

# 다양한 아미노실란을 이용한 이산화탄소 흡착제 합성 및 흡착 특성

전재완 · 고영수<sup>†</sup>

공주대학교 화학공학과  
(2015년 12월 24일 접수, 2015년 12월 30일 심사, 2015년 12월 30일 채택)

## Synthesis of CO<sub>2</sub> Adsorbent with Various Aminosilanes and its CO<sub>2</sub> Adsorption Behavior

Jae Wan Jeon and Young Soo Ko<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Chungnam 31080, Korea  
(Received December 24, 2015; Revised December 30, 2015; Accepted December 30, 2015)

### 초 록

넓은 비표면적과 큰 기공 부피를 갖는 실리카에 다양한 아미노실란 화합물을 in-situ 중합법을 통해 기능화 후 이산화탄소 흡착 특성을 확인하였다. 이산화탄소 흡착 기능기로 아민기가 포함된 아미노실란 화합물이 사용되었다. 흡착제의 흡착 특성 분석을 위해 질소 흡·탈착 실험과 원소분석, in situ FT-IR, TGA를 이용하였다. 흡착제 합성 전후를 비교하였을 때 폴리아미노실란이 기능화되면 표면적과 기공부피 및 크기가 감소하였으며 실리카 기공 부피의 70%에 해당하는 폴리아미노실란 화합물을 기능화 시켰을 경우 기공 부피의 100% 기능화 보다 이산화탄소 흡착능이 향상되었다. 흡착 온도를 비교하며 30 °C보다 75 °C에서 폴리아미노실란 화합물의 열팽창과 자유부피 증가로 흡착능이 증가하였고, 2NS/NPS-2의 경우 기공 부피 70% 기능화와 흡착 온도 75 °C에서 9.2 wt%의 높은 CO<sub>2</sub> 흡착능을 보였다.

### Abstract

The carbon dioxide adsorption behavior of silica with a large specific surface area and pore volume functionalized with aminosilane compounds via in-situ polymerization and functionalization method were investigated. The organosilanes include amino functional group capable of adsorbing carbon dioxide. Elemental analyzer, in situ FT-IR and thermogravimetric analyzer were used to characterize the sorbents and to determine their CO<sub>2</sub> adsorption behavior. Comparison of different aminosilane loading in the support revealed that polyaminosilane functionalization of 70% of the pore volume in the support was better in terms of the adsorption capacity and amine efficiency than that of 100% of the pore volume of the support. Furthermore, the sorbents showed a higher adsorption capacity at an adsorption temperature of 75 °C than at 30 °C due to the thermal expansion of synthesized polyaminosilanes inside the pore of silica. The N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (2NS) sorbent with 70% of the pore volume functionalized showed the highest adsorption capacity of 9.2 wt% at 75 °C.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> capture, sorbent, silica, aminosilane, in-situ polymerization

## 1. 서 론

CCS (Carbon Capture & Sequestration) 기술은 화석연료의 사용으로 인해 급격하게 늘어난 CO<sub>2</sub>를 포집 및 격리시키는 기술이다. 기후변화에 대응하는 다양한 기술 중 하나이며, CO<sub>2</sub> 저감 기술 중 가장 핵심적인 기술로 분류되어 전 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다[1]. CO<sub>2</sub> 포집 기술은 분리공정 적용 위치에 따라서 크게 연소 전 포집(pre-combustion), 연소 후 포집(post-combustion), 순산소 연소(oxyfuel combustion)의 세 가지 형태로 구분된다. 연소 후 포집은 공정의 마지막 과정에서 배출되는 이산화탄소를 포집하는 방법이며, 적용 기술이

다양하다는 장점이 있다[2]. 일반적으로 연소 후 포집기술은 흡착분리(습식법, 건식법), 막분리, 혼합분리 기술이 있다. 최근 습식 흡착기술은 대용량의 CO<sub>2</sub>를 포집할 수 있으며 CO<sub>2</sub> 농도 변화에 적응성이 크며 석유화학공정 중 개질 공정에서 적용되어 기술적으로 신뢰성이 확보되어 많은 연구가 진행되어 왔다[3,4]. 습식 흡착기술은 조업 온도의 폭이 좁고, 흡착제의 재생에 있어서 다량의 에너지가 소모되며, 공정 적용 시 흡착제의 열화 및 장치의 부식을 일으키는 문제점이 제기되었다[5]. 그에 비해 건식 흡착기술은 습식 흡착기술이 가진 문제를 해결할 수 있으며, 저농도 대용량 가스분리와 고온, 고압의 가스시스템에 적용이 가능하다[6]. 건식 흡착제로서 사용되는 물질은 금속 산화물[7-9], lithium계 흡착제[10,11], 황성탄계[12,13], 유/무기 하이브리드 흡착제가 주로 개발되었다[14,15].

