

## 국부분자배향의 탄소 미세기공 구조에 대한 질소의 흡착 특성

서양곤\*

경상대학교 화학공학과/그린에너지융합연구소  
52828 경남 진주시 진주대로 501

(2022년 8월 9일 접수; 2022년 8월 26일 수정본 접수; 2022년 8월 29일 채택)

## Adsorption Characteristics of Nitrogen in Carbonaceous Micropore Structures with Local Molecular Orientation

Yang Gon Seo\*

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering/RIGET, Gyeongsang National University  
501 Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongnam 52828, Korea

(Received for review August 9, 2022; Revision received August 26, 2022; Accepted August 29, 2022)

### 요 약

Grand canonical Monte Carlo 전산모사 방법에 의하여 77.16 K에서 국부분자배향 모델을 가지는 나노 기공 탄소 흡착체에 대한 질소의 평형 흡착량을 계산하였다. 국부분자배향 모델은 일정한 공간을 가지는 규칙적인 격자에 동일한 크기를 배열하였다. 국부분자배향 영역의 연속적인 평면의 직교(out-of-plane)의 제거에 의해 미세기공을 도입하였고, 기본구조단위의 기울임을 통해 기울어진 기공을 도입하였다. 이런 기공 구조는 틸트형 기공 구조보다 나노기공을 가지는 탄소계 흡착체의 흡착 연구에 보다 현실적인 모델이 된다. 또한 이들 기공 구조에 대해 기공도, 표면적 그리고 제한된 비선형 최적화 기법을 활용하여 기공크기분포에 구하였다. 또한 참고 자료로써 틸트형 기공에서의 등온 평형흡착량도 계산하였다. 틸트형 기공에서는 질소분자의 5배 이상의 기공에서 hysteresis 루프가 관찰되었고, 모세관 응축과 응축의 역과정인 증발이 한 압력에서 한 번에 일어났다. 국부분자배향 기공모델에서는 질소분자의 크기의 6배 큰 기공에서 기저 슬립면, armchair 슬립면 그리고 상호연결된 채널에서 각각 세 가지 연속적인 응축이 관찰되었다. 탈착 과정의 hysteresis 루프에서는 단일 또는 두 압력에서 응축의 반대인 증발이 관찰되었다.

주제어 : 나노기공 탄소계 흡착체, 국부분자배향, 등온 평형흡착량, 모세관 응축

**Abstract :** The adsorption equilibria of nitrogen on a region of nanoporous carbonaceous adsorbent with local molecular orientation (LMO) were calculated by grand canonical Monte Carlo simulation at 77.16 K. Regions of LMO of identical size were arranged on a regular lattice with uniform spacing. Microporosity was predominately introduced to the model by removing successive out-of-plane domains from the regions of LMO and tilting pores were generated by tilting the basic structure units. This pore structure is a more realistic model than slit-shaped pores for studying adsorption in nanoporous carbon adsorbents. Their porosities, surface areas, and pore size distributions according to constrained nonlinear optimization were also reported. The adsorption in slit shaped pores was also reported for reference. In the slit shaped pores, a clear hysteresis loop was observed in pores of greater than 5 times the nitrogen molecule size, and in capillary condensation and reverse condensation, evaporation occurred immediately at one pressure. In the LMO pore model, three series of local condensations at the basal slip plane, armchair slip plane and interconnected channel were observed during adsorption at pore sizes greater than about 6 times the nitrogen molecular size. In the hysteresis loop, on the other hand, evaporation occurred at one or two pressures during desorption.

**Keywords :** Nanoporous carbon adsorbent, Local molecular orientation, Isotherm adsorption equilibrium, Capillary condensation

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ygseo@gnu.ac.kr; Tel: +82-55-772-1785; Fax: +8255-772-1789

doi: 10.7464/ksct.2022.28.3.249 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

전 세계적으로 상업화되어 사용되고 있는 흡착제는 활성탄(activated carbon), 제올라이트(zeolite), 실리카겔, 활성알루미나 등이 있다. 이들 중 실리카겔과 활성알루미나는 특별한 정제 목적으로 여러 가지 다른 형태가 가능하지만 주로 건조제로 사용되고 시장 규모도 다른 흡착제에 비해 상대적으로 크지 않다. 제올라이트는 흡착제, 건조제, 촉매, 세제 등에 사용되고 2021년 전 세계적인 시장 규모가 약 121억 달러(US \$)이며, 활성탄은 수처리, 식품 및 음료, 제약 및 의학, 공기 및 기체 정제용으로 사용되고 시장규모가 약 57억 달러이다[1,2]. 제올라이트는 독특한 표면화학과 구조로 인해 생기는 특별한 흡착 성질이 활용된다. 제올라이트 구조는 규칙적인 삼차원 결정구조로 이차적인 단위격자의 조립으로 구성된다. 제올라이트 구조에 알루미늄이나 실리코를 동형(isomorphous) 다른 원소로 대체하면 같은 형태를 유지하면서 수많은 분자체(molecular sieve)를 제조할 수 있다. 그러나 새로운 분자체 물질의 합성은 큰 기공이나 통로를 가지거나 산성점(acid site)과 다른 촉매점(catalyst site)을 가지는 흡착제 또는 촉매 개발에 관심이 집중되었다. 세계적으로 천연광물이나 실험실에서 200여 가지의 결정구조가 합성되었으며 구조 및 흡착 특성에 관하여 많은 실험적·이론적 연구가 수행되었다[3-8]. 한편 활성탄은 19세기부터 흡착제로서 생산과 활용이 시작되었다. 특히 활성탄은 탄소가 가지는 소수성(hydrophobic)의 특성으로 인해 공기 정제 등에서 필요한 엄격한 예비 탈수를 하지 않고 분리 및 정제 공정에 사용할 수 있는 유일한 상용 흡착제이며, 이것은 수용액 공정에서도 유용하다. 활성탄의 원료는 나무, 토탄, 석탄, 코크스, 야자껍질 등 다양하며, 이들 물질들을 전구체로 탄화시켜 제조한다. 전구체가 탄화되는 동안 다핵의 방향족 성분의 응축과 축쇄형의 파괴가 일어나며 잔류 탄소로 된다. 탄화과정 단독으로는 많은 기공을 만드는데 적합하지 않아서 CO<sub>2</sub>, 수증기, KOH 등을 이용한 활성화 공정을 통하여 원하는 크기의 기공과 표면적을 개선시킨다. 이때 생성되는 주로 큰 마이크로 기공과 메조 기공의 부피와 그로부터 발생하는 넓은 표면적이 활성탄의 흡착제로서 유용성을 증가시키며, 다양한 기공 모델이 생성된다[9-11].

