

Cu/hexaaluminate 펠릿 촉매를 이용한 친환경 액체 추진제 분해 반응에 미치는 조촉매의 영향

김문정¹, 김우람², 조영민², 전종기^{1,*}

¹공주대학교 화학공학부
31080 충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24
²경희대학교 환경공학과
17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732

(2020년 6월 5일 접수; 2020년 6월 9일 수정본 접수; 2020년 6월 20일 채택)

Effect of Promoter on the Decomposition of Eco-Friendly Liquid Monopropellant on Cu/hexaaluminate Pellet Catalyst

Munjeong Kim¹, Wooram Kim², Young Min Jo², and Jong Ki Jeon^{1,*}

¹Department of Chemical Engineering, Kongju National University
1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungnam 31080, Korea
²Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University
1732 Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17104, Korea

(Received for review June 5, 2020; Revision received June 9, 2020; Accepted June 20, 2020)

요 약

본 연구에서는 Cu/hexaaluminate를 공침법으로 제조한 후, 바인더를 첨가하여 펠릿 형태로 성형하였다. 니켈 및 루테튬 조촉매의 첨가가 Cu/hexaaluminate pellet 촉매의 특성과 ADN계 액체 단일 추진제의 분해 반응에 미치는 영향을 고찰하는데 초점을 두었다. Cu/hexaaluminate pellet 촉매는 미세 기공은 거의 없으며 메조 기공이 발달한 촉매이다. Cu/hexaaluminate pellet 촉매에 루테튬을 조촉매로 첨가하면 기공의 부피와 기공의 크기는 큰 폭으로 증가하였다. ADN 기반 액체 단일 추진제의 열분해 반응에서 분해 개시 온도는 170.2 °C이다. Cu/hexaaluminate pellet 촉매를 사용한 경우, 분해 개시 온도는 93.5 °C로 크게 감소한 것을 확인하였다. 루테튬 1% 및 3%를 조촉매로 첨가했을 때, ADN 기반 액체 단일 추진제 분해 개시 온도가 각각 91.0 °C와 83.3 °C로 낮아졌다. 즉, 루테튬 조촉매가 ADN 기반 액체 단일 추진제의 분해 개시 온도를 낮추는데 효과가 있다는 것을 의미한다. 이는 루테튬 금속이 ADN 기반 액체 단일 추진제 분해 반응에 활성이 뛰어나면서, 동시에 기공 부피와 기공의 크기를 증가시키는데 기여하였기 때문이다. Cu/hexaaluminate pellet 촉매의 내열성에 루테튬이 미치는 영향을 확인하기 위하여 1200 °C에서의 열처리와 ADN 기반 액체 단일 추진제 분해 실험을 반복적으로 수행한 결과, 루테튬의 첨가 비율이 증가함에 따라 내열성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

주제어 : 이온성 액체 추진제, 분해반응, 루테튬 조촉매, 구리/헥사알루미늄 옥사이드 펠릿 촉매, 암모늄디나이트라이드

Abstract : In this study, a Cu/hexaaluminate catalyst was prepared by a co-precipitation method, and then a binder was added to form a pellet. A catalyst in which Ni and Ru promoters were added to a Cu/hexaaluminate pellet catalyst was prepared. This study focused on examining the effect of the addition of Ni and Ru promoters on the properties of Cu/hexaaluminate catalysts and the decomposition reaction of ADN-based liquid monopropellants. Cu/hexaaluminate catalysts had few micropores and well-developed mesopores. When Ru was added as a promoter to the Cu/hexaaluminate pellet catalyst, the pore volume and pore size increased significantly. In the thermal decomposition reaction of ADN-based liquid monopropellant, the decomposition onset temperature was 170.2 °C. Meanwhile, the decomposition onset temperature was significantly reduced to 93.5 °C when the Cu/hexaaluminate pellet catalyst was employed. When 1% or 3% of Ru were added as a promoter, the decomposition onset

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jkjeon@kongju.ac.kr; Tel: +82-41-521-9363; Fax: +82-41-554-2640

doi: 10.7464/ksct.2020.26.3.196 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

temperatures of ADN-based liquid monopropellant were lowered to 91.0 °C and 83.3 °C, respectively. This means that the Ru promoter is effective in lowering the decomposition onset temperature of the ADN-based liquid monopropellant because the Ru metal has excellent activity in the decomposition reaction of ADN-based liquid monopropellant, simultaneously contributing to the increase of the pore volume and pore size. After the thermal treatment at 1,200 °C and decomposition of ADN-based liquid monopropellant were repeatedly performed, it was confirmed that the addition of Ru could enhance the heat resistance of the Cu/hexaaluminate pellet catalyst.

Keywords : Ionic liquid monopropellant, Decomposition, Ru promoter, Cu/hexaaluminate pellet catalyst, Ammonium dinitramide

1. 서론

최근 항공 산업에 대한 관심이 증가하면서 우주선 및 인공위성에 대한 관심 또한 점차 증가하고 있다. 이러한 우주선 및 인공위성의 자세제어 시스템에 사용되는 추력기에는 액체 단일 추진제가 널리 사용된다. 현재 주로 사용되는 액체 단일 추진제는 하이드라진(hydrazine)이다. 하지만 하이드라진은 호흡기와 피부를 통해 흡수되어 인체의 조직을 부식시키는 특성이 있기 때문에 사용에 제약이 많다[1-5]. 그래서 최근에는 하이드라진을 대체할 수 있는 친환경적인 물질에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

하이드라진의 대체재로서 암모늄디나이트라미드(ammonium dinitramide, ADN) 및 하이드록실암모늄 나이트레이트(hydroxylammonium nitrate, HAN) 등의 고에너지 이온성 물질이 주목을 받고 있다. 그 중에서도 암모늄 이온(NH⁺)과 디나이트라미드 이온(N(NO₂)₂⁻)으로 구성된 ADN계 액체 단일 추진제는 독성이 적고 저민감성이며 저장안정성이 우수하며, 비추력이 높다는 장점을 가지고 있다(Figure 1, Figure 2). 그러나 ADN 기반 액체 단일 추진제는 수분함량이 높아 점화가 어렵다는 단점이 있다[6]. 따라서, 이러한 단점을 극복하기 위해 ADN 기반 액체

