

# Guanidine기반 이산화탄소 건식 흡착제 합성 및 흡착 특성

로즈말디 파시아 · 표성원 · 고영수<sup>†</sup>

공주대학교 화학공학과  
(2017년 5월 24일 접수, 2017년 6월 7일 심사, 2017년 6월 12일 채택)

## Synthesis and Adsorption Characteristics of Guanidine-based CO<sub>2</sub> Adsorbent

Rose Martie Pacia, Seong Won Pyo, and Young Soo Ko<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Chungnam, 31080, Korea  
(Received May 24, 2017; Revised June 7, 2017; Accepted June 12, 2017)

### 초 록

본 연구에서는 guanidine화합물인 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD)를 세 종류의 실리카 기공에 함침하여 CO<sub>2</sub> 흡착제를 제조하고 CO<sub>2</sub> 흡착성능과 물리화학적 특성을 조사하였다. 이때 실리카 내 TBD 함침량을 변화시켜 흡착능과 흡착제 특성도 살펴보았다. TBD를 함침시킨 담체의 물리화학적 특성은 질소 흡/탈착 실험, FT-IR, 원소분석, 열중량분석을 이용하였다. TBD를 담체에 함침시킨 전후를 비교하면 표면적과 기공의 부피, 크기가 감소하고 함침시킨 TBD 몰 수가 증가할수록 감소폭은 증가하였다. CO<sub>2</sub> 흡착능은 TBD 6 mmol/g일 때 7.3 wt%로 가장 높았으며 그 이상 TBD의 함침 몰 수가 증가하면 블로킹 현상 등으로 흡착능이 감소하였다.

### Abstract

In this study, the guanidine compound, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) was impregnated to three kinds of silica to prepare CO<sub>2</sub> adsorbents, and the CO<sub>2</sub> adsorption and physicochemical properties of the resulting adsorbents were investigated. The TBD amount of impregnation was changed and its effect on adsorption capacity and characteristics were studied. The physicochemical properties of TBD-impregnated silica were evaluated with N<sub>2</sub> adsorption/desorption, FT-IR, elemental analysis, and thermogravimetric analysis. The TBD-impregnated silica lowered the surface area and pore volume, and the increased impregnation amount of TBD made them further decrease. When TBD was 6 mmol/g, the CO<sub>2</sub> adsorption capacity was the highest at 7.3 wt%, and the adsorption capacity decreased due to the blocking phenomenon when the TBD amount increased.

**Keywords:** 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene, guanidine, CO<sub>2</sub> adsorption

## 1. 서 론

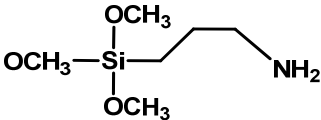
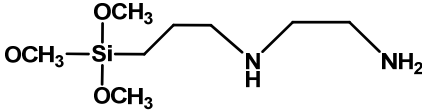
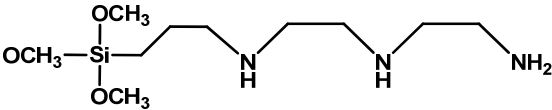
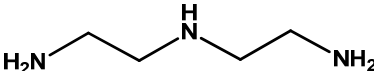
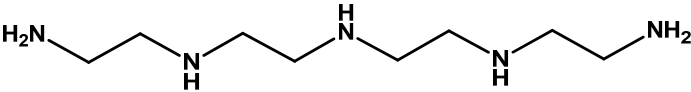
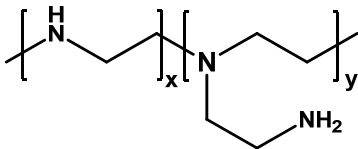
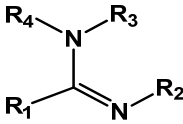
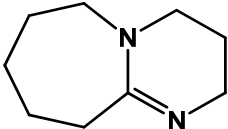
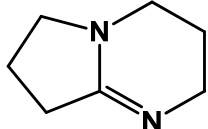
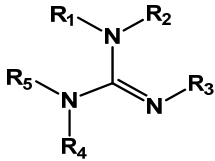
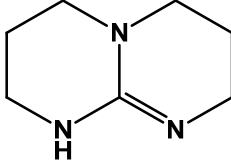
산업화로 인한 온실가스 배출이 가속화됨에 따라 기후변화에 대한 대처는 전 세계적으로 공통된 과제가 되었다. 온실가스 중 가장 큰 비중을 차지하고 있는 CO<sub>2</sub>는 지구온난화에 60% 이상 영향을 주므로 CO<sub>2</sub> 배출을 저감하는 것이 곧 기후변화에 해결에 한 방법이 될 것이다[1]. 이러한 CO<sub>2</sub>를 포집(capture)한 뒤 이를 대기로 방출하지 않고 격리(sequestration) 또는 저장(storage)하는 기술인 CCS (carbon capture and storage)는 CO<sub>2</sub> 저감을 위한 핵심 기술이다[2]. 그중 연소 후 포집 기술은 화석연료의 연소로 인해 발생한 배가스에 포함되어 있는 CO<sub>2</sub>를 포집하는 기술로 적용하기 가장 용이하다[3]. 연소 후 CO<sub>2</sub> 회수 방법엔 습식, 건식, 막분리, 심냉법 등이 있다.

