

마이크로 추력장치용 과산화수소 촉매 반응기

이대훈* · 조정훈* · 권세진**†

Catalytic Reactor of Hydrogen Peroxide for a Micro Thruster

DaeHun Lee, JeongHun Cho, and Sejin Kwon

ABSTRACT

Micro catalytic reactors are alternative propulsion device that can be used on a nano satellite. When used with a monopropellant, H₂O₂, a micro catalytic reactor needs only one supply system as the monopropellant reacts spontaneously on contact with catalyst and releases heat without external ignition, while separate supply lines for fuel and oxidizer are needed for a bipropellant rocket engine. Additionally, H₂O₂ is in liquid phase at room temperature, eliminating the burden of storage for gaseous fuel and carburetion of liquid fuel. In order to design a micro catalytic reactor, an appropriate catalyst material must be selected. Considering the safety concern in handling the monopropellants and reaction performance of catalyst, we selected hydrogen peroxide at volume concentration of 70% and perovskite redox catalyst of lantanium cobaltate doped with strontium. Perovskite catalysts are known to have superior reactivity in reduction-oxidation chemical processes. In particular, lantanium cobaltate has better performance in chemical reactions involving oxygen atom exchange than other perovskite materials. In the present study, a process to prepare perovskite type catalyst, La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃, and measurement of its propellant decomposition performance in a test reactor are described.

Key Words : Micro thruster(마이크로 추력기), Monopropellant(단일 추진제), Hydrogen peroxide(과산화수소), Perovskite(페로브스카이트)

기호설명

SOFC: Solid Oxide Fuel Cell

PAA: Poly Acrylic Acid

1. 서 론

위성체가 초 소형화 되기 위해서는 다양한 요소 부품들의 미세화가 선행되어야 한다. 이를 위해 추력기, on-chip 미세 유도, 항법 및 제어

장치 (MEMS GN&C), 다중 변수 무선 센서 (wireless multi-parameter sensor), 동력원 등이 MEMS 기술을 통해 미세화가 추진 중에 있다.(1) 이중 미세 추력기는 미세 위성체의 자세 제어 및 주 추력기로써 필수 요소이다. 이러한 개발의 중요성으로부터 여러 연구자들에 의해 최근 개발을 위한 연구가 수행되어지고 있다.(2) 고효율-저비용이라는 목적을 위하여 진행된 다양한 연구 중 최근 들어 주목받고 있는 방법이 시스템의 소형화이다. 최근에 들어 활성화되고 있

* 한국과학기술원

† 한국과학기술원, TEL) 042-869-5761

는 미소기전시스템(MEMS)이 대표적인 예로써, 낮은 비용으로 기존의 시스템을 대체할 수 있는 가능성을 지니고 있다. 이러한 기술을 활용한 마이크로 사이즈의 위성에 사용될 수 있는 추력기로써, 마이크로 사이즈의 고체 연료 로켓(3), 레이저토겟(4), 냉온 기체 추진기(5) 등이 있으며, 외부의 작은 자극에 쉽게 분해되면서 화학 에너지를 방출하는 화학 약품을 이용한 단일 추진제 리액터 역시 그 중의 하나이다. 과산화수소(Hydrogen Peroxide)를 사용하는 촉매 반응기(Catalytic Reactor)는 이러한 장치들의 한 종류로써, 촉매에 의해 쉽게 분해되어 열에너지를 방출하는 과산화수소를 추진제로 사용한다. 과산화수소가 분해되어 발생하는 반응열에 의해 기화된 고온의 반응 결과물을 노즐을 통해 추진되는 방식으로, 고체 연료 방식에 비해 추력 조절이 용이하고, 이온 추진기 종류와 비교하여 추진에 소모되는 전력이 적다는 장점이 있다. 본 연구에서 사용된 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 는 Perovskite type으로, 1000K 정도의 고온에서도 그 성능이 유지되는 산화-환원 촉매이며, 그 특성으로 인해 SOFC 등에 사용된다.(6) 고온 추진 환경이라는 본 연구의 상황을 고려하여 이 촉매가 선택되었으며, 이 촉매의 제조 과정과 이를 이용한 반응기의 시험이 수행되었다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 촉매의 제조

제작 및 실험에 사용된 촉매는 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 로써, 일반적으로 사용되고 있는 LaCoO_3 type의 촉매에서 Lanthanum 의 일부를 Strontium으로 치환한 Perovskite 계열의 산화-환원 촉매이다. Perovskite 계열의 금속 산화물 촉매는 산소 원자가 금속원자를 중심으로 격자 형태의 입방체를 형성하는 구조를 가지며, 일반적인 촉매와는

