



HAL
open science

Caracterización de la porosidad: técnicas y fundamentos

Conchi Maria Concepcion Ovin Ania, José Bernardo Parra

► **To cite this version:**

Conchi Maria Concepcion Ovin Ania, José Bernardo Parra. Caracterización de la porosidad: técnicas y fundamentos. Prof. Dra. Liliana Giraldo, Universidad Nacional de Colombia (Bogotá, Colombia); Prof. Dr. Roberto Leyva-Ramos, Universidad autónoma de San Luis Potosí (México); Prof. Dr. Juan Carlos Moreno-Piraján, Universidad de los Andes (Bogotá, Colombia). Fundamentos de adsorción aplicados a la eliminación de compuestos tóxicos presentes en solución acuosa, UniAndes, inPress. hal-04299549

HAL Id: hal-04299549

<https://hal.science/hal-04299549v1>

Submitted on 24 Nov 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Capítulo 1

Caracterización de la porosidad: técnicas y fundamentos

Conchi O. Ania^{1,2}, José B. Parra Soto¹

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR, CSIC, Oviedo, España.

² CEMHTI, CNRS (UPR 3079), Univ. Orleans, 45071, Orléans, Francia.

E-mail: conchi.ania@cnrs-orleans.fr

Book Chapter submitted for publication in the book entitled “Fundamentos de adsorción aplicados a la eliminación de compuestos tóxicos presentes en solución acuosa” edited by Prof. Dra. Liliana Giraldo, Universidad Nacional de Colombia (Bogotá, Colombia), Prof. Dr. Roberto Leyva-Ramos, Universidad autónoma de San Luis Potosí (México) and Prof. Dr. Juan Carlos Moreno-Piraján, Universidad de los Andes (Bogotá, Colombia), for Editorial UniAndes. Estimated publication date (mid 2023).

Introducción

La caracterización del entramado nanoporoso de los materiales es crucial para comprender su desempeño en numerosas aplicaciones industriales (tales como procesos de separación y almacenamiento de gases, almacenamiento de energía, catálisis, etc.). Una de las técnicas más extendidas para la caracterización de la red nanoporosa de los materiales, y el método recomendado por Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) [Thommes et al., 2015] es la adsorción física de gases y vapores. Su popularidad se debe a varias razones, entre ellas la versatilidad para evaluar una amplia gama de tamaños de poro (desde 0.35 hasta 100 nm), la facilidad de su uso y el bajo coste en comparación con otros métodos.

En este capítulo se pretende proporcionar una guía práctica para el empleo de la adsorción física de gases en la caracterización de la porosidad de materiales de carbono (en algunos casos extensible a otro tipo de materiales porosos), para aquellos que se inician en la temática. Para ello, se realizará una revisión acerca del empleo de adsorción de gases en la caracterización de la red porosa de materiales de carbono, haciendo un repaso de los avances de las últimas décadas sobre la evaluación de distribuciones de tamaños de poro mediante técnicas computacionales, así como la combinación datos de isotermas de adsorción de varios gases. Se pretende asimismo proporcionar algunas recomendaciones prácticas relacionadas con la experimentación para la evaluación de isotermas de adsorción de gases, con énfasis en la detección y corrección de algunos de los errores más habituales.

Aquellos lectores interesados en adquirir un conocimiento más detallado acerca de los fundamentos teóricos de los métodos descritos (por ejemplo, ecuaciones de BET y Dubinin-Radushkevich, métodos BJH, DFT o t-plot) encontrarán monografías extensas dedicadas a dicho propósito en las siguientes referencias bibliográficas: Gubbins et al., 1997; Stoeckli et al., 1995; Sing et al., 1998; Lowerll et al., 2004; Rouquerol et al., 2014.

Definiciones y Terminología

Las definiciones y terminología recomendadas para la caracterización de la textura de materiales porosos mediante técnicas de adsorción de gases se recogen en varias publicaciones de la IUPAC [Burwell et al., 1976; Sing et al., 1985; Harper et al., 1991; Thommes et al., 2015]. La última de ellas, publicada en 2015 recoge el informe técnico de un grupo de trabajo (con la participación del Prof. Francisco Rodríguez Reinoso) establecido para revisar las recomendaciones para la caracterización del área superficial y distribuciones de tamaños de poro de sólidos porosos [Thommes et al., 2015].

Porosidad: espacio poroso de un material [IUPAC Gold Book]. Es conveniente diferenciar entre porosidad *interparticular* e *intraparticular*. La porosidad interparticular hace referencia al espacio hueco generado entre las partículas de un sólido (e.g., agregados de nanotubos de carbono), mientras que la porosidad intraparticular se refiere al volumen de poro de cada una de las partículas de un sólido; es por tanto la porosidad intrínseca del sólido poroso.

Textura: geometría detallada del espacio hueco (poroso) en las partículas de un catalizador (o material poroso en general).

Sólido poroso: Es un sólido con poros, cavidades canales o intersticios que son más profundos que anchos.

Poro: cavidad, canal intersticio que es más profundo que ancho. De acuerdo a la accesibilidad de un fluido al interior de dichos poros, éstos se pueden clasificar en poros abiertos –aquellos accesibles al fluido-, y cerrados -sin acceso directo a la superficie externa-. A su vez, los poros abiertos pueden clasificarse como poros de transporte o poros ciegos, en función de si el gradiente de concentración de la fase fluida en el interior del poro tiene lugar en estado estacionario (poros de transporte) o no (poros ciegos). Por otro lado, la IUPAC clasifica los poros atendiendo a su tamaño, proponiendo la siguiente clasificación:

Nanoporos; poros con tamaño inferior a 100 nm; engloba los microporos, mesoporos y macroporos.

Microporos: poros con tamaño inferior a 2 nm. Asimismo, se puede encontrar en la literatura la terminología: ultramicroporos o microporos estrechos (*narrow micropores*) para aquellos de tamaño inferior a 0.7nm, y microporos anchos o supermicroporos (*wide micropores o supermicropores*) de tamaño entre 1.4 y 2 nm o entre 1.4 y 3.2 nm según los autores.

Mesoporos: poros de tamaño comprendido entre 2-50 nm

Macroporos: poros de tamaño superior a 50 nm.

Área superficial específica: generalmente expresada como área por unidad de masa del material, representa la superficie de la interfase

del material. Se distingue también entre: *superficie externa* o superficie que no comprende el área de los poros y se corresponde con el área de grietas más anchas que profundas accesibles a la molécula sonda empleada, y *superficie interna*, que comprende únicamente el área de las grietas más profundas que anchas (poros). La accesibilidad a los poros depende de la forma y tamaño de la molécula sonda que se empleara para su determinación. Por tanto, es importante indicar las condiciones en que se ha realizado dicha determinación.

Rugosidad (factor de rugosidad): representa la relación entre la superficie externa de un sólido y su superficie geométrica.

Morfología de poro: hace referencia a la forma geométrica y la estructura de los poros, así como al tamaño y el volumen, o la rugosidad las paredes del poro.

Volumen total de poro: volumen total interno del espacio hueco de un material, expresado habitualmente por unidad de masa desgasificada del sólido poroso [IUPAC Gold Book].

Distribución de tamaños de poro: distribución del volumen (o del área) de los poros con respecto a su tamaño.

Adsorción: fenómeno superficial basado en el enriquecimiento de uno o más componentes de una fase fluida en la región entre dos fases (interfase). En el contexto de la caracterización de la textura porosa de los materiales, la interfase está formada por un sólido (el material poroso) y un fluido (la molécula sonda: gas o líquido) que se acumula en la superficie. Cuando el fluido penetra en la estructura del sólido, se utiliza el término absorción. No obstante, la distinción

entre adsorción y absorción puede ser compleja; en estos casos es recomendable emplear el término sorción.

La adsorción puede ser de tipo físico (fisisorción) o químico (quimisorción) atendiendo a la naturaleza de las fuerzas involucradas. La fisisorción es un fenómeno de índole general que ocurre cuando una sustancia adsorbible entra en contacto con la superficie de un sólido. Las fuerzas involucradas en este proceso son fundamentalmente fuerzas de atracción de Van der Waals, fuerzas dispersivas atractivas, fuerzas repulsivas de corto alcance, interacciones moleculares específicas (p. ej., polarización, dipolo de campo, cuadrupolo de gradiente de campo), etc. Generalmente, dichas fuerzas son de carácter reversible, y el calor de adsorción es bajo, típicamente inferior a 80 kJ/mol.

Por otro lado, la quimisorción es un fenómeno específico y las fuerzas intermoleculares implicadas dan lugar a la formación de enlaces químicos. Tiene lugar solamente en los denominados centro activos del sólido, dando lugar a una sola capa de adsorción) y suele tener carácter irreversible. Los calores de adsorción son típicamente más altos que en la fisisorción, con valores habitualmente comprendidos entre 80-240 kJ/mol.

Adsorbente: sólido poroso en cuya superficie se produce la adsorción de uno o varios compuestos de una fase fluida.

Adsorbato: sustancia de la fase fluida que se encuentra adsorbida en sorbida en la superficie de un sólido.

Adsorbible: sustancia o fase fluida susceptible de ser adsorbida.

Isoterma de adsorción de gas: representación gráfica de la cantidad de gas adsorbido en un sólido (expresado en condiciones normales de presión y temperatura) y la presión a la que está en equilibrio el gas (p), determinadas a temperatura constante. La presión de equilibrio del gas se representa como presión relativa (p/p^0 , donde p^0 es la presión de saturación de vapor del gas a la temperatura a la que se lleva a cabo la adsorción) cuando la temperatura de análisis es inferior a la temperatura del punto crítico del gas (por ejemplo, isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$). Cuando la temperatura de análisis es superior al punto crítico del gas (i.e., no hay condensación de gas), se emplea la presión de equilibrio en la representación gráfica de la isotermas de adsorción (e.g., isotermas de adsorción de N_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$).

Condensación capilar: fenómeno por el cual un gas condensa en fase asimilable al estado líquido en el interior de un poro a presión inferior a la presión de saturación del líquido. Este fenómeno de transición de fase líquido-vapor ocurre en sistemas mesoporosos; no debe emplearse para describir el llenado de microporos.

Capacidad de adsorción en la monocapa: en procesos de fisisorción, se define como la cantidad de adsorbato necesaria para formar una capa completa (solamente una capa) de moléculas adsorbidas en la superficie del sólido poroso. Este parámetro se utiliza en el cálculo del área superficial específica junto con el área proyectada por la molécula sonda empleada (tal como se detallará más adelante).

Análisis e interpretación de los datos de adsorción de gas para la caracterización de sólidos porosos

En el contexto de la caracterización de sólidos por adsorción de gases, el término adsorción hace referencia al enriquecimiento de un gas en la interfase sólido-gas [IUPAC Gold Book]. La adsorción física de gases es un fenómeno termodinámico. Al poner en contacto un sólido poroso y un fluido (gas o vapor), aparece espontáneamente una región en la interfase sólido-fluido de composición no homogénea y cuyo espesor suele ser del orden de varios diámetros de la molécula del fluido adsorbido. El enriquecimiento del gas o vapor en la superficie del sólido se produce como consecuencia de las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas; en función del tipo de interacción en la interfase, se pueden distinguir dos tipos de adsorción: fisisorción (o adsorción física) y quimisorción (o adsorción química). Generalmente, la adsorción de gases empleada en la caracterización de la estructura porosa de un material es del tipo fisisorción.

Desde un punto de vista experimental, cuando un material poroso se pone en contacto con un gas o vapor en condiciones de equilibrio, se produce un descenso de la presión de gas en contacto con la superficie del sólido, y un incremento de masa en el material como consecuencia de la adsorción de gas en la interfase.

La cantidad de gas o vapor adsorbido (n) es función del tipo y la masa de adsorbente, de la presión de gas, y de la temperatura a la que se lleva a cabo la adsorción. Para un determinado sistema adsorbente-

adsorbato (i.e., sólido-gas) determinado, la cantidad de gas adsorbido (n) a temperatura por debajo de la temperatura crítica del gas es función de:

$$n = f \left(\frac{p}{p^0} \right)_{T, \text{gas, sólido}}$$

donde p^0 es la presión de saturación del gas, p es la presión absoluta, y p/p^0 es la presión parcial del gas.