건식법은 습식법과 비교하여 폐수가 발생하지 않으며, CO<sub>2</sub> 흡착제

를 재생하는데 소모되는 에너지를 감소시킬 수 있다. 건식법의 흡착제인 유/무기 하이브리드 흡착제는 높은 CO<sub>2</sub> 흡착능과 초기 흡착속도가 빠르며, 흡착제의 성형이 용이한 장점을 가지고 있다. 유/무기 하이브리드 흡착제를 제조하는 방법으로 아민과 담체 사이의 화학적 결합을 시키는 그래프팅법(grafting)과 기공 내 물리적인 기능화를 진행하는 함침법(impregnation)이 있다. 그래프팅법은 온도 스윙에 의해 재생될 수 있으나 아민 함량을 증가하는데 한계로 높은 CO<sub>2</sub> 흡착능을 가지기 어렵다. 반면 함침법은 다량의 아민 기능화를 가능하며 높은 CO<sub>2</sub> 흡착능을 나타낼 수 있다[4]. 그래프팅법에 이용되는 대표적인 아민 물질로는 (3-aminopropyl)trimethoxysilane, N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine, N<sup>1</sup>-(3-trimethoxysilylpropyl)diethelenetriamine 과 같은 실란 화합물이 있다[5]. 함침법에 사용되는 물질로는 PEI (Polyethylenimine), DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene), DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene) 등이 있다[6-8]. DBU와 DBN의 경우 amidine 구조를 가지며, 습식법에서 사용될 수 있다[9]. Amidine 물질을 고분자에 부분적 결합을 통해 건식 CO<sub>2</sub> 흡착을 진행한 보고가 있다[10]. Park 등은 amidine 물질을 에폭사이드와 반응을 진행한 뒤 CO<sub>2</sub> 흡착을 진행하였다[11]. Amidine과 유사한 구조를 가지는 guani-

<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

Table 1. Structure of the Amine, Amidine, and Guanidine

	Structure
Amine materials	 (3-Aminopropyl)trimethoxysilane
	 N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine
	 N1-(3-Trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine
	 DETA
	 TEPA
	 PEI
	 Amidine
 DBU	
 DBN	
 Guanidine	
 TBD	

dine 물질은 습식법에서 연구가 진행되고 있다[12]. 그러나 건식 CO<sub>2</sub> 흡착을 위한 연구는 보고된 바 없다. Guanidine 구조의 물질 중에서 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD)는 mesoporous 물질인 MCM-41에 기능화하여 Michael 반응이나 고리화첨가반응을 위한 염기 촉매로 사용되었다[13-15]. CO<sub>2</sub> 흡착에 사용된 다양한 아민 등 물질을 Table 1에 나타내었다.

이 연구에서는 CO<sub>2</sub> 건식 흡착에 사용하기 위한 신규 아민 물질로

guanidine구조의 TBD를 사용하여 합침법으로 흡착제를 합성하였다. CO<sub>2</sub> 흡착제는 열적, 기계적으로 안정한 무정형 실리카에 합침법으로 합성하였으며, 표면 기능화 이후 변화되는 흡착제의 구조적 변화를 확인하였다. 흡착능 측정을 위해 설계된 TGA (thermogravimetric analysis)를 이용하여 CO<sub>2</sub> 흡착능을 확인하였으며, TBD와 CO<sub>2</sub>의 반응 메커니즘에 대한 고찰을 실시하였다.

Table 2. Textural Properties of Supports

Supports	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ ) <sup>a</sup>	$V_p$ ( $cm^3/g$ ) <sup>b</sup>	$D_p$ (nm) <sup>c</sup>
n-silica	307	1.78	18.5
NPS-2cal	699	1.78	12.9
NPS-1	877	0.89	4.0

<sup>a</sup>Surface areas determined by the BET method at  $P/P_0 = 0.05-0.20$ .

<sup>b</sup>Total pore volumes determined as the amount of  $N_2$  adsorbed at  $P/P_0 = 0.99$ .

<sup>c</sup>Pore diameters determined by BJH method.

