

이온교환된 Faujasite 제올라이트를 이용한 제올라이트 주형 탄소체 합성 시 이온 교환 금속과 탄소 전구체가 메탄 흡착 거동에 미치는 영향

김기준^{1,2}, 조철희^{2**}, 조동우^{1*}

¹한국에너지기술연구원
34129 대전시 유성구 가정로 152
²충남대학교 에너지기술대학원
35015 대전시 유성구 대전로 99

(2024년 4월 1일 투고; 2024년 4월 5일 수정본 접수; 2024년 4월 5일 채택)

Effects of the Type of Exchanged Ions and Carbon Precursors on Methane Adsorption Behavior in Zeolite Templated Carbons Synthesized Using Various Ion-Exchanged Faujasite Zeolites

Ki Jun Kim^{1,2}, Churl-hee Cho^{2**}, and Dong-Woo Cho^{1*}

¹Korea Institute of Energy Research
152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Republic of Korea
²Industry-University Research Institute, Graduate School of Energy Technology, Chungnam National University
99 Dea-jaero, Yuseong-gu Daejeon 35015, Republic of Korea

(Received for review April 1, 2024; Revision received April 5, 2024; Accepted April 5, 2024)

요 약

대기 중에 존재하는 저농도 CH₄을 제거를 위한 흡착제 개발을 위해서 Zeolite Template Carbon (ZTC)을 합성하였다. 탄소 전구체가 ZTC 합성에 미치는 영향을 알아보기 위해서, CH₄와 C₂H₂를 탄소 전구체로 사용하여 ZTC를 합성하였으며, 또한 이온 교환에 사용된 금속의 영향을 알아보기 위해서 CaCl₂와 LiCl을 사용하여 이온교환된 Y Zeolite을 Template로 사용하여 ZTC를 합성하였다. 탄소 전구체 간의 비교에서는 C₂H₂가 CH₄ 보다 더 높은 탄소 수율을 보였으며, 또한 미세 기공이 발달한 ZTC를 합성하였다. 이는 C₂H₂의 분자 동역학적 크기(Kinetic Diameter) (3.3 Å)가 CH₄의 분자 동역학적 크기(Kinetic Diameter) (3.8 Å)보다 더 작기 때문에, 제올라이트 템플릿의 미세 기공 내부의 깊숙한 곳에서부터 탄소 침착을 가능하였기 때문인 것으로 판단된다. 이온 교환에 사용된 금속 전구체 간의 비교에서는 CaCl₂ 기반의 ZTC가 LiCl을 기반의 ZTC보다 미세 기공이 발달한 것을 확인하였는데, 이온 교환된 Ca가 탄소 전구체에 의한 Pore Blocking을 억제해서 기공 내부로 탄소 전구체가 들어 갈 수 있게 한 덕분으로 판단된다. 합성된 ZTC를 이용하여, 298 K에서의 N₂와 CH₄의 흡착 등온선을 측정하였는데, 전체적으로 CH₄의 흡착량이 N₂보다는 높다는 것을 확인하였다. 또한 CaY 기반으로 C₂H₂를 이용하여 합성한 ZTC 샘플이 N₂와 CH₄ 흡착량이 가장 높았지만, 흡착 공정 설계의 중요한 인자인 CH₄와 N₂의 흡착 비율 기준으론 CH₄으로 합성한 샘플이 가장 높게 나왔다. 이는 N₂ 흡착과 관련 깊은 초미세기공이 덜 발달하여, N₂의 흡착량을 줄임으로서 오히려 CH₄/N₂ 분리도를 높게 해 주었기 때문으로 판단된다.

주제어 : 제올라이트 템플릿 카본, 메탄, 질소, 흡착, 대기 중의 메탄 제거

Abstract : Zeolite template carbon (ZTC) was synthesized as an adsorbent to remove low-concentration CH₄ from the atmosphere. The synthesis of ZTC was performed using CH₄ and C₂H₂ as carbon precursors and their impact on adsorption was investigated. ZTC was also synthesized using Y zeolite ion-exchanged with CaCl₂ and LiCl as templates to investigate the effect of using metals in ion exchange. The comparison of the carbon precursors revealed that C₂H₂ had a higher carbon yield than CH₄. The synthesized ZTC exhibited developed micropores due to carbon deposition deep inside the micropores of the zeolite template. The kinetic diameter of C₂H₂ (0.33 nm) is smaller than that of CH₄ (0.38 nm), which allowed for its deposition. The study compared metal precursors used for ion exchange and confirmed that the CaCl₂-based ZTC developed more micropores compared to the LiCl-

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dwcho@kier.re.kr, Tel: +82-42-860-3491

**To whom correspondence should be addressed.

E-mail: choch@cnu.ac.kr, Tel: +82-42-821-8606, Fax: +82-42-821-8839

doi: 10.7464/ksct.2024.30.2.123 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.

based ZTC. The ion-exchanged Ca inhibited pore blocking by the carbon precursor, allowing it to enter the pores. The ability of synthesized ZTC to adsorb N_2 and CH_4 at 298 K was investigated. The results showed that CH_4 had a higher overall adsorption amount than N_2 . The sample synthesized using C_2H_2 and CaY exhibited the highest N_2 and CH_4 adsorption capacity. However, the sample synthesized with CH_4 had the highest CH_4/N_2 gas uptake ratio, which is a crucial factor in designing an adsorption process. The observed difference was likely caused by the underdevelopment of ultrafine pores that are associated with N_2 adsorption. This resulted in a reduction of N_2 adsorption, leading to an increase in CH_4/N_2 separation.

Keywords : Zeolite templated carbon, Methane, Nitrogen, Adsorption, DAC of CH_4

1. 서 론

지구 온난화에 대한 전 지구적인 관심이 고조되는 가운데, 최근 산업 및 발전 시설에서 주로 배출되는 CO_2 뿐만이 아니라, CH_4 에 대한 강력한 배출 규제에 대한 논의가 선진국을 중심으로 논의되고 있다. CH_4 은 대기 중에 머무는 시간이 짧음에도 불구하고, CO_2 에 비해서 지구온난화지수(GWP)가 20년 기간 동안의 영향이 80배 큰 강력한 온실가스로서 알려져 있다. 특히, 대기 중으로 방출되는 CH_4 은 과거에는 쓰레기 매립장, 작물 재배 축산 및 양계 관련 시설, 호수의 퇴적층에서 주로 배출되는 것으로 알려졌지만, 최근 도심지의 도심지의 LNG 발전소, 하수 정화 시설, CNG 버스 차량 배출구 등 다양한 곳에서 다량의 CH_4 이 대기 중으로 배출되는 것이 보고되고 있다[1]. 또한, 매년 천만톤의 CH_4 가 대기에 누적될 것으로 예상됨에 이로 인한 추가적인 지구 온난화 가속 및 이로 인한 해저 및 지표에 있는 CH_4 가 대기 중으로 추가 방출이 발생, 지구 온난화를 더욱 가속시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 대기 중의 CH_4 제거에 대한 전 세계적 관심이 커져가고 있지만, 처리 농도가 너무 낮기 때문에 제거에 많은 비용이 들어 가는 것으로 알려져 있다[2].

CH_4 제거와 관련된 대표적인 화학 공정으로는 CH_4 전환으로 대변되는 반응 공정과 제거로 대변되는 분리 공정이 있다. 특히 반응 공정인 경우 CH_4 의 농도가 너무 낮아, 반응 시 많은 폐열을 발생시킬 수 있기 때문에 대기 중의 농도 그대로 전환하는 것은 에너지 낭비가 심하다. 따라서 저농도 가스를 농축시킬 수 있는 흡착 공정 및 이에 적합한 다공성 소재 개발이 필요하다. 대표적으로 제올라이트(Zeolite), 활성탄(Activated Carbon), 유기-금속 골격체(Metal-Organic Framework, MOF)가 있다[3-6].