La isoterma de adsorción se corresponde con la representación gráfica de la cantidad de gas adsorbida (n) frente a la presión parcial del gas (p/p^0) con la que está en equilibrio, a temperatura constante. Experimentalmente, la isoterma de adsorción de gas se construye midiendo la cantidad de gas (o vapor) adsorbido en equilibrio con la presión del gas, para distintos valores de presión parcial del gas y a temperatura constante. La medida de la cantidad adsorbida se puede realizar en sistemas gravimétricos (aumento de masa en sólido) o volumétricos (descenso de la presión del gas a volumen constante). La cantidad de gas adsorbido se mide en cualquier unidad conveniente, pero se recomienda la representación como cantidad de gas (moles, volumen) por gramo de material desgasificado frente a la presión relativa o frente a la presión absoluta. Si las condiciones experimentales se alejan de la idealidad (e.g., alta presión), se recomienda emplear la fugacidad del gas en lugar de la presión.

La forma de las isotermas de adsorción de gas depende en gran medida de las interacciones sólido-gas, con grandes diferencias en función de las características del adsorbente (para un mismo adsorbato). A modo de ejemplo, en un sólido microporoso la cantidad de gas ad-

sorbida es elevada a bajas presiones relativas debido al llenado de los poros de pequeño tamaño. En cambio, en un sólido mesoporoso la cantidad de gas adsorbido es elevada a presiones relativas medias o altas, donde se produce el llenado de los mesoporos por condensación capilar (Figura 1).

Ésta es una de las principales razones por las cuales la isoterma de adsorción de gases es el reflejo de las interacciones entre las moléculas de gas y la superficie del material adsorbente, suministrando información importante acerca de la porosidad del material objeto de estudio (no solamente del área superficial).

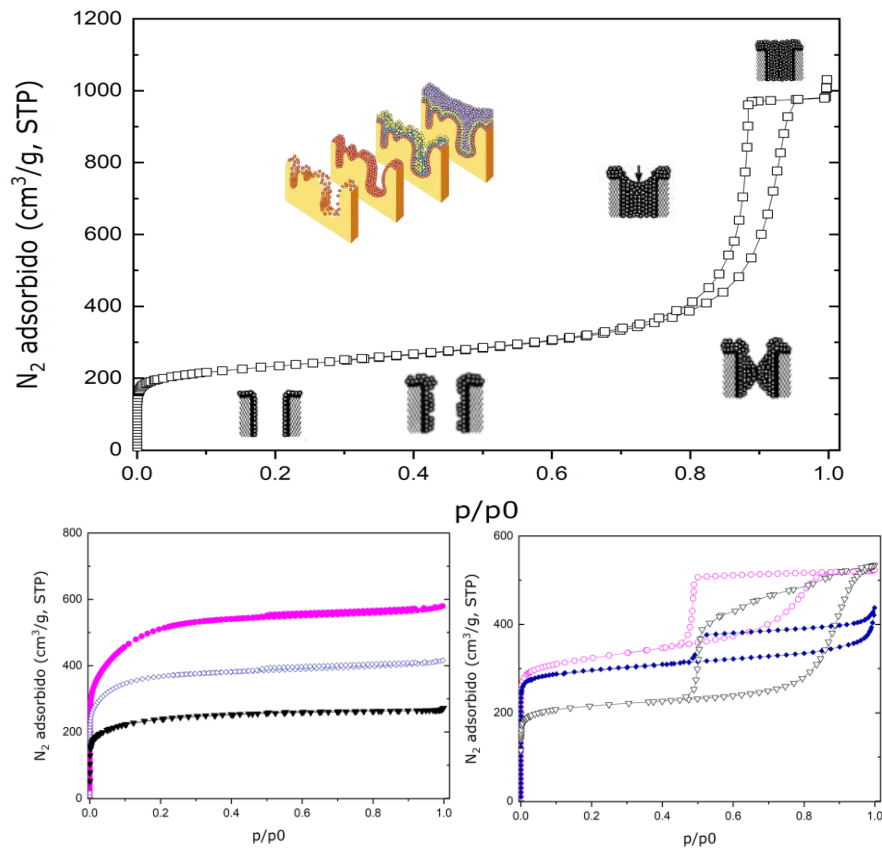


Figura 1. (*arriba*) Isotherma de adsorción de nitrógeno a -196 °C en un material de carbono y representación esquemática del llenado progresivo de los poros; (*abajo*) Ilustración de isothermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C en materiales de carbono predominantemente microporosos (izquierda) y mesoporosos (derecha).

Las isothermas de adsorción de gases se pueden clasificar en función de su forma, siendo la clasificación más aceptada hoy en día la propuesta por la IUPAC [Thommes et al., 2015], que está basada en la

clasificación originalmente propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [Brunauer et al., 1940]. Esta clasificación distingue los siguientes tipos de isothermas (Figura 2).

Las isothermas de tipo I (también denominadas de tipo Langmuir) son cóncavas con respecto al eje de abscisas y generalmente reversibles. Son isothermas características de materiales microporosos con superficies externas relativamente bajas (como los carbones activados). La cantidad de gas adsorbido es muy pronunciado a bajas presiones relativas bajas, alcanzando un valor constante (*plateau*) a valores altos de presiones relativas. Para la adsorción de N₂ a -196 °C y Ar a -186 °C, las isothermas de tipo I(a) presenta una rodilla marcada a bajas presiones relativas, característica de materiales con microporos estrechos (inferior a 1 nm fundamentalmente); las isothermas de tipo I(b) tienen una rodilla más abierta, indicando la existencia de microporos anchos y/o mesoporos estrechos (< ~ 2.5 nm) en el material analizado.

Las isothermas de tipo II son reversibles y se corresponden con fisiorción de gases en sólidos no porosos o sólidos macroporosos. A presiones relativas bajas son isothermas cóncavas respecto al eje de abscisas (punto B), y convexas a presiones relativas altas. Representan el caso de adsorción en mono-multicapa.

Las isothermas tipo III son características de la adsorción de gas en sólidos no porosos, donde las interacciones adsorbente-gas son débiles. Se caracterizan por la ausencia de la concavidad (punto B) característica de las isothermas tipo II (no puede identificarse la formación de monocapa).

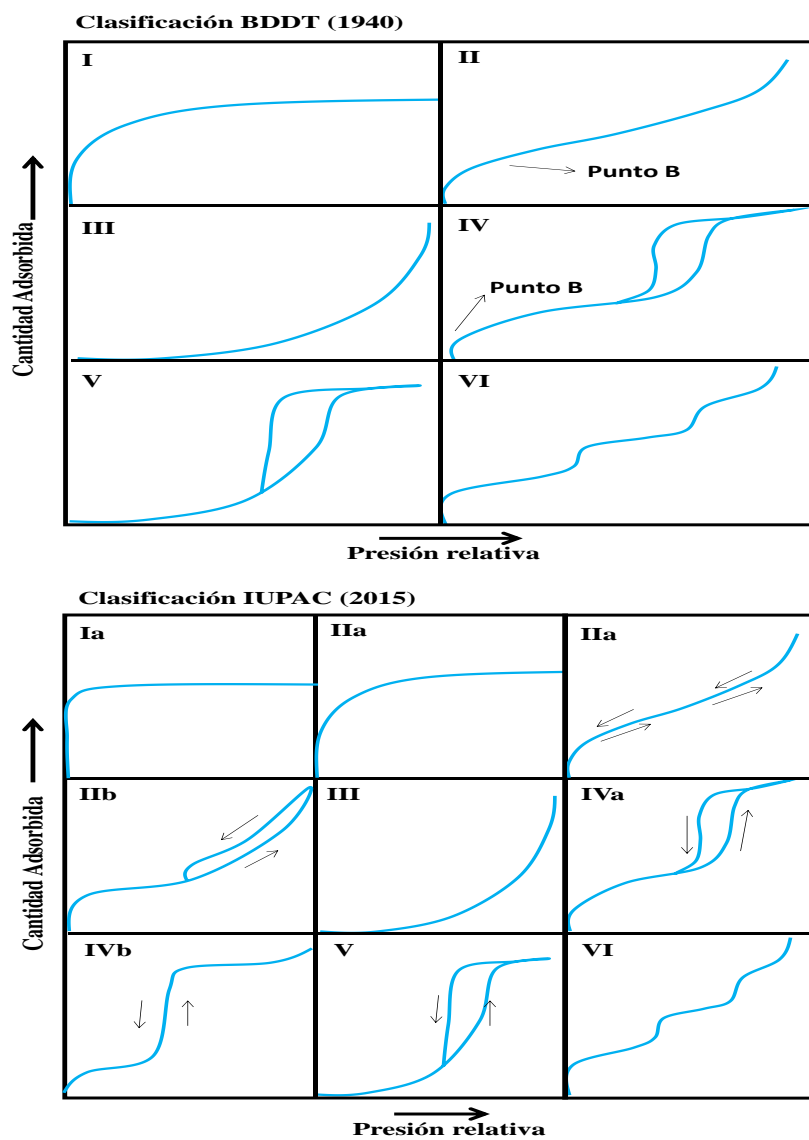


Figura 2. Representación de los tipos de isothermas de adsorción de gases adoptados por la IUPAC: clasificación BDDT y clasificación IUPAC extendida en 2015. Adaptado de Brunauer et al., 1940 y Thommes et al., 2015.

El tipo IV se caracteriza por la presencia de mesoporos en el sólido. La parte inicial de la isoterma de tipo IV es parecida a la de las isothermas de tipo II, si bien se observa un aumento de la cantidad de gas adsorbida a presiones relativas medias (condensación capilar en los mesoporos). Con frecuencia, se observan ramas de adsorción y de desorción no reversibles (ciclos de histéresis), como consecuencia de los mecanismos diferentes en llenado y vaciado en poros de tamaños comprendidos entre 2-50 nm. El análisis de los ciclos de histéresis permite evaluar la distribución de tamaños de mesoporos. A modo de ejemplo, las isothermas de tipo IVa muestran un ciclo de histéresis cuando la anchura del poro excede un cierto ancho crítico (e.g., anchura superior a 4 nm para la adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y Ar a $-186\text{ }^\circ\text{C}$ en poros cilíndricos) [Landers et al., 2013; Thommes et al., 2014]. Los sólidos con mesoporos de menor tamaño suelen presentar isothermas de adsorción de gas de tipo IVb, caracterizadas por ser completamente reversibles.

Las isothermas de adsorción de gas de tipo V son poco comunes, y se observan en sólidos con baja afinidad por el adsorbato. La presencia de ciclos de histéresis entre la adsorción y desorción marca el llenado de los poros.

Las isothermas tipo VI son reversibles, y se pueden interpretar como adsorción en multicapa en superficies uniformes (típicamente gases nobles sobre superficies energéticamente homogéneas). Algunos ejemplos se obtienen para la adsorción de argón o criptón a baja temperatura sobre negros de carbono grafitizados.

Caracterización de la porosidad

La primera información para la caracterización de la porosidad de un sólido debe extraerse de la observación directa de la isoterma experimental de adsorción-desorción de gas (análisis de carácter cualitativo, que a menudo requiere práctica por parte del usuario). El segundo paso consiste en la determinación de parámetros texturales a partir de los datos de la isoterma, tales como el área superficial, el volumen total de poros y la distribución de tamaños de poro. A continuación se describen las ecuaciones más empleadas para la determinación de estos parámetros texturales, así como su correcta utilización.

Determinación del volumen total de poro

El volumen total de poros de un sólido se define como el volumen interno del espacio hueco del sólido poroso, generalmente expresado por unidad de masa. Se acostumbra la evaluación de este parámetro por aplicación de la regla de Gurvitch [Gurvitch et al., 1915] como el volumen de gas adsorbido (expresado como líquido, al asumir que el adsorbato está adsorbido en estado líquido) a presión relativa cercana a la saturación (generalmente 0.95 o 0.97). Por ejemplo, para un adsorbente microporoso o mesoporoso que presenta un *plateau* de adsorción a presiones relativas altas, el volumen total de poros se puede obtener de la cantidad de gas adsorbido a presión relativa cercana a la unidad, asumiendo que en dichas condiciones el gas condensa en el interior de los poros, y por tanto se puede aplicar la regla de Gurvitch. Si el sólido presenta una isoterma no horizontal respec-

to al eje de abscisas con un aumento de la pendiente e presiones relativas cercanas a la unidad (e.g., indicando la presencia de macroporos), la aproximación para el cálculo del volumen total de poros ya no es válida y el valor debe tomarse con precaución.

El volumen total de poros se calcula como:

$$V_{\text{TOTAL POROS}} (\text{cm}^3/\text{g}) = V_{\text{gas}}^{p/p_0} \times V_m \times M_w \times 1/\rho$$

donde V_{gas}^{p/p_0} es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales de presión y temperatura (cm^3/g , STP) a la presión relativa seleccionada (generalmente p/p_0 de 0.95, 0.97), V_m es el volumen molar del gas ideal, M_w es la masa molecular del gas, y ρ es la densidad del gas en el estado adsorbido, asumiendo estado líquido o sólido-líquido.

