

## KOH 활성화에 의한 PAN계 활성화탄소섬유의 제조

김기원 · 정승훈 · 임연수 · 정윤중  
명지대학교 세라믹 · 화학 공학부  
(1998년 12월 22일 접수)

### The Preparation of PAN-based Activated Carbon Fiber by KOH

Ki Won Kim, Seung Hun Jung, Yun Soo Lim and Yun Joong Chung

Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University, Kyunggi-Do 449-728, Korea  
(Received December 22, 1998)

#### 초 록

안정화 PAN계 탄소섬유를 원료로 하여 KOH를 이용한 화학적 활성화에 의해 여러 등급의 활성화탄소섬유를 제조하고, 제조조건에 따른 비표면적, 요오드 흡착량, 미세구조, 세공구조 등을 측정하여 특성변화를 고찰하였다. KOH/안정화 섬유의 비를 1로 하고 800°C에서 활성화한 결과 비표면적은 2545 m<sup>2</sup>/g이고 요오드 흡착량은 2049 mg/g을 나타내었다. 제조된 활성화탄소섬유의 질소 흡착등온선들은 Brunauer-Deming-Deming-Teller의 분류 type I으로서 주로 미세공들로 이루어져 있음을 알 수가 있었다

#### ABSTRACT

Activated carbon fibers were prepared from stabilized PAN fibers by chemical activation using potassium hydroxide. The variations in specific surface area, amount of iodine adsorption, micro-structure and pore size distribution in the activated carbon fibers after the activation process were discussed. In the chemical activation using potassium hydroxide, specific surface area of about 2545 m<sup>2</sup>/g and amount of iodine adsorption of 2049 mg/g were obtained at the condition of KOH/fiber ratio of 1 and 800°C. Nitrogen adsorption isotherms for PAN based activated carbon fibers showed the type I in the Brunauer-Deming-Deming-Teller classification, indicating the micro-pores consisting the activated fibers.

**Key words :** PAN-based activated carbon fiber, Chemical activation, KOH, Specific surface area, Iodine adsorption, Pore size distribution

#### 1. 서 론

최근에 환경 기능성 소재를 이용한 청정기술분야에 대한 관심이 증대되고 있으며, 각종 대기오염물질의 정화기능과 폐수처리와 같은 수질오염물질의 정수작용을 하는 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재까지 유기물의 흡착제거에 대해서는 입상활성탄소(Granular Activated Carbon)가 많이 이용되어 왔으며, 최근에는 흡착성능과 가공성이 뛰어난 흡착제로 섬유상 활성화탄(Activated Carbon Fiber, ACF)이 주목되고 있다.<sup>1,2)</sup>

활성탄소섬유는 페놀수지계 탄소섬유, PAN(polyacrylonitrile)계 섬유, 셀룰로우스계 섬유, 핏치계 탄소섬유 등 섬유를 탄화하고 활성화하여 만드는데 입상이나 분말 활성탄에 비하여 비표면적이 크고 여러 가지 독특한 특성을 가지고 있다. 매우 가는(15μm 이하) 섬유상에 발달된 미세공들은 기상 및 액상 흡착에 있어서 대단히 신속한 세공내 흡착(intraparticle adsorption)을 보일 뿐만 아니라

기본 형태가 섬유이므로 직포나 부직포 등의 형태로 가공하여 사용할 수 있고 취급이 용이하다. 그리고 낮은 온도에서 탈착이 용이하며 재생성이 뛰어나다. 현재는 활성화탄 등 다른 흡착제에 비하여 고가인 단점이 있으나 이들에 비하여 비표면적이 월등히 크고 흡착속도가 우수하며 여러 차례 재생이 가능하므로 고가인 단점을 극복하고 있다. ACF는 활성화가 용이한 페놀수지계 섬유나 셀룰로우스계 섬유가 최초 많이 연구되었고, 상용화되었으나, 최근에는 고강도를 갖는 PAN계 탄소섬유에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 그러나 PAN계 탄소섬유는 고유한 내부구조 때문에 활성화가 쉽지 않은 단점을 보인다. PAN계 활성화탄소섬유의 독특한 특성은 높은 질소함량(2~6%)을 갖는다는 것이며, 특히 활성화율이 낮을수록 질소함량은 더욱 커서 이를 이용한 배기가스의 탈황촉매로서 주목을 받고 있어 이에 대한 연구 결과도 발표되고 있다.<sup>3,4)</sup>