Zeolite는 기공 구조가 제어되어 있어서 특정 크기와 형태의 기공을 가지고 있다. 이러한 제어된 기공 구조는 서로 다른 분자 동역학적 크기의 화학 물질로 구성된 혼합물 대상으로 분자체 효과에 의한 분리에 매우 효과적이지만, 기공 내에 기체 분자가 흡착되는 경우, 분자 간의 상호 작용으로 인하여 안정한 상태에 도달하게 되므로, 흡착된 분자를 기공 내에서 다시 탈착 시키기엔 많은 에너지가 필요하다. 실제로 이러한 특성은 흡착 공정 설계에 있어 중요한 설계 인자로 작용된다[4,7,8]. 특히 저농도 가스 흡착에는 강흡착질의 흡착제가 많이 사용하

는데, 이러한 흡착제를 실제 공정에 적용하면, 재생 에너지가 많이 들거나 흡착제 재생이 잘 되지 않아서 빨리 비활성화되는 문제점이 대두되기도 한다.

이러한 문제점을 해결하기 위해서, 기공 제어라는 제올라이트의 장점에, 탈착에 상대적으로 낮은 에너지를 쓰는 다공성 탄소 소재의 장점이 결합된 Ordered Microporous Carbon 중의 하나로서 Zeolite Template Carbon (ZTC)가 주목을 받고 있다. ZTC는 zeolite를 기본 구조체로 사용하여 탄소 전구체를 기공 내부에 침착시켜 합성하기 때문에, 균일한 크기의 미세 기공이 발달하여 표면적이 높은 것이 특징이며, 화학적 방식으로 표면 개질이 쉬운 것으로 알려져 있다. 이러한 ZTC는 수소 저장 소재 및 electrochemical capacitor, 그리고 흡착제 등으로 활용이 가능한 것으로 알려져 있다[9-11].

이에 본 연구에서는 기공 제어가 가능한 것으로 알려진 ZTC를 합성하여, 대기 중의 CH_4 제거의 목적의 흡착제로서의 활용 가능성에 대해서 알아보았다. 상용 FAU Zeolite를 기본 구조체로 사용하여, 탄소 전구체로서 CH_4 과 C_2H_2 을 사용하였으며, 이온 교환 금속으로 Li와 Ca를 이용하여 ZTC를 합성하였다. 그리고 합성된 ZTC 흡착제는 298 K에서의 CH_4 and N_2 isothermal adsorption 측정을 통한 가스 분리 성능 확인하였으며, 77 K에서의 N_2 isothermal adsorption 측정 및 해석을 통한 기공 분석을 실시하였다. 또한 표면 특성을 파악하기 위해서 XPS 분석을 실시하였으며, 결정질 구조를 파악하기 위해서 Raman spectroscopy 분석을 실시하였다. 본 연구를 통해서, 상용 흡착제가 가지는 낮은 CH_4/N_2 선택성을 개선하기 위해서, ZTC 합성 과정에서 기본 골격 구조체의 타입과 탄소 전구체가 성능에 미치는 영향을 상세히 고찰하였다[12-15].

2. 실험 방법

2.1 합성

2.1.1 시약

NaY (CVB 100, Si/Al=5.1)은 Zeolyst로부터 구입하였다. Zeolite 이온 교환에 사용된 Calcium chloride dehydrate ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 99%)는 Junsei Chemicals에서 구매하였으며, Lithium chloride anhydrous (LiCl, 99%)는 덕산화학에서 구입하였다. 탄소 전구체로 사용된 C_2H_2 (99.99%)은 스페셜 가스에서 구매하였으며,

또 다른 탄소 전구체인 CH_4 (99.99%)와 희석가스로서 사용된 N_2 (99.99%)와 Ar (99.99%)은 제일가스에서 구매하였다. 가스 흡착량 측정에 사용된 N_2 (99.999%)와 CH_4 (99.995%) 가스는 제일 가스로부터 구매하였다.

2.1.2 ZTC 합성

Zeolite Templated Carbon 합성은 총 3단계로 구성이 된다. 표면 반응성 조절을 위한 Zeolite 이온교환 단계, 탄소 침착을 위한 Chemical Vapor Deposition (CVD) 단계, 제올라이트 기본 골격 제거를 위한 template 제거 단계로 이루어진다.

상업용 FAU zeolite의 이온교환 단계에서는 10 g의 상용 NaY zeolite를 0.2 M 금속 전구체가 포함된 100 mL의 수용액에 넣고 353 K에서 3시간 동안 교반하였다. 이온 교환된 zeolite에 Na^+ 이온이 잔존하지 않도록 3차 증류수로 세척하면서 감압 여과를 실시하였으며, 이 과정(이온 교환 - 세척 및 감압여과)을 두 번 반복하였다. 전구체 제거를 위해 2인치 tube furnace에서 소성을 실시하였으며 정제된 공기를 500 cc/min을 흘리며 상온에서 5 °C/min으로 450 °C까지 승온한 후 1시간 동안 자연 냉각시켰다.

Zeolite 기공 내부에 탄소형성단계는 제올라이트 건조, CVD, heat-treatment로 세개의 세부 단계로 이루어지며, 각 단계의 가스 유량 및 온도 조건에 대해서는 Table 1에 표시하였다. 먼저 제올라이트 기공 내에 포함되어 있는 수분과 CO_2 , O_2 , 탄화수소와 같은 기체를 제거하기 위한 건조 단계에서 0.5 g의 이온 교환된 제올라이트를 석영 필터가 설치된 vertical type의 석영 반응기를 이용하여 실온에서 300 °C까지 N_2 가스 200 cc/min의 흐름으로 10 °C/min의 속도로 가열한 후 300 °C에 도달하면 6시간동안 건조하였다.

CVD 단계에선, C_2H_2 으로 탄소 전구체를 사용할 경우 361.91 cc/min의 N_2 를 흘리면서 300 °C에서 450 °C까지 10 °C/min의 속도로 가열한 후, 450 °C에 도달하면 24.72 cc/min의 C_2H_2 를 가스를 추가로 흘려주면서, 24시간 동안 CVD를 수행하였다. CH_4 가스로 탄소 전구체를 사용할 경우, 323.14 cc/min와 282.74 cc/min의 Ar을 흘리면서 300 °C에서 900 °C까지 10 °C/min의 속도로 가열한 후, 900 °C에 도달하면 148.81 cc/

min와 223.22 cc/min의 CH_4 를 가스를 추가로 흘려주면서 24시간 동안 반응시켰다.

마지막으로 흑연화를 위한 heat treatment 단계로 CVD 반응 종료 후, flushing 가스만 흐르는 상태에서 CVD 반응 온도에서 900 °C까지 10 °C/min으로 승온 시킨 후 900 °C에 도달 후 3시간동안 유지시키고 난 뒤 자연 냉각 시켰다.

Zeolite Template 제거 단계는 NaOH 수용액을 이용한 탈규소화(Desilication) 단계와 HCl 수용액을 이용한 탈알루미늄화(Dealumination) 단계로 구성이 되며, 각 단계는 순차적으로 수행하였다. 탈규소화 단계에는 2 M NaOH 용액을 물과 에탄올 1:1 비율로 제조하였으며, 0.5 g의 합성된 zeolite/carbon composite을 제조된 NaOH 용액 40 mL을 넣은 후 353 K에서 2시간 동안 교반하여 복합체 내 Si를 용해시키는 탈규소화 단계를 수행하였다. 그 후 고체 잔류물을 증류수로 세척하면서 감압 여과를 실시한 후, 80 °C의 오븐에서 16시간 동안 건조시켰다. 탈알루미늄화 단계에서는 0.5 g의 탈규소화 된 고체 잔류물을 100 mL 1 M HCl 수용액에 넣은 후 298 K에서 12시간 동안 교반하여 Al을 제거하였다. 그 후 고체 잔류물을 증류수로 세척하면서 감압 여과를 실시한 후 120 °C의 오븐에서 16시간 동안 건조시켰다.

2.1.3 특성 분석

합성 후 생성된 샘플의 제대로 합성되었는지 확인하기 위해 Y zeolite와 다공성탄소의 결정 구조를 밝히기 위해 Small Angle X-ray Scattering (SAXS, $2\theta = 0 \sim 30^\circ$, Panalytical, Empyrean)로 분석하였다. 또한, 합성된 다공성 탄소의 결정 구조에 대한 고해상도 이미지를 확인하기 위해 투과전자현미경 (TEM)을 분석하였으며 F200 (JEOL)를 사용하여 수행하였다.