단일 추진제의 분해를 촉진시키기 위한 촉매를 필요로 한다[7,8]. 또한, ADN 기반 액체 단일 추진제가 분해반응을 일으킬 때, 추력기 내부의 온도가 순간적으로 1200 °C에 도달하는 고온 연소반응이 일어난다[9-14]. 그러므로 고온에서의 열적 안정성이 뛰어난 촉매가 필요하며, 이러한 촉매의 개발에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 높은 열적 안정성을 가지는 촉매들 중 Sr 또는 Ba이 첨가된 헥사알루미늄에이트 촉매는 고내열성 촉매로 많이 사용되고 있다[15,16]. 일반적으로 헥사알루미늄에이트 촉매는 공침법을 이용하여 제조되며, 본 실험에서도 공침법을 사용하여 헥사알루미늄에이트를 제조하였다.

본 연구에서는 활성물질인 구리를 헥사알루미늄에이트 구조 내부에 포함시킨 Cu/hexaaluminate pellet에 니켈 및 루테튬을 첨가한 촉매를 제조하였으며, 니켈 및 루테튬 조촉매의 첨가가 Cu/hexaaluminate pellet 촉매의 특성과 ADN계 액체 단일 추진제의 분해 반응에 미치는 영향을 고찰하는데 초점을 두었다.

2. 실험방법

2.1. Ni-Cu/hexaaluminate pellet 및 Ru-Cu/hexaaluminate pellet 촉매 제조

본 연구에서 사용된 촉매의 제조 방법은 공침법을 사용한 구조 내부에 Cu가 첨가되어 있는 헥사알루미늄에이트 제작, 압출성형을 통한 Cu/hexaaluminate pellet 촉매 제조, 초기 습윤 침범(incipient wetness impregnation, IW) 방법을 이용한 니켈 및 루테튬 담지 순으로 구성된다(Figure 3). 공침법을 이용한 Cu/hexaaluminate 촉매 제조 과정은 다음과 같다. Cu/hexaaluminate (Sr_{0.8}La_{0.2}CuAl₁₁O₁₉) 촉매 제조를 위해 산화물 비율에 맞게 계산된 금속 전구체(암모늄 나이트레이트, 란타늄, 스트론튬, 구리) 혼합용액과 1 M의 암모니아수, 암모늄 카보네이트 용액을 준비하였다. 이후, 암모늄 카보네이트 용액에 금속 전구체 혼합용액과 암모니아수를 방울방울 떨어뜨려 공침법을 진행하였다. 이때, 암모늄 카보네이트 용액은 60 °C에서 300 rpm으로 교반시켜가며 진행하고, 교반되는 용액의 산도가 pH 7~8으로 유지되도록 하였다. 준비된 금속 전구체 혼합용액이 모두 사용되면 그 시점을 기준으로 1 h 동안 교반을 유지시켰다. 교반 완료된 용액을 감압여과한 후, 100 °C에서 24 h 건조시켰다. 건조가 완료된 헥사알루미늄에이트는 1200 °C에서 4 h 동안 소성을 진행하였다. 완성된 헥사알루미늄에이트 촉매에 유기 바인더 및 무기 바인더를 혼합한 후 압출성형 장

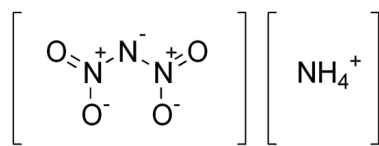


Figure 1. Ammonium dinitramide (ADN).

ADN + Solvent + Fuel + Stabilizer
(63.00%) (balance) (18.41%) (4.65%)

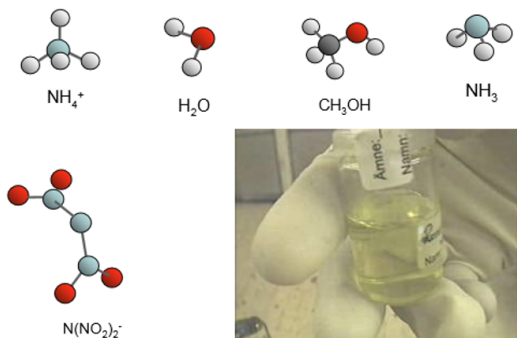


Figure 2. ADN-based liquid monopropellant.

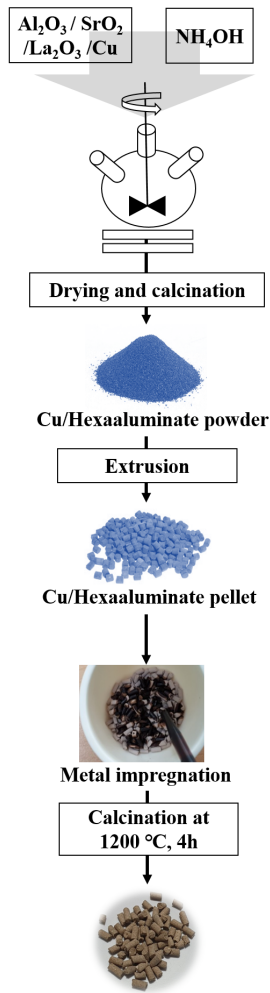


Figure 3. Manufacturing of Cu-metal/hexaaluminate pellet procedure.

비를 사용하여 직경 2 mm, 길이 3 mm인 펠릿을 제조하였다. 제조된 Cu/hexaaluminate pellet 촉매는 1200 °C에서 4 h 동안 소성하였다(Figure 4).