유/무기 하이브리드 흡착제는 일반적으로 아민과 실리카로 구성되며, 아민은 염기성을 가져 산성의 CO<sub>2</sub> 분자에 대한 선택도와 흡착능이 뛰어나다. 또한 CO<sub>2</sub> 흡/탈착 속도가 빠른 것이 특징이다[16]. 실리카는 높은 표면적을 가지고 성형이 용이하며, 온도 변화에 대한 안정

<sup>†</sup> Corresponding Author: Kongju National University,  
Department of Chemical Engineering, Chungnam 31080, Korea  
Tel: +82-41-521-9364 e-mail: ysko@kongju.ac.kr

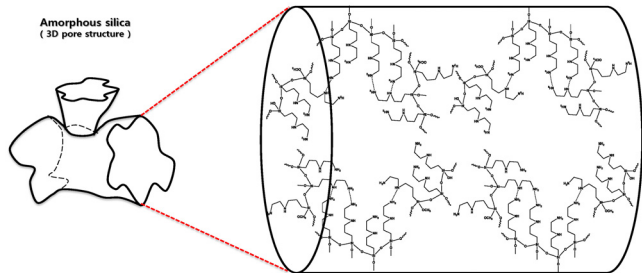


Figure 1. Plausible functionalized polyaminosilane inside the pore of silica.

성이 뛰어나 무기 소재로 많이 사용된다[17].

유/무기 하이브리드 흡착제의 합성법은 크게 impregnation과 grafting법으로 구분할 수 있다. Impregnation은 고분자인 폴리에틸렌이민(PEI)이 주로 이용되며 실리카 표면과 화학적 결합 없이 물리적 상호작용에 의한 기공 내 투입이 가능하고 많은 양의 아민 물질을 기능화하는 것이 특징이다. 그러나 화학적 결합에 의한 기능화가 아니기 때문에 수분 존재 시 유동에 의한 침출의 우려가 있으며, 흡·탈착 공정에서 수백, 수천 회 이상 재사용 시 흡착 안정성이 저하된다는 단점이 있다[18]. Grafting의 경우 실리카 표면의 free hydroxyl group과 아민 물질의 기능기가 화학적 공유 결합을 통해 기능화되는 것이다. 이를 통해 침출에 의한 문제는 없으나 흡착능을 높이기 위해 다량의 아민을 기능화 시키는 기술이 필요하다. Grafting 합성에서 많은 양의 아민 물질을 기능화 시키기 위해서 현재 실리카의 기공 확장을 통한 CO<sub>2</sub> 흡착제 제조[19], 흡착제 제조에 있어서 수분 효과에 대한 연구, 흡착제 합성법 개선에 대한 연구 등 연구가 활발히 진행되고 있다[20].

본 그룹에서는 grafting과 impregnation의 각각의 장점을 극대화시키기 위해 incipient wetness법과 in-situ 중합법을 이용하여 유/무기 하이브리드 흡착제를 합성하였다. 이 방법은 실리카 기공 내부의 아미노실란이 수분과 함께 고분자의 형태로 중합되어 polyaminosilane을 합성하는 것이며 그 구조를 Figure 1에 나타내었다. 이러한 polyaminosilane은 과량의 아민기 담지가 가능하여 흡착능을 향상할 수 있다[21].

본 연구에서는 CO<sub>2</sub> 흡착능 향상을 위하여 in-situ 중합법을 이용하여 일반적으로 낮은 표면적을 갖는 실리카(265 m<sup>2</sup>/g) 대비 표면적이 두 배 이상 큰 실리카를 지지체로 활용하였다. 또한 아미노실란 화합물 내 아민기 수가 한 개부터 세 개까지 다양한 아미노실란 물질을 in-situ 중합을 통해 표면을 기능화하여 흡착능을 향상시키고 아민기 수의 변화에 따른 흡착 특성을 살펴보았다. 또한 흡착 온도, 아미노실란 투입량에 따른 CO<sub>2</sub> 흡착특성을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

CO<sub>2</sub> 흡착제 제조에는 표면적과 기공부피 및 크기가 큰 무정형 실리카(NPS-2, Asahi Glass Si-Tech, AGSI)를 지지체로 사용하였다. 지지체의 표면 기능화에 사용된 (3-aminopropyl)trimethoxysilane (1NS, Aldrich 97%), N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (2NS, Aldrich 97%), N<sup>1</sup>-(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (3NS, Aldrich technical grade)는 별도의 정제 없이 사용하였다. 실험에 사용된 지지체의 구조적 성질과 아민의 구조를 Table 1에 나타내었다. 흡

