

피리디니움 디나이트라이아마이드염의 합성과 특성연구

김우람 · 권윤자 · 조영민[†]

경희대학교 환경응용과학과
(2016년 5월 19일 접수, 2016년 6월 18일 심사, 2016년 6월 23일 채택)

Synthesis and Characterization of Pyridinium Dinitramide Salt

Wooram Kim, Younja Kwon, and Youngmin Jo[†]

Department of Applied Environmental Science, Kyung Hee University, Yogin-si, Gyeonggi-do 17104, Korea
(Received May 19, 2016; Revised June 18, 2016; Accepted June 23, 2016)

초 록

새로운 고체산화제 화합물인 pyridinium dinitramide (Py-DN)는 환경 및 인체에 독성이 적은 비연소계의 에너지물질로서 고체 추진제 뿐만 아니라 단일계 추진제로 활용이 가능한 high performance green propellant (HPGP) 물질이다. 합성 반응은 술포산칼륨(potassium sulfamate, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$)을 출발물질로 시작하였으며, 합성된 Py-DN의 화학적인 구조특성을 적외선분광법과 가시광선-자외선분광법으로 관찰하였다. 또한, 유사한 물성의 친환경 고체산화제인 ammonium dinitramide[ADN, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$]와 guanidine dinitramide[GDN, $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$]의 열특성을 TG/DSC로 분석하여 상대 비교하였다. 본 연구에서 합성한 Py-DN염의 흡열온도는 77.4 °C, 분해온도는 144.7 °C, 발열에너지는 1739 J/g으로 기존의 DN계열 물질보다 열적 반응이 빠르므로 분해온도가 상대적으로 낮아 단일계 추진제의 촉매 분해 시 촉매의 예열온도를 낮출 수 있어 로켓추력기의 연료로 활용할 경우, 낮은 분해온도 적용성에 장점이 있다.

Abstract

A new solid oxidizer, pyridinium dinitramide (Py-DN) is a low toxic energetic material which can be utilized as a HPGP (high performance green propellant). In this work, Py-DN was synthesized using various starting materials including potassium sulfamate, pyridine hydrochloride, strong nitric acid and sulfuric acid. Physical and chemical properties of the Py-DN were characterized using UV-Vis, FT-IR and a thermal analyzer and their properties were compared to those of previously prepared salts including ammonium dinitramide[ADN, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$] and guanidine dinitramide[GDN, $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$] in our lab. Endothermic and exothermic decomposition temperatures of Py-DN were 77.4 °C and 144.7 °C, respectively. The combustion calorific value was 1739 J/g, which is thermally more sensitive than that of conventional dinitramides. It may enable to lower the decomposition temperature, which can reduce preheating temperature required for satellite thruster applications.

Keywords: Pyridinium dinitramide, liquid monopropellant, green oxidizer, thermal property, energy material

1. 서 론

유용한 에너지 물질로 활발하게 연구되고 있는 DN[dinitramide salts, $-(\text{NO}_2)_2$] 화합물은 환경 오염물질과 독성으로 규제가 되는 AP (ammonium perchlorate, NH_4ClO_4)와 하이드라진(hydrazine, N_2H_4)을 대체하기 위한 고에너지 산화제로 사용되고 있다[1]. 화합물의 양이온 공여체로서는 ammonium염을 비롯한 K^+ , Na^+ 등의 1가 알칼리금속염과 guanidine, guanyl urea 등의 유기염들이 가장 일반적으로 알려져 있으며, 이들은 열분해 시 염소가스가 발생하지 않아 육안으로 발사 흔적 추적이 힘들뿐 아니라, 환경과피 물질을 방출하지 않아 친환경

추진제로 기초 및 응용 연구가 진행되고 있다[2]. 실제로 ADN [ammonium dinitramide, $\text{NH}_4^+\text{N}(\text{NO}_2)_2$]과 GuDN[guanlyurea dinitramide, $(\text{NH}_2)_2\text{CNHCONH}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$]은 우주산업의 로켓이나 군사용 유도무기 추진제, 그리고 민수용으로 자동차의 에어백이나 비상안전 챔버 등에 성공적으로 이용되고 있다[3-4].