Zeolite/Carbon Composite의 탄소 함량과 온도에 대한 1차 미분값을 얻기 위해 열중량 분석기(thermogravimetric analyzer (TGA), Shimadzu TGA50)을 사용하여 분석하였다. TGA는 Air 분위기 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 실온부터 900 °C까지 분석하였다.

탄소의 표면 화학적 상태는 X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 확인하였으며, Al K-Alpha 방사선을 사용하여 NEXSA

Table 1. Experimental Condition of Zeolite Template Carbon (ZTC) Synthesis

Sample name	Ion exchange	Drying			Chemical Deposition Vapor (CVD)				Heat-treatment		
		Flushing gas	T_{Drying} (°C)	Flushing gas flow rate (sccm)	Carbon precursor	T_{CVD} (°C)	Carbon precursor flow rate (sccm)	Dilution gas flow rate (sccm)	Flushing gas	$T_{\text{Heat treatment}}$ (°C)	Flushing gas flow rate (sccm)
ZTC_1	LiCl	N_2	300	200	C_2H_2	450	24.72	361.91	N_2	900	200
ZTC_2	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	N_2	300	200	C_2H_2	450	24.72	361.91	N_2	900	200
ZTC_3	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ar	300	200	CH_4	900	148.81	323.14	Ar	900	200
ZTC_4	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ar	300	200	CH_4	900	223.22	282.74	Ar	900	200

G2 (Thermo)에서 수행되었다. 결합 에너지는 284.8 eV에서의 C 1s 전이를 기준으로 정렬되었다. 합성된 다공성 탄소의 결정성과 비 결정성을 평가하기 위해 라만 분광법(Raman spectroscopy, Horiba LabRAM HR-800)을 분석하였으며, 아르곤 이온 레이저(488 nm, 514.5 nm)와 크립톤 이온 레이저(647.1 nm)를 사용하였다.

2.1.4 기공 분석 및 흡착량 측정

합성된 다공성 탄소의 기공 분석을 위해서, 77 K에서 N₂를 흡착질로 사용하여, 흡착 등온선(isothermal adsorption)을 micromeritic 3flex을 이용하여 측정하였다. BET surface area는 p/p₀ 범위에서 0.006에서 0.12까지 계산하였다. 전체 기공 부피는 p/p₀ = 0.95에서 결정되었으며 측정된 데이터는 local density functional theory (NLDFT) 모델을 사용하여 기공 크기 분포(pore size distribution)를 계산하였다[16]. 합성된 흡착제를 대상으로 상온에서 가스 흡착능을 평가하기 위해, 298 K에서 CH₄, N₂ 이용하여 흡착 등온선 측정을 체적흡착 분석기(volumetric gas adsorption analyzer, 3p sync series, 3p instruments)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기질의 구조적 특성

대기중의 CH₄을 제거하기 위해 흡착 공정에 필요한 흡착제를 개발하기 위해 기공 구조 제어가 가능한 것으로 알려진 ZTC를 상용 Faujasite (FAU) 제올라이트와 탄소 전구체로는 C₂H₂과 CH₄을 이용하여 합성하였다. 합성된 다공성 탄소가 Zeolite Template Carbon인지 여부를 확인하기 위해 XRD 분석을 하였고, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. ZTC는 제올라이트를 기본 골격체로 사용하여 합성하기 때문에 zeolite의 특

성이 일부 ZTC 내부에 유지된다. 따라서 ZTC의 XRD 분석에서는 zeolite의 특성 피크를 관찰할 수 있다. 또한 특성 피크를 관찰하여 ZTC의 구조적 안정성과 zeolite template의 영향을 알 수 있다. 본 결과에서 Figure 1에서 측정된 XRD pattern에서 Y-type Zeolite의 특성 피크인 2θ = 6.4° 부근에서 특성 Peak가 확인된 것으로 보아 ZTC가 성공적으로 합성된 것을 확인할 수 있었다[17]. Figure 2는 TEM 이미지를 통해 합성된 ZTC 샘플은 약 300 nm의 크기를 가지며 팔면체 결정 형태를 띠고 있음을 알 수 있으며, 각 입자의 표면에는 불규칙한 침전물이 발견되지 않았다. Figure 2(b)에서는 1.4 nm의 d-spacing을 보여주는 격자 무늬가 관찰된다. 합성된 ZTC는 XRD pattern에서 2θ = 6.4°에서의 피크가 관찰되었으며 이는 Figure 1에서 NaY zeolite의 (111)평면 간격인 1.4 nm와 일치함을 보여준다[18]. 이를 통해 Y zeolite을 이용하여 ZTC가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있다.

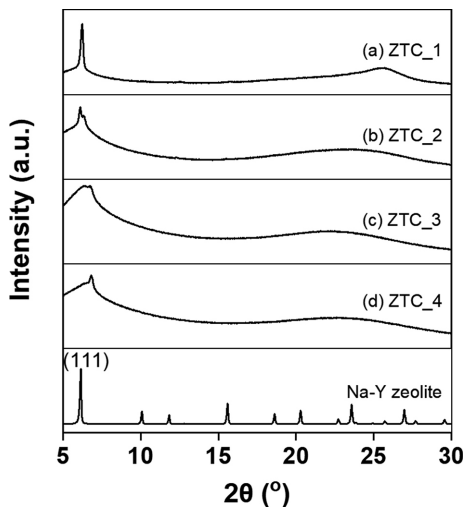
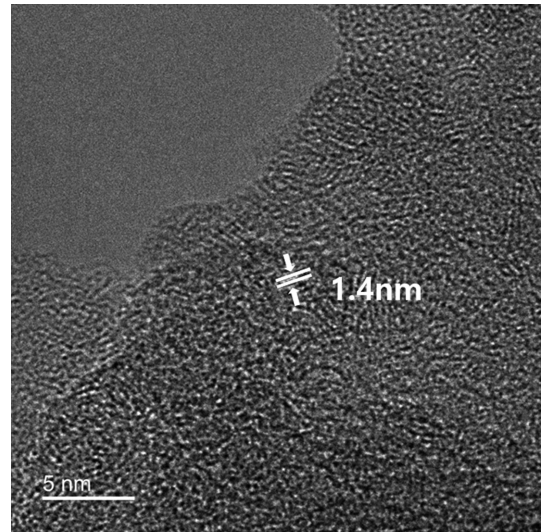
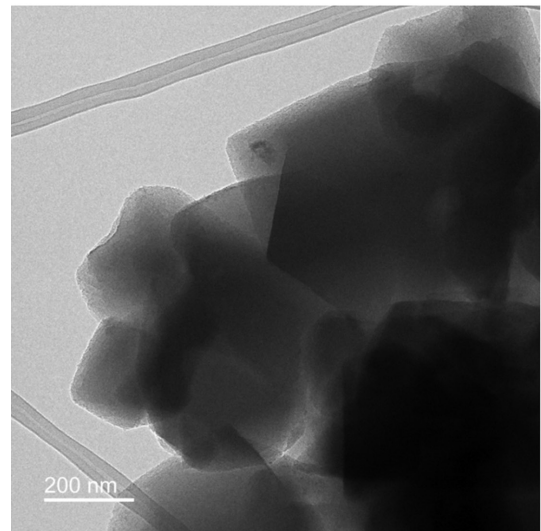


Figure 1. XRD patterns of the synthesized (a) ZTC_1, (b) ZTC_2, (c) ZTC_3, and (d) ZTC_4.



(a)



(b)

Figure 2. TEM images of ZTC_3 (a) 5 nm and (b) 200 nm.