활성탄의 구조에 관한 연구는 X-ray와 전자 회절(electron diffraction), FTIR, HRTEM등을 활용하여 수행되었다. 초기 연구에서 Franklin [12]은 활성탄의 구조는 기본단위가 몇 층(layer)을 포함하는 작은 흑연 결정(graphitic crystallites)으로 구성되어 있고 이들은 교차결합(cross-link)에 의해 연결된다고 보고하였다. 이 모델을 사용하여 Franklin은 비흑연화 탄소(non-graphitizing carbon)가 열에 의해 흑연으로 전환될 수 없음을 설명하였다. 일반적으로 활성탄은 약 1000 °C에서 열분해에 의해 제조되는데 이 경우 아주 불규칙한 탄소 구조가 얻어진다. 더 높은 온도(~3000 °C)에서 처리하면 이들 교차결합은 깨어지고 기본 단위는 더욱 흑연화(graphitizing)가 진행된다. 즉, 기본 단위들이 서로 평행해지고 일부는 결정 흑연으로 전환되지만 완전한 흑연은 형성되지 않는다[12]. 일반적으로 활

성탄에 관한 많은 실험결과 해석에 사용되는 구조는 계층적 구조(hierarchical structure)이다. Oberlin and coworkers [13,14]는 기본구조단위(basic structure unit, BSU)가 활성탄의 기본 구성 요소(building block)이며, BSU는 정렬된 작은 polyaromatic과 같은 분자들로 구성된다고 보고하였다. 두 번째 계층으로 BSU들이 조립되어 국부분자배향(local molecular orientation, LMO) 영역을 형성한다. 마지막으로 이들 LMO들이 모여서 삼차원의 복잡한 구조를 형성하면서 미세기공의 탄소를 구성하는데 이런 이유로 활성탄은 비결정형의 구조를 갖게 된다[13]. 일반적으로 활성탄은 LMO 영역 내에서 미세기공(micropore)이, LMO 영역들 사이에 메조기공(mesopore)이 형성된다.

활성탄 미세기공에서 흡착등온선에 관한 연구는 실험적인 방법과 전산모사를 통한 방법이 널리 사용되었다. 다공성 활성탄에서 흡착질의 평형 흡착량 계산에는 분자 수준의 전산모사의 하나인 GCMC (grand canonical Monte Carlo) 모사가 사용되었고, 미세기공은 반무한 평면을 갖는 틈새형(slot shape)의 기공으로 가정하였다[15-20]. 틈새형 기공은 탄소 원자의 무한층 평면(infinite-layer plane)이 기공의 벽을 구성하며 기공의 크기는 가장 바깥 평면을 구성하는 원자들의 중심들 간의 거리로 정의되었다. 기공 내에 존재하는 흡착질과 흡착제와의 인력은 Lennard-Jones 포텐셜(LJ potential)이 적용되며 틈새형 기공에 대한 적분식으로 표현한 Steele의 10-4-3 포텐셜에 의해 계산이 되었다. 따라서 틈새형 기공은 흡착제 표면이 매끈한 동질성(homogeneity)의 2차원 구조이므로 흡착제-흡착질의 계산은 비교적 단순하고 빠른 반면, 활성탄의 복잡한 기공의 특성은 반영하지 못하였다. 이에 따라 기공의 표면에 이질성(heterogeneity)을 고려하여 기공 내부 하나 내지 둘 평면의 일부 벌집(honeycomb)의 탄소들을 식각한 무작위 에칭 흑연(randomly etched graphite, REG) 모델이 제안되었다[21-23]. REG 모델은 탄소 기공 표면에 유로와 pit를 포함하므로 틈새형 보다는 현실적인 모델이지만 여전히 2차원 구조를 가지고 있으므로 활성탄 내부의 복잡하고 각 기공들은 연결하는 미세기공을 반영하지 못하는 실정이다. 3차원 구조의 활성탄 기공에 대한 연구는 아직 많은 연구가 이루어지지 않았고, 기공 구조가 복잡하여 흡착 특성을 해석하는데 일부 한계가 있었다[24, 25]. 본 연구에서는 Oberlin et al.[13]이 제안한 활성탄의 계층적 구조와 Biggs et al. [25]의 미세구조를 기반으로 비교적 간단한 3차원 구조인 규칙적인 LMO 모델 및 2LJ 질소 모델을 적용하여 몇 종류의 활성탄 기공 구조에 대한 질소의 등온 평형흡착량(isotherm equilibrium)을 계산하였다. 또한 틈새형 기공 구조에서는 구할 수 없는 활성탄의 물리적 특성인 밀도, 표면적, 기공도 등을 계산하였다. 이를 통해 보다 복잡한 구조의 활성탄에 대한 질소의 흡착 현상을 이해할 수 있는 기본적인 지식을 제공하고자 한다.

## 2. 기공 모델 및 계산 방법

### 2.1. 활성탄 기공 및 질소 모델

활성탄의 구조와 화학에 대한 많은 연구는 1900년대 이후

수행되었고, 현재 가장 널리 사용되는 구조는 Oberlin et al. [13]이 제안한 계층적 구조이다. 계층적 구조에서 기본구조단위(BSU)가 활성탄 구조의 기본 요소가 되며, 2차원의 단거리(short range)의 작은 벌집구조(polyaromatic) 분자들에 의해 나타낼 수 있으며, Figure 1에 활성탄에 대한 계층적 분자 구조를 나타내었다. Figure 1(a)의 BSU는 활성탄의 전구체(precursor)와 열처리 방법에 따라 5~15 Å의 크기( $l_a$ )와 3.5~3.6 Å의 out-of-plane ( $d_{002}$ ) 간격을 가진다. 본 연구에서 BSU는  $l_a$ 가 11.1 Å 및  $l_b$ 가 9.2 Å이고,  $d_{002}$ 가 3.5 Å의 3개의 층(layer)의 구성으로 설정하였다. Figure 1(b)는 미세기공을 가지지 않는 규

칙적인 격자의 LMO 영역을 나타내고, 전형적인 나노기공 탄소에 대해  $L_s$ 는 10~40 Å,  $L_c$ 는 10~30 Å이다. LMO의 각 면의 방향에 메조기공을 도입하면, 3차원의 틈새형 기공을 가지는 LMO의 기공 구조가 구성될 수 있다. 각 틈새형 기공은 연결이 되어 활성탄에서의 틈새형 기공 구조를 활용한 연구에서 무시된 기공과 기공의 연결성(connectivity)을 고려할 수 있는 기공 구조(NP 모델)가 생성된다. 또한 메조기공과 LMO의 크기를 각각 다르게 구성하면 다양한 기공과 크기를 가지는 LMO를 구성할 수 있다. Figure 1(c)는 BSU가 기울어진 기공(tilting pore)을 가지는 LMO를 나타냈었으며, 연속적인 out-of-plane 도메인의 공간 분포를 선택하고 Biggs et al. [25]의 알고리즘에 따라 미세기공(MP 모델)을 생성한 후 BSU의 기울기는  $\pm 15^\circ$  이내의 무작위 값을 선정하면 기울어진 기공(TP 모델)이 생성된다[13-14,25-28]. 이 과정에서 서로 매우 가까운 거리에 존재하는 탄소 중에 하나를 무작위로 제거하여 각각 탄소 간의 거리가 흑연에서의 탄소 간격에 가깝게 유지되도록 하였다. 활성탄 제조시 어떤 탄소는 상당한 분율로 탄소-탄소의 결합이 벌집 구조가 아닌 5 또는 7개의 탄소로 구성된 고리(7-membered ring)가 발견되었고, 이들은 풀러렌(fullerene)과 같은 구조가 형성될 수 있음이 보고되었다[29]. 본 연구에서는 MP 모델 생성시 극히 일부 7-membered ring이 있었으나 TP 모델에서는 5- 또는 7-membered ring이 관찰되었다.