니켈 전구체는 $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ (삼진, 98.0%)를 사용하였고, 루테튬 전구체는 $[RuCl_3 \cdot xH_2O]$ (Aldrich, 40.0%)를 사용하였다. 각 금속은 1 wt%, 3 wt%가 되도록 하여 IW 방법으로 Cu/hexaaluminate pellet 촉매 위에 각각 담지한 후, 1200 °C에서 4 h 동안 소성하였다. 이 촉매는 ‘Cu(M1)-Ni(M3_숫자)/hexaaluminate pellet’과 같이 명명하였으며 M1과 M3는 각각 ‘method 1’과 ‘method 3’를, 숫자는 조촉매의 질량퍼센트를 의미한다[13].

2.2. 촉매 특성 분석

질소흡착 등온선은 BEL JAPAN의 BELSORP-mini II를 이용하여 측정했다. 촉매 시료를 200 °C에서 6 h 동안 진공 처리한 후, 액체질소 온도에서 질소를 흡착 기체로 흘려 흡착량을 계산했다. 이때, BET 식을 이용하여 비표면적을 계산하고, BJH 식을 이용하여 기공 전체의 부피와 평균 직경을 계산하였다.

촉매의 결정성은 X-ray 회절분석법(x-ray diffraction, XRD)를 이용하여 분석하였다. XRD는 Rigaku사의 MiniFlex600을 사용하였고, 측정각은 3 ~ 90°, 각속도는 5° min^{-1} 으로 분석하였다.

또한, 촉매의 조성확인을 위해 X-ray 형광 분광법(x-ray fluorescence, XRF)를 측정하였다. Rigaku/ZSX Primus II를 사용했으며, 진공 상태에서 silicon 반도체 검출기를 사용하였고, 분해능은 약 165 eV이다.

2.3. ADN 기반 액체 단일 추진제의 분해반응

분해 반응 실험에는 ADN 기반 액체 단일 추진제 중 하나인 LMP-103S를 사용하였다. LMP-103S는 ADN 65%, 물 10%, 메

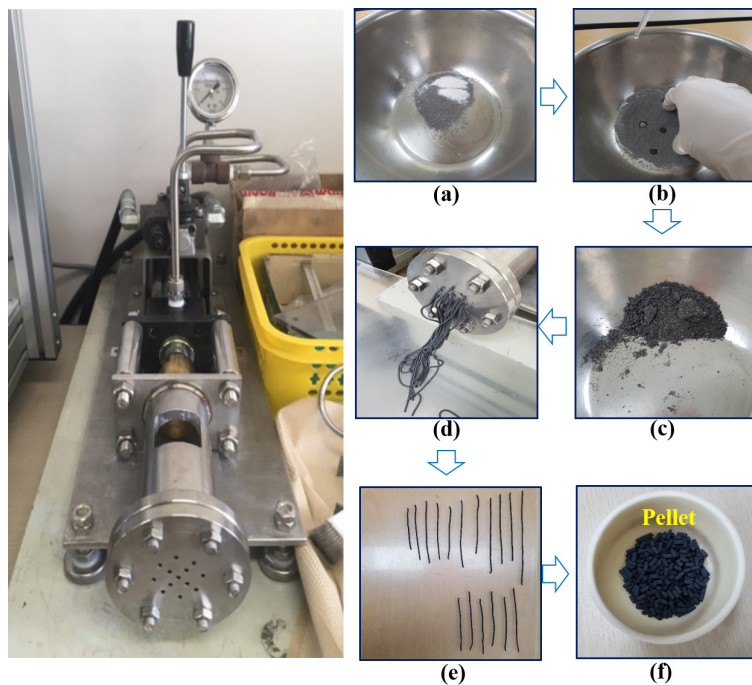


Figure 4. Manufacturing method of pellet (a: mixing of catalyst and binder, b: addition of water, c: kneading, d: extrusion, e: drying, f: calcination).

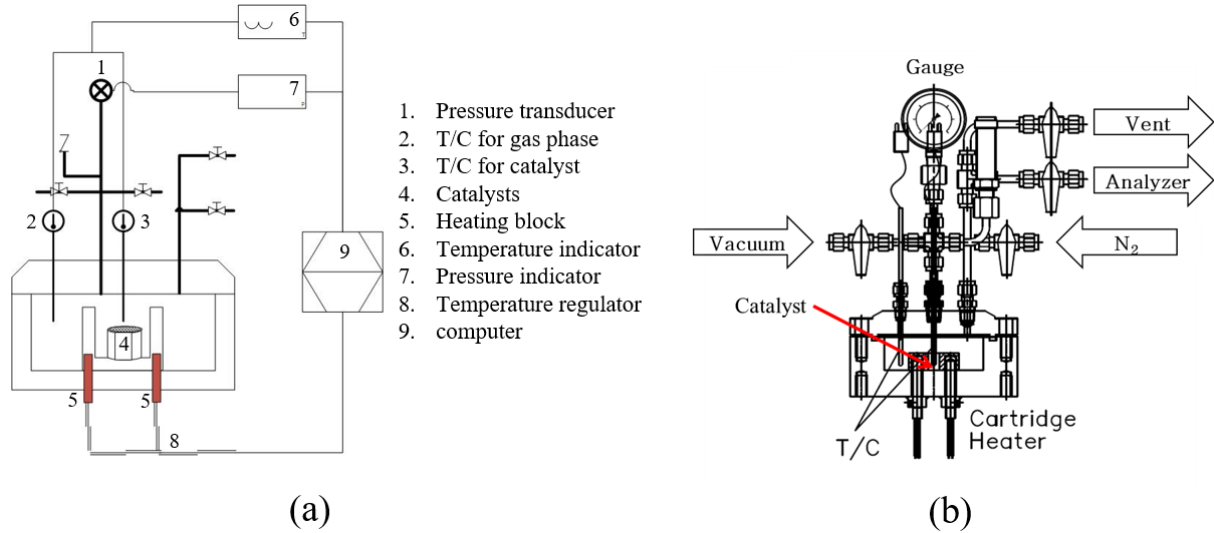


Figure 5. Schematic diagram of apparatus for decomposition of propellant.

