

## 백금/헥사알루미네이트 펠렛 촉매를 이용한 친환경 액체 추진제 분해

조현민<sup>1</sup>, 유달산<sup>1</sup>, 김문정<sup>1</sup>, 우재규<sup>1</sup>, 정경열<sup>1</sup>, 조영민<sup>2</sup>, 전종기<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>공주대학교 화학공학부  
충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24  
<sup>2</sup>경희대학교 환경공학과  
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732

(2018년 11월 16일 접수; 2018년 11월 22일 수정본 접수; 2018년 11월 23일 채택)

### Decomposition of Eco-friendly Liquid Propellants over Platinum/Hexaaluminate Pellet Catalysts

Hyeonmin Jo<sup>1</sup>, Dalsan You<sup>1</sup>, Munjeong Kim<sup>1</sup>, Jaegyoo Woo<sup>1</sup>,  
Kyeong Youl Jung<sup>1</sup>, Young Min Jo<sup>2</sup>, and Jong-Ki Jeon<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Kongju National University  
1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungnam 31080, Korea  
<sup>2</sup>Department of Environmental Engineering, Kyunghee University  
1732 Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi 17104, Korea

(Received for review November 16, 2018; Revision received November 22, 2018; Accepted November 23, 2018)

#### 요 약

본 연구의 목적은 친환경 액체 추진제 분해반응에 적용하기 위하여 백금이 담지된 헥사알루미네이트 펠렛 촉매를 개발하는 것이다. 초음파 분무 열분해법으로 제조한 hexaaluminate를 지지체로 사용하고 백금을 활성금속으로 사용한 펠렛 촉매를 두 가지 방법으로 제조하였다. 백금 전구체를 헥사알루미네이트 분말에 담지한 후에 바인더를 첨가하여 성형한 펠렛 촉매의 경우(M1 method 촉매), 550 °C에서 소성한 촉매는 메조기공이 잘 발달하였다. 그러나 이 촉매를 1,200 °C에서 소성하면 메조기공이 거의 무너지고 약간의 거대기공만 존재하였다. 반면에, 헥사알루미네이트를 성형하여 펠렛을 제조한 후, 펠렛 위에 백금을 담지한 촉매의 경우(M2 method 촉매), 1,200 °C에서 소성한 후에도 표면적과 메조기공이 잘 유지되는 것으로 나타났다. 또한, 백금 분산도 측면에서도 M2 method로 제조한 촉매의 내열성이 더 우수하였다. 펠렛 촉매 제조 방법과 소성온도가 ammonium dinitramide (ADN) 또는 hydroxyl ammonium nitrate (HAN)을 주성분으로 하는 액상 추진제의 분해반응에 미치는 영향을 분석하였다. ADN 기반 액체 추진제 및 HAN 기반 액체추진제의 분해반응에서 Pt/hexaaluminate 펠렛 촉매를 사용하면 분해 개시 온도를 큰 폭으로 내릴 수 있음을 확인하였다. 특히, M2 method로 제조한 촉매의 경우, 소성온도를 1,200 °C로 올린 경우에도 분해 개시 온도가 큰 변화를 보이지 않았다. 따라서 M2 method로 제조한 Pt/hexaaluminate 펠렛 촉매가 내열성을 보유하고 있으며, 친환경 액상 추진제의 분해 반응용 촉매로서 잠재력이 있다는 것을 확인하였다.

**주제어** : 친환경 액상 추진제, 백금/헥사알루미네이트 펠렛 촉매, 초음파 분무 열분해, 암모늄디니트르아미드, 히드록실암모늄나이트레이트

**Abstract** : The objective of this study is to develop a platinum/hexaaluminate pellet catalyst for the decomposition of eco-friendly liquid propellant. Pellet catalysts using hexaaluminate prepared by ultrasonic spray pyrolysis as a support and platinum as an active metal were prepared by two methods. In the case of the pellet catalyst formed by loading the platinum precursor onto the hexaaluminate powder and then adding the binder (M1 method catalyst), the mesopores were well developed in the catalyst after calcination at 550 °C. However, when this catalyst was calcined at 1,200 °C, the mesopores almost collapsed and only a few macropores existed. On the other hand, in the case of a catalyst in which platinum was supported on pellets after the pellet was produced by extrusion of hexaaluminate (M2 method catalyst), the surface area and the mesopores

\* 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.2018.24.4.371 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.

were well maintained even after calcination at 1,200 °C. Also, the catalyst prepared by the M2 method showed better heat resistance in terms of platinum dispersion. The effects of preparation method and calcination temperature of Pt/hexaaluminate pellet catalysts on the decomposition of liquid propellant composed mainly of ammonium dinitramide (ADN) or hydroxyl ammonium nitrate (HAN) were investigated. It was confirmed that the decomposition onset temperature during the decomposition of ADN- or HAN- based liquid propellant could be reduced significantly by using Pt/hexaaluminate pellet catalysts. Especially, in the case of the catalyst prepared by the M2 method, the decomposition onset temperature did not show a large change even when the calcination temperature was raised at 1,200 °C. Therefore, it was confirmed that Pt/ hexaaluminate pellet catalyst prepared by M2 method has heat resistance and potential as a catalyst for the decomposition of the eco-friendly liquid propellants.

**Keywords** : Liquid propellant, Pt/hexaaluminate pellet catalyst, Ultrasonic spray pyrolysis, Ammonium dinitramide, Hydroxyl ammonium nitrate

## 1. 서 론

로켓의 추진력을 얻기 위해서 사용되는 액상 단일추진제는 추력기의 밸브를 통하여 순간적인 큰 힘을 낼 수 있어서 우주 발사체와 인공위성 등의 자세 제어용 추력기에 널리 사용된다. 액체 추진제로서 하이드라진(hydrazine)이 일반적으로 사용되어 왔다. 그러나 하이드라진은 흡입 및 피부 흡수 시 매우 유독하며 인체 조직에 대한 부식성을 나타내는 등 인체 유해성 및 취급 위험성 문제가 대두되고 있다. 이를 해결하기 위하여 저독성의 친환경 액상 추진제 개발에 관한 연구가 최근에 주목을 받고 있다[1-4].

