

## Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체 제조 및 그 열분해 특성

정재윤 · 김재경 · 심홍민 · 김현수\* · 구기갑<sup>†</sup>

서강대학교 화공생명공학과, \*국방과학연구소  
(2014년 12월 9일 접수, 2014년 12월 26일 심사, 2015년 1월 5일 채택)

### Preparation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP Composites and their Thermal Decomposition Characteristics

Jae-Yun Jung, Jae-Kyeong Kim, Hong-Min Shim, Hyoun-Soo Kim\*, and Kee-Kahb Koo<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, Seoul 121-742

\*Agency for Defense Development, Daejeon 305-600

(Received December 9, 2014; Revised December 26, 2014; Accepted January 5, 2015)

#### 초 록

Solvent/anti-solvent법으로 제조된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/과염소산암모늄 에너지 복합체의 X선 회절 분석 결과 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 내포된 과염소산암모늄 입자는 순수한 과염소산암모늄과 동일한 결정 구조로 확인되었으며 주사전자현미경 사진으로부터 측정된 입방체 형상 결정의 평균입도는 약 2.5 μm이었다. 복합체의 열중량 분석으로부터 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의해 과염소산암모늄의 고온 분해 영역 분해 온도가 낮아짐을 알 수 있었고, 복합체 분해 반응의 활성화 에너지는 Starlink 방법에 의해 계산되었다. 이와 같은 활성화 에너지의 변화로 인하여, 과염소산암모늄의 분해 반응 메커니즘은 전환율 약 0.25까지는 주로 핵생성에 의한 다공성 구조가 생성되면서 분해되는 것으로 보이며, 전환율 0.3 이상에서는 과염소산암모늄의 격렬한 분해 반응이 승화보다 우선하는 것으로 보인다.

#### Abstract

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP (ammonium perchlorate) energetic composites were prepared by a method of solvent/anti-solvent. XRD analysis revealed that the crystalline structure of AP in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP composites is the same as that of pure AP. SEM photomicrograph shows that an average size of cuboid Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP composites is approximately 2.5 μm. TGA analysis shows that the addition of submicron Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles into AP lowers the HTD (high-temperature decomposition) compared to that of neat AP and the activation energy of the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP composites was calculated by the isoconversional Starlink method. Considering changes in the activation energy, the decomposition reaction mechanism of AP was suggested as follows; the decomposition with the formation of nucleation sites renders formation of porous structure in the composites up to conversion of about 0.25 and after further conversion of over 0.3, it seems that decomposition reaction vigorously takes place rather than sublimation of AP.

**Keywords:** ammonium perchlorate, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP energetic composites, decomposition

## 1. 서 론

과염소산 암모늄(ammonium perchlorate; AP)은 풍부한 산소를 함유하고 있으며 강력한 산화력과 더불어 높은 화학적 안전성으로 인해 고체추진체의 산화제로 널리 활용되는 화합물이다[1]. 고체추진체는 뛰어난 연소 특성, 수송, 보관이 용이하기 때문에 소구경 및 중구경 탄약, 군사용 발사체의 조성물로 활용되지만, 액체추진체와는 달리 에너지 방출 속도가 추진체를 구성하는 산화제 입자의 평균 입경, 입도 분포, 혼합비율, 형상에 의존하기 때문에 연소 과정에서 발생하는 분해 생성물의 에너지 및 물질 전달에 제한을 받는다. 특히 고체 추진

시스템은 목표물에 대한 정밀한 타격이 요구되므로 추진 기관의 급속 기동과 자세 제어가 중요하며 빠른 에너지 방출속도와 더불어 높은 에너지 밀도가 요구되고 있다. 그러므로 고체 추진 시스템의 용도 및 성능에 부합하도록 추진체의 중요한 산화제인 AP의 연소 특성에 대한 정밀한 제어가 요구된다[3-8]. 펠렛, 분말, 단결정 상태의 AP 분해와 연소 특성 뿐만 아니라 금속 또는 금속 산화물 첨가에 따른 AP의 분해 메커니즘 규명, 연소 속도 향상 등 다양한 연구가 현재까지 수행되고 있다[2,9-10]. AP에 금속 또는 금속 산화물을 물리적으로 혼합한 후 분해 온도, 전환율에 따른 분해 메커니즘 규명, 압력에 따른 연소 속도 측정 등의 연구가 주로 수행되고 있다.

AP의 분해 특성과 연소 속도에 대한 영향을 미치는 화합물은 불균일상 첨가제와 균일상 첨가제로 크게 나뉜다[9]. 알칼리 또는 알칼리 토금속 증크롬산염, 전이금속 과염소산염(transition metal perchlorates), CuSO<sub>4</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, KIO<sub>3</sub>, KIO<sub>4</sub>, urea, thiocarbamide 등이 AP의 결정격자로 혼입되어 분해와 연소에 영향을 미치는 균일상 첨가제로 알려져 있다[9]. 불균일상 첨가제는 AP의 결정격자로 혼입되지 않

<sup>†</sup> Corresponding Author: Sogang University,  
Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, Seoul 121-742  
Tel: +82-2-705-8680 e-mail: koo@sogang.ac.kr

는 상태에서 연소 및 분해 특성에 영향을 미치는 화합물이다. 주로 전이금속(Cu, Co, Ni)과 전이금속 산화물(CuO, CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 복합금속산화물(CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)이 알려져 있다 [2,10-23]. 금속산화물의 경우 금속 입자에 비해 습식 공정으로 쉽게 제조될 수 있고 환원을 필요로 하지 않는 점, 저렴한 금속염이 활용되므로 AP의 분해 촉매로 이용되고 있다[2,6-10].

본 연구에서는 금속 산화물인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 AP 입자를 물리적으로 혼합한 복합체와 solvent/anti-solvent에 의해 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 AP 입자에 내포된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체를 제조하였다. 물리적으로 혼합한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 분해 연구는 다수의 연구자에 의해 보고된 바가 있으며[11-23]. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 AP의 고온 분해 온도를 낮추는 것으로 알려져 있다. 그러나, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 AP의 구체적인 분해 메커니즘은 알려져 있지 않다. 본 연구에서는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 AP의 분해 메커니즘을 규명하기 위하여 열중량 분석(thermal gravimetric analysis, TGA)과 시차열량분석(differential scanning calorimetry, DSC)을 수행하였다. 열중량 분석으로 측정된 중량감소 곡선을 이용하여 활성화 에너지를 계산하였고 활성화 에너지와 Augis-Bennett식으로부터 AP 분해 메커니즘을 해석하였다.

## 2. 분해 반응

화학 반응에서 시간에 따른 전환율은 다음과 같은 속도식으로 표현된다.

$$d\alpha/dt = kf(\alpha) \quad (1)$$

여기서 k는 반응속도 상수이며, f(α)는 전환율의 함수이다. 전환율 α는 식 (2)로 정의된다.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (2)$$

여기서 m<sub>0</sub>는 반응 전 시료의 초기 질량이고, m<sub>t</sub>는 임의 시간 t에서 시료의 질량, m<sub>f</sub>는 반응 후 시료의 최종 질량이다. 압력의 영향을 무시하면 반응속도 상수(k)는 온도만의 함수이며 대체적으로 Arrhenius 식으로 표현된다.

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (3)$$

여기서 A는 pre-exponential factor, R은 기체 상수, T는 온도, E는 활성화 에너지이다. 식 (1)과 식 (3)으로부터 시간에 따른 전환율의 미분변화는 식 (4)와 같이 얻어진다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-(E/RT)} f(\alpha) \quad (4)$$

식 (4)의 좌변과 우변을 가열속도 dT/dt로 나누면 비등온 속도식(nonisothermal rate law)이 유도된다.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-(E/RT)} f(\alpha) \quad (5)$$

여기서 β는 가열속도이다. 일정한 가열 속도에서 만약 속도 상수가 전환율의 함수가 아니고 또한 f(α)와 A가 온도의 함수가 아닐 경우 변수 분리에 의해 식 (5)에서 다음 식이 얻어진다.