활성탄에 대한 질소의 평형 흡착량 계산에 가장 널리 사용되는 분자 전산모사 방법은 Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) 방법을 적용하였고, TraPPE 모델을 기반으로 질소 분자는 12-6 Lennard-Jones (LJ) 포텐셜에 적용하기 위하여 2-LJ site 분자 모델을 적용하였다. 탄소와 질소 분자의 변수 값은 Seo [23]의 연구와 동일한 값을 사용하였다. GCMC 방법에 대한 절차와 기타 내용은 동일하나, 질소 분자와 질소 분자의 Coulomb 상호작용의 계산에 Ewald sum 방법[30-31] 대신 Monte Carlo (MC)와 molecular dynamics (MD)에 적용이 가능한 damped shifted force (DSF) 포텐셜을 적용하였다[32]. 분자들 간의 정전기의 효과를 계산할 때 적용하는 Ewald sum 방법은  $O(N^2)$ 의 알고리즘이며, convergence parameter ( $\alpha$ )를 잘 적용하면  $O(N^{3/2})$ 까지 줄일 수 있다. 이것은 낮은 온도에서의 흡착과 같이 흡착질 분자 수가 많은 경우 흡착질 분자간의 인력 계산에 상당한 시간을 소요하게 됨을 의미한다. 따라서 Ewald sum 방법과 비교하여 적은 오차를 나타내며 시간은 상대적으로 단축할 수 있는 방법들이 제시되었고, 이들 중 비교적 단순한 DSF는 계산 시간을  $O(N)$ 까지 단축할 수 있다[32-35].

2.2. 활성탄의 물리적 특성

앞에서 언급한 바와 같은 방법으로 활성탄의 기공을 형성할 경우 여러 가지 변수들, 즉 BSU와 LMO의 크기, 메조기공의 크기, 미세기공을 생성하는 동안 out-of-plane 공간 분포, 기울기의 각도 등에 의해 다양한 기공이 생성될 수 있다. 이들 변수들을 나열하는 방법은 기공의 특성을 특정하지 못하기 때문에 본 연구에서는 활성탄의 흡착제 활용에 있어 중요한 변수인

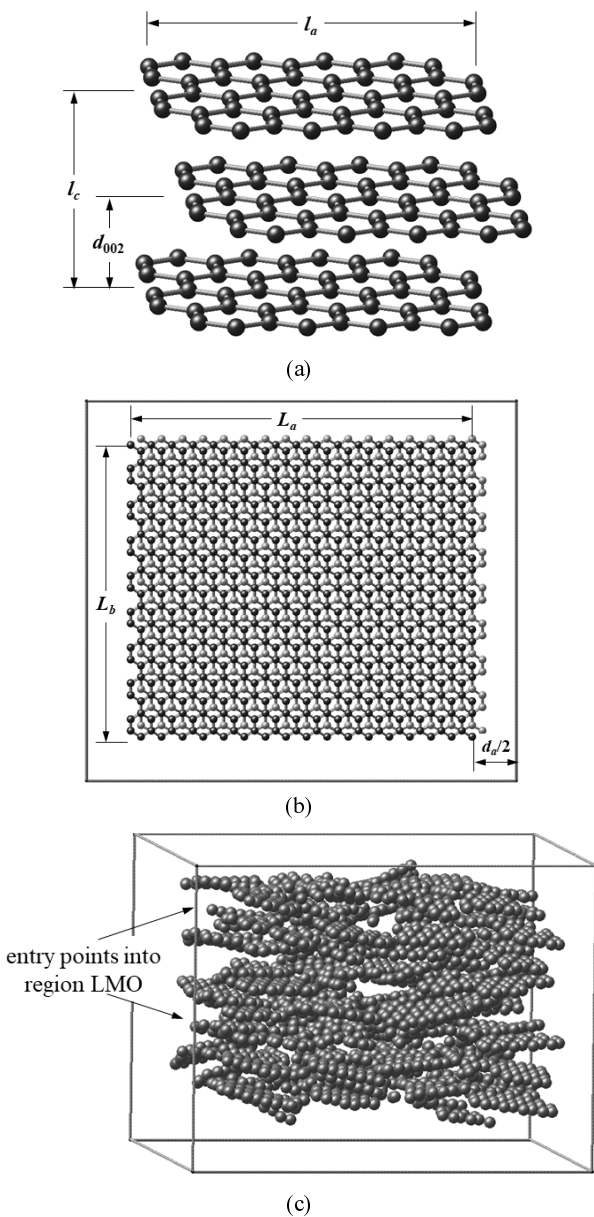
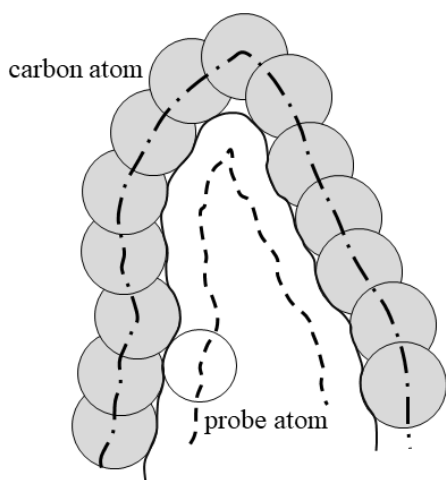


Figure 1. A hierarchical view of the structure of an activated carbon. The basic structure (a), a region of local molecular orientation of identical are arranged on a regular lattice without micropore (b) and tilt pores with micropores (c). The size of the carbon has been reduced to make it easier to see.

기공도(porosity), 표면적, 기공크기분포(pore size distribution, PSD) 등의 물리적 특성들로 나타내고자 하였다. Gubbins and coworkers [36-38]는 무정형(amorphous) 유리에 대한 기공도, PSD 등에 대한 계산에 MC 방법을 적용하였다. 본 연구에서 이들 연구를 기반으로 활성탄 기공 모델에 대한 기공도, 표면적, PSD 등의 계산하였다. Figure 2에 활성탄 기공에 대한 3가지 기공, 즉 inaccessible 기공(일점쇄선), reentrant 기공(실선) 그리고 accessible 기공(파선)의 정의를 타나내었다. Inaccessible 기공은 기공 벽을 구성하고 있는 탄소들의 중심들 연결한 부피이며, 실험적으로 중성자 회절(neutron diffraction)에 의해 평균 기공 크기를 구하면 중성자는 기공 벽에 존재하는 원자핵의 위치를 측정하기 때문에 이 기공의 크기에 해당한다. Reentrant 기공은 기공의 벽을 구성하는 탄소들의 표면에 탐침원자(probe atom)를 굴릴 경우 탐침원자 외부 표면(Connolly surface)이 형성하는 기공을 의미한다[39]. 한편 구르는 탐침원자의 중심 궤적은 accessible 기공을 형성한다. 활성탄 기공은 각각의 탄소들이 연결되어있기 때문에 탄소들의 중심선의 inaccessible 기공과 reentrant 기공 사이에는 흡착 분자가 존재할 수 없는 부피가 존재한다. 기존 연구에서 GCMC 방법을 이용한 틈새형 기공에 대한 등은 평형흡착량 계산에 적용된 기공의 부피는 inaccessible 기공의 크기(2차원)를 기반으로 하였고, 본 연구에서 reentrant 기공의 부피를 적용하였다. 일반적으로 reentrant 부피는 기계적 특성 계산과 효소(enzyme)의 활성점과 같은 생화학적 계산에 사용되고, accessible 부피는 열역학적 특성 계산에 사용된다[36]. inaccessible 부피와 reentrant 부피는 기공의 크기가 클 경우는 오차 적지만, 기공의 크기가 작은 경우 기공 부피의 정의에 따라 일부 오차를 나타낼 수 있다.