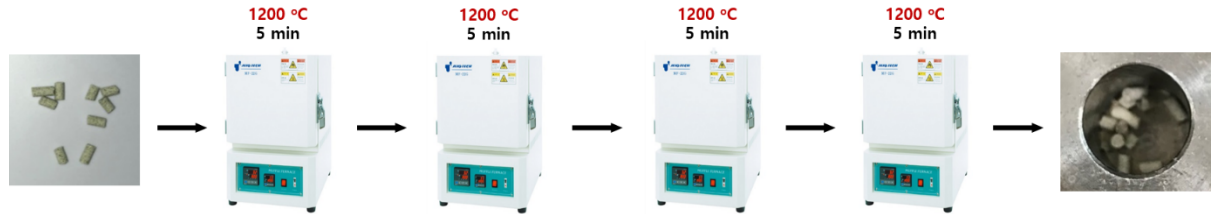


Figure 6. Repetition of thermal shock.

탄을 20%, 암모니아 5%의 조성을 갖는다[10,17].

분해 반응 실험은 실험실에서 자체 제작한 회분식 반응기에서 진행하였다(Figure 5). 펠렛 촉매 0.08 g을 샘플 홀더에 넣고 액상 추진제 50 μ L를 마이크로 피펫으로 첨가하였다. 반응기 온도를 200 $^{\circ}$ C까지 10 $^{\circ}$ C min^{-1} 의 승온 속도로 상승시키며 반응 실험을 진행하였다. 기체 상에 대한 압력과 온도는 초당 10 회씩 기록하였다. 이후, 온도 곡선의 변곡점에 의해 주어진 분해 개시 온도와 이때 발생하는 압력 차로 반응의 활성을 평가하였다.

이후, 촉매의 고내열성을 확인하기 위하여 열 충격 반복 분해 반응 또한 진행하였다. 분해 반응 실험과 마찬가지로 자체 제작한 반응기에서 실험을 진행하였다. 열 충격 반복 분해 실험은 반응기에서 분해 반응을 끝낸 촉매를 1200 $^{\circ}$ C의 퍼니스에서 5분 동안 소성시킨 후, 다시 분해 반응을 시키는 것을 5회 반복하여 진행하였다(Figure 6).

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 특성 분석 결과

본 연구에서 제조한 촉매들의 질소 흡탈착 등온선을 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에 따르면 제조된 모든 촉매들이 IUPAC 흡착등온선 분류의 type III에 해당한다[18]. 이는 촉매가 비 다공성이거나 거대 기공을 가졌다는 것을 의미하며, 미세 기공은 거의 없다고 말할 수 있다. Table 1은 제조한 촉매의 비표면적, 기공 부피 및 기공 크기를 측정된 결과이다. 조촉매를 사용하지 않은 Cu(M1)/hexaaluminate pellet 촉매의 BET 표면적은 0.3 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, 기공 부피는 0.010 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, 기공 크기는 7.1 nm로 나타났다. 이와 비교하여 니켈을 조촉매로 사용한 Cu(M1)-Ni(M3_1)/hexaaluminate와 Cu(M1)-Ni(M3_1)/hexaaluminate pellet 촉매의 경우, 비표면적은 0.4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 으로 니켈을 사용하지 않은 경우와 유사하고, 기공 크기도 역시 6.2 nm,

Table 1. BET surface area and total pore volume of the various catalysts

Catalysts	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{P} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	dp (nm)
Cu(M1)/hexaaluminate pellet	0.3	0.010	7.1
Cu(M1)-Ni(M3_1)/hexaaluminate pellet	0.4	0.004	6.2
Cu(M1)-Ni(M3_2)/hexaaluminate pellet	0.4	0.005	7.1
Cu(M1)-Ru(M3_1)/hexaaluminate pellet	0.3	0.068	28.6
Cu(M1)-Ru(M3_3)/hexaaluminate pellet	0.5	0.068	124.3

