

## Cu-La-Al/honeycomb 촉매를 이용한 저독성 추진제 분해

김문정\* · 유달산\* · 이정섭\*\* · 전종기\*†

\*공주대학교 화학공학과  
31080 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24  
\*\*국방과학연구소  
34186 대전광역시 유성구 유성우체국 사서함 35호  
(2021년 2월 6일 접수, 2021년 2월 18일 수정본 접수, 2021년 2월 19일 채택)

## Decomposition of Low-toxic Propellant by Cu-La-Al/honeycomb Catalysts

Munjeong Kim\*, Dalsan Yoo\*, Jeongsub Lee\*\* and Jong-Ki Joen\*†

\*Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheonan-daero, Cheonan, Chungcheongnam-do, 31080, Korea

\*\*Agency for Defense Development, Yuseong P.O. Box 35, Daejeon, 34186, Korea

(Received 6 February 2021; Received in revised form 18 February 2021; Accepted 19 February 2021)

### 요 약

본 연구의 목적은 저독성 추진제인 ammonium dinitramide (ADN) 기반 액체 추진제 분해용 촉매로서 Cu가 담지된 honeycomb 촉매의 적용 가능성을 고찰하는 것이다. honeycomb 지지체 위에 구리, 란타넘 및 알루미늄 혼합물을 wash coating 방법으로 담지하여 Cu-La-Al/honeycomb 촉매를 제조하였다. 금속 담지량이 Cu-La-Al/honeycomb 촉매의 물리·화학적 특성에 미치는 영향을 분석하였으며, ADN 기반 액체 추진제의 저온 분해 성능에 미치는 영향을 고찰하였다. Wash coating의 횟수가 증가할수록 금속의 담지량이 증가하였으며, 활성금속인Cu의 담지량을 4.1 wt%까지 증가시킬 수 있었다. Cu-La-Al/honeycomb 촉매의 BET 표면적은 3.1~4.1 m<sup>2</sup>/g 범위 내에 있었으며, 미세기공은 거의 존재하지 않으면서 약 20~200 nm 범위의 메조기공과 거대기공이 발달한 기공 구조를 가지고 있음을 확인하였다. Cu (2.7 wt%)-La-Al/honeycomb 촉매가 ADN 기반 액체 추진제의 분해 반응에서 활성이 가장 뛰어났으며, 그 이유는 표면적과 기공 부피가 가장 크고 메조기공과 거대기공이 가장 잘 발달했기 때문으로 해석할 수 있다.

**Abstract** – The objective of this study is to investigate the applicability of a Cu-supported honeycomb catalyst as a catalyst for decomposition of a low toxic liquid propellant based on ammonium dinitramide (ADN). A mixture of copper, lanthanum, and alumina was supported on the honeycomb support by wash coating to prepare a Cu-La-Al/honeycomb catalyst. We elucidated that the effect of metal loading on the physicochemical properties of Cu-La-Al/honeycomb catalyst and catalytic performance in decomposition of the ADN-based liquid propellant. As the number of wash coatings increased, the amount of active metal Cu was increased to 4.1 wt%. The BET surface area of the Cu-La-Al/honeycomb catalyst was in the range of 3.1~4.1 m<sup>2</sup>/g. The micropores were hardly present in Cu-La-Al/honeycomb catalysts, however, the mesopores and macropores were well developed. The Cu (2.7 wt%)-La-Al/honeycomb catalyst exhibited the highest activity in the decomposition of the ADN-based liquid propellant, which is attributed to the largest surface area, the largest pore volume, and the well-developed mesopores and macropores.

Key words: Low-toxic liquid propellant, Decomposition, Ammonium dinitramide, Honeycomb catalyst, Copper

### 1. 서 론

액체 추진제는 우주 발사체와 인공위성 등의 자세 제어용 추력에 널리 사용된다. 일반적으로 널리 사용되는 액체 추진제는 히드

라진(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)이다. 그러나 히드라진은 인체 발암성이 높고 호흡기와 피부 등에 매우 강한 독성을 가지고 있으며, 보관, 운송 및 취급 과정에서 고도의 안전 장치를 필요로 한다. 이러한 문제점 때문에 히드라진을 대체하기 위한 저독성 액체 추진제 개발의 필요성이 점점 커지고 있다[1-10]. 최근에 ammonium dinitramide (ADN) 및 hydroxylammonium nitrate (HAN) 등을 주성분으로 사용하는 저독성 액체 추진제가 히드라진을 대체할 수 있는 녹색 추진제(green propellant)로서 관심을 끌고 있다[4-6,11-13]. ADN은 ammonium

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jkjoen@kongju.ac.kr

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.

양이온( $\text{NH}_4^+$ )와 dinitramide 음이온( $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ )으로 이루어진 이온성 물질이며 열을 가하면 질소, 산소, 물로 격렬하게 분해된다. ADN을 주성분으로 하는 액체 추진제는 고비추력, 저기연성, 저민감성, 그리고 우수한 저장성을 가지며, 취급이 상대적으로 용이하기 때문에 히드라진의 대체 물질로서 활발하게 개발되고 있다[3,5,14-18].