Los valores de densidad de distintos gases el estado adsorbido más comúnmente utilizados en la literatura se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de área recubierta por molécula de gas (a_m) y densidad del estado adsorbido (ρ) empleados comúnmente en la caracterización de sólidos porosos para diversos gases.

Gas	Temperatura (K / °C)	a_m (nm^2)	ρ (g/cm^3)
N_2	77 / -196	0.162	0.808
Ar	77 / -196	0.142	1.394

CO ₂	273 / 0	0.170	1.072
CO ₂	273 / 0	0.184	1.023
Kr	77 / -196	0.17-0.23	2.093
O ₂	77 / -196	0.136	1.201

Determinación del área superficial

La determinación de la superficie específica de un material a partir de una isoterma de adsorción de gases requiere el cálculo del llamado volumen o capacidad de la monocapa; es decir, con la determinación del punto de la isoterma donde se produce la formación de una monocapa de moléculas de gas adsorbido. Este valor, se multiplica por el área ocupada por la molécula adsorbida. La dificultad en sólidos porosos (especialmente en sólidos microporosos) estriba en la determinación de la capacidad de la monocapa, debido a que el mecanismo de adsorción en estos poros no discurre a través de la formación de una monocapa de gas, sino a través de adsorción cooperativa y llenado por condensación.

Existen muchas formas de

Para calcular el volumen de la monocapa en una isoterma de adsorción de gases se pueden emplear numerosos procedimientos. Sin duda, el más conocido y utilizado es la aplicación de la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller (conocida como la ecuación de BET)

[Brunauer et al., 1938]. A pesar de la debilidad de sus fundamentos teóricos, sus numerosas limitaciones y su aplicabilidad cuestionable para los materiales porosos, esta ecuación sigue siendo un parámetro de relevancia en la caracterización de todo tipo de sólidos, para evaluar áreas superficiales. No obstante, tanto su aplicación como la comparación de datos obtenido por diversos autores es aun controvertida a día de hoy para todo tipo de materiales porosos [Gregg, et al., 1948; Walton et al., 2007; Rouquerol et al., 2007; Lavadosa et al., 2012; Osterrieth et al., 2022]. La validez del área obtenida a partir de la ecuación de BET es controvertida, por lo que se recomienda emplear el término “área equivalente” o “área aparente”. El uso de procedimientos alternativos a la ecuación de BET -tales como el método t, método α_s , etc.- puede ser asimismo recomendable para muchos materiales [Rouquerol et al., 2014].

La ecuación de BET considera fuerzas de atracción de van der Waals como las únicas responsables del proceso de fisisorción de gas, y se desarrolló en función de una serie de condiciones termodinámicas que *sensu stricto* solo pueden ser aplicables isotermas de tipo II. Entre otras consideraciones, la ecuación de BET asume que el sólido objeto de estudio tiene una superficie energéticamente uniforme (es decir, todos los sitios de adsorción son iguales entre sí), con calores de adsorción iguales en todas las capas (excepto la primera) y asimilables al calor latente de condensación del gas.

Por otro lado, es importante destacar que la ecuación de BET no determina directamente la superficie específica (A_s), sino la cantidad de gas adsorbido que se corresponde con la formación de una mono-

capa completa en la superficie del sólido (n_m^a). De este modo, conociendo la densidad del gas en el estado adsorbido (ρ) y la manera en el adsorbato se empaqueta (packing factor, f), se puede deducir el área superficial (A_S).

$$A_S = n_m^a \cdot N_A \cdot a_m \qquad a_m = f \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{\frac{2}{3}}$$

donde N_A es el número de Avogadro, a_m el área recubierta por una molécula de gas (ver tabla 1) y M_w la masa molecular del gas.

Además, la ecuación de BET puede aplicarse a todo tipo de gases y vapores para los cuales se conozca el valor de la superficie cubierta por una de sus moléculas (si bien se emplea fundamentalmente a los datos de adsorción de N_2 a -196 °C y de Ar a -186 °C) [Scaife et al., 2000]. Para áreas superficiales bajas (<1 m²), la IUPAC recomienda emplear Kr at -196 °C debido a un menor error en la determinación del volumen libre [Thommes et al., 2015].

La forma lineal más simplificada y de mayor utilización de la ecuación de BET es la siguiente:

$$\frac{X}{n(1-X)} = \frac{1}{n_m C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{n_m C_{BET}} X$$

donde X es la presión relativa del gas (p/p_0), n la cantidad de gas adsorbido, n_m la cantidad de gas adsorbido en la monocapa y C_{BET} un parámetro de ajuste relacionado con la energía de adsorción de la

monocapa.

El uso de la ecuación de BET presenta problemas relacionados con la dificultad para seleccionar el intervalo de presiones relativas de la isoterma de adsorción de gas en el cual se debe aplicar la ecuación para determinar el volumen de la monocapa (particularmente en presencia de microporos). Las dificultades para determinar sin ambigüedades las áreas superficiales BET a partir de isotermas de adsorción de gas surgen de cálculos manuales imperfectos basados en una mala elección de la linearización de la ecuación, y del intervalo de ajuste.

La forma lineal de la ecuación BET más habitualmente presenta una inconsistencia matemática (al representar la presión relativa frente a sí misma) que la hace insensible frente a las variaciones en la presión relativa. Por este motivo, no es fácil determinar el intervalo válido de aplicación de la ecuación de BET, lo que conlleva a frecuentemente errores y problemas de comparación de datos de diversos autores.

Para solucionar esta limitación de la linearización, la IUPAC recomienda un amplio intervalo de p/p_0 entre, con varios criterios generales [Thommes et al., 2015]:

- i) el valor de la constante C_{BET} debe ser positivo;
- ii) el intervalo de aplicación de la ecuación BET debería estar restringida al rango donde del término $n(1 - p/p_0)$ aumenta de manera continua con la presión relativa p/p_0 ;
- iii) el valor de presión relativa p/p_0 correspondiente a la formación

de la monocapa de gas adsorbido debe estar incluido dentro del intervalo seleccionado para el ajuste de la ecuación de BET.

Otros autores sugieren además que es recomendable disponer de al menos 10 puntos experimentales en la zona de ajuste para poder aliar un análisis preciso; el intervalo seleccionado debe estar comprendido entre 0.05 y 0.35 de p/p_0 ; la representación de la constante C_{BET} frente a n/n_m debe ser una línea recta centrada en la unidad para $n=n_m$ en el intervalo de presiones de ajuste [Rouquerol et al., 2014; ISO 9277].

No obstante, existen múltiples soluciones matemáticas que cumplen con los criterios adoptados por la IUPAC, lo que en numerosas ocasiones imposibilita una asignación inequívoca del área superficial BET.

Otra alternativa es emplear la linearización propuesta por Parra y colaboradores [Parra et al., 1995].

$$\frac{1}{n(1-X)} = \frac{1}{n_m} + \frac{1}{n_m C_{BET}} \left[\frac{1-X}{X} \right]$$

Para esta linearización, la determinación del intervalo adecuado de ajuste no presenta ambigüedades, lo cual hace el análisis particularmente adecuado para sólidos microporosos en los que el método tradicional resulta problemático. Al mismo tiempo, la linearización de la ecuación de BET propuesta por Parra et al cumple con los crite-

rios de la IUPAC. A modo de ejemplo, la Figura 3 ilustra la representación de la aplicación de esta linearización para una isoterma de tipo I de un carbón activado microporoso. Se puede apreciar como la identificación del intervalo de ajuste es visualmente sencilla (Figura 3b) ya que se corresponden con la zona de cambio de pendiente de la representación. Asimismo, el intervalo seleccionado cumple con los criterios de selección establecidos por la IUPAC con respecto a la tendencia ascendente del término $n(1 - p/p_0)$ con la presión relativa (Figura 3c) y la variación de la constante CBET con la recubrimiento (Figura 3d).

Recientemente se han propuesto métodos semiautomáticos para la aplicación del área superficial BET, basados en ajustes computacionales modernos que facilitan la determinación de las áreas superficiales BET [Osterrieth et al., 2022].

No obstante, es importante mencionar que aunque las incertidumbres en la determinación de este parámetro se disipen con la llegada de nuevos procedimiento de cálculo, los investigadores deben ser conscientes de las limitaciones de la teoría BET cuando se aplica a los adsorbentes microporosos en general. Por ello, es imprescindible proporcionar datos fiables y de calidad, representar las isotermas experimentales de forma clara y detallada (e.g., representación semilogarítmica para mostrar las regiones de baja presión), y hacer un análisis cualitativo de las isotermas de adsorción (no solamente de los parámetros de ajuste).

No debemos olvidar que la isoterma experimental de adsorción de gas es el único resultado fiable (asumiendo que no hay errores en la

determinación -ver la siguiente sección para más detalles-), y que los parámetros texturales (área superficial u otros) no son más que ajustes (con mayor o menor éxito) de diferentes teorías (desarrolladas con mayor o menor acierto).

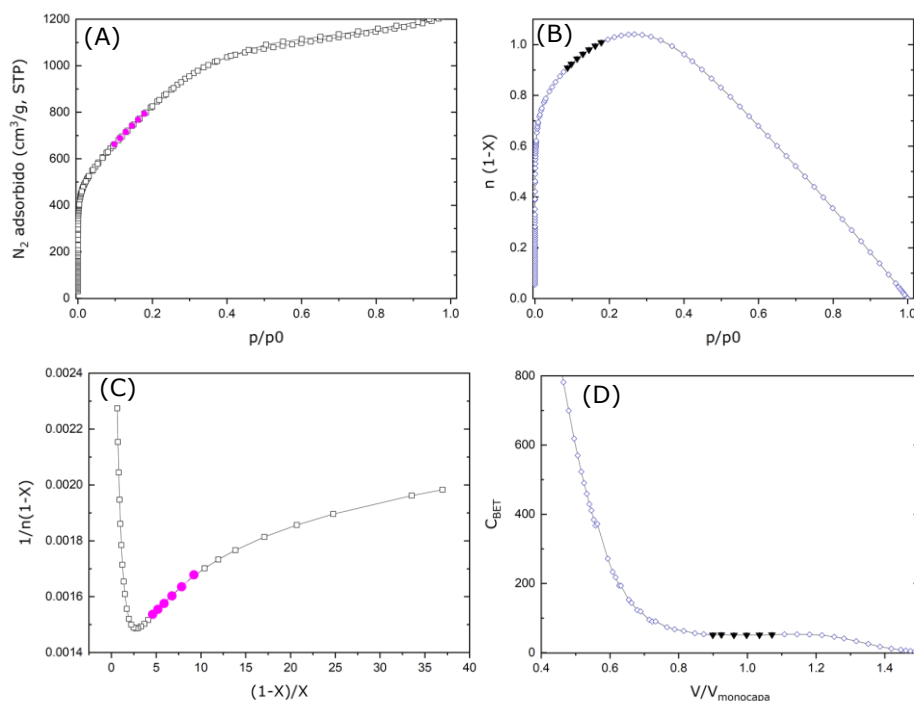


Figura 3. Ilustración de la selección del intervalo de ajuste en la aplicación de la ecuación de BET (linearización de Parra et al, 1995) en datos de adsorción de nitrógeno a -196 °C en un material de carbono microporoso. (A) datos experimentales de adsorción de nitrógeno (símbolos huecos) con indicación del intervalo ajustado para el cálculo del área superficial (símbolos llenos); (B) representación de la linearización e intervalo de ajuste seleccionado; (C) variación del

término $n(1-X)$ con la presión relativa; (D) representación de la variación de la constante C_{BET} con el recubrimiento.

Determinación de distribuciones de tamaños de poro

El desarrollo en las últimas décadas de métodos semi-empíricos computacionales ha despertado el interés por la determinación de la distribución de tamaños de poro para una caracterización avanzada caso de los sólidos porosos.

En este sentido, la teoría funcional de la densidad (DFT) y la simulación molecular de Monte Carlo se han convertido en herramientas poderosas para la caracterización de sólidos y la descripción del comportamiento de fluidos confinados en nanoporos [Do et al., 2003; Landers et al., 2013; Hasnip et al., 2014; Coudert et al., 2016], desbancando a los métodos clásicos para la detrición de distribuciones de microporos (e.g. método HK, Saito-Foley-Cheng) y mesoporos (BJH). Además de las mejoras introducidas en los principios fundamentales de estos métodos respecto a la descripción del comportamiento de fluidos confinados, y a la facilidad de su manejo, el éxito de utilización estriba en la determinación simultánea de la distribución de microporos y mesoporos en un único análisis.

Estos procedimientos se basan en principios de mecánica estadística aplicados al estudio del comportamiento de fluidos nanoconfinados, proporcionando información detallada acerca de la estructura del fluido adsorbido en la superficie del sólido poroso.