기공도(porosity)는 다공성 재료에서 고체가 차지하지 않는 분율로 정의되며, 기공도 계산에는 MC 적분 방법을 적용할 수

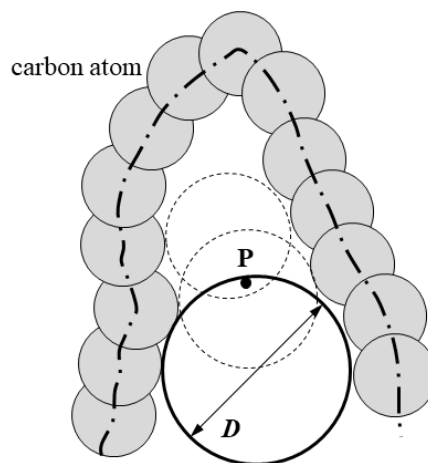


**Figure 2.** Two-dimensional representation of the different definitions for a pore. Inaccessible pore (dash-dotted line) is define pore consisting the center line of innermost carbon atoms. As a probe atom is moved across the pore surface of carbon atoms, its edge traces the reentrant pore or Connolly surface (solid line), while its center traces the accessible pore (dashed line)..

있다. 활성탄의 기공도는 전산모사 부피 내의 임의의 점을 선택한다. 만일 탐침원자(본 연구에서는 구형의 1-LJ 질소 분자)와 기공 내의 탄소가 겹치지 않으면, 즉 accessible 기공 내부에 있으면 accept하며 겹치면 reject한다.  $1 \times 10^5$ 번의 시도를 실시한 후 accept된 횟수에 시도한 횟수를 나누면 기공도가 계산된다. 이후 동일한 방법으로 다시 시도하여 전에 계산된 기공도와 비교하여 t-test를 실시한 후 확률이 0.05보다 클 경우 기공도 계산을 끝낸다. 진밀도(true density)는 부피 내의 탄소의 질량에 고체가 차지하는 부피를 나눔으로 구할 수 있고, 입자 밀도 (particle density 또는 bulk density)는 탄소의 질량에 전산모사 부피를 나누면 구할 수 있다.

일반적으로 다공성 고체의 표면적은 미리 정의된 흡착 모델, 즉 BET 또는 Langmuir 등온식에 질소의 평형 흡착량 데이터로부터 적당한 값을 구하므로 측정된다. 본 연구에서는 기하학적인 고려를 통하여 표면적을 결정하고자 하였고, 이를 위해 실험적으로 특정된 데이터와 일치시키기 위해서는 accessible 표면의 정의를 사용한다. 전산모사 부피 내의 임의의 탄소를 선택하고, 탄소의 중심에서 임의로 결정된 방향으로 탄소의 반경에 질소 분자의 반경을 더한 위치( $\sigma_{NC}$ )를 선정한다. 선정된 위치로부터 주위에 존재하는 탄소 중심과의 거리를 계산하여 모든 탄소와의 거리가  $\sigma_{NC}$ 보다 클 경우 accept하고 작으면 reject한다. 시도된 횟수에 대한 accept된 횟수가 비표면적이 되며 accessible 표면적을 곱하면 표면적을 구할 수 있다. 이 방법으로 구한 표면적은 흡착제와 흡착질의 인력에 의해 가장 낮은 인력을 보이는 위치와 차이가 있으므로[23] 어느 정도의 오차를 포함할 수 있다.

모델 활성탄 기공에서 PSD는 주어진 점에서 이웃한 기공벽을 구성하는 탄소와 겹침이 없이 주어진 점을 포함하는 가장 큰 구로 정의될 수 있다[38]. 이 과정을 Figure 3에 2차원으로



**Figure 3.** Schematic depiction of computing the pore size distribution in carbon structures. P represents the point at which the pore size is measured, and the dotted circles are the various spheres that can be constructed through point P without overlapping the wall atoms. The circle in bold represents the largest one can impose into structure while still enclosing point P, and diameter D of this circle is defined as the pore size.

대략적으로 나타내었다. 우선 기공 내의 임의의 점을 선정한다. 그리고 점을 포함하여 임의의 반경  $r$ 을 가지는 구  $n$ 개의 set를 선택한다. 이들로부터 직경이 가장 큰 구를 찾는 것은 비선형적인 문제이므로, 기존 문헌[38,40]과 비선형 프로그램 알고리즘 (SOLVOPT 프로그램)[41]을 참고하여 적절히 수정함으로써 PSD를 구하는 문제에 적용하였다[23]. 이 방법은 기하학적 문제를 해결하는데 있어 제한된 최적화 접근 방법(constrained optimization approach)에 의존하고 있고 선형과 비선형 프로그램에 성공적으로 사용되어 왔다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 모델 기공의 물리적 특성

틈새형 기공은 그 단순화함에 따른 단점이 있음에도 탄소 기반 활성탄의 등온 흡착량을 계산하는데 가장 널리 사용되어 왔다. 이는 활성탄은 복잡한 기공크기분포(PSD)가 존재하기 때문에 각각 크기의 틈새형 기공에서 흡착량을 계산하고 이들 값과 PSD 함수를 전체 기공크기에 대해 적분함으로써 활성탄에 대한 흡착량을 계산할 수 있다. 또한 압력의 함수로써 실험적으로 구한 등온 흡착량은 적분방정식 접근 방법의 역으로 수치 해석적인 방법을 사용하여 PSD를 구하는데 활용되었다. 이때 기공의 모양과 PSD 함수의 형태에 따라 많은 PSD가 존재할 수 있다[2,23]. 본 연구에서 구성한 기공모델과 계산된 기공도, 표면적 등 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다. 일부 기공모델(LMO1\_2)에서 밀도와 같은 물리적 특성이 시스템의 크기 한계와 규칙적인 BSU의 배열로 인해 상업용의 물리적 특성과 일치하지 않는 경우도 있다. 전형적인 상업용 활성탄의 진밀도는  $2.0 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ 이며, 겉보기 밀도는  $0.4 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ 이다[42]. 만일 시스템의 크기를 크게 하고 불규칙적인 BSU의 배열 등을 통해 활성탄의 물리적 특성치를 현실과 보다 일치할 수 있을 것으로 생각된다. Thomson and Gubbins [43]은 탄소 기공 흡착제의 물리적 특성을 일치시키기 위해 탄소의 구조를 생성하는 reverse Monte Carlo 기법을 적용하여 보고하였다. 이 연구에서 실험결과와 일치시키기 위해 탄소들의 배열을 탄소-탄소 방사형 분포함수(radial distribution function)의 정밀하게 조절하였다.

한편 메조기공의 크기(inaccessible 기공)가 21.0 Å인 모델 기공과 비교를 위해 틈새 기공에 대한 기공크기분포는 Figure

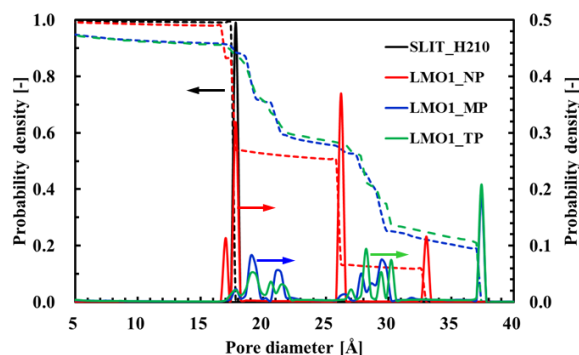


Figure 4. Calculated pore size and cumulative distribution of the slit pore and LMO models. Dashed lines represent cumulative distributions.