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} \int_y^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \quad (6)$$

여기서 y = E/RT, T는 절대 온도이다. 식 (6)의 우측항은 Arrhenius integral이라 하며, p(y)로 표현된다[24].

$$\int_y^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy = p(y) \quad (7)$$

비등온 또는 적분법에 의해 E를 결정하기 위해서는 Arrhenius integral에 대한 계산이 필요하다. 그러나 오차 함수 형태(error function)인 Arrhenius integral에 대한 해석적인 해는 없으며 수치 적분 또는 근사식이 제안되고 있다[25]. 만약, y >> 1일 경우 Starlink는 Arrhenius integral에 대한 최적 근사식으로 식 (8)을 제시하였다[24,26].

$$p(y) \cong \frac{\exp(-1.008y - 0.312)}{y^{1.92}} \quad (8)$$

대부분의 고체상 분해반응에서 15 < y < 60이므로 식 (8)은 유효하다. y 값이 이 범위에 분포되는 이유는 높은 온도에서 고체 분해반응은 높은 활성화 에너지로 일어나거나 낮은 온도에서 낮은 활성화 에너지로 진행되므로 극도로 높거나 낮은 y 값을 갖기 때문이다 [24,27]. 일정한 전환율에서 식 (8)을 식 (6)에 대입하고 양변에 자연로그를 취하면, 다음 식이 얻어진다.

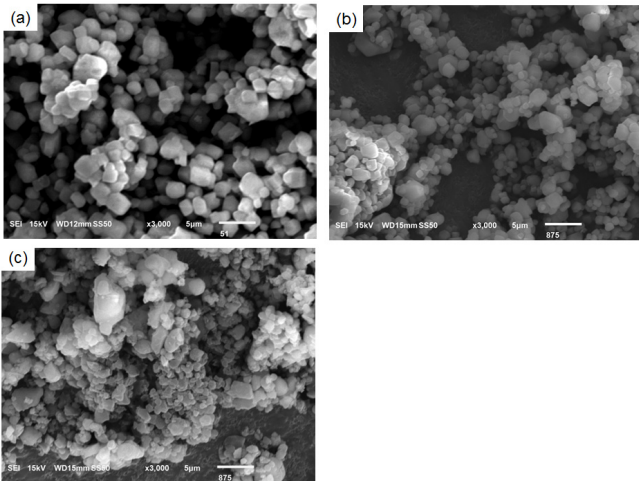
$$\ln \frac{\beta}{T^{1.92}} = -1.0008 \frac{E}{RT} + C \quad (9)$$

여기서 C는 온도(T)와 가열 속도(β)에 무관한 적분 상수이다. 다른 가열 속도(β)로 측정된 열중량(TGA) 곡선으로부터 동일한 전환율(α)에 해당되는 온도를 알고 이를 식 (9)에서 ln(β/T<sup>1.92</sup>)와 1/T로 회귀분석하면 직선의 기울기로부터 활성화 에너지(E)가 얻어진다. 이 방법(iso-conversional method)은 특정한 f(α)에 대한 가정이 필요하지 않다. Starlink에 의하면 수치 적분된 p(y)와 근사식(식 (8))의 상대 오차(relative error)는 약 0.2%이다[28]. 그러므로 20 < y < 60 범위에서, Kissinger-Akahira-Sunose식, Ozawa식에 비해 더 정확한 활성화 에너지(E)가 계산된다. 본 연구에서는 solvent/anti-solvent법에 의해 제조된 AP 입자, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 내포된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 물리적으로 혼합된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 TGA 곡선으로부터 활성화 에너지 계산에 Starlink식이 이용되었다.

## 3. 실험

### 3.1. 시약 및 재료

과염소산 암모늄(99.5%)은 ZhuJindu Electrochemistry (China)사에서 구입하였으며 평균 입경은 240 μm이다. 과염소산암모늄의 용매인 N-methyl-2-pyrrolidone (이하 NMP, > 99%, CHROMASOLVE Plus),



**Figure 1.** SEM microphotographs of AP particles precipitated from different mass ratios of NMP and dichloromethane : (a) 5, (b) 25, (c) 100.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99%), hexane (ACS reagent, ≥ 99.0%)는 Sigma-Aldrich사 제품이다. 반응매인 dichloromethane (이하 DCM, 99.5%)는 대정화금 제품이다. 본 연구에서 이용된 모든 시약은 별도의 정제 없이 사용되었다.

### 3.2. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체 제조

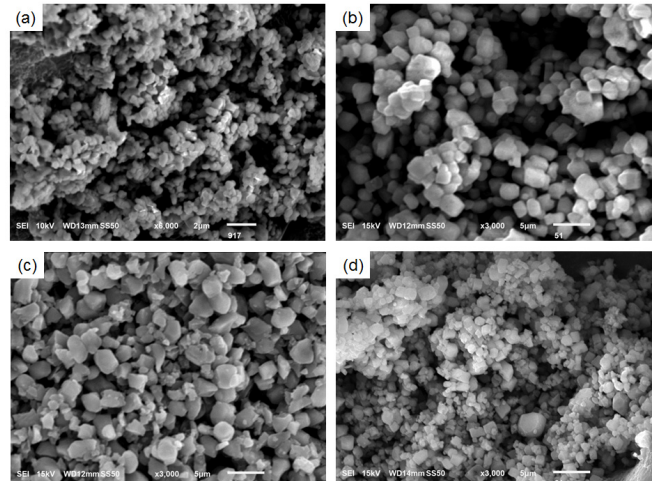
20 °C에서 NMP에 AP을 포화상태로 녹인 후 이를 반응매인 DCM에 일시에 주입하여 AP 입자를 석출시켰다. NMP와 DCM의 온도는 항온조(FP40-HE, Julabo)에 의해 유지되었다. 이렇게 제조된 AP 입자는 RE-AP로 명명되었다.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 20 °C에서 NMP에 AP을 포화상태로 녹인 후 이를 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자가 분산된 반응매인 DCM에 일시로 주입하여 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체가 제조되었다. 20 °C에서 NMP에 대한 AP의 용해도는 0.328 g/g이다[29]. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 DCM에서 10 min간 초음파 분산(VCX 500, Sonics & Materials)되었다. DCM은 magnetic bar에 의해 500 rpm로 교반되었으며, 용매와 반응매는 혼합된 후 10 min간 교반되었다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체는 hydrophilic PTFE membrane filter (H020A0474A, Advantech)로 회수되었으며 DCM으로 3회 세척된 후 60 °C로 유지되는 진공 오븐에서 24 h 건조되었다. 이 방법으로 제조된 시료는 CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP로 명명되었다.

AP과 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 물리적 혼합에 의한 복합체는 다음과 같이 제조되었다. AP 입자(RE-AP)와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자를 무수 hexane에 넣은 후, 혼합물은 10분간 초음파를 조사한 후 실온에서 1 h 동안 hexane을 증발시켜 복합체를 제조하였다. AP과 hexane의 질량비는 1 : 100이다. 이때 제조된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체는 PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP로 명명되었다.

### 3.3. 분석

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체와 AP의 형상은 주사전자현미경(JSM-6010A, JEOL)에 의해 분석되었다. AP 입자와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 분해열과 분해 온도는 시차주사열량계(DSC 9710, TA instrument)로 분석되었다. 시차주사열량 분석에서 가열 속도는 5 °C/min이며 질소 분위기이다. 시료는 pierced Hermetic Alodined Al pan (TN-18, TA instrument)에 충전된 후 분석되었다. 가열 속도에 따른 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 AP 복합체의 열중량 분석(TGA 2950, TA Instruments)은 시차주사열량분석과 동일한 알루미늄 팬에서 분석되었다. 가열 속도는 5, 10, 15, 20 °C/min으로



**Figure 2.** SEM microphotographs of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP composites : (a) neat Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) RE-AP, (c) CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP, (d) PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP.

설정되었다.