Table 1. Textural Properties of Supports and Amine Structures Used in this Study

Supports	S <sub>BET</sub> T (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>
NPS-2	700	1.73
Amines	Structure	
(3-Aminopropyl) trimethoxysilane (1NS)		
N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl] ethylenediamine (2NS)		
N <sup>1</sup> -(3-Trimethoxysilylpropyl) diethylenetriamine (3NS)		

<sup>a</sup>Surface areas determined by the BET method at P/P<sub>0</sub> = 0.05-0.20.

<sup>b</sup>Total pore volumes determined as the amount of N<sub>2</sub> adsorbed at P/P<sub>0</sub> = 0.99.

착제 제조에 사용된 질소(99.999%)는 Fisher RIDOX와 molecular sieve 5A/13X의 두 컬럼을 통해 정제하여 사용하였다. CO<sub>2</sub> 흡착 실험에 사용된 N<sub>2</sub> (99.999%)와 CO<sub>2</sub> (99.999%)는 정제 없이 사용하였다.

### 2.2. 흡착제 제조

실리카는 별도의 건조 및 소성을 거치지 않고 사용하였다. 모든 실험과정은 schlenk line과 glove box를 이용하여 질소분위기 하에서 수행하였다. Incipient wetness는 250 mL가치 달린 플라스크에 실리카 2g을 넣은 후, 용매를 사용하지 않고 실리카의 기공 부피 70%와 100%에 해당하는 실란 화합물(1NS, 2NS 또는 3NS)을 넣고 50 °C에서 3 h 동안 실리카와 실란 화합물을 교반 하였다. 그 후 합성된 흡착제를 60 °C에서 overnight 건조하였다.

### 2.3. CO<sub>2</sub> 흡착

CO<sub>2</sub> 흡착 장비는 TA Instrument사의 SDT Q600 (TGA/DSC)을 사용하였다. CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>는 Brooks의 MFC (mass flow controller) 5850E를 통하여 주입하였으며, MFC 조작용 Flow & Pressure Controller (ATO/VAC, GMC 1200)을 이용하였다. CO<sub>2</sub>를 흡착시키기 전에 흡착제는 N<sub>2</sub>를 60 mL/min으로 흘려주면서 150 °C에서 1 h 동안 전처리 하였다. 그 후 측정온도(30, 75 °C)에 도달하면 온도를 유지하면서 30 분 동안 안정화시켰다. 그 후 공정에서 배출되는 배기가스(flue gas)와 유사한 조성인 16.7 vol%의 CO<sub>2</sub> 가스로 전환시켜 1 h 동안 흡착제의 CO<sub>2</sub> 흡착능을 측정하였다.

### 2.4. 분석

제조된 흡착제의 구조적 성질을 알기 위해 Micromeritics ASAP 2010을 이용하여 -196 °C에서 상대압력(P/P<sub>0</sub>)에 따른 N<sub>2</sub> 흡, 탈착을 수행하였다. 분석하기 전에 흡착제는 진공에서 150 °C, 4 h 이상 전처리 하였다. 표면적은 P/P<sub>0</sub> = 0.05~0.2에서 BET (Brunauer-Emmett-Teller) method를 이용하였고, 총 기공부피는 P/P<sub>0</sub> = 0.99에서 응축된 N<sub>2</sub>의 양으로 확인하였다. 실리카에 기능화된 실란 화합물의 양을 알기 위해서는 FLASH 2000 Organic Elemental Analyzer를 이용하여 C, H, N의 함량을 측정하였다. 그리고 흡착제의 표면구조 분석은 in-situ FT-IR Spectrometer (Thermo Scientific, NICOLET 6700)를 이용하였으며, 샘플은 pellet 형태로 제조하였으며, 분석하기 전에 샘플은 제작된 장비를 이용하여 진공 상태에 100 °C, 1 h 동안 전처리 하였으며

Table 2. Physisorbed H<sub>2</sub>O and free Hydroxyl Group Contents from TG Results

Silica	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Physical adsorbed H <sub>2</sub> O			Free hydroxyl group content		
		mg/g-SiO <sub>2</sub>	mmol/g-SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/nm <sup>2</sup> -SiO <sub>2</sub>	mg/g-SiO <sub>2</sub>	mmol/g-SiO <sub>2</sub>	OH/nm <sup>2</sup> -SiO <sub>2</sub>
NPS-2	700	153.7	8.5	7.3	55.8	3.3	2.8