Los métodos de cálculo de las distribuciones de volúmenes (y áreas) de poro se basan en la suposición de que la isoterma experimental de

adsorción de gas se puede expresar como la suma de isothermas hipotéticas de adsorción de dicho gas en poros individuales de tamaño único, cuyo conjunto conforma la estructura nanoporosa del sólido. Con esta consideración, se generan por métodos computacionales las isothermas individuales teóricas o kernels (Figura 4) para poros de tamaño determinado [Tarazona et al., 1984a, 1984b, 1987; Seaton et al., 1989]. A continuación se calcula cual es la combinación de dichas isothermas teóricas individuales que mejor describe la isoterma experimental, y a partir de esta combinación se obtiene la distribución de tamaños de poro. Matemáticamente, la isoterma experimental de adsorción de gas ($n(p)$) se expresa como la integral de las isothermas teóricas individuales para una distribución de tamaños de poro:

$$n(p) = \int_{w_{\min}}^{w_{\max}} f(w) \rho(p, w) dw$$

donde $n(p)$ es la cantidad de gas adsorbido, p es la presión, w_{\min} y w_{\max} son el tamaño de poro menor y mayor, $f(w)$ es la distribución de volúmenes de poro en función de su tamaño, y $\rho(p, w)$ es la densidad molar del gas a la presión p en un poro de tamaño w .

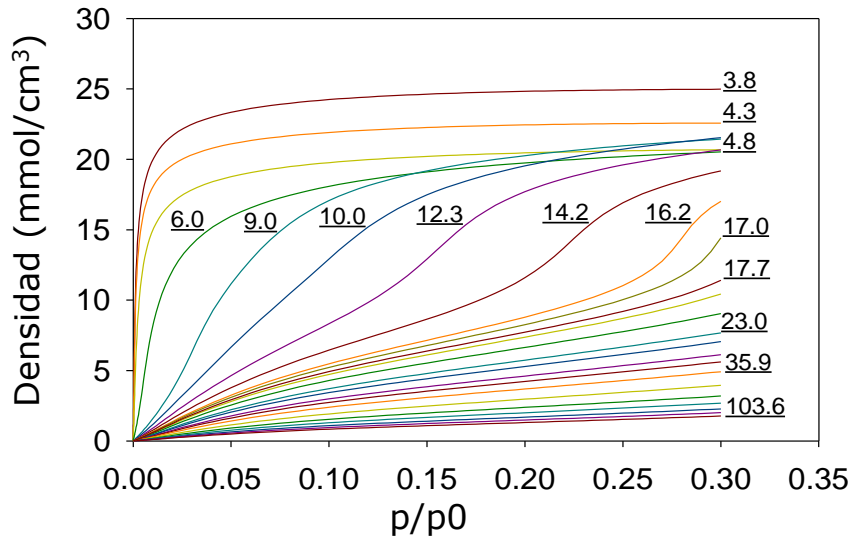


Figura 4. Isothermas individuales teóricas (kernels) para la adsorción de CO_2 a 0°C en poros de tamaño determinado, calculadas empleando el modelo 2D-NLDFT-HS). Las isothermas se expresan como densidad de fluido. Imágenes adaptadas de [Jagiello et al., 2015].

Los primeros enfoques que utilizaron DFT para evaluar la distribución de tamaños de poro de un material se basaron en suposiciones simplistas con respecto a la forma de la distribución de tamaños. Más recientemente, se han logrado mejores resultados al incorporar deconvoluciones numéricas de las isothermas utilizando conjuntos de isothermas modelo que tienen en cuenta la forma de los poros (siendo cada miembro del conjunto representativo de una gama única y estrecha de tamaños de poro).

Hoy en día, métodos más sofisticados basados en NLDFT han logrado determinar la distribución del tamaño de poro en todo el rango

de tamaños de poro accesibles por la molécula adsorbente, incorporando conceptos relacionados con la dimensionalidad de los poros, la heterogeneidad energética superficial y la corrugación geométrica o rugosidad, que son típicos en la mayoría de materiales porosos (modelos QSDFT y 2D-NLDFT-HS) [Jagiello et al., 2013a, 2013b; Landers et al., 2013]. Con estas nuevas aproximaciones se han conseguido mejorar las limitaciones de los primeros métodos de NLDFT, que reseñaban un mínimo en la distribución de tamaños de poro para anchuras de poro entre 0.6 y 1 nm (Figura 5) [Olivier et al., 1998].

En general, estos modelos han demostrado ser más prácticos que el NLDFT para la caracterización de materiales de carbono microporosos y mesoporosos [Neimark et al., 2009; Gor et al., 2012; Issacs et al., 2015; Gomis-Berenguer et al., 2017; Casanova et al., 2020]. A modo de ejemplo la Figura 6 recoge la distribución de tamaños de poro en aerogeles de carbono de volúmenes totales de poros muy altos [Rasines et al., 2015]. En este caso, las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de estos materiales se ajustaron al modelo 2D-NLDFT-HS para carbones, aplicado a la rama de desorción; se obtuvieron resultados satisfactorios al compararlo con métodos clásicos como t-plot, BJH y DR.

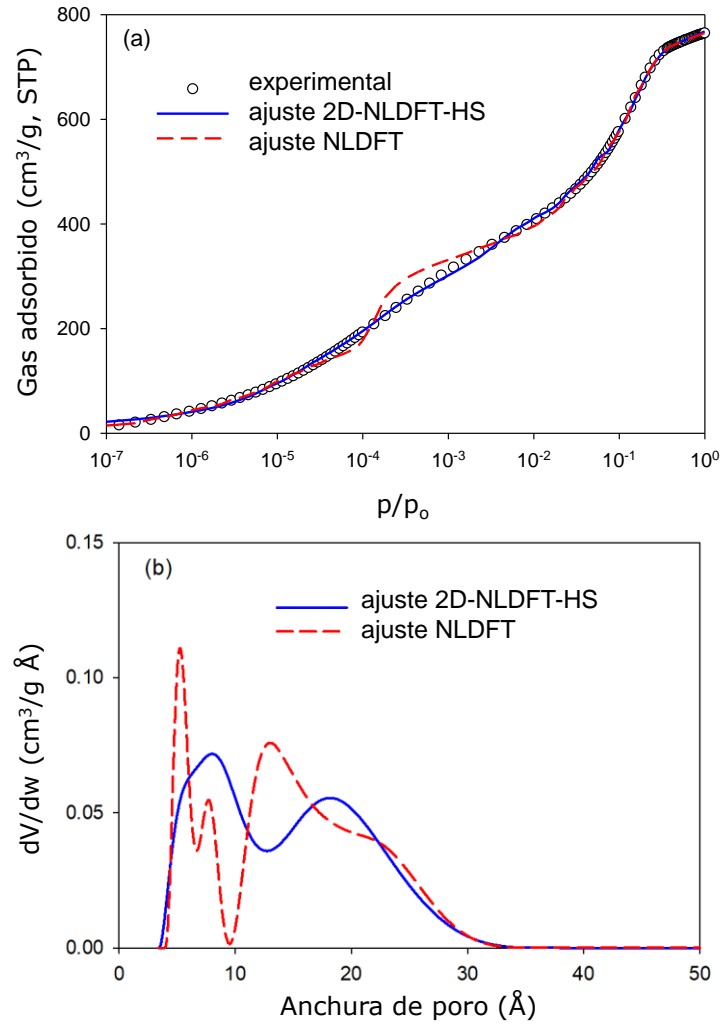


Figura 5. Comparación de la distribución de tamaños de poro de un carbón microporoso obtenida por ajuste de la isoterma de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ empleando NLDFT y 2D-NLDFT-HS; (a) comparación de la calidad del ajuste; (b) distribuciones de poro obtenidas por ambos modelos. Adaptada de Jagiello et al., 2007.

Los parámetros texturales de dichos materiales mostraron una buena concordancia de volúmenes de poro, áreas superficiales y tamaño medio de poro. El modelo 2D-NLDFT-HS fue capaz de describir el comportamiento de las muestras analizadas, las cuales mostraron un patrón escalonado (curvaturas) en las ramas de adsorción/desorción de las isothermas de nitrógeno, atribuido a una activación no uniforme de los materiales analizados. En definitiva, los materiales sometidos a una activación suave mostraron distribuciones de tamaños de poro estrechas y homogéneas, mientras que largos tiempos de activación resultaron en distribuciones mesoporosas heterogéneas (multimodales). Asimismo, el análisis de las isothermas por el método BJH arrojó resultados similares a los obtenidos por 2DNLDFE-HS, si bien con tamaños de mesoporos más altos para el método BJH. Esto es debido a que dicho método asume poros de forma cilíndrica.

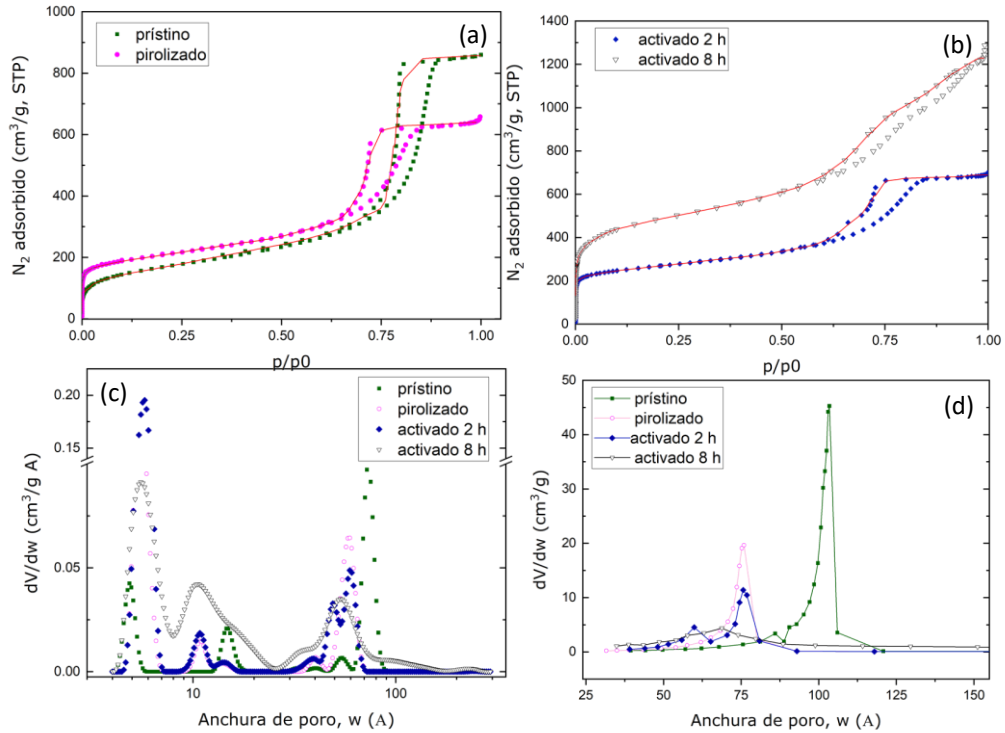


Figura 6. (a,b) Ajuste (líneas rojas) de las isothermas experimentales de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (símbolos) por el modelo 2D-NLDFT-HS para aerogeles de carbono con elevados volúmenes de poro. Distribuciones de tamaños de poro obtenidas por los métodos (c) 2D-NLDFT-HS y (d) BJH. Adaptada de [Rasines et al., 2015].

Recientemente, se han desarrollado métodos basados en la combinación de manera simultánea de datos experimentales de adsorción de varios gases (e.g., N₂ e H₂ a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$; CO₂ a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y N₂ a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) para una caracterización avanzada de materiales es de carbono. Esta alternativa proporciona mejoras en el análisis de muestra complejas

con problemas de equilibrio (accesibilidad restringida por problemas de difusión a la temperatura de análisis o de no restricción de gases sonda por exclusión molecular), tales como chares, biochares o carbones activados superactivados [Jagiello et al., 2004, 2007, 2015].

La Figura 7 muestra la distribución de tamaños de poro y la bondad del ajuste de varios carbones activados microporosos, mediante el ajuste simultáneo de isothermas N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ (a, b) y de isothermas de N_2 e H_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (c, d). El estudio demostró que la información sobre la distribución de tamaños de poro derivada de los datos de adsorción de N_2 a baja presión puede sustituirse por la información obtenida de los datos de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Así, las Figuras 7a y 7b demuestran que los ajustes empleando ambas isothermas en intervalos de presión reducidos y completos son prácticamente idénticas. Esto resulta muy interesante cuando solamente se disponen datos de adsorción de nitrógeno de baja resolución, sobre los que no es recomendable calcular la distribución de tamaños de poro. De igual modo, la combinación de isothermas de N_2 e H_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (Figuras 7c y 7d) es útil para el análisis de muestras (como carbonizados) que presentan problemas de accesibilidad donde el nitrógeno presenta restricciones por difusión en poros de pequeño tamaño, no siendo así el caso del hidrógeno de menor tamaño cinético que el nitrógeno.