이러한 고에너지 산화제를 이용한 단일계 추진제에 있어서 분해온도가 비교적 낮은 DN계열 물질 가운데 최근 주목받고 있는 산화제는 ADN이다. 그러나 현재 개발된 단일계 액상추진체는 높은 분해온도로 인해 자세제어용 추력기에 적용하고자 할 경우, 약 200 °C 이상의 예열온도가 필요한 문제점이 있다. 그러므로 에너지 공급원이 희박한 우주 공간에서 적정범위의 분해온도 특성을 갖는 산화제 개발이 필요해왔다[5]. 또한, ammonium 양이온으로 구성된 ADN은 높은 흡습성으로 인하여 보관성과 안정성이 낮기 때문에 암모늄염을 유기염으로 치환시킨 Gu-DN과 GDN [guanidine dinitramide, $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$] 등이 새롭게 제시되고 있다[6-7]. 본 연구에서는 GDN이나 ADN의 추진력과 비슷하며, 안정성과 흡습성의 단점을 극복할 수 있는 새로운 물질

[†] Corresponding Author: Kyung Hee University,
Department of Applied Environmental Science, Yogin-si, Gyeonggi-do 17104,
Korea
Tel: +82-31-201-2485 e-mail: ymjo@khu.ac.kr

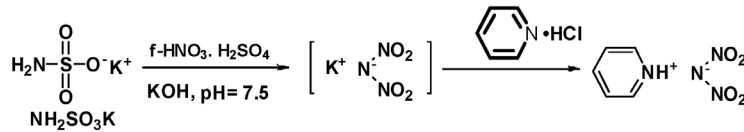


Figure 1. Schematic synthesis process of Py-DN.

인 피리딘염(Py-DN)을 처음으로 합성하여 물리적 특성을 분석하고, 친환경 고체 산화제로서의 사용 가능성을 살펴보았다.

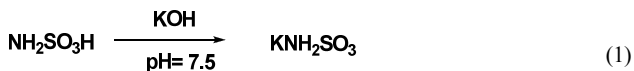
2. 실험

2.1. 실험재료 및 시약

본 연구의 시작물질인 술폰산 칼륨(potassium sulfamate, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$)은 술폰산(ulfamic acid, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$)(TCI, Japan, Tokyo)과 수산화칼륨(potassium hydroxide, KOH)을 중화반응시켜 합성하였다. 반응에 필요한 발연질산(fuming nitric acid, HNO_3), 고농도황산(sulfuric acid, H_2SO_4)과 피리딘염산염(pyridine hydrochloride, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$)은 각각 98% 이상의 고순도 시약급으로서 Sigma-Aldrich 제품을 사용하였다. 합성염을 추출하기 위한 용매인 이소프로필알콜(isopropyl alcohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), 아세톤(acetone, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 에틸아세테이트(ethyl acetate, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)는 DAEJUNG CHEMICALS & METALS (Korea) 제품을 사용하였다.

2.2. 합성반응

술폰산칼륨을 합성하기 위하여 pH 검출기와 mechanical 교반기가 설치되어 있는 3 neck-round flask에 술폰산과 증류수를 가한 후, 상온에서 교반하였다. 별도의 용기에서 준비한 KOH 수용액(0.4 mol)을 dropping funnel로 술폰산용액에 서서히 떨어뜨리면서 pH 7.5가 되면 30 min 간 더 교반하여 반응물이 완전히 중화될 수 있도록 하였다. 이후, 작은 입자상 결정을 추출하기 위하여 아세톤 150 mL를 반응물에 서서히 가하였으며, 결정이 엉키지 않도록 강하게 교반시켰다. 반응물은 30 min 동안 더 교반한 후, 생성된 고체를 여과하고, 다시 아세톤 100 mL를 여러 번 나눠 씻어주고, 상온에서 3 h 동안 건조시켰다. 이후, 70 °C 오븐에서 2 h 동안 건조하여 술폰산칼륨을 얻었다.



