

## 활성탄소섬유를 이용한 추진제 저장수명 연장

윤근식\* · 이영석 · 유승곤†

충남대학교 화학공학과  
305-764 대전시 유성구 궁동 220

\*국방기술품질원  
130-650 서울시 동대문구 회기로 39번지  
(2010년 11월 24일 접수, 2010년 12월 13일 채택)

## Propellant Shelf-life Extension by Surface-modified Activated Carbon Fiber

Keun Sig Yoon\*, Young Seak Lee and Seung Kon Ryu†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*Defence Agency for Technology and Quality, 39 Hoegi-ro, Dongdaemun-gu, Seoul 130-650, Korea

(Received 24 November 2010; accepted 13 December 2010)

### 요 약

추진제는 저장 중 발생하는 질소산화물로 인해서 저장수명이 짧아진다. 추진제의 저장수명을 연장할 목적으로 활성탄소섬유로 추진제에서 발생하는 질소산화물을 흡착하였다. 활성탄소섬유에 폐추진제를 침착시키고 열처리하여 표면을 개질한 결과 비표면적이 약간 감소하였으나 피리딘(pyridine), 피리돈(pyridone) 및 피롤(pyrrol) 등의 질소기능기가 생기는 것을 확인하였다. NO에 대한 흡착시험을 통해서 표면개질한 활성탄소섬유의 흡착능이 개질 이전의 활성탄소섬유에 비해 약 2배 증가하였다. 그리고 추진제에 대한 가속수명시험 결과 표면개질한 활성탄소섬유를 동봉하면 추진제의 저장수명이 약 25% 증가하였다.

**Abstract** – The propellant has a short shelf-life because of nitrogen oxides that were released from nitrocellulose decomposition. As-received and surface-modified ACFs were applied to remove the nitrogen oxides with intend to extend the shelf-life of propellant. The specific surface area of modified ACFs was slightly decreased but nitrogen function groups such as pyridine, pyridone and pyrrol were created on the surface of ACFs. As a result, the NO removal capacity of the surface-modified ACF by propellant waste increased about twice than that of the as-received ACF. The shelf-life of propellant was extended about 1.25 times by accompanying surface-modified ACF.

Key words: Propellant, Shelf-life, Activated Carbon Fiber, Functional Groups, NO Removal

### 1. 서 론

활성탄소는 넓은 표면적과 큰 세공부피를 가지고 있기 때문에 흡착제, 촉매/촉매담지체, 전자재료, 에너지저장물질로서 광범위하게 이용되어 왔다[1]. 활성탄소섬유(ACF; activated carbon fiber)는 비표면적과 총세공부피가 기존의 활성탄소에 비하여 월등히 크고, 발달된 세공들이 모두 미세공들이며 표면에 노출되어 있어서 흡착질에 대한 확산저항이 거의 없기 때문에 흡착속도가 활성탄소보다 100배 이상 빠르고, 흡착용량이 훨씬 크다[2,3]. 또한, 미세공의 구조적 특징으로 인하여 흡착질에 따라서는 완전 탈착이 가능할 뿐만 아니라, 기본 형상이 섬유이므로 직포, 부직포, 종이, 카트리지 등의 형태로 가공하여 사용할 수 있는 장점이 있다[4,5]. 따라서, 활성탄

소섬유는 용제회수, 수처리, 환경보호, 에너지저장 등을 위한 뛰어난 흡착재료로 고려되어 왔다[6-8]. 최근에는 표면에 관능기를 부여하거나 전이금속을 침착시켜 흡착효율을 높이거나 촉매 특성을 높이는 응용연구에 관심들이 집중되고 있다.

활성탄소섬유의 표면에 있는 탄소 이외의 산소, 질소 등의 원자는 활성탄소섬유의 응용에서 매우 중요한 역할을 한다. 특히, 피리딘(pyridine), 피리돈(pyridone), 피롤(pyrrol) 등의 질소 기능기는 NO, NO<sub>2</sub>, SO 등의 제거에 효과적인 것으로 보고되었다[9-11]. 그리하여 활성탄소섬유 표면에 질소기능기를 도입하기 위해서 요소(urea)의 침착[10], CN 반응[12], 질소플라즈마[13] 등 다양한 물리, 화학적 방법이 시도되고 있다.

