

# 이온성 액체 단일 추진제 추력기용 촉매의 고온특성 연구

강신재\* · 이정섭\* · 권세진\*†

## Thermal Characteristic Study of Catalysts for Ionic liquid Monopropellant Thruster in High Temperature

Shinjae Kang\* · Jeongsub Lee\* · Sejin Kwon\*†

### ABSTRACT

In the trend of world wide environment preservation, researchers tried to find new environment friendly propellant instead of highly toxic propellant, Hydrazine. Among the candidates, ionic liquid propellants have lower toxicity, higher density, and higher specific impulse than Hydrazine. These ionic liquid propellants have high combustion chamber temperature, so catalyst supports such as gamma alumina cannot withstand in that temperature. Therefore, a catalyst that showed stable characteristic in high temperature is needed. Barium dopped alumina can be changed to Hexaaluminate in high temperature, and its characteristic in high temperature is superior than gamma alumina. Barium dopped Alumina is wet impregnated with Platinum and heated up to 1300°C and 1400°C for 2 hours. Those catalysts were examined by XRD, SEM, EDS, BET, and Drop test.

### 초 록

세계적인 환경보호 추세에 발맞추어 단일 추진제 역시 강한 독성을 가지는 Hydrazine 대신 새로운 친환경 추진제를 찾으려는 노력이 계속되고 있다. 그 중 이온성 액체 추진제는 Hydrazine과 비교하여 낮은 독성, 높은 밀도, 그리고 높은 비추력을 가지고 있다. 이들 이온성 액체 추진제는 연소실 온도가 높아 감마 알루미나 등등의 촉매 지지체는 버틸 수가 없다. 따라서 고온에 안정적인 성능을 보이는 촉매가 필요하다. 바륨이 담지된 알루미나는 고온에서 Hexaaluminate로 변환될 수 있으며 그 열적 특성 또한 감마 알루미나보다 우수하다. 바륨이 담지된 알루미나에 백금을 올린 촉매의 특성을 알아보기 위해 1300°C, 1400°C 2시간 가열한 후 XRD, SEM, EDS, BET와 Drop test를 진행하였다.

Key Words: Green Propellant(친환경 추진제), Ionic Liquid Propellant(이온성 액체 추진제), High temperature Catalyst(고온 촉매), Ba dopped Alumina(바륨 담지된 알루미나)

### 1. 서 론

\* 한국과학기술원 항공우주공학전공

† 교신저자, E-mail: trumpet@kaist.ac.kr

기존에 널리 사용된 단일추진제인 Hydrazine

은 강력한 발암물질이며 대기 중의 이산화탄소와 반응하는 성질을 가지고 있다. 따라서 그 취급에 많은 주의가 필요하며 그에 따라 작업자를 위한 여러 보호 장비와 보호 설비가 필요하다. 또한 환경에 대한 관심이 증가함에 따라 이들 물질에 대한 규제는 강화되고 있는 실정이다.[1]

따라서 친환경 추진제를 찾기 위한 연구가 활발히 진행되었고 그 중 과산화수소, 이산화질소와 Hydroxylamine Nitrate, Ammonium Dinitramide 등의 이온성 액체 추진제가 새로운 친환경 추진제로써 대두되고 있다. Hydrazine을 대체하려면 낮은 독성과 더불어 높은 밀도, 저장성, 그리고 비추력 또한 높아야 한다. 친환경추진제 후보들 중 이온성 액체 추진제는 TEAN 또는 메탄올 등등과 혼합하면 Hydrazine과 동등 혹은 그 이상의 비추력을 확보할 수 있다. 이들 이온성 액체 추진제는 연소실 온도가 높아 이를 사용하려면 고온 특성이 양호한 촉매가 필요하다. 이온성 액체 추진제의 연소실 온도는 그 배합에 따라 달라지는데 HAN 60 wt.%, 물 20 wt.% 메탄올 20 wt.%일 경우 1768 K, ADN 계열 추진제인 경우 1730 K 이다[2].