온도계가 삽입되어 있는 3 neck-flask에 순도 98%의 발연질산과 고농도 황산(98%)을 넣고, 강하게 교반하며, 온도를 -45 °C 까지 냉각시켰다. 합성한 술폰산칼륨을 소량씩 혼합 반응액에 서서히 첨가하였다. 반응이 진행되면서, 반응 중간 부생성물로 황산수소칼륨(potassium hydrogensulfate, KHSO_4)이 석출될 수 있기 때문에 강하게 교반하였다. 60 min 이상 -45 °C 의 저온을 유지하며, 60 min 동안 반응을 지속시키고, 매 10 min마다 시료를 소량 채취하여 UV흡광도가 284 nm에서 최대가 되는 반응시간을 설정하였다.

반응물의 온도가 최대 10 °C 를 넘지 않도록 냉각장치와 반응용기의 온도를 -10 °C 이하로 유지하였다. 동시에 반응물이 과냉각되어 얼어서 굳어지지 않도록 반응물을 강하게 교반하였다[8]. 반응액이 농축되면, 아세톤을 약 30-50 mL를 가하여 녹지 않는 고체화합물을 제거하고, 1차 crude 생성물을 얻었다. 이 생성물에 증류수 10 mL를 가하고, 피리딘염산염을 증류수에 녹여서 준비한 수용액을 첨가하여 약 30

min간 교반하였다. 다시 감압농축기를 이용하여 최대한 농축시킴으로써 고체화합물을 얻었다. 고체상태의 생성물에 아세톤 10-20 mL를 다시 가하여 KCl 등과 같은 부생성물을 고체로 석출시킨 후, 여과하여 농축 피리디늄염(Py-DN)을 최종적으로 얻었다[9]. Figure 1은 전체 반응 경로를 요약한 과정이다.

2.3. 결정화 공정

Crude Py-DN염에 아세톤 약 10-20 mL를 가하여 교반한 후, 녹지 않는 고체 화합물은 제거하였다. 여과액은 다시 농축하고, 증류수를 더하여 완전히 녹인 후 여과장치를 이용하여 단순 여과한 후, dropping funnel을 이용하여 이소프로필알콜과 에틸아세테이트를 혼합한 용매를 가하여 목적 생성물을 고체로 석출시켰다. 그리고 나서 진공 여과장치를 이용하여 결정상의 고체를 여과해내고, 에틸아세테이트로 세척한 후, 45 °C 의 오븐에서 24 h 이상 충분히 건조하여 고순도 Py-DN을 최종적으로 합성하였다. 물 분자는 목적 생성물인 Py-DN 뿐만 아니라 반응용액 내에 존재하는 불순물과 함께 결정화될 수 있기 때문에, dinitramide 염에 대한 용해도가 높으며, 작은 크기의 결정으로 추출해 낼 수 있는 아세톤 용매를 사용하여 선택적으로 분리해내었다. 또한, 화학적으로 반응하지 않고, 목적생성물에 대한 용해도가 낮은 극성용매를 선택하여 수용액에 용해되어 있는 Py-DN염을 염석(salting out)하였다.

2.4. 시험분석

합성한 Py-DN의 물성과 화학작용기 및 분자구조를 확인하기 위하여 적외선분광법(FT-IR, Spectrum One System, Perkin-Elmer, USA)을 적용하여 Py-DN의 핵심 구조인 $\text{N}(\text{NO}_2)_2$ 의 고유한 파장을 추적해보았다. 또한 얻어진 결정들의 성분함량을 비교하기 위하여 가시광선-자외선분광법(UV-Vis, CARY 300 Bio, Varian, USA)을 이용한 흡광도를 측정하여 비교하였다. Py-DN 결정들의 입자형태와 크기는 전계방출형 주사 전자현미경(FE-SEM, GENESIS 2000, Carl Zeiss, Germany)으로 관찰하였으며, 물질의 열특성은 TG/DSC (TGA Q5000 IR / SDT Q600, TA, USA)분석을 통해 온도에 따른 물질의 열변화량을 살펴보았다. 또한, 입자의 충격 에너지량을 측정하기 위하여 충격민감도(BAM fall hammer, R&P, Germany)를 분석하였으며, 마지막으로 X-선 회절분석기(XRD, D8 Advance, Bruker, UK)를 통해 Py-DN의 결정 구조를 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Py-DN 합성