추진제는 높은 화학적 에너지를 가진 물질로서 화포에서 포탄을 발사하거나 로켓을 비행시키는데 사용된다[14,15]. 그런데 추진제의 주요성분인 니트로셀룰로오스는 니트로에스테르 결합(CH<sub>2</sub>-O-NO<sub>2</sub>)의 낮은 결합에너지(155 kJ/mol)로 인해서 화학적으로 불안정

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: skryu@cnu.ac.kr

‡이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

한 특성을 가지고 있다[16]. 니트로셀룰로오스의 분해로 인해 수명이 다한 고체추진제는 폐기시켜야 하므로 수명의 연장과 폐기추진제의 처리에 관심이 모아지고 있다. 그동안 추진제 처리는 야외 소각에 의존하였으나 대기환경에 대한 관심이 증가함에 따라 미 환경보호국(EPA)과 BAAQMD에서는 모든 종류의 야외소각에 대해 법적인 규제를 가하는 등 경계를 높이고 있다[17]. 한편, 폐추진제는 니트로에스테르를 다량 함유하고 있으므로 질소기능기의 원료물질로서 사용가능하다. 본 연구자들은 활성탄소섬유에 추진제를 침착시키고 500 °C까지 가열하면서 새로운 질소기능기들이 발달함을 보고한 바 있다[18]. 그러나 질소기능기가 도입된 활성탄소섬유를 이용한 추진제의 저장수명에 관한 연구는 아직까지 보고되지 않았다.

그러므로, 본 연구는 폐추진제로 표면을 개질하여 표면에 질소기능기가 발달된 활성탄소섬유를 사용해서 추진제에서 자연 발생되는 NO<sub>x</sub> 가스를 흡착·제거하여 추진제의 저장수명을 연장시키는데 목적이 있다.

## 2. 실험

### 2-1. 활성탄소섬유의 표면개질

실험에서 사용한 재료는 상용의 활성탄소섬유(Toyobo, KF-1000, 927 m<sup>2</sup>/g)와 20년 전에 제조하여 성능이 낮아져서 폐기되는 추진제(Hanwha Co., Korea)이다. 약 1 cm 길이로 절단한 활성탄소섬유를 120 °C에서 2시간 건조시켜 보관중에 흡착된 증기 및 유기성분을 제거하였다. 폐추진제 분말을 에틸아세테이트에 녹여 만든 1, 3 및 5 wt% 폐추진제 용액에 활성탄소섬유를 넣고 실온에서 200 rpm으로 4시간 동안 교반하면서 폐추진제가 활성탄소섬유에 표면에 침착되도록 하였다. 폐추진제가 침착된 활성탄소섬유를 공기 중에서 24시간 건조시킨 후 이전에 발표[18]한 최적온도인 500 °C까지 질소 분위기에서 가열하여 표면을 개질하였다. 원료 활성탄소섬유를 as-received, 폐추진제 농도를 달리한 개질 활성탄소섬유를 각각 K-1, K-3, K-5라 명명하였다.

### 2-2. 물성측정

BET 비표면적 측정장치(Micromeritics ASAP 2000)를 사용하여 77.4 K, 상대압력 10<sup>-6</sup>~1의 범위에서 시료의 질소등온흡착곡선을 측정하였다. 모든 시료는 300 °C에서 2시간 동안 탈기처리하였다. 비표면적( $S_{BET}$ )은 BET식으로 계산하였고 총세공부피( $V_{Total}$ )와 미세공부피는 상대압력 0.99에서의 액체질소부피와 DR식으로 각각 계산하였다.

활성탄소섬유의 표면작용기는 X선 광전자분광분석기(XPS, MultiLab 2000 spectrometer Thermo electron corporation, England)를 사용하여 분석하였다. 전체스펙트럼은 0~600 eV 범위에서 0.5 eV 간격으로 측정하였고, 질소기능기는 395~405 eV 범위에서 50 meV 간격으로 측정하였다[19].

NO 흡착실험은 직경 25 mm이고 높이가 50 mm인 유리관에 1 g의 활성탄소섬유를 충전( $\rho=0.04$  g/cm<sup>3</sup>)하고 30 °C에서 실시하였다. 유입 NO의 농도와 유속은 각각 900 ppm, 500 ml/min이고 NO/NO<sub>x</sub> 분석기(ULTRAMAT 23, Siemens)로 NO의 유출농도를 측정하였다.

가속수명시험은 가속노화용 시험관에 추진제 20 g과 활성탄소섬유 2 g을 같이 넣고 65 °C에서 56일간 실시하였으며 14일 간격으로 추진제와 활성탄소섬유의 질량을 측정하고 추진제의 안정제 함량을

분석하였다. 추진제 시료는 초기안정제 함량에 따라 높은 것은 P<sub>hi</sub>, 중간인 경우 P<sub>m</sub>, 낮은 것은 P<sub>low</sub>로 구분하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3-1. 시료의 세공 구조 특성