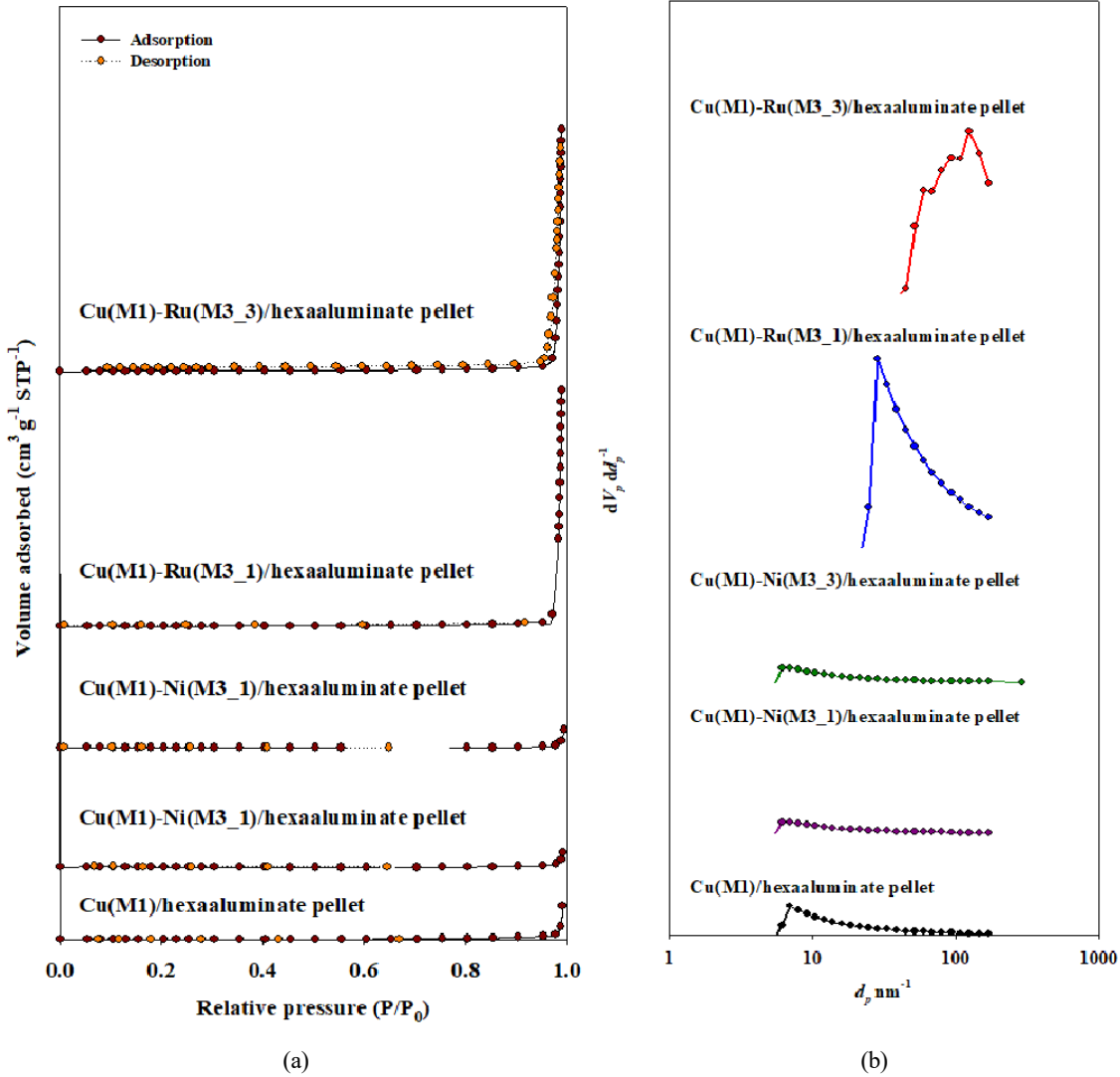


Figure 7. (a) N₂-adsorption isotherms, (b) pore size distribution of various catalysts.

7.1 nm로 유사한 것을 확인할 수 있었다. 반면, 기공의 부피는 0.004 및 0.005 cm³ g⁻¹으로 Cu(M1)/hexaaluminate pellet 촉매와 비교하여 작은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 루테늄을 조촉매로 사용한 Cu(M1)-Ru(M3_1)/hexaaluminate와 Cu(M1)-Ru(M3_3)/hexaaluminate pellet 촉매의 비표면적은 각각 0.3 m² g⁻¹와 0.5 m² g⁻¹으로 나타나 루테늄 첨가 전과 유사하였다. 반면에 기공 부피는 두가지 촉매 모두 0.068 cm³ g⁻¹으로 증가하고, 기공 사이즈는 각각 28.6, 124.3 nm로 월등히 크게 증가하였다.

Figure 8에 나타난 XRD 패턴을 통하여 니켈과 루테늄을 담

지시킨 촉매들이 Cu(M1)/hexaaluminate pellet 촉매와 동일한 핵사알루미네이트 구조를 가지고 있는 것을 확인하였다[19,20]. 또한, 촉매의 금속 조성을 알아보기 위하여 XRF 분석을 수행하였고, 그 결과는 Table 2에 나타내었다. 니켈을 조촉매로 사용하였을 때와 루테늄을 조촉매로 사용하였을 때 모두 1 wt% 담지 시 보다 3 wt% 담지를 진행 했을 때 각 조촉매의 비율이 3~5배 가량 증가하는 것으로 나타났다. 즉, IW 방법을 이용한 조촉매 금속의 담지가 잘 이루어졌다는 것을 확인할 수 있었다.

Table 2. Surface concentration of various catalysts

Catalysts	Cu (wt%)	Ni (wt%)	Ru (wt%)	Al (wt%)	Sr (wt%)	La (wt%)
Cu(M1)/hexaaluminate pellet	20.0	-	-	26.0	43.9	10.0
Cu(M1)-Ni(M3_1)/hexaaluminate pellet	12.3	4.5	-	54.2	22.6	6.4
Cu(M1)-Ni(M3_2)/hexaaluminate pellet	11.4	12.2	-	48.4	22.1	5.9
Cu(M1)-Ru(M3_1)/hexaaluminate pellet	13.0	-	3.3	55.8	21.0	6.9
Cu(M1)-Ru(M3_3)/hexaaluminate pellet	10.9	-	19.9	46.1	16.9	6.3

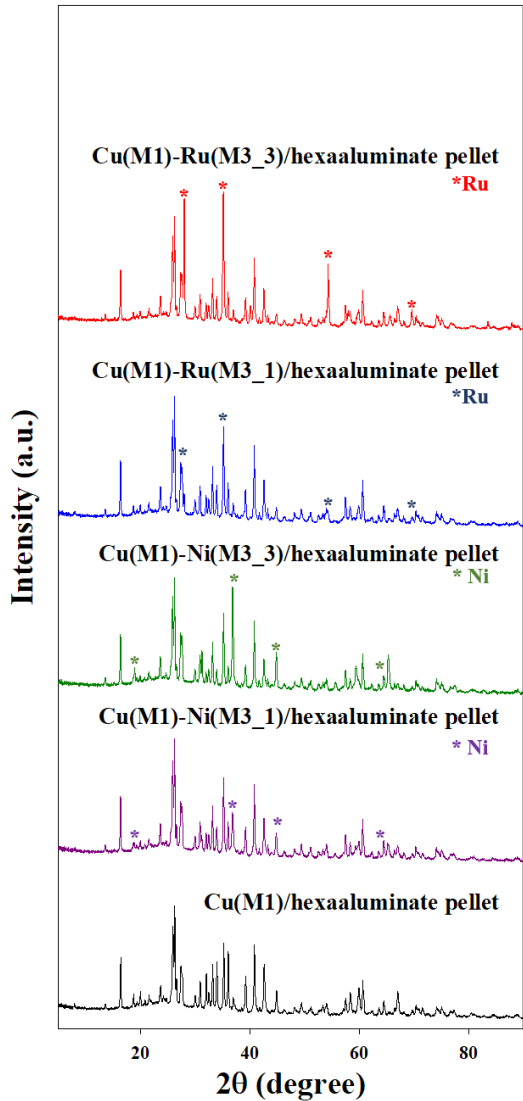


Figure 8. XRD patterns of various catalysts.