그러나, ADN은 수용액 상태의 액체 추진제로 이용해야 하는데 수분 함량이 높기 때문에 점화가 어렵다. 따라서 점화를 하기 위해서는 고온의 열을 가하여 분해반응을 일으켜서 액체를 기화해야 한다[15]. 추력기 내부에서 액체 추진제를 기화하기 위해서는 추진제가 분해되기 시작하는 온도인 분해개시온도(decomposition onset temperature) 이상으로 추력기 내부를 가열해야 한다. 분해개시온도에 도달하게 되면 ADN 기반 액체 추진제의 폭발적인 분해가 발생한다. 그러나 인공위성 및 우주 발사체에는 에너지원의 저장 공간이 한정되어 있기 때문에 분해개시온도에 도달하기 위해 필요한 에너지 소비를 최소화해야만 한다. 이러한 이유 때문에 ADN 기반 액체 추진제 사용을 위해서는 촉매를 이용하여 분해개시온도를 가능한 한 낮추는 것이 바람직하다. 즉, 저온에서 분해를 촉진할 수 있는 고효율 촉매의 사용이 필수적이다. 한편, 액체 추진제가 추력기 내부에서 분해될 때, 촉매층의 온도가 순간적으로  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  이상으로 상승하는 고온 연소 반응이 발생한다[19-21]. 그러므로 저온분해활성과 고내열성을 동시에 지닌 촉매가 필수적이며, 이에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다[4,7,22].

Fig. 1에 추력기 내부의 촉매 층(bed)에서 발생하는 추진제 분해 반응을 개념적으로 나타냈다. 추력기에 사용되는 촉매의 형태로는 pellet, bead, granule, 및 monolith 등이 사용 가능하다. Monolith 촉매의 일종인 honeycomb 촉매는 대표적인 고내열성 촉매이며 인공위성, 자동차, 질산제조공정, 화력발전소 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 특히 유체 및 기체 반응에 honeycomb 촉매를 사용할 경우, 활성 금속이 코팅되어 있는 cell이나 공간에서 화학반응을 일으키며, 기체 및 유체의 흐름이 보다 자유롭기 때문에 촉매에 가해지는

압력이 적다는 장점을 갖는다[23-25]. 그러나, honeycomb 지지체는 활성금속이 담지될 수 있는 기공이 존재하지 않는다는 단점을 갖고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 honeycomb 표면 위에 wash coating 방법으로 알루미늄을 담지하여 비표면적을 증가시키는 방법을 사용한다[26]. 특히, 란타넘이 담지된 알루미늄은 honeycomb 지지체의 표면적, 고온 안정성 및 기계적 강도를 증가시키기 위해 널리 사용된다[27]. 한편 ADN 기반 액체 추진제 분해 반응에 Pt, Pd 및 Ir 등의 귀금속이 촉매의 활성금속으로 널리 알려져 있으며, 최근에 상대적으로 저렴한 구리계 촉매가 우수한 저온분해활성을 보이는 것으로 알려졌다[28,29].

본 연구에서는 고내열성 재료로 잘 알려진 cordierite ( $5\text{SiO}_2\text{-}2\text{MgO}\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3$ )로 이루어진 honeycomb을 지지체로 채택하였다. honeycomb의 표면적을 증가시키면서 동시에 내열성을 증가시키기 위한 지지체 성분으로서 란타넘과 알루미늄을 선택하였으며, 촉매의 활성성분으로 구리를 적용하였다. 즉, honeycomb 지지체 위에 구리, 란타넘 및 알루미늄 혼합물을 wash coating 방법으로 담지하여 Cu-La-Al/honeycomb 촉매를 제조한 후, ADN 기반 액체 추진제 분해 반응용 촉매로서의 적용 가능성을 고찰하는 것이 본 연구의 목적이다. 특히, 금속 담지량이 Cu-La-Al/honeycomb 촉매의 물리·화학적 특성에 미치는 영향을 분석하였으며, ADN 기반 액체 추진제의 저온 분해 성능에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. Honeycomb 지지체 전처리

Cordierite ( $5\text{SiO}_2\text{-}2\text{MgO}\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 재질로 제조된 honeycomb (15 pores per inch)을 쥘세라킴으로부터 제공받아서 직경  $1\text{ cm}$  × 높이  $1\text{ cm}$ 의 크기로 가공하여 촉매의 지지체로 사용하였다. Honeycomb 지지체의 표면에 금속을 코팅하기 전에 honeycomb 표면의 불순물을 제거하기 위해 전처리를 진행하였다. 초음파 세척기 안에서 수산

