

사불화탄소 플라즈마 반응에 의해 처리된 활성탄소의 CO₂ 흡착 성능 향상

민충기* · 임채훈* · 정서경* · 명성재* · 이영석*,**,†

*충남대학교 응용화학공학과, **충남대학교 탄소융복합기술연구소
(2023년 2월 17일 접수, 2023년 3월 9일 수정, 2023년 3월 9일 채택)

Improving CO₂ Adsorption Performance of Activated Carbons Treated by Plasma Reaction with Tetrafluoromethane

Chung Gi Min*, Chaehun Lim*, Seo Gyeong Jeong*, Seongjae Myeong* and Young-Seak Lee*,**,†

*Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea
**Institute of Carbon Fusion Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea
(Received February 17, 2023; Revised March 9, 2023; Accepted March 9, 2023)

초 록

CO₂는 지구온난화의 원인 중 하나로 알려져 있으며 포집을 위하여 다양한 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 표면 특성 변화를 통하여 활성탄소의 CO₂ 흡착 능력을 향상시키고자 사불화탄소 플라즈마 반응을 진행하였으며, 반응 시간에 따른 흡착 특성을 고찰하였다. 플라즈마 반응 이후 활성탄소의 미세기공 부피가 모두 늘어났으며, 최대 1.03 cm³/g까지 증가하였다. 또한 반응 시간의 증가에 따라 활성탄소 표면에 존재하는 불소 함량이 0.88%까지 증가하였다. 결과적으로 본 실험을 통하여 활성탄소의 기공 특성과 표면 작용기를 동시에 조절할 수 있었다. 본 연구에서 표면 처리된 활성탄소의 CO₂ 흡착량은 미처리 활성탄소에 비하여 최대 7.44%까지 향상되어, 반응 시간이 60 s일 때 3.90 mmol/g으로 가장 우수한 성능을 보였다. 이는 활성탄소 표면에 도입된 불소 작용기와 식각 효과에 의하여 증가된 미세기공 부피에 의한 시너지 효과 때문으로 판단된다. 또한, CO₂ 흡착량이 3.67 mmol/g보다 낮은 구간에서는 미세기공의 부피가 CO₂ 흡착에 더 큰 영향을 미쳤으며, 그보다 높은 구간에서는 도입된 불소의 함량이 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

Abstract

CO₂ is known as one of the causes of global warming, and various studies are being conducted to capture it. In this study, a tetrafluoromethane (CF₄) plasma reaction was performed to improve the CO₂ adsorption of activated carbons (ACs) through changes in surface characteristics, and the adsorption characteristics according to the reaction time were considered. After the reaction, the micropore volume increased up to 1.03 cm³/g. In addition, as the reaction time increased, the fluorine content on the surface increased to 0.88%. It was possible to simultaneously control the pore properties and surface functional groups of the ACs through this experiment. Also, the CO₂ uptake of surface-treated ACs improved up to 7.44% compared to untreated ACs, showing the best performance at 3.90 mmol/g when the reaction time was 60 s. This is due to the synergy effect of the fluorine functional groups introduced on the surface of the ACs and the increased micropore volume caused by the etching effect. It was found that the micropore volume had a greater effect on CO₂ adsorption in the region where the CO₂ uptake was less than 3.67 mmol/g, while the added fluorine content had a greater effect in the region above that.

Keywords: Activated carbon, Tetrafluoromethane, Adsorption, Carbon dioxide, Plasma treatment

1. 서 론

최근 지구온난화에 의해 대기 온도가 상승하며 전 세계적으로 자연

재해와 그 피해가 증가하고 있다. 지구온난화의 원인인 온실가스에는 다양한 물질이 존재하는데 이중 높은 비율을 차지하는 CO₂는 그 농도가 꾸준히 증가하고 있기 때문에 많은 우려를 낳고 있다. 특히 급속히 진행된 산업화로 인해 화석 연료 사용량이 증가하면서 CO₂의 배출량 또한 급격히 증가하는 추세이다[1,2]. 다만 발전소 및 산업 시설에서 화석 연료를 사용하는 것은 불가피하다. 따라서 산업 현장의 배출 가스에서 CO₂를 포집 및 저장하고 다양한 화학물질을 제조하는 CCS (carbon capture and storage) 기술이 주목받고 있다[3-5]. 이러한 기술을 도입하기 위해서는 CO₂를 효과적으로 포집하는 기술이 선행되어

† Corresponding Author: Chungnam National University, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon 34134, Republic of Korea; Chungnam National University, Institute of Carbon Fusion Technology, Daejeon 34134, Republic of Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

야 한다. CO₂를 포집하는 방법에는 막 분리, 흡수, 흡착 등이 있다. 이중 흡착은 공정이 간단하고 경제적이라는 장점이 있어 흡착을 활용한 CO₂ 포집이 다방면으로 연구되고 있다[6-8].