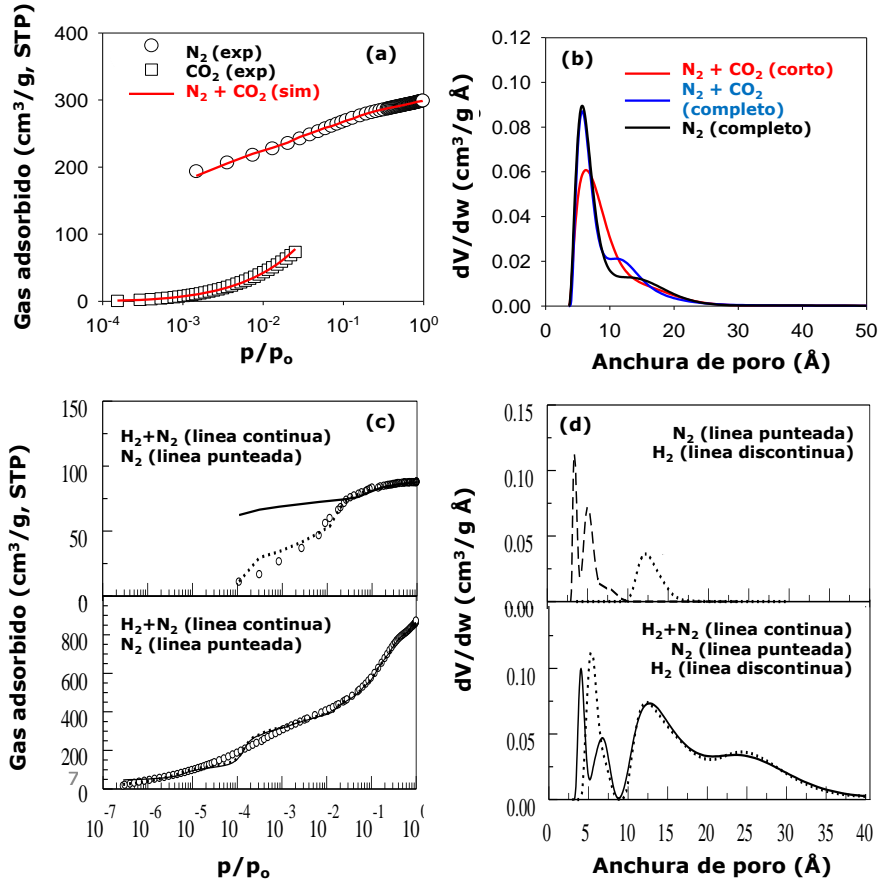


Figura 7. (a,b) Distribuciones de tamaños de poro y bondades del ajuste de un carbón microporoso obtenidas por ajuste simultáneo de las isothermas de adsorción de N_2 a -196°C y CO_2 a 0°C empleando el modelo 2D-NLDFT-HS; datos experimentales (símbolos) y ajuste de modelos (líneas). Adaptada de [Jagiello et al., 2015]; (c,d) Distribuciones de tamaños de poro y bondades del ajuste de dos carbones microporosos, obtenidas por ajuste simultáneo de las isothermas de adsorción de N_2 e H_2 a -196°C empleando el modelo NLDFT. Adaptada de [Jagiello et al., 2007].

Por otro lado, se ha propuesto también el empleo de O_2 e H_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ [Jagiello et al., 2020] debido a sus menores momentos cuadrupolares en comparación con el N_2 y el CO_2 , ambos ampliamente empleados en la caracterización de materiales de carbono microporosos. El momento cuadrupolar puede interactuar selectivamente con los sitios de la superficie polar y afectar por tanto la medición de la isoterma de adsorción y la interpretación de los resultados obtenidos. La comparación de resultados mediante el ajuste simultáneo de isothermas N_2 y CO_2 , frente al ajuste de isothermas de O_2 y H_2 para varias muestras de materiales de carbono microporosos han demostrado la consistencia entre los resultados derivados de ambos pares de isothermas. Este procedimiento permite además obtener distribuciones de tamaños de poros completas (micro y mesoporosidad) empleando datos de adsorción de O_2 de baja resolución (sin datos de baja presión) en combinación con la isoterma completa de H_2 , ambas medidas a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

En definitiva, la aplicación de métodos avanzados basados en DFT y simulación molecular puede conducir a una evaluación razonablemente precisa de distribuciones de tamaños de poro de un sólido, si se emplea el kernel (conjunto de isothermas teóricas) adecuado al sistema adsorbente/adsorbato. Si el kernel elegido no es consistente con el sistema adsorbente/adsorbato objeto de estudio, la distribución del tamaño de poro derivada puede tener un error significativo.

Determinación experimental de isothermas de adsorción de gas: problemática y errores comunes

Aunque existen diversas técnicas para la determinación cualitativa y cuantitativa de los parámetros texturales más relevantes en un sólido (e.g., superficie específica, volumen total de poros, distribución de tamaños de poro), el estudio de la adsorción superficial de diferentes gases y vapores en la superficie del sólido es una de las más empleadas. La adsorción de gases es fundamentalmente útil en la caracterización de materiales con poros de tamaños comprendidos entre 0.4 y 50 nm; en el caso de poros de tamaños entre 5 nm y 6 μm , se emplean otras técnicas como la porosimetría de mercurio, la picnometría o permeametría de agua, microscopía electrónica de transmisión, o la calorimetría de inmersión de líquidos (entre las más representativas).

La determinación de los datos experimentales de adsorción es, junto con su interpretación, uno de los pasos críticos para una caracterización avanzada y de calidad de materiales. A pesar de su aparente sencillez, el procedimiento experimental para la determinación de isothermas de adsorción de gases es delicado, y han de controlarse numerosos parámetros tales como la cantidad de muestra, la temperatura de desgasificación, el tiempo de equilibrio, la corrección de volúmenes muertos, etc. A continuación se describen algunas recomendaciones generales acerca de estos aspectos, que afectan en gran medida a la calidad de la caracterización textural. Estas recomendaciones están basadas en la experiencia de los autores de este capítulo, adquirida gracias a la determinación de varios cientos (o miles)

de isothermas de adsorción de gases (varios gases y varias temperaturas) en materiales de carbono (y otros materiales porosos).

Cantidad de masa

El primer aspecto a considerar es la cantidad de masa del material objeto de estudio que se va a emplear en la determinación de las isothermas de adsorción de gases. Es importante tener en cuenta que la mayoría de los parámetros texturales se expresan por unidad de masa del adsorbente, por lo que la precisión en la determinación de la masa del sólido juega un papel importante. En particular, por unidad de masa del sólido desgasificado (ver sección correspondiente más abajo), por lo que es importante minimizar el error en la determinación de la masa final desgasificada. Esta operación se realiza a menudo por diferencia de pesada del sólido -antes y después de la desgasificación- en el tubo portamuestras de vidrio donde se lleva a cabo la medida de la isoterma de adsorción de gas. De manera general, se suelen emplear entre 100-300 mg de material poroso para la determinación las isothermas de adsorción. Por otro lado, puesto que el tubo de vidrio suele pesar entre 20-50 gramos (en función del modelo del analizador volumétrico), es importante utilizar una balanza de gran precisión, para poder medir la diferencia de masa del tubo vacío con respecto al tubo lleno (diferencia de unos cientos de mg). Asimismo, es conveniente secar el tubo de vidrio antes de su utilización (idealmente almacenarlos en una estufa) para evitar errores de pesada asociados a la adsorción de humedad en el vidrio del tubo portamuestras (e.g., la pérdida de humedad del tubo durante la des-

gasificación de la muestra puede dar lugar a pesadas finales negativas). Idealmente, se recomienda desgasificar el tubo de vidrio vacío a la misma temperatura a la que se desmasificará la muestra.

Temperatura de desgasificación

Para la determinación de una isoterma de adsorción de gas, es necesario realizar inicialmente un pretratamiento de limpieza de la superficie del sólido, para eliminar la humedad y otros gases fisisorbidos. Para ello, la muestra se somete a un térmico en vacío (primario generalmente). La temperatura de dicho tratamiento térmico depende exclusivamente de las características del sólido y de su estabilidad térmica. Sin embargo, muy a menudo se omiten o se descuidan estos detalles experimentales, esto es seriamente preocupante puesto que puede conducir a errores experimentales cruciales.

A modo de ejemplo, la desgasificación de zeolitas se realiza generalmente a temperaturas entre 300-400°C para la eliminación de humedad; esta temperatura tan elevada no debe aplicarse a determinados materiales con menor estabilidad térmica estructural (MOFs, COFs) o con grupos funcionales susceptibles de degradarse durante la desgasificación (carbones activados). Se recomienda por tanto realizar un análisis termogravimétrico de la muestra objeto de estudio para evaluar su estabilidad térmica, afín de escoger la temperatura de desgasificación para evitar la modificación de la composición de la muestra.

Los efectos de la temperatura de desgasificación sobre los carbones activados se ilustran en la Figura 8, donde se recogen las isotermas

de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ de dos carbones activados -P y PS-, con distinta naturaleza ácido-base (contenido en oxígeno de 2 y 18 %p/p para P y PS, respectivamente), obtenidas tras desgasificación a 25, 120, 250 400 $^\circ\text{C}$. Se puede observar como las condiciones de desgasificación afectan la caracterización textural del adsorbente. Si bien la forma de la isoterma de adsorción de N_2 no varía, la cantidad de gas adsorbido aumenta al aumentar la temperatura de desgasificación (Figura 8). Esto indica que eliminación de la humedad y otras impurezas no es completa a menos que se apliquen altas temperaturas de desgasificación. En consecuencia, los parámetro texturales evaluados para las muestras desgasificadas a 25 y 120 $^\circ\text{C}$ no son precisos, ya que corresponden a una limpieza parcial de la superficie. Por el contrario, las isotermas de adsorción de N_2 obtenidas tras la desgasificación a 250 y 400 $^\circ\text{C}$ prácticamente se superponen en todo el rango de presiones relativas. Esto indica que 250 $^\circ\text{C}$ debería ser suficiente para una caracterización textural precisa de la porosidad de este material. Este resultado está en acuerdo con el análisis térmico de la muestra P, que confirma la eliminación completa de la humedad y otras impurezas de la superficie del material de carbono a temperatura superior a 200 $^\circ\text{C}$.

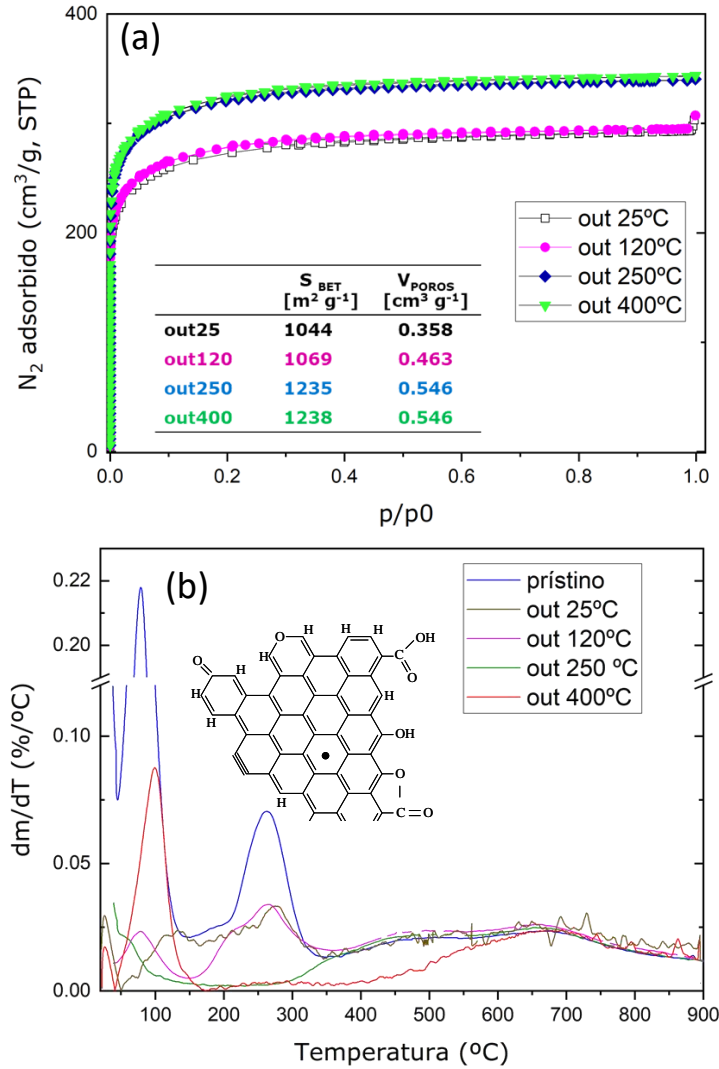


Figura 8. (a) Isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ de un carbón hidrófobo desgasificado a vacío y distintas temperaturas; algunos parámetros texturales derivados de las isothermas se muestran en la tabla inserta; (b) perfiles termogravimétricos de un carbón funcionalizado tras la desgasificación a vacío y distintas temperaturas. Adaptada de [Figini-Albisetti et al., 2010].