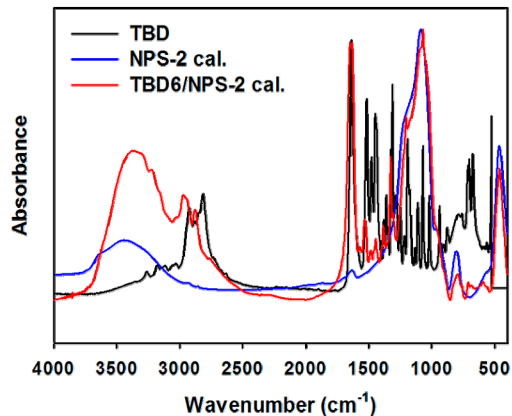


Figure 1. FT-IR spectra of TBD-impregnated sorbents.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

실험에 담체로 n-silica (Grace, SP-948), NPS-2 (Asahi Glass Si-Tech, AGSI, H-122), NPS-1 (Asahi Glass Si-Tech, AGSI, H-121)를 사용하였으며 담체의 구조적 성질을 Table 2에 나타내었다. 아민 물질로 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD, Aldrich)를 사용하였다. 용매로 메탄올(SAMCHUN)을 사용하였으며, 흡착제 합성에 사용된 질소(99.999%)는 Fisher RIDOX와 molecular sieve 5A/13X 두 컬럼을 이용해 정제 후 사용하였다.  $CO_2$  흡착 실험에 사용된 질소(99.999%)와 이산화탄소(99.999%)는 정제 없이 사용하였다.

### 2.2. 실험 방법

실리카는 기공 내의 수분을 제거하기 위해 먼저  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 진공건조를 2 h 수행하였다. 흡착제 합성은 globe box와 schlenk line을 이용하여 질소 분위기 하에서 진행하였다. TBD를 이용한 흡착제 제조는 함침법을 이용하였다. 가지 달린 플라스크에 TBD를 6 mmol/g 담고, 메탄올 20 mL를 넣어 15 min 교반하여 용액을 진행하였다. 그 후 용해된 용액을 실리카 2 g에 주입하여 슬러리상으로 2 h 교반하였다. 교반 이후 진공펌프를 이용해  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 메탄올을 제거하고  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 h 건조하였다. TBD의 함침량을 12 mmol/g (실리카 기공부피)까지 변화시켜 동일한 방법으로 제조하였다. 흡착제는  $TBDx/y$  (x는 투입한 TBD의 mmol/g, y는 실리카)로 명명하였다.

### 2.3. $CO_2$ 흡착

$CO_2$  흡착 장비는 TA Instrument의 SDT Q600 (TGA/DSC)을 사용하였다. 흡착에 사용된  $CO_2$ ,  $N_2$ 는 Brooks사의 MFC (mass flow controller) 5850E를 통해 주입하였으며, MFC의 조작은 Flow & Pressure

Controller (ATOVAC, GMC 1200)을 이용해 조작하였다.  $CO_2$ 를 흡착시키기 전 흡착제에  $N_2$ 를 60 mL/min로 흘려주며  $110\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 h 전처리를 진행하였으며, 온도가  $30\text{ }^\circ\text{C}$ 에 도달하면 온도를 유지하며 30 min 동안 안정화를 진행하였다. 안정화 이후 16.7 vol%의  $CO_2$  가스로 전환하여 1 h 동안  $CO_2$  흡착능과 흡착열을 측정하였다.

### 2.4. 분석

흡착제의 구조적 성질을 파악하기 위해 micromeritics사의 ASAP 2000을 이용해  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 상대압력( $P/P_0$ )에 따른  $N_2$  흡/탈착을 진행하였다. 측정 전 흡착제는  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 h 전처리를 하였다. 표면적은  $P/P_0 = 0.05-0.2$  범위에서 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 식을 이용하였고, 기공 크기는 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 식을 통해 측정하였다. 전체 기공부피는  $P/P_0 = 0.99$ 에서 응축된  $N_2$ 의 양을 통해 확인하였다. 흡착제의 표면 분석은 FT-IR (Thermo Scientific NICOLET 6700)을 이용하였으며, KBr 펠렛을 제조하여 분석을 진행하였다. 흡착제의 C, H, N의 함량 분석은 FLASH 2000 Organic Elemental Analyzer를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