## 4. 결과 및 토의

Figure 1은 solvent/anti-solvent법에 의해 제조된 AP 입자(RE-AP)의 주사전자현미경 사진이다. 평균 입경 1~2 μm 범위의 초미세 AP의 제조 방법은 분쇄, 동결 건조, 초음파 분산 등이 알려져 있다[30-35]. 이런 방법들은 AP의 성장 억제제와 계면활성제 등 첨가제가 필요하며 초음파 분산 또는 동결 건조 등 복잡한 장치가 요구된다. 본 연구에서는 복잡한 방법과 장치, 첨가제 사용 없이 NMP와 DCM의 혼합에 의하여 초미세 AP 입자를 제조하였다. AP의 용매는 극성인 acetone, methanol, ethanol, H<sub>2</sub>O, NMP, dimethyl sulfoxide, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide 등이 알려져 있는데 AP에 대한 높은 과포화를 위해 NMP가 선정되었다[30-32]. NMP와 혼화성이 있으며 AP에 대해 용해도가 극히 낮은 반응매로 DCM, carbon tetrachloride, xylene, hexane, heptane 중에서 DCM이 선정되었다[29-31]. 용매인 NMP와 반응매인 DCM의 혼합비율은 질량비로 1 : 5, 1 : 25, 1 : 100이다. AP 입자의 형상은 대체적으로 다각형이었으며 반응매의 양이 증가됨에 따라 평균 입경은 2.7 ± 1.0, 1.3 ± 0.8, 1.2 ± 0.6 μm으로 작아졌다. 이는 반응매의 양이 증가됨에 따라 AP 석출에 대한 과포화도 증가로 보이며 AP의 결정 성장 보다 핵생성에 과포화도가 소모되어 약 3 μm 이하의 매우 미세한 입자가 석출된 것으로 보인다. 일반적으로 추진제 조성물에서 활용되는 AP 입자의 평균 입경이 1~3 μm이고 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 분산되는 DCM의 부피가 커질 경우 AP 입자에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자가 내포되지 않는 문제점이 있으므로 NMP와 DCM의 질량비는 1 : 5로 고정되었다[29].

Figure 2는 RE-AP, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP, CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP에 대한 주사전자현미경 사진이다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RE-AP, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체에 대한 평균 입경은 0.6 ± 0.2, 2.7 ± 1.0, 2.5 ± 0.1 μm이다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 형상은 다각형에서 타원형으로 보인다. CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 입자의 형상은 불규칙하며 표면은 매끈한 상태이다. PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 입자의 경우 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자가 비교적 큰 AP 입자 주변에 군집 형태로 분포되어 있는 것으로 보인다. Figure 2에서 알 수 있는 점은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 DCM에 분산되었을 때 AP 입자의 평균 입경은 약 0.2 μm 정도 작아졌는데 이는 과포화도 변화와 함께 분산된 미세한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자에 의한 불균일 핵생성

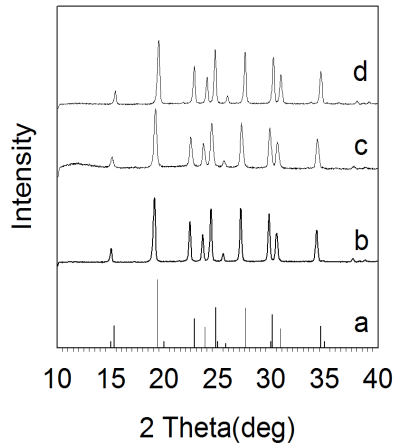


Figure 3. X-ray diffraction patterns of neat AP and  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AP}$  composites : (a) JCPDS 76-1853, (b) RE-AP, (c) PM- $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AP}$ , (d) CR- $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AP}$ .

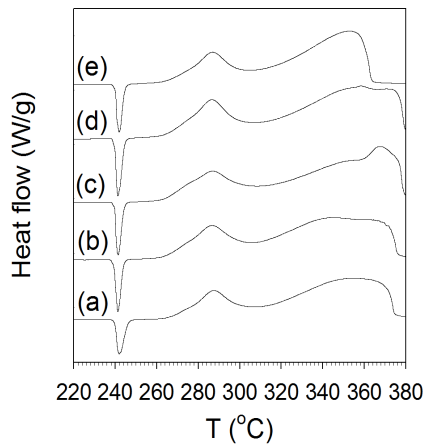


Figure 4. DSC curves of AP and PM- $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AP}$  with different  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  concentrations : (a) neat AP, (b)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1 \text{ wt}\%$ , (c)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2 \text{ wt}\%$ , (d)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 5 \text{ wt}\%$ , (e)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 10 \text{ wt}\%$

(heterogeneous nucleation) 효과로 보인다. PM- $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AP}$  입자의 경우 AP에 비해  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  입자의 균집현상이 나타난 이유는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  입자의 높은 등전점(isoelectric point)으로 인한 현상으로 보인다. Kittaka에 의하면 비표면적  $0.84 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 결정성  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  입자의 등전점(isoelectric point)은  $9.4$ 이다[36]. DCM과 NMP 혼합 용액의 pH가  $7.5 \sim 8$ 인 점을 감안하면  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  입자 표면은 약  $-10 \text{ mV}$  이내의 zeta potential이며 음전하로 하전된 상태인 것으로 보인다. 또 DCM과 NMP 혼합 용액과  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  입자간의 높은 밀도 차이로  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  입자는 쉽게 침강될 것으로 보인다. 그러므로 DCM에서  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  입자는 응집 또는 침강된 상태를 유지할 것으로 보인다. PM- $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AP}$  복합체에서  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  입자의 분포가 국부적으로 보이며 CR- $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AP}$  입자 표면에서  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 표면 부착이 적은 점이 설명된다.

Figure 3은 NMP와 DCM의 질량비가  $1:5$ 일 때,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 이 AP의  $1 \text{ wt}\%$ 로 DCM에 분산되었을 때 제조된 PM- $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AP}$ 와 CR- $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AP}$  복합체의 X선 회절 곡선이다. 모든 시료는 사방정계 AP의 입자에 대한 회절각도  $2\theta = 15.313^\circ$  (101),  $19.381^\circ$  (011),  $21.705^\circ$  (111),  $22.811^\circ$  (201),  $23.804^\circ$  (002),  $24.817^\circ$  (210),  $25.750^\circ$  (102),  $27.577^\circ$  (211),  $30.084^\circ$  (112),  $30.862^\circ$  (020),  $31.723^\circ$  (301),  $34.624^\circ$  (121),  $35.392^\circ$

(311)와 일치하였다[37].  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  입자의 분산으로 인한 상대 회절 강도 변화가 없으며 AP 입자의 결정 형상에 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 시료에서 능방정계  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 회절 피크인  $2\theta = 24.484^\circ$  (012),  $33.584^\circ$  (104),  $36.181^\circ$  (110),  $41.463^\circ$  (113)가 관측되지 않는 데 이는 검출 한계로 인한 것으로 보인다[38].

Figure 4는 AP와 PM- $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AP}$ 의 시차주사열량 곡선이다.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  함량은 AP의  $1, 2, 5, 10 \text{ wt}\%$ 였다. 시차주사열량곡선은 3개의 변곡점이 나타났다.  $240^\circ\text{C}$  부근의 흡열 피크는 AP의 결정형이 사방정계에서 입방정계로 전이되는 것이다. 두 개의 발열 피크는 AP의 저온 분해 온도(low temperature decomposition, LTD)와 고온 분해 온도(high temperature decomposition, HTD)이다. 결정형 전이 온도는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  함량에 따라 큰 변화가 없었으며  $241.3 \sim 242.1^\circ\text{C}$ 이었다. 결정형 전이열은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  함량에 따라  $67.3, 101.2, 100.7, 97.6, 83.9 \text{ J/g}$ 이었다. Bolydyrev에 의하면 AP의 결정형 전이는  $240^\circ\text{C}$  부근에서 과염소산 이온의 회전에 의한 것과  $243^\circ\text{C}$  이상에서 martensite 전이(martensitic transformation)이다[9]. AP와 PM- $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AP}$ 는  $243^\circ\text{C}$  이상에서 관측되는 martensite 전이는 관측되지 않았다. Evans의 보고에 의하면 AP의 결정형 전이열은  $96.2 \text{ J/g}$ 으로 알려져 있다[2,9,39]. 여러 연구자에 의해 AP에서 일부 금속 산화물에 의하여 결정형 전이열이 감소되거나 증가되지만 명확한 메커니즘이 밝혀져 있지 않다. 그러나 AP의 결정형 전이과정에서 과염소산이온과 금속 산화물 간의 복합체 형성이 유력하게 제시되고 있다[40-41].