Py-DN은 디나이트라아마이드($[\text{NO}_2]_2$)에 양이온 염으로서의 피리딘 작용기가 치환되어 4차 Pyridinium을 양이온으로 가지는 구조를 띠는 새로운 DN염 고에너지 화합물이다. 본 연구의 출발물질로는 술폰산에 알칼리 수용액인 KOH를 이용하여 중화하였지만, 여타 알칼리나 알칼리토금속류인 Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^+ 등도 가능할 것으로 사료된다. 액상의 pyridine은 이온교환반응을 유도하기 어려운 바, pyridine

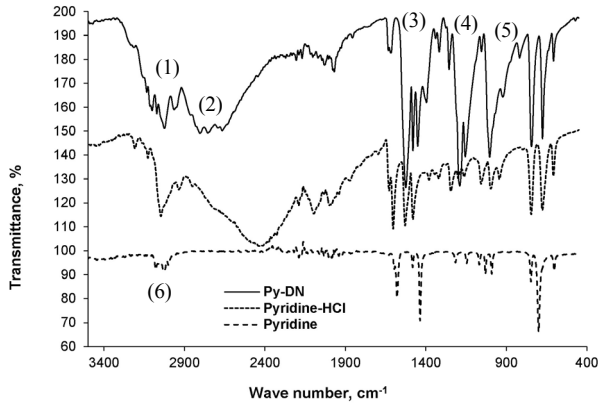
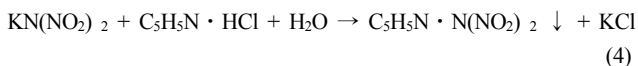
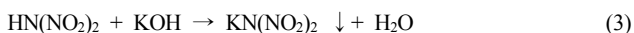
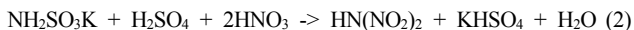


Figure 2. IR spectra of synthesized Py-DN.

hydrochloride염을 전구체로 사용하였고, nitro기를 도입하는 반응에서는 황산과 발연-질산을 이용하는 경제적인 합성법을 사용하였고, 중간생성물을 고체화하여 분리하지 않은 채, 직접 목적생성물인 Py-DN으로 전환함으로써 유사한 에너지 물질인 ADN의 실험실 합성수율보다 약 8-10% 정도 높은 효율을 얻었다[10]. 즉, 1차 합성수율은 약 60 w/w% 이었으며, 결정화 및 정제과정을 거친 시료의 최종 합성수율은 45%까지 확보하였다. 아울러 중간 추출단계 및 결정화과정을 생략하고 물과 유기용매의 선택적인 결정화방법을 적용함으로써 순도가 95.8%인 백색의 고체상 Py-DN염을 최종적으로 합성하였다. 이때 추출한 염의 순도는 UV-Vis 흡광도를 이용하여 정량적으로 확인하였다.

합성 단계별 반응과정을 식 (2)-(4)에 요약해보았다. 즉, 고순도 질산을 이용한 술폰산칼륨의 질화반응(nitration)으로부터 수용액상의 dinitramide (HDN)를 형성시켰다(반응식 (2)). 반응식 (3)은 수용액상의 KOH를 첨가하여 양이온 교환과정을 유도하는 중화반응이다. 여과하여 석출시킴으로써 일정한 수준 이상의 순도를 확보한 KDN을 수용액 상으로 준비하여 pyridine hydrochloride염을 용해시킴 Py-DN을 최종적으로 합성할 수 있었다(반응식 (4)). 합성된 Py-DN은 Figure 1에서 제시하는 화학적 구조로 구성되어 있을 것을 확인하였다.



3.2. 합성한 Py-DN의 이화학적 특성 분석

3.2.1. 분자구조분석

합성한 Py-DN 결정들을 ATR-diamond window를 이용하여 400-4000 cm^{-1} 범위에서 적외선 분광법(IR analysis)으로 분석하였다. 이를 통해, 본 연구로부터 합성한 Py-DN 입자의 화학적 작용기를 확인하고, 화합물의 구조분석을 위한 스펙트럼을 얻었다. Figure 2에서 볼 수 있듯이 방향족 C-H 그룹들이 3101과 3024 cm^{-1} 를 비롯한 3000 cm^{-1} 이상의 파장영역 (1)에서 나타남으로써 pyridine의 특징을 알려주고 있다. 또 다른 pyridine의 특징적인 peak가 1585, 1438, 755, 701, 607 cm^{-1} 등에서 발현하여 C-C, C=C, C=N 등의 그룹이 존재함을 입증하고 있다. 한편, 전구물질로 사용한 고형상의 pyridine-HCl염과 pyridine library에서 명확히 발견되지 않는 peak들인 NO_2 에 의한 작용기들이