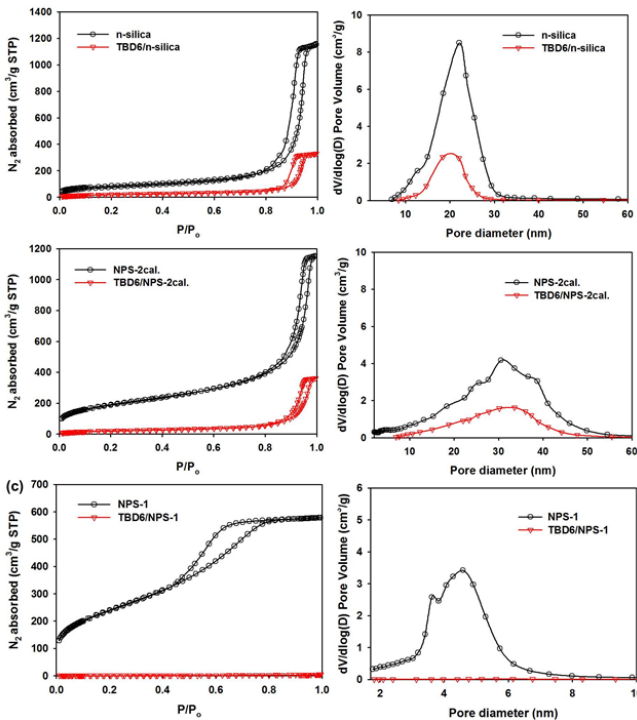
TBD를 실리카에 함침하여 흡착제를 합성하였다. 이 중 NPS-2를 이용한 흡착제를 FT-IR을 이용해 구조분석을 진행하였고 Figure 1에 나타내었다. 실리카는  $3700-3050\text{ }cm^{-1}$ ,  $1630\text{ }cm^{-1}$ 에서 실리카 내 수분에 의한 피크이다.  $970\text{ }cm^{-1}$ 에서 Si-OH 피크,  $1200-1100\text{ }cm^{-1}$ 에서 Si-O-Si 비대칭 신축 진동 피크가 나타난다.  $800\text{ }cm^{-1}$ 에서 Si-O-Si 대칭 신축 진동,  $474\text{ }cm^{-1}$ 에서 O-Si-O 결합 굽힘 진동이 나타난다 [16-18]. TBD 화합물은  $1635\text{ }cm^{-1}$ 에서 TBD의 C-N과 C=N 결합이 나타난다.  $2925-2815\text{ }cm^{-1}$  피크는 C-H 결합이며,  $3260-3030\text{ }cm^{-1}$ 의 피크는 N-H이다 [19,20]. TBD6/NPS-2cal 스펙트럼을 통해 TBD가 실리카 기공 내에 존재하는 것을 확인하였다.

실리카와 TBD로 합성된 흡착제의 구조적 성질을 확인하기 위하여  $N_2$  흡/탈착 실험을 하였다. Figure 2에서 NPS-1의  $N_2$  흡/탈착 등온선을 보면 NPS-2cal과 n-silica에 비하여 미세 기공이 발달해 있고 기공 부피 역시 크지 않은 것을 알 수 있다. 또한 기공 크기 분포를 보면 3~6 nm 크기의 기공이 존재한다. NPS-2 cal와 n-silica는 유사한 형태의 히스테리시스를 보이고 있지만 n-silica는 초반 질소 흡착량이 거의 없어서 미세 기공이 거의 발달하지 않음을 알 수 있다. 기공 크기 분포를 보면 NPS-2 cal은 10~50 nm의 매우 넓은 기공 분포를 보이며, n-silica는 10~30 nm의 기공 분포를 갖는다. 이러한 3종류의 담체에 TBD를 함침시킨 결과 모든 담체에서 표면적과 기공 부피가 모두 감소하였다. 특히 NPS-1은 표면적은 매우 높지만 기공 부피와 크기가 작아 TBD 함침 후 모든 기공이 블로킹된 것을 볼 수 있다 [21].

**Table 3. Textural Properties and CO<sub>2</sub> Sorption Capacity of TBD Impregnated Silica**

Samples	TBD content (mmol/g) <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>b</sup>	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>c</sup>	CO <sub>2</sub> sorption (wt%)
n-silica	-	307	1.78	-
TBD6/n-silica	3.15	77	0.51	6.4
NPS-2cal	-	699	1.78	-
TBD6/NPS-2cal	2.81	80	0.56	7.3
NPS-1	-	877	0.89	-
TBD6/NPS-1	3.36			

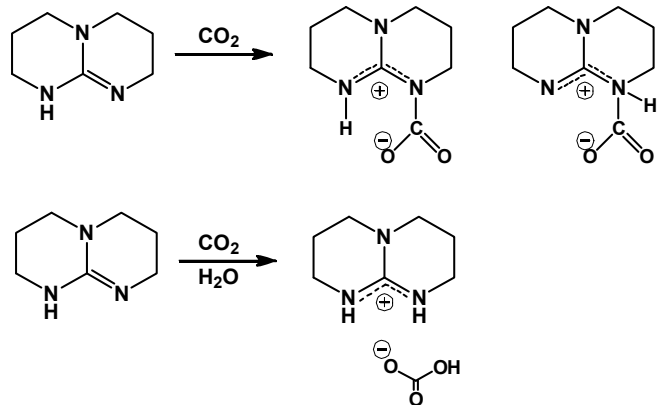
<sup>a</sup>TBD content determined by Elemental Analysis.  
<sup>b</sup>Surface areas determined by the BET method at P/P<sub>0</sub> = 0.05-0.20.  
<sup>c</sup>Total pore volumes determined as the amount of N<sub>2</sub> adsorbed at P/P<sub>0</sub> = 0.99.