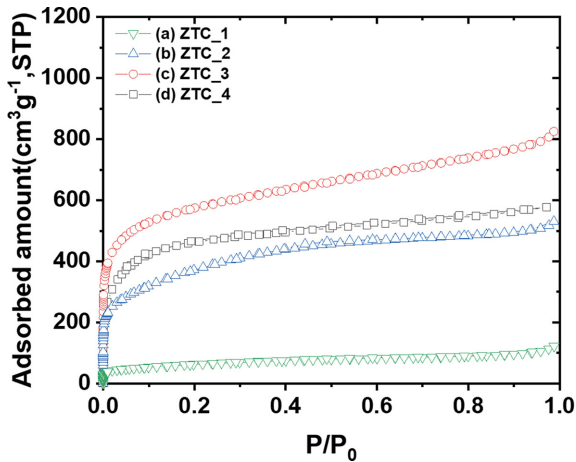


Figure 3. Nitrogen physisorption isotherms at 77 K of (a) ZTC_1, (b) ZTC_2, (c) ZTC_3, and (d) ZTC_4.

Table 2. Textual properties of the synthesized ZTC adsorbent measured via N_2 isothermal adsorption measurement at 77 K

Sample name	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)
ZTC_1	214	0.04	0.14
ZTC_2	1286	0.31	0.53
ZTC_3	2114	0.61	0.68
ZTC_4	1470	0.44	0.24

3.2 기공 분석

합성된 ZTC의 기공 분석을 위해서, 77 K에서의 N_2 흡착 등온선을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 3과 4, 그리고 Table 2에 나타냈다. Figure 3은 77 K에서의 N_2 흡착 등온선의 측정 결과이며, Table 2에는 Textual Property를 나타내었다. 합성된 ZTC의 BET Surface Area은 $p/p_0 = 0.06$ 에서 0.12까지의 범위에서 계산되었는데, Table 2에서 볼 수 있듯이, ZTC_3는 2,114 m^2/g 으로 가장 높은 비표면적을 보여주며, 그 다음으로 ZTC_4이 1,470 m^2/g , ZTC_2이 1,286 m^2/g 순서이며, ZTC_1이 214 m^2/g 으로 합성된 샘플들 중에 가장 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 종합하며, C_2H_2 을 탄소 전구체로 사용한 것이 CH_4 를 전구체로 사용한 것 보다는 BET Surface Area가 높게 형성이 되며, Ca를 이온교환한 것이 Li로 이온 교환한 것 보다는 Surface Area가 높게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한, ZTC 4에서 볼 수 있듯이, 전구체의 농도가 너무 높으면 CVD 합성 과정에서 생산된 탄소가 기공 내부에 쌓이기 전에 external surface에 쌓임에 따라 미세 기공 형성을 방해함으로써 surface area 값이 낮게 형성되는 것으로 판단된다[19,20].

합성된 ZTC의 기공 크기의 분포를 파악하기 위해서, 측정된 77 K의 N_2 흡착등온선을 바탕으로 NLDFT 분석을 실시하였고, 그 결과값을 Figure 4에 나타냈다[21,22]. 또한 기공의 형성 및 크기 분포에 있어 내부 쌓임과 외부 쌓임이 미치는 영향

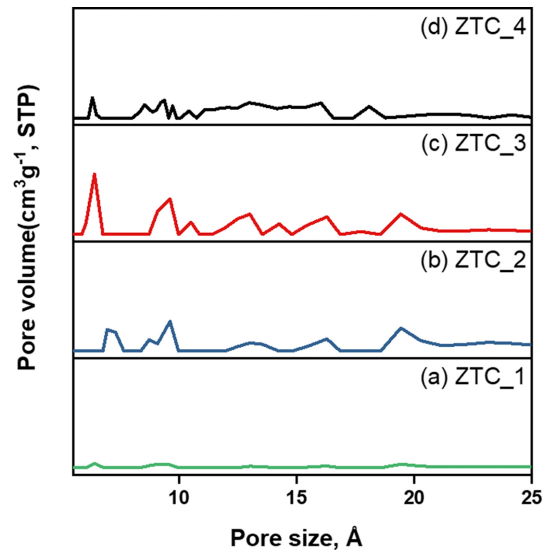


Figure 4. Pore size distribution of the synthesized ZTCs: (a) ZTC_1, (b) ZTC_2, (c) ZTC_3, and (d) ZTC_4.

을 파악하기 위해서, ZTC를 만들기 전 단계인 Zeolite/Carbon Composite (ZCC)을 대상으로 TGA 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 또한 얻어진 그래프를 바탕으로 Zeolite 기공 내 외부에 얼마나 탄소가 형성되었는지를 확인하기 위해서, Peak 분리를 실시하였으며, 그 결과를 정리하여 Table 3에 나타내었다.

ZTC_1의 경우엔, 다른 샘플들과는 달리 미세 기공이 발달하지 않은 것을 Figure 4를 통해서 확인할 수 있는데, ZCC_1 샘플을 대상으로 TGA 분석 후 얻어진 결과 그래프를 상세 분석하면, 582 °C와 651 °C에서의 두 개 피크가 관찰되었지만, 주로 651 °C에서 연소되는 탄소의 비율이 전체의 92%로 차지하는 것으로 확인되었다. 문헌에 따른 600 °C 이상의 연소 연도 범위는 기공 외부의 탄소 쌓임에 의한 비결정질 탄소에 의한 현상으로, ZCC_1의 경우엔 합성 과정에서 높은 농도로 인해서 외부 쌓임이 발생하여, 내부로의 탄소 침착이 일어나지 않았기 때문이다. 따라서, ZCC_1의 경우 Zeolite Composite 내에 탄소의 함량이 가장 낮고, BET Surface Area 값이 가장 낮다는 점은, 이러한 경향성과 일치하는 것을 알 수 있었다. 20%로 농도를 낮추어 합성한 ZCC_2와 비교하면, 단위 무게당 탄소의 함량은 큰 차이가 없음에도 불구하고, 내부 쌓임된 탄소의 비율이 8%에서 95%로, Zeolite ZCC_1보다는 월등히 높은 것을 확인할 수 있는데, 이러한 탄소 내부 쌓임 때문에 ZCC_2의 미세 기공이 발달하여, BET Surface 값도 높게 나오는 것을 확인할 수 있었다.

탄소 전구체로 CH_4 를 사용하여 합성한 ZTC_2와 C_2H_2 으로 합성한 ZTC_3를 비교하면, ZTC_3가 미세 기공이 발달하여, 더 높은 BET Surface Area를 갖는 것을 Figure 4를 통해서 확인할 수 있다. TGA 분석 결과를 살펴보면, 내부 쌓임의 비율에는 큰 차이가 나지 않음에도 불구하고, 단위 Zeolite 질량 당

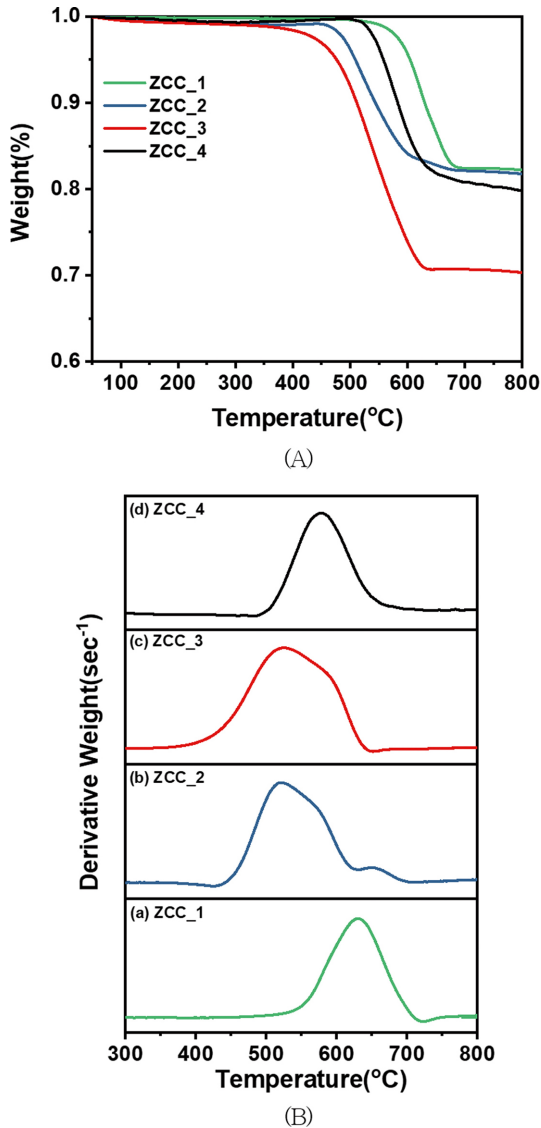


Figure 5. The carbon-zeolite composites obtained using of (a) ZTC_1, (b) ZTC_2, (c) ZTC_3, and (d) ZTC_4. (A) TGA data and (B) Derivative weight.