Figure 4에서 AP의 저온분해온도는  $286.5, 286.7, 286.7, 286.5, 287.0^\circ\text{C}$ 이었다. 순수한 AP의 저온 분해 온도와 비교했을 때 저온 분해 온도는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 에 의한 영향이 거의 없었다. 반면 고온 분해 온도는  $352.1, 345.8, 367.2, 358.5, 352.9^\circ\text{C}$ 로  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  함량에 따른 변화가 관측되었다.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 을 AP에 대해 분해 촉매로 활용한 연구는 다수 보고된 바가 있다.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 에 의한 AP의 분해 연구는 다음과 같이 정리될 수 있다[2,9,11,15,18,21,38,41]. 1)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가는 LTD 및 HTD 영역에서 모두 분해 촉진 효과가 있지만, 특히 HTD 온도는 순수한 AP의 분해 온도보다  $10 \sim 20^\circ\text{C}$  정도 낮아진다. 2)  $300^\circ\text{C}$  이상의  $\text{O}_2$  분위기에서  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 은  $\text{CrO}_4^{2-}$ 로 전환된다, 3)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 은 AP의 분해 생성물인 과염소산의 분해에 활성이 있다, 4)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가는 기상 분해 반응에 효과적이다. Figure 4에서 알 수 있듯이  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가에 따라 LTD 온도는 큰 변화가 없지만 HTD 온도는 대략적으로 순수 AP에 비해 약  $10^\circ\text{C}$  정도 낮아졌다. LTD 및 HTD 영역의 시작 온도는 여러 연구마다 다양한 분포를 보이고 있는데, Boldyrev와 Jacobs의 자료를 인용하면 대략적으로 HTD가 시작되는 하한 온도는  $310^\circ\text{C}$ 이며, LTD는 결정형 전이가 종료되는  $245^\circ\text{C}$ 에서 시작되었다[2,9]. 그러므로 본 연구에서는  $310^\circ\text{C}$ 를 기준으로 LTD와 HTD 영역 구분을 하였다. Figure 5는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가량에 따른 LTD 영역과 HTD 영역의 발열량을 나타낸 것이다.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 이 AP의  $1 \text{ wt}\%$  정도 첨가되었을 때 발열량이 가장 높게 나타났다. LTD 영역의 발열량은 RE-AP를 시작으로  $37.6, 64.6, 63.6, 56.7, 47.0 \text{ kJ/mol}$ 이었다. HTD 영역의 발열량은  $104.9, 166.1, 163.5, 152.9, 125.9 \text{ kJ/mol}$ 이다. LTD와 HTD 영역의 발열량과 HTD 영역의 분해 온도가 낮아지는 것으로부터 AP의 분해를 촉진하기 위한 최적  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  농도는  $1 \text{ wt}\%$ 로 판단된다. LTD 및 HTD 영역에서 AP의 활성화 에너지 및 pre-exponential factor 값은 많이 알려져 있지만 분해열은 거의 알려져 있지 않다. Joshi와 Liu에 의하면 HTD 영역에서 분해열은  $97.98 \text{ kJ/mol}$ 이다[42-43].  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가에 의해 AP의 분해열은 증가하였으며 AP의 분해가 촉진되는 것으로 판단된다. 이는 고체 추진 시스템에서 연소 속도 향상을 가져올 수 있다.



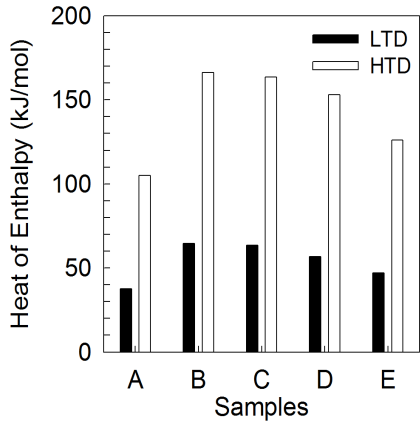


Figure 5. Heat of Enthalpy of AP and PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP with different Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentrations : (a) neat AP, (b) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 wt%, (c) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2 wt%, (d) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5 wt%, (e) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10 wt%

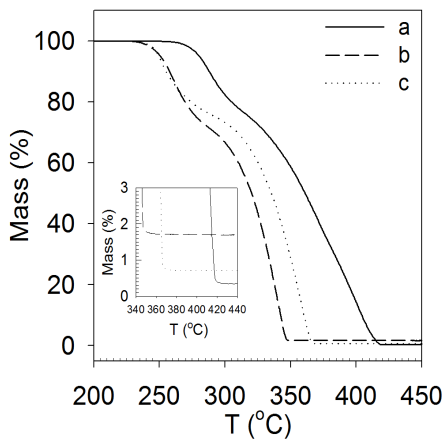


Figure 6. TGA curves of AP and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP composites at a heating rate of 5 °C/min under N<sub>2</sub> : (a) RE-AP, (b) PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP, (c) CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP.

Figure 6은 RE-AP, CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체, PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 열중량 분석 곡선이다. NMP와 DCM 혼합물에서 석출된 AP 입자를 비롯하여 모든 시료는 2단계의 질량 감소가 일어났다. 질량 감소가 시작되는 온도는 RE-AP의 경우 261 °C이고, CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체와 PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체는 233 °C이다. 저온 분해 온도는 RE-AP에서 261.8 °C, CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체에서 254.0 °C, PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체에서 252.9 °C이었으며 1차 최대 질량 감소 속도를 보였다. 고온 분해 온도는 353.0, 339.7, 358.9 °C이었으며 2차 최대 질량 감소 속도를 보였다. 열중량 분석으로부터 저온 분해가 완료되는 온도는 CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체와 PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체는 271 °C이고 RE-AP는 298 °C이다. 고온 분해가 완료되는 온도는 RE-AP의 경우 418 °C이고, CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체와 PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체는 367, 346 °C이다. CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체와 PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 경우 초기 저온 분해 온도까지 거의 유사한 질량 감소 곡선을 보이지만 HTD에서 분해 온도가 달라졌다. AP 및 AP 복합체의 최종 열분해 온도는 PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP > CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP > RE-AP 순이다.

Figure 6에서 RE-AP의 경우 온도 구간 239~291 °C에서 질량 감소는 전체 질량 감소의 28%이며, 온도 구간 291~380 °C에서 72%이다. PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체는 온도 구간 230~289 °C, 289~358 °C에서, 질량 감소량은 28, 72%이다. CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체는 226~289 °C일 때