기체 분리를 위한 흡착제에는 제올라이트, 금속 유기 구조(Metal-organic Framework, MOF), 활성탄소(activated carbon, AC) 등 재사용이 용이하고 흡착 용량과 분리 속도가 높은 물질을 사용한다. 이중 활성탄소는 화학적, 열적 안정성이 뛰어나고 상대적으로 저렴하다는 장점이 있어 CO₂를 포집하기 위한 재료로 연구되고 있다[9-12].

또한 활성탄소를 비롯한 탄소 소재에 존재하는 미세 기공과 표면 작용기는 CO₂ 흡착 능력에 중대한 영향을 미치므로, 이에 관한 연구가 다양하게 수행되고 있다. 특히 화학기상증착법 등을 활용하여 활성탄소의 기공 크기를 줄이거나, N, O, F, S 등의 원소를 탄소 재료 표면에 도입하여 극성 작용기를 형성시키는 연구 등이 존재한다[13-16].

그중 불소 작용기를 도입하는 것은 훌륭한 탄소재료 표면 처리 방법으로 평가받는다. 이는 불소가 높은 반응성, 산화력, 전기음성도를 나타내므로 탄소와의 반응성이 높기 때문에, 효과적으로 탄소의 표면 성질을 제어할 수 있기 때문이다[16-18]. 불소 작용기를 도입하는 방법으로는 기상 불소화와 불소 플라즈마 처리가 있다. 이중 기상 불소화 반응은 F₂ 가스의 강한 반응성으로 인하여 탄소와 불소 사이에 C-F 결합을 형성하는 과정을 통해 진행된다. 이 방법은 반응 장치가 비교적 간단하며 상온에서 진행할 수 있고 개시제, 촉매, 부가 에너지 등이 필요하지 않으므로 경제적이라는 장점이 있다. 다만 반응이 지나치게 일어날 경우 과불소화가 진행되어 탄소 재료의 기공 구조가 무너지고 오히려 비표면적이 감소하는 현상이 발생할 수 있다[19,20]. 한편 불소 플라즈마 처리는 육불화황(SF₆), 사불화탄소(CF₄), 불소(F₂) 등의 불소계 가스에 에너지를 가하여 만들어진 불소 라디칼을 이용하여 활성탄소 표면에 불소 작용기를 도입하는 표면 처리 방법으로, 공정이 간단하고 용매가 필요 없다는 장점이 있다. 또한, 플라즈마 처리 방법은 기상 불소화 반응에 비하여 기공 구조의 파괴가 적은 것으로 알려져 있다[21-23].

따라서, 본 연구에서는 활성탄소의 CO₂ 흡착 성능을 높이기 위하여 사불화탄소 가스를 이용한 플라즈마 반응을 수행하였다. 사불화탄소의 플라즈마 반응에 의해 변화된 활성탄소의 표면 화학적 특성 및 기공 특성에 대한 변화를 분석하였으며, 불소 작용기와 기공 특성 변화가 활성탄소의 CO₂ 흡착에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 또한 CO₂ 가스 흡착량에 대하여 활성탄소 표면에 도입된 불소 작용기의 양과 미세기공 부피의 상관관계도 비교 및 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 활성탄소의 CO₂ 흡착 특성을 분석하기 위하여 폐놀계 활성탄소 MSP-20X (Kansai Coke & Chemicals Co., Ltd, Japan)를 사용하였다. 불소 플라즈마 처리 시에는 사불화탄소 가스(99.999%, Deokyang Co., Korea)를 이용하였으며, CO₂ 흡착 실험에는 CO₂ 가스(99.999%)를 사용하였다.