Table 3. Textural Properties of Prepared CO<sub>2</sub> Sorbent with Different Aminosilanes

Sample	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
NPS-2	700	1.7
1NS/NPS-2	60	0.48
2NS/NPS-2	37	0.39
3NS/NPS-2	32	0.30

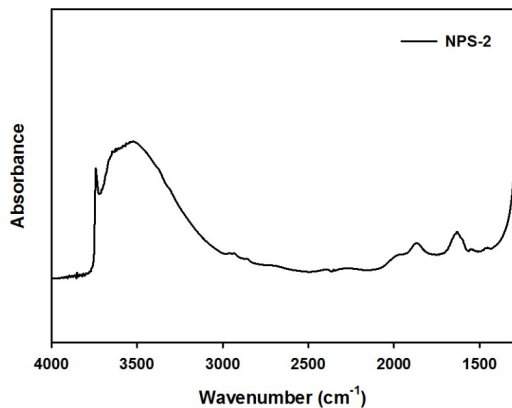


Figure 2. In-situ IR spectrum of NPS-2.

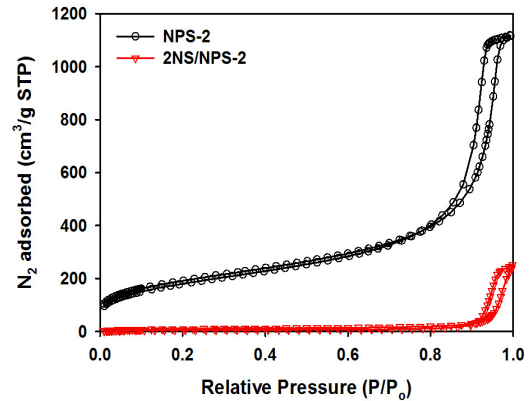
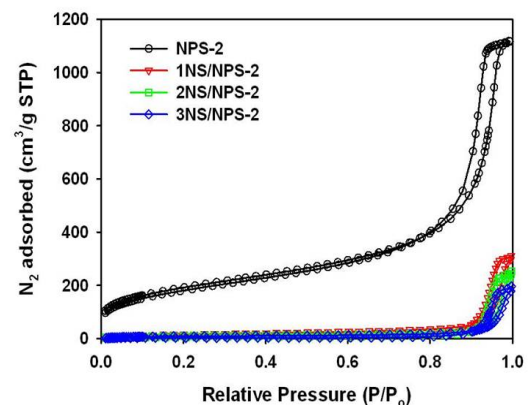
CaF<sub>2</sub> windows를 통하여 IR 분석을 실시하였다. 실리카의 표면에 존재하는 free hydroxyl group 양을 정량화하기 위하여 열중량분석(TGA/DSC, TA Instrument Q600)을 실시하였다. 열중량분석은 질소 100 mL/min를 흘리며 10 °C/min의 승온 속도로 125 °C까지 상승시킨 후 1 h 동안 온도를 유지시켜 수분을 제거한 후 동일한 승온 속도로 600 °C까지 상승시켜 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 아미노실란 기능화와 흡착제 특성

일반적으로 실리카 표면에 존재하는 free hydroxyl group과 아미노실란 화합물의 alkoxy group이 화학 결합을 통해 기능화가 이루어지기 때문에 free hydroxyl group이 많을수록 기능화에 유리하다[22]. 또한 실리카 내 존재하는 수분과 아미노실란의 반응에 의해 poly-aminosilane이 합성되어 기능화되기 때문에[21] 기공 내 수분량과 free hydroxyl group의 양을 정량화하기 위해서 실리카의 열분석을 실시하였다. 상온에서 125 °C까지 승온 시 손실된 질량은 실리카에 물리 흡착된 수분의 양이며 125 °C에서 550 °C까지 승온 시 손실된 질량은 실리카 표면에 존재하는 free hydroxyl group의 양이다[23]. 열분석 결과를 Table 2에 나타내었다. NPS-2의 물리 흡착된 수분의 양은 7.3 H<sub>2</sub>O/nm<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub>, 표면 free hydroxyl group 양은 2.8 OH/nm<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub>이었다.

NPS-2의 실리카의 표면 구조 분석을 in-situ FT-IR로 확인하였고 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 3700 cm<sup>-1</sup>에서 free hydroxyl group이

Figure 3. N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms of 2NS/NPS-2.Figure 4. N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms of prepared sorbents.

나타나며, 3700 - 3050 cm<sup>-1</sup>까지는 물리 흡착된 수분이다[24].