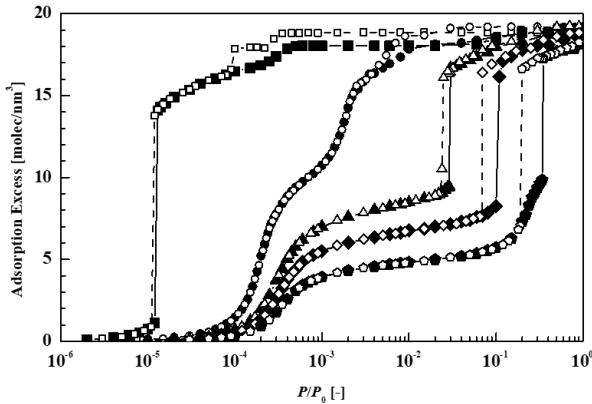
4에 나타내었다. 틈새형 기공은 reentrant 기공 크기가 17.8 Å인 일정한 기공만 존재한다. 미세기공이 없는 LMO 모델 기공은 3종류의 기공 크기가 관찰되었다. 틈새형 기공과 유사한 크기 17.8 Å을 가지는 기저면 슬립(basal slip, z-방향) 기공과 armchair 슬립(x와 y-방향) 기공이 약 47%를 차지하며, 기공과 기공의 연결 부위에서 26.2 Å이 약 40%, 33.0 Å이 13%를 차지하였다. 미세기공(MP)과 기울어진 기공(TP)의 경우 기공크기 분포는 유사하게 나타났다. NP 기공과는 달리 기공크기분포가 넓은 영역에서 나타났고, 메조기공과 미세기공의 연결 부위에서 보다 큰 기공인 37.4 Å의 기공이 약 20%를 차지하였다. 본 연구에서는 모델 연구로써 활성탄의 물리적 특성치에 대한 기본적인 정보만 제공하고 있고, 현실적인 활성탄의 물리적 특성치와 일치시키는 과정은 수행하지 않았다. 이 과정은 또 다른 연구 영역이며 매우 긴 시간을 요구하기 때문에 본 연구의 범위를 벗어난 것으로 생각된다.

#### 3.2. 틈새형 기공에서 질소의 흡착

일반적으로 기공 모델의 특징으로 인해 틈새형 기공(slit pore)은 흡착 특성 연구에서 단지 기공 크기의 정보만 제공하며, 다른 물리적 특성치인 밀도, 표면적, 기공도 등에 대한 정보가 제공되지 않기 때문에 실질 활성탄의 흡착 특성의 연구에 적용하기에는 한계가 있었다. 그럼에도 불구하고 틈새형 기공은 흡착 현상에 대한 기본적인 지식을 제공하기 때문에 여전히 흡착량과 PSD에 관한 연구를 수행하는데 있어 중요한 위치를

Table 1. LMO pore models used in this work and the predicted physical properties.

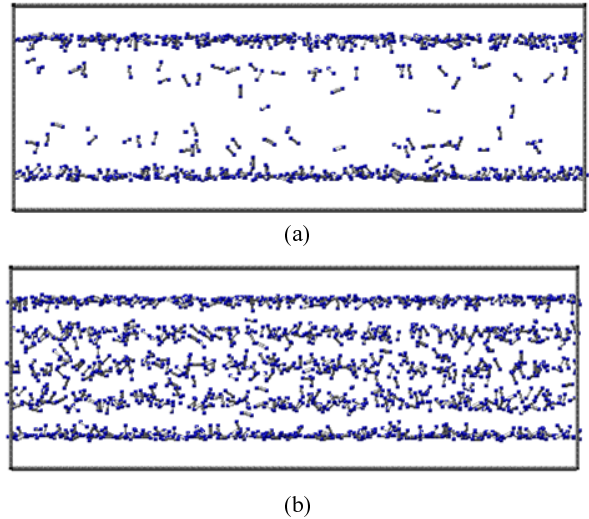
Model	LMO extents (Å)		$\epsilon$	$S_p$ (m <sup>2</sup> /g)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	
	$L_a \times L_b \times L_c$	$d_a$			bulk	true
LMO1_1	40.58 × 39.05 × 31.50	10.5	0.23	415	1.21	1.94
LMO1_2	40.58 × 39.05 × 31.50	17.0	0.49	415	0.80	1.94
LMO1_3	40.58 × 39.05 × 31.50	28.0	0.70	415	0.47	1.94
LMO1_NP	40.58 × 45.79 × 28.00	21.0	0.60	452	0.61	1.54
LMO1_MP	40.58 × 45.79 × 28.00	21.0	0.67	873	0.67	1.09
LMO1_TP	40.58 × 45.79 × 28.00	21.0	0.66	672	0.35	1.04



**Figure 5.** Calculated adsorption isotherms of nitrogen in slit pores. Filled symbols and solid lines represent adsorption process. Open symbols and dashed lines represent desorption process. Square: 10.5 Å; Circle: 14.0 Å, Up-triangle: 17.5 Å; Diamond: 21.0 Å; Pentagon: 28.0 Å as pore width.

차지하고 있다. Seo[23]는 틈새형 기공에 대한 흡착량 계산에서는 질소의 정상 비점(77.16 K)에서 특정 간격으로 압력을 선택한 후 등온 흡착량을 계산하여 보고하였다. 이 경우 틈새형 기공 내에서 질소의 응축 현상에 대한 자세한 관찰이 어려웠다. 따라서 본 연구에서는 이런 단점을 보완하여 주어진 압력에서 흡착량을 계산하여 이전의 압력에 비해 흡착량의 차이가 클 경우 압력을 간격을 줄여서 다시 계산함으로써 질소의 응축 현상을 관찰하고자 하였다. Figure 5에 기공의 크기가 각각 10.5, 14.0, 17.5, 21.0, 28.0 Å의 크기를 가지는 틈새형 기공 내에서의 질소의 흡착과 탈착의 평형 흡착량을 나타내었다. 기공의 크기는 틈새형 기공에 대한 다른 연구에서도 사용하는 물리적 기공 크기, 즉 외벽을 구성하는 탄소들의 중심 간의 거리로 정의하였고,  $d_{002}$  크기인 3.5 Å의 배수로 선택하였다. 10.5 Å 크기의 기공에서는 모세관 응축(capillary condensation) 현상이 관찰되었으나 이는 매우 낮은 압력(약  $1 \times 10^{-5}$  bar)에서 관찰되었기 때문에 실험적인 관찰은 불가능하다. 한편 14.0 Å 크기의 기공은 모세관 응축 현상이 관찰되지 않았다.

일반적으로 탄소 흡착제와 흡착하는 질소는 기공 벽과 수평 방향으로 배열하는데 이는 2-LJ 분자 모델은 수직 방향보다 벽에 가까운 위치에서 수평 방향의 인력이 훨씬 강하기 때문이다 [44]. 10.5 Å 기공은 기공 벽에 각각 1층의 질소가 흡착함으로써 기공의 포화가 이루어지는 반면 14.0 Å은 기공 벽에 각각 한 층 및 기공 중심에 한 층, 즉 질소분자의 3층이 흡착된다. 기공의 중심에 흡착되는 질소분자는 상대적으로 흡착제-흡착질과의 인력과 흡착질-흡착질과의 인력이 각각 존재하기 때문에 모세관 응축이 일어나지 않는 것으로 생각된다. Figure 5에 나타난 바와 같이 기공의 크기가 17.5 Å 보다 큰 기공에서는 모두 모세관 응축과 hysteresis가 관찰되었다. 모세관 응축이 일어나는 기공은 흡착질 분자 크기의 5배에 이상의 기공에서 관찰되었다. 이는 작은 기공에서의 강한 흡착제-흡착질 인력에 비해 큰 기공에서는 흡착제-흡착질 인력이 흡착질-흡착질 인력