친환경 추진제 중에서 고에너지 이온성 물질인 hydroxyl ammonium nitrate (HAN)과 ammonium dinitramide (ADN)을 주성분으로 하는 액상 단일추진제 개발 사례가 최근에 보고되었다[5]. 이러한 이온성 액체는 일반적으로 실온에서 고체 형태로 존재하는 수용성 물질이지만 물의 비등점 이하에서 용해하는 특성을 지니고 있으며, 물에 용해했을 때 강력한 이온간 상호 작용을 보이며 격렬한 반응을 일으킨다. 또한 열을 가하면 질소, 산소 및 물로 격렬하게 분해된다[5]. ADN 및 HAN 기반 액체추진제는 저독성, 저가연성, 고비추력 및 취급용이성 등의 장점을 가지고 있어서 하이드라진을 대체할 친환경 고성능 추진제로서 개발되고 있다[6-10].

하지만 이러한 고에너지 이온성 물질을 주성분으로 하여 액상추진제로 만들게 되면, 수분의 함량이 높아져서 점화가 어렵게 되는 단점을 가지게 된다[10]. 일단 ADN 및 HAN 기반의 액체추진제가 추력기 내에서 ‘분해 개시 온도(decomposition onset temperature)’로 알려진 특정 온도 이상으로 충분히 가열되면 폭발적 분해가 일어난다. 그러나 인공위성 내에는 에너지원의 저장 공간이 제한되어 있기 때문에 에너지 소비를 최소화해야 한다. 이 문제를 해결하기 위해서는 촉매 분해를 통해서 분해 개시 온도를 가능한 한 낮추어야 한다. 따라서 저온에서 ADN 및 HAN 기반 액체추진제 분해를 촉진할 수 있는 효과적인 촉매를 개발하는 필수적이다. 한편, 액체추진체가 인공위성 추력기에서 분해되기 시작하면 촉매층의 온도는 1200 °C 이상으로 상승한다[11,12]. 액체추진체는 위성 자세를 제어하기 위해 사용되기 때문에 추진체의 분해가 간헐적이고 반복적으로 발생한다. 따라서, 내열성이 높은 촉매가 필수적이다. 즉, 인공위성 추력기에서 액체 추진체를 분해

하는데 사용되는 촉매는 저온 활성 및 고내열성을 동시에 보유하고 있어야 한다.

Sr 또는 Ba이 첨가된 hexaaluminate 촉매는 고온내열성 촉매로 널리 사용되고 있다[13,14]. 일반적으로 hexaaluminate는 공침법을 통하여 제조되며, 최근에 들어서 기상 제조법이 개발되면서 초음파 분무 열분해법을 통해 다성분 산화물계 분말들의 제조가 가능함이 잇따라 보고되었다[15,16]. 초음파 분무 열분해법은 초음파에 의해 분무되어 생성된 액적이 일련의 건조와 침전, 분해 및 합성 과정을 거치면서 입자로 전환되는 기상 합성법이다. 초음파 분무 열분해법은 고압이나 진공이 필요 없는 상압 조건의 연속식 공정으로 운행되어 매우 경제적이며 입자들간의 응집이 없다는 장점이 있다[17]. 한편, ADN 및 HAN 기반 액체추진제 분해용 촉매의 활성금속으로는 백금, 이리듐, 로듐 및 구리 등이 연구되고 있다[5,18,19].

본 연구에서는 초음파 분무 열분해법으로 제조한 hexaaluminate를 촉매의 지지체로 사용하고 백금을 활성금속으로 사용하였다. 초음파 분무 열분해법으로 제조한 hexaaluminate 지지체에 백금이 담지된 분말형 촉매를 합성한 후, 바인더를 첨가하여 압출 공정을 거쳐서 펠렛 형태로 제조하여 ADN 및 HAN 기반 액체추진제 분해 반응에 적용하였다. 펠렛형태의 촉매를 550 °C와 1200 °C에서 각각 소성하여 물리화학적 특성을 분석하고, 액체추진제의 분해 반응을 수행하여 촉매의 내열성과 저온 분해활성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 백금/헥사알루미늄이트 펠렛 촉매 제조

본 연구에서 사용된 촉매의 제조 방법은 두 가지이다. 첫번째 방법은 초음파 분무 열분해법에 의한 헥사알루미늄이트 분말 제조, 담지법에 의한 백금/헥사알루미늄이트 분말 촉매 제조, 및 압출성형에 의한 백금/헥사알루미늄이트 펠렛 촉매 제조 순으로 구성된다. 분무 열분해법에 의한 헥사알루미늄이트 제조 과정은 다음과 같다[20]. 헥사알루미늄이트 ( $Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl_{11}O_{19}$ ) 촉매 제조를 위해 산화물의 비율에 맞게 계산된 4종류 전구체(Nitrates of aluminum, lanthanum, manganese, strontium) 혼합용액을 준비하였다. 분무 열분해 공정은 액적 발생부와 반응부, 포집부로 나눌 수 있다. 액적 발생 장치에 의해 생성되는 액적을 압축공기를 통해서 반응부로 운반시켰다. 압축공기의 유량

은 상온기준으로 10~40 L min<sup>-1</sup>로 조절하였다. 건조 및 열분해가 일어나는 반응기는 길이 1,200 mm, 외경 55 mm인 석영관을 사용하였다. 초음파 분무 장치에 의해 발생된 다량의 액적이 건조, 석출, 열분해 및 치밀화가 원활하게 일어나도록 건조부(drying zone)의 온도는 150 °C, 반응부(thermal-pyrolysis zone)의 온도는 450 °C로 각각 유지하였다. 최종 반응부를 통과하여 얻어진 입자들은 다공성의 필터를 이용하여 포집하였다. 제조된 헥사알루미늄에이트 전구체 분말은 잔존하는 유기물들을 없애기 위해 550 °C 공기분위기 하에서 4시간 동안 소성하였다.