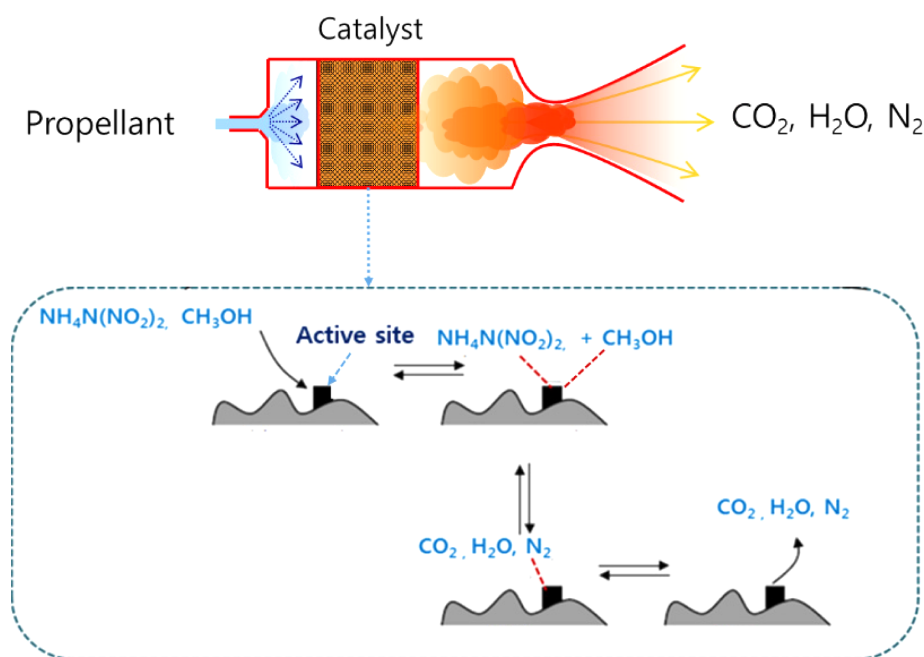


Fig. 1. Conceptual diagram of ADN-based propellant decomposition reaction in the catalyst bed of the thruster.

화나트륨(Samchun, 98%) 1 M 용액에 honeycomb을 담그고 15분 간 초음파를 가하였다. 이어서 염산(Samchun, 35%~37%) 0.5 M 용액에 honeycomb을 담그고 15분간 초음파를 가하였다. 900 °C의 공기분위기에서 12시간 동안 소성하였다. 소성된 honeycomb을 톨루엔에 담그고 초음파를 가한 후, 100 °C의 오븐에서 건조한 후에 증류수로 세척하였다. 100 °C 오븐에서 수분을 건조시킨 다음, hexadecyltrimethylammoniumbromide (Sigma, >98%)에 5시간 동안 정치하였다.

**2-2. Cu-La-Al/honeycomb 촉매 제조**

질산구리(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Aldrich), 질산란타늄(La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Aldrich), pseudoboehmite (AlO(OH), Sasol)를 금속 전구체로 사용하고, 결합제로서 methylcellulose 를 혼합한 슬러리를 제조하였다. 비이커에 슬러리 250 mL를 넣고 honeycomb지지체를 약 10 초간 담가 충분히 적셨다. 슬러리가 코팅된 honeycomb을 꺼내어 공기압을 이용하여 honeycomb에 묻은 과잉의 슬러리를 불어내고, 상온에서 6시간 동안 건조하였다. 이러한 wash coating 과정을 수 차례 반복하여 honeycomb에 금속을 코팅하였다. 이때, wash coating 횟수를 다르게 하여 금속 담지량을 변화시켰다. Wash coating을 마친 후에, 1200 °C에서 소성하여 Cu-La-Al/honeycomb 촉매를 완성하였다. 촉매의 명칭을 ‘Cu(No.)-La-Al/honeycomb’으로 명명하였으며, 괄호안에 활성금속인 Cu의 담지량을 표기하였다.

**2-3. 촉매 특성 분석**

촉매의 비표면적 및 기공 크기를 측정하기 위해 질소 흡착 등온선을 측정하였으며, 지지체에 활성금속이 잘 코팅되어 있는지 확인하기 위하여 X-ray 회절분석법(X-ray diffraction, XRD)를 이용한 분석을 진행하였다. 질소흡착 등온선은 BEL JAPAN의 BELSORP-mini II를 사용하여 측정하였으며, 촉매 시료를 200 °C에서 6 hr 동안 진공 하에 전처리한 다음 측정하였다. 측정은 -196 °C의 액체질소 온도에서

질소를 흡착 기체로 흘려서 흡착량을 계산하였다. 측정 결과를 BET식을 이용하여 비표면적을 계산하고, BJH 식을 이용하여 기공 전체의 부피와 기공의 평균 직경을 계산하였다.

XRD 분석은 Rigaku사의 MiniFlex600을 사용하여 진행하였으며, 측정각은 3~90°, 각속도는 5°/min의 조건에서 분석을 진행하였다. 이때, Cu tube와 graphite-monochromator가 부착된 Rigaku D/tex ultra diffractometer를 사용하여 XRD patterns data를 수집하였다.

촉매의 표면에 코팅된 금속의 morphology를 확인하기 위하여 scanning electron microscope (SEM)을 측정하였다. Honeycomb 촉매(직경 1.0 cm × 높이 1.0 cm)의 중간부분을 절단하여 직경 1 cm × 높이 0.5 cm 크기의 샘플을 준비하고 SEM 샘플 홀더에 올려서 절단된 부분의 단면을 관찰하였다. 고분해능 주사전자현미경(HR FE-SEM)인 TESCAN 사의 MIRA3-LM과 VEGA3 SBH를 사용하였으며, 20 kV의 가속전압을 사용하였다.