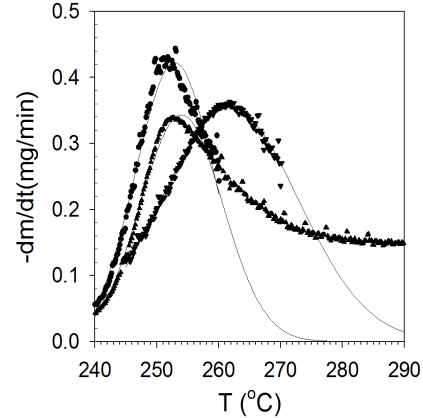
질량 감소는 26%이며 289~364 °C에서 질량 감소는 64%이다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 AP와 혼합되었을 경우 CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 입자와 PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 입자의 분해 온도는 대략 18 °C 정도 낮아졌다. 450 °C에 도달되었을 때 최종 잔류된 질량은 RE-AP의 경우 0.32%, CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 경우 0.69%, PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 경우 1.7%이다. RE-AP의 잔류 질량을 제외하면 CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 경우 0.4%, PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 1.2% 정도이다. AP에서 유래된 불순물 함량을 제외하면 CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자는 약 0.4% 정도로 추정된다. CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체와 PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 최종 분해 온도가 차이가 생긴 것을 다음과 같이 설명될 수 있다. PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 경우 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 국소적인 응집과 물리 흡착으로 인해 AP 입자에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 더 많이 분포되어 분해 온도가 낮아진 것으로 보인다. 반면, CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 경우 DCM과의 큰 밀도차와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 등전점으로 인해 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자가 균질하게 분산되지 못하여 AP 입자의 핵생성과정에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자가 충분히 내포되지 못한 것으로 보인다. 그러나 0.4% 정도의 낮은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도이지만 AP 입자의 고온 분해 온도는 순수한 AP에 비해 10 °C 정도 낮아졌다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자에 의한 AP 분해 촉진 효과는 불균일상 촉매 반응으로 해석될 경우 순수한 AP의 분해 mechanism과 연관지어 설명될 수 있다. Jacobs와 Russel-Jones에 의하면 AP의 분해와 승화는 암모늄 이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)에서 과염소산 이온(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)으로 양성자 전달(proton-transfer)과 함께 시작된다. 양성자 전달에 의해 분자 복합체(molecular complex)가 형성된다. 이 분자 복합체는 미반응 AP 표면에서 분해되어 암모니아(NH<sub>3</sub>)와 과염소산(HClO<sub>4</sub>)이 된다. 미반응 AP 표면에 흡착된 과염소산은 ClO<sub>4</sub>, ClO<sub>3</sub>, ClO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, ClO, O<sub>2</sub>, O로 차츰 분해된다. 미반응 AP 표면에 흡착된 암모니아는 ClO, O<sub>2</sub>, O에 의해 산화된다. 저온 분해 영역에서 미반응 표면에 흡착된 과염소산과 암모니아는 서로 반응을 일으키지 않으며 주위 대기로의 암모니아와 과염소산의 승화는 표면 분해 반응보다 느리게 일어나는 것으로 알려져 있다. 미반응 AP 표면의 흡착층에서 과염소산이 암모니아보다 훨씬 빠르게 탈착되므로 암모니아의 산화는 불완전하게 일어난다. 이럴 경우 미반응 AP의 표면은 암모니아로 점차 포화되어 AP의 분해 반응이 중지된다. 이때 AP의 전환율은 대략적으로 0.28~0.30 정도이며 저온 분해 반응이 중지된다[2,9,44]. 그러나 Jacobs와 Russell-Jones에 의한 AP의 저온 분해 메커니즘은 분해 과정에서 AP에서 과염소산 축적, 국소적인 분해 반응, 고압에서 암모니아에 의한 AP의 분해 촉진 등을 명확하게 설명하지 못한다[9]. Boldyrev는 Raevskii와 Manelis의 연구 결과를 바탕으로 저온 분해가 결정 결함, 특히, 전위(dislocation)에서 시작되는 것에 주목하였다[9,45]. 저온 분해는 전위에서 핵 생성과 함께 시작된다. 핵은 AP의 기상 분해 생성물 또는 액상 분해 생성물로 채워진 공동(cavities)으로 AP의 표면에서 수십 마이크로 정도에 위치한 AP 내부의 결정 결함, 특히 전위에서 시작된다. 핵의 형상은 AP의 결정 전이가 끝난 경우 구형에 가깝다. 양성자 전달(proton transfer)에 의해 암모니아와 과염소산이 생성되고 결정 결함에서 과염소산 이온(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) 또는 과염소산에 포함되어 있는 불순물인 아염소산 이온(ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>)이 암모늄 이온에서 과염소산 이온으로 전달되는 양성자를 포획하여 과염소산(perchloric acid)과 염소산(chloric acid)이 된다. 이 중 매우 불안정한 염소산은 핵에서 빠르게 분해되어 ClO<sub>2</sub>가 되며 이는 과염소산 분해를 촉진한다. 이와같이 핵 내부 압력은 20 atm에 이르며 크기는 성장하여 약 2~3 μm가 된다. 급속한 핵의 상승으로 인해 주위 AP 결정 격자의 변형이 일어나며 새로운 결정 결함 형성과 함께 분해 반응이 확산된다. 과염소산의 분해에 의해 생성된 ClO<sub>2</sub>는 암모늄 이온과 반응하여 암모니아를 생성하며 미반응 AP와 반응하여 H<sub>2</sub>O

**Table 1. Activation Energy (E) of RE-AP and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP Composites as a Function of Conversion ( $\alpha$ )**

$\alpha$	E (kJ/mol)		
	RE-AP	CR-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AP	PM-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AP
0.05	82.6	88.9	148.0
0.10	80.1	75.8	131.2
0.15	80.5	71.4	122.4
0.20	79.9	62.9	108.9
0.25	75.3	70.3	96.3
0.30	82.0	86.9	100.6
0.35	94.1	86.9	112.8
0.40	98.8	97.6	118.2
0.45	99.8	101.5	123.8
0.50	100.9	102.7	124.3
0.55	101.2	104.5	128.1
0.60	99.6	104.8	128.6
0.65	96.9	107.5	130.9
0.70	94.1	109.4	132.5
0.75	92.7	109.6	134.9
0.80	91.3	110.9	134.8
0.85	90.8	111.4	136.7
0.90	90.3	114.5	138.8
0.95	89.4	115.8	138.7

를 생성한다. 암모니아의 분자량이 과염소산 분자량 보다 훨씬 작으므로 누센 확산(Knudsen diffusivity)은 암모니아가 과염소산에 비해 약 2.5배 빠르므로 핵에는 과염소산이 축적된다. ClO<sub>2</sub>와 미반응 AP의 반응에 의해 생성된 H<sub>2</sub>O는 축적된 과염소산을 안정화시키므로 LTD 반응은 중지된다. LTD 반응이 진행될수록 AP의 내부 공극이 성장하여 서로 합쳐지거나 커지게 되고 표면 분해 반응에서 시작된 반응 지점과 합쳐져 다공성 공극 구조를 갖는 미반응 AP가 생성된다. HTD는 LTD 반응을 중지시킨 미반응 AP 표면의 암모니아가 온도 상승으로 탈착되면서 시작된다. 고온분해에서 속도 결정 단계는 AP 표면에서 암모니아와 과염소산의 탈착이다. HTD는 LTD 반응과 동일하게 양성자 전달에서 시작되며 흡착된 암모니아가 온도 상승과 함께 탈착되면서 AP 내부가 아닌 표면에서 진행된다. AP의 분해에서 생성된 과염소산과 암모니아의 2차 반응은 미반응 AP의 표면 또는 기상에서 진행된다. 주위 압력이 낮을 경우와 높은 온도에서 암모니아와 과염소산은 기상에서 주로 반응을 일으키며 주위 압력이 높을 경우와 낮은 온도에서 AP 표면에서 주로 반응이 일어난다. LTD는 대략적으로 전환율 0.28~0.30 정도에 중지되지만, HTD는 기상 분해로 진행되어 완전 분해가 일어난다.

Figure 6에서 알 수 있듯이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가는 순수 AP의 LTD 온도를 낮추었으며 CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체와 PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체는 저온 분해 온도까지 질량 감소는 거의 동일하다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자는 두 시료의 경우 결정격자 내부 또는 표면에서 각각 AP 입자와 계면 접촉으로 인해 불균일 표면 분해 반응이 촉진된 것으로 판단된다. 반도체의 밴드 이론(band theory of semiconductor)에 의하면 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 p-type semiconductor로 알려졌다[46]. p-type semiconductor는 산화성 분위기와 환원성 분위기에서 표면에 생성되는 활성 산소종의 농도가 달라진다.