백금전구체는 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (Strem chemicals, 99.95%)를 사용하였으며, Pt 금속이 10 wt%가 되도록 하여 incipient wetness impregnation 법으로 백금 전구체를 헥사알루미늄에이트에 담지한 후, 550 °C 공기분위기 하에서 4시간 동안 소성하여 백금/헥사알루미늄에이트 분말 촉매를 제조하였다. 백금/헥사알루미늄에이트 분말 촉매에 유기 바인더(메틸 셀룰로오즈) 5 wt% 및 무기 바인더(카올린 및 알루미나졸) 20 wt%를 혼합한 후, 압출성형 장비를 사용하여 직경 2 mm 및 길이 3 mm의 펠렛을 제조하였다(Figure 1(a)). 펠렛형 촉매를 550 °C 또는 1200 °C에서 3시간 동안 소성하여 백금/헥사알루미늄에이트 펠렛 촉매를 완성하였다. 이 촉매를 ‘Pt/hexaaluminate-M1-number’라고 명명하였으며, M1과 number는 각각 ‘method 1’과 소성 온도를 의미한다.

백금/헥사알루미늄에이트 펠렛 촉매를 제조하기 위한 두 번째 방법은 다음과 같다. 헥사알루미늄에이트 분말을 제조하는 과정은 상기에서 설명한 것과 동일하다. 이 헥사알루미늄에이트 분말에 유기 바인더(메틸 셀룰로오즈) 5 wt% 및 무기 바인더(카올린 및 알루미나졸) 20 wt%를 혼합한 후, 압출성형 장비를 사용하여 직경 2 mm 길이 및 3 mm의 펠렛을 제조하였다. 이 헥사알루미늄에이트 펠렛을 지지체로 사용하고, Pt 금속이 10 wt%가 되도록 하여 incipient wetness impregnation 법으로 백금 전구체를 헥사알루미늄에이트 펠렛에 담지한 후, 550 °C 공기분위기 하에서 4시간 동안 소성하여 백금/헥사알루미

네이트 펠렛 촉매를 제조하였다(Figure 1(b)). 550 °C 또는 1200 °C에서 3시간 동안 소성하여 백금/헥사알루미늄에이트 펠렛 촉매를 완성하였으며, 이 촉매를 ‘Pt/hexaaluminate-M2-number’라고 명명하였으며, M2와 number는 각각 ‘method 2’와 소성 온도를 의미한다.

2.2. 촉매 특성 분석

질소흡착 등온선은 BEL JAPAN의 BELSORP-mini II를 이용하여 -196 °C에서 측정되었다. 촉매 시료를 200 °C에서 6시간 동안 진공 처리를 한 후에, 액체질소 온도에서 흡착 기체로 질소를 흘려서 흡착량을 측정하였다 비표면적은 BET 식을 이용하여 계산하였고, 기공 전체의 부피와 평균 직경은 BJH 식을 이용하여 계산하였다.

촉매의 결정성은 X-ray diffractometer (XRD)를 이용하여 조사하였다. 사용한 XRD는 Rigaku사의 MiniFlex600이며, 측정각은 3~90°, 각속도는 5 ° min<sup>-1</sup>으로 분석하였다. Cu tube와 graphite-monochromator가 부착된 Rigaku D/tex ultra diffractometer를 사용하여 XRD patterns data를 수집하였다.

촉매의 조성을 확인하기 위하여 X-ray fluorescence (XRF)를 측정하였다. Rigaku/ZSX Primus II를 사용하였으며, 관구 목표 원소는 Rh이고, 진공 상태에서 silicon 반도체 검출기를 사용하였으며, 분해능은 약 165 eV이다.

촉매들의 입자 형상을 확인하기 위하여 scanning electron microscope (SEM)를 측정하였다. 고분해능 주사전자현미경(HR FE-SEM)인 TESCAN/MIRA3-LM을 사용하였으며, 가속 전압은 20 kV이다.

2.3. 액체추진제 분해반응

분해 반응 실험에 두 종류의 친환경 액체추진제를 사용하였다. 첫번째, ADN 기반 액체추진제는 상업화된 액체추진제인 LMP-103S와 유사한 조성인 ADN 65%, water 10%, methanol 20%, 그리고 암모니아 5% 조성을 갖도록 직접 제조하여 사

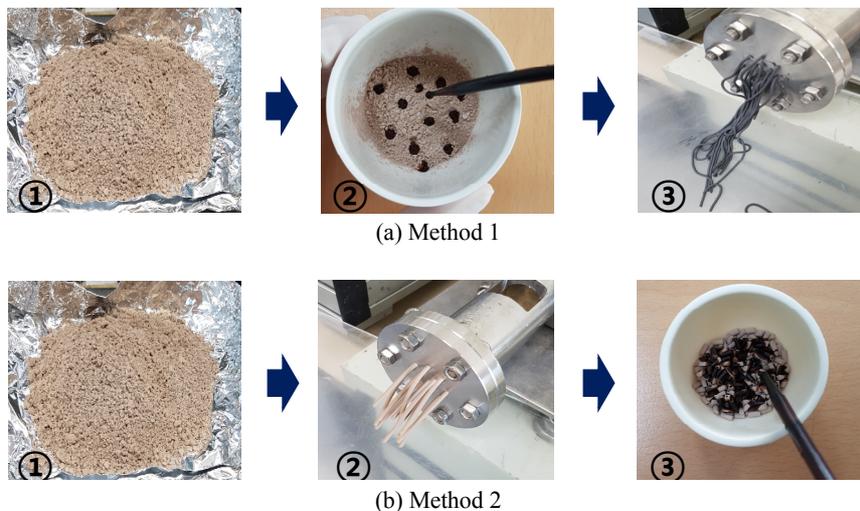


Figure 1. Catalyst manufacturing procedure (a) Method 1: ① hexaaluminate powder, ② impregnation of platinum precursor, ③ extrusion; (b) Method 2: ① hexaaluminate powder, ② extrusion, ③ impregnation of platinum precursor.