**2-4. ADN 기반 액체 추진제 분해 반응**

ADN 기반 액체 추진제로 LMP-103S (Ecological Advanced Propulsion System, Sweden)와 동일한 조성을 갖는 혼합물을 사용하였으며, ADN 65%, 증류수 10%, 메탄올20%, 암모니아 5%의 조성을 갖는다. ADN 기반 액체 추진제 분해 반응 실험은 Fig. 2와 같은 자체 제작한 회분식 반응기를 이용하여 수행하였다[6,25,29]. Fig. 1에 나타난 honeycomb 촉매(직경 1 cm × 높이 1 cm) 1 개를 반응기 내의 샘플 홀더에 넣은 후, 마이크로 피펫을 이용하여 LMP-103S 추진제 100 µl를 첨가하였다. 그 다음 반응기 온도를 1 °C/min의 승온 속도로 200 °C 까지 상승시키면서 반응 실험을 진행하였으며, 반응기 내부의 기체상의 압력과 온도를 초당 10회씩 기록하였다. 이후, 온도 곡선의 변곡점에서 ADN 기반 액체 추진제의 분해개시온도를 측정하였으며, 분해개시온도가 낮을수록 촉매의 저온분해활성이 우수하다고 판단하였다.

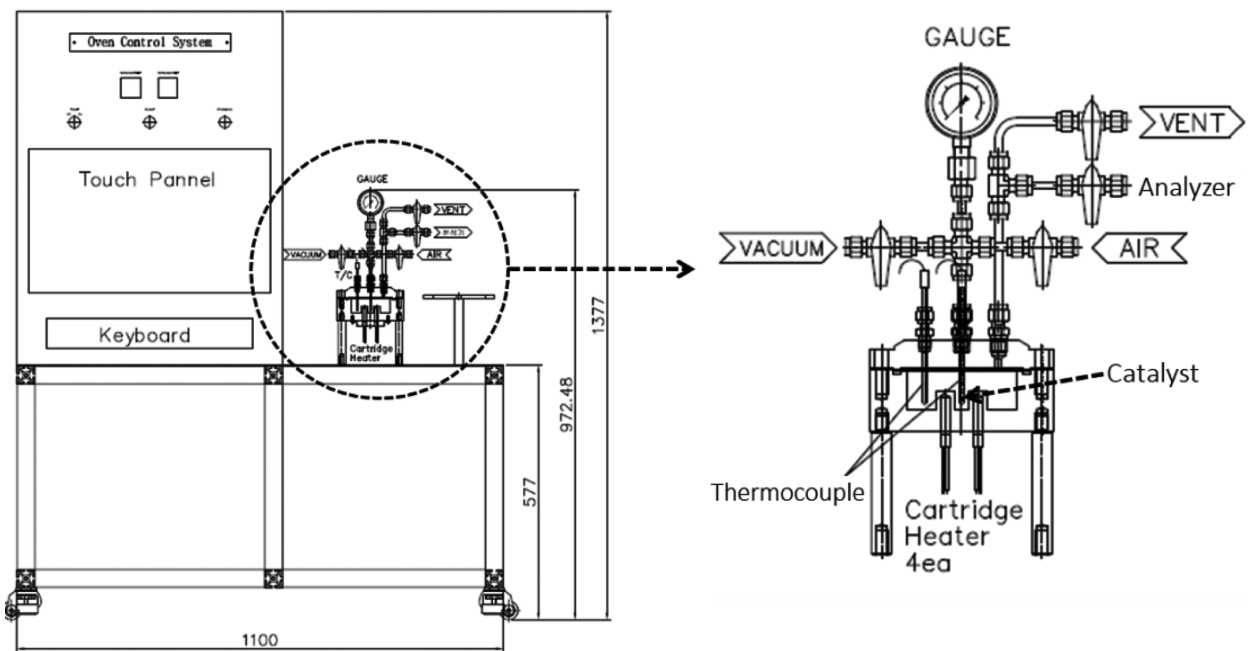


Fig. 2. Schematic diagram of reactor system for decomposition of liquid propellant.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 촉매 특성 분석 결과

Cordierite ( $5\text{SiO}_2\cdot 2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 재질로 제조된 honeycomb 지지체에 Cu 금속을 담지하기에 앞서 알칼리, 산 및 계면활성제를 사용하여 전처리 공정을 진행하였다. 전처리 이전의 honeycomb 지지체의 표면과 전처리를 완료한 honeycomb 표면의 SEM 사진을 Fig. 3에 비교하였다. 전처리 이전의 honeycomb 표면에는 불순물이 존재하여 매끈하지 않은 반면에, 전처리 후의 honeycomb 표면은 불순물이 제거되어 상대적으로 매끈하게 정렬되어 있는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4에 honeycomb 지지체와 금속이 담지된 촉매들의 사진을 보였다. Fig. 4(a)는 honeycomb 지지체의 사진이며, Fig. 4(b)~(e)에

나타낸 촉매는 honeycomb 지지체에 금속 전구체 슬러리를 사용하여 wash coating을 각각 1~4회 반복하여 실시한 촉매들의 사진이다. Wash coating 횟수가 증가할수록 honeycomb 셀 벽의 두께가 증가하였으며, wash coating을 4회 반복한 촉매(Fig. 4(e))는 일부 cell이 막히기 시작하여 더 이상의 wash coating을 수행할 수 없었다.