탄소의 무게가 ZCC_3이 0.3 g/g로, ZCC_3의 0.19 g/g보다는 훨씬 높은 것을 확인할 수 있으며, ZCC_3의 경우 ZCC_2보다는 기공 내부에 훨씬 더 많은 탄소들이 형성되어 미세 기공 형성에 기여한 것으로 추측된다. 이러한 탄소 전구체에 따른 단위 Zeolite 대비 탄소 형성 비율의 차이는, C₂H₂이 가지는 탄소 삼중 결합(C≡C)이 CH₄가 가지는 C-H 결합보다 열에 취약하

여, 쉽게 분해되어 탄소를 형성하기 때문으로 생각된다. 또한, CH₄과 C₂H₂의 kinetic diameter의 크기를 비교해 보면, 각각 0.38 nm와 0.33 nm로서 C₂H₂의 kinetic diameter가 작은 것으로 알려져 있는데, 이로 인해서 기공 내부로의 이동에도 CH₄ 보다는 C₂H₂이 유리하기 때문에, 기공 내부의 탄소 쌓임에도 유리한 것으로 판단된다.

이온 교환 금속을 달리하여 합성한 ZTC_4와 ZTC_3 샘플을 비교하면, Ca로 합성한 샘플인 ZTC_3이 Li로 합성한 샘플인 ZTC_4보다 전반적으로 더 발달된 미세 기공 구조가 관찰되었으며, 특히 0.64 nm와 0.9 nm가 특히 많이 발달한 것을 확인할 수 있었다. Figure 5의 TGA 분석 결과를 살펴보면, ZCC_4의 단위 Zeolite 당 탄소의 함량이 0.21 g/g로서, ZCC_3의 0.30 g/g보다는 낮은 것을 확인하였다. 또한 DTGA 상에서 최대분해온도를 비교해 보면, ZCC_3가 525 °C로서 ZCC_4의 579 °C 대비 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있다. LiY로 합성한 Zeolite/Carbon Composite인 ZCC_1과 Zeolite Template Carbon인 ZTC_1을 살펴보면, ZCC_1의 탄소 비율이 높음에도 불구하고 ZTC_1의 비표면적과 기공이 작은 것을 확인할 수 있다. 이는 Figure 5(b)의 ZCC_1의 연소 온도를 보면, 대부분의 탄소가 651 °C 이상의 온도에서 생성된 탄소의 약 92%가 연소되는 분석 결과를 통해 생성된 탄소 대부분이 기공 외부에서 형성된 것을 확인할 수 있었고, 이를 통해서 기공 외부에서 탄소 쌓임으로 인한 기공 막힘 현상이 내부의 탄소 침착을 방해하여 미세 기공이 제대로 생성을 하지 못하게 된 것으로 판단된다.

3.3 ZTC 소재의 물리적 구조 및 화학적 조성

합성된 ZTC 샘플들의 표면 조성을 알기 위해 XPS 분석을 실시하였고, Figure 6에 나타내었다. ZTC 샘플의 탄소 결합 특성은 C1 s XPS 스펙트럼으로부터 유추되며, C-C, C-O, C=O의 결합은 각각 284.8 eV, 286.5 eV, 289.4 eV에 해당한다[23]. 탄소와 산소의 결합은 주로 탄소 형성과정에서 Zeolite 구조의 산소 원자 사이의 직접적인 접촉에 의해서 발생하는 것으로 알려져 있는데, Figure 6의 합성된 ZTC 샘플들의 XPS 결과를 비교하여 C-C 결합의 피크 면적, C-O 결합의 피크 면적, 그리고 C=O 결합의 피크 면적을 비교하였으며 그 결과는 Table 4에 나타났다.

문헌에 따르면, C-C 결합의 증가는 미세 기공 발달과 연관이

Table 3. TGA analysis result summary of the synthesized zeolite/carbon composites

Sample	Carbon fraction (g/g _{zeolite})	Peak deconvolution (°C)		Relative (%)	
				Internal	External
ZCC_1	0.18	582	651	8	92
ZCC_2	0.19	535	656	95	5
ZCC_3	0.30	523	575	100	0
ZCC_4	0.21	580		100	0

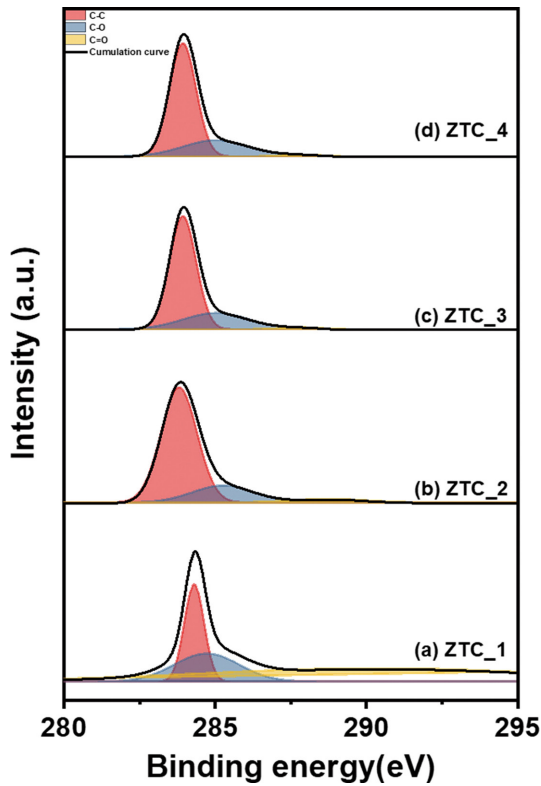


Figure 6. Core-line XPS spectra and C1s XPS deconvolution of the synthesized ZTCs: (a) ZTC_1, (b) ZTC_2, (c) ZTC_3, and (d) ZTC_4.

Table 4. Binding energies and relative peak area after fitting the C1s orbital envelope

Sample	C-C	C-O	C=O
ZTC_1	22%	21%	57%
ZTC_2	68%	25%	7%
ZTC_3	76%	18%	6%
ZTC_4	72%	25%	3%

있으며, 또한 이를 통해서 zeolite 기공 내부에 탄소가 규칙적으로 쌓이는 것을 간접적으로 추론할 수 있다고 한다[24]. 따라서, Table 2, 3, 4의 결과를 종합하면, C-C 결합의 증가에 따라 BET Surface Area 및 미세 기공의 기공 부피가 늘어가는 것을 확인할 수 있었으며, 단위 Zeolite 당 생성된 탄소의 수율 결과와 비교해 보면 기공 내부 탄소 침착 및 형성에도 기여하는 것을 확인할 수 있었다[24,25].

서로 다른 탄소 전구체를 이용하여 합성한 ZTC 샘플들을 비교해 보면, 비교해 보면, C_2H_2 으로 합성한 ZTC_3와 ZTC_4의 C-C 결합 피크 면적 비율이 각각 76%, 72%이며, CH_4 으로 합성한 ZTC_2와 ZTC_1의 C-C 결합 피크 면적 비율이 각각 68%, 22%로서, C_2H_2 으로 합성한 것이 CH_4 으로 합성한 것보다 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 위에서 언급한 탄소 증착 과정에서의 탄소가 전환되는 반응성의 차이와 분자 동역학적 크기의 차이로 물질 전달 차이로 인해, 아세틸린에 CH_4 보

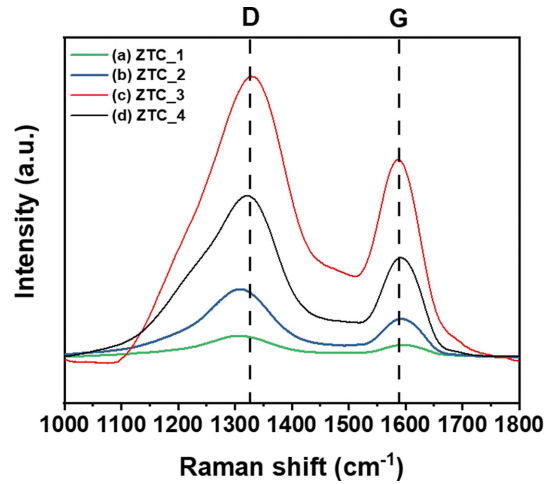


Figure 7. Raman spectra of the (a) ZTC_1, (b) ZTC_2, (c) ZTC_3, and (d) ZTC_4.