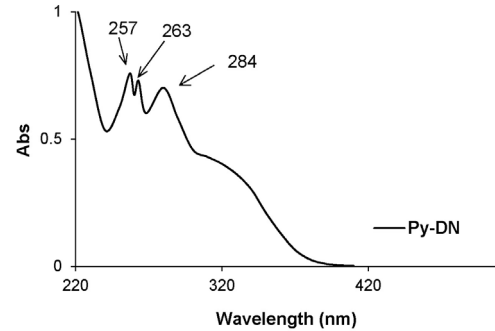


Figure 3. UV-Vis absorbance of synthesized Py-DN.

영역 (3), (4), (5)에서 새롭게 출현하는 하는 것으로 보인다. 이러한 분명한 형태의 peak들은 N-NO, N- NO_2 , NO 등의 결합구조를 의미한다. Pyridine-HCl의 스펙트럼 상에서의 IR 분광표에 따르면 영역 (6)에서 C-Cl의 결합구조도 동시에 내포하고 있는 것으로 알려져 있다[11].

파장영역 (2)에 등장하는 미세한 peak들은 순수 pyridine에서는 관찰할 수 없었던 수소와 산소의 결합구조를 암시함으로써 합성한 Py-DN 분말이 실내에서 수분을 흡수한 결과로 여겨진다[12]. 즉, Py-DN 산화제 역시 흡습성이 높은 바, 보관이나 취급상의 주의가 필요할 것으로 판단된다. 따라서 합성공정 개발 이후, 정제 및 표면안정화 등의 후속적인 재처리 공정이 계속 연구되어야 한다.

합성한 Py-DN 분말을 석영재질의 플라스크에서 녹여내어 1.6×10^{-5} mol의 농도로 희석한 현탁액을 제조하여 자외선-가시광선 분광광도계에서 고유한 디나이트라아마이드 염의 흡광도를 확인하였다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 Py-DN의 핵심적인 화학구조를 구성하는 디나이트라아마이드 작용기[$\text{N}(\text{NO}_2)_2$]의 흡광도는 284 nm ($n \rightarrow \pi^*$)의 파장에서 관찰되는 것으로 보고되는 바, 본 연구에서 합성한 Py-DN 염에 디나이트라아마이드 구조가 존재함을 확인할 수 있었고, pyridine의 구조에서 나타나는 257과 263 nm의 독창적인 흡광 peak도 확인할 수 있었다[13].

3.2.2. 합성 Py-DN의 결정구조 분석

Figure 4는 X-선 회절분석기를 통하여 합성한 고체상 Py-DN의 결정 패턴을 보여주고 있다. 회절각(2 theta) 또한 8.47, 12.00, 13.47, 17.10, 19.63, 21.85, 28.08°의 값이 특징적으로 나타났다. 이들의 화학구조적 형태는 디나이트라아마이드의 결정과 피리딘의 화학적 결합이 안정적인 상태를 의미하며, 피크의 선명도로 미루어보아 합성한 Py-DN은 대부분 결정상 화합물로 구성된 것으로 사료된다. 주 peak가 32°와 28°에서 나타나는 유사한 DN 산화제인 ADN 및 GDN과 비교해보면 화학구조의 차이점이 분명한 물질인 것으로 판단된다. 체계적인 정제과정이 적용되지 않은 초기 합성시료로서 미량의 불순물이나 합성반응이 일부 불완전하게 이루어져 미세한 noise가 존재하고 있다.

Figure 5의 전자현미경을 이용한 형태적 관찰은 합성된 Py-DN 물질의 외관이 종횡비(aspect ratio)가 비교적 일정한 형태의 직사각형 또는 침상모습에 가까웠다. 입자들은 평균적으로 10 μm 이하의 두께를 지니고, 20-100 μm 의 크기분포를 보여주고 있었다.