2.2. 활성탄소의 사불화탄소 플라즈마 반응

본 실험에서는 플라즈마 장비(CUTE-MPR/Dual Mode, Femto Science Co., Korea)를 사용하였다. 0.5 g의 활성탄소를 장비에 넣고 반응기 내부를 감압한 후 주파수 50 kHz, 전력 90 W, 사불화탄소 가스 공간속

도를 50 l/s로 고정한 상태에서 30, 60, 90, 120 s의 반응 시간 동안 플라즈마 처리를 수행하였다. 이때 미처리된 활성탄소는 Raw, 플라즈마 처리된 활성탄소는 반응 시간에 따라 F30, F60, F90, F120으로 각각 명명하였다.

2.3. 사불화탄소 플라즈마 반응 처리된 활성탄소의 특성 및 CO₂ 흡착 성능 평가

사불화탄소 플라즈마 반응에 따른 활성탄소 표면의 작용기 특성과 결합 구조의 변화를 파악하기 위하여 X선 광전자분광기(XPS, K-alpha+, Thermo scientific, USA)를 통하여 분석하였다. 또한 3-Flex (Micromeritics Ins. Corp., USA) 장비를 통하여 77 K 질소 흡탈착법을 진행하여 활성탄소의 기공 특성 변화를 분석하였으며 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET), 기공분포도는 Density-Functional theory (DFT) 식을 이용하여 계산하였다. 또한 미세기공의 부피는 t-plot 법을 이용하여 측정하였다. 활성탄소의 CO₂ 흡착 실험은 3-Flex (Micromeritics Ins. Corp., USA)를 사용하여 298 K의 온도와 0-850 mmHg의 압력에서 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 사불화탄소 플라즈마 반응 처리된 활성탄소의 표면 및 세공 특성

사불화탄소 플라즈마 반응에 의한 활성탄소의 표면 화학적 특성 변화를 확인하기 위하여 XPS 분석을 실시하였다. Table 1에 플라즈마 처리된 각각의 시료에 대하여 원자 함량 분율을 나타내었다. 미처리 시료와 달리 플라즈마 처리된 활성탄소 시료에서 불소 원자가 발견됨을 알 수 있었으며, 사불화탄소 플라즈마 반응 시간이 길어질수록 활성탄소 표면에 도입되는 불소의 양이 증가한다는 사실을 확인하였다. 이러한 현상은 고에너지에 의하여 분해된 사불화탄소가, 일부 결합이 분해된 활성탄소 표면에 C-F, C-F₂, C-F₃ 등의 불소 작용기 형태로 결합하기 때문으로 사료된다[24]. 사불화탄소 플라즈마 처리된 활성탄소의 C1s 스펙트럼 피크를 세부 피크로 분할하여, 활성탄소 표면에 존재하는 결합 구조와 그 비율을 Figure 1과 Table 2에 나타내었다. 사불화탄소 플라즈마 반응 처리된 활성탄소의 표면에서 C=C(sp²), C-C(sp³), C-O, C=O, semi-ionic C-F 및 covalent C-F 결합이 존재함을 확인할 수 있었다. 이때, 각각의 시료에 대하여 플라즈마 처리 이후 활성탄소 시료에 존재하는 각 결합 구조가 차지하는 비율은 유사하였다.

한편, 탄소재료 표면에 도입된 불소 작용기는 불소의 높은 전기음성도로 인하여 상대적으로 음의 전하를 띄게 된다. 또한, 산소 원자의 높은 전기 음성도 때문에 CO₂ 분자의 탄소 원자는 상대적으로 양의 전하를 띄며 약한 루이스 산으로 작용한다. 이 때문에 불소 작용기와

Table 1. Atomic Percentage of Carbon, Oxygen, and Fluorine on the Surface of the Fluorinated ACs

Samples	Elemental content (at %)		
	C	O	F
Raw	92.72	7.28	-
F30	87.83	11.65	0.50
F60	89.94	9.53	0.55
F90	90.41	8.86	0.74
F120	91.86	7.26	0.88