Fig. 1은 원료 활성탄소섬유 및 5 wt% 폐추진제 용액에 침착한 후 500 °C까지 열처리한 활성탄소섬유의 질소등온흡착곡선과 세공 크기분포를 측정한 결과이다. 이들 흡착등온곡선으로부터 구한 활성탄소섬유의 세공구조특성을 Table 1에 정리하였다. 모든 활성탄소섬유의 등온흡착곡선은 다 같이 Type I으로서 표면에 발달된 세공들은 거의가 미세공으로 이루어졌음을 알 수 있다. 원료 활성탄소섬유의 비표면적은 927 m<sup>2</sup>/g이고, 총세공부피는 미세공부피와 비슷하였다. 이것을 폐추진제 침착 및 열처리된 활성탄소섬유와 비교하면 총세공부피와 미세공부피가 다소 감소하였으나 추진제의 농도가 증가하여도 500 °C 열처리 온도에서의 비표면적과 세공부피는 크게 감소하지 않았다. 이는 열처리 온도가 500 °C에 이르면 침착된 폐추진제가 대부분 분해되어 없어지기 때문이다. 그러나 일부의 폐추진제는 새로운 질소 작용기를 형성하고 활성탄소섬유의 미세공 입구를 막은 것으로 판단된다. 일반적으로 미세공을 가진 활성탄소를 화학약품으로 표면처리하면 새로 생긴 관능기들이 미세공의 입구를 막는 것으로 보고되고 있기 때문이다[6]. 한편, 금속을 포함하는 화학약품을 침착시키고 높은 온도로 열처리하면 금속입자가 미세공의 내부로 침투해 들어가면서 통로를 크게 하거나 [20], 내부에서 촉매작용으로 합체하면서 미세공의 평균크기가 커지는 경우도 보고되고 있다[21]. 그러나 본 연구에서는 금속이 포함되지 않았으므로 새로운 작용기가 더 작은 미세공의 입구에 발달하여 일부 미세공을 막아서 미세공의 평균크기가 약 17Å에서 약 20Å으로 증가했다고 판단된다.

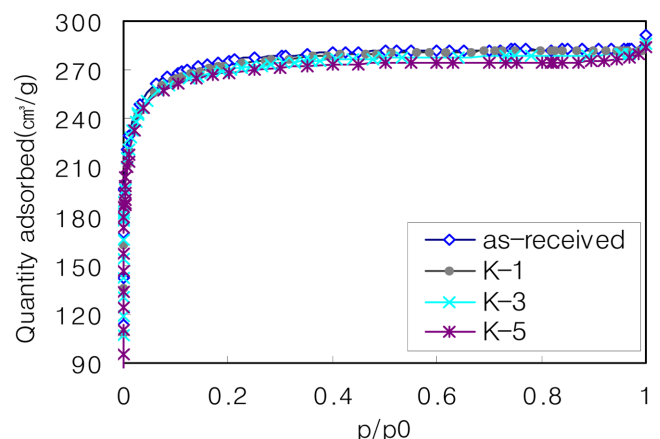


Fig. 1. Adsorption isotherms of the as-received and modified ACFs.

Table 1. Structural characteristics of ACFs

ACF	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{Total}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{Micropore}$ (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore size (Å)
as-received	927	0.439	0.437	16.9
K-1	924	0.436	0.434	17.3
K-3	922	0.434	0.432	17.6
K-5	920	0.433	0.430	18.1

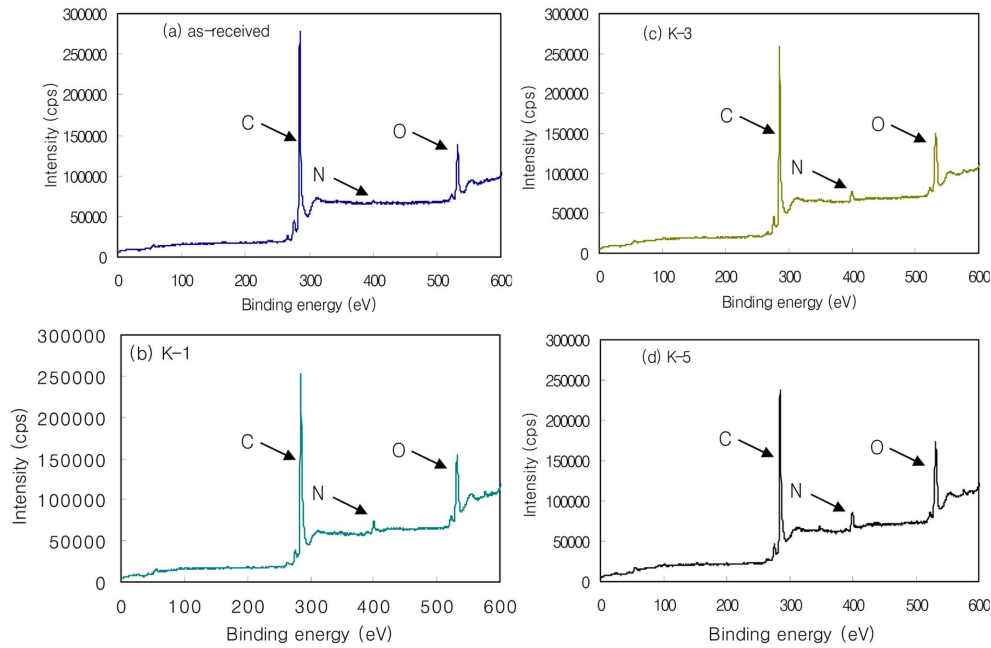


Fig. 2. XPS spectra of the as-received and propellant waste modified ACFs.