활성탄소섬유의 제조법에는 물리적인 방법과 화학적인 방법이 있는데 물리적인 활성화법으로 높은 비표면적을

가지는 활성탄소섬유를 제조하기 위해서는 850°C 이상의 온도가 요구되며 이 온도에서 활성화하는 경우 섬유에 함유된 질소성분이 열분해에 의해서 다량 배출되어 탈황 촉매로서 기대하기 어렵다. 따라서 가능한 저온에서 활성화시킬 방법이 필요하다. 이에 비하여, 화학적인 활성화 방법은 물리적인 활성화법에 비해 원료의 탄화가 필요 없기 때문에 제조공정이 단순하고 활성화 온도가 낮으므로 높은 수율과 비표면적 그리고 낮은 열처리 온도에서 활성화되므로 잔존하는 질소의 함량도 물리적인 활성화법에 비해 높아질 것으로 기대된다. 화학적 활성화에 사용되는 활성화제는 dehydrating 제제여야 하며 tar의 형성을 막아야 한다. 이런 활성화제로는  $ZnCl_2$ 와  $H_3PO_4$ 와 같은 것이 있다. 화학적 활성화에는  $ZnCl_2$ 가 가장 많이 사용되었으나 최근엔 사용빈도가 감소하고 있는데 그 이유는 Zn에 의한 오염문제를 발생하기 때문이다. 화학적 활성화에서는 pore size distribution이 활성화제의 침적 정도에 따라 변한다. 침적 정도가 커지면 pore 크기가 점점 커지는 경향을 보인다. 또한 KOH등을 이용하여 석유코크스나 coal등을 활성화시켜 높은 비표면적을 갖는 활성탄의 제조에 관한 연구 예<sup>9)</sup>가 있지만 탄소섬유의 화학적 활성화법에 관한 연구 예는 드문 상태이고 최근  $FeCl_2$  등을 이용한 활성탄소섬유의 제조에 관한 특허가 국내에 출원된 바 있다.<sup>6,8)</sup>

본 연구에서는 KOH를 이용한 화학적 활성화에 의해 물리적인 방법보다 비교적 저온에서 높은 비표면적의 활성탄소섬유를 제조하고 제조조건에 따른 그 특성변화를 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 활성탄소섬유의 제조

안정화 PAN계 섬유를 KOH 수용액에 24시간동안 침적시킨 후 100°C에서 건조하였다. 이를 불활성 분위기에서 15분 동안 활성화하였으며, 여러 등급의 활성탄소섬유를 얻기 위하여 KOH/안정화 PAN섬유의 무게비를 각각 1, 2 및 3으로 하였다. 활성화 온도는 500~900°C로 하였으며, 활성화된 시료는 증류수와 묽은 염산을 이용하여 충분히 세척하여 잔존하는 KOH를 제거하였다.

### 2.2. 물성측정

제조된 활성탄소섬유의 비표면적과 세공구조 및 등온흡착곡선은 Surface area and pore size analyzer(Autosorb-I, Quantachrome Corporation, U.S.A.)를 이용하여 77K에서  $N_2$ 를 흡착시킨 후 구하였으며. 비표면적은 다중점 Brunauer-Emmett-Teller(BET)법<sup>10)</sup>에 의하여 측정하였으며, 미세공분포(micro-pore size distribution)는 Dubinin-

Astakhov (DA)식<sup>11)</sup>을 이용하여 얻었으며, 중간세공(meso-pore) 및 거대세공(macro-pore)부피의 누적치를 질소등온탈착시험결과 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)<sup>12)</sup>법에 의해 구하였다. 미세구조는 주사전자 현미경(SX-30E, ISABT, Japan)을 사용하여 관찰하였으며, 요오드 흡착력은 한국공업규격 KS-1802에 의거하여 측정을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. KOH 농도에 따른 비표면적의 변화