3.2.3. 열분해특성 분석

시차주사열량계(DSC)를 이용한 열분해 분석은 시료에 가해지는 열 에너지에 의해 시료의 열흐름을 분석하는 것으로서, 화합물질의 용융점 및 분해온도, 그리고 흡열량과 발열량을 측정할 수 있다[14]. 따라

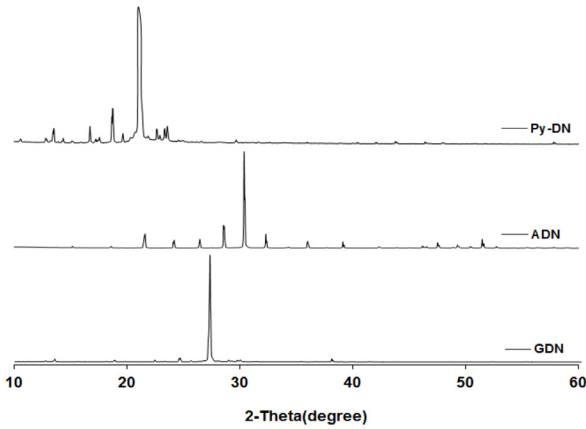


Figure 4. XRD peaks of test dinitramides.

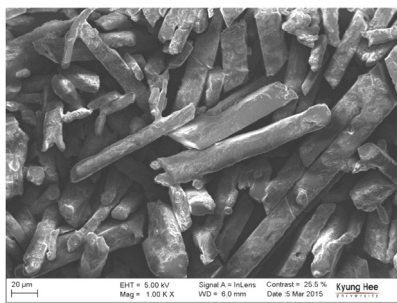


Figure 5. SEM images of synthesized Py-DN.

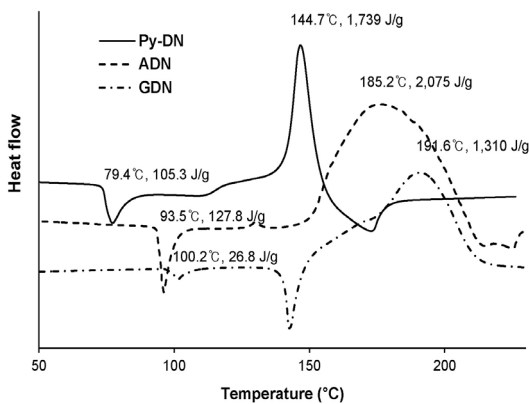


Figure 6. DSC curves of Py-DN, ADN and GDN.

서 외부 열에너지의 공급에 의해 용융 및 분해되는 단계에서 발생하는 물질의 상변이는 증발이나 결정화, 가스상 산물을 생성하는 과정에서 화학반응이 수반되기 때문에 시험대상 물질의 열분해 메커니즘을 추정할 수 있다[15]. 본 연구에서는 합성한 Py-DN과 HPGP (High performance green propellant) 비고물질로 ADN과 GDN을 선정하여 상온에서 300 °C까지 내부 온도를 상승시켜가며 발생하는 열적 변화량을 살펴보았다. 이때 분석기의 시료 홀더는 공기에 의한 산화반응을 방지하기 위하여 불활성 가스인 질소분위기를 조성하였으며, 승온온도는 10 °C/min로 일정하게 유지하였다. DSC 분석을 통하여 각 물질의 용융점에 해당하는 흡열반응 최저점과 분해반응에 해당하는 발열 최고 온도, 그리고 흡열량과 발열량을 분석하였으며, 결과는 Table 1과 Figure 6에 요약하였다. Py-DN은 77.4 °C에서 흡열반응이 시작되

Table 1. Thermal Properties of Py-DN, ADN and GDN

	Melting		Decomposition	
	T _m (°C)	Enthalpy (J/g)	T _d (°C)	Enthalpy (J/g)
Py-DN	77.4	105	144.7	1,739
ADN	93.5	127	185.2	2,075
GDN	100.2	26	191.6	1,310