### 3-2. 표면특성(XPS)

Fig. 2는 원료 활성탄소섬유와 폐추진제 침착 후 열처리한 활성탄소섬유의 XPS 스펙트럼을 보여준 것으로 285, 400, 532 eV에서 각각 C1s, O1s 및 N1s의 광전자 효과에 의한 피크들이 나타났다. 특히, 400 eV에서의 N1s 피크를 살펴보면 폐추진제가 침착되지 않은 원료시료(as-received)에서는 매우 작게 나타났으나 5 wt% 추진제를 침착하고 열처리한 시료(K-5)는 확실히 증가된 피크를 보이고 있다. 이것은 활성탄소섬유에 폐추진제를 침착한 후 열처리하면 표면에 질소의 함량, 즉 질소작용기가 발생되었음을 의미한다.

Table 2는 XPS 스펙트럼에서 계산한 활성탄소섬유 시료의 표면 조성이다. 조성계산 방법은 C1s, N1s, O1s 스펙트럼 각각의 면적을 비교하여 원소별 비율을 구한 것으로 물리전자공학 SCA 전환특성 방법을 이용한 민감도를 적용하였다[22].

흑연성 탄소의 함량은 원료시료에서 가장 높은 87.15 wt%로 나타났다. 침착추진제의 농도가 높아짐에 따라 탄소의 함량은 서서히 감소하고 질소와 산소의 함량이 증가하고 있다. 질소의 경우는 원료 시료에 0.58% 정도가 포함되어 있었으나 불과 5 wt% 추진제의 처리에 의하여 표면의 질소함량이 약 10배나 증가하였다. 산소의 경우는 원료 시료에 이미 10.87%나 있었으며, 5 wt%로 처리할 경우 14.23%로 증가하였다. 이러한 결과는 추진제 침착 및 열처리과정을 거치면서 활성탄소섬유의 표면에 질소와 산소가 포함된 새로운 표면관능기가 발달된 것을 의미한다. 이와 같이 활성탄소섬유 표면에 얼마간의 질소와 산소 라디칼이 만들어질 경우 표면의 탄소와 반응하여 새로운 관능기가 만들어지는 사례는 니트로셀룰로오스를 활성

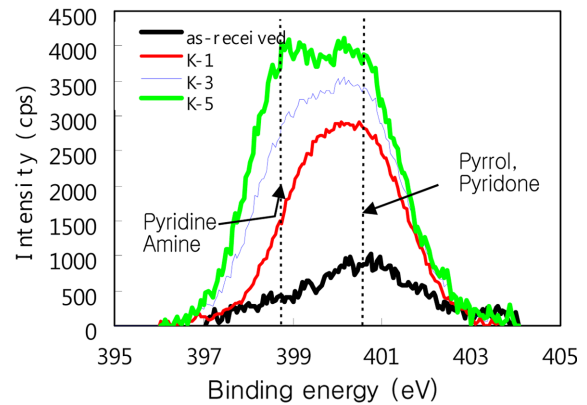


Fig. 3. XPS high resolution N1s spectra of ACFs.

탄소섬유표면에서 처리한 연구에서도 확인할 수 있었다[23].

Fig. 3은 XPS 스펙트럼 중 N1s의 상세스펙트럼(high resolution)을 나타낸 것이다. 그림의 395~405 eV 구간에서 확인할 수 있는 것처럼 추진제 침착량에 따라서 피크의 높이는 높아지며 최대피크의 높이는 4,105 cps이었고 이때의 추진제 침착농도는 5 wt%이다.

1 wt%의 추진제를 침착하고 열처리한 K-1 시료는 400.5±0.2 eV의 범위에 피크가 위치하고 있어 피리돈(pyridone) 또는 피롤(pyrrole)이 존재하는 것으로 확인되었다. 추진제의 침착량이 5 wt%(K-5)로 증가하면 398.5±0.2 eV에서 새로운 피크가 나타났으며 이 피크는 피리딘(pyridine)과 아민(amine)으로 확인되었다[19,22]. 즉, 추진제를 침착하고 열처리하여 얻어진 활성탄소섬유의 표면에는 원료시료에는 거의 없었던 새로운 질소작용기들이 발달되는데 침착추진제의 양이 증가할수록 질소작용기의 종류와 량도 증가하였다.

### 3-3. NO 흡착

Fig. 4는 활성탄소섬유가 충전된 고정층 반응기에 900 ppm의 NO 가스를 통과시키면서 유출되는 NO의 농도를 측정한 파과곡선이다.