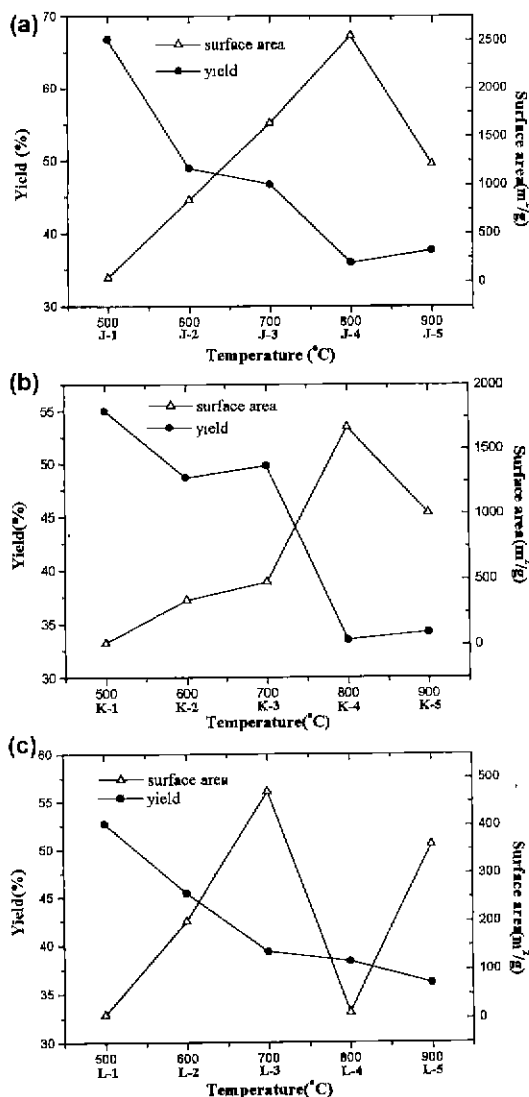


Fig. 1. Change of the specific surface area of KOH activated ACFs at the different activation temperature. (A) KOH/Fiber=1, (B) KOH/Fiber=2 and (C) KOH/Fiber=3.

Fig. 1에 KOH/안정화 PAN섬유의 무게비를 각각 1, 2 및 3으로 하였을 때 활성화 온도의 변화에 따라 제조된 활성탄소섬유의 수율과 비표면적의 변화를 나타내었다.

KOH/안정화 PAN계 섬유의 비가 1인 (A)의 경우를 보면 활성화온도가 증가할수록 그 비표면적은 점차 증가하여 활성화온도가 800°C일 때 비표면적이 2545 m<sup>2</sup>/g으로 최대값을 나타내었고 900°C일 때는 오히려 그 비표면적이 감소하여 1211 m<sup>2</sup>/g의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 Martin-Gullon 등이<sup>10)</sup> 발표한 연구결과와 유사한 비표면적을 나타낸 것이며 동일한 안정화 PAN섬유를 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>를 이용하여 물리적인 활성화를 하였을 경우보다 약 두 배 이상의 비표면적값을 나타낸 것이다.<sup>11)</sup> 화학적인 활성화의 경우 물리적인 활성화보다 높은 활성탄소섬유 수율에서 높은 비표면적을 나타내는데<sup>10)</sup> 이러한 이유는 물리적인 활성화의 경우 탄소를 소비하는 만큼 그 비표면적이 증가하는데 비해 화학적 활성화 즉 KOH 활성화는 탄소를 소비하지 않고도 K원자의 열에너지에 의한 움직임 때문에 비표면적이 증가하기 때문이다.

Otawa등이<sup>12)</sup> 제시한 KOH 활성화 기구를 보면, 탄소표면과 내부에 침투된 KOH가 K<sub>2</sub>O로 변하고 일정한 온도이상에서는 K<sub>2</sub>O는 금속 K원자로 환원되어 산소는 O<sub>2</sub> 또는 CO<sub>2</sub>로 방출되며 K원자는 탄소내부로 온도상승과 함께 깊이 침투하게 되어 고온에서 금속칼륨 증기(비점 762°C)로 되어 탄소층간의 간격을 넓혀줌으로서 (intercalate) 미세기공이 형성되어 탄소의 비표면적이 증

가되는 것으로 되어 있다. 특히 본 연구에 있어서 출발 물질이 안정화 PAN섬유이므로 표면이 탄화처리된 탄소섬유에 비하여 결정화가 덜 형성되어 KOH가 쉽게 탄소표면 및 내부로 침투하였다고 판단된다.