**Figure 7. Differential mass change of AP and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP composites calculated from TGA curves shown in Figure 6 at a conversion of 0 to 0.3 : (a) RE-AP (▲), (b) PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP(▼), (c) CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP(●). Solid line represents non-linear regression to fit the Gaussian distribution during low temperature decomposition.**

p-type semiconductor는 산화성 분위기에서 산소 농도가 높아지게 되면 금속 산화물 표면에서 전자의 탈취에 의해 높은 원자가를 갖는 양이온 vacant site가 많아지게 되어 산소가 흡착될 수 있는 지점이 많아진다[47-48]. AP 분해의 경우 과염소산에 의해 다양한 산소 라디칼과 화학종이 공급되고 암모니아의 경우 표면 산화 반응이 천천히 진행되므로 산화성 분위기로 볼 수 있다. 그러므로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 AP의 분해에서 발생하는 활성 산소종으로 인해 미반응 AP 입자 표면에 흡착된 암모니아의 산화 반응을 촉진할 것으로 판단된다. 150 °C ~ 350 °C에서 기상 암모니아의 산화 반응에 대한 연구를 진행한 Silchenkova에 의하면 암모니아는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면의 Lewis 산점에서 NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, NO 형태로 흡착되며 산소에 의해 N<sub>2</sub>O와 NO로 전환되었다[48]. 한편 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 HClO<sub>4</sub>의 분해는 Solymosi와 Borcsok에 의한 연구가 알려져 있다[14]. 금속 산화물 표면에 과염소산이 흡착된 후 금속 산화물 표면의 산소로 양성자 전달이 일어난다. 이 후 금속 산화물 표면에서 H<sub>2</sub>O가 제거되고 Cr(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 분해 반응이 일어난다. ClO<sub>2</sub>는 Cr(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 분해 반응에 의해 생성된다. Silchenkova와 Solymosi 연구를 통해 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 AP의 분해에서 생성되는 암모니아와 과염소산에 대해 불균일상 촉매 반응을 일으키는 것으로 판단되며 이러한 점이 Figure 6에서 나타난 AP의 분해 반응 촉진으로 보인다.

Starlink식에 의해 계산된 활성화 에너지 변화를 Figure 7과 Table 1에 정리하였다. 각 시료들의 활성화 에너지는 가열속도 5, 10, 15, 20 °C/min에서 얻어진 TGA 곡선과 식 (9)로부터 계산되었다. RE-AP의 활성화 에너지는 전환율 0.05~0.25에서 82.6~75.3 kJ/mol로 감소되며 전환율이 0.45까지 99.8 kJ/mol로 상승된 후 전환율이 0.45 이상일 때 90~100 kJ/mol로 일정한 값을 유지하다가 약간 감소함을 보인다. PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 활성화 에너지는 전환율 0.05~0.25에서 148.0~96.3 kJ/mol로 감소되며 전환율이 0.55까지 128.1 kJ/mol로 증가된 후 128~139 kJ/mol 범위에서 서서히 증가된다. CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 활성화 에너지는 전환율 0.05~0.2까지 88.9~62.9 kJ/mol로 감소되며 전환율이 0.4일 때 101.5 kJ/mol로 증가되고, 101~116 kJ/mol 범위에서 서서히 증가된다. 활성화 에너지는 전체적으로 PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP > CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP > RE-AP 순서였다. AP의 분해는 AP의 kink site에서 암모늄 이온으로부터 과염소산이온으로 양성자 전달(proton transfer), 양성자 전달에 의해 생성된 암모니아와 과염소산의

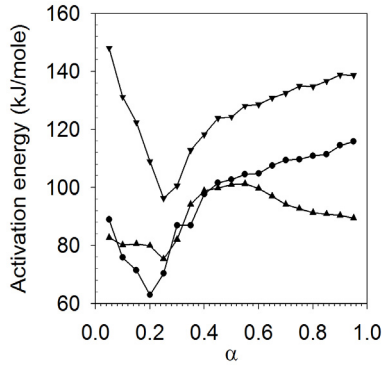


Figure 8. Activation energy of AP and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP composites calculated by Starlink method from TGA curves shown in Figure 6 : (a) RE-AP (▼), (b) PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP, (▲), (c) CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP (●).

분해와 승화로 진행된다. 양성자 전달에 대한 활성화 에너지는 약 125 kJ/mol로 알려져 있다[49]. 양성자 전달 이후 AP의 내부 결합 또는 표면에서 분해 반응이 시작되는 핵이 생성되며 분해 반응이 진행될수록 핵은 성장, 합체(coalescence), 분기(branching)를 거쳐 점차 다공성 구조가 형성된다[50]. Jacobs와 Ng에 의하면 입방정 AP (cubic ammonium perchlorate)의 핵 생성(nucleation), 핵 성장(nuclei growth), 핵 분기(branching)에서 활성화 에너지는 83~110 kJ/mol, 115~119 kJ/mol, 146~182 kJ/mol이었다[50]. LTD와 HTD에서 승화와 분해는 경쟁적으로 진행된다. Vyazovkin에 의하면 승화에 대한 활성화 에너지는 전환율이 0.3 미만일 때 80~90 kJ/mol이며 전환율이 0.3 이상이면 약 110~130 kJ/mol이다[51]. Vyazovkin은 비등온 열중량 분석(non-isothermal TGA) 곡선에서 계산된 활성화 에너지는 2단계 변화를 거치며 1단계는 전환율이 0.3 미만일 경우로서 열역학적으로 안정한 생성물이 생성되는 발열 분해 과정이고 AP의 분해가 시작되는 핵의 생성과 성장으로 인해 활성화 에너지가 대략적으로 130 kJ/mol에서 95 kJ/mol로 감소되었으며 2단계는 전환율이 0.3 이상이고 활성화 에너지는 대략적으로 90 kJ/mol에서 100 kJ/mol로 증가되었으며 이는 암모니아와 과염소산으로 흡열 승화(endothermic sublimation)인 것을 발견하였다[51]. AP의 분해에서 발열 과정이 흡열 과정으로 전환되는 지점인 전환율이 0.3일 때 AP는 분해가 일어나기 전 AP와 동일한 성분의 다공성 구조체이었다. 온도가 높아질수록 고온 분해에서 다공성 AP의 비표면적이 넓어지게 되어 분해 생성물이 미반응 AP의 표면에서 탈착되는 속도로 결정되는 분해에 비해 승화가 더 빠르게 일어났다. 저온 분해의 경우 비표면적이 넓지 않은 다공성 구조로 인해 승화는 분해보다 느리게 일어나며 분해 반응은 AP의 표면에서 분해 생성물이 탈착되는 속도, 즉, 물질전달 속도에 좌우된다. Vyazovkin에 의해 보고된 활성화 에너지를 고려하면 RE-AP와 CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체는 전환율이 0.2~0.25일 때 주로 반응핵 생성에 의해 다공성 구조가 생성되는 것으로 보이며 PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체는 전환율이 0.25일 때 반응핵 생성에 이은 분해로 인해 다공성 구조가 생성되는 것으로 판단된다. PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체는 전환율이 0.3일 때까지 분해 반응이 지속되다가 승화가 압도적으로 일어난 것으로 보인다. CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체는 PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체와 달리 전환율이 0.9일 때까지 분해 반응이 승화보다 우세하게 일어난 것으로 보인다. RE-AP의 경우 CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체는 PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체와 마찬가지로 전환율이 0.4일 때까지 분해 반응이 지속되다가 이후 온도에 따라 핵생성에 의해 다공성 구조가 파괴되고 분해 반응이 진행된 것으로 보인다. 열중

량 곡선으로 추정될 수 있는 점은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 AP의 입자에 내포되면 핵 생성과 성장이 AP의 분해 과정에서 지속적으로 일어나며 전환율이 0.6 이상일 때 분해 반응이 승화를 압도하게 된다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자가 PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체처럼 AP의 외부 표면에 존재하게 되면 핵 생성과 성장이 순식간에 일어나고 분해에 의해 다공성 구조의 AP가 생성되며 승화가 분해에 비해 압도적으로 일어난다. 승화가 분해에 비해 압도적으로 일어나는 것은 AP 입자의 표면에 분포된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 인해서 AP의 분해 반응을 억제하는 암모니아 흡착, 결정 결합에서 수증기 등 기체상 분해 생성물의 확산이 느리게 진행된 것으로 보인다. 이는 분해 생성물의 느린 이탈로 인한 분해 반응 지연을 보고한 Bircumshaw와 Lang의 보고와 일치한다[52-53]. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체, CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체, RE-AP의 핵 생성 및 성장에 관한 현상을 규명하기 위하여 Figure 8은 Figure 6에서 제시된 열중량 분석 곡선에서 전환율이 0~0.3일 때 미분 질량 변화(differential mass change)를 나타낸 것이다. AP의 저온분해 영역에서 활성화 에너지 계산, 핵 생성과 핵 성장을 규명하기 위하여 Avrami-Erofeev식이 주로 활용된다[2,18,41,45,51,53,54,55]. Avrami-Erofeev식에서 매개변수 n은 핵 생성 속도 지수( $\eta$ )와 반응에 따라 핵이 성장해가는 차원(dimension)과 성장 메커니즘으로부터 결정되는 지수( $\lambda$ )로 구성된다[54-55]. Augis와 Bennett는 시차 열분석으로부터 Avrami-Erofeev식의 매개변수(n) 값을 구하는 식 (10)을 제시하였다[56].