Table 2. Superficial composition of ACFs

Samples	Superficial composition (wt%)		
	C	N	O
as-received	87.15	0.58	10.87
K-1	84.77	2.73	12.50
K-3	82.53	4.16	13.31
K-5	80.24	5.52	14.23

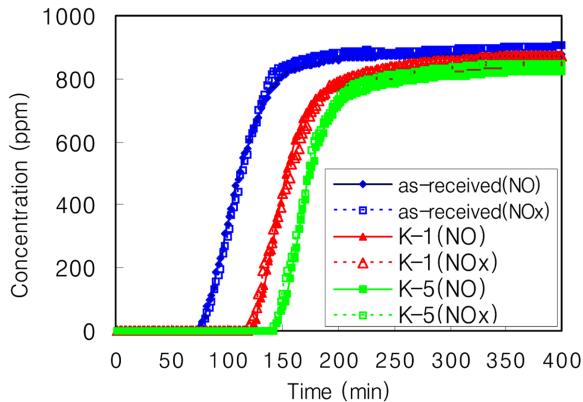


Fig. 4. Breakthrough profiles of NO and NOx on ACF packed bed.

고정층 반응기에서 유출되는 초기기체에는 NO가 포함되어 있지 않았으나 표면처리되지 않은 원료 활성탄소섬유의 경우 약 75 min이 경과하면 NO가 배출되기 시작하였으며 곧이어 유출농도가 급격히 증가하였다. 5 wt% 추진제가 첨착/열처리된 활성탄소섬유는 비표면적 및 총 세공부피가 다소 감소되었으므로 물리흡착에 의한 흡착량이 감소되었을 것으로 예상되는데 불구하고 약 140 min까지는 NO가 배출되지 않았다. 그러나 그 이후에 역시 급격히 증가하였다. 이와 같이 파과시간 이후 유출 기체 중 흡착질의 급격한 농도 증가는 활성탄소섬유 세공의 구조적 특성에 기인한 것이다. 즉, 활성탄소섬유에 발달된 세공들은 거의 모두가 미세공들이므로 흡착메카니즘이 미세공충전이론에 의하여 물질전달저항이 적고 따라서 물질전달지역(mass transfer zone)이 매우 짧기 때문이다[4].

또한, 원료 활성탄소섬유와 비교하여 추진제 첨착/열처리 활성탄소섬유의 파과시간이 훨씬 증가된 것은 추진제 첨착/열처리에 의하여 활성탄소섬유의 표면에 새로 도입된 질소관능기 때문이다. 원료 활성탄소섬유에는 NO를 흡착할 수 있는 작용기가 거의 없으므로 미세공에 의한 물리적 흡착만 일어나고 있으나[7], 추진제 첨착/열처리된 K-5에서는 피리딘(pyridine), 피리돈(pyridone), 피롤(pyrrole) 등의 질소관능기에 의한 화학적 흡착이 더해졌기 때문이다. 다공성 활성탄소의 표면에서 물리적 흡착 이외에 질소작용기에 의하여 NO의 화학적 흡착이 동시에 발생하였다는 연구가 여러 편 보고되고 있다[8-10]. 아민(amine)류와 같이 염기성을 띤 질소성 관능기는 산성을 띄고 있는 분자에 대해서 높은 화학적 친화성을 보이며 특히 피리딘류는 염기성이 상대적으로 높은 것으로 보고되었다[10]. 또한, Mochida 등[10]이 활성탄소섬유 표면을 요소(urea)로 처리하여 질소성 관능기를 도입시키고 NO를 흡착하는 반응 메커니즘을 제시하였는데, 본 연구의 결과와 일치하는 것으로 믿어진다.

### 3-4. 추진제 가속수명

Fig. 5는 가속수명시험을 하는 동안의 추진제의 질량 변화량을 측정한 결과이다. 일반적으로 추진제는 장기간 저장하는 동안 노화되면서  $\text{NO}_x$  등 기체물질들이 발생한다. 이 기체물질들은 추진제 제조 공정에서 여러 가지 성분들을 혼합하는 동안 사용된 용매 중 완전하게 제거되지 못한 일부 성분과 추진제의 핵심성분인 니트로셀룰로오스가 다소 높은 저장온도에서 소량 분해되면서 발생하는 것이다. 그림으로부터 추진제의 무게는 노화가 진행됨에 따라 감소하는 현상이 나타났다. 대체로 초기감소속도가 크고 시간이 경과함에 따

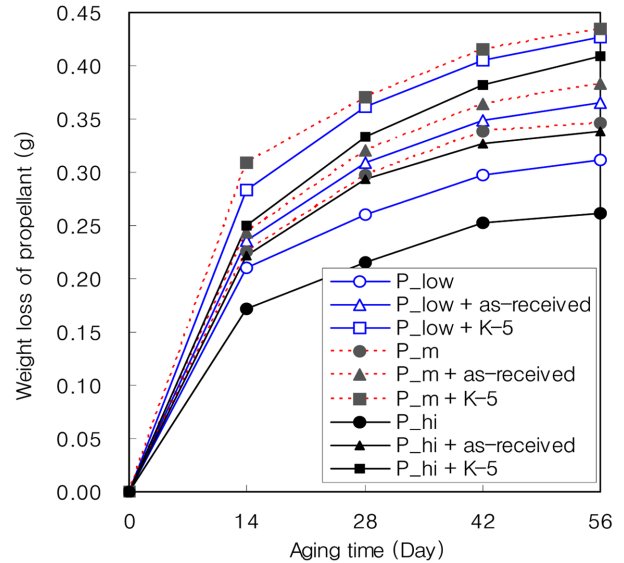


Fig. 5. Weight loss of propellants with accelerated test.