KOH/안정화 PAN계 섬유의 비가 2인 (B)의 경우 1인 (A)와 비슷한 경향을 나타내며 활성화온도가 800°C에서 그 비표면적이 1669 m<sup>2</sup>/g으로 최대값을 나타내었다. 또한 이 때의 수율의 변화를 보게 되면 600°C와 800°C에서 큰 변화를 나타내는데 이는 KOH와 안정화 PAN섬유의 비가 1인 경우에서와 동일한 결과로 사료된다. 그러나 900°C에서 비표면적이 오히려 감소되는 결과를 나타내었는데 이는 탄소섬유에 침입한 K원자의 움직임이 높은 온도로 인해 더욱 활발해져서 세공벽이 오히려 파괴되었기 때문<sup>10)</sup>이라고 판단된다.

KOH/안정화 PAN계 섬유의 비가 3인 (C)의 경우는 다른 경향을 나타내었는데, 700°C에서 471 m<sup>2</sup>/g으로 그 최대값을 나타내었고 800°C에서는 12 m<sup>2</sup>/g으로 비표면적이 감소하였고 900°C에서는 360 m<sup>2</sup>/g으로 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이렇게 KOH/안정화 PAN섬유의 비가 3일 때 제조된 활성탄소섬유가 1과 2인 경우보다 낮은 비표면적을 나타내는 이유는 지나친 KOH의 농도로 인해 micro-pore나 meso-pore들이 형성되기보다는 대부분의 세공벽들이 파괴되었을 것으로 판단된다.

### 3.2. 미세구조 관찰

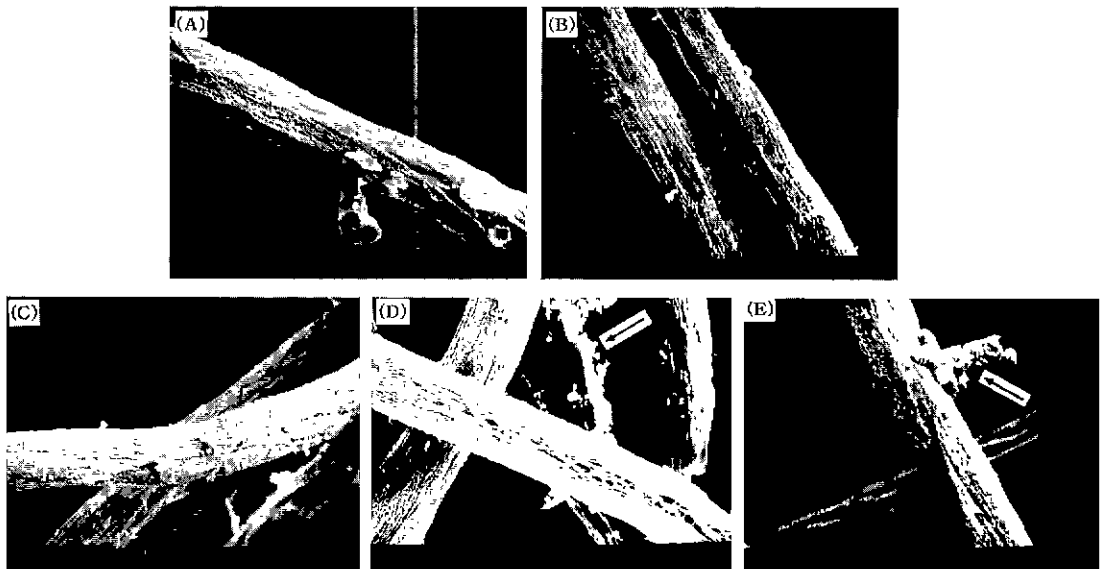


Fig 2. SEM micrographs showing KOH activated ACFs fabricated at the ratio of KOH/Fiber = 1 and the different heat treatment condition. (A) Heat-treated at 500°C, (B) Heat-treated at 600°C. (C) Heat-treated at 700°C, (D) Heat-treated at 800°C and (E) Heat-treated at 900°C.

Fig. 2에 KOH/안정화 PAN계 섬유에 비가 1인 경우에서 활성화 온도의 변화에 따라 제조된 활성탄소섬유의 SEM사진을 나타내었다.