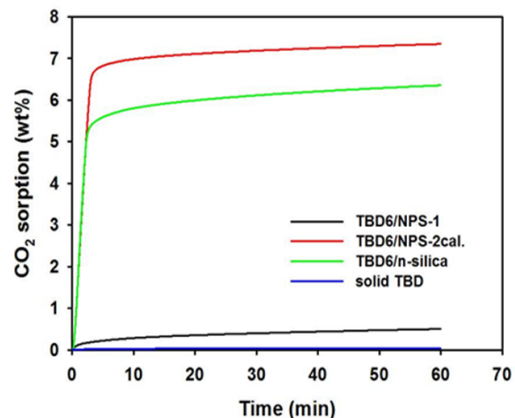
**Figure 2. N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherm at 77 K and the pore size distribution of samples; (a) n-silica (b) NPS-2 cal and (c) NPS-1.**

TBD는 아민 화합물로서 담체에 기능화되면 표면에 염기점을 생성하고, 이로 인하여 산성 가스인 CO<sub>2</sub>와 상호작용에 의해 흡/탈착이 이루어지는데, 담체에 함침된 TBD와 CO<sub>2</sub>와의 반응을 Figure 3에 나타내었다 [21-23]. 일반적으로 아민과 CO<sub>2</sub>의 반응은 아민 2분자와 CO<sub>2</sub> 1분자가 반응하여 carbamate(COONH)를 형성하고, H<sub>2</sub>O 존재에서 반응이 이루어지면 아민 1분자가 CO<sub>2</sub> 1분자와 반응하여 bicarbonate (COOH)를 형성하는 것으로 알려져 있다[24]. TBD는 1개의 2차 아민과 2개의 3차 아민으로 이루어진 guanidine계 구조를 갖고 있다. 이때 C=N의 결합에 루이스 산인 CO<sub>2</sub>가 산-염기 반응으로 인하여 COON<sup>-</sup>의 형태로 결합하게 된다. 여기서 2차 아민의 수소의 위치 변화로 인한 호변 이성질체(tautomer)의 2가지 형태를 보일 수 있다. 또한 H<sub>2</sub>O 존재에서 반응이 이루어지면 bicarbonate (COOH)를 형성한다[12].

3종류의 담체를 이용하여 제조된 흡착제의 CO<sub>2</sub> 흡착능을 Figure 4에 나타내었다. 먼저 담체를 사용하지 않고 TBD 고체를 이용하여 CO<sub>2</sub> 흡착능을 측정해 보면 흡착이 전혀 이루어지지 않고, 담체를 이