Table 1에 honeycomb 지지체와 금속이 담지된 촉매들의 담지량과 조성을 나타냈다. Wash coating의 횟수가 증가할수록 금속의 담지량이 증가하였으며, wash coating을 4회 반복한 촉매의 경우는 honeycomb 지지체를 기준으로 약 69.7% 무게가 증가함을 알 수 있었다. 활성 금속인 Cu의 담지량은 촉매 전체 무게를 기준으로 wash coating을 1회 실시한 촉매는 1.2 wt%가 담지되었으며, 4회 실시한 촉매는 4.1 wt%까지 증가하였다. Wash coating을 4회 반복

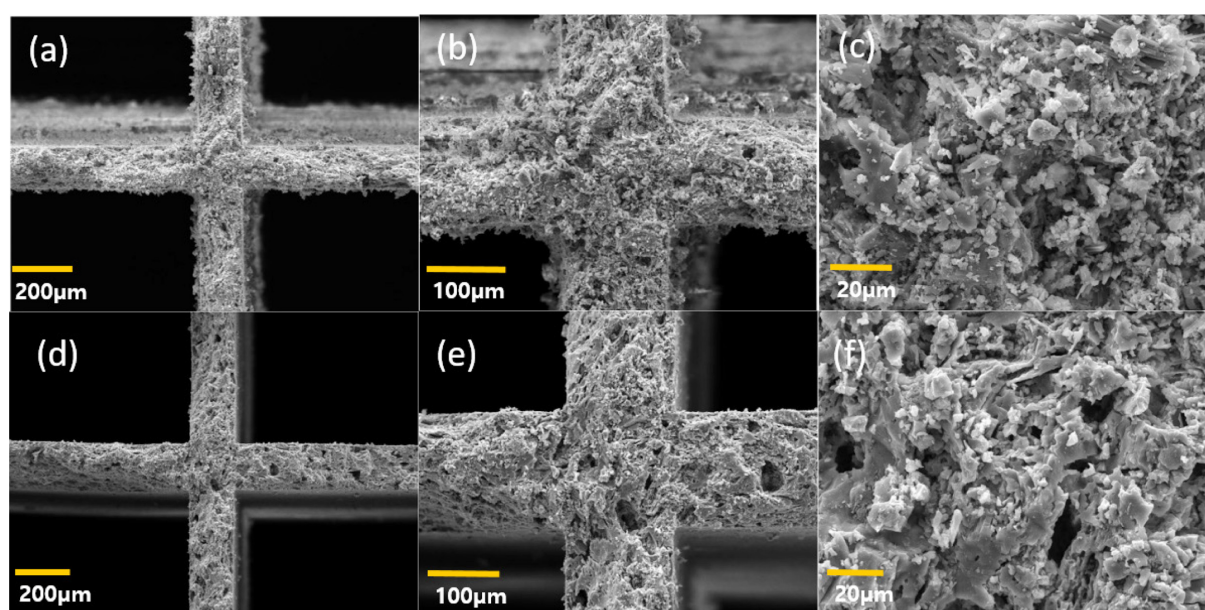


Fig. 3. SEM image of honeycomb supports [(a)-(c): before pretreatment, (d)-(f): after pretreatment].

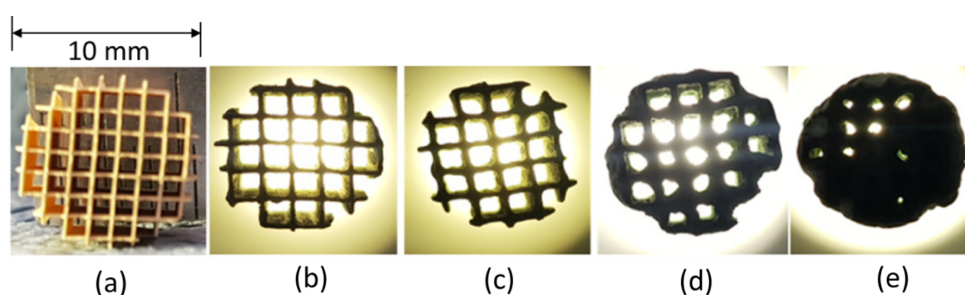


Fig. 4. Images of Cu-La-Al/honeycomb catalysts: (a) honeycomb, (b) Cu 1.2 wt%, (c) Cu 1.4 wt%, (d) Cu 2.7 wt%, (e) Cu 4.1 wt%.