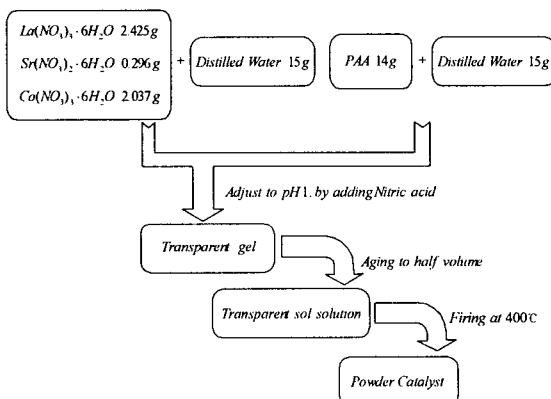


Fig.1 Preparation process of catalyst

달리 고온에서도 그 특성과 성능을 유지한다. 일반적으로 사용되는 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 제조 방법은 고체 상태에서의 solid-phase preparation, citric acid를 사용하는 방법, nitric acid를 사용한 sol-gel method 방법 등이 있다.(7) 본 연구에서는 Sr의 doping의 비율 조절이 용이한 sol-gel method를 사용하여 각각의 metal nitrate로부터 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 를 제조하였다. 자세한 과정은 다음과 같다.

금속 원자들은 nitrate 상태의 수화물로, 각각의 몰 비율에 맞추어 계량된다. 금속 원자간의 결합을 높기 위한 매개체로써 분자량 2000가량의 PAA(poly acrylic acid)가 사용되며, case study를 통해 적정 농도를 찾아내었다. 사용되는 물질들은 흡습성(hygroscopic)이 강하므로 정확한 측정을 위하여 아르곤(Ar) 챔버 내에서 계량한다. 계량된 란타늄, 스트론튬, 코발트의 질산화물들을 물 비율에 맞춘 중류수에 녹이고, 여기에서 정해진 농도의 PAA 수용액을 혼합한다. 투명한 sol 상태의 용액을 얻을 때까지 혼합한 다음, 상온에서 12시간가량 건조시키면 gel 상태의 용액을 얻을 수 있다. 이 상태의 결과물을 다시 furnace에서 4시간 동안 700K 정도로 calcination하면, 미세한 powder 상태의 catalyst를 얻을 수 있으며, 실험의 편의를 위하여 이를 소결시켜 사용한다. 이상의 과정을 나타낸 개략도는 Fig. 1과 같다.

제조된 촉매는 미세 분말로써, 취급을 용이하게 하기 위하여 소결시켜 사용한다. 소결된 촉매는 Fig.2와 같은 시험용 리액터에 사용된다.

시험용 리액터는 그림에서와 같이 5개의 층(layer)으로 이루어져 있다. 위로부터 3번 층이 촉매가 적재된 층으로, 반응이 일어나는 곳이며 단열을 위하여 유리섬유(glass wool)로 싸여 있다. 아래, 위로 이물질의 침입과 촉매의 유실을 막기 위한 필터가 설치된 2개의 층이 있다. 그 바깥쪽으로 과산화수소의 공급, 반응 결과물 배

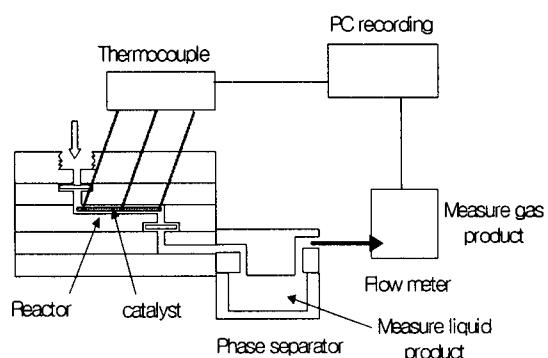


Fig. 2 Schematic of catalyst reactor

Test case	a	b	c	d	e	f	g	h
Flow rate (cc/min)	0.15	0.3	0.6	1.2	2.4	4.8	9.6	19.2

Table 1 Test cases

출을 위한 2개의 충이 설치되어 있다. thermocouple의 설치 위치는 Fig.3과 같다. 또한 온도의 기준으로써 리액터 외부 표면의 온도를 TC4로 측정하였다. 반응 결과물은 액상(liquid phase)과 기상(gaseous phase)으로 구분되며, 이 중 반응기의 출구에 설치된 Phase separator를 통해 액상의 반응 결과물이 분리되고, 기체상의 산소(oxygen)만이 유량계로 측정된다. 파산화수소 분해 반응에서의 물 비율은 일정 하므로, 이로부터 실제 반응에 관여한 파산화수소의 물 number를 계산 할 수 있다.