흡착제 합성 전/후 textural properties변화를 확인하기 위하여 질소 흡/탈착 실험을 하였다. 그 결과를 Table 3과 Figure 3에 나타내었다. NPS-2의 질소 흡·탈착 등은 그래프에서 상대압력이 0.2 이하일 때 질소의 상승폭이 있는 것으로 micropore의 존재를 확인하였다. 흡착제의 합성 후 질소 흡착량이 대폭 줄어든 것은 기공 내 실란 화합물의 기능화로 인해 상대적으로 기공 부피와 직경이 줄어들었기 때문이다.

이러한 큰 표면적과 기공 부피를 갖는 NPS-2를 이용하여 아민 종류와 수가 다른 아미노실란 화합물을 in-situ 중합법으로 기능화하여 흡착제를 합성, 이의 흡착 특성 변화를 보았다. 세 종류의 아미노실란 화합물을 기공부피 70%에 해당하는 양 만큼 투입하여 합성한 흡착제에 대해 질소 흡·탈착 실험을 하였다. 그 결과를 Table 3와 Figure 4에 나타내었으며 흡·탈착 곡선에서 흡착제 합성 후 전체적으로 표면적과 기공 부피가 감소한 것을 알 수 있었다. 아민의 수가 1개인 1NS보다 3개인 3NS 분자의 크기가 상대적으로 크기 때문에 같은 부피의 양의 아민을 기능화 하더라도 실리카의 표면적과 기공 부피가 더 감소한다.

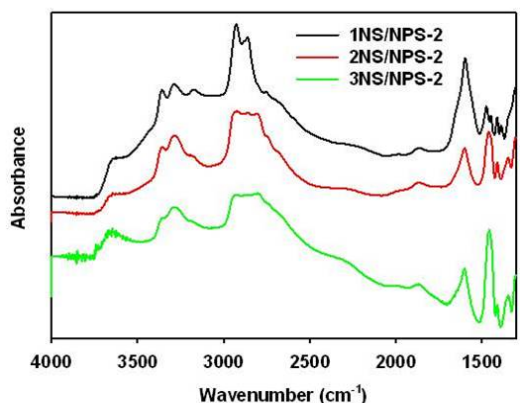
아미노실란이 담지된 흡착제의 표면 구조 분석을 위해 in-situ

**Table 4. Summary of CO<sub>2</sub> Sorption Properties of Sorbents at 30 °C**

Sorbent	Aminosilane feeding of pore volume 70%			Aminosilane feeding of pore volume 100%		
	Amine content (mmol/g)	CO <sub>2</sub> sorp. (wt%)	CO <sub>2</sub> /N	Amine content (mmol/g)	CO <sub>2</sub> sorp. (wt%)	CO <sub>2</sub> /N
1NS/NPS-2	3.78	6.3	0.38	4.43	5.3	0.27
2NS/NPS-2	2.86	6.0	0.24	3.32	3.4	0.12
3NS/NPS-2	2.19	4.8	0.17	2.57	2.0	0.06

**Table 5. Summary of CO<sub>2</sub> Sorption Properties of Sorbents at 75 °C**

Sorbent	Aminosilane feeding of pore volume 70%			Aminosilane feeding of pore volume 100%		
	Amine content (mmol/g)	CO <sub>2</sub> sorp. (wt%)	CO <sub>2</sub> /N	Amine content (mmol/g)	CO <sub>2</sub> sorp. (wt%)	CO <sub>2</sub> /N
1NS/NPS-2	3.78	6.9	0.41	4.43	7.0	0.36
2NS/NPS-2	2.86	9.2	0.37	3.32	8.2	0.28
3NS/NPS-2	2.19	7.7	0.27	2.57	6.4	0.19



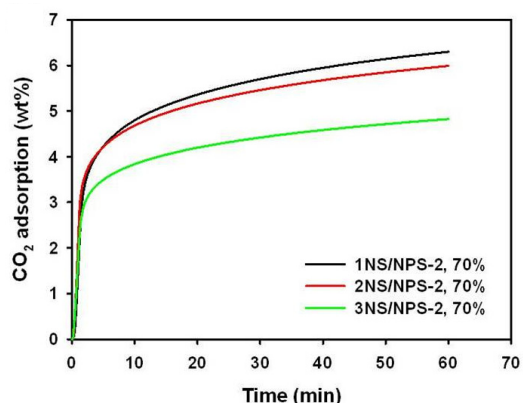
**Figure 5. In-situ FT-IR spectra of prepared sorbents.**

FT-IR 분석을 하였고 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 3700 cm<sup>-1</sup>에서 free hydroxyl group의 intensity ratio가 아미노실란의 담지 후 감소하였고 3370 - 3180 cm<sup>-1</sup>부근에서 NH<sub>2</sub>의 대칭 및 비대칭 피크가 나타나며 2970 - 2800 cm<sup>-1</sup>까지 CH<sub>2</sub> stretch가 나타났다. 1600 cm<sup>-1</sup>에서 수소결합된 NH<sub>2</sub> bend와 1450 cm<sup>-1</sup>에서 CH<sub>2</sub> bend가 나타났다. 이를 통해 흡착제 기공 내에 아민 물질이 기능화된 것을 확인하였다[25,26].