SEM 사진의 결과를 보게 되면 기공의 분포가 열처리 온도가 증가할수록 섬유의 전체적인 부분으로 넓어지게 되는 것을 볼 수 있다. 특히 800°C 활성화의 경우 기공이 섬유 전체에 분포되어 있어서 그 비표면적이 2545 m<sup>2</sup>/g을 나타내었다. 그림 (E)의 화살표로 표시된 부분은 잔존하고 있는 KOH로, 화학적 활성화의 경우 정제과정이 가장 큰 문제가 될 수 있음을 알 수 있었다. Fig. 3에 KOH/안정화 PAN계 섬유에 비가 1인 경우로서 비표면적이 2545 m<sup>2</sup>/g인 800°C에서 열처리된 활성탄소섬유의 확대된 SEM 사진을 나타내었다. SEM 사진에서 보이는 것처럼 섬유의 전체적인 부분에 걸쳐 무수히 많은 pore들이 존재함을 알 수 있었다.

### 3.3. 요오드 흡착력

Fig. 4에 KOH의 농도와 활성화 온도에 따른 비표면

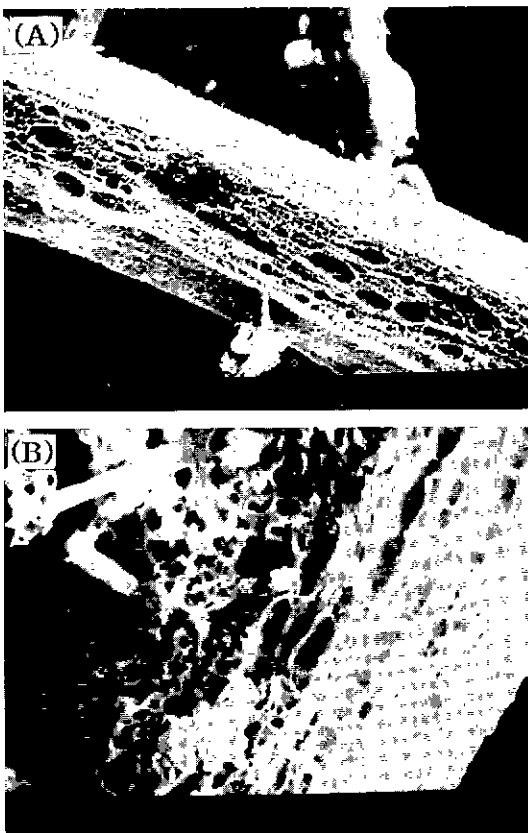


Fig. 3. SEM micrographs of KOH activated ACF at 800°C at constant ratio of KOH/fiber of 1 (A)  $\times$  3.0K and (B)  $\times$  7.0K.

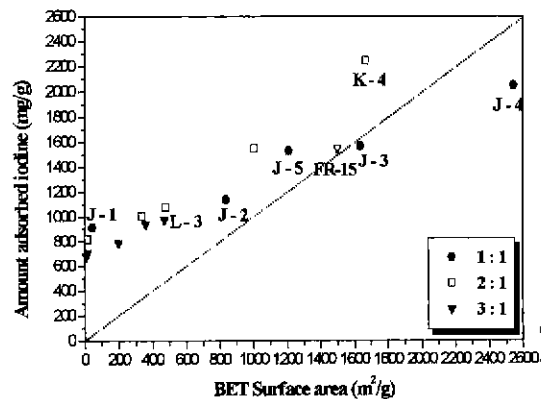


Fig. 4. Amount of the adsorbed iodine in ACFs.

적 증가에 대한 요오드 흡착량을 나타내었다.

그림에 나타난 것처럼 대부분의 경우에서 비표면적의 증가와 함께 요오드 흡착량도 비례하여 증가함을 알 수 있었다. 또한 그림에 폐쇄수지계 탄소섬유를 활성화한 일본 Kuraray Chemical사의 대표적인 액상흡착용 활성탄소 섬유인 Kuractive FR-15의 비표면적값과 요오드 흡착량을 함께 도시하여 본 연구의 결과와 비교하였다.