라 중량감소는 둔화되어 일정한 양을 유지하는 것으로 관찰되었다. 초기 노화속도가 컸던 것은 추진제 내에 잔류하고 있는 수분이나 잔류용매 등의 휘발에 의한 것으로 보인다. 원료 활성탄소섬유를 동봉한 경우에 추진제의 무게감소가 둔화되었는데 추진제에서 발생하는 물질을 활성탄소섬유가 흡착하여 추진제 입자 내에 잔류하는 물질을 최소화한 데 기인한 것으로 판단된다. 표면을 개질한 활성탄소섬유를 동봉했을 경우에는 추진제 무게감소가 훨씬 더 둔화되었는데 이는 활성탄소섬유의 표면에 발달된 질소작용기들이 추진제의 노화를 억제하고 있기 때문으로 판단된다.

Fig. 6은 추진제의 가속수명시험 시 동봉된 활성탄소섬유의 질량 변화를 측정한 결과이다. 활성탄소섬유에 의한 흡착은 초기 단계에서 빠른 속도로 일어나고 약 14일을 기점으로 해서 속도가 둔화됨을 알 수 있다. 동봉된 활성탄소섬유의 질량이 증가하는 것으로부터 활성탄소섬유가 추진제에서 발생하는 기체성분들을 흡착하고 있음을 확인할 수 있으며, 이러한 흡착은 표면을 개질한 활성탄소섬

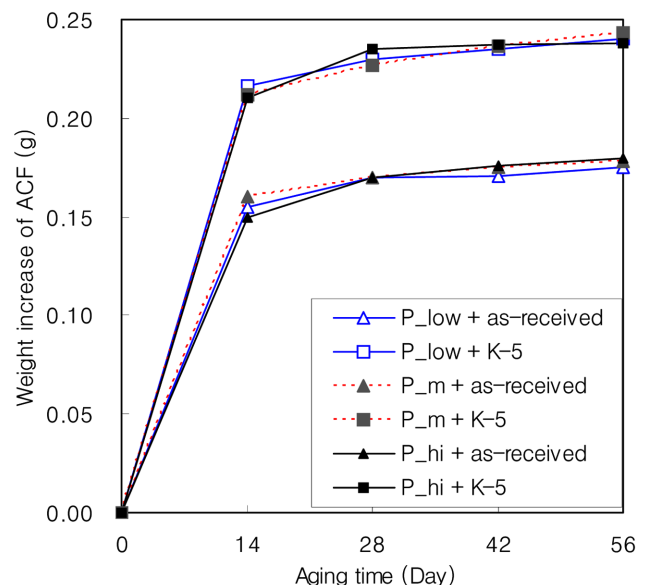


Fig. 6. Weight increase of ACFs with accelerated test.



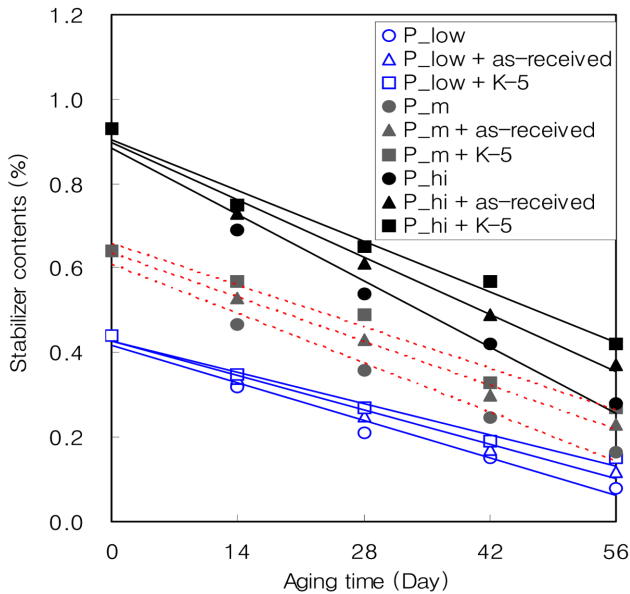


Fig. 7. The estimation of shelf-life time by the zero order reaction eq'n.

유에서 더 우수하게 나타나며 이는 물리흡착 외에 화학흡착이 더해졌기 때문으로 판단된다. 원료 활성탄소섬유의 56일 동안의 흡착량은 0.18 g으로 활성탄소섬유 질량의 약 9% 정도이며 표면개질한 활성탄소섬유는 0.24 g으로 12%에 이르는 것으로 나타났다. 즉, 화학흡착량은 물리흡착량의 약 1/3 정도이었다.