En cambio, para el carbón activado PS de naturaleza hidrófila, el análisis termogravimétrico confirma que la desgasificación a temperaturas por encima de 100 °C produce modificaciones en su composición, debido a la degradación parcial de los grupos funcionales oxigenados de dicho material. En este caso, es importante seleccionar una temperatura de desgasificación de compromiso para asegurar la limpieza de la superficie del sólido poroso, minimizando los cambios en la composición del mismo. Para este tipo de materiales es habitual seleccionar temperaturas moderadas entre 60-120°C. Si bien los parámetros texturales así obtenidos están infra evaluados (i.e., no se corresponden con los de la muestra completamente limpia), al menos se garantiza que no se modifica la composición del material.

En este sentido, es importante tener en cuenta que no es conveniente comparar los parámetros texturales de materiales obtenidos a temperaturas de desgasificación diferentes. Para fines comparativos, se recomienda, en la medida de lo posible, realizar la determinación de las isothermas de adsorción en condiciones experimentales de desgasificación similares, y en su caso, correspondientes a las de la muestra más sensible.

Transductores de presión (tipo de analizador)

La calidad de los datos de adsorción está en gran medida relacionada con la precisión del equipo comercial donde se determinen las medidas experimentales, y en particular para analizadores volumétricos

(donde la cantidad de gas adsorbido se determina indirectamente a través de la medida de presión) con los transductores de presión. Habitualmente, los equipos comerciales disponen de uno o varios transductores de presión. En el caso de un único transductor (generalmente entre 0-100 kPa) los errores asociados a la determinación de bajas presiones (ca. <1 kPa) son elevados. Esto se traduce en baja precisión en las medidas de presiones relativas entre 10^{-7} y 10^{-3} para las isothermas de adsorción de N_2 a -196 °C, y de presiones relativas de 10^{-4} para la adsorción de CO_2 a 0 °C.

En consecuencia, disponer de un solo transductor de presión apenas tiene repercusión en la caracterización de la microporosidad estrecha a través de las isothermas de adsorción de CO_2 a 0 °C, pero tiene un impacto negativo importante en la determinación de la microporosidad y de la distribución de tamaños de poro mediante isothermas de adsorción de N_2 a -196 °C (donde el peso de los datos de adsorción a bajas presiones relativas es más relevante). Por consiguiente, en medidas de isothermas de adsorción de N_2 a -196 °C de baja resolución, no se recomienda el cálculo de distribuciones de tamaño de poro; no obstante, el cálculo del área superficial específica, el volumen total de microporos y el volumen total de poros no deberían ser problemático (si se dispone de número suficiente de puntos experimentales). Por otro lado, tal como se ha comentado anteriormente, esta limitación puede solventarse realizando el análisis de la distribución de tamaños de poros empleando los datos de adsorción de N_2 a -196 °C de baja resolución en combinación (simultáneamente) con los datos de CO_2 a 0 °C.

La baja resolución de las isothermas de adsorción de gas se aprecia en la representación de las isothermas en escala semi-logarítmica y no así en escala lineal, tal como se ilustra en la Figura 9. Ambas isothermas (alta y baja resolución) se superponen en todo el intervalo de presiones relativas en la representación en escala lineal. En cambio, cuando dichas isothermas se representan en escala semi-logarítmica (Figura 9b), se aprecian las diferencias a bajas presiones relativas.

Se recomienda por tanto representar los datos de isothermas de adsorción de gases en escala semi-logarítmica, para poder identificar la resolución de los datos experimentales.

Los transductores de presión son también importantes para la determinación de la rama de desorción de las isothermas. La Figura 9c,d muestra un ejemplo en un sólido poroso (ZIF-8) donde los datos de alta resolución medidos en un equipo volumétrico provisto de tres transductores de presión permiten observar la irreversibilidad parcial de la rama de desorción a bajas presiones relativas (no visible si la rama de desorción se registra en baja resolución).

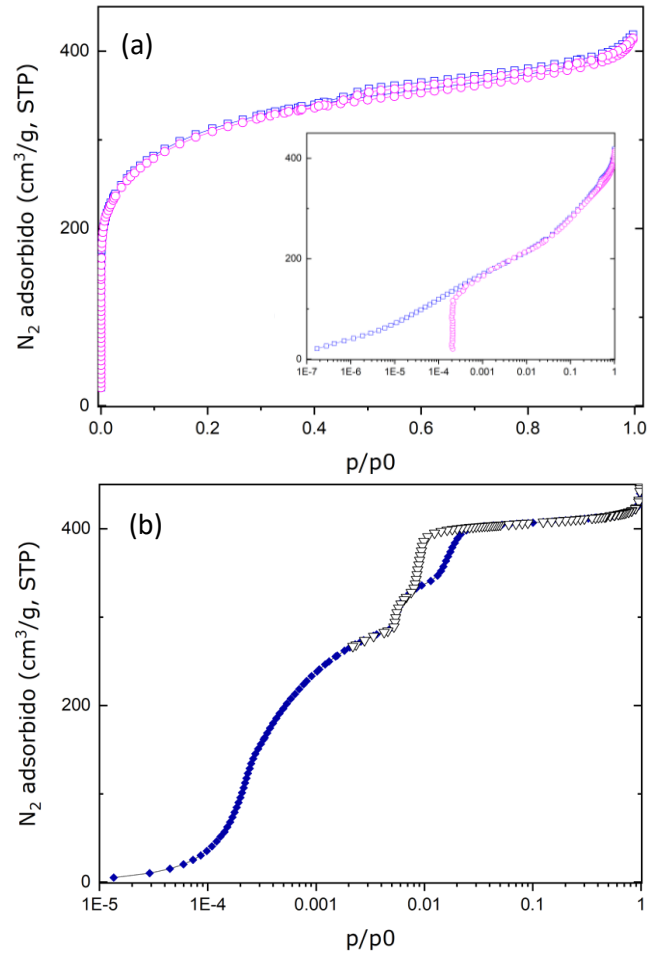


Figura 9. Isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C (a) del mismo material de carbono medidas en alta (cuadrados) y baja (círculos) resolución (escala semilogarítmica en el inserto); (b) en ZIF-8 para ilustrar el impacto de los transductores de presión en la rama de desorción.

Tiempo de equilibrio

Las isothermas de adsorción de gases son medidas de equilibrio, por lo que hay que asegurar que la isoterma de adsorción se determine experimentalmente en dichas condiciones de equilibrio. Este aspecto es esencial en el caso de muestras en las cuales las dimensiones de los poros son similares a las de la molécula zona empleada en la adsorción. Un ejemplo típico es la adsorción de nitrógeno (diámetro cinético de 0.36 nm) a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ en materiales de carbono con poros de tamaño medio de 0.5 nm. En estas condiciones, la baja temperatura a la que se mide la isoterma de adsorción de nitrógeno (i.e., $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) afecta a la cinética de accesibilidad de las moléculas de gas al interior de los poros de pequeño tamaño. En consecuencia, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción en este tipo de sistemas es tremendamente lento; en ocasiones se impide la accesibilidad del gas por este efecto cinético (no de tamaño molecular), registrándose isothermas de adsorción casi nulas para materiales porosos con restricciones cinéticas.

Este fenómeno es muy habitual en materiales de carbono con porosidad estrecha, con numerosos ejemplos en la literatura (Figura 10) [Lopez-Salas et al., 2014; Patiño et al., 2004; Balan et al., 2017].

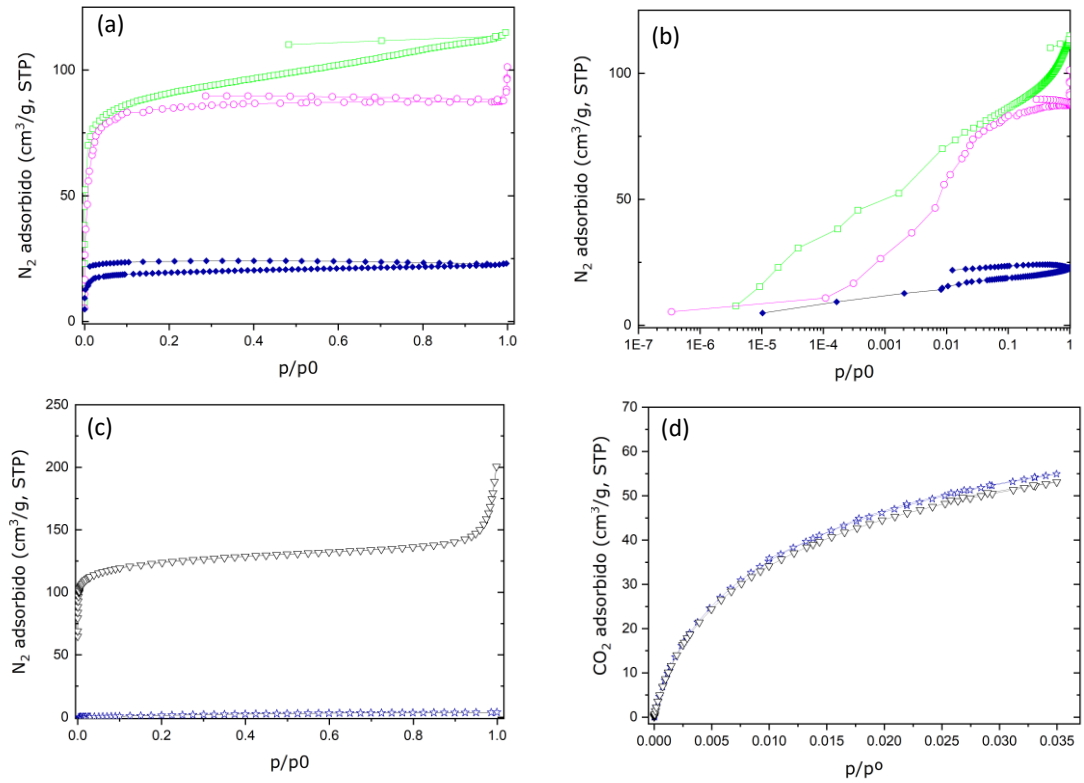


Figura 10. Isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C en chares y biochares -escala lineal (a) y semi-logarítmica (b)- con problemas de accesibilidad de la molécula de gas en la porosidad estrecha de los materiales. Isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C (c) y CO₂ a 0 °C (d) en dos materiales de carbono, evidenciando la presencia de microporosidad estrecha a pesar de la ausencia de adsorción de nitrógeno a temperaturas criogénicas.

En este tipo de muestras complejas, se recomienda emplear tiempo de equilibrio largos (ca. 100-300 s) para asegurar que se registran

medidas de equilibrio, evitando interpretaciones erróneas sobre la ausencia o presencia de microporosidad en la muestra. Algunas isothermas de adsorción de equilibrio en muestras con problemas de difusión pueden tardar varias semanas, o incluso no ser posible alcanzar medidas de equilibrio.

En otras ocasiones, este fenómeno se observa únicamente a bajas presiones relativas, como consecuencia de la dificultad de la molécula de nitrógeno a entrar en microporos de apertura de poro muy estrechas. En este caso, los errores se trasladarían al análisis de las distribuciones de tamaño de poro, y se recomienda no emplear los puntos experimentales de dicha zona, ya que no se corresponden con puntos de equilibrio.