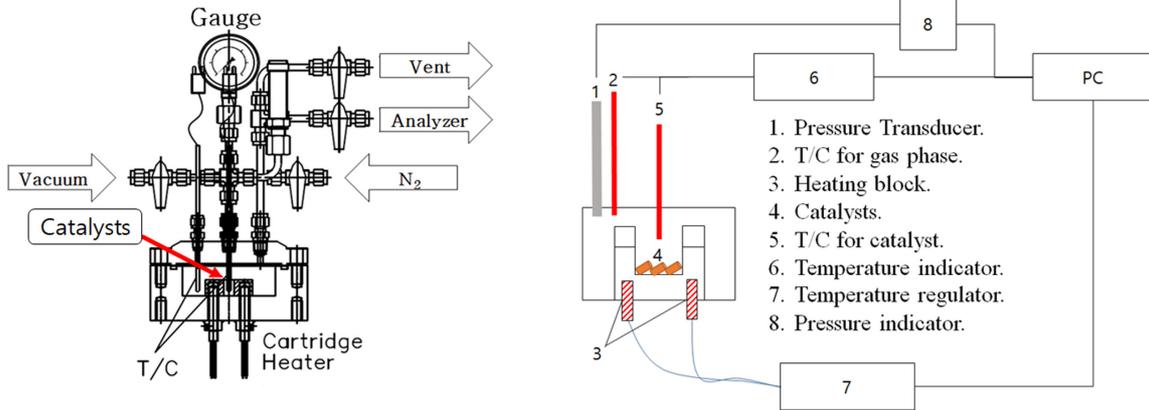


Figure 2. Reaction system for catalytic decomposition of liquid monopropellant.

용하였다. 두 번째, HAN 기반 액체추진제는 HAN 70% 수용액을 직접 제조하여 사용하였다.

분해 반응 실험은 자체 제작한 회분식 반응 시스템에서 진행하였다(Figure 2). 촉매 펠렛 0.08 g을 반응기 내부의 샘플 홀더에 장착하고 마이크로 피펫을 이용하여 액상추진제 50  $\mu$ L를 첨가하였다. 샘플 홀더의 온도를 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 속도로 200  $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하며 반응 실험을 진행하였다. 이 때, 기체 상에 대하여 압력과 온도를 초당 10회씩 기록하였다. 온도 곡

선의 변곡점에 의해 주어진 분해 개시 온도 및 발생하는 압력 차에 의해 반응활성을 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 촉매 특성 분석 결과

Figure 3(a)에 본 연구에서 제조한 촉매들의 질소흡착등온선을 나타냈다. Pt/hexaaluminate-M1-550촉매의 경우는 상

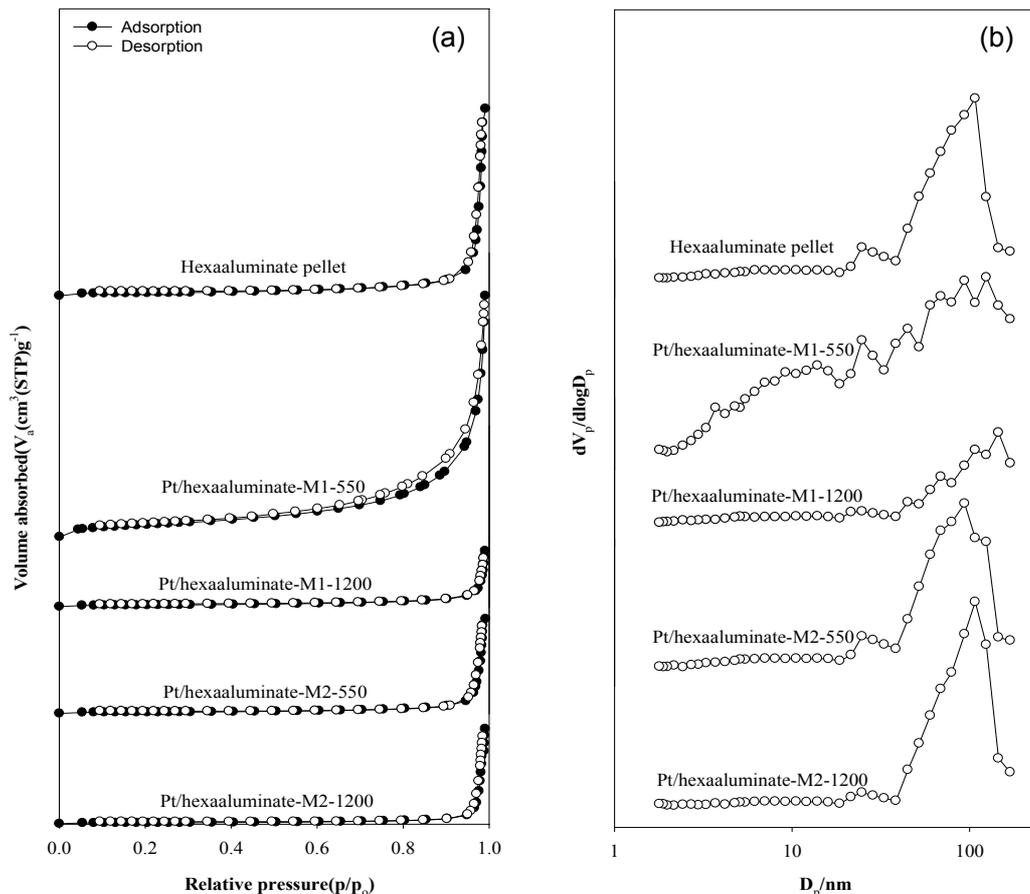


Figure 3. (a) N<sub>2</sub>-adsorption isotherms and (b) pore size distribution of various catalysts.

대압력( $P/P_0$ )이 0.6~0.9 사이에 히스테리시스(hysteresis)를 보이며 이는 IUPAC의 흡착등온선 분류의 Type III 등온흡착에 해당한다[21]. 즉, 미세기공이 거의 발달하지 않고, 메조기공이 존재하는 물질임을 의미한다. Figure 3(b)에 나타난 기공크기 분포 그래프에서도 Pt/hexaaluminate-M1-550 촉매에 약 5~15 nm 크기의 메조기공이 발달해있다는 것을 알 수 있다. 한편, 동일한 방법으로 촉매를 제조하고 1,200 °C에서 소성한 촉매인 Pt/hexaaluminate-M1-1200의 질소 흡착 등온선은 IUPAC의 흡착등온선 분류의 Type IV(a)에 해당한다[21]. 즉 기공 응축물로 완전히 채워지지 않은 거대 세공으로 구성된 세공 네트워크로부터 유래하는 H3 유형의 히스테리시스 루프를 나타냈다. 즉, 헥사알루미네이트 분말을 지지체로 사용하여 그 위에 백금을 담지한 후 성형한 촉매(M1 method 촉매)를 550