추진 세인 파산화수소의 투입량과 투입 방법에 따른 리액터의 성능을 알아보기 위하여, 다음과 같은 실험을 수행하였다. 실험 case는 Table 3와 같다. 동일한 양의 파산화수소수를, 유량을 0.15cc/min부터 19.2cc/min 까지 바꾸어가면서 그 온도의 변화를 측정하였다. Thermocouple로 측정된 온도는 DAQ 장비를 거쳐 PC로 저장된다.

3. 결과 및 고찰

각 경우의 공급 유량 변화에 따른 온도의 변화는 Fig.4-Fig.7과 같다. 동일한 파산화수소의 공급량 조건에서 공급 유량이 커질수록, 즉 전체 공급 시간이 짧아질수록, 최고 온도는 높아지고 온도의 감소는 빨라지고 있다. 이는 다음과 같이 생각할 수 있다. 공급 유량이 클 경우, 다량의 파산화수소가 반응기로 유입되면서, 정해진 시간 동안, 상대적으로 반응에 관여하는 파산화수소 분자의 수가 증가하고 그에 따라 반응열 역시 전체적으로 커지게 된다. 그러나, 큰 유량에 의해, 투입된 파산화수소 중 일부만이 반응하고 나머지는 외부로 배출되며, 따라서 상대적으로 짧은 시