3.2. ADN 기반 액체 단일 추진제의 분해 반응 결과

Figure 9에서 볼 수 있듯이 ADN 기반 액체 단일 추진제는 한 단계로 분해되며, ADN 기반 액체 단일 추진제의 분해 시 강한 발열로 인해 급격한 온도 상승이 발생한다. 이렇게 온도의 상승이 시작되는 지점을 분해 개시 온도(decomposition onset temperature, T_{dec})라고 한다. 또한 분해 시 기체 생성물의 형성으로 인해 급격한 압력의 증가가 발생하는데, 이때의 압력

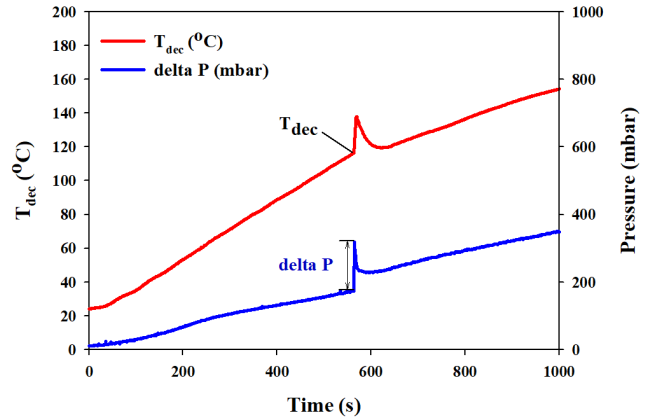


Figure 9. Temperature and pressure during decomposition of ADN-based liquid monopropellant over Cu(M1)-Ru(M3_3)/hexaaluminate pellet catalyst.

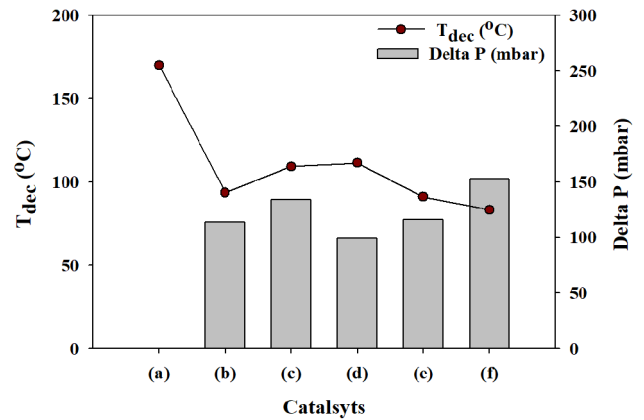


Figure 10. Decomposition onset temperature and pressure of ADN-based liquid monopropellant over various catalysts (a: without catalyst b: Cu(M1)/hexaaluminate pellet, c: Cu(M1)-Ni(M3_1)/hexaaluminate pellet, d: Cu(M1)-Ni(M3_3)/hexaaluminate pellet, e: Cu(M1)-Ru(M3_1)/hexaaluminate pellet, f: Cu(M3)-Ru(M3_3)/hexaaluminate pellet).

차를 ΔP 로 나타낸다. 이러한 결과를 통해 분해 개시 온도가 낮을수록 저온 분해 활성이 우수하다고 판단하였다.

제조한 촉매들에 대한 ADN 기반 액체 단일 추진제의 분해 반응 결과를 Figure 10과 Table 3에 나타내었다. ADN 기반 액체 단일 추진제의 무촉매 분해 시, 분해 개시 온도는 170.2 °C이다. 하지만, 촉매를 사용하는 경우, 이보다 훨씬 낮은 분해 개시 온도

Table 3. Results of catalytic decomposition of ADN-based liquid monopropellant

Catalysts	T_{dec} (°C)	Delta P (mbar)
Without catalyst	170.2	-
Cu(M1)/hexaaluminate pellet	93.5	114
Cu(M1)-Ni(M3_1)/hexaaluminate pellet	109.2	134
Cu(M1)-Ni(M3_2)/hexaaluminate pellet	111.3	99
Cu(M1)-Ru(M3_1)/hexaaluminate pellet	91.0	116
Cu(M1)-Ru(M3_3)/hexaaluminate pellet	83.3	153