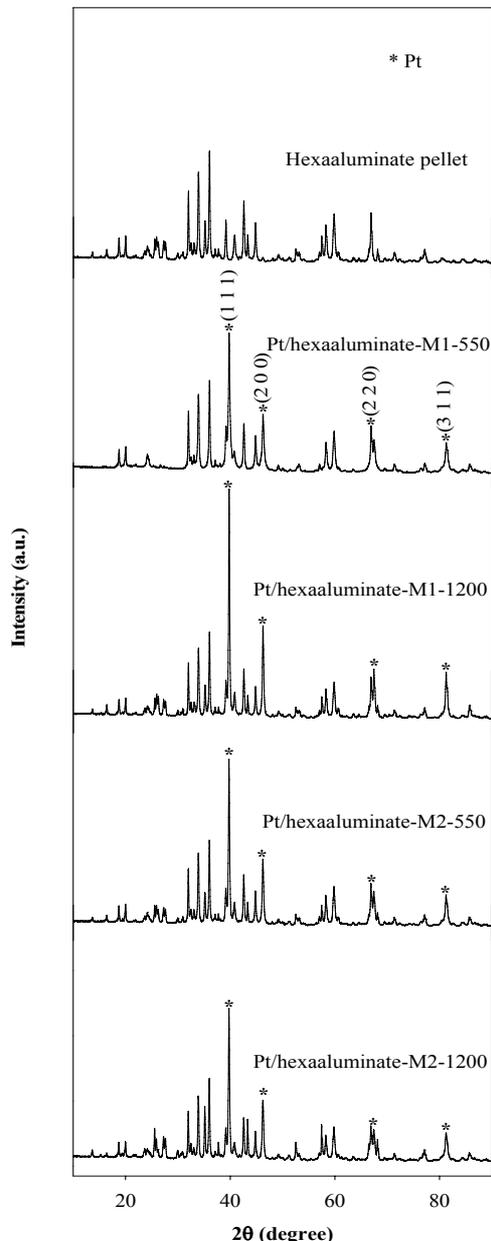


Figure 4. XRD patterns of various catalysts.

Table 1. BET surface area and total pore volume

Catalysts	$S_{bet}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$D_p$ (nm)
Pt/hexaaluminate-M1-550	20.0	0.123	124.3
Pt/hexaaluminate-M1-1200	2.5	0.027	145.6
Pt/hexaaluminate-M2-550	2.3	0.048	93.7
Pt/hexaaluminate-M2-1200	1.7	0.048	107.6

°C에서 소성한 경우는 메조기공이 잘 발달하지만, 1,200 °C에서 소성하면 메조기공이 거의 무너지고 약간의 거대기공만 존재하였다. 이는 기공의 구조가 무너지고 입자들이 소결되는 것에 기인한다. Figure 4에 나타난 기공크기 분포 그래프에서도 Pt/hexaaluminate-M1-1200는 100 nm 이하의 메조기공이 거의 보이지 않고 약간의 거대기공만 관찰된다.

Pt/hexaaluminate-M2-550 촉매의 질소 흡착 등온선은 IUPAC의 흡착등온선 분류 중에서 Type IV(a) H3 유형에 해당하며, 주로 100 nm 크기의 중간기공과 거대기공으로 구성되었음을 알 수 있다(Figure 3(a) 및 (b)). Pt/hexaaluminate-M2-550 촉매를 1,200 °C에서 소성한 촉매인 Pt/hexaaluminate-M2-1200 촉매의 경우는 Pt/hexaaluminate-M2-550 촉매의 기공크기 분포와 크게 다르지 않았다. 즉 헥사알루미네이트 성형체 위에 백금을 담지한 촉매(M2 method chrao)는 고온 열처리 과정에서 기공 구조가 크게 변화하지 않았음을 의미한다.

Table 1은 제조한 촉매의 비표면적, 기공 부피를 측정된 결과이다. 우선 550 °C에서 소성한 촉매를 비교하면, Pt/hexaaluminate-M1-550 및 Pt/hexaaluminate-M2-550 촉매의 BET 표면적이 각각 20.0 및 2.3  $m^2 g^{-1}$ 으로 나타났으며, 이는 M1 method 촉매가 M2 method 촉매에 비해서 훨씬 더 넓은 표면적을 형성한다는 것을 의미한다. 그러나 1,200 °C에서 소성한 촉매를 비교하면, Pt/hexaaluminate-M2-1200 촉매의 표면적이 오히려 Pt/hexaaluminate-M1-1200 촉매에 비해 약간 넓게 나타났다.

Figure 4의 XRD patterns으로부터 네 종류의 촉매 모두가 헥사알루미네이트 구조를 가지고 있는 것을 확인하였다[22,23]. XRD 패턴의  $2\theta = 46.2^\circ$ 에서 Scherrer의 공식을 이용하여 PtO

Table 2. Surface concentration and Pt particle size of various catalysts

Catalysts	Sr (wt%)	La (wt%)	Mn (wt%)	Al (wt%)	Pt (wt%)	Pt particle size (nm) <sup>a)</sup>
Pt/hexaaluminate-M1-550	16.1	2.6	7.1	10.5	17.3	24
Pt/hexaaluminate-M1-1200	16.2	2.4	7.3	10.6	16.5	30
Pt/hexaaluminate-M2-550	18.1	2.5	7.8	11.3	12.3	28
Pt/hexaaluminate-M2-1200	18.5	2.5	8.0	11.2	12.4	27