과산화수소 분해 촉매의 지지체로 사용한 감마 알루미나는 이러한 고온에서 알파 알루미나로 변하여 비표면적이 급감한다[3]. 따라서 촉매 지지체의 열적 안정성을 높일 필요가 있다. 바륨이 담지된 알루미나는 고온에서 Hexaaluminate로 변하며 감마 알루미나보다 더 큰 비표면적을 가진다. 또한 함침법으로 바륨을 감마 알루미나에 담지 하면 Binder가 없이 감마 알루미나 펠렛을 이용할 수 있는 장점이 있다. 이렇게 제조된 촉매 지지체의 특성을 파악하기 위해 XRD, SEM, EDS, BET와 Drop test를 진행하였다.

## 2. 촉매 담지

### 2.1 Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ 담지

Barium이 담지된 촉매와 비교하기 위해 감마 알루미나 위에 백금을 올린 촉매를 준비한다. 우선 30 - 40 mesh 크기로 준비된 감마 알루미나

를 10 g 준비하고 약 15 wt.%의 백금을 담지하기 위해  $H_2PtCl_6$  4.66 g을 증류수에 섞어 90 °C에서 12 시간 건조한다. 그리고 500 °C에서 3 시간 하소를 진행하고, 다시 500 °C에서 3 시간 4% 수소가스를 이용하여 환원시킨다.

### 2.2 Pt/Ba/ $Al_2O_3$ 담지

Barium이 담지된 알루미나 지지체와 감마 알루미나 지지체를 비교하기 위해 30 - 40 mesh 크기로 준비된 감마 알루미나를 10 g 준비한다. 그리고 Barium을 담지하기 위해  $Ba(NO_3)_2$  2.22 g를 증류수와 잘 교반시킨다. Barium이 담긴 증류수와 감마 알루미나를 잘 섞은 다음 105 °C에서 9시간 건조 시킨다. 그리고 1000 °C에서 2 시간 동안 가열 한다. Hexaaluminate가 형성되었는지 확인하기 위해 EDS와 XRD를 이용하여 분석한 결과 촉매 지지체에 Barium이 존재함을 확인하였고,  $BaAl_2O_4$ , 즉 Hexaaluminate상이 확인되었다[4].

백금을 담지하기 위해 Barium이 담지된 alumina 10 g와  $H_2PtCl_6$  4.66 g를 준비한다. 90 °C에서 12시간 건조한 후 500 °C에서 3시간 동안 하소한다. 그리고 500 °C에서 3 시간동안 4% 수소가스를 이용하여 환원시킨다.

### 2.3 열처리된 Pt/Ba/ $Al_2O_3$ 담지

1000 °C로 가열된 Ba/ $Al_2O_3$ 를 1300 °C로 가열한 것을 XRD로 관측한 결과 Hexaaluminate  $BaAl_2O_4$ 상 뿐만 아니라  $Ba_{0.83}Al_{11}O_{17.33}$ 상도 관측되었다[5]. Barium을 담지한 알루미나 지지체에 열처리가 어떠한 영향을 끼치는지 알아보기 위해 Hexaaluminate상을 얻기 위해 Barium이 담지된 알루미나를 1200 °C에서 2 시간 동안 열처리하였고, 백금을 담지하기 위해 증류수에 섞은  $H_2PtCl_6$ 를 90 °C에서 12 시간 건조, 500 °C에서 3 시간 하소, 500 °C에서 3 시간 4% 수소가스로 환원하였다.

고온에 노출된 촉매의 특성을 알아보기 위해 준비된 촉매를 3 시간 동안 1300 °C, 1400, °C로 온도를 올리고 2 시간동안 유지하였다.