Table 1. Loading amount of metal on honeycomb support

No. of wash coating	Catalyst	Weight <sup>a</sup> (g)	Cu (wt%)	La (wt%)	Al (wt%)
-	honeycomb	0.336			
1	Cu(1.2 wt%)-La-Al/honeycomb	0.382	1.2	0.3	10.6
2	Cu(1.4 wt%)-La-Al/honeycomb	0.393	1.4	0.4	12.9
3	Cu(2.7 wt%)-La-Al/honeycomb	0.459	2.7	0.8	24.4
4	Cu(4.1 wt%)-La-Al/honeycomb	0.570	4.1	1.2	33.8

<sup>a</sup>Weight of a honeycomb catalyst (diameter 10 mm × length 10 mm)

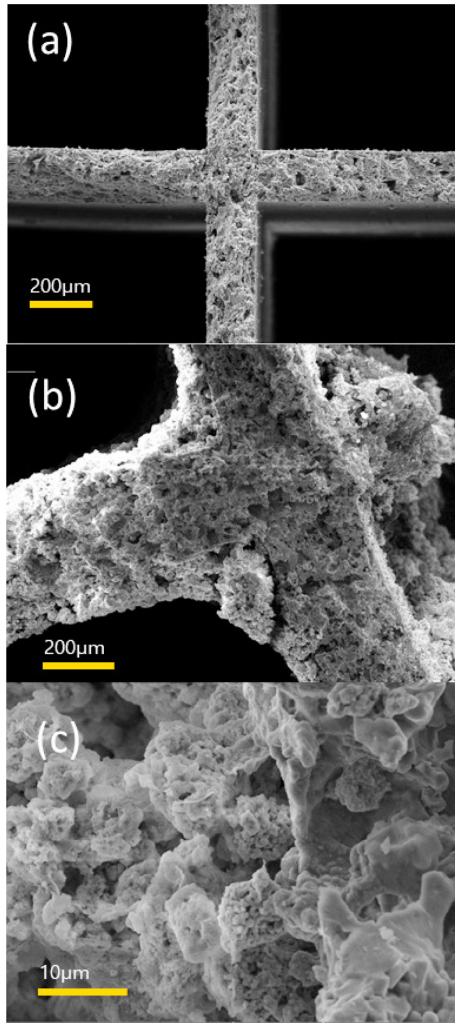


Fig. 5. SEM images: (a) honeycomb support, (b) & (c) Cu(4.1 wt%)-La-Al/honeycomb.

한 촉매, 즉 Cu(4.1 wt%)-La-Al/honeycomb 촉매의 SEM image와 honeycomb 지지체의 SEM image를 비교한 사진을 Fig. 5에 보였다. Cu(4.1 wt%)-La-Al/honeycomb 촉매의 cell 벽의 두께가 honeycomb 지지체에 비해서 약 2배 이상으로 두껍게 코팅된 것을 알 수 있다. 또한, honeycomb 지지체는 매끈한 표면이 보이는데 비해서, Cu(4.1 wt%)-La-Al/honeycomb 촉매의 표면은 다소 거친 형태를 보이고 있으며, 표면에 기공이 형성된 것을 확인할 수 있다. 이 기공들은 금속 산화물 결합체 사이에 형성된 거대기공이거나 또는 코팅용 슬러리 제조 시에 결합제로 사용한 methylcellulose 가 소성

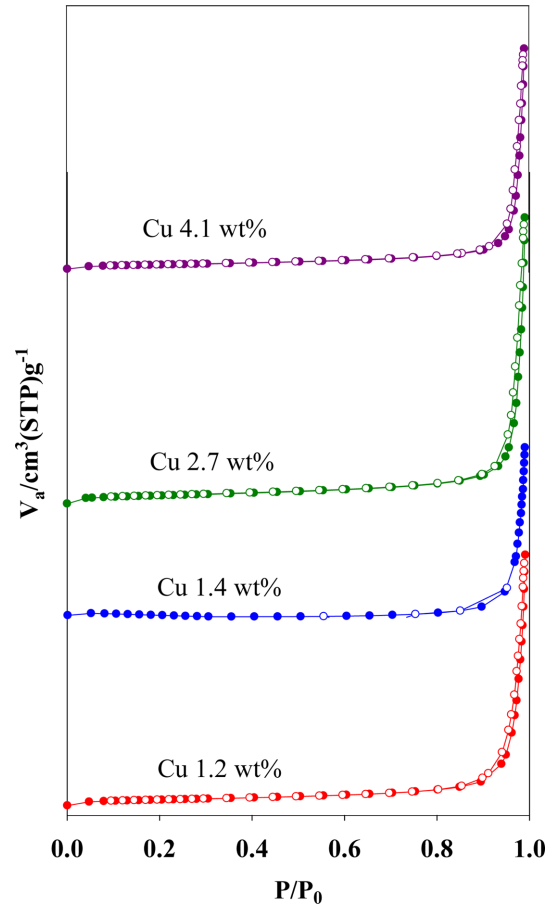


Fig. 6. N<sub>2</sub>-adsorption isotherms of Cu-La-Al/honeycomb catalysts (filled symbol: adsorption branch, empty symbol: desorption branch).

과정에서 분해되어 기화되면서 형성된 기공으로 추정된다.