<sup>a)</sup> Determined by Scherrer equation

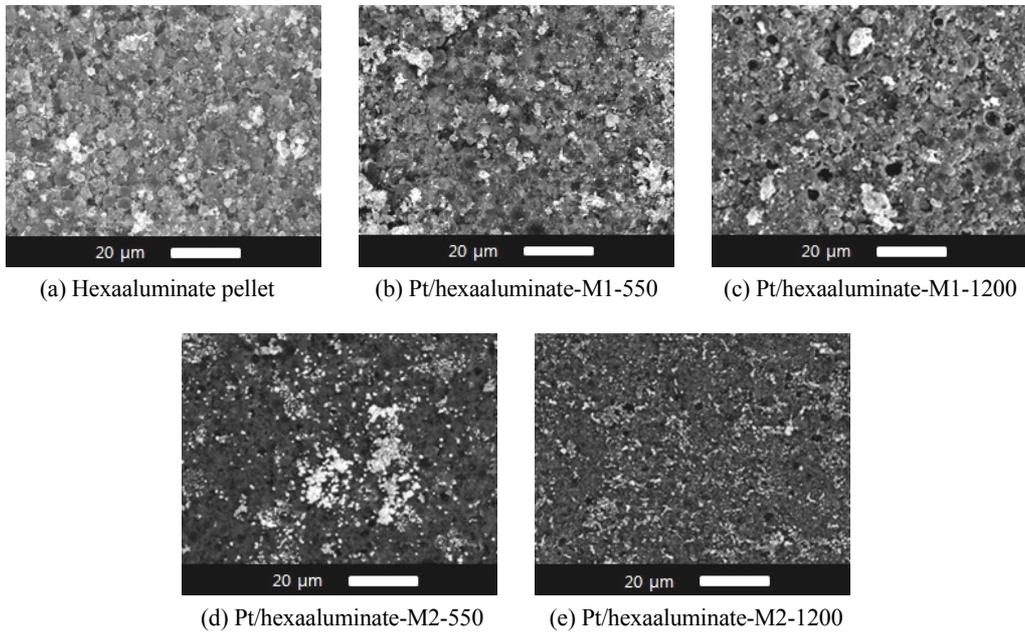


Figure 5. SEM images of various catalysts.

의 결정크기를 계산하여 Table 2에 나타내었다. Pt/hexaaluminate-M1-550촉매의 PtO의 결정크기는 24 nm이며, 1200 °C에서 소성하면 30 nm로 결정크기가 증가하였다. Pt/hexaaluminate-M2-550촉매의 경우는 PtO의 결정크기는 28 nm로 나타나서 Pt/hexaaluminate-M1-550촉매보다 결정크기가 컸다. 그러나, Pt/hexaaluminate-M2-550촉매는 1200 °C에서 소성하여도 PtO의 결정크기가 증가하지 않았다. 결과적으로, 1200 °C에서 소성한 촉매의 경우는 M2 method로 제조한 촉매의 PtO 결정크기가 M1 method로 제조한 촉매보다 작게 나타났다. 이는 백금 분산도 측면에서 M2 method로 제조한 촉매의 내열성이 더 우수하다는 것을 의미한다.

촉매의 조성을 측정하기 위하여 XRF 분석을 수행하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 소성 온도가 촉매의 조성에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 나타났으며, 제조 방법이 촉매 조성에 미치는 영향이 더 큰 것으로 나타났다. 즉, M1 method로 제조한 촉매는 Pt가 Sr 보다 더 많이 분포되어 있으나, M2 method로 제조한 촉매는 Pt의 함량이 Sr보다 적은 것으로 나타났다.

초음파 분무 열분해법으로 제조한 헥사알루미늄네이트 분말을 1200 °C에서 4 h 소성한 후에 진행한 SEM 분석 결과를 보면 다공성을 가지는 구형의 형상을 가지고 있는 모습을 확인하였다(Figure 5). Pt/hexaaluminate 성형 촉매들의 경우는 헥사알루미늄네이트 자체가 보유한 다공성을 가지는 구형의 형상이 어느 정도 무너지는 현상을 관찰할 수 있으며, 이는 무기 바인더와 백금이 첨가되고, 고압을 가하여 성형하는 과정에서 발생하는 현상으로 해석된다. 촉매 제조 방법이 촉매의 표면의 morphology에 미치는 영향은 뚜렷하지 않았다.

### 3.2. 액체 추진제 분해반응

Figure 6 및 Table 3에 회분식 반응기에서 수행한ADN기반 액체 추진제 분해 성능 평가 결과를 나타내었다. Figure 6에

보이는 것처럼 ADN기반 액체 추진제는 one-step으로 분해하며, ADN기반 액체 추진제 분해 반응 시 강한 발열로 인하여 촉매의 급격한 온도 상승을 야기하는데, 온도 상승이 시작되는 지점을 분해 개시 온도(decomposition onset temperature)라

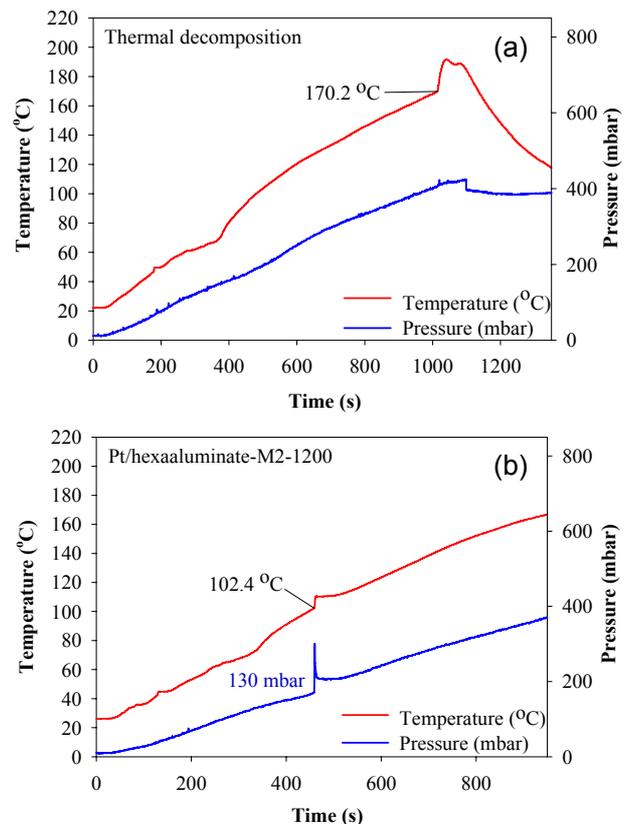


Figure 6. Thermal decomposition (a) and catalytic decomposition (b) of ADN-based liquid propellant.

**Table 3.** Catalytic decomposition of ADN-based liquid propellant

Catalysts	Decomposition onset temperature (°C)
Thermal	170.2
Hexaaluminate pellet	123.2
Pt/hexaaluminate-M1-550	100.7
Pt/hexaaluminate-M1-1200	105.3
Pt/hexaaluminate-M2-550	102.3
Pt/hexaaluminate-M2-1200	102.4

한다. 또한 분해 시 기체 생성물의 형성은 급격한 압력 증가를 수반한다. 이 때, 분해 반응 직전의 압력과 최대 압력의 차를 P로 표현한다. 분해 개시 온도가 낮을수록, 저온 분해 활성이 우수하다고 평가한다.