Para evitar este tipo de interpretaciones, y discernir si la ausencia de N_2 adsorbido a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ se debe a cuestiones de restricciones cinéticas o a ausencia de porosidad en el material, es imprescindible realizar medias adicionales de isothermas de adsorción de gases de menor tamaño (e.g., H_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$) o a temperaturas más altas (e.g., Ar a $-186\text{ }^\circ\text{C}$, CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$). En la caracterización de materiales de carbono, es habitual analizar la microporosidad mediante el análisis complementario de las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ [Garrido et al., 1987; Rodríguez-Reinos et al., 1989; Ravikovitch et al., 2000; Ania et al., 2007]. Este procedimiento permite además confirmar la presencia/ausencia de microporosidad estrecha. El CO_2 tiene un diámetro cinético similar al del N_2 (ca. 0.33 vs 0.36 nm, respectivamente); en cambio, la diferencia de temperatura del análisis (0 vs $-196\text{ }^\circ\text{C}$) es suficientemente elevada como para

minimizar o evitar completamente los problemas de accesibilidad por restricciones cinéticas [Garrido et al., 1987; Rodríguez-Reinoso et al., 1989; Ravikovitch et al., 2000]. No obstante, el uso de adsorción de CO₂ a 0 °C para la caracterización de la microporosidad estrecha también es controvertido. Algunos autores indican que esta metodología no es adecuada para la caracterización de materiales de carbono funcionalizados, debido a las interacciones específicas entre ciertos grupos funcionales en la superficie del sólido y el momento cuadrupolar de la molécula de CO₂ [Seredych et al., 2014].

Por otro lado, se pueden encontrar ejemplos de difusión restringida de la molécula de CO₂ a 0 °C en sólidos de tipo tamiz molecular de carbono (Figura 11) [Rios et al., 2007]. Aperturas de poro de 0.3 nm en estos tamices moleculares dan lugar a difusión restringida en los microporos, en estos casos, el aumento de temperatura de análisis (e.g., de 0 y 25 °C) da lugar a un aumento en la capacidad de adsorción del gas (que al ser un proceso exotérmico debería seguir un comportamiento contrario; es decir, descenso de la adsorción al aumentar la temperatura).

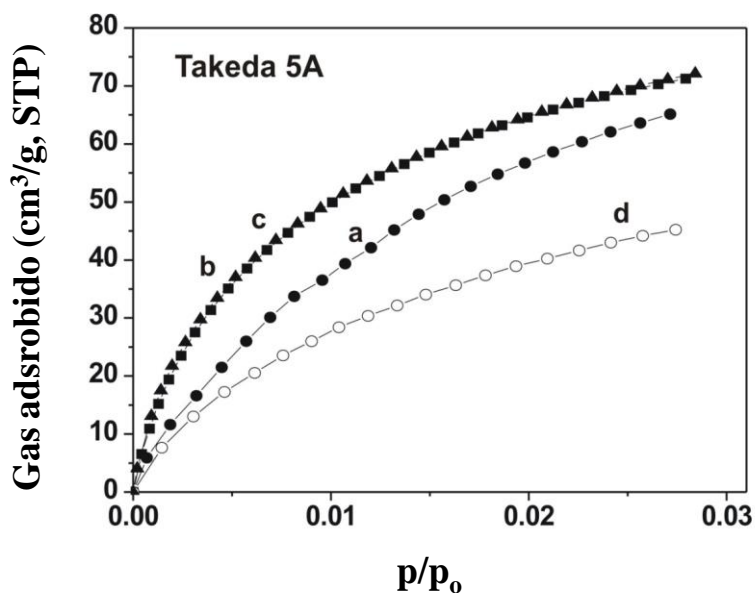


Figura 11. Efecto del tiempo de equilibrio en la medición de isoterma de adsorción en materiales de CO₂ en el tamiz molecular Takeda 5A medida a 0 °C con (a) 30 s de equilibrio, (b) 100 s de equilibrio, (c) 300 s de equilibrio (c), y (d) a 25 °C con 30 s de equilibrio (adaptado de Ríos et al., 2007).

Corrección del volumen muerto

En analizadores volumétricos, las isoterma de fisisorción de gas se obtienen midiendo indirectamente la cantidad de gas adsorbido en función de la variación de gas de la fase gaseosa. Estos dispositivos miden la presión de gas y la temperatura de análisis, determinando la cantidad de gas transferida desde el equipo hasta la muestra. A través de un balance molar entre la cantidad de gas dosificada y la cantidad residual en la fase gas, se obtiene la cantidad adsorbida. Para deter-

minar la cantidad residual es necesario evaluar el volumen libre o volumen muerto, que representa el volumen ocupado por el gas no adsorbido en el tubo de análisis.

Durante la medición de las isotermas de adsorción hay dos zonas de temperatura diferentes en el tubo de muestra: i) la temperatura ambiente (parte del tubo fuera del baño de refrigeración) y ii) la temperatura de análisis de la isoterma de adsorción (e.g., en el caso de adsorción de nitrógeno). Puesto que la densidad del gas varía en función de la temperatura, es distinta en la zona fría y caliente del tubo de muestra, por lo que es necesario medir ambos volúmenes libres en las condiciones específicas a cada análisis.

La determinación experimental del volumen libre se realiza habitualmente de tres formas [Micromeritics Application Note 104]:

Medida en presencia de la muestra, empleando helio. La medida se realiza al inicio de la isoterma de adsorción de gas, sobre el tubo que contiene la muestra. Para ello se determina en una primera etapa la cantidad de helio adsorbida a presión atmosférica y temperatura ambiente (volumen libre caliente) y en una segunda etapa la cantidad de helio adsorbida a la temperatura de análisis (volumen libre frío). Los volúmenes libres se expresan habitualmente como volumen de gas en condiciones estándar de presión y temperatura (STP). Si bien es el método más directo para calcular los volúmenes libres, se asume que el helio no se adsorbe en la muestra. No obstante, se ha demostrado para materiales de carbono con microporosidad estrecha que el Helio puede adsorberse, incluso a temperatura ambiente, siendo difícil de eliminar rápidamente mediante

evacuación de la muestra. Esto da lugar a errores en los puntos a bajas presiones relativas. Para este tipo de muestras, se recomienda emplear otro tipo de correcciones (evitando el helio en contacto con el material de carbono).

Empleando un segundo tubo de referencia durante el análisis de la isoterma de adsorción, y calculando la cantidad adsorbida como la diferencia en los volúmenes dosificados a las dos celdas.

Medida en ausencia de la muestra. Este método consiste en medir el espacio libre del tubo portamuestras vacío. La diferencia entre el espacio libre del tubo vacío y cuando contiene una muestra es el espacio ocupado por la muestra. Por lo tanto, conociendo los valores del espacio libre del portamuestras vacío, se puede corregir el espacio libre en presencia de la muestra a través de su masa y su densidad esquelética (determinada por picnometría de helio).

Experimentalmente, se determina la cantidad de helio recogida en tubo vacío a presión atmosférica y a temperatura ambiente (volumen libre caliente) y a la temperatura de análisis (volumen libre frío).

En una segunda etapa, se mide la isoterma de adsorción del gas (e.g., N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$) en el tubo vacío; para minimizar aún más el error en la corrección del volumen libre, se ajustan gráficamente si fuera necesario los valores obtenidos para el volumen caliente y frío (Figura 12) para promediar a lo largo de todo el intervalo de

presiones relativas los errores de la isoterma del tubo vacío (ca. errores de $0 \pm 0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$).

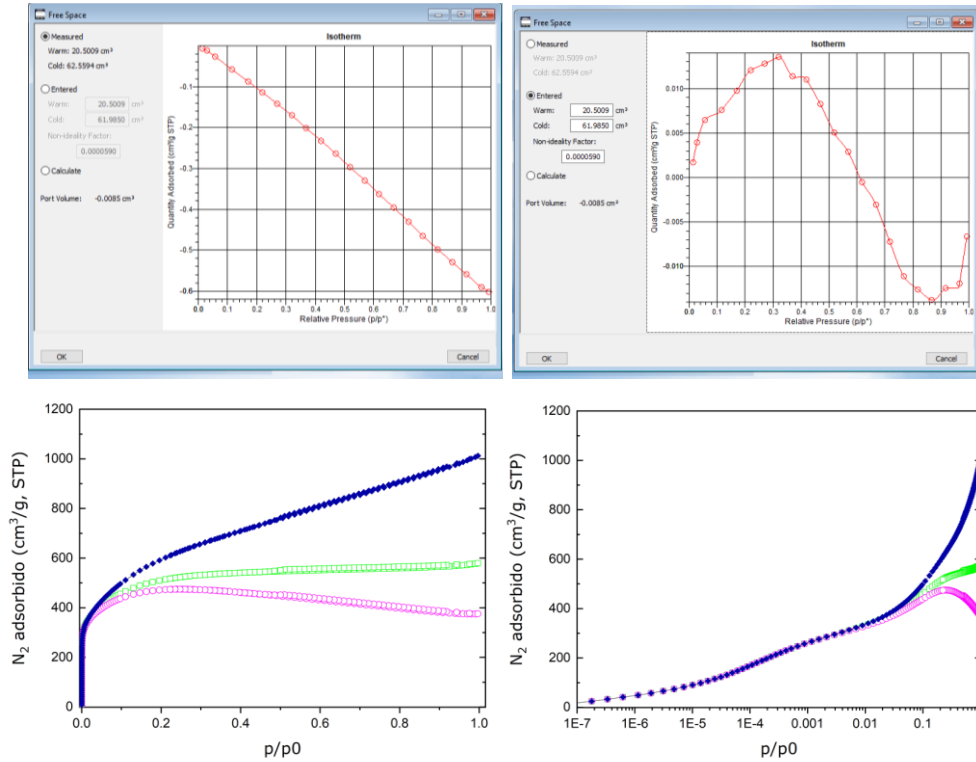


Figura 12. (arriba) Isotherma experimental de adsorción de gas en un tubo portamuestras vacío para la medida del volumen libre (izquierda) y promediado de los errores sobre dichos datos experimentales a lo largo del intervalo de presiones relativas (derecha) para el cálculo del volumen libre; (abajo) isoterma de adsorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ de un carbón activado microporoso (cuadrado verde) con sobreestimación (diamante azul) y subestimación (círculo rosa) en la corrección del volumen libre frío. Los datos se representan en escala lineal (izquierda) y semilogarítmica (derecha).

Una vez ajustados, el usuario solo necesita transferir los valores de ambos espacios libres determinados para los tubos vacíos en el archivo de información de análisis de la muestra, junto con la masa de la muestra y la densidad.

Reproducibilidad de la muestra

Se deben asegurar dos aspectos, a menudo omitidos en la literatura: por un lado, que los datos de adsorción de gas obtenidos son representativos de la muestra objeto de estudio (es decir, la ausencia de heterogeneidades importantes en la cantidad de muestras analizada), y por otro que las isothermas obtenidas son reproducibles. El primer aspecto puede tener repercusiones en muestras con granulometría grande, monolitos o pellets, donde se recomienda realizar análisis complementarios en varios monolitos y/o pellets para garantizar la ausencia de heterogeneidades. A modo de ejemplo, se ha demostrado que el análisis de tamices moleculares de carbono en forma de pellet es sensible al número de pellets analizados [Silvestre-Albero et al., 2009], debido a las diferencias de porosidad entre pellets individuales causadas por el procedimiento de fabricación.

Por otro lado, la reproducibilidad de las isothermas debe asegurarse realizando medidas experimentales de al menos dos fracciones diferentes de la muestra, preferentemente en tubos y puertos de análisis diferentes (si se dispone de un analizador multipuerto) y con diferente cantidad de muestra.

CONCLUSIONES

A lo largo de este capítulo se han presentado algunos aspectos teóricos y prácticos sobre la determinación y la interpretación de la adsorción de gases aplicada a la caracterización de la porosidad de materiales de carbono. Se ha pretendido guardar un enfoque fundamentalmente didáctico, sin entrar en profundidad en los fundamentos termodinámicos del proceso de adsorción o de los distintos modelos teóricos que se emplean para su interpretación (disponibles en diversas monografías en la literatura).

Se ha realizado una revisión de las recomendaciones y los avances de las últimas décadas sobre la determinación de parámetros texturales de materiales de carbono, con énfasis en el área superficial específica y la evaluación de distribuciones de tamaños de poro mediante técnicas computacionales y la combinación de isothermas de adsorción de varios gases. Se han escogido ejemplos representativos de materiales de carbono microporosos y mesoporosos para ilustrar la aplicación de los métodos seleccionados a este tipo de materiales, combinando diferentes gases (no en vano, la elección del adsorbato y su temperatura es crucial en la caracterización de materiales porosos).

La determinación de los datos experimentales de adsorción es, junto con su interpretación, uno de los pasos críticos para una caracterización avanzada y de calidad de materiales. Por este motivo, se han abordado aspectos prácticos de la determinación experimental de las isothermas de adsorción de gases, con énfasis en la detección y corrección de algunos de los errores más habituales. Nuestras reco-

mendaciones están basadas en la experiencia a lo largo de los años, y esperamos puedan ser de utilidad para quienes emplean la caracterización textural en su actividad de investigación.

