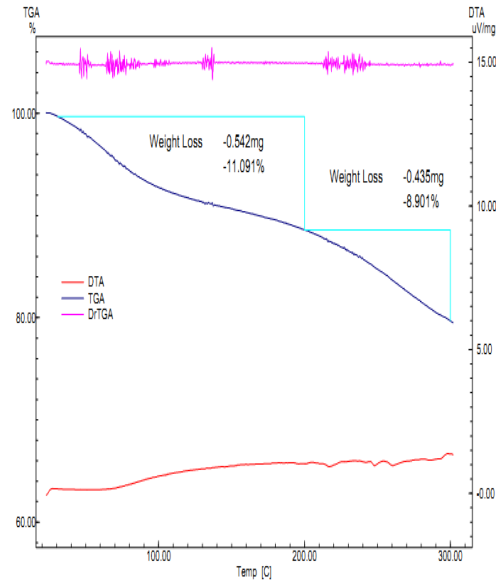
Hình 1. Ảnh SEM của FeCo-MIL-88B: a) Tổng hợp không dùng NaOH; b) Tổng hợp có dùng NaOH.

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ XRD của FeCo-MIL-88B tổng hợp trong môi trường kiềm. Các pic đặc trưng cho MIL-88B đều xuất hiện ở các góc 2θ : 9,34; 9,52; 10,50; 16,50; 18,86 và 22,05, không thấy xuất hiện pic đặc trưng cho tinh thể của FeO_x hoặc CoO_x . Kết quả này phù hợp với những nghiên cứu trước đây [12, 13].



Hình 2. Giản đồ XRD của FeCo-MIL-88B.

Giản đồ TGA của mẫu vật liệu được trình bày trên Hình 3. Từ giản đồ TGA có thể thấy giai đoạn mất khối lượng ở khoảng nhiệt độ nhỏ hơn $200^\circ C$ ứng với sự phân hủy hoặc bay hơi của dung môi DMF. Còn giai đoạn mất khối lượng ở trên $200^\circ C$ có thể gán cho sự phân hủy của FeCo-MIL-88B. Như vậy, so với Fe-MIL-88B bắt đầu bị phân hủy ở $150^\circ C$ [13] thì sự có mặt của Co trong thành phần đã làm tăng độ bền nhiệt của vật liệu FeCo-MIL-88B.

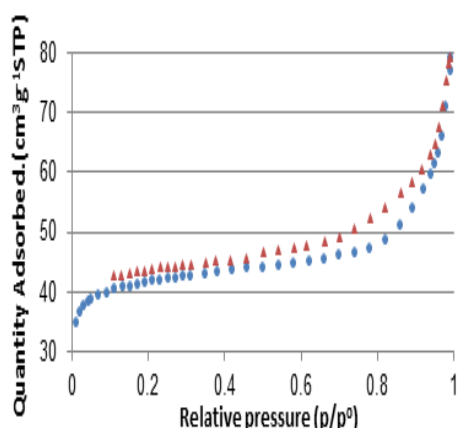


Hình 3. Giản đồ TGA của FeCo-MIL-88B tổng hợp trong môi trường kiềm.

Trên Hình 4 biểu diễn đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 của FeCo-MIL-88B. Trong Bảng 1, trình bày các thông số bề mặt riêng và các đặc trưng mao quản của vật liệu.

Bảng 1. Bề mặt riêng và các đặc trưng mao quản của FeCo-MIL-88B

SBET (m ² /g)	S _{mic} (m ² /g)	S _{ex} (m ² /g)	V _{me} (cm ³ /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	D (nm)
139	121	18	0,0607	0,1226	13,28



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 ở 77K của mẫu vật liệu FeCo-MIL-88B.

Từ Hình 4 có thể thấy ở vùng tuyến tính của áp suất tương đối (p/p^0), đường có dạng II theo sự phân loại của IUPAC [14] chứng tỏ FeCo-MIL-88B tổng hợp thuộc loại vật liệu mao quản nhỏ. Thể tích mao quản nhỏ bằng $0,1226 \text{ cm}^3/\text{g}$, chứa rất ít mao quản trung bình. Diện tích bề mặt riêng theo BET bằng $139 \text{ m}^2/\text{g}$ nhưng chủ yếu là diện tích bề mặt trong (chiếm tới 87% tổng diện tích bề mặt vật liệu).