**Figure 3. CO<sub>2</sub> adsorption mechanism of TBD.**

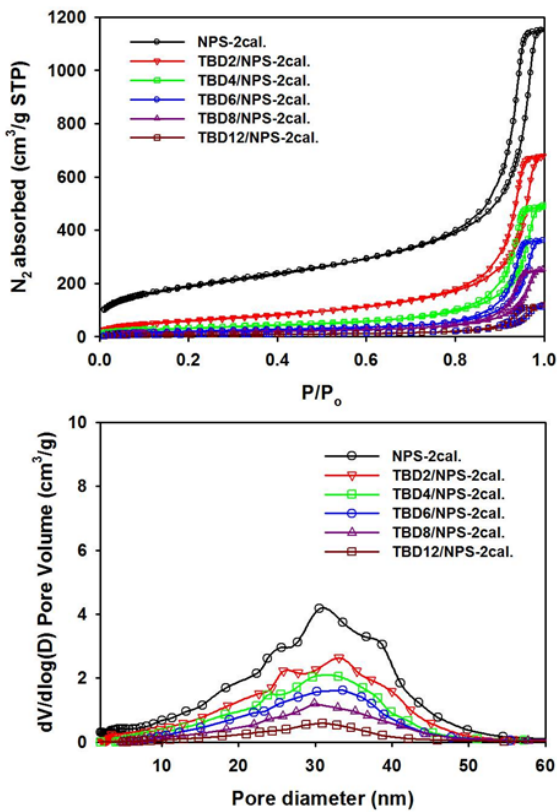


**Figure 4. CO<sub>2</sub> adsorption kinetics of TBD-impregnated sorbents.**

용했을 경우 흡착능이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 높은 표면적을 갖는 다공성의 담체에 의하여 TBD와 CO<sub>2</sub>가 접촉하는 면적이 매우 크게 늘어나 CO<sub>2</sub> 흡착이 일어나는 것이다. NPS-1은 표면적이 가장 높음에도 불구하고 0.5 wt%의 가장 낮은 흡착능을 보이고 있다. 이는 Figure 4에서 볼 수 있듯이 기공의 블로킹으로 인하여 CO<sub>2</sub>의 내부확산이 이루어지지 못했기 때문이다. 반면에 NPS-2 cal과 n-silica는 각각 7.3, 6.4 wt%의 흡착능을 보이고 있다. 이것은 큰 기공 부피와 크기로 인하여 TBD 함침 후에도 원활한 CO<sub>2</sub>의 내부확산이 이루어졌기 때문이며, NPS-2 cal은 n-silica에 비하여 표면적도 크기 때문에 보다 높은 흡착능을 나타낸다[7]. 그래프팅을 이용하여 CO<sub>2</sub> 흡착제를 제조할 때는 높은 아민 함량을 위해서 담체의 표면적이 매우 중요한 요소

Table 4. Textural Properties and CO<sub>2</sub> Sorption Capacity of TBD Impregnated Sorbents Using NPS-2cal

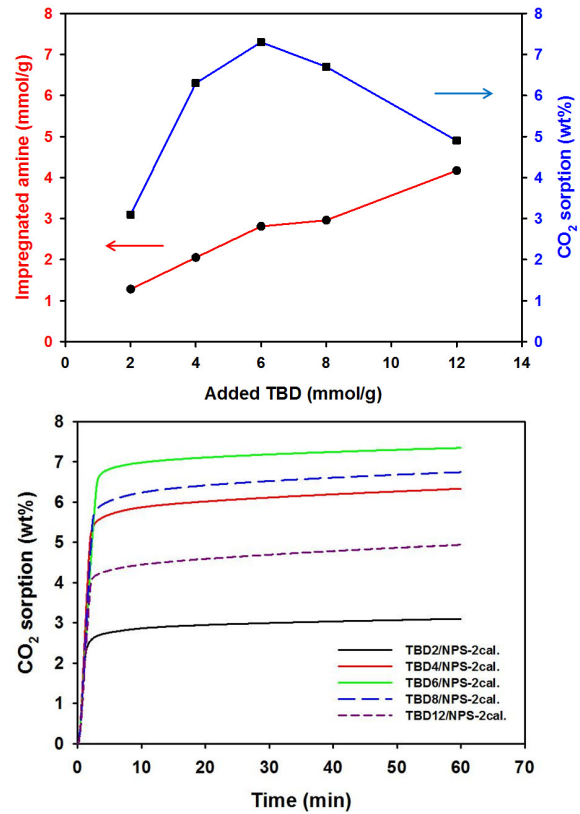
Samples	TBD content (mmol/g) <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>b</sup>	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>c</sup>	CO <sub>2</sub> sorp. (wt%)
NPS-2 cal	-	699	1.78	-
TBD2/NPS-2cal	1.28	231	1.05	3.1
TBD4/NPS-2cal	2.05	126	0.76	6.3
TBD6/NPS-2cal	2.81	80	0.56	7.3
TBD8/NPS-2cal	2.96	59	0.39	6.7
TBD12/NPS-2cal	4.17	27	0.18	4.9

<sup>a</sup>TBD content determined by Elemental Analysis.<sup>b</sup>Surface areas determined by the BET method at P/P<sub>0</sub> = 0.05-0.20.<sup>c</sup>Total pore volumes determined as the amount of N<sub>2</sub> adsorbed at P/P<sub>0</sub> = 0.99.Figure 5. N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms at 77 K and the pore size distribution of sorbents.

로 알려져 있다. 하지만 함침법을 이용한 흡착제 제조에서는 표면적보다 기공 부피가 더 중요한 요소이다. 3종류의 흡착제를 이용한 흡착제의 구조적 물성과 TBD 함량, CO<sub>2</sub> 흡착능을 Table 3에 정리하였다.

3종류의 담체 중 흡착능이 가장 높았던 NPS-2 cal을 이용하여 TBD 물 수를 변수로 하여 흡착제를 제조하였다. TBD 물 수 변화에 따라 제조된 흡착제의 구조적 물성을 Figure 5에 나타내었다. 질소 흡/탈착 등온선을 보면 TBD의 양이 증가할수록 미세 기공이 점점 사라지고 기공 부피가 감소하면서 질소의 흡착량과 응축량이 감소하는 경향을 보인다. 그러나 기공 크기는 TBD 함침 후에도 10~50 nm의 분포도를 유지하고 있는 것을 볼 수 있다.