각각의 KOH 농도에 따라 500°C에서 제조된 활성탄소 섬유인 J-1, K-1 및 L-1의 경우 그 비표면적이 상당히 낮은 비표면적값을 나타내었음에도 불구하고 요오드 흡착량은 상당히 높은 값을 나타내었고 KOH/안정화 PAN계 섬유의 비를 1 과 2로 하고 700~900°C에서 활성화(J-3~5, K-3~5)하였을 경우 높은 비표면적에 따라 요오드 흡착량도 상당히 높은 값을 나타내었으며, 이는 요오드 분자(이온반경 : 2.16 Å)가 매우 작아서 평균 10~20 Å의 내부 미세공에 충분히 침투하여 흡착되었기 때문이다.

KOH로 활성화할 경우 중세공(meso-pore)들도 많이 발달하는데 이들은 요오드 등의 액상흡착에 적절한 세공들로 이들이 흡착용량의 증가에 효과적으로 기여하고 있다. 통상적으로 가스흡착용의 경우 세공의 지름이 작은 곳으로 집중해있고 탈색용의 경우 통상 액상으로 이용되는 것과 관련해 큰 세공의 지름이 넓게 분포하고 있는 것이 특징이다. 활성탄소섬유의 미세공들은 모두 섬유의 표면에 노출되어 있기 때문에 흡착질의 확산저항을 무시할 수 있으며 다만 미세공체적채움(micro-pore volume filling)에<sup>9)</sup> 의하여 신속하게 흡착되기 때문에 활성화 조건을 잘 조절하면 미세공의 크기분포와 중세공부피가 다른 여러 등급의 흡착능력을 갖거나 혹은 혼합물의 선택적 분리 기능을 가진 활성탄소섬유를 제조할 수 있으리라 생각되며, 실제로 최근 선택적 분리 흡착에 대한 많은 연구논문이 발표된 바 있으며 이러한 원인을 세공구조(pore structure)로 해석하고 있다.

3.4. 등온 흡착 곡선과 세공 구조

본 연구에서 제조된 시료들의 대표적인 몇 가지의 등온흡착곡선을 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 화학적 활성화법에 의해 제조된 활성탄소섬유의 흡착등온선은 Brunauer-Deming-Deming-Teller (B.D.D.T)의 분류에 따르면 모두가 type I으로서 나타나고 있다. Type I의 흡착등온선은 미세공들을 많이 가지고 있고 상대적으로 아주 적은 외부 비표면적을 소유하고 있음을 나타내는 것으로 이는 흡착에 사용되는 대부분의 세공부피가 미세공에 의한 것이기 때문이다. 그러나, K-4와 J-4의 경우 흡착등온선의 형태가 type I과 type II의 중간형태를 나타내는 것으로 보아 미세공들 뿐만 아니라 중세공들도 많이 형성되어있음을 알 수가 있다. FR-15와 K-4의 경우 흡·탈착 등온선을 나타내었는데, K-4시편의 경우 흡·탈착 등온선이 hysteresis loop 형상을 나타내고 있는데 이는 non-microporous 표면을 나타내는 것으로 탈착시 중세공(mesopore)에 의한 모세

관 응축현상<sup>9)</sup>에 기인하는 것이며, de Boer<sup>13)</sup> hysteresis loop를 5가지 형상으로 분류하여 hysteresis 형상과 세공의 형상에 관하여 연구하였는데, 이에 따르면 B-type으로서 세공의 형상이 평판사이의 slit 세공임을 나타내고 있다. FR-15의 경우 흡·탈착 등온선이 거의 일치하고 있다. 이러한 흡·탈착 등온선은 전형적인 narrow micropore size의 분포를 나타내며 분자체(molecular sieve)등에 응용될 수 있음을 나타내고 있다.

Fig. 6에 Dubinin-Astakhov(DA)식<sup>9)</sup>에 의한 미세공 분포를 나타내었고, Figs. 7과 8에 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)식<sup>9)</sup>으로부터 세공부피의 누적적 및 세공 분포를 나타내었다.