$$n = \frac{2.5}{\Delta T} \frac{RT_p^2}{E} \quad (10)$$

여기서 n은 Avrami 매개변수(Avrami parameter), T<sub>p</sub>는 최대 온도,  $\Delta T$ 는 피크의 FWHM (Full Width at Half Maximum), E는 피크의 활성화 에너지, R은 기체상수이다. FWHM인  $\Delta T$ 는 저온분해에 해당되는 피크를 Gaussian 곡선으로 회귀하여 계산되었다. 저온 분해의 활성화 에너지는 전환율이 0.05~0.3일 때 Starlink 식으로 계산된 활성화 에너지의 평균값이었다. RE-AP에서 n은 5.5, FWHM은 13.3 K, 활성화 에너지는 80.5 kJ/mol이었다. PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 경우 n은 2.8, FWHM은 14.9 K, 활성화 에너지는 139.6 kJ/mol이었다. CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체에서 n은 4.5, FWHM은 15.7 K, 활성화 에너지는 82.4 kJ/mol이었다. AP와 CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체에서 Avrami 매개변수(n)는 4 이상 이었고, PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP는 2.5이었다. 그러므로 PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체는 2차원으로 분해 계면이 확대되고 핵 생성은 1차식을 따르게 된다. 이럴 경우 표면 핵생성이 매우 빠르게 일어나며 표면에서 시작된 핵은 입자 내부까지 관통하게 된다. 이는 앞서 말한 바와 같이 AP 표면에 위치한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 표면 핵생성과 일치하는 부분이다. 반면 CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체와 RE-AP는 분해 계면의 확대가 3차원으로 진행되고 핵 생성은 power law를 따라서 진행되므로 AP 입자의 내부에서 분해 반응은 지속적으로 핵 생성과 함께 지속된다[52-53]. Avrami 매개변수의 값이 정수가 아닌 분수인 것은 AP 분해에서 일정부분 확산 제어(diffusion-controlled)와 입자 크기, 입도 분포에 따른 영향이 있음을 의미한다. RE-AP 입자의 제조 조건과 동일하고 입자 크기 및 입도 분포에 대한 차이가 미미한 점을 고려하면 분해 생성물의 느린 확산으로 인한 분해 반응 지연도 예상된다.

## 5. 결 론

Solvent/anti-solvent법으로 제조한 AP 입자(RE-AP), 이를 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과

물리적으로 혼합하여 제조한 복합체(PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP), 반응매에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 분산시킨 후 석출에 의해 제조한 복합체(CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP)에 대하여 시차주사열량분석과 열중량 분석 결과로부터 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 AP의 분해에 미치는 영향을 비교 평가하였다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자가 AP 입자와 혼합되거나 내포되었을 때 전체적으로 분해 온도는 10~18 °C 정도 낮아졌으며 고온분해가 촉진되었다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의해 AP의 분해가 촉진된 것은 저온 분해 영역에서 암모니아의 산화 반응과 고온 분해 영역에서 기상 분해 반응의 활성화 때문으로 해석된다.

Starlink method에 의한 활성화 에너지 계산으로부터 RE-AP는 전환율이 0.4일 때까지 분해 반응이 지속되다가 이후 다공성 구조의 파괴로 인해 핵 생성과 함께 분해 반응이 진행된 것으로 보인다. CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체는 전환율이 0.2~0.25일 때까지 주로 핵 생성에 의해 다공성 구조가 생성되는 것으로 보이며 전환율이 0.9일 때까지 분해 반응이 승화보다 우세하게 일어난 것으로 보인다. PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 경우 전환율이 0.25일 때 핵생성에 따른 분해에 의해 다공성 구조가 생성되는 것으로 판단된다. 이후 전환율이 0.3일 때까지 분해 반응이 지속되다가 승화가 압도적으로 일어난 것으로 보인다.

열중량 분석 곡선에서 계산된 미분 질량 변화와 Augis-Bennett식에 의한 Avrami 지수(n) 계산으로부터 RE-AP의 n은 5.5, PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 n은 2.8, CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체의 n은 4.5이었다. 그러므로 PM-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체는 표면 핵생성이 매우 빠르게 일어나며 표면에서 시작된 핵은 입자 내부까지 관통하는 것으로 보인다. CR-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP 복합체와 RE-AP는 분해 계면의 확대가 3차원으로 진행되고 핵 생성은 power law를 따라서 진행되므로 AP 입자의 내부에서 분해 반응은 지속적으로 핵 생성과 함께 일어나는 것으로 보인다.

## 감 사

본 연구는 차세대 융복합 에너지물질 특화 연구센터의 지원으로 수행되었습니다.

## References

- R. L. Dotson, A novel electrochemical process for the production of ammonium perchlorate, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 897-904 (1993).
- P. W. M. Jacobs and H. M. Whitehead, Thermal decomposition and combustion of ammonium perchlorate, *Chem. Rev.*, **69**, 551-590 (1969).
- N. Kubota, T. Kuwahara, S. Miyazaki, K. Uchiyama, and N. Hirata, Combustion wave structure of ammonium perchlorate composite propellants, *J. Propul. Power.*, **2**, 296-300 (1986).
- S. Krishnan, S. R. Chakravarthy, and S. K. Athinan, *Propellant and Explosive Technology*, 51-55, Allied Publishers Ltd, Chennai, India (1998).
- E. W. Price, J. K. Sambamurthy, R. K. Sigman, and R. R. Panyam, Combustion of ammonium perchlorate polymer sandwiches, *Combust. Flame*, **63**, 381-413 (1986).
- K. Kishore and G. Prasad, A review of decomposition/deflagration of oxidizer and binders in composite solid propellants, *Defence Sci. J.*, **29**, 39-54 (1979).
- R. M. Muthaiah, T. L. Verghese, S. S. Rao, K. N. Ninan, and V. N. Krishnamurthy, Realisation of an eco-friendly solid propellants based on HTPB-HMX-AP system for launch vehicle applications, *Propell. Explos. Pyrot.*, **23**, 90-93 (1998).
- K. Engelen, M. H. Lefebvre, and A. Hubin, Properties of a gas-generating composition related to the particle size of the oxidizer, *Propell. Explos. Pyrot.*, **27**, 290-299 (2002).
- V. V. Boldyrev, Thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Thermochim. Acta*, **443**, 1-36 (2006).
- S. Chaturvedi and P. N. Dave, A Review on the use of Nanometals as Catalysts for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate, *J. Saudi Chem. Soc.*, **17**, 135-149 (2013).
- A. Hermony and A. Salmon, The Catalytic Decomposition of Ammonium Perchlorate, *8th Symposium on Combustion*, August 28-September 3, Pasadena, USA (1960).
- F. Solymosi, Initiation of Ammonium Perchlorate-ignition by Chromic Oxide-Titanium Dioxide Catalysts, *Combust. Flame*, **9**, 141-148 (1965).
- W. A. Rosser, S. H. Inami, and H. Wise, Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate, *Combust. Flame*, **12**, 427-435 (1968).
- F. Solymosi, L. Gera, and S. Börcsök, Catalytic Pyrolysis of HClO<sub>4</sub> and its Relation to the Decomposition and Combustion of NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, *13th International Symposium on Combustion*, August 23-29, Utah, USA (1970).
- S. A. Halawy and M. A. Mohamed, Role of The Acidic-Basic Characters of Some Metal Oxides in The Pyrolysis of Ammonium Perchlorate, *J. Therm. Anal. Chem.*, **55**, 833-840 (1999).
- A. Burcat, A. Caimon, I. Pelly, and M. Steinberg, A Study on the Mechanism of Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate, *Isr. J. Chem.*, **6**, 859-864 (1968).
- I. P. S. Kapoor, P. Srivastava, and G. Singh, Nanocrystalline Transition Metal Oxides as Catalysts in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate, *Propell. Explos. Pyrot.*, **34**, 351-356 (2009).
- A. A. Shidlovskiy, L. F. Shmagin, and V. V. Bulanova, Effect of Certain Additives on The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate, *AD0648145, Redstone Scientific Information Center, Redstone Arsenal, USA* (1967).
- A. A. Boldyreva, B. N. Berzakov, and V. V. Boldyrev, Effect of Additives on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate, *J. Catal.*, **10**, 96 (1968).
- H. Osada and E. Sakamoto, Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate, *Kogyo Kagaku*, **24**, 236-244 (1963).
- K. Kuratani, Some Studies on Solid Propellants. Part I. Kinetics of Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate, *Aeronautical Research Institute, University of Tokyo*, **372**, 79-101 (1962).
- K. Kuratani, Some Studies on Solid Propellants. Part III. Analytical Results of the Combustion Gases, *Aeronautical Research Institute, University of Tokyo*, **374**, 115-127 (1962).
- F. Solymosi and S. Börcsök, Heterogeneous decomposition of perchloric acid on chromium oxide catalysts, *J. Chem. Soc. A*, 601-605 (1970).
- M. J. Starlink, The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of iso-conversion method, *Thermochim. Acta.*, **404**, 163-176 (2003).
- J. H. Flynn and L. A. Wall, General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **70**, 487-523 (1966).
- E. J. Mittemeijer, Analysis of the kinetics of phase transformations, *J. Mater. Sci.*, **27**, 3977-3987 (1992).
- G. R. Heal, Evaluation of integral of the Arrhenius function by a