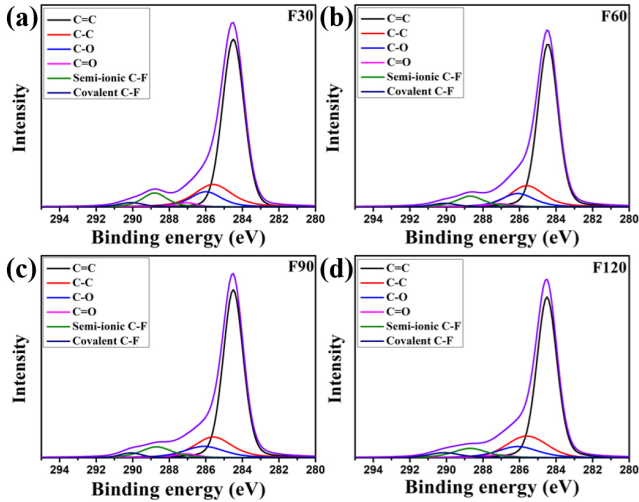


Figure 1. C1s XPS spectra of (a) F30, (b) F60, (c) F90, and (d) F120.

Table 2. C1s Peak Parameters of the Fluorinated ACs

Component	Concentration (%)			
	F30	F60	F90	F120
C=C	62.5	63.6	63.1	62.8
C-C	16.9	15.8	16.3	15.9
C-O	9.6	9.6	9.6	9.7
C=O	1.9	1.9	1.8	1.6
Semi-ionic C-F	7.0	7.1	7.1	7.0
Covalent C-F	2.0	1.9	2.1	2.2

CO₂ 분자는 정전기적 상호작용에 의하여 서로 화학적 결합을 이루는 것으로 알려져 있으므로, 활성탄소에 도입된 불소 작용기는 CO₂ 흡착에 유리하게 작용할 것으로 사료된다[25-27].

사불화탄소 플라즈마 반응 처리된 활성탄소의 기공 특성을 77 K에서의 질소 흡탈착법을 통하여 확인하였다. 각 시료의 흡착 등온선과 기공분포도를 Figure 2에, 비표면적, 미세기공 부피 및 총 기공부피를 Table 3에 나타내었다. Figure 2 (a)에서 알 수 있듯이, 모든 시료의 흡착 등온선이 IUPAC 흡착 등온선 유형 가운데 Type- I의 형태를 띠었다. 따라서 플라즈마 반응 이후에도 모든 시료에 미세 기공 구조가 존재함을 알 수 있다. DFT 식을 통하여 분석한 사불화탄소 플라즈마 처리된 활성탄소의 기공 크기 분포 결과는 Figure 2 (b)에 나타내었다. 이때 사불화탄소 플라즈마 반응 처리된 활성탄소에서 직경의 크기 0.7 nm 미만에 해당하는 초미세기공의 양이 늘어난 것을 확인할 수 있다. 특히, 기공의 직경 크기가 0.8 nm에 해당하는 부근에서는 플라즈마 처리된 활성탄소보다 미처리 활성탄소의 기공 부피가 더 높게 나타났으나, 그보다 작은 크기의 기공 직경에서는 플라즈마 처리된 활성탄소의 기공 부피가 더 높게 나타났다. 이러한 현상은 플라즈마 처리 시에, 고에너지가 가해진 사불화탄소로부터 발생한 불소 라디칼이 활성탄소 표면을 식각하여 작은 크기의 기공이 만들어졌기 때문에 일어난 현상으로 사료된다. Table 3에서, 플라즈마 반응 시간이 증가함에 따라 활성탄소의 비표면적이 2384 m²/g에서 2023 m²/g까지 감소하는 현상이 나타났다. 또한 사불화탄소 플라즈마 반응 처리된 활성탄소에 존재하는 미세기공 총 부피는 미처리 활성탄소의 미세기공 총 부피보다 증가하였으나, 반응 시간이 증가함에 따라 1.03 cm³/g에서