Fig. 6의 DA식에 의한 미세공 분포를 보면, KOH/PAN계 탄소섬유의 비를 1로 하여 제조된 J-4가 약 17Å에서 가장 높은 세공용적을 나타내었으며 다음으로 J-3가 높은 세공용적을 나타내었다. 그러나 J-5의 경우 J-4와

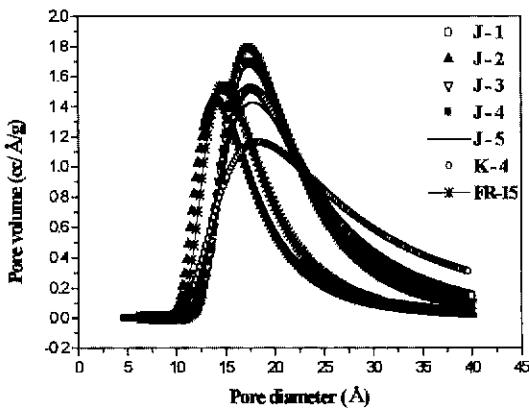


Fig. 5. Nitrogen adsorption isotherm of ACFs at 77K.

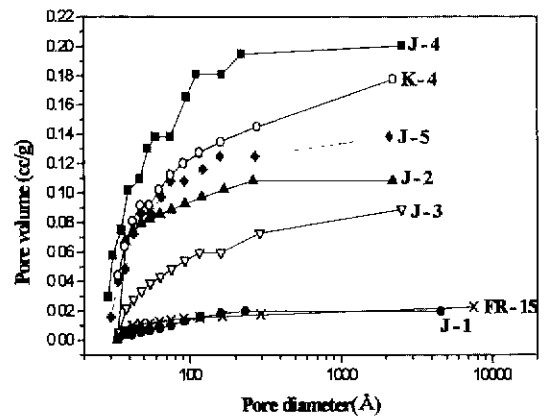


Fig. 7. Accumulate pore volume of ACFs determined by BJH method.

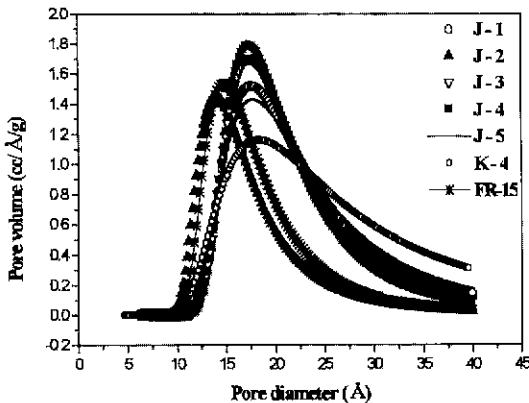


Fig. 6. Pore size distribution of ACFs determined by DA method.

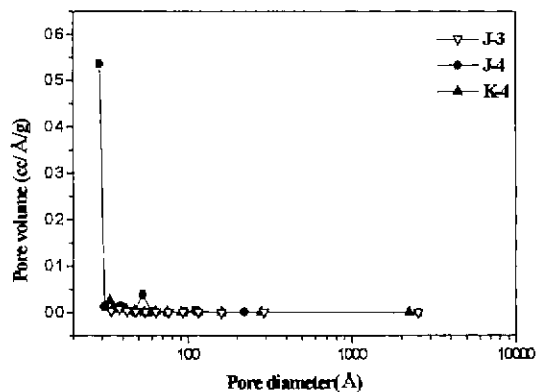


Fig. 8. Pore size distribution of ACFs determined by BJH method.

J-3보다 넓은 미세공 분포를 나타내며 KOH의 농도비가 커짐에 따라 미세공뿐만 아니라 중세공들도 많이 발달되어 있음을 나타내고 있다.

KOH/PAN계 탄소섬유의 비를 2로 하여 800°C에서 활성화한 K-4의 경우, 17Å부근에서 세공용적은 가장 낮은 값을 나타내지만, KOH/PAN계 탄소섬유의 비가 1에서 제조된 활성탄소섬유들에 비하여 가장 넓은 세공분포를 나타내었고, 이 때 요오드 흡착량이 2247 mg/g으로 가장 큰 값을 나타내었다. 즉, K-4의 경우 중세공들이 많이 발달하여 이들이 요오드 같은 액상흡착에 효과적으로 기여하고 있음을 알 수가 있었다. Fig. 7의 BJH식에 의한 세공부피의 누적치를 보아도 이들 두 시편의 세공부피의 누적치가 가장 큰 값을 나타내고 있음을 알 수가 있으며, Fig. 8의 BJH식에 의한 세공분포를 보면, J-4가 30Å부근에서 J-3나 K-4보다 월등히 높은 세공용적을 나타내었고, 다른 시편과는 달리 50Å부근에서도 높은 세공용적을 나타내는 것으로 보아 KOH/PAN계 탄소섬유의 비가 1이며 800°C로 활성화할 경우가 가장 우수한 활성탄소섬유가 제조됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