- series of chebyshev polynomials-use in the analysis of non-isothermal kinetics, *Thermochim. Acta.*, **340-341**, 69-76 (1999).
28. M. J. Starlink, A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate, *Thermochim. Acta.*, **288**, 97-104 (1996).
  29. H. M. Shim, J. Y. Jeong, J. K. Kim, H. S. Kim, and K. K. Koo, Core-Shell Estructured CuO/AP Energetic Composite and Thermal Characteristics, *KIMST Spring Annual Conference*, July 4-5, Jeju, Republic of Korea (2013).
  30. J. H. Kim, Y. C. Park, S. K. Seo, and T. S. Seo, Preparation of ultrafine ammonium perchlorate crystals by salting-out method, *Korea Patent* 10-0514343 (2005).
  31. L. Ning, *Study on the Preparation of Submicrometer Ammonium Perchlorate System*, MSc Thesis, Nanjing Univ. Tech. Eng., Nanjing, People's Republic of China (2013).
  32. M. L. Levinthal, G. F. Allred, and L. W. Poulter, Method of making finely particulate ammonium perchlorate, *US Patent*, 4,023,935 (1977).
  33. G. F. Mangum, R. E. Rogers, and E. J. Schreck, Method for Making Coated Ultra-fine Ammonium Perchlorate Particles and Product Produced Thereby, *US Patent*, 3,954,526 (1976).
  34. E. L. Lista, R. B. Hartupee, R. K. Manfred, and P. L. O'Neil, Alkylene imine adduct of divinylbenzene, solid rocket propellant, *US Patent*, 4,115,166 (1978).
  35. J. Murphy and R. Rogers, Method of making ultra-fine ammonium perchlorate particles, *US Patent*, 3,819,336 (1974).
  36. S. Kittaka, Isoelectric Point of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **48**, 327-333 (1974).
  37. K. Venkatesan, The Crystal Structure of Ammonium Perchlorate-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, *P. Indian Acad. Sci. A.*, **46**, 134-142 (1957).
  38. L. Li, Z. Yan, G. Q. Lu, and Z. H. Zhu, Synthesis and Structure Characterization of Chromium Oxide Prepared by Solid Thermal Decomposition Reaction, *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 178-183 (2006).
  39. M. W. Evans, R. B. Beyer, and L. McCulley, Initiation of Deflagration Waves at Surfaces of Ammonium Perchlorate-Copper Chromite-Carbon pellets, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2431-2438 (1964).
  40. G. Duan, X. Yang, J. Chen, G. Huang, L. Lu, and X. Wang, The Catalytic Effect of Nanosized MgO on the Decomposition of Ammonium Perchlorate, *Powder Technol.*, **172**, 27-29 (2007).
  41. A. G. Keenan and R. F. Siegmund, The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate-A Review, AD 673542, Defense Technical Information Center, Springfield, USA (1968).
  42. S. S. Joshi, P. R. Patil, and V. N. Krishnamurthy, Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the presence of Nanosized Ferric Oxide, *Defence Sci. J.*, **58**, 721-727 (2008).
  43. L. Liu, F. Li, L. Tan, M. Li, and Y. Yi, Effects of Metal and Composite Metal Nanopowders on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate (AP) and the Ammonium Perchlorate/Hydroxyterminated Polybutadiene (AP/HTPB) Composite Solid Propellant, *Chinese J. Chem. Eng.*, **12**, 595-598 (2004).
  44. P. W. M. Jacobs and A. Russell-Jones. On the mechanism of the decomposition of ammonium perchlorate. *AIAA J.*, **5**, 829-830 (1967).
  45. A. V. Rayevskiy and G. B. Manelis, Development of Reaction Centers with Thermal Decomposition of Orthorhombic Ammonium Perchlorate and the Role of Dislocation in This Process, FTD-MT-24-2024-74, Foreign Technology Division, Wright-Patterson Air Force Base, Dayton, USA (1974).
  46. J. W. Yoon, H. J. Kim, H. M. Jeong, and J. H. Lee, Gas Sensing Characteristics of p-type Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanofibers Depending on Inter-particle Connectivity, *Sensor Actuat. B-Chem.*, **202**, 263-271 (2014).
  47. H. F. Johnstone and E. T. Houvouras, Low Temperature Catalytic Oxidation of Ammonia, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 702-708 (1954).
  48. O. N. Silchenkova, V. N. Korchak, and V. A. Matyshak, The Mechanism of Low-Temperature Ammonia Oxidation on Metal Oxides According to the Data of Spectrokinetic Measurements, *Kinet. Catal.*, **43**, 363-371 (2002).
  49. A. White, Ab Initio Computational Chemical Studies of Molecular Processes and Decomposition in Ammonium Perchlorate, DSTO-TR-1552, DSTO Systems Sciences Laboratory, Edinburgh, Australia (2004).
  50. P. W. M. Jacobs and W. L. Ng, Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Single Crystals, *J. Solid State Chem.*, **9**, 315-322 (1974).
  51. S. Vyazovkin and C. A. Wight, Kinetics of Thermal Decomposition of Cubic Ammonium Perchlorate, *Chem. Mater.*, **11**, 3386-3393 (1999).
  52. L. L. Bircumshaw and B. H. Newman, The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate II. The Kinetics of the Decomposition, The Effect of Particle Size, and Discussion of Results, *Proc. Roy-Sol. London A.*, **227**, 228-241 (1955).
  53. A. J. Lang and S. Vyazovkin, Effect of Pressure and Sample Type on Decomposition of Ammonium Perchlorate, *Combust. Flame*, **145**, 779-790 (2006).
  54. W. E. Garner, *Chemistry of the Solid State*, 229-230, Academic Press, New York, USA (1955).
  55. A. K. Galwey and M. E. Brown, *Thermal Decomposition of Ionic Solids*, 117-121, Elsevier, New York, USA (1999).
  56. J. A. Augis and J. E. Bennett, Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions using a Modified the Kissinger Method, *J. Therm. Anal.*, **13**, 283-292 (1978).