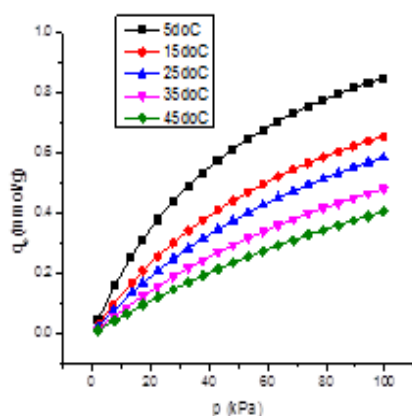
Kết quả xác định thành phần các nguyên tố của mẫu FeMIL-88B pha tạp Co được chỉ ra trên bảng 2. Có thể thấy thành phần hóa học chỉ chứa C, O, Fe và Co. Như vậy Fe và Co đã được đưa vào thành công và tham gia xây dựng cấu trúc của vật liệu. Sự có mặt của Cl (0,46%) có thể là do việc rửa mẫu chưa triệt để.

Bảng 2. Thành phần nguyên tố của FeCo-MIL-88B (% khối lượng)

Nguyên tố	C	O	Fe	Co	N	Cl	Tổng
Hàm lượng	49,53	37,47	9,79	2,75	0,00	0,46	100

3.2. Tính chất hấp phụ CO_2 của vật liệu tổng hợp FeCo-MIL-88B

Để khảo sát khả năng hấp phụ CO_2 của FeCo-MIL-88B, các đường đẳng nhiệt hấp phụ trong khoảng áp suất $2 \div 100 \text{ kPa}$ tại 5 nhiệt độ khác nhau được thiết lập. Hình 5 trình bày các đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 tại các nhiệt độ 5°C , 15°C , 25°C , 35°C và 45°C .



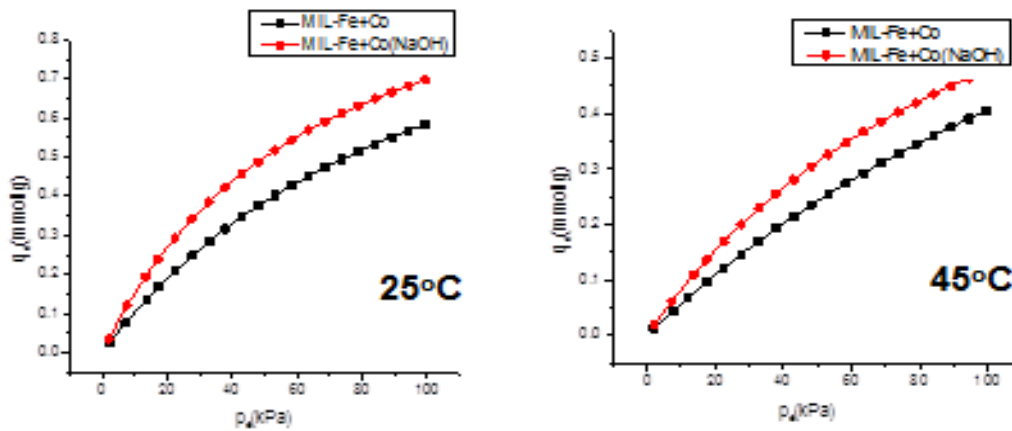
Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 tại các nhiệt độ 5°C , 15°C , 25°C , 35°C và 45°C .

Có thể thấy dung lượng hấp phụ CO_2 của vật liệu nghiên cứu có xu hướng tăng khi áp suất tăng và giảm khi nhiệt độ tăng. Nếu xét ảnh hưởng của pH trong quá trình tổng hợp thì dễ thấy rằng: So với việc tổng hợp không thêm NaOH thì việc thêm NaOH vào quá trình tổng hợp sẽ làm tăng khả năng hấp phụ CO_2 của vật liệu. Hình 6 trình bày ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ CO_2 của FeCo-MIL-88B ở hai nhiệt độ tiêu biểu là 25°C và 45°C .

Để mô tả các số liệu đẳng nhiệt hấp phụ, hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich được dùng để khớp với các số liệu thực nghiệm theo phương pháp hồi qui tuyến tính. Mức độ phù hợp của các phương trình được đánh giá qua hệ số tương quan R^2 và giá trị phần trăm sai số trung bình APE:

$$APE(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_e^{i,TN} - q_e^{i,TT}}{q_e^{i,TN}} \right| 100$$

trong đó: $q_e^{i,TN}$ và $q_e^{i,TT}$ lần lượt là dung lượng hấp phụ CO_2 của vật liệu xác định từ thực nghiệm và tính toán theo phương trình sử dụng. N là số điểm thực nghiệm.