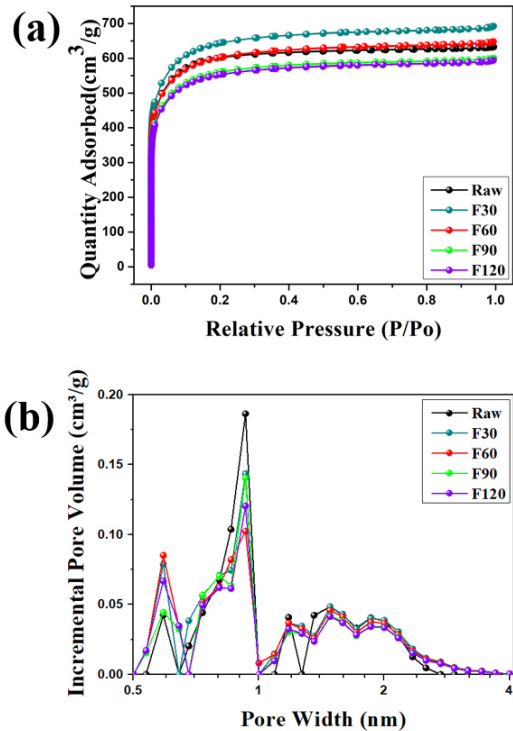


Figure 2. (a) Nitrogen adsorption isotherms at 77 K, (b) pore size distribution of the untreated and fluorinated ACs.

Table 3. Pore Characteristics of the Untreated and Fluorinated ACs

Samples	Specific surface area (m ² /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Total pore volume (cm ³ /g)
Raw	2,289	0.76	0.98
F30	2,384	1.03	1.15
F60	2,203	0.97	1.09
F90	2,068	0.89	1.00
F120	2,023	0.88	0.99

0.88 cm³/g까지 감소하였다. 이는 활성탄소가 반응 시간의 증가에 따라 비표면적이 감소하는 현상과 유사한 경향성을 띠는 것으로 보인다. 따라서, 본 실험에서 사불화탄소 플라즈마 반응 처리된 활성탄소는 미세기공 구조의 큰 파괴 없이 불소 작용기가 도입되어 우수한 CO₂ 흡착 성능을 가질 것으로 기대된다.

3.2. 사불화탄소 플라즈마 반응 처리된 활성탄소의 CO₂ 흡착 특성

미처리 및 사불화탄소 플라즈마 반응 처리된 활성탄소의 CO₂ 흡착 특성을 Figure 3과 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 확인할 수 있듯이, Raw 샘플의 경우 3.63 mmol/g의 CO₂ 흡착 효율을 보였다. 한편 플라즈마 반응 이후의 활성탄소는 모든 시료가 미처리 활성탄소에 비하여 높은 CO₂ 흡착 능력을 나타내었다. 이는 플라즈마 반응 이후 활성탄소의 표면에 불소 작용기가 도입되었을 뿐 아니라 초미세기공의 양이 증가하였기 때문에, 이러한 요소들이 CO₂ 흡착에 유리하게 작용하였기 때문으로 사료된다. 특히 F60의 경우, 3.90 mmol/g의 CO₂ 흡착량을 나타내며 시료들 중 가장 높은 흡착량을 보였다. 한편, 불소

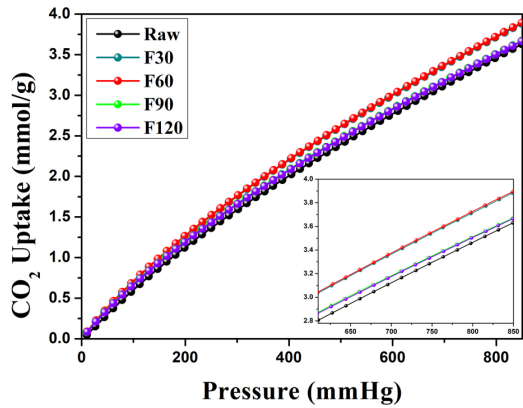


Figure 3. CO₂ adsorption of untreated and fluorinated ACs at 298 K.

Table 4. CO₂ Adsorption Capacities of Untreated and Fluorinated ACs at 298 K

	Raw	F30	F60	F90	F120
CO ₂ uptake (mmol/g)	3.63	3.88	3.90	3.67	3.66

작용기가 더 많이 도입된 F90 및 F120의 CO₂ 흡착 능력이 F60보다 감소하였다. 이러한 현상은 Figure 2 (b)에서 나타나 있듯이, 불소 라디칼에 의한 과도한 식각 작용으로 인하여 CO₂ 흡착에 유리하게 작용하는 것으로 알려진 약 0.6 nm 크기의 초미세기공 부피가 F60보다 감소하였기 때문으로 사료된다[13]. 따라서 사불화탄소 플라즈마 처리된 활성탄소 표면의 불소 작용기 양과 미세기공 부피가 복합적으로 CO₂ 흡착 성능에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