Table 2. Bam Fall Hammer Test Result of Propellants

	Py-DN	ADN	GDN	RDX
Friction Sensitivity (J)	4	4	4	7.4

면서 용해를 비롯한 상변화가 발생하는 것으로 판단된다. 아울러 약 130 °C의 온도에 이르러 분해가 시작되고, 172 °C에서 종료되는 것으로 보인다. 또한, 시료가 한 단계 분해과정으로 균일하게 완전히 연소됨을 보여주고 있다. 물질의 열분해 시 발열에너지는 1739 J/g이었으며, 이러한 발열과정은 144.7 °C에서 최대 발열점을 보인 후, 종료되는 에너지물질임을 확인할 수 있다. Figure 6에 함께 도시한 각 물질들의 DSC 변화량을 보면 ADN과 GDN의 용융 및 분해온도는 Py-DN보다 높은범위에서 형성되고 있으며, 흡/발열 에너지량은 ADN보다는 낮지만 GDN에 비해서는 훨씬 높은 것으로 관찰되었다. 결국 두개의 질산이온으로 구성된 디나이트라아마이드 화합물인 Py-DN, ADN, GDN은 고에너지 물질로서 연소 시 분해반응으로 많은 양의 열에너지가 발생하지만, 에너지물질로 활용하기 위해서는 가능한 많은 양의 에너지를 발생할 수 있는 Py-DN이나 ADN이 더욱 유리하다고 판단된다. 또한, 액상추진제의 주요 산화제물질로 적용 시, 저온분해가 가능한 물질이 추력기 촉매층 예열온도를 낮출 수 있으므로 여타 디나이트라아마이드 계열 산화제보다 Py-DN이 상대적으로 효과적인 물질로 사료된다. 그러나 물질의 보관이나 취급의 안정성을 고려하면 지나치게 낮은 분해온도를 갖는 것은 바람직하지 않을 수도 있다. 따라서 사용하고자 하는 공정이나 용도에 따라 적절한 에너지 물질에 대한 선택의 폭이 넓어진 것으로 볼 수 있다.

3.2.4. 충격 민감도 분석

합성한 Py-DN이 고에너지 산화제로 사용될 수 있는 바, 사용하는 공정이나 보관 및 운송 등의 취급 시 가해지는 충격에 의해 발생할 수 있는 화재 또는 폭발 등의 위험성을 평가하고자 낙하추를 이용하여 민감도를 측정해 보았다[16]. 즉, STNAG 4489 시험방법에 준하여 BAM fall hammer 장치를 이용하였으며, 0.5 mm 이하의 체로 체질한 시료를 약 40 mm³ 채취하여 강철실린더와 가이드링 사이의 홈통에 넣은 다음 낙하추에 따라 낙하 높이(10~60 cm)를 정하여 시료에 충격에너지를 가함으로써 합성한 Py-DN 물질의 에너지량을 측정하였다. 충격에너지량 계산은 반응 발생확률이 50%인 높이 에너지를 go-nogo method로 측정한 값으로서 본 연구의 Py-DN은 4 J로 나타났[17]. 이는 Table 2에서와 같이 기준에 보고된 ADN이나 HNF의 충격민감도와 동일한 값인 바, 에너지 발생량 측면에서 유사한 성능을 보일 것으로 추정되지만, 상대적으로 균용 화약에 일반적으로 사용되는 사방정(orthorhombic) 결정의 RDX[Research department explosive, C₃H₆N₆O₆]보다는 민감한 것으로 판단된다.

4. 결 론

새로운 친환경 고체산화제인 Py-DN (pyridinium dinitramide)을 숯
 판산으로부터 합성하였으며, 중간체인 dinitramide 염에 양이온의 pyr-
 idinium을 도입하여 이전의 NH_4^+ 나 유기염-DN 등과 차별화를 두었다.
 여러 단계의 합성과정에서 중간생성물을 석출시키지 않은 채, 단순한
 직접 합성방법을 도입하고, 선택적인 재결정화 방법을 적용함으로써
 고순도(99%) Py-DN을 비교적 높은 수율(전체수율 45%)로 합성할 수
 있었다. 합성된 염은 분자구조분석(FT-IR), 성분함량 분석(UV-Vis),
 화합물 결정구조 분석(XRD & SEM)을 통하여 화학적 조성과 구조를
 규명하였으며, 충격민감도 실험을 통해 에너지물질로서의 성능과 민
 감성을 평가하였다. 특히 열분해 특성은 기존의 디나이트라아마이드 염
 과의 비교를 통해 산화제로서의 우수성과 액상추진제로 활용할 수 있
 음을 입증하였다. Py-DN의 흡열온도는 77.4 °C, 분해온도는 144.7 °C,
 발열에너지는 1739 J/g로서 기존의 DN계열 물질보다 민감하지만 분
 해온도가 상대적으로 낮고, 발생에너지량이 높으므로, 추력기의 촉매
 분해적용 시 예열온도를 낮출 수 있으므로 단일계 액상추진제의 주요
 산화제 물질로서의 큰 장점을 갖춘 것으로 사료된다.