Cu-La-Al/honeycomb 촉매들의 질소 흡착 등온선(Fig. 6)은 IUPAC 분류의 유형 III에 해당한다[30]. 즉, Cu-La-Al/honeycomb 촉매가 비다공성 또는 거대기공을 보유한 고체의 기공 특성을 보이고, 미세기공이 거의 발달하지 않았다는 것을 의미한다. 또한 질소 흡착 등온선 분석 결과, 금속 산화물의 담지량이 증가하여도 질소 흡착 등온선의 유형은 크게 달라지지 않았음을 알 수 있다. 즉, Cu-La-Al/honeycomb 촉매들의 기공 구조는 금속의 담지량에 크게 의존하지 않음을 알 수 있다. Table 2에 나타낸 바와 같이 honeycomb 지지체의 BET 표면적이 0.1 m<sup>2</sup>/g로 매우 작았기 때문에 비다공성 재료로 구성되어 있음이 분명하다. 그러나 wash coating을 반복한 Cu-La-Al/honeycomb 촉매의 BET 표면적은 3.1~4.1 m<sup>2</sup>/g 범위 내에

Table 2. Textural properties of various catalysts

Catalyst	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	$d_p$ (nm) <sup>c</sup>
Honeycomb	0.1	0.001	79
Cu(1.2 wt%)-La-Al/honeycomb	3.3	0.046	68
Cu(1.4 wt%)-La-Al/honeycomb	3.0	0.036	93
Cu(2.7 wt%)-La-Al/honeycomb	4.1	0.052	60
Cu(4.1 wt%)-La-Al/honeycomb	3.1	0.040	68

<sup>a</sup>Surface area calculated by the BET method

<sup>b</sup>Total pore volume estimated from the isotherm at  $P/P_0 = 0.99$

<sup>c</sup>Average pore size as determined by the BJH method

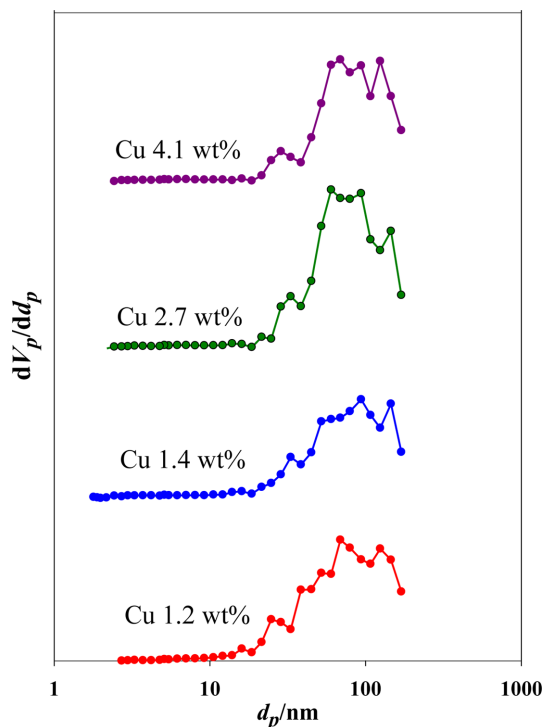


Fig. 7. Pores size distributions of Cu-La-Al/honeycomb catalysts.

있었으며, 이것은 금속 산화물이 비다공성 honeycomb 지지체에 함침됨에 따라 일부 기공이 생성되었음을 의미한다. 한편, Cu-La-Al/honeycomb 촉매 중에서는 wash coating을 3회 반복한 촉매인 Cu(2.7 wt%)-La-Al/honeycomb 촉매의 BET 표면적과 기공 부피가 가장 크게 나타났다. 또한 Fig. 7의 기공 크기 분포를 살펴보면, Cu(2.7 wt%)-La-Al/honeycomb 촉매에서 약 20~200 nm 범위의 메조기공과 거대기공이 가장 잘 발달해 있음을 알 수 있다. Fig. 2에서 확인한 바와 같이, wash coating을 3회 실시한 촉매는 honeycomb의 cell이 잘 유지된 반면에 4회 코팅한 촉매는 cell을 오히려 막기 시작하였으며, 이에 따라 wash coating을 3회 반복한 촉매인 Cu(2.7 wt%)-La-Al/honeycomb 촉매의 메조기공과 거대기공이 가장 잘 발달한 것으로 해석된다.

Fig. 8에 금속이 코팅 되지 않은 honeycomb 지지체와 wash coating을 4회 반복한 Cu-La-Al/honeycomb 촉매의 XRD 패턴 분석 결과를 비교하였다. 코팅된 금속 산화물로서 CuO (JCPDS 45-0937)외에도  $\text{Al}_2\text{CuO}_4$  (JCPDS 01-076-2295)를 확인할 수 있으며, lanthanum aluminum oxide ( $\text{La}_{0.85}\text{Al}_{11.55}\text{O}_{18.60}$ ; JCPDS 01-077-0337)도 존재함을 알 수 있다[31].