TBD/NPS-2 cal의 TBD 물 수에 따른 CO<sub>2</sub> 흡착능과 TBD 함량을 Figure 6에 나타내었다. (a)에 나타나듯이 TBD 물 수를 증가시켜 함침

Figure 6. CO<sub>2</sub> adsorption kinetics of TBD-impregnated sorbents.

할수록 TBD 함량은 증가하며 최대 4.17 mmol/g의 함량을 보인다. 하지만 CO<sub>2</sub> 흡착능은 TBD 6 mmol/g일 때 7.3 wt%로 가장 높았으며 그 이상 TBD 물 수가 증가하면 오히려 흡착능이 감소되었다. 높은 CO<sub>2</sub> 흡착능을 구현하기 위해서는 높은 TBD 함량이 필요하지만, 적정 이상의 TBD의 양은 앞서 보였던 NPS-1과 같은 기공의 블로킹이 NPS-2 cal에서도 일어나는 것을 볼 수 있다. 기공의 블로킹 없이 가장 높은 CO<sub>2</sub> 흡착능을 보이기 위해서는 담체의 구조적 성질에 맞는 가장 효율적인 TBD 함량을 알아야 한다. (b)는 CO<sub>2</sub> 흡착능을 TGA 곡선으로 나타낸 것이다. TBD 6 mmol/g 이후 CO<sub>2</sub> 흡착능이 낮아지지만 흡착 속도는 크게 변화가 없음을 확인할 수 있다. TBD 물 수에 따라 제조된 흡착제의 구조적 물성과 TBD 함량, CO<sub>2</sub> 흡착능을 Table 4에 정리하였다.

## 4. 결 론

이 연구에서는 guanidine계 TBD를 담체에 함침시켜 제조한 CO<sub>2</sub> 견식 흡착제의 물리화학적 특성에 대하여 고찰하였다. 고체상의 TBD는 CO<sub>2</sub> 흡착이 거의 일어나지 않았으나 담체에 기능화시킨 경우 CO<sub>2</sub> 흡착능을 가졌다. TBD가 높은 표면적의 다공성 담체에 기능화되면 CO<sub>2</sub>와의 접촉면적이 증가하여 CO<sub>2</sub> 흡착이 일어난다. 이는 담체에 기능화된 TBD가 기공 내에 염기점을 생성하여, 염기성인 TBD가 산성 가스인 CO<sub>2</sub>와 반응하여 흡/탈착이 이루어진다. 또한 TBD는 건조한 조건에서 CO<sub>2</sub>와 반응하면 호변 이성질체의 형태를 띠고, H<sub>2</sub>O 존재에서 반응이 일어나면 bicarbonate (COOH)가 형성된다. TBD 함침에는 기공의 특성이 각기 다른 세 종류의 담체를 사용하였다. 이를 통해 높은 TBD 함량과 CO<sub>2</sub>의 원활한 내부확산 등이 이루어지기 위해서는 기공 부피에 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 기공 부피와 표면적이 모두 높은 NPS-2 cal을 이용하여 TBD 몰 수에 따른 흡착제를 제조하였다. 질소 흡/탈착 실험을 통하여 TBD 몰 수가 증가할수록 담체의 표면적과 기공 부피가 모두 감소하는 경향을 보였고, TBD 6 mmol/g 이상에서는 기공의 블로킹이 시작되는 것을 확인할 수 있었다.

## 감 사

이 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아수행된 연구임(NRF-2016RID1A1B01009941).