감 사

이 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단
 의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2016M1A3A3A02017723).

References

1. A. S. Gohardani, J. Stanojev, A. Demairée, K. Anflo, M. Persson, N. Wingborg, and C. Nilsson, Green space propulsion: Opportunities and prospects, *Prog. Aerosp. Sci.*, **71**, 128-149 (2014).
2. K. M. abhay, Recent advances in development of eco-friendly solid composite propellants for rocket propulsion, *Res. J. Chem. Environ.*, **14**(3), 94-103 (2010).
3. R. Martin, Green propellants, PhD Dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden (2010).
4. W. R. Kim, Y. J. Kwon, Y. M. Jo, and S. T. Jung, Synthesis of organic salt oxidizer, guanidine dinitramide, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **31**(3), 345-351 (2014).
5. D. Amariei, L. Courtheoux, S. Rossignol, and Y. Batonneau, Influence of the fuel on the thermal and catalytic decompositions of ionic liquid monopropellants, 41th AIAA Joint Propulsion Conference, July 10-13, Tucson USA (2005).
6. X. K. Yang, K. Z. Xu, F. Q. Zhao, X. Yang, H. Wang, and J. R. Song, Thermal behavior, specific heat capacity and adiabatic time-to-explosion of GDN, *Chem. Res. Chinese Universites*, **25**(1), 76-80 (2009).
7. O. A. Luk'yanov, V. P. Gorelik, and V. A. Tartakovskiy, Dinitramide and its salts, *Russ. Chem. Bull.*, **44**, 108-112 (1995).
8. A. Langlet, H. Östmark, and N. Wingborg, Method of preparing dinitramidic acid and salts thereof, US Patent 5,976,483 (1999).
9. C. Vorde and H. Skifs, Method of producing salts of dinitramidic acid, US Patent 7,981,393 B2 (2011).
10. W. R. Kim, Y. J. Kwon, and Y. M. Jo, Enhancement of yield and purity of ADN by separation technic, *Proceedings of Applied Chemistry for Engineering*. April 30-May 2, Jeju, Korea (2014).
11. J. Oliveria, M. Nagamachi, M. Dimiz, E. Mattos, and R. Dutra, Assessment the synthesis routes conditions for obtaining ammonium dinitramide by the FT-IR, *J. Aerosp. Technol. Manag.*, **3**(3), 269-278 (2011).
12. M. Katcka and T. Urbanski, Infrared absorption spectra of quaternary salts of pyridine, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, **12**(9), 615-621 (1964).
13. T. S. Jo, Synthesis and characterizations of pyridinium salts including poly(pyridinium salt)s and their applications, PhD Dissertation, University of Nevada, Las Vegas, USA (2012).
14. S. Lobbeche, T. Keicher, H. Krause, and A. Pfeil, The new energetic material ammonium dinitramide and its thermal decomposition, *Solid State Ionics*, **101**, 945-951 (1997).
15. R. Yana, P. Thakre, and V. Yang, Thermal decomposition and combustion of ammonium dinitramide, *Combust. Explos. Shock Waves*, **41**(6), 657-679 (2005).
16. C. K. Kim, J. C. Yoo, and B. S. Min, Impact sensitivity of HTPB & HTPB propellants using friability test, *J. Korean Soc. Propul. Eng.*, **15**(1), 29-34 (2011).
17. J. N. Kim, M. J. Kim, and B. S. Min, Synthesis and crystallization of hydrazinium nitroformate (HNF) as eco-friendly oxidizer, *J. Korean Soc. Propul. Eng.*, **19**(4), 69-76 (2015).