Table 5. Textual properties of the synthesized ZTC adsorbents measured via Raman spectroscopy

Sample	I_D	I_G	I_D/I_G
ZTC_1	1686	587	2.8
ZTC_2	5275	1663	3.17
ZTC_3	25358	9176	2.76
ZTC_4	13964	4251	3.28

다 좀 더 기공 내부 쌓임에 유리한 것으로 판단된다. 또한 문헌에 따르면 기공 내부에서의 탄화가 증가할수록 C-C 함량은 증가하고 C-O, C=O 함량은 감소하는 것으로 보고하였는데, LiY 기반의 ZTC_1의 합성 과정은 기공 외부 쌓임이 유난히 많은 다공성 탄소로서, 기공 외부의 탄소 쌓임으로 인한 기공 막힘 현상이 기공 내부의 탄소 생성 및 탄화 정도를 낮추어서 다른 샘플에 비해 C-O, C=O 결합 비율이 각각 21%, 57%로 높은 것을 확인할 수 있었다. 그리고 이러한 분석 내용은 문헌에 보고된 바와 동일한 경향성을 보이는 것을 확인하였다[26].

이온 교환 금속을 달리하여 합성한 샘플과의 비교 결과도, 위에서 언급한 바와 동일하게, Ca로 이온 교환을 한 ZTC 샘플이 Li로 이온 교환을 한 ZTC 샘플 보단 탄소의 내부 쌓임에 유리하여, 기공 구조 분석 결과와 TGA 분석 결과와도 동일한 경향을 보이는 것을 확인하였다.

또한 합성된 ZTC 샘플의 결정화 정도를 비교하기 위해서, Raman 스펙트럼 분석을 하였으며, 그 결과는 Figure 7에 나타내었으며, D-band와 G-band의 Intensity와 비율은 Table 5에 정리하여 나타내었다. Raman 스펙트럼 분석 시, 결정성 탄소 형성에 영향을 미치는 sp^2 혼성 구조는 $1,585\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 특성 피크가 나타나며, 이를 G-band로 불린다. 반면에, 비결정성 탄소 형성에 영향을 미치는 sp^3 혼성 구조는 $1,350\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 특성 피크가 나타나며, 이는 D-band로 불려진다. Figure 7에서 볼 수 있듯이, 합성된 ZTC 샘플들은 결정성 탄소로 대변된

D-band의 피크와 함께 비결정성 탄소 대변되는 G-band도 함께 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 D-band는 Aromatic Ring 또는 Carbon Defect에 의해서 생성되는 것으로 알려져 있는데, 합성된 ZTC 샘플에서는 이러한 Aromatic Ring 또는 Carbon Defect가 함께 공존하는 것을 확인할 수 있다[27-29].

3.4 기질의 흡착량 측정

대기 중 CH₄을 제거하기 위해선, 공기 중에서 가장 많은 성분을 차지하는 N₂ 대비 CH₄의 흡착량의 비율이 매우 중요하다. 하지만, 흡착 결정에 중요한 인자 중의 하나인 분자 동역학적 크기(Kinetic Diameter)가 CH₄ 0.38 nm, N₂ 0.36 nm로 비슷하기 때문에, 활성탄과 같은 흡착제를 이용하여 분리하는 것은 어려운 것으로 알려져 있다. 합성된 ZTC를 대상으로 가스 분리에 대한 CH₄과 N₂의 흡착 등온선(Isothermal Adsorption)을 298 K에서 측정하였고, 그 결과를 Figure 8과 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 보듯이 NaY 제올라이트와 활성탄의 CH₄ 흡착량이 0.2152, 0.741 mmol/g으로 활성탄의 CH₄ 흡착량은

Table 6. Separation performance synthetic ZTC

Sample name	Quantity adsorbed (mmol/g)		Separation ratio
	Methane	Nitrogen	CH ₄ /N ₂
ZTC_1	0.072	0.029	2.482
ZTC_2	0.447	0.104	4.298
ZTC_3	0.6069	0.2011	3.017
ZTC_4	0.4514	0.1158	3.898
NaY zeolite	0.2152	0.0825	2.607
Activated carbon	0.741	0.238	3.113

상대적으로 높지만 CH₄/N₂ 분리능은 3.113으로 낮은 것으로 확인하였다. 비극성 분자인 CH₄이 활성탄의 표면에서 흡착하는 과정에서 Van der Waals Force에 의한 인력이 형성되기 때문에, 제올라이트보다는 흡착량이 많지만, N₂ 또한 같은 힘으로 흡착이 되기 때문에 낮은 분리도를 보이는 것으로 알려져 있다.

Figure 4의 Pore size Distribution 분석 결과와 Figure 8의 가스 흡착량 결과 및 흡착 비율과의 관계를 유추하면, 0.64 nm와 0.90 nm 크기의 미세 기공이 유난히 발달한 ZTC_3의 경우 CH₄의 흡착량 뿐만이 아니라 N₂의 흡착량도 많기 때문에 다른 ZTC 샘플보다는 분리능이 좋지 못하다. 반면에 ZTC_2의 경우에는, ZTC_3보다는 주로 0.90 nm 크기의 미세 기공이 발달해 있으며, 흡착량도 CH₄ 대비 N₂ 흡착량이 적은 것이 주요한 특징으로 파악되는 바, 흡착량 선택도 비율에 있어서 0.64 nm와 0.9 nm 크기의 기공 발달이 흡착량과 흡착 비율에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

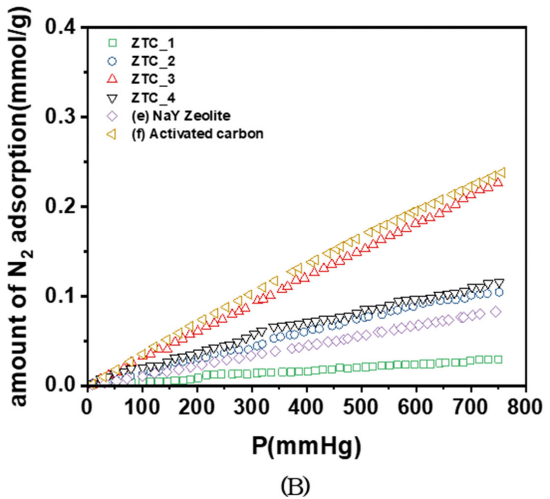
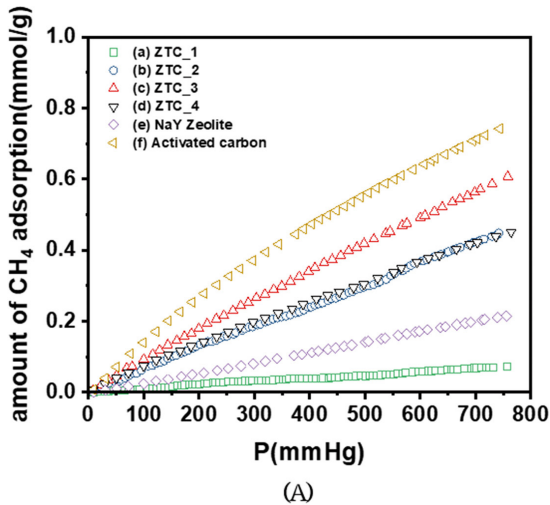


Figure 8. Gas isotherm (a) ZTC_1, (b) ZTC_2, (c) ZTC_3, (d) ZTC_4, (e) NaY Zeolite, and (f) Activated carbon. (A) Methane isotherms at 298 K and (B) Nitrogen isotherms at 298 K.