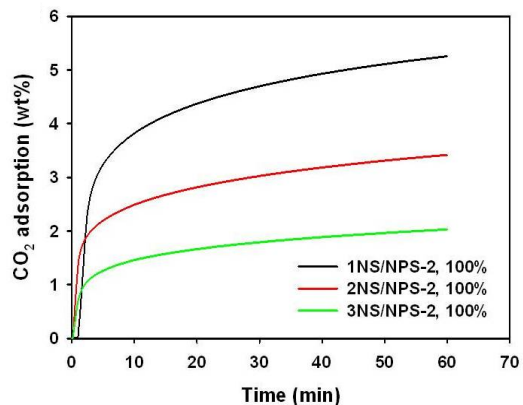
### 3.2. 흡착제의 CO<sub>2</sub> 흡착 특성

아미노실란 투입량을 기공 부피의 70%와 100%로 하여 합성된 흡착제의 흡착 성능을 Table 4와 Table 5에 나타내었고 CO<sub>2</sub> 흡착속도커브를 Figures 6, 7에 나타내었다. 아미노실란 함량은 기공 부피의 100%에 해당하는 양을 기능화하였을 경우 70%의 양을 기능화하였을 때보다 함량이 더 높게 측정이 되었다. 그러나 CO<sub>2</sub> 흡착능 측정 결과에서 70%의 양을 기능화하였을 때가 100%의 양을 기능화했을 때보다 더 높은 CO<sub>2</sub> 흡착능을 보였다. 기공 부피 대비 과량의 기능화는 기공의 blocking으로 CO<sub>2</sub>의 내부확산이 어렵기 때문에 전체적으로 흡착능이 낮아지는 것으로 판단된다. 질소당 흡착효율을 의미하는 CO<sub>2</sub>/N비가 100% 기공 부피 투입량에서 더 낮아지며 이러한 효율 저하가 기공 blocking 현상에서 기인하는 것이다.

1NS(70%)/NPS-2가 6.3 wt%로 흡착능이 제일 높은 것은 아미노실



(a)



(b)

**Figure 6. Kinetic curves of CO<sub>2</sub> sorption of prepared sorbents at adsorption temperature of 30 °C; aminosilane in feed corresponding to (a) 70% and (b) 100% of pore volume.**

란 담지량이 3.78 mmol/g으로 가장 높기 때문이다. 이는 기공 부피의 70%에 해당하는 부피의 아미노실란 동일 부피량을 투입하여 흡착제를 합성하였기 때문에 아미노실란의 몰담지량이 1NS, 2NS, 3NS 순으

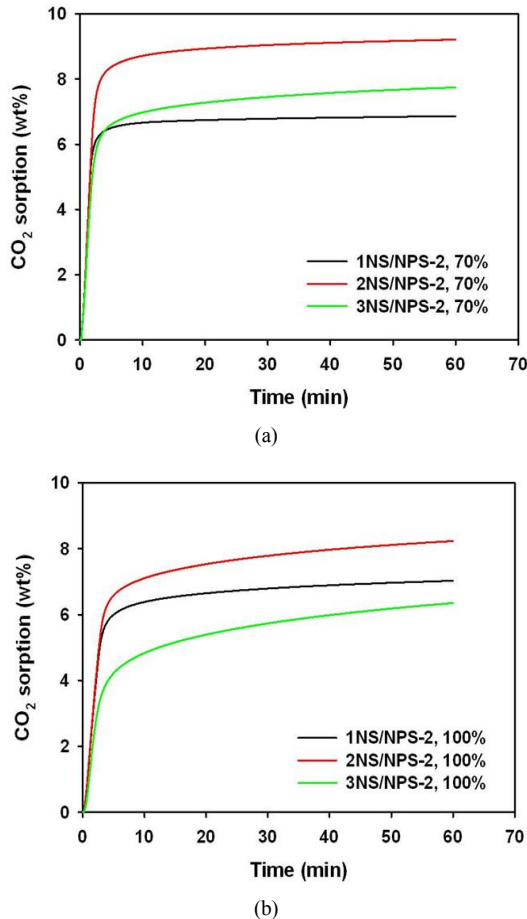


Figure 7. Kinetic curves of CO<sub>2</sub> sorption of prepared sorbents at adsorption temperature of 75 °C; aminosilane in feed corresponding to (a) 70% and (b) 100% of pore volume.