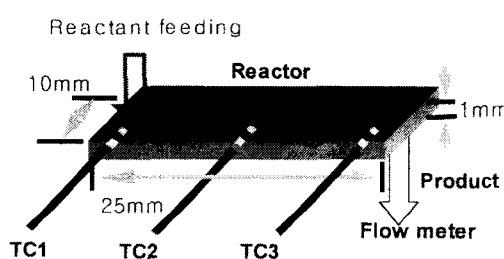


Fig. 3 Schematic of reactor diagnostics

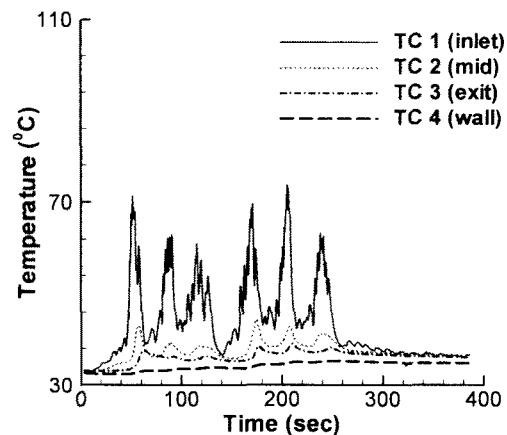


Fig. 4 Temperature of case a

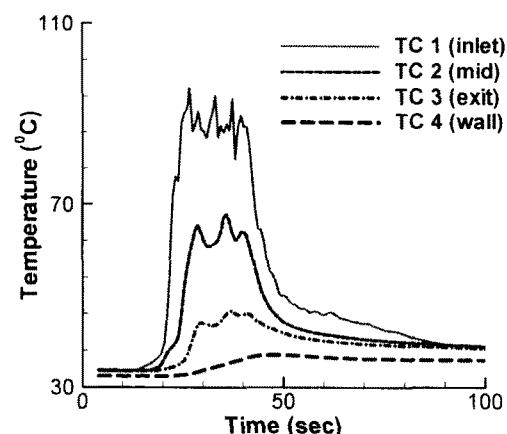


Fig. 5 Temperature of case d

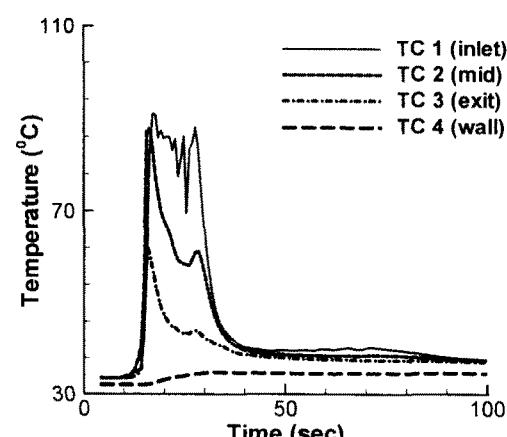


Fig. 6 Temperature of case f

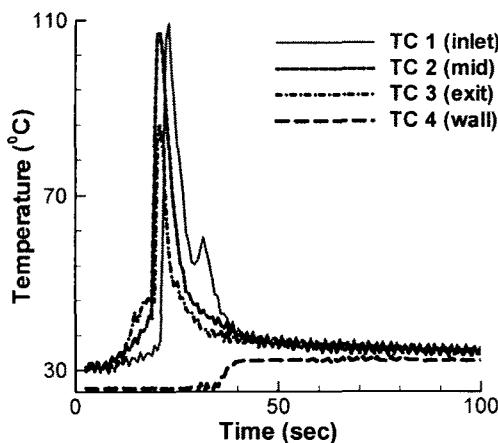


Fig. 7 Case h

간 동안 가열된 chamber는 더 이상의 반응열을 공급받지 못하고 냉각된다. 이러한 경향은 Fig. 7에서 명확하게 드러난다. 또한 Fig. 7에서 보이는 것처럼, inlet 부근과 mid chamber에서의 온도 증가에 약간의 시간차가 존재한다. 이는 급격한 유량의 증가로 인해, 입구 부근에서 발생한 반응 열이, 곧바로 투입되고 있는 저온의 과산화수소에 의해 냉각되기 때문으로 추정된다. 출구 온도 역시 냉각 효과로 인해 다른 경우에 비해 비교적 낮게 나타난다. 유량이 작은 다른 경우에는 이러한 shift가 비교적 적게 나타난다. 비교적 긴 공급 시간을 갖는 Fig. 5, Fig. 6의 경우, 반응기 내부의 전체적인 온도가 시간에 따라 어느 정도 균일하게 유지되고 있는 것을 볼 수 있다. 그러나, 느린 유속으로 인해 그만큼 외부로의 열전달 시간이 상대적으로 증가하고, 그에 따라 반응기 내부에 온도차가 발생하며, 그 차이는 입구로부터 순차적으로 공급되는 과산화수소로 인해, 공급의 중단이 더 빨리 일어나는 출구 부근이 더 크게 나타난다. Fig. 6은 이러한 경향을 잘 보여 준다. 이 결과들로 볼 때, 적절한 유량의 추진제를 공급할 경우, 리액터의 성능을 대변할 수 있는 온도를 어느 정도 균일하게 유지시킬 수 있음을 알 수 있다. 본 실험에 사용된 리액터의 경우 1.2cc/min의 유량의 경우에서 가장 긴 시간 동안 높은 온도를 유지할 수 있는 것으로 보인다.

필요한 과산화수소 분해용 촉매로써, Perovskite type의 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 촉매를 제조하였으며, 제조된 촉매를 사용하여, 시험용 리액터를 제작하고 추진제의 공급 방식에 따른 차이를 비교하였다. 그 결과, 비교적 긴 시간 동안 추진제를 연속적으로 투입하는 것이 온도 유지에 유리한 것으로 나타났다. 반면, 공급 시간을 짧게 할 경우, 최고 온도는 증가하지만, 리액터의 냉각이 빨리 일어난다. 유량이 지나치게 클 경우 입구의 냉각으로 인해, 입구 부근의 온도 증가에 약간의 시간 지연이 발생하며, 리액터의 빠른 냉각으로 인해 출구 온도가 다른 경우에 비해 저하되는 것으로 나타났다.

후기

이 연구는 CERC의 지원으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 전합니다.

참고문헌

- [1] Janson, S. et al, "Microtechnology for space systems," IEEE Aerospace Conference, Vol.1, 1998, PP.409-418.
- [2] Mueller J. et al, "JPL Micro-Thrust Propulsion Activities," AIAA 2002-5714
- [3] Lewis, D. H. et al, "Digital Micro propulsion," Proc. 12th IEEE MEMS Conference, Vol.80, No.2, 1999.
- [4] Ketsdever A. D. et al, "Fabrication and Testing of the Free Molecule Micro-Resistojet : Initial Results," AIAA 2000-3672
- [5] Bayt, R. and Breuer, K., "Systems Design and Performance of Hot and Cold Supersonic Microjets," AIAA 2001-0721.
- [6] Mineshige A. et al, "Metal-insulator Transition and Crystal Structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ as functions of Sr-content, Temperature, and Oxygen Partial Pressure", Journal of Solid State Chemistry 142, 1999
- [7] Taguchi, H et al, "Synthesis of perovskite-type LaCoO_3 using PAA(poly acrylic acid)", Materials Science letters 13, 1994

4. 결론

마이크로 사이즈의 인공위성에 사용될 자세제어 추진기로써, 촉매를 이용한 과산화수소 단일 추진제 리액터의 모형을 시험하였다. 추력기에