Table 7. CH₄ Langmuir-Frendlich isotherm

Sample name	Qmax (mol/g)	b	r	R ²
ZTC_1	1.2	0.00002	0.91	0.9900
ZTC_2	4.1	0.00001	0.97	0.9986
ZTC_3	5.5	0.00019	0.97	0.9993
ZTC_4	4.2	0.00002	0.89	0.9996
NaY zeolite	2.0	0.00006	1.13	0.9998
Activated carbon	2.3	0.00007	0.97	0.9991

Table 8. N₂ Langmuir-Frendlich isotherm

Sample name	Qmax (mol/g)	b	r	R ²
ZTC_1	0.34	0.00019	0.93	0.9959
ZTC_2	0.29	0.00016	1.22	0.9981
ZTC_3	3.2	0.00002	1.01	0.9997
ZTC_4	0.5	0.00048	0.95	0.9964
NaY zeolite	0.5	0.00005	1.0	0.9997
Activated carbon	1.16	0.00002	1.2	0.9997

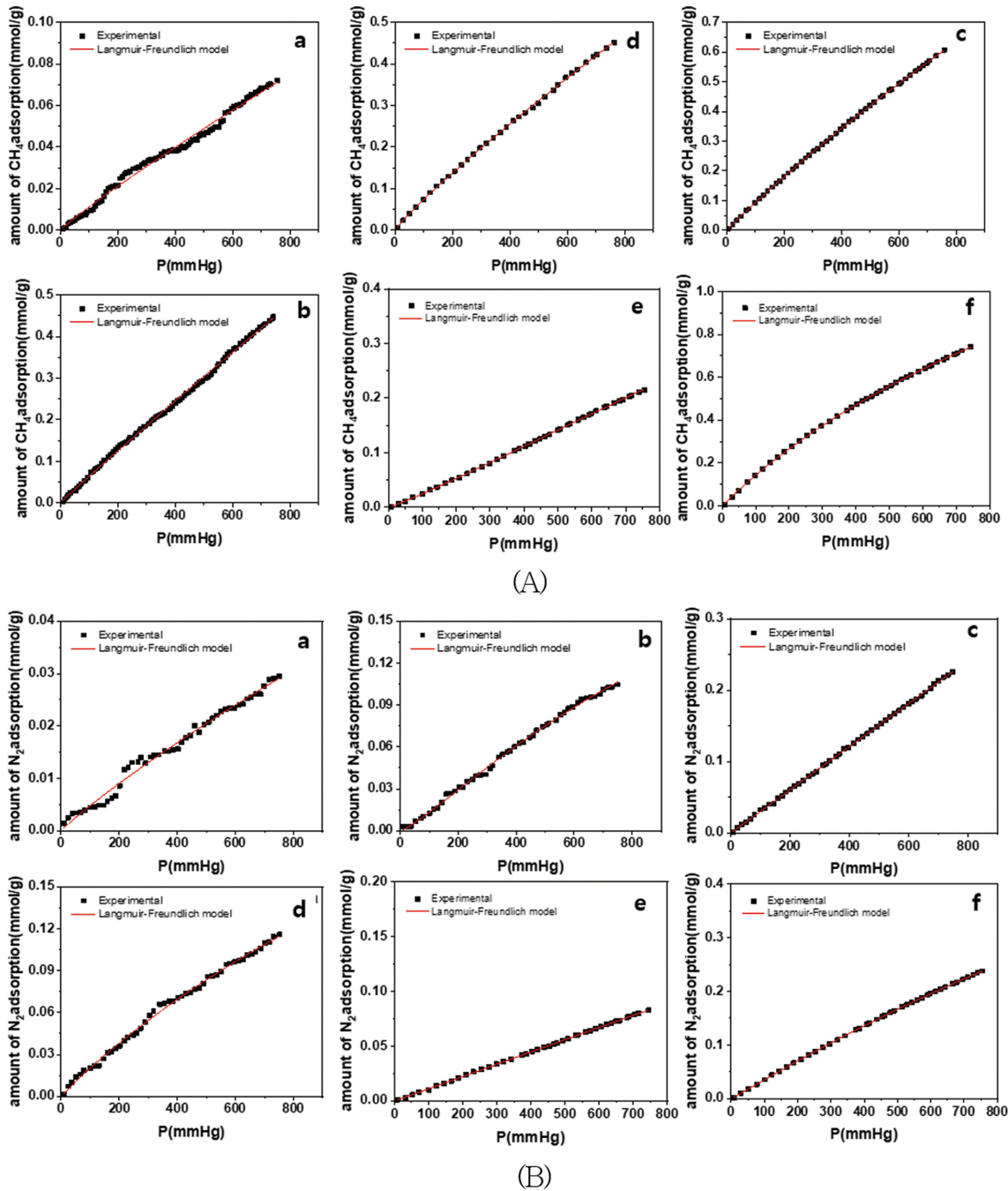


Figure 9. Langmuir-Freundlich model fit (a) ZTC_1, (b) ZTC_2, (c) ZTC_3, (d) ZTC_4, (e) NaY Zeolite, and (f) Activated carbon. (A) CH₄ isotherm and (B) N₂ isotherm.

CH₄, N₂ 대상 298 K 흡착 등온곡선으로부터 흡착 관련 파라미터를 추출하기 위해서 Langmuir-Freundlich 모델을 이용하여 매개변수 추정(Parameter Estimation)을 실시하였고, 측정 데이터와 비교 결과를 Figure 9에 나타냈으며, 매개변수 추정 결과를 Table 7, 8에 요약했다. Langmuir-Freundlich 모델은 단일 유형이 아닌 흡착 공정을 설명하는데 사용되는 대표적인 모델로서, Langmuir 모델은 흡착 분자가 균질한 표면에 흡착되는 단층이라는 가정을 기반으로 하는 반면 Langmuir-Freundlich 모델은 비균질 표면에서 발생하는 다층 흡착 과정

을 더 잘 설명할 수 있다[30]. 298 K에서 측정된 N₂와 CH₄ 등온 흡착선 측정 결과를 대상으로 Fitting을 하면 R² 값이 0.99 이상으로, Langmuir-Freundlich 피팅이 매우 잘 이루어진 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 대기에 존재하는 저농도 CH₄를 흡착 방법으로 제거하기 위한 흡착제 관련 연구로서, 이온 교환된 상용

FAU 제올라이트를 기본 구조체로 CH_4 과 C_2H_2 을 탄소 전구체로 사용하여 Zeolite-Carbon Composite (ZCC)를 합성하였다. ZCC 합성 후, 구조체로 사용된 제올라이트를 NaOH 수용액과 HCl 수용액을 사용하여 제거하였으며, 이렇게 얻어진 ZTC는 기공 분석을 위해 77 K에서 N_2 등은 흡착을 측정하고, 흡착 성능 평가를 위해 298 K에서 N_2 와 CH_4 등은 흡착을 측정하였다. XRD 분석을 통해서, Y 제올라이트의 특성 피크인 $2\theta = 6.4^\circ$ 피크가 관찰되어서 ZTC가 합성되었음을 확인하였다. 탄소 전구체 비교에선, 분자 동역학적 크기가 작은 C_2H_2 이 CH_4 보다는, 수월한 기공 내부로의 이동 및 높은 탄소 전환율로 인해 미세 기공이 더 발달한 ZTC를 합성하는 것을 확인하였다. 또한 이온 교환 금속 간의 비교에서는 Ca가 Li보다는 미세 기공 내부로의 탄소 침착 및 형성에 좀 더 유리한 환경을 만들어 주는 것을 확인하였다. 흡착량 비교에서는 미세 기공을 발달시키는 C_2H_2 을 탄소 전구체로 사용하여 합성한 ZTC가 좀 더 높은 N_2 와 CH_4 흡착량을 보였지만, 흡착량 비율에서는 N_2 흡착에 영향을 미치는 초미세기공의 발달을 적게 시키는 CH_4 을 전구체로 사용하여 합성한 ZTC가 상대적으로 높게 나왔다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요 사업(C4-2446, 불화가스 분해용 장수명 촉매 개발 및 반응 시스템 개발)와 한국에너지기술평가원 에너지수요핵심기술개발 사업(RS-2023-0023401, 산업 공정 열에너지 전기화 전환을 위한 핵심 기술 개발 및 실증)의 지원을 받아서 수행하였습니다.