ADN기반 액체 추진제의 분해 반응에서 무촉매 분해의 경우 분해 개시 온도는 170.2 °C이지만, 촉매를 사용한 분해 반응에서는 훨씬 낮은 온도에서 분해 개시 온도를 얻을 수 있다. 백금을 담지하지 않은 헥사알루미늄에이트 펠렛 촉매상에서 분해 개시 온도는 123.1 °C이고 Pt/hexaaluminate 펠렛 촉매들을 사용한 경우는 105.3 °C 이하까지 내릴 수 있었다. Method 1로 제조하고 550 °C에서 소성한 촉매의 경우, 분해 개시 온도

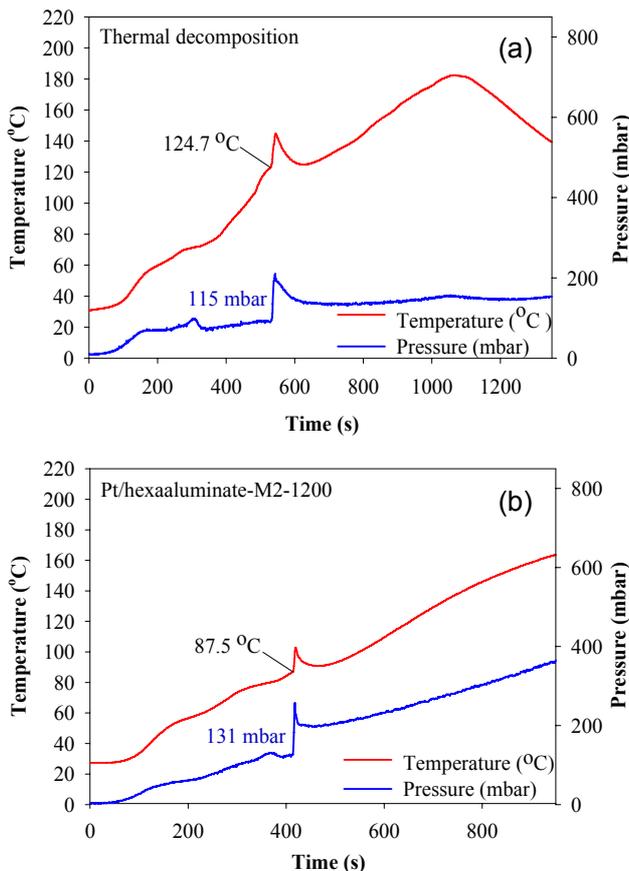
**Table 4.** Catalytic decomposition of HAN-based liquid propellant

Catalysts	Decomposition onset temperature (°C)
Thermal	124.7
Hexaaluminate pellet	100.5
Pt/hexaaluminate-M1-550	75.9
Pt/hexaaluminate-M1-1200	87.7
Pt/hexaaluminate-M2-550	87.5
Pt/hexaaluminate-M2-1200	87.5

가 100.7 °C로 나타났다. 그러나 이 촉매를 1,200 °C에서 소성하면 분해 개시 온도가 105.3 °C까지 상승하여 저온 분해 활성이 떨어진다.

반면에, Method 2로 제조한 촉매의 경우는 550 °C에서 소성한 촉매와 1,200 °C에서 소성한 촉매의 분해 개시 온도가 각각 102.3 °C와 102.4 °C로 나타나서 저온 분해 활성의 저하가 일어나지 않았다. Pt/hexaaluminate-M2-1200촉매상에서의 저온 분해 활성이 Pt/hexaaluminate-M1-1200촉매보다 우수하기 때문에, M2로 제조한 Pt/hexaaluminate 펠렛 촉매가 내열성이 더 우수함을 알 수 있다. HAN기반 액체 추진제의 분해 반응에서도 ADN기반 액체 추진제의 분해 반응 결과만큼 촉매 제조 조건의 영향이 뚜렷하지는 않지만, M2로 제조한 Pt/hexaaluminate 펠렛 촉매가 내열성이 더 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

ADN기반 액체 추진제와 HAN 기반 액체추진제의 분해반응에서 백금산화물이 활성점 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 본 연구의 결과에 의하면 백금이 포함되지 않은 헥사알루미늄에이트의 구성 성분인 Sr 및 Mn도 활성점의 역할이 가능함을 알 수 있다. XRF 분석 결과로부터 M1 method로 제조한 촉매는 Pt가 Sr 보다 더 많이 분포되어 있으나, M2 method로 제조한 촉매는 Pt의 함량이 Sr 보다 적은 것으로 나타났다. 즉, 촉매의 Pt산화물의 함량으로 M2로 제조한 촉매의 저온 분해 활성이 우수한 이유를 설명할 수 없다. 한편, XRD 결과로부터 확인한 바에 의하면 백금 분산도 측면에서 M2 method로 제조한 촉매의 내열성이 더 우수하다는 것을 확인한 바 있다. 더욱 주목할 만한 원인으로는, M2 method로 제조한 촉매는 고온 열처리 과정에서 기공 구조가 크게 변화하지 않고 메조기공과 거대기공을 상대적으로 더 잘 유지하고 있다는 것을 들 수 있다. 메조기공과 거대기공이 많이 존재하면 분자 크기가 큰 반응물의 기공 내부로의 확산 저항이 줄어들고 기공 내부의 활성점에 도달하는 것이 용이해지기 때문에 분해 반응에 유리하게 작용한다. 따라서 M2 method로 제조한 촉매의 저온 분해 활성이 M1으로 제조한 촉매에 비해서 우수한 이유는 메조기공과 거대기공을 더 많이 보유하고 백금산화물의 분산도가 더 크다는 점이 동시에 작용한 것으로 판단된다. 결론적으로, M2 method로 제조한 Pt/hexaaluminate 펠렛 촉매가 ADN기반 액체 추진제와 HAN 기반 액체추진제의 분해반응에서 내열성과 저온 분해 성능을 동시에 지닌 촉매로 활용 가능함을 알 수 있다.