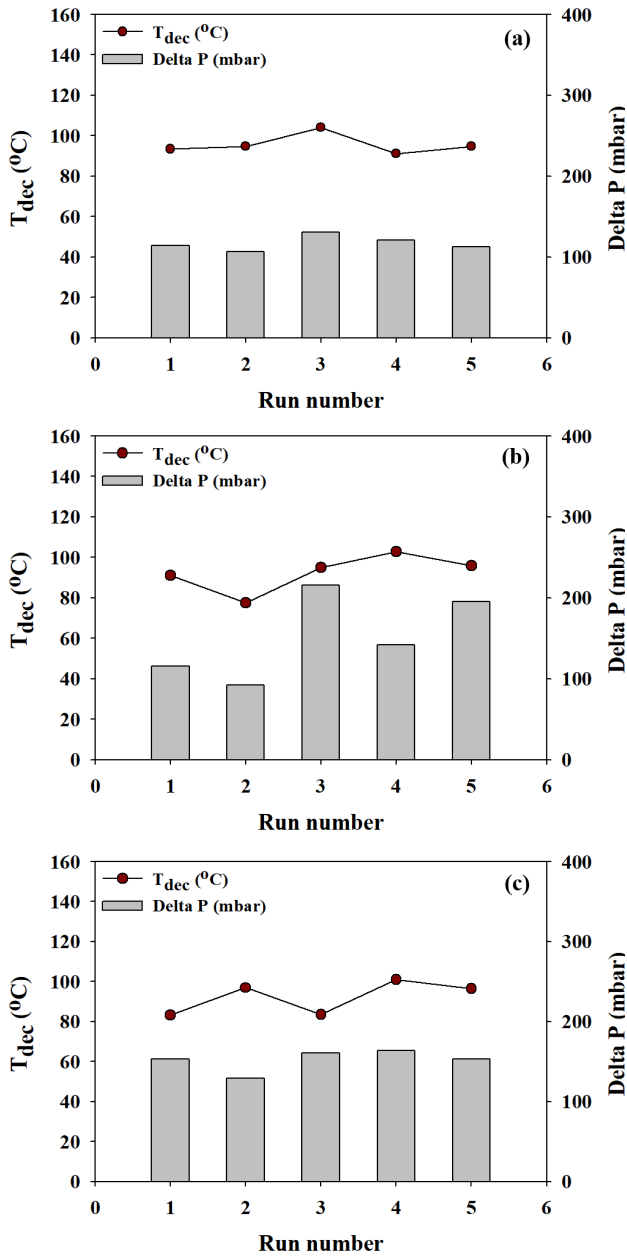


Figure 11. Thermal shock repetition reaction of catalytic decomposition of ADN-based liquid mono propellant over various catalysts (a: Cu(M1)/hexaaluminate pellet, b: Cu(M1)-Ru(M3_1)/hexaaluminate pellet, c: Cu(M3)-Ru(M3_3)/hexaaluminate pellet).

를 얻을 수 있다. 조촉매를 사용하지 않은 Cu(M1)/hexaaluminate pellet 촉매를 사용한 경우, 분해 개시 온도는 93.5 °C로 크게 감소한 것을 확인하였으며, 분해 활성이 좋은 촉매라고 판단되었다. 니켈을 조촉매로 사용한 경우, 니켈을 1 wt%, 3 wt% 첨가하였을 때 첨가 비율이 증가함에 따라 ADN 기반 액체 단일 추진제의 분해 개시 온도가 109.2 °C, 111.3 °C로 증가하였다. 이 결과를 통해 니켈은 ADN 기반 액체 단일 추진제의 분해 활성 증가에 도움을 주지 않는다는 것을 확인할 수 있다. 반면, 루테튬을 조촉매로 사용했을 때, 루테튬 첨가 비율의 증가에 따라 ADN 기반 액체 단일 추진제 분해 개시 온도가 91.0 °C, 83.3 °C로 감소

하는 경향을 보였다. 이는 루테튬 조촉매가 ADN 기반 액체 단일 추진제의 분해 개시 온도를 낮추는데 효과가 있다는 것을 의미한다.

본 분해 반응 실험을 통해 니켈과 루테튬 조촉매 금속의 분해 성능을 확인할 수 있었으며, 니켈은 분해 개시 온도의 감소에 효과가 없으며, 도리어 분해 개시 온도의 상승을 야기하는 것을 확인할 수 있었고, 루테튬은 분해 개시 온도의 감소 효과를 갖는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 루테튬을 담지시킨 촉매의 기공 부피 및 크기가 니켈을 담지시킨 촉매보다 크기 때문에 나타난 결과라고 판단되었다.

3.3. ADN 기반 액체 단일 추진제의 열 충격 반복 분해 결과

앞선 ADN 기반 액체 단일 추진제의 분해 반응 실험에서 분해 활성에 대한 각 조촉매의 성능을 확인하였다. 그 결과, 니켈 사용시에는 촉매의 분해 개시 온도 감소 효과가 없었고, 루테튬을 조촉매로 사용했을 때에는 촉매의 분해 개시 온도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 선행 연구 결과를 토대로 열 충격 반복 분해 실험을 진행하였는데, 이는 Cu(M1)/hexaaluminate pellet 촉매의 고내열성에 루테튬이 미치는 영향을 확인하기 위하여 진행되었다.

열 충격 반복 분해 실험 결과, Cu(M1)/hexaaluminate pellet 촉매의 평균 분해 개시 온도는 95.7 °C로 평균 대비 최대 약 9%의 온도 변화를 보여, 조촉매 없이도 열적 안정성을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 루테튬을 조촉매로 사용한 Cu(M1)-Ru(M3_1)/hexaaluminate pellet과 Cu(M1)-Ru(M3_3)/hexaaluminate pellet 촉매의 평균 분해 개시 온도는 각각 92.4 °C, 92.3 °C, 온도 변화는 16%, 10%를 보여 루테튬의 첨가 비율이 증가함에 따라 열적 안정성 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다(Figure 11). 이러한 결과를 통해 루테튬이 촉매의 열적 안정성을 유지시켜 주는 성능을 가지고 있음을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서 공침법을 사용하여 합성한 후, 바인더를 첨가하여 pellet 형태로 제조한 Cu/hexaaluminate pellet 촉매는 IUPAC 흡착등온선 분류의 type III에 해당하였다. 즉, 미세 기공은 거의 없으며 메조 기공이 발달한 촉매이다. Cu/hexaaluminate pellet 촉매의 기공 부피 및 크기는 각각 부피는 0.010 cm³ g⁻¹ 및 7.1 nm로 나타났다. Cu/hexaaluminate pellet 촉매에 루테튬을 조촉매로 첨가하면 기공의 부피와 기공의 크기는 각각 0.068 cm³ g⁻¹ 및 28.6~124.3 nm로 증가하였다. ADN 기반 액체 단일 추진제의 열분해 반응에서 분해 개시 온도는 170.2 °C이다. Cu/hexaaluminate pellet 촉매를 사용한 경우, 분해 개시 온도는 93.5 °C로 크게 감소한 것을 확인하였다. 루테튬 1% 및 3%를 조촉매로 첨가했을 때, ADN 기반 액체 단일 추진제 분해 개시 온도가 각각 91.0 °C와 83.3 °C로 낮아졌다. 즉, 루테튬 조촉매가 ADN 기반 액체 단일 추진제의 분해 개시 온도를 낮추는데 효과가 있다는 것을 의미한다. 이는 루테튬 금속이 ADN 기반 액체 단일 추진제 분해 반응에 활

성이 뛰어나면서, 동시에 기공 부피와 기공의 크기를 증가시키는데 기여하였기 때문이다. Cu/hexaaluminate pellet 촉매의 내열성에 루테튬이 미치는 영향을 확인하기 위하여 1200 °C에서의 열처리와 ADN 기반 액체 단일 추진제 분해 실험을 반복적으로 수행한 결과, 루테튬의 첨가 비율이 증가함에 따라 열적 안정성 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

감사

이 연구는 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2017M1A3A3A02016209).