### 3. Barium이 담지된 촉매의 특성

#### 3.1 XRD, EDS 결과

백금이 원하는 만큼 담지 되었는지 확인하기 위해 EDS로 촉매에 있는 원소를 비교하였고, XRD로 결정상을 알아보았다. Fig. 1의 EDS 결과에 따르면 백금이 16 wt.% 담지 되었음을 확인할 수 있다. Fig. 2의 XRD 결과 백금이 촉매 지지체와 분자결합을 일으키지 않았고, 고온 환경에서 Hexaaluminate상인  $Ba_{0.83}Al_{11}O_{17.33}$ 이 생성된 것을 볼 수 있다[5].

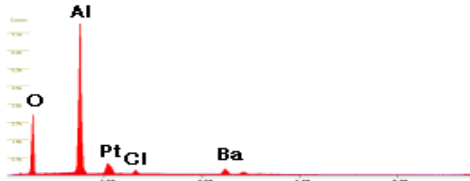


Fig. 1 EDS Result of heat treated Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

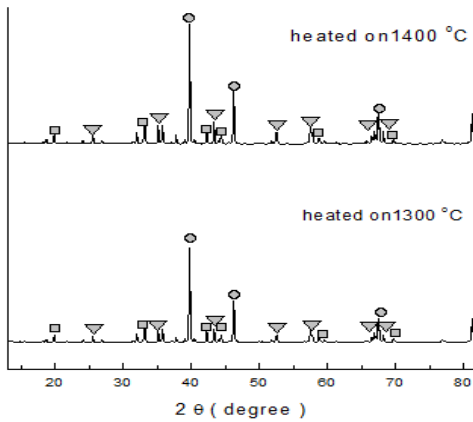


Fig. 2 Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> XRD Graph, :(▼)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (■)Ba<sub>0.83</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>17.33</sub>, (●)Pt

#### 3.2 BET 결과

촉매의 BET 표면적 검사를 한 결과, Barium이 담지된 알루미나를 지지체로 한 촉매가 감마 알루미나를 지지체로 한 촉매보다 더 큰 BET 표면적을 가진다. 아래 그림은 각 촉매의 BET 표면적 그래프이다.

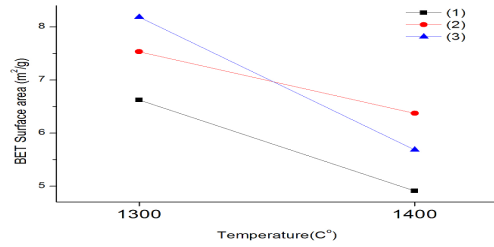


Fig. 3 Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1), Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2), Heat treated Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) BET Graph

#### 3.3 Drop Test

고온 환경에 노출된 촉매의 반응성을 알아보기 위해 과산화수소를 이용하여 Drop test를 실행하였다. 과산화수소는 분해 반응 시 다량의 열과 물, 산소를 발생시킨다. 생성된 산소를 Mass Flow Meter에 통과시킴으로써 촉매의 반응성을 비교 할 수 있다. 산소와 동시에 생성된 수증기는 Mass Flow Meter에 악영향을 끼치므로 물이 담긴 플라스크에 통과시킨 다음 실리카겔로 수증기를 흡수한다. 과산화수소 80 wt.%를 10 ml에 촉매를 0.01 g를 투입한다. 아래 그림은 촉매의 반응성 비교이다.

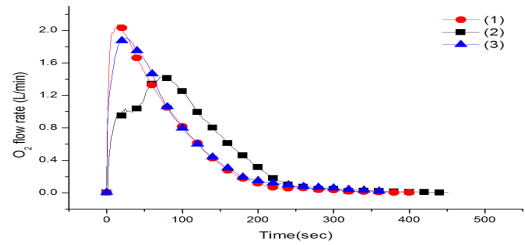


Fig. 4 Drop Test Result of Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1), Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2), Heat Treated Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3)

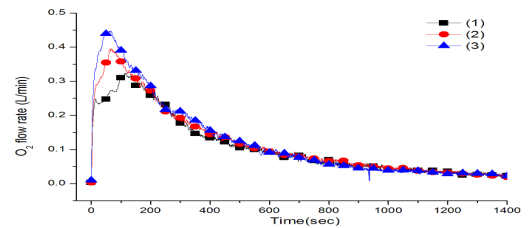


Fig. 5 Drop Test Result of Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1), Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2), Heat Treated Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) after heated at 1300 °C