## References

1. C. H. Yu, C. H. Huang, and C. S. Tan, A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption, *Aerosol Air Qual. Res.*, **12**, 745-769 (2012).
2. C. K. Yi, Advances of carbon capture technology, *Korean Ind. Chem. News*, **12**, 30-42 (2009).
3. B. M. Min, Status of CO<sub>2</sub> capturing technologies in post combustion, *Korean Ind. Chem. News*, **12**, 15-29 (2009).
4. C. K. Yi, Advances of post-combustion carbon capture technology by dry sorbent, *Korean J. Chem. Eng.*, **48**, 140-146 (2010).
5. G. P. Knowles, S. W. Delaney, and A. L. Chaffee, Diethylenetriamine[propyl(silyl)]-functionalized (dt) mesoporous silica as CO<sub>2</sub> adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 2626-2633 (2006).
6. J. C. Hicks, J. H. Drese, D. J. Fauth, M. L. Gray, G. Qi, and C. W. Joens, Designing adsorbents for CO<sub>2</sub> capture from flue gas-hyperbranched aminosilicas capable of capturing CO<sub>2</sub> reversibly, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2902-2903 (2008).
7. X. Yan, L. Zhang, Y. Zhang, G. Yang, and Z. Yan, Amine-modified SBA-15: effect of pore structure on the performance for CO<sub>2</sub> capture, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 3220-3226 (2011).
8. S. H. Liu, C. H. Wu, H. K. Lee, and S. B. Liu, Highly stable amine-modified mesoporous silica materials for efficient CO<sub>2</sub> capture, *Top. Catal.*, **53**, 210-217 (2010).
9. Z. Z. Yang, L. N. He, Y. N. Zhao, B. Li, and B. Yu, CO<sub>2</sub> capture and activation by superbase/polyethylene glycol and its subsequent conversion, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3971-3975 (2011).
10. B. Ochiai, K. Yokota, A. Fujii, D. Nagai, and T. Endo, Reversible trap-release of CO<sub>2</sub> by polymers bearing DBU and DBN moieties, *Macromolecule*, **41**, 1229-1236 (2008).
11. M. S. Kim and J. W. Park, Reversible, solid state capture of carbon dioxide by hydroxylated amidines, *Chem. Commun.*, **46**, 2507-2509 (2010).
12. F. S. Pereira, E. R. DeAzevedo, E. F. D. Silva, T. J. Bonagamba, D. L. D. S. Agostini, A. Magalhaes, A. E. Job, and E. R. P. Gonzalez, Study of the carbon dioxide chemical fixation/activation by guanidines, *Tetrahedron*, **64**, 10097-10106 (2008).
13. S. Carloni, D. E. D. Vos, P. A. Jacobs, R. Maggi, G. Sartori, and R. Sartorio, Catalytic activity of MCM-41-TBD in the selective preparation of carbamate and unsymmetrical alkyl carbonates from diethyl carbonate, *J. Catal.*, **205**, 199-204 (2002).
14. A. Barbarini, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Mori, G. Sartori, and R. Sartorio, Cycloaddition of CO<sub>2</sub> to epoxides over both homogeneous and silica-supported guanidine catalysts, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 2931-2934 (2003).
15. Y. V. S. Rao, D. E. D. Vos, and P. A. Jacobs, 1,5,7-Tkiazabicyclo [4,4,0]dec-5-ene immobilized in MCM-41: a strongly basic porous catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 2661-2663 (1997).
16. S. Music, N. Filipovic-Vincekovic, and L. Sekovanic, Precipitation of amorphous SiO<sub>2</sub> particles and their properties, *Braz. J. Chem. Eng.*, **28**, 89-94 (2011).
17. N. H. Khadry, A. E. Gassim, and A. G. Howard, Scavenging of benzodiazepine drugs from water using dual-functionalized silica nanoparticles, *Anal. Methods*, **4**, 2900-2907 (2012).
18. V. Zelenak, D. Halamova, L. Gaberova, E. Bloch, and P. Llewellyn, Amine-modified SBA-12 mesoporous silica for carbon dioxide capture: effect of amine basicity on sorption properties, *Microporous Mesoporous Mater.*, **116**, 358-364 (2008).
19. A. Huczynski, T. Pospieszny, M. Ratajczak-Sitarz, A. Katrusiak, and B. Brzezinski, Structural and spectroscopic studies of the 1:1 complex of lasalocid acid with 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene, *J. Mol. Struct.*, **875**, 501-508 (2008).
20. B. Brzezinski, G. Schroeder, V. I. Rybachenko, L. I. Kozhevina, and V. V. Kovalenko, Study of 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene protonation by vibrational spectroscopic method, *J. Mol. Struct.*, **516**, 123-130 (2000).
21. D. H. Jo, K. S. Cho, C. G. Park, and S. H. Kim, Effects of inorganic-organic additives on CO<sub>2</sub> adsorption of activated carbon, *Korean J. Chem. Eng.*, **50**, 885-889 (2012).
22. M. G. Plaza, C. Pevida, A. Arenillas, F. Rubiera, and J. J. Pis, CO<sub>2</sub> capture by adsorption with nitrogen enriched carbon, *Fuel*, **86**, 2204-2212 (2007).
23. D. I. Jang, K. S. Cho, and S. J. Park, Influence of amine surface treatment on carbon dioxide adsorption behaviors of activated carbon nanotubes, *Appl. Chem. Eng.*, **20**, 658-662 (2009).
24. H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, and I. Wright, Progress in carbon dioxide separation and capture: a review, *J. Environ. Sci.*, **20**, 14-27 (2008).