References

- Halliwell, B., Clement, M. V., and Long, L. H., "Hydrogen Peroxide in The Human Body," *FEBS Letters*, **486**(1), 10-13, (2000).
- Tanaka, n., Matsuo, T., Furukawa, K., Nishhida, M., Suemori, S., and Yasutake, A., "The "Greening" of Spacecraft Reaction Control Systems," *Mitsubisi Heavy Ind. Tech. Rev.*, **48**(4), 44-50 (2011).
- McLean, C. H., Deininger, W. D., Joniatis, J., Aggarwal, P. K., Spores, R. A., Deans, M., Yim, J. T., Bury, K., Martinez, J., Cardiff, E. H., and Bacha, C. E., "Green Propellant Infusion Mission Program Development and Technology Maturation," *AIAA*, 1-21 (2014).
- Ide, Y., Takahashi, T., Iwai, K., Nozoe, K., Habu, H., and Tokudome, S., "Potential of ADN-based Ionic Liquid Propellant for Spacecraft Propulsion," *Procedia Eng.*, **99**, 332-337 (2015).
- Amrousse, R., Katsumi, T., Itouyama, N., Azuma, N., Kagawa, H., Hatai, K., Ikeda, H., and Hori, K., "New HAN-based Mixtures for Reaction Control System and Low Toxic Spacecraft Propulsion Subsystem: Thermal Decomposition and Possible Thruster Applications," *Combust. Flame*, **162**, 2686-2692 (2015).
- Wingborg, N., "Ammonium Dinitramide-Water: Interaction and Properties," *J. Chem. Eng. Data*, **51**(5), 1582-1586 (2006).
- Kleimark, J., Delanoč, R., Demairé, A., and Brinck, T., "Ionization of Ammonium Dinitramide: Decomposition Pathways and Ionization Products," *Theor. Chem. Acc.*, **132**(12), 1-9 (2013).
- Courthéoux, L., Amarici, D., Rossignol, S., and Kappenstein, C., "Thermal and Catalytic Decomposition of HNF and HAN Liquid Ionic as Propellants," *Appl. Catal., B*, **62**(3-4), pp. 217-225 (2006).
- Vyazovkin, S., and Wight, C. A., "Ammonium Dinitramide: Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition," *J. Phys. Chem. A*, **101**(31), 5653-5658 (1997).
- Gronland, T.-A., Westerberg, B., Bergman, G., Anflo, K., Brandt, J., Lyckfeldt, O., Agrell, J., Ersson, A., Jaras, S., Boutonnet, M., and Wingborg, N., "Reactor for Decomposition of Ammonium Dinitramide-based Liquid Monopropellants and Process for the Decomposition," U.S. Patent No. 7137244B2 (2006).
- Hong, S., Heo, S., Kim, W., Jo, Y. M., Park, Y. K., and Jeon, J. K., "Catalytic Decomposition of an Energetic Ionic Liquid Solution over Hexaaluminate Catalysts," *Catalysts*, **9**(1), 80 (2019).
- Heo, S., Kim, M., Kim, W., Jo, Y. M., Park, Y. K., and Jeon, J. K., "Catalytic Decomposition of an Ionic Liquid Monopropellant over Ir/hexaaluminate Catalysts," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **19**(12), 7906-7915 (2019).
- Heo, S., Kim, M., Lee, J., Park, Y. C., and Jeon, J. K., "Decomposition of Ammonium Dinitramide-Based Liquid Propellant over Cu/hexaaluminate Pellet Catalysts," *Korean J. Chem. Eng.*, **36**(5), 660-668 (2019).
- Jo, H., You, D., Kim, M., Woo, J., Jung, K. Y., Jo, Y. M., and Jeon, J. K., "Decomposition of Eco-Friendly Liquid Propellants over Platinum/Hexaaluminate Pellet Catalysts," *Clean Technol.*, **24**, 371-379 (2018).
- Gardner, T.H., Shekhawat, D., Berry, D.A., Smith, M.W., Salazar, M., and Kugler, E.L., "Effect of Nickel Hexaaluminate Mirror Cation on Structure-Sensitive Reactions during N-tetradecane Partial Oxidation," *Appl. Catal., A*, **323**, 1-8 (2007).
- Jang, B.W.L., Nelson, R.M., Spivey, J.J., Ocal, M., Oukaci, R., and Marcelin, G., "Catalytic Oxidation of Methane over Hexaaluminates and Hexaaluminate-Supported Pd Catalysts," *Catal. Today*, **47**(1-4), 103-113 (1999).
- Wingborg, N., Eldsäter, C., and Skifs, H., "Formulation and Characterization of ADN-Based Liquid Monopropellants," ESA Special Publication, **557** (2004).
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., and Sing, K. S. W., "Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, **87**(9-10), 1051-1069 (2015).
- Kim, S., Lee, D.-W., Lee, J. Y., Eom, H.-J., Lee, H. J., Cho, I.-H., and Lee, K.-Y., "Catalytic Combustion of Methane in Simulated PSA Offgas over Mn-Substituted La-Sr-hexaaluminate (LaxSr1-xMnAl11O19)," *J. Korean Ceram. Soc.*, **335**(1-2), 60-64 (2011).
- Sohn, J. M., and Woo, S. I., "A Study on Physical Properties and Catalytic Combustion of Methane of Sr hexaaluminate Prepared using 1-butanol and Ethylene Glycol," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(3), 209-214 (2007).