활성탄소 표면에 도입된 불소 작용기의 양 및 미세기공의 부피가 각각 CO₂ 흡착 성능에 미치는 영향의 정도를 고찰하기 위하여 선형 회귀 분석을 사용하였으며 결정계수 (R²)를 비교하였다. 이때 CO₂ 흡착량이 3.67 mmol/g 이하인 Raw, F90, F120의 경향성을 Step I으로, 3.67 mmol/g 이상의 CO₂ 흡착량을 보인 F30, F60, F90의 경향성을 Step II로 지정하여 이때의 결정계수를 Figure 4에 나타내었다. Step I에서, CO₂ 흡착량과 불소 분율의 관계를 나타내는 그래프의 R² 값은 0.9321로, CO₂ 흡착량과 미세기공 부피의 관계를 나타내는 그래프의 R² 값인 0.9979보다 낮게 나타났다. 한편 Step II에서는, CO₂ 흡착량과 불소 분율의 관계를 나타내는 그래프의 R² 값이 0.9292로, CO₂ 흡착량과 미세기공 부피의 관계를 나타내는 그래프의 R² 값인 0.7601보다 월등히 높게 나타났다. 따라서, CO₂ 흡착량이 3.67 mmol/g보다 낮은 시료에서는 미세기공 부피의 크기가 CO₂ 흡착에 더 큰 영향을 주었으며, CO₂ 흡착량이 3.67 mmol/g보다 높은 시료에서는 표면의 불소 함량이 흡착에 더 큰 영향을 주는 것으로 사료된다. 상기 실험 내용을 바탕으로, 사불화탄소 플라즈마 반응을 통하여 활성탄소 표면에 도입되는 불소 작용기 및 미세기공과 CO₂ 분자 간에 발생하는 상호작용을 Figure 5에 나타내었다.

4. 결 론

사불화탄소 플라즈마 반응 처리된 활성탄소는 식각 효과에 의하여 모두 미세기공 부피가 증가하였으나 반응 시간에 따라 그 증가폭은 점차 감소하는 양상을 보였다. 또한 플라즈마 반응 시간이 늘어남에 따라 시료에 존재하는 불소 함량이 증가하였다. 사불화탄소 플라즈마

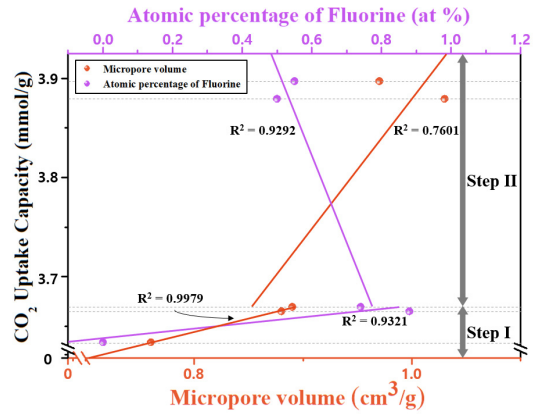


Figure 4. Linear correlations of CO₂ adsorbed amount with micropore volume and atomic percentage of fluorine of samples.

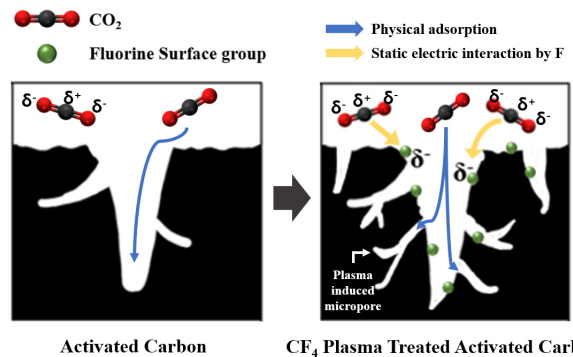


Figure 5. Effects of CF₄ plasma treatment on surface characteristics and CO₂ adsorption properties of ACs.