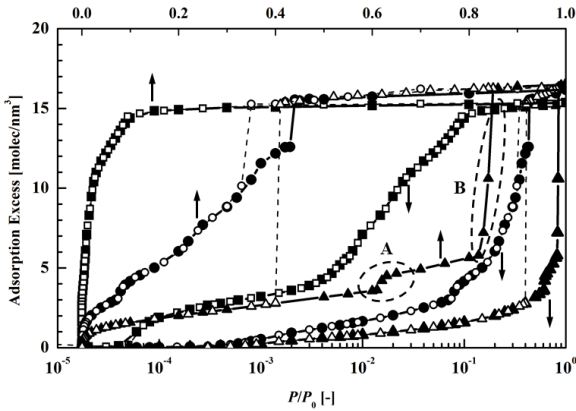


**Figure 6.** Snapshots of nitrogen in slit pore with 21.0 Å pore size at 0.10 bar (a) and 0.11 bar (b).

에 비해 상대적으로 작아지므로 일정 압력 이상에서 모세관 응축이 일어나는 것으로 생각된다. Figure 6에 21.0 Å 기공에서 모세관 응축이 일어나는 지점, 즉 압력이 0.10 bar과 0.11 bar에 대한 snapshot을 나타내었다. 압력이 0.10 bar에서는 기공 벽에 각각 한 층의 질소가 먼저 흡착되지만, 0.11 bar에서는 기공 전 영역에 걸쳐 질소가 흡착되고 기공이 포화되었다. 두 지점간의 압력차는 매우 적어서 순간적인 응축이 일어날 것으로 생각된다. 이런 현상은 보다 큰 기공, 즉 메조기공 크기에서 공통적으로 일어나는 것으로 관찰되었고, 기공의 크기가 커질수록 모세관 응축이 일어나는 압력도 증가하고, hysteresis loop도 더 뚜렷해지는 경향을 나타내었다. 한편 흡착공정의 응축과 탈착공정에서 응축의 반대에 해당하는 증발(evaporation)이 모두 동일 압력에서 한 번에 일어났다. 이는 틈새형 기공을 구성하는 탄소의 벽이 그래핀의 규칙적이고 동일한 벽으로 구성되어 있기 때문에 기공의 x-와 y-방향에서는 흡착제와 흡착질의 인력이 동일하기 때문이다.

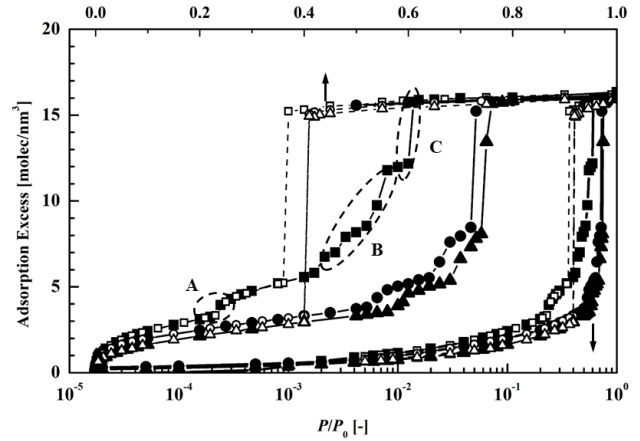
### 3.3. 국부분자배향 기공에서 질소의 흡착

국부분자배향(LMO) 기공모델은 LMO 영역의 크기와 개수 그리고 메조기공의 크기를 각각 동일하게 또는 다른 크기를 선정함으로써 다양한 기공 크기와 PSD를 생성할 수 있고, 이에 따라 다른 물리적 특성치를 구현할 수 있다. 본 연구에서는 LMO 영역에는 미세기공이 없고 각 6개면에 동일한 크기의 메조기공을 가지는 1개의 LMO로 구성된 기공모델(LMO1\_1, LMO1\_2 그리고 LMO1\_3)을 생성하여 기초적인 연구로써 77.16 K에서 질소에 대한 등온 평형흡착량을 계산하였다. 또한 비교를 위해 LMO 영역(LMO1\_NP)에 미세기공을 생성시킴으로써 미세기공을 포함하는 기공 모델(LMO1\_MP)과 LMO 영역 중에 BSU를 각 방향으로  $\pm 15^\circ$  이내로 기울게 함으로써 기울어진 기공을 가지는 기공 모델(LMO1\_TP)을 생성하였다. Figure 7에 미세기공이 없고 LMO의 각 면에 10.5, 17.5 그리고 28.0 Å의 메조기공을 가지는 기공모델에 대해 등온 평형흡착량을 나



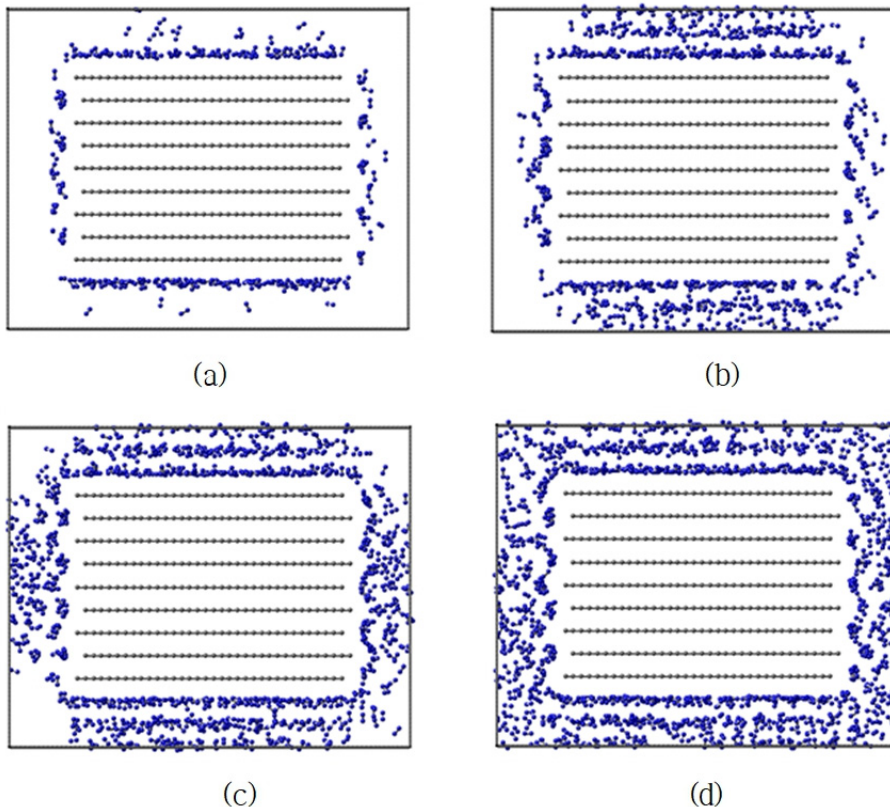
**Figure 7.** Calculated adsorption isotherms of nitrogen in nonpore model of LMO. Filled symbols and solid lines represent adsorption process. Open symbols and dashed lines represent desorption process. Square: LMO1\_1; Circle: LMO1\_2, Up-triangle: LMO1\_3.

타내었다. Figure 7에 나타난 바와 같이 기공의 크기가 10.5 Å의 경우 모세관 응축과 hysteresis가 나타나지 않았고 보다 큰 기공의 경우(17.5와 28.0 Å)는 모세관 응축과 hysteresis가 모두 관찰되었다. Figure 5에서 나타낸 바와 같이 10.5 Å의 틈새형 기공은 아주 낮은 압력에서 응축이 일어나 기공이 포화되었고, 탈착과정에서는 보다 완만한 탈착이 진행되었다. 반면 LMO1\_1 기공은 이런 응축과 증발현상이 관찰되지 않았는데 이는 다른 기공크기분포로 인해 보다 큰 기공들이 존재함으로



**Figure 8.** Calculated adsorption isotherms of nitrogen in 21.0 Å of LMO as mesopore width. Filled symbols and solid lines represent adsorption process. Open symbols and dashed lines represent desorption process. Square: LMO1\_NP; Circle: LMO1\_MP, Up-triangle: LMO1\_TP.