한편, 추진제에서 감소한 질량과 활성탄소섬유가 흡착한 질량을 비교해보면 추진제에서 발생된 물질 중 약 1/2 만 활성탄소섬유에 흡착된 것을 알 수 있다. 따라서 56일이 지나도 추진제에서 발생된 물질 중 약 1/2는 가속수명시험용 시험관내 공기 중에 확산되어 존재함을 알 수 있다.

Fig. 7은 원료 활성탄소섬유 또는 표면처리된 활성탄소섬유를 추진제의 고온 노화시험에 같이 적용하고 추진제의 안정제 함량을 14 일 주기로 4회 측정하면서 안정제 함량의 감소속도를 측정한 것이다. 원료 활성탄소섬유를 추진제와 함께 충전한 경우 전 노화기간 동안 안정제 함량이 높게 유지되고 있다. 그리고 표면개질한 활성탄소섬유를 추진제와 함께 적용한 노화시험에서는 안정제 함량이 훨씬 높게 유지되고 있으므로 활성탄소섬유를 표면개질하면 추진제의 수명연장효과가 높아지는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 NO 흡착시험에서 확인한 것과 같은 결과이다. 즉, 가속노화시험 결과에서 확인된 활성탄소섬유의 추진제 저장수명 연장 효과는 활성탄소섬유가 추진제의 자연분해반응을 가속시키는 것으로 알려진 NO, NO<sub>2</sub> 등의 기체를 흡착해서 제거하였기 때문이다. 본 실험에 사용된 원료 활성탄소섬유의 NO 흡착은 물리흡착으로 일어나고 표면개질된 활성탄소섬유에서는 물리흡착과 함께 화학흡착이 동시에 일어나고 있음을 이미 확인한 바 있다. 초기 안정제 함량이 높은 경우에는 노화일수가 길어질수록 활성탄소섬유의 효과에 의하여 안정제 함량이 계속 높게 유지되고 그 차이가 계속 커지고 있다. 이와 달리 초기의 안정제 함량이 낮을 경우에는 활성탄소섬유의 안정화 효과에 의하여 안정제 함량의 차이 정도가 크지 않다. 이러한 결과는 안정제 함량감소속도가 농도의 영향을 받기 때문이다.

가속수명시험의 온도조건은 65 °C이다. 이는 상온에서 보다는 흡착능력이 저하될 수 있는 높은 온도이므로 화학흡착 영향력이 중요

Table 3. The estimation of shelf-life time from accelerated test data

Sample	Propellant (only)	Propellant + ACF	Propellant + mACF
P_low	18.4 day	21.7 day	24.2 day
P_m	37.2 day	44.8 day	50.9 day
P_hi	52.3 day	61.6 day	70.2 day

해진다. 따라서, 표면개질한 활성탄소섬유를 추진제와 함께 저온에서 보관하면 추진제의 저장수명을 훨씬 연장할 수 있음이 확인되어 추진제와 반응성이 없는 활성탄소섬유를 추진제의 수명연장 매체로 사용할 수 있다고 판단된다.

추진제의 저장수명 분석은 0차 반응모델을 적용하는 것이 타당하다고 하였다[16]. 0차 반응모델에 따라 가속시험 시 수명을 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다. 표로부터 추진제만 가속시험한 경우보다 원료 활성탄소섬유를 추가한 경우 약 15~17%, 표면개질한 활성탄소섬유를 추가한 경우 약 24~27%의 저장수명이 연장되는 것으로 추정되었다.

## 4. 결 론

활성탄소섬유가 추진제에서 발생하는 질소산화물을 흡착해서 제거함으로써 추진제의 저장수명을 연장할 수 있었다. 활성탄소섬유 표면에 폐추진제를 침착시켜 열처리함으로써 활성탄소섬유 표면에 새로운 아민류의 관능기인 피리딘, 피로돈, 피롤 등이 만들어졌다. 흡착실험을 통해서 표면처리한 활성탄소섬유가 NO 흡착용량이 약 2배 증가함을 확인하였다. 이는 활성탄소섬유 표면에 생성된 염기성의 관능기에 의해 화학적 흡착이 일어나 흡착능을 증가시킨 것으로 판단되었다. 표면처리를 통해 질소산화물에 대한 흡착능이 좋아진 활성탄소섬유를 추진제와 같이 가속노화시험한 결과 저장수명을 최대 약 25%까지 연장할 수 있음을 확인하였다.

## 감 사

본 연구는 교육과학기술부가 지원한 21세기 프론티어 R&D 프로그램의 일부인 수소에너지 R&D 센터사업으로 수행되었습니다. 진정한 스승의 모습을 보여주신 유승곤 교수님의 영예로운 정년퇴임을 축하드리며 늘 건강하시길 기원합니다.