반응이 진행된 시료는 모두 미처리 활성탄소에 비하여 높은 CO₂ 흡착량을 보였다. 이때 표면 처리된 활성탄소의 CO₂ 흡착 성능은 최소 0.82%부터 최대 7.44%까지 향상되었다. 이는 활성탄소 표면에 도입된 불소 작용기와 식각 효과에 의해 증가된 미세기공의 부피가 CO₂ 흡착에 시너지 효과로 작용하였기 때문으로 판단된다. 특히 플라즈마 반응 시간이 60 s일 때의 CO₂ 흡착량이 3.90 mmol/g으로 가장 높게 나타났으며, 미처리 활성탄소의 흡착량에 비하여 약 7.44% 향상되었다. 한편 플라즈마 반응 시간이 각각 90 s, 120 s인 경우 미처리 활성탄소와 비교하였을 때 CO₂ 흡착량의 증가폭이 높지 않았는데, 이는 미세기공 부피가 사불화탄소 플라즈마 반응을 수행한 다른 시료에 비하여 낮기 때문으로 사료된다. 따라서 사불화탄소 플라즈마 반응이 진행된 활성탄소의 CO₂ 흡착 능력은 도입된 불소 작용기의 함량과 미세기공 부피가 종합적으로 영향을 미치는 것으로 보인다. 이에 대한 상관관계를 고찰한 결과, CO₂ 흡착량이 3.67 mmol/g보다 낮은 시료에서는 미세기공 부피가 미치는 영향이 더 큰 것으로, CO₂ 흡착량이 3.67 mmol/g보다 높은 시료에서는 도입된 불소의 함량이 더 크게 영향을 미치는 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 한국 산업기술평가관리원의 탄소산업기반조성사업(고수도 가스 분리용 탄소분자체 및 시스템 제조기술 개발: 20016789)의 지원에 의하여 수행하였으며 이에 감사드립니다.