안정화 PAN계 탄소섬유를 출발원료로 하여 KOH를 이용한 화학적 활성화법으로 여러 등급의 활성탄소섬유를 제조하였고, 비표면적과 요오드 흡착력을 측정하고 미세구조의 관찰 및 세공구조의 분석을 통하여 그 특성을 고찰함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 탄소섬유에 대한 KOH의 농도를 무게비 1로 하고 800°C에서 활성화를 하였을 경우 35.9%의 수율에서 제조된 활성탄소섬유가 비표면적이 2545 m<sup>2</sup>/g이고 요오드 흡착량은 2049 mg/g을 가장 우수한 물성을 나타내었다. KOH의 농도를 증가시킬 경우 그 비표면적은 오히려 감소하는 결과를 나타내었다.

2. KOH를 이용한 화학적 활성화법으로 PAN계 탄소섬유를 활성화할 경우 물리적인 활성화보다 낮은 온도에서 높은 비표면적과 세공부피를 갖는 활성탄소섬유가 제조될 수 있음을 알 수가 있었다.

3. KOH로 활성화된 활성탄소섬유의 경우 흡착등온선들이 type I을 나타냈으나, 활성화온도가 높은 경우에는 type I과 type II의 중간형태를 나타내었다. 이는 KOH 활성화의 경우 미세공뿐만 아니라 상당한 중세공도 형성됨을 나타낸 것이다.

#### 감사의 글

본 논문은 한국과학재단 지정 경기도 후원의 명지대학교내 지역연구센터(RRC)의 후원으로 연구되었기에 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. M. Suzuki, "Activated Carbon Fiber: Fundamentals and Application." *Carbon*, **32**(4), 577-586 (1994).
2. 유승곤, "섬유상 활성탄소의 활용." *화학공업과 기술*, **12**(1), 6-16 (1994).
3. S. Kisamori, K. Kuroda, S. Kawano, I. Mochida, Y. Matsumura and M. Yoshikwa, "Oxidative Removal of SO<sub>2</sub> and Recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> over Polyacrylonitrile-based Active Carbon Fiber," *Energy and Fuel*, **8**(6), 1337-1340 (1994).
4. M. A. Daley, C. L. Mangun, J. A. Debarr, S. Riha, A. A. Lizzio, G. L. Donnals and J. Economy, "Adsorption of SO<sub>2</sub> onto Oxidized and Heat-Treated Activated Carbon Fibers." *Carbon*, **35**(3), 411-417 (1997).
5. V. Verheyen, R. Rathbone, M. Jagtoyen and F. Jagtoyen, "Activated Extrudates by Oxidation and KOH Activation of Bituminous Coal," *Carbon*, **33**(6), 763-772 (1995).
6. 김제영, 홍익표, 공개 특허 No 96-23331 (1996).
7. 홍익표, 이종규, 이병희, 김제영, 공개 특허 No 97-27393 (1997).
8. 홍익표, 이종규, 이병희, 김제영, 공개 특허 No 97-27394 (1997).
9. S. Lowell, J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, 3rd ed., Chapman & hall, London, 1991.
10. I. Martin-Gullon, M. Jagtoyen, G. Kimber and F. Derbyshire, "Activated Carbon Fibers from PAN I. Steam and KOH Activation," *Extended Abstracts Carbon 97*, 120-121 (1997).
11. 김기원, 정승훈, 임연수, "PAN계 활성탄소섬유의 요오드 흡착력," *한국군사과학기술학회 1998년도 추계학술대회는문집*, II, 677-682 (1998).
12. T. Otawa, M. Yamada, R. Tanibata and M. Kawagami, "Gas Separation Technology"; ed. by E. F. Vansant and R. Dewolfs, Elsevier, New York, 1990.
13. J. H. de Boer, "The Structure and Properties of Porous Materials"; ed. by D. H. Everett and F. S. Stone, Butterworth, Scientific Publications, London 1958.