## 참고문헌

1. Thrower, P. (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, vol. 25, Marcel Dekker, New York, N.Y.(1997).
2. Chae, J. S., Ko, K. R., Jung, C. H., Rhee, B. S. and Ryu, S. K., "Fibrous Active Carbon from Pitch-based Hollow Carbon Fiber," *HWAHAK KONGHAK*, **31**(1), 99-106(1993).
3. Kim, Y. O., Ko, K. R., Park, Y. T. and Ryu, S. K., "Adsorption of Solute on Pitch-based Activated Carbon Fiber from Aqueous Solution," *HWAHAK KONGHAK*, **30**(3), 347-356(1992).
4. Ryu, S. K., "Porosity of Activated Carbon Fibers," *High Temp. -High Pressure*, **22**(4), 345-354(1990).
5. Isao, M., Yozo, K., Masuaki, S., Shizuo, K., Tomohiro, H. and Yorimasa, S., "Removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> over Activated Carbon Fibers," *Carbon*, **38**(2), 227-235(2000).
6. Park, S. J., Shin, J. S., Shim, J. W. and Ryu, S. K., "Effect of

- Acidic Treatment on Metal Adsorptions of Pitch-based Activated Carbon Fibers," *J. Colloid Interface Sci.*, **275**(1), 342-344(2004).
7. Byeon, J. H., Yoon, H. S., Yoon, K. Y., Ryu, S. K. and Hwang, J. H., "Electroless Copper Deposition on a Pitch-based Activated Carbon Fiber and an Application for NO Removal," *Surf. & Coat. Technol.*, **202**(15), 3571-3578(2008).
8. Lee, Y. S., Kim, Y. H., Hong, J. S., Suh, J. K. and Cho, G. J., "The Adsorption Properties of Surface Modified Activated Carbon Fibers For Hydrogen Storages," *Catal. Today*, **120**(3), 420-425(2007).
9. Muniz, J., Marban, G. and Fuertes, A. B., "Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO over Modified Activated Carbon Fibres," *Appl. Catal. B: Environ.*, **27**(1), 27-36(2000).
10. Shirahama, N., Mochida, I., Korai, Y., Choi, K. H., Enjoji, T., Shimohara, T. and Yasutake, A., "Reaction of NO<sub>2</sub> in Air at Room Temperature with Urea Supported on Pitch Based Activated Carbon Fiber," *Appl. Catal. B: Environ.*, **52**, 173-179(2004).
11. Raymundo-Piero, E., Cazorla-Amors, D. and Linares-Solano, A., "The Role of Different Nitrogen Functional Groups on the Removal of SO from Flue Gases by N-doped Activated Carbon Powders and Fibres," *Carbon*, **41**(10), 1925-1932(2003).
12. Yu, J., Wu, Y., Wang, S. and Ma, X., "The Preparation of Cellulose Nitrate Derivatives and Their Adsorption Properties for Creatinine," *Carbohydrate Polymer*, **70**(1), 8-14(2007).
13. Wang, M. J., Chang, Y. I. and Poncin-Epilla, F., "Acid and Basic Functionalities of Nitrogen and Carbon Dioxide Plasma Treated Polystyrene," *Surf. Interface Analysis*, **37**(3), 348-355(2005).
14. Folly, P. and Mader, M., "Propellant Chemistry," *CHIMIA International J. Chem.*, **58**, 374-382(2004).
15. Army Technical Manual TM 9-1300-214(with Change No.4), Department of the Army, Headquarters, Washington, D.C.(1990).
16. Lindblom, T., Reactions in the System Nitro-cellulose/ Diphenylamine with special reference to the formation of a stabilizing product bonded to nitrocellulose, ACTA universitatis upsaliensis, Uppsala, Sweden(2004).
17. Borcherdig, R., "An Alternative to Open Burning Treatment of Solid Propellant Manufacturing Wastes," *Waste Manage.*, **17**(2), 135-141(1997).
18. Yoon, K. S. and Ryu, S. K., "Removal of NO Using Surface Modified Activated Carbon Fiber(ACF) by Impregnation and Heat-treatment of Propellant Waste," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(6), 1882-1886(2010).
19. Biniak, S., Szymaski, G., Siedlewski, J. and Swiatkowski, A., "The Characterization Of Activated Carbons With oxygen and Nitrogen Surface Groups," *Carbon*, **35**(12), 1799-1810(1997).
20. Kutics, K. and Suzuki, M., "Adsorption of Organics on Surface Modified Activated Carbon Fibers," The 2'nd Korea-Japan Symposium on Separation Technology, June 1-2, Seoul, 395-398(1990).
21. Ryu, S. K., Kim, S. Y., Gallego N. and Edie, D. D., "Electrochemical Treatment on Activated Carbon Fibers for Increasing the Amount and Rate of Cr(VI) Adsorption," *Carbon*, **37**(10), 1619-1625(1999).
22. Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M. V. and Carrasco-Marín, F., "Changes in Surface Chemistry of Activated Carbons by Wet Oxidation," *Carbon*, **38**(14), 1995-2001(2007).
23. Shen, W., Wang, H., Liu, Y., Guo, Q. and Zhang, Y., "Oxidization Activated Carbon Fiber Through Nitrocellulose Combustion," *Colloids. Surf. A*, **308**, 20-24(2007).