인해 낮은 압력에서의 응축과 hysteresis가 관찰되지 않았다. 기공의 크기가 증가할수록 모세관 응축의 압력이 증가하고 hysteresis loop의 크기가 증가하였다. LMO 기공의 최대 흡착량은 틈새형 기공에 비해 약 85%를 나타내었는데 이는 기공을 구성하는 벽 근처에 흡착질이 접근할 수 없는 공간이 있기 때문으로 생각된다. 28.0 Å의 기공에서 Figure 7의 원으로 표시된 부분(A 표시)에서 틈새 기공에서 관찰되지 않았던 또 다른



**Figure 9.** Snapshots of nitrogen in LMO1\_NP pore at 0.2 bar (a), 0.4 bar (b) 0.5 bar (c) and 0.6 bar (d).

일종의 응축 현상이 관찰되었다. 기공의 크기가 작을 때는 이런 현상이 뚜렷하지 않았지만(기공의 크기가 17.5 Å의 경우 약 0.1 bar에서 미세하게 관찰됨), 큰 기공에서는 뚜렷하게 나타났다. 따라서 LMO 기공모델에서는 흡착질의 기공의 위치에 따라 연속적인 응축현상이 관찰된 것으로 생각된다.

Figure 8에는 비교를 위해 21.0 Å의 메조기공을 가지면서 LMO 영역에 미세기공이 없는 모델(LMO1\_NP), 미세기공을 가지는 모델(LMO1\_MP) 그리고 기울어진 기공을 가지는 모델(LMO1\_TP)에 대한 질소의 등온 평형흡착량을 나타내었다. LMO1\_MP기공과 LMO1\_TP기공은 기공크기분포와 기공부피가 거의 유사하게 나타났으며, 흡착등온선도 매우 유사한 형태를 나타내었다. 이는 활성탄의 흡착 연구에는 LMO1\_MP기공으로도 실제 활성탄의 미세구조의 특성을 나타낼 수 있음을 의미한다. LMO1\_NP 기공의 경우 다른 기공에서 관찰되지 않았던 연속적인 3종류의 응축 현상(A, B 그리고 C)이 관찰되었다. 이런 현상에 대한 해석을 위해 LMO1\_NP의 기공에 대해 Figure 8에 표시된 시작과 끝 지점의 압력인 0.2, 0.4, 0.5 그리고 0.6 bar에서의 snapshot을 2차원으로 Figure 9에 나타내었다. 첫 번째 응축이 시작 지점인 0.2 bar에서는 기공 벽 주위에 1층의 질소 분자 층이 관찰(Figure 9(a))되었다. 한편 첫 번째 응축의 끝 지점인 0.4 bar에서는 기저면 슬립 기공(basal slip pore, BSP)의 중앙 부분에서 응축(Figure 9(b))이 먼저 일어났다. 그리고 두 번째 응축이 끝나는 지점인 0.5 bar에서는 armchair 슬립 기공(ASP)의 중앙 부분에서 응축 현상(Figure 9(c))이 일어났다. 여기까지는 여전히 기공과 기공을 상호 연결하는 채널(interconnected channel)에서는 응축현상이 관찰되지 않았다. 최종적인 응축이 끝나는 지점인 0.6 bar에서 기공이 상호연결된 채널을 포함하여 전 기공 영역에 걸쳐 응축 현상(Figure 9(d))이 관찰되었다. 이와 같이 연속적인 응축이 관찰되는 것은 LMO 기공에서 각각 다른 흡착제-흡착제 인력을 가지는 기공이 존재하기 때문인 것으로 생각된다. 즉 BSP의 경우 기공을 구성하고 있는 탄소들이 그래핀 형상을 하고 있기 때문에 다른 기공에 비해 흡착질과 강한 인력을 나타내는 반면 상호연결된 채널에 위치하는 흡착질은 기공을 구성하는 탄소들과 상대적으로 거리가 떨어져 있어 약한 결합을 나타낸다. 한편 탈착의 경우 두 번의 증발현상이 관찰되었는데 상호연결된 채널과 ASP기공이 동시에 증발되었고, 다음으로 BSP 기공에서 증발이 관찰되었다. 반면 LMO1\_MP 기공의 경우 동시에 전 기공에서의 증발이 관찰되었다. 이는 LMO 영역에서 미세기공의 형성시 기공 벽의 동질성이 사라짐으로 인해 흡착제-흡착질 인력에 영향을 미침으로 인해 증발형태가 달라지는 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

균일하고 동질성의 기공표면과 2차원 구조를 가지는 틸새형 기공에서는 질소분자의 5배 이상의 기공 크기에서 흡-탈착 공정 중에 hysteresis가 관찰되었으며, 모세관 응축과 증발은 단일 압력에서 한 번에 진행되었다. 각 틸새형 기공과 각 기공을 연결하는 채널을 연결하며 3차원 구조를 가지는 국부분자배향 기공모델에서는 기공의 크기에 따라 둘 또는 세 가지의 연속적

인 모세관 응축이 관찰되었고, 기저면 슬립 기공, armchair 슬립 기공 그리고 기공이 상호연결된 채널의 순서로 응축이 진행되었다. 탈착과정에서는 기공의 크기에 따라 기공이 상호연결된 채널과 armchair 슬립 기공에서 동시에 또는 모든 기공이 한 번에 증발이 진행되었다.

#### References

1. <https://www.marketstandmarkets.com/Market-Reports> (accessed April 2022).
2. Yang, R. T., *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2003).
3. Barrer, R. M., "The Sorption of Polar and Non-polar Gases by Zeolites," *Proc. Roy. Soc. A*, **167**, 392-420 (1938).
4. Nicholas, J. B., Hopfinger, A. J., Trouw, F. R., and Iton L. E., "Molecular Modeling of Zeolite Structure. 2. Structure and Dynamics of Silica Sodalite and Silicate Force Field," *J. Am. Chem. Soc.*, **113**(13), 4792-4800 (1991).
5. Smit, B., "Simulating the Adsorption Isotherms of Methane, Ethane, and Propane in the Zeolite Silicalite," *J. Phys. Chem.*, **99**(15), 5597-5603 (1995).
6. Garcia-Sanchez, A., Dubbeldam, D., and Calero, S., "Modeling Adsorption and Self-Diffusion of Methane in LTA Zeolites: The Influence of Framework Flexibility," *J. Phys. Chem. C*, **114**(35), 15068-15074 (2010).
7. Mofarahi, M. and Salehi, S. M., "Pure and Binary Adsorption Isotherms of Ethylene and Ethane on Zeolite 5A," *Adsorption*, **19**, 101-110 (2013).
8. Jiang, N., Erdos, M., Moulton, O. A., Shang R., Vlugt, T. J. H., Heijman, S. G. J., and Rietveld, L. C., "The Adsorption Mechanisms of Organic Micropollutants on High-Silica Zeolites Causing S-Shaped Adsorption Isotherms: Experimental and Monte Carlo Simulation Study," *Chem. Eng. J.*, **389**, 123968 (2020).
9. McEnaney, B., "Structure and Bonding in Carbon Materials," in Burchell, T. D., Ed., *Carbon Materials for Advanced Technologies*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1999).
10. Barton, T. J., Bull, L. M., Klemperer, W. G., Loy, D. A., McEnaney, B., Misono, M., Monson, P. A., Pez, G., Scherer, G. W., Vartuli, J. C., and Yaghi, O. M., "Tailored Porous Materials," *Chem. Mater.*, **11**(10), 2633-2656 (1999).
11. Bandosz, T., Biggs, M. J., Gubbins, K. E., Hattori, Y., Iiyama, T., Kaneko, K., Pikunic, J., and Thoson, T., "Molecular Models of Porous Carbons," in Radovic, L. R., Ed., *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 28, Marcel Dekker, New York, 41-228 (2003).
12. Franklin, R. E., "Crystallite Growth in Graphitizing and Non-graphitizing Carbons," *Proc. R. Soc. Lond. A*, **209**, 196-218 (1951).
13. Oberlin, A., Villey, M., and Combaz, A., "Influence of Elemental