**Figure 7.** Thermal decomposition (a) and catalytic decomposition (b) of HAN-based liquid propellant.

#### 4. 결론

분무 열분해 방법을 사용하여 제조한 헥사알루미늄에이트 분말을 지지체로 사용하여 그 위에 백금을 담지한 후 성형한 펠렛 촉매(M1 method 촉매)를 550 °C에서 소성한 경우는 메조기공이 잘 발달하지만, 1,200 °C에서 소성하면 메조기공이 거의 무너지고 약간의 거대기공만 존재하였다. 1,200 °C에서 소성한 촉매를 비교하면, 헥사알루미늄에이트 펠렛 위에 백금을 담지한 촉매(M2 method 촉매)의 표면적이 더 넓고 메조기공이 잘 유지되는 것으로 나타났다. 또한, 백금 분산도 측면에서도 M2 method로 제조한 촉매의 내열성이 더 우수하였다.

ADN기반 액체 추진제와 HAN 기반 액체추진제의 분해반응에서 Pt/hexaaluminate 펠렛 촉매를 사용하면 분해 개시 온도를 큰 폭으로 내릴 수 있음을 확인하였다. 특히, M2 method로 제조한 촉매의 경우, 550 °C에서 소성한 촉매와 1,200 °C에서 소성한 촉매의 분해 개시 온도가 큰 차이를 보이지 않았기 때문에 촉매의 내열성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 감사

본 연구는 한국연구재단의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(과제번호 NRF-2016M1A3A3A02017723 및 NRF-2017M1A3A3A02016209).

#### References

1. Tanaka, N., Matsuo, T., Furukawa, K., Nishida, M., Suemori, S., and Yasutake, A., "The "Greening" of Spacecraft Reaction Control Systems," *Mitsubishi Heavy Ind. Tech. Rev.*, **48**(4), 44-50 (2011).
2. 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).
3. 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).
4. 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).
5. Amrousse, R., Hori, K., Fetimi, W., and Farhat, K., "HAN and ADN as Liquid Ionic Monopropellants: Thermal and Catalytic Decomposition Processes," *Appl. Catal. B: Environ.*, **127**, 121-128 (2012).
6. Amrousse, R., Katsumi, T., Azuma, N., and Hori, K., "Hydroxylammonium nitrate (HAN)-based Green Propellant as Alternative Energy Resource for Potential Hydrazine Substitution: From Lab Scale to Pilot Plant Scale-up," *Combust. Flame*, **176**,

- 334-348 (2017).
7. Zhang, T., Li, G., Yu, Y., Sun, Z., Wang, M., and Chen, J., "Numerical Simulation of Ammonium Dinitramide (ADN)-based Non-toxic Aerospace Propellant Decomposition and Combustion in a Monopropellant Thruster," *Energy Convers. Manag.*, **87**, 965-974 (2014).
8. Lee, H., and Litzinger, T., A., "Chemical Kinetic Study of HAN Decomposition," *Combust. Flame*, **135**(1-2), 151-169 (2003).
9. Kleimark, J., Delanoë, R., Demairé, A., and Brinck, T., "Ionization of Ammonium Dinitramide: Decomposition Pathways and Ionization Products," *Theor. Chem. Acc.*, **132**, 1-9 (2013).
10. Courthéoux, L., Amariei, D., Rossignol, S., and Kappenstein, C., "Thermal and Catalytic Decomposition of HNF and HAN Liquid Ionic as Propellants," *Appl. Catal. B: Environ.*, **62**(3-4), 217-225 (2006).
11. Vyazovkin, S., and Wight, C. A., "Ammonium Dinitramide: Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition," *J. Phys. Chem. A*, **101**(31), 5653-5658 (1997).
12. Gronland, T.-A., Westerberg, B., Bergman, G., Anflo, K., Brandt, J., Lyckfeldt, O., Agrell, J., Ersson, A., Jaras, S., Bou-tonnet, M., and Wingborg, N., "Reactor for Decomposition of Ammonium Dinitramide-based Liquid Monopropellants and Process for the Decomposition," US7137244B2 (2006).
13. Machida, M., Eguchi, K., and Arai, H., "Catalytic Properties of BaMAl<sub>11</sub>O<sub>19-α</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) for High-Temperature Catalytic Combustion," *J. Catal.*, **120**, 377-386 (1989).
14. 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 Gen.*, **323**, 1-8 (2007).
15. Tsai, S. C., Song, Y. L., Tsai, C. S., Yang, C. C., Chiu, W. Y., and Lin, H. M., "Ultrasonic Spray Pyrolysis for Nanoparticles," *J. Mater. Sci.*, **39**, 3647-3657 (2004).
16. Suh, W. H., and Suslick, K. S., "Magnetic and Porous Nanospheres from Ultrasonic Spray Pyrolysis," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12007-12010 (2005).
17. Kim, K. H., Kang, Y. C., Kim, C. H., Park, H. D., and Choi, S.-Y., "Synthesis of Ba<sub>1.3</sub>Al<sub>12</sub>O<sub>19</sub>·Mn<sup>2+</sup> by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Effect of Precursor Type on Morphology and Photoluminescence," *J. Korean Ceram. Soc.*, **38**(2), 173-178 (2001).
18. Heo, S., Hong, S., Jeon, B. K., Li, C., Kim, J. M., Jo, Y. M., Kim, W., and Jeon, J.-K., "Ordered Mesoporous Cu-Mn Metal Oxides for the Catalytic Decomposition of an Energetic Ionic Liquid," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **18**(1), 353-358 (2018).
19. Hong, S., Heo, S., Li, C., Jeon, B. K., Kim J. M., Jo, Y. M., Kim, W., and Jeon, J.-K., "Preparation of Mesoporous CuCe-based Ternary Metal Oxide by Nano-replication and

- Its Application to Decomposition of Liquid Monopropellant,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **18**(2), 1427-1430 (2018).
20. Baek, C.-M., Jung, K.-Y., Park, K.-Y., Park, S.-B., and Cho, S.-B., “Preparation of Mesoporous and Spherical-shaped Silica Particles by Spray Pyrolysis,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(5), 880-885 (2008).
21. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., 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).
22. 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 ( $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ ),” *J. Korean Ceram. Soc.*, **335**(1-2), 60-64 (2011).
23. 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).