Agradecimientos. COA agradece la financiación de los proyectos POROGAX (PICS 07948 CNRS-CSIC), i-LINK 2015 proyecto 1044 (CSIC), MOSAIK y PRESERVE (APR-IA, región Centre Val de Loire, France, convenciones número 2109 00134933 y 2019 00134888) y Project Ô (H2020, 776816).

Referencias

- Ania CO, Parra JB, Arenillas A, Rubiera F, Pis JJ, 2007. A comparison of characterization methods based on N₂ and CO₂ adsorption for the assessment of the pore size distribution of carbons, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 160, 319-326.
- Ania CO, García-Pérez E, Haro M, Gutiérrez-Sevillano JJ, Valdés-Solís T, Parra JB, Calero S, 2012. Understanding Gas-Induced Structural Deformation of ZIF-8, *J. Phys. Chem. C Letters* 3, 1159-1164.
- Balan L, Fernandez de Cordoba MC, Zaier M, Ania CO, 2017. A green and fast approach to nanoporous carbons with tuned porosity: UV-assisted condensation of organic compounds at room temperature, *Carbon* 116, 264-274.
- Brunauer S., Deming L S., Deming, W. E.m Teller E., 1940 “On a theory of the van der Waals adsorption of gases,” *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1723–1732.

- Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319.
- Burwell RL, IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units- Appendix II. Definitions, Terminology and Symbols in Colloids and Surface Chemistry. Part II. Heterogeneous Catalysis, *Pure. Appl. Chem* 46, 1976, 71-90.
- Casanova A, Gomis-Berenguer A, Canizares A, Simon P, Calzada D, Ania CO, 2020. Carbon black as conductive additive and structural director of porous carbon gels, *MDPI Materials*, 13, 217.
- Coudert F-X, Fuchs A. 2016. Computational characterization and prediction of metal–organic framework properties. *Coord. Chem. Rev.* 307, 211-236.
- Do DD, Do HD. 2003. Pore Characterization of Carbonaceous Materials by DFT and GCMC Simulations: A Review. *Adsorption Science & Technology.* 21(5), 389-423.
- Figini-Albisetti A, Velasco LF, Parra JB, Ania CO, 2010. Effect of outgassing temperature on the textural characterization of porous materials, *Appl. Surf. Sci.* 256, 5151-5186.
- Garrido, J.; Linares-Solano, A.; Martín-Martínez, J. M.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Torregrosa, R., 1987. Use of nitrogen vs. carbon dioxide in the characterization of activated carbons. *Langmuir* 3, 76-81.
- Gomis-Berenguer A, Garcia-Gonzalez R, Mestre AS, Ania CO, 2017. Designing micro- and mesoporous carbon networks by chemical activation of organic resins, *Adsorpt.* 23, 303-312.

- Gor G.Y., M. Thommes, K.A. Cychoz, A.V. Neimark, 2012. Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption, *Carbon* 50, 1583–1590.
- Gregg S. J. Gregg, J. Jacobs. 1948. An examination of the adsorption theory of Brunauer, Emmett and Teller and Brunauer, Deming, Deming and Teller. *Trans. Faraday Soc.*, 44, 574-588.
- Gubbins, K.E., 1997. In: Fraissard, J., Conner, C.W. (Eds.), *Physical Adsorption: Experiment, Theory and Applications*. Kluwer, Dordrecht, p. 65.
- Gurvich, L.G., 1915. Physio-Chemical Attractive Force. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 47, 805-827.
- Harper J, 1991. IUPAC Manual on Catalyst Characterization, *Pure. Appl. Chem* 63, 1227-1246.
- Hasnip PJ, Refson K, Probert MIJ, Yates RJ, Clark S, Pickard CJ, 2014. Density functional theory in the solid state, *Phil. Trans. R. Soc. A*.3722013027020130270.
- Isaacs-Paez ED, Haro M, Juarez-Perez E, Haro M, Carmona RJ, Parral JB, Leyva-Ramos R, Ania CO, 2015. Fast synthesis of micro/mesoporous xerogels: textural and energetic assessment, *Microp. Mesop. Mater* 209, 2-9.
- ISO 9277:2010 (E). Determination of the specific Surface area of solids by gas adsorption- BET method. <https://www.iso.org/standard/44941.html>. Last time access August 2022.
- IUPAC Gold Book. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed.

Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>. Last time accessed August 2022.

Jagiello J, Ania CO, Parra JB, Cook C, 2015. Dual gas analysis of microporous carbons using 2d-nldft heterogeneous pore surface model and combined adsorption data of N₂ and CO₂ Carbon 91, 330-337.

Jagiello J, Ania CO, Parra JB, Jagiello L, Pis JJ, Using DFT Analysis of Adsorption Data of Multiple Gases Including H₂ for the Comprehensive Characterization of Microporous Carbons, Carbon 45 (2007) 1066-1071.

Jagiello J, Kenvin J, Ania CO, Parra JB, Celzard A, Fierro V, 2020. Exploiting the adsorption of simple gases O₂ and H₂ with minimal quadrupole moments for the dual gas characterization of nanoporous carbons using 2D-NLDFT models, Carbon 160, 164-175. 10.1016/j.carbon.2020.01.013

Jagiello, J., Olivier, J.P., 2013a. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, Carbon. 55, 70-80.

Jagiello, J., Olivier, J.P., 2013b. Carbon slit pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, Adsorption. 19, 777-783.

Jagiello, J.; Thommes, M., 2004. Comparison of the DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption ap-

plied to carbons with various pore size distributions. *Carbon* 42, 1227-1232.

Ladavos A.K., Katsoulidis AP, Iosifidis A, Triantafyllidis KS, Pinna-vaia J, Pomonis PJ, 2012. The BET equation, the inflection points of N₂ adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids, *Microporous and Mesoporous Materials*, 151, 126-133

Landers J, G. Y. Gor, A. V Neimark, 2013. Density functional theory methods for characterization of porous materials *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 437, 3- 32.

López-Salas N, Gutiérrez MC, Ania CO, Fierro JLG, Ferrer ML, del Monte F, 2014. Efficient nitrogen-doping and structural control of hierarchical carbons using deep eutectic solvents formed with unconventional precursors, *J. Mater. Chem A* 2 (2014) 17387-17399.

Lowell S. Lowell, Shields MA, Thomas M A, Thommes M, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area. Porosity and Density*, Springer, 2004.

Micromeritics Application Note 104. Determining Free-Space Values for ASAP Series Micropore Analyses. <https://www.micromeritics.com/resources/library/#1605884810515-37a53d63-2722>. Last time accessed August 2022

Neimark A.V., Y. Lin, P.I. Ravikovitch, M. Thommes, 2009. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons, *Carbon* 47 (2009) 1617–1628.

Olivier J.P 1998. Improving the models used for calculating the size

distribution of micropore volume of activated carbons from adsorption data, *Carbon* 36 (1998) 1469–1472.

Olivier J.P. 1995, Modeling physical adsorption on porous and nonporous solids using density functional theory, *J. Porous Mater.* 2 (1995) 217.

Osterrieth, Rampersad, Madden, Rampal, Skoric, Connolly; Allendorf, Stavilac, Sniderc; Ameloot, Marreiros; Ania; Azevedo, Vilarrasa-Garcia, Santos; Bug, Zang; Bunzen; Champness, Griffin; Chen, Lin; Coasne; Cohen, Moreton; Colon; Chen, Clowes; Coudert; Cui, Hou; D'Alessandro, Doheny; Dincă, Sun; Doonan, Huxley; Evans; Falcaro, Ricco; Farha, Idrees, Islamoglu; Feng, Yang; Forgan, Bara; Furukawa, Sanchez; Gascon, Telalovic; Ghosh, Mukherjee; Hill, Sadiq; Horcajada, Salcedo-Abraira; Kaneko, Kukobat; Kenvin; Keskin; Kitagawa, Otake; Lively, DeWitt; Llewellyn; Lotschaj, Emmerling, Pützaj; Martí-Gastaldo, Padial; García-Martínez, Linares; Maspochan, Suárez del Pino; Moghadam, Oktavian; Morris, Wheatley; Navarro; Petit, Danaci; Rosseinsky, Katsoulidis; Schröder, Han, Yang; Serre, Mouchaham; Shollah, Thyagarajan; Siderius; Snurr, Goncalves, Ting, Rowlandson; Uemur, Iiyuk; van der Veen, Rega, Van Speybroeck, Rogge, Lamaire, Walton, Bingel; Wuttke, Andreo, Yaghi, Zhang; Yavuz, Nguyen; Zamora, Montoro; Zhou, Kirchon; Fairen-Jimenez, How reproducible are surface areas calculated from the BET equation?, *Advanced Materials* 34, 202201502.

Parra JB, J.C. de Sousa, Roop C. Bansal, J.J. Pis, J.A. Pajares. 1995.

- Characterization of activated carbons by the BET equation-an alternative approach. *Adsorption Science & Technology* 12, 51-66.
- Patiño J, Gutiérrez MC, Carriazo C, Ania CO, Fierro JLG, Ferrer ML, del Monte F, 2014. DES Assisted Synthesis of Hierarchical Nitrogen-Doped Carbon Molecular Sieves for Selective CO₂ versus N₂ Adsorption, *J. Mater. Chem A* 2, 8719-8729
- Rasines G, Macias C, Haro M, Jagiello J, Ania CO. 2015. Effects of CO₂ activation of carbon aerogels leading to ultrahigh micro-meso porosity, *Microp. Mesop. Mater.* 209, 18-22.
- Ravikovitch, P. I.; Vishnyakov, A.; Russo, R.; Neimark, A. V., 2000. Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from N₂, Ar and CO₂ Adsorption Isotherms. *Langmuir* 16 2311-2320.
- Rios, R. V. R. A.; Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F., 2007. Kinetic Restrictions in the Characterization of Narrow Microporosity in Carbon Materials. *J. Phys. Chem. C* 111, 3803-3805.
- Rodríguez-Reinoso, F.; Garrido, J.; Martín-Martínez, J. M.; Molina-Sabio, M.; Torregrosa, R., 1989. The combined use of different approaches in the characterization of microporous carbons. *Carbon* 27, 23-32.
- Rouquerol J, P. Llewellyn, F. Rouquerol. 2007. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?. *Stud. Surf. Sci. Catal* 160 49-56
- Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Sing, K. S. W., Llewellyn P, Maurin G.

2014. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodologies and Applications, 2nd Ed. Academic Press, Elsevier.

Scaife S, Kluson P, Quirke N. 2000. Characterization of Porous Materials by Gas Adsorption: Do Different Molecular Probes Give Different Pore Structures?. *Phys. Chem. B* 2000, 104, 2, 313–318

Seaton, N. A.; Walton, J. P. R. B.; Quirke, N., 1989. A new analysis method for the determination of the pore-size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. *Carbon* 27, 853-861.

Seredych M. Jagiello J, Bandosz TJ, 2014. Complexity of CO₂ adsorption on nanoporous sulfur-doped carbons – Is surface chemistry an important factor?, *Carbon* 74, 207-217

Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F.; Kouvelos, V.; Pilatos, G.; Kanellopoulos, N.K.; Krutyeva, Grinberg, F.; M.; Karger, J.; Spejelkavik, A.I.; Stöcker, M.; Ferreira, A.; Brouwer, S.; Kapteijn, F.; Weitkamp, J.; Sklari, S.D.; Zaspalis, V.T.; Jones D.J.; de Menorval, L.C.; Lindheimer, M.; Caffarelli, P.; Borsella, E.; Tomlinson, A.A.G.; Linders, M.J.G.; Tempelman, J.L.; Bal, E.A., 2009. Characterization Measurements of Common Reference Nanoporous Materials by Gas Adsorption (Round Robin Tests). 8th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS VIII) 9-16.

Sing KSW, Adsorption methods for the characterization of porous

- materials, 1998. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76–77, 3–11.
- Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., 1985. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure Appl. Chem.* 57, 603–619.
- Stoeckli, H.F., 1995. In: Patrick, J.W. (Ed), *Porosity in Carbons*. E.Arnold. London, Chapter. 3, 66–97.
- Tarazona, P, Evans R. 1984. A simple density functional theory for inhomogeneous liquids, *Molecular Physics*, 52, 847–857.
- Tarazona, P. 1985. Free-energy density functional for hard spheres, *Physical Review*, 31, 2672.
- Tarazona, P.; Marconi, U.M.B.; Evans R. 1987. Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids, *Molecular Physics*, 60, 573–595.
- Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW, 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. IUPAC Technical Report. *Pure Appl. Chem.* 87(9-10): 1051–1069.
- Thommes M., Cychosz K. A 2014. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges, *Adsorption* 20, 233–250.
- Walton KS, Snurr RQ, 2007. Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal–Organic Frameworks 2007. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 27, 8552–8556