- Composition on Carbonization: Pyrolysis of Kerosene Shale and Kuckersite,” *Carbon*, **18**(5), 347-353 (1980).
14. Oberlin, A., “Carbonization and Graphitization,” *Adsorption*, **22**(6), 521-541 (1984).
  15. Kaneko, K., Cranknell, R. F., and Nicholson, D., “Nitrogen Adsorption in Slit Pores at Ambient Temperatures: Comparison of Simulation and Experiment,” *Langmuir*, **10**(12), 4606-4609 (1994).
  16. Cranknell, R. F. and Nicholson, D., “Adsorption of Gas Mixtures on Solid Surfaces, Theory and Computer Simulation,” *Adsorption*, **1**(1), 7-16 (1995).
  17. Gusev, V. Y. and O'Brien, J. A., “Can Molecular Simulations Be Used to Predict Adsorption on Activated Carbons?,” *Langmuir*, **13**(10), 2822-2824 (1997).
  18. Gusev, V. Y. and O'Brien, J. A., “Prediction of Gas Mixture Adsorption on Activated Carbon Using Molecular Simulation,” *Langmuir*, **14**(21), 6328-6331 (1998).
  19. Kim, D. K., Kum, G. H., and Seo, Y. G., “Prediction of Adsorption Equilibria of Methane and Ethane onto Activated Carbon by Monte Carlo Method,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **39**(3), 307-313 (2001).
  20. Calleja, G., Coto, B., Pinar, A., and Morales-Cas, A. M., “Ethane Adsorption in Slit-Shaped Micropores: Influence of Molecule Orientation in Adsorption Capacity,” *Adsorption*, **12**(1), 45-54 (2001).
  21. Seaton, N. A., Friedman, S. P., MacElroy, J. M. D., and Murphy, B. J., “The Molecular Sieving Mechanism in Carbon Molecular Sieves: A Molecular Dynamics and Critical Path Analysis,” *Langmuir*, **13**(7), 1199-1204 (1997).
  22. Lucena, S. M. P., Paiva, C. A. S., Silvino, P. F. G., Azevedo, D. C. S., and Cavalcante Jr, C. L., “The Effect of Heterogeneity in the Randomly Etched Graphite Model for Carbon Pore Size Characterization,” *Carbon*, **48**(9), 2554-2565 (2010).
  23. Seo, Y. G., “Adsorption Calculation of Oxygen, Nitrogen and Argon in Carbon-Based Adsorbent with Randomly Etched Graphite Pores,” *Clean Technol.*, **24**(4), 348-356 (2018).
  24. Thomson, K. T. and Gubbins, K. E., “Modeling Structural Morphology of Microporous Carbons by Reverse Monte Carlo,” *Langmuir*, **16**(13), 5761-5773 (2000).
  25. Biggs, M. J., Buts, A., and Williamson, D., “Molecular Simulation Evidence for Solilike Adsorbate in Complex Carbonaceous Micropore Structures,” *Langmuir*, **20**(14), 5786-5800 (2004).
  26. Emmerich, F. G., “Evolution with Heat Treatment of Crystallinity in Carbons,” *Carbon*, **33**(12), 1709-1715 (1995).
  27. Shim, H. S., Hurt, R. H., and Yang, N. Y. C., “A Methodology for Analysis of 002 Lattice Fringe Images and Its Application to Combustion-Derived Carbons,” *Carbon*, **38**(1), 29-45, (2000).
  28. Oberlin, A., Bonnamy, S., and Rouxhet, P. G., “Colloidal and Supermolecular Aspects of Carbon,” in Thrower, P. A. and Radovic, L. R., Ed., *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 26, Marcel Dekker, New York, 1-148 (1999).
  29. Harris, P. J. F., Tsang, S. C., Claridge, J. B., and Green, M. L. H., “High-Resolution Electron Microscopy Studies of a Microporous Carbon produced by Arc-Evaporation,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**(18), 2799-2802 (1994).
  30. Allen, M. P., and Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, UK (1986).
  31. Smith, W., and Finchan, D., “The Ewald Sum in Truncated Octahedral and Rhombic Dodecahedral Boundary Conditions,” *Mol. Simul.*, **10**(1), 67-71 (1993).
  32. Fennell, C. J. and Gezelter, J. D., “Is the Ewald Summation Still Necessary? Pairwise Alternatives to the Accepted Standard for Long-Range Electrostatics,” *J. Chem. Phys.*, **124**, 234104 (2006).
  33. Heyes, D. M. and van Swol, F., “The Electrostatic Potential and Field in the Surface Region of Lamina and Semi-Infinite Point Charge Lattices,” *J. Chem. Phys.*, **75**(10), 5051-5058 (1981).
  34. Wolf, D., Keblinski, P., Phillpot, S. R., and Eggebrecht, J., “Exact Method for the Simulation of Coulombic Systems by Spherically Truncated Pairwise r-1 Summation,” *J. Chem. Phys.*, **110**(17), 8254- 8282 (1999).
  35. Jorge, M. and Seaton, N. A., “Long-Range Interactions in Monte Carlo Simulation of Confined Water,” *Mol. Phys.*, **100**(13), 2017-2023 (2002).
  36. Gelb, L. D. and Gubbins, K. E., “Characterization of Porous Glasses: Simulation Models, Adsorption Isotherms, and the Brunauer-Emmett-Teller Analysis Method,” *Langmuir*, **14**(8), 2097-2111 (1998).
  37. Gelb, L. D. and Gubbins, K. E., “Pore Size Distributions in Porous Glasses: A Computer Simulation Study,” *Langmuir*, **15**(2), 305-308 (1999).
  38. Bhattacharya, S. and Gubbins, K. E., “Fast Method for Computing Pore Size Distributions of Model Materials,” *Langmuir*, **22**(18), 7726-7731 (2006).
  39. Connolly, M. L., “Computation of Molecular Volume,” *J. Am. Chem. Soc.*, **107**(5), 1118-1124 (1985).
  40. Kappel, F. and Kuntsevich, A. V., “An Implementation of Shor's r-Algorithm,” *Comput. Optim. Appl.*, **15**(2), 193-205 (2000).
  41. <https://imsc.uni-graz.at/kuntsevich/solvopt/> (accessed May 2022).
  42. <https://tigg.com/resources/activated-carbon-knowledge-base/what-is-activated-carbon/> (accessed May 2022).
  43. Thomson, K. T. and Gubbins, K. E., “Modeling Structural Morphology of Microporous Carbons by Reverse Monte Carlo,” *Langmuir*, **16**(13), 5761-5773 (2000).
  44. Kim, D. K., Kum, G. H., and Seo, Y. G., “Prediction of Adsorption Equilibria of Methane and Ethane onto Activated Carbon by Monte Carlo Method,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **39**(3) 307-313 (2001).