References

1. Reisinger, A., Meinshausen, M., Manning, M., and Bodeker, G., "Uncertainties of Global Warming Metrics: CO_2 and CH_4 ," *Geophysical Research Letters*, **37**, L14707 (2010).
2. Prather, M. J., "Time Scales in Atmospheric Chemistry: Theory, GWPs for CH_4 and CO , and Runaway Growth," *Geophysical Research Letters*, **23**(19), 2597-2600 (1996).
3. Kamarudin, K. S., Hamdan, H., and Mat, H., "Methane Adsorption Characteristic Dependency on Zeolite Structures and Properties," The 17th Symposium of Malaysian Chemical Engineers (2003).
4. Smit, B. and Maesen, T. L. M., "Molecular Simulations of Zeolites: Adsorption, Diffusion, and Shape Selectivity," *Chemical Reviews*, **108**(10), 4125-4184 (2008).
5. Zhou, H., Xie, J., Liu, B., and Ban, S., "Molecular Simulation of Methane Adsorption in Activated Carbon: The Impact of Pore Structure and Surface Chemistry," *Molecular Simulation*, **42**(9), 776-782 (2016).
6. Li, B., Wen, H. M., Zhou, W., Xu, J. Q., and Chen, B., "Porous Metal-Organic Frameworks: Promising Materials for Methane Storage," *Chem*, **1**(4), 557-580 (2016).
7. Azambre, B., Westermann, A., Finqueneisel, G., Can, F., and Comparot, J. D., "Adsorption and Desorption of a Model Hydrocarbon Mixture over HY Zeolite under Dry and Wet Conditions," *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**(1), 315-331 (2015).
8. Cho, W. R., Jeong, G. H., Shin, Y. H., Yoo, H. C., and Na, B. K., "Separation of $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ Mixture by Pressure Swing Adsorption," *Clean Technology*, **17**(4), 389-394 (2011).
9. Ma, Z., Kyotani, T., Liu, Z., Terasaki, O., and Tomita, A., "Very High Surface Area Microporous Carbon with a Three-Dimensional Nano-Array Structure: Synthesis and its Molecular Structure," *Chemistry of Materials*, **13**(12), 4413-4415 (2001).
10. Yang, Z., Xia, Y., and Mokaya, R., "Enhanced Hydrogen Storage Capacity of High Surface Area Zeolite-Like Carbon Materials," *Journal of the American Chemical Society*, **129**(6), 1673-1679 (2007).
11. Stadie, N. P., Murialdo, M., Ahn, C. C., and Fultz, B., "Anomalous Isothermic Enthalpy of Adsorption of Methane on Zeolite-Templated Carbon," *Journal of the American Chemical Society*, **135**(3), 990-993 (2013).
12. Mohr, R. J., Vorkapic, D., Rao, M. B., and Sircar, S., "Pure and Binary Gas Adsorption Equilibria and Kinetics of Methane and Nitrogen on 4A Zeolite by Isotope Exchange Technique," *Adsorption*, **5**, 145-158 (1999).
13. Bakhtyari, A. and Mofarahi, M., "Pure and Binary Adsorption Equilibria of Methane and Nitrogen on Zeolite 5A," *Journal of Chemical & Engineering Data*, **59**(3), 626-639 (2014).
14. Mofarahi, M. and Bakhtyari, A., "Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of CH_4/N_2 Adsorption on Zeolite 13X," *Journal of Chemical & Engineering Data*, **60**(3), 683-696 (2015).
15. Zhang, J., Li, L., and Qin, Q., "Effects of Micropore Structure of Activated Carbons on the CH_4/N_2 Adsorption Separation and the Enrichment of Coal-Bed Methane," *Clean Energy*, **5**(2), 329-338 (2021).
16. Caguiat, J. N., Kirk, D. W., and Jia, C. Q., "Uncertainties in Characterization of Nanoporous Carbons Using Density Functional Theory-Based Gas Physisorption," *Carbon*, **72**, 47-56 (2014).
17. Kim, K., Lee, T., Kwon, Y., Seo, Y., Song, J., Park, J. K., and Ryoo, R., "Lanthanum-Catalysed Synthesis of Microporous 3D Graphene-Like Carbons in a Zeolite Template," *Nature*, **535**(7610), 131-135 (2016).
18. Stadie, N. P., Wang, S., Kravchyk, K. V., and Kovalenko, M. V., "Zeolite-Templated Carbon as an Ordered Microporous Electrode for Aluminum Batteries," *ACS Nano*, **11**(2), 1911-1919 (2017).
19. Nueangnoraj, K., Nishihara, H., Imai, K., Itoi, H., Ishii, T.,

- Kiguchi, M., and Kyotani, T., "Formation of Crosslinked-Fullerene-Like Framework as Negative Replica of Zeolite Y," *Carbon*, **62**, 455-464 (2013).
20. Hajianzadeh, M., Mahmoudi, J., and Sadeghzadeh, S., "Molecular Dynamics Simulations of Methane Adsorption and Displacement from Graphenylene Shale Reservoir Nanochannels," *Scientific Reports*, **13**(1), 15765 (2023).
 21. Tarazona, P., Marconi, U. M. B., and Evans, R., "Phase Equilibria of Fluid Interfaces and Confined Fluids: Non-Local Versus Local Density Functionals," *Molecular Physics*, **60**(3), 573-595 (1987).
 22. Gu, C., Gao, G.-H., and Yu, Y.-X., "Density Functional Study of the Adsorption and Separation of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotube," *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**(5), 465-473 (2004).
 23. Liu, Y., Wang, J., Serageldin, M. A., Wang, T., and Pan, W. P., "Carbon Deposition Mechanism and Structural Changes for Zeolite-Templated Carbons," *Microporous and Mesoporous Materials*, **324**, 111311 (2021).
 24. Zhuang, R., Huang, Z., Wang, S., Qiao, J., Wu, J. C., and Yang, J., "Binder-Free Cobalt Sulfide@ Carbon Nanofibers Composite Films as Cathode for Rechargeable Aluminum-Ion Batteries," *Chemical Engineering Journal*, **409**, 128235 (2021).
 25. Kaur, B., Gupta, R. K., and Bhunia, H., "CO₂ Capture on Activated Carbon from PET (Polyethylene Terephthalate) Waste: Kinetics and Modeling Studies," *Chemical Engineering Communications*, **207**(8), 1031-1047 (2020).
 26. Zhou, J., Li, W., Zhang, Z., Xing, W., and Zhuo, S., "Carbon Dioxide Adsorption Performance of N-Doped Zeolite Y Templated Carbons," *RSC Advances*, **2**(1), 161-167 (2012).
 27. Nishihara, H., Yang, Q. H., Hou, P. X., Unno, M., Yamauchi, S., Saito, R., and Kyotani, T., "A Possible Buckybowl-Like Structure of Zeolite Templated Carbon," *Carbon*, **47**(5), 1220-1230 (2009).
 28. Ning, G., Fan, Z., Wang, G., Gao, J., Qian, W., and Wei, F., "Gram-Scale Synthesis of Nanomesh Graphene with High Surface Area and its Application in Supercapacitor Electrodes," *Chemical Communications*, **47**(21), 5976-5978 (2011).
 29. Katagiri, G., Ishida, H., and Ishitani, A., "Raman Spectra of Graphite Edge Planes," *Carbon*, **26**(4), 565-571 (1988).
 30. Choi, B. U., Choi, D. K., Lee, Y. W., Lee, B. K., and Kim, S. H., "Adsorption Equilibria of Methane, Ethane, Ethylene, Nitrogen, and Hydrogen onto Activated Carbon," *Journal of Chemical & Engineering Data*, **48**(3), 603-607 (2003).