Hình 6. So sánh ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ CO₂ của FeCo-MIL-88B.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir ở dạng tuyến tính có dạng như sau:

$$\frac{P_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{P_e}{q_m}$$

trong đó q_e là dung lượng hấp phụ của chất hấp phụ tại áp suất cân bằng P_e ; q_m là dung lượng hấp phụ cực đại, tương ứng với một đơn lớp chất bị hấp phụ che phủ hoàn toàn bề mặt chất hấp phụ và K_L là hằng số Langmuir, đặc trưng cho năng lượng hấp phụ.

Dạng tuyến tính của phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich là :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln P_e$$

Trong đó q_e và P_e có cùng ý nghĩa như trong phương trình Langmuir; K_F là hằng số Freundlich, đặc trưng cho dung lượng hấp phụ của vật liệu và n là hằng số thực nghiệm đặc trưng cho tính không đồng nhất của bề mặt chất hấp phụ.

Bảng 2 và Bảng 3 trình bày lần lượt các tham số của phương trình Langmuir và

Freundlich cũng như hệ số hồi qui và phần trăm sai số trung bình thu được khi sử dụng các phương trình này để mô tả số liệu thực nghiệm cho hai hệ vật liệu tổng hợp có và không có NaOH.

Bảng 2. Các tham số của phương trình Langmuir và Freundlich cho hấp phụ CO₂ trên FeCo-MIL-88B tổng hợp có NaOH

T (K)	Langmuir				Freundlich			
	q_m (mmol/g)	K_L (kPa ⁻¹)	R ²	APE (%)	K_F	n	R ²	APE (%)
278	1,3254	0,0179	0,9974	1,3356	0,0759	1,7319	0,9836	7,2115
288	1,1912	0,0123	0,9981	0,9008	0,0426	1,5158	0,9894	6,2638
298	1,2198	0,0092	0,9979	0,7833	0,0263	1,3500	0,9930	5,3412
308	1,1786	0,0069	0,9987	0,4998	0,0179	1,2883	0,9952	4,7783
318	1,2488	0,0048	0,9995	0,2248	0,0124	1,2292	0,9971	3,8566

Bảng 3. Các tham số của phương trình Langmuir và Freundlich cho hấp phụ CO₂ trên FeCo-MIL-88B tổng hợp không có NaOH

T (K)	Langmuir				Freundlich			
	q _m (mmol/g)	K _L (kPa ⁻¹)	R ²	APE (%)	K _F	n	R ²	APE (%)
278	1,2312	0,0329	0,9974	1,3356	0,0385	1,4300	0,9836	7,2115
288	1,1199	0,0225	0,9981	0,9008	0,0215	1,3048	0,9894	6,2638
298	1,1633	0,0151	0,9979	0,7832	0,0156	1,2368	0,9930	5,3412
308	1,0712	0,0115	0,9987	0,4998	0,0104	1,1752	0,9952	4,7782
318	1,0190	0,0088	0,9995	0,2248	0,0072	1,1246	0,9971	3,8565

Phân tích các kết quả hồi qui thu được nhận thấy tại tất cả các nhiệt độ khảo sát, phương trình Langmuir cho các giá trị hệ số tương quan R² rất gần với 1, đồng thời giá trị APE rất nhỏ (đều nhỏ hơn 1% trừ trường hợp ở nhiệt độ 25°C cho giá trị 1,3%). Như vậy trong điều kiện nghiên cứu được thiết lập, có thể sử dụng phương trình đẳng nhiệt Langmuir để mô tả sự hấp phụ của CO₂ trên bề mặt vật liệu FeCo-MIL-88B.

Sự hấp phụ của CO₂ trên FeCo-MIL-88B là hấp phụ đơn lớp và các tâm hấp phụ là đồng nhất về năng lượng. Dung lượng hấp phụ cực đại q_m giảm khi nhiệt độ hấp phụ tăng: q_m giảm từ 1,3254 mmol/g xuống tới 1,2488 mmol/g khi nhiệt độ hấp phụ tăng từ 25°C lên 45°C.

Phương trình Freundlich không phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ CO₂ của vật liệu FeCo-MIL-88B trong điều kiện nghiên cứu được thiết lập. Hệ số tương quan R² mặc dù cũng gần 1 nhưng giá trị APE khá lớn.