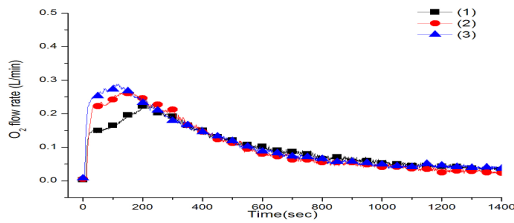


Fig. 6 Drop Test Result of Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1), Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2), Heat Treated Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3) after heated at 1400 °C

Figure 4, 5, 6에 의하면 Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 열처리된 Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Pt/γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 더 높은 반응성을 보임을 알 수 있다. 또한 Barium이 담지된 알루미나를 지지체로 한 촉매들 중에서도 1200°C로 열처리한 Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 가장 좋은 반응성을 보인다. 이는 단일 추진제 추력기에 응용할 경우 같은 온도로 예열할 시 더 적은 촉매로도 같은 분해성능을 낼 수 있다는 것을 의미한다.

#### 3.4 SEM 결과

Drop Test 결과 각 촉매는 가열하지 않은 촉매보다 1300 °C로 가열한 촉매의 반응성이 떨어졌고, 1400 °C로 가열한 촉매는 반응성이 보다 떨어졌다. 그 이유를 알기 위해 촉매 표면을 SEM으로 촬영하였다.

아래 1300 °C로 가열한 촉매를 보면 결정구조를 볼 수 있다. 이는 백금이 고온 환경에 노출됨으로써 인해 소결 현상이 일어난 것으로 보인다. 즉, 과산화수소가 접촉할 수 있는 백금의 표면적이 감소함으로써 이 같은 반응성 감소가 일어난 것이다.

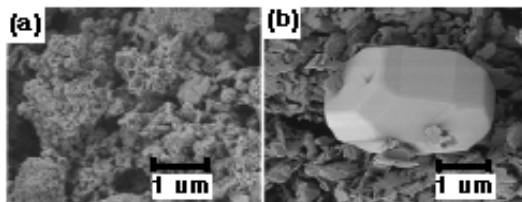


Fig. 7 SEM Image of Heat Treated Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> before (a) and after (b) heated at 1300°C

## 4. 결 론

이 연구를 통하여 Barium이 담지된 알루미나에 백금을 성공적으로 담지 할 수 있었다. 촉매가 고온 환경에서 Barium이 담지된 알루미나는 기존 감마 알루미나보다 우수한 BET 표면적과 촉매 반응성을 보였고, 특히 1200 °C로 열처리한 Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 가장 좋은 반응성을 보였다. 고온 환경에 노출된 백금 촉매의 반응성 저하 원인은 백금의 소결 현상 때문이다.

## 후 기

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R0A-2007-000-20065-0)

## 참 고 문 헌

1. E. W. Schmidt, E. J. Wucherer "Hydrazine (s) vs. Nontoxic Propellant - Where do we stand now?" European Space Agency, 2004
2. K. Anflo, T. A. Gronland, G. Bergman., M. Johansson, R. Nedar "Towards Green Propulsion for Spacecraft with ADN-based Monopropellant" AIAA-2002-3847
3. Hiromichi Arai, Masato Machida "Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high temperature catalytic combustion" Applied Catalysis A, General 13 8 1996, pp. 161 - 176
4. 이현 "Kaolin으로부터 Ba-doped γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 제조 및 특성" RIST 연구논문 Vol.17 No.4 2003, pp. 352 - 359
5. S. R. Jansen, J. W. de Haan, L. J. M van de Ven, R. Hanssen, H. T. Hintzen, and R. Metselaar, "Incorporation of Nitrogen in Alkaline-Earth Hexaaluminates with a Alu- or a Magnetoplumbite-Type Structure" Chem. Mater. 1997, Vol 9, 1516-1523