References

1. N. P. Wickramaratne and M. Jaroniec, Activated Carbon Spheres for CO₂ Adsorption, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 1849-1855 (2013).
2. E. Gomez-Delgado, G. V. Nunell, A. L. Cukierman and P. R. Bonelli, Development of microporous-activated carbons derived from two renewable precursors for CO₂ capture, *Carbon Lett.*, **30**, 155-164 (2020).
3. O. F. Cruz, I. Campello-Gómez, M. E. Casco, J. Serafin, J. Silvestre-Albero, M. Martínez-Escandell, D. Hotza and C. R. Rambo, Enhanced CO₂ capture by cupuassu shell-derived activated carbon with high microporous volume, *Carbon Lett.*, <https://doi.org/10.1007/s42823-022-00454-3> (2022).
4. Y. Tan, W. Nookuea, H. Li, E. Thorin and J. Yan, Property impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) processes: A review, *Energy Convers. Manag.*, **118**, 204-222 (2016).
5. U. Morali, H. Demiral and S. Sensoz, Synthesis of carbon molecular sieve for carbon dioxide adsorption: Chemical vapor deposition combined with Taguchi design of experiment method, *Powder Technol.*, **355**, 716-726 (2019).
6. B. Petrovic, M. Gorbounov and S. M. Soltani, Influence of surface modification on selective CO₂ adsorption: A technical review on mechanisms and methods, *Microporous Mesoporous Mater.*, **312**, 110751 (2021).
7. M. Danish, V. Parthasarthy and M. K. Al Mesfer, CO₂ capture using activated carbon synthesized from date stone: breakthrough, equilibrium, and mass-transfer zone, *Carbon Lett.*, **31**, 1261-1272 (2021).
8. J. Y. Lai, L. H. Ngu, S. S. Hashim, J. J. Chew and J. Sunarso, Review of oil palm-derived activated carbon for CO₂ capture, *Carbon Lett.*, **31**, 201-252 (2021).
9. S. Park, M. S. Choi and H. S. Park, Nitrogen-doped nanoporous carbons derived from lignin for high CO₂ capacity, *Carbon Lett.*, **29**, 289-296 (2019).
10. Z. Y. Feng and L. Y. Meng, Hierarchical porous carbons derived from corncob: study on adsorption mechanism for gas and wastewater, *Carbon Lett.*, **31**, 643-653 (2021).
11. J. Han, K. Lee, M. S. Choi, H.S. Park, W. Kim and K. C. Roh, Chlorella-derived activated carbon with hierarchical pore structure for energy storage materials and adsorbents, *Carbon Lett.*, **29**, 167-175 (2019).
12. S. Deng, B. Hu, T. Chen, B. Wang, J. Huang, Y. Wang and G. Yu, Activated carbons prepared from peanut shell and sunflower seed shell for high CO₂ adsorption, *Adsorption*, **21**, 125-133 (2015).
13. C. Lim, C. H. Kwak, S. G. Jeong, D. Kim and Y. S. Lee, Enhanced CO₂ adsorption of activated carbon with simultaneous surface etching and functionalization by nitrogen plasma treatment, *Carbon Lett.*, **33**, 139-145 (2022).
14. D. Saha and M. J. Kienbaum, Role of oxygen, nitrogen and sulfur functionalities on the surface of nanoporous carbons in CO₂ adsorption: A critical review, *Microporous Mesoporous Mater.*, **287**, 29-55 (2019).
15. Y. Xu, X. Chen, D. Wu, Y. Luo, X. Liu, Q. Qian, L. Xiao and Q. Chen, Carbon molecular sieves from soybean straw-based activated carbon for CO₂/CH₄ separation, *Carbon Lett.*, **25**, 68-77 (2018).
16. H. Touhara and F. Okino, Property control of carbon materials by fluorination, *Carbon*, **38**, 241-267 (2000).
17. M. J. Kim, M. J. Jung, S. S. Choi and Y. S. Lee, Adsorption characteristics of chromium ion at low concentration using oxy-fluorinated activated carbon fibers, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 432-438 (2015).
18. Y. S. Lee and B. K. Lee, Surface properties of oxyfluorinated PAN-based carbon fibers, *Carbon*, **40**, 2461-2468 (2002).
19. A. Tressaud, E. Durand and C. Labrugère, Surface modification of several carbon-based materials: comparison between CF₄ rf plasma and direct F₂-gas fluorination routes, *J. Fluor. Chem.*, **125**, 1639-1648 (2004).
20. M. J. Kim, M. J. Jung, M. I. Kim, S. S. Choi and Y. S. Lee, Adsorption characteristics of toluene gas using fluorinated phenol-based activated carbons, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 587-592 (2015).
21. K. H. Kim, M. J. Kim, J. W. Kim, K. M. Lee, H. G. Kim and Y. S. Lee, Enhanced creep behavior of carbon black/epoxy composites with high dispersion stability by fluorination, *Carbon Lett.*, **29**, 643-648 (2019).
22. R. Lee, C. Lim, M. J. Kim and Y. S. Lee, Acetic Acid Gas Adsorption Characteristics of Activated Carbon Fiber by Plasma and Direct Gas Fluorination, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 55-60 (2021).
23. E. J. Song, M. J. Kim, J. I. Han, Y. J. Choi and Y. S. Lee, Gas Adsorption Characteristics of by Interaction between Oxygen Functional Groups Introduced on Activated Carbon Fibers and Acetic Acid Molecules, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 160-166 (2019).
24. S. Kim, C. Lim, D. Kim and Y. S. Lee, Surface and corrosion protection properties of fluorine doped PVDF by plasma fluorination, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 653-658 (2021).
25. Y. Tian, X. Zhang, Y. Wang, Z. Cui and J. Tang, SF₆ abatement in a packed bed plasma reactor: Role of zirconia size and optimization using RSM, *J. Ind. Eng. Chem.*, **94**, 205-216 (2021).
26. H. R. Yu, S. Cho, B. C. Bai, K. B. Yi and Y. S. Lee, Effects of fluorination on carbon molecular sieves for CH₄/CO₂ gas separation behavior, *Int. J. Greenh. Gas Control.*, **10**, 278-284 (2012).
27. H. Sugiyama and Y. Hattori, Selective and enhanced CO₂ adsorption on fluorinated activated carbon fibers, *Chem. Phys. Lett.*, **758**, 137909 (2020).

Authors

Chung Gi Min; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; 201702442@o.cnu.ac.kr
 Chaehun Lim; M.Sc., Ph.D. Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; 201502629@o.cnu.ac.kr
 Seo Gyeong Jeong; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; ninpia7407@cnu.ac.kr
 Seongjae Myeong; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; seongj99@o.cnu.ac.kr
 Young-Seak Lee; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; Institute of Carbon Fusion Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; youngslee@cnu.ac.kr