4. Kết luận

Vật liệu FeCo-MIL-88B được tổng hợp thành công trên một qui trình cải tiến và có xét thêm ảnh hưởng của pH. Kết quả các phép đo đặc trưng (XRD, SEM) khẳng định cấu trúc MIL-88B của vật liệu. Tuy nhiên sự thay đổi pH của môi trường tổng hợp (thêm NaOH) làm tăng độ bền nhiệt của vật liệu và làm thay đổi phần nào tính chất tinh thể và hình thái học bề

mặt của vật liệu. Khảo sát sự hấp phụ CO₂ của vật liệu trong khoảng áp suất 2 ÷ 100kPa và khoảng nhiệt độ 25°C ÷ 45°C cho thấy sự hấp phụ tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại trong khoảng 1,3254 ÷ 1,2488 mmol/g, giảm dần khi tăng nhiệt độ hấp phụ. Vật liệu tổng hợp trong môi trường kiềm cho dung lượng hấp phụ CO₂ lớn hơn so với trường hợp tổng hợp không có NaOH.

Tài liệu tham khảo

- [1] S. Chu, Carbon Capture and Sequestration, Science 325 (2009) 1599. <https://doi.org/10.1126/science.1181637>.
- [2] R.S. Haszeldine, Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be, Science 325 (2009) 1647-1652. <https://doi.org/10.1126/science.1172246>.
- [3] D.M. D'Alessandro, B. Smit, J.R. Long, Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 49 (2010) 6058-6092. <https://doi.org/10.1002/anie.201000431>.
- [4] S. Bai, J. Liu, J. Gao, Q. Yang, C. Li, Hydrolysis controlled synthesis of amine-functionalized hollow ethane-silica nanospheres as adsorbents for CO₂ capture, Microporous Mesoporous Mater. 151 (2012) 474-480. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.09.014>.
- [5] K. Sumida, D.L. Rogow, J.A. Mason, T.M. McDonald, E.D. Bloch, Z.R. Herm, T.H. Bae, J.R. Long, Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks, Chem. Rev. 112 (2012) 724-781. <https://doi.org/10.1021/cr2003272>.
- [6] J.D. Carruthers, M.A. Petruska, E.A. Sturm, S.M. Wilson, Molecular sieve carbons for CO₂ capture,

- Microporous Mesoporous Mater. 154 (2012) 62-67. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.07.016>.
- [7] X. Yan, L. Zhang, Y. Zhang, K. Qiao, Z. Yan, S. Komarneni, Amine-modified mesocellular silica foams for CO₂ capture, Chem. Eng. Sci. 168 (2011) 918-924. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.066>.
- [8] A. Zúkal, C.O. Arean, M.R. Delgado, P. Nachtigall, A. Pulido, J. Mayerova, J. Čejka, Combined volumetric, infrared spectroscopic and theoretical investigation of CO₂ adsorption on Na-A zeolite, Microporous Mesoporous Mater. 146 (2011) 97-105. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.034>.
- [9] S. Keskin, T.M. van Heest, D.S. Sholl, Can Metal–Organic Framework Materials Play a Useful Role in Large-Scale Carbon Dioxide Separations?, ChemSusChem. 3 (2010) 879-891. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000114>.
- [10] T.M. McDonald, W.R. Lee, J.A. Mason, B.M. Wiers, C.S. Hong, J.R. Long, Capture of Carbon Dioxide from Air and Flue Gas in the Alkylamine-Appended Metal–Organic Framework mmen-Mg₂(dobpdc), J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 7056-7065. <https://doi.org/10.1021/ja300034j>.
- [11] X. Yan, S. Komarneni, Z. Zhang, Z. Yan, Extremely enhanced CO₂ uptake by HKUST-1 metal–organic framework via a simple chemical treatment, Microporous Mesoporous Mater. 183 (2014) 69–73. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.09.009>.
- [12] G.T. Vuong, M.H. Pham, T.O. Do, Direct synthesis and mechanism of the formation of mixed metal Fe₂Ni-MIL-88B, Cryst. Eng. Comm. 15 (2013) 9694-9703. <https://doi.org/10.1039/C3CE41453A>.
- [13] L.V. Khu, N.Q. Anh, N.N. Ha, L.M. Cam, Synthesis, characterization and CO₂ adsorption in Fe-MIL-88B, J. Cat. Ads. 4 (2015) 52-58.
- [14] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.