로 작아진다. 따라서 상대적으로 다량 투입된 1NS가 보다 높은 흡수능을 갖는다. 아미노실란 종류별 CO<sub>2</sub>/N비(질소 당 흡착효율)를 비교하면 1NS(70%)/NPS-2가 가장 크고 2NS, 3NS 순서로 흡착효율이 감소하였다. 1NS(70, 100%)/NPS-2가 각각 0.38, 0.27으로 2NS/NPS-2, 3NS/NPS-2의 값보다 높은 효율을 보인다.

제조한 흡착제의 흡착 온도에 따른 흡착능과 흡착효율을 비교하면 흡착온도 30 °C보다 75 °C에서 더 높은 CO<sub>2</sub> 흡착능을 보였으며 2NS(70%)/NPS-2는 30 °C에서 6.0 wt%의 흡착능이 75 °C에서 9.2 wt%로 크게 상승하였다. 75 °C에서 흡착능이 30 °C보다 높은 이유는 고분자구조로 담지되는 흡착제 내 폴리아미노실란의 특징으로 높은 온도에서 고분자의 자유부피가 증가하여 보다 많은 아민기가 CO<sub>2</sub>와 접촉할 수 있기 때문이다[21]. 흡착효율 측면에서도 30 °C보다 75 °C에서 흡착효율이 증가하였고, 2NS가 1NS, 3NS보다 흡착효율이 보다 크게 증가하였다.

#### 4. 결 론

고표면적과 큰 기공부피를 갖는 실리카에 다양한 아미노실란을 in-situ 중합법으로 기능화하여 CO<sub>2</sub> 흡착제를 합성하였고 이때 흡착제의 구조적 변화, CO<sub>2</sub> 흡착능 등 흡착 특성을 연구하였다. 아미노실란 기능화 후 흡착제의 표면적과 기공부피 및 기공크기가 크게 감소하였

고 분자 크기가 큰 3NS로 기능화를 시켰을 경우 표면적과 기공부피가 더 감소하는 것을 알 수 있었다. 흡착제의 표면구조 분석을 통해 free hydroxyl group의 intensity가 줄고 아민기와 CH<sub>2</sub> 피크 등의 존재로 아미노실란의 기능화에 따른 흡착제의 합성을 확인하였다. 흡착제 합성 전후를 비교하였을 때 폴리아미노실란이 기능화되면 표면적과 기공부피 및 크기가 감소하였으며 실리카 기공 부피의 70%에 해당하는 아미노실란 화합물을 기능화 시켰을 경우 기공 부피의 100% 기능화보다 이산화탄소 흡착능이 크다. 흡착 온도를 비교하며 30 °C보다 75 °C에서 폴리아미노실란 화합물의 열팽창과 자유부피 증가로 흡착능이 증가하였고, 2NS/NPS-2의 경우 기공 부피 70% 기능화와 흡착 온도 75 °C에서 9.2 wt%의 높은 CO<sub>2</sub> 흡착능을 보였다.

#### 감 사

이 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2013R1A1A2010258).

#### References

1. C. K. Yi, Advances of post-combustion carbon capture technology by dry sorbent, *Korean. Chem. Eng. Res.*, **48**, 140-146 (2010).
2. B. M. Min, Status of CO<sub>2</sub> capturing technologies in post combustion, *KIC News*, **12**, 15-29 (2009).
3. C. K. Yi, Advances of carbon capture technology, *KIC News*, **12**, 30-42 (2009).
4. D. J. Fauth, M. L. Gray, H. W. Pennline, H. M. Krutka, S. Sjostrom, and A. M. Ault, Investigation of porous silica supported mixed-amine sorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Energy Fuels*, **26**, 2483-2496 (2012).
5. G. Oi, L. Fu, B. H. Choi, and E. P. Giannelis, Efficient CO<sub>2</sub> sorbents based on silica foam with ultra-large mesopores, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 7368-7375 (2012).
6. J. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. Mellvried, and R. D. Srivastava, Advances in CO<sub>2</sub> capture technology-The U.S. departments of energy's carbon sequestration program, *Int. J. Greenhouse Gas Con.*, **2**, 9-20 (2008).
7. M. Broda, V. Manovic, E. J. Anthony, and C. R. Muller, Effect of pelletization and addition of steam on the cyclic performance of carbon-templated, CaO-based CO<sub>2</sub> sorbent, *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 5322-5328 (2014).
8. R. R. Kondakindi, G. McCumber, S. Aleksic, W. Whittenberger, and M. A. Abraham, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-based sorbents coated on metal foil: CO<sub>2</sub> capture performance, *Int. J. Greenhouse Gas Con.*, **15**, 65-69 (2013).
9. N. N. Meis, A. M. Frey, J. H. Bitter, and K. P. de Jong, Carbon nanofiber-supported K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as an efficient low-temperature regenerable CO<sub>2</sub> sorbent for post-combustion capture, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 12812-12818 (2013).
10. R. Quinn, R. J. Kitzhoffer, J. R. Hufton, and T. C. Golden, A high temperature lithium orthosilicate-based solid absorbent for post combustion CO<sub>2</sub> capture, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 9320-9327 (2012).
11. E. O. Fernandez, M. Ronning, T. Grande, and D. Chen, Synthesis and CO<sub>2</sub> capture properties of nanocrystalline lithium zirconate, *Chem. Mater.*, **18**, 6037-6046 (2006).



12. B. K. Na, K. K. Koo, H. M. Eun, H. Lee, and H. K. Song, CO<sub>2</sub> recovery from flue gas by PSA process using activated carbon, *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(2), 220-227 (2001).
13. M. Saleh, J. N. Tiwari, K. C. Kemp, M. Yousuf, and K. S. Kim, Highly selective and stable carbon dioxide uptake in poly-indole-derived microporous carbon materials, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 5467-5473 (2013).
14. N. N. Linneen, R. Pfeffer, and Y. S. Lin, CO<sub>2</sub> adsorption performance for amine grafted particulate silica aerogels, *Chem. Eng. J.*, **254**, 190-197 (2014).
15. P. L. Aranguren, J. Fraile, L. F. Vega, and C. Domingo, Regenerable solid CO<sub>2</sub> sorbents prepared by supercritical grafting of aminoalkoxysilane into low-cost mesoporous silica, *J. of Supercritical Fluids*, **85**, 68-80 (2014).
16. A. V. Krasnoslobodtsev and S. N. Smirnov, Effect of water on silanization of silica by trimethoxysilanes, *Langmuir*, **18**, 3181-3184 (2002).
17. F. Q. Liu, L. Wang, Z. G. Huang, C. Q. Li, W. Li, R. X. Li, and W. H. Li, Amine-tethered adsorbents based on three-dimensional macroporous silica for CO<sub>2</sub> capture from simulated flue gas and air, *Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 4371-4381 (2014).
18. W. Zeng and H. Bai, Swelling-agent-free synthesis of rice husk derived silica materials with large mesopores for efficient CO<sub>2</sub> capture, *Chem. Eng. J.*, **251**, 1-9 (2014).
19. R. Sanz, G. Galleja, A. Arencibia, and E. S. Sanz-Perez, CO<sub>2</sub> uptake and adsorption kinetics of pore-expanded SBA-15 double-functionalized with amino group, *Energy Fuels*, **27**, 7637-7644 (2013).
20. R. Sanz, G. Galleja, A. Arencibia, and E. S. Sanz-perez, Development of high efficiency adsorbents for CO<sub>2</sub> capture based on a double-functionalization method of grafting and impregnation, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 1956-1962 (2013).
21. J. H. Park, J. M. Celedonio, H. M. Seo, Y. K. Park, and Y. S. Ko, A study on the effect of the amine structure in CO<sub>2</sub> dry sorbents on CO<sub>2</sub> capture, *Catal. Today*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.015> (2015).
22. R. Mueller, H. K. Kammler, K. Wegner, and S. E. Pratsinis, OH surface density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by thermogravimetric analysis, *Langmuir*, **19**, 160-165 (2003).
23. S. Ek, A. Root, M. Peussa, and L. Niinisto, Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with <sup>1</sup>H MAS NMR results, *Thermochimica Acta*, **379**, 201-212 (2001).
24. W. C. Wilfong and S. S. C. Chuang, Probing the adsorption/desorption of CO<sub>2</sub> on amine sorbents transient infrared studies of adsorbed CO<sub>2</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 4224-4231 (2014).
25. J. Coates, *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, 7-12, J Wiley & S. L. Chichester, Newtown, USA (2000).
26. U. Tumuluri, M. Isenberg, C. S. Tan, and S. S. C. Chuang, In situ infrared study of the effect of amine density on the nature of adsorbed CO<sub>2</sub> on amine-functionalized solid sorbents, *Langmuir*, **30**, 7405-7413 (2014).