### 3-2. ADN 기반 액체 추진제 분해 반응 결과

Cu(2.7 wt%)-La-Al/honeycomb 촉매를 사용한 ADN 기반 액체 추진제의 분해 반응 실험에서 얻은 온도와 압력 곡선을 Fig. 9에 예를 들어 나타냈다. ADN 기반 액체 추진제는 one-stage로 분해되며, 분해 시에 강한 열이 발생함으로 인해 반응기 내부의 급격한 온도 상승이 발생한다. 이렇게 급격한 온도 상승이 시작되는 지점의 온도를 분해개시온도(decomposition onset temperature,  $T_{dec}$ )라고 부르며, 이때 기체 생성물이 급격하게 형성되어 반응기 내부의 급격한 압력 증가를 수반한다. 이때 분해 반응 직전의 압력과 분해 시 증가되는

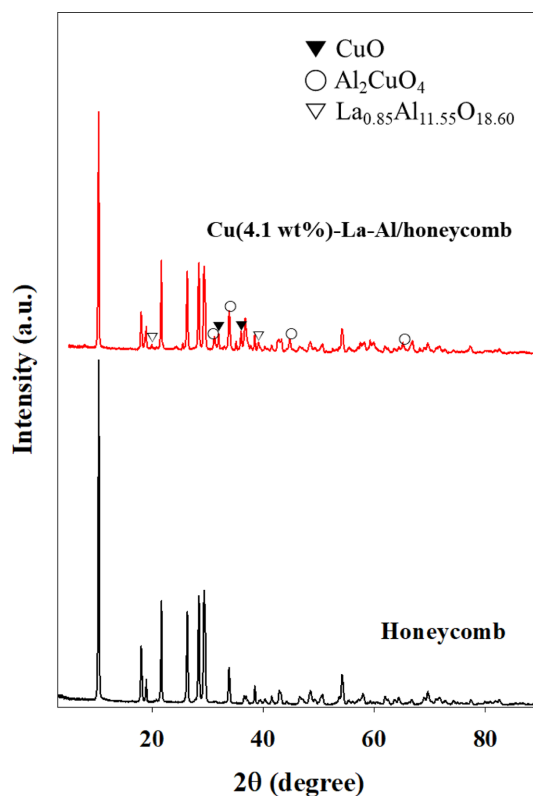


Fig. 8. XRD patterns of honeycomb support and Cu(4.1 wt%)-La-Al/honeycomb.

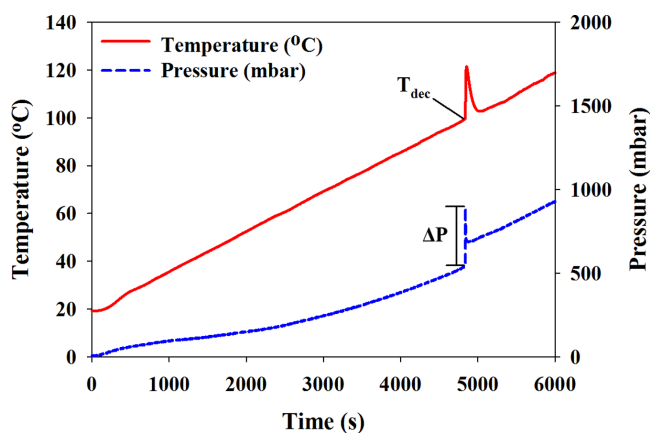


Fig. 9. Temperature and pressure profiles during decomposition of ADN-based liquid propellant over Cu(2.7 wt%)-La-Al/honeycomb catalyst.

압력의 최대 압력의 차이를  $\Delta P$ 라고 표현하였다. ADN 기반 액체 추진제의 분해개시온도가 낮을수록 저온 분해 활성이 우수하다고 판단하였다[5,6,15].

Cu-La-Al/honeycomb 촉매를 사용한 ADN 기반 액체 추진제의 분해 반응 실험으로부터 얻은 분해개시온도( $T_{dec}$ )를 Fig. 10에 비교하였다. 우선, 금속을 담지하지 않은 honeycomb 지지체를 사용한 반응에서 분해개시온도가 121.0 °C로 나타났다. Cu-La-Al/honeycomb 촉매의 경우, Cu의 담지량이 1.4 wt%에서 2.7 wt%로 증가하면 분해개시온도가 111.3 °C에서 100.0 °C까지 낮출 수 있었다. 즉, 활성 금속인 Cu의 담지량이 증가하면 저온분해활성이 우수해지는 것을

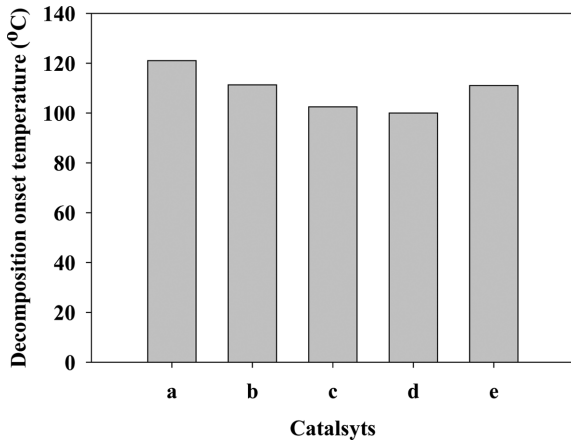


Fig. 10. Decomposition onset temperature ( $T_{dec}$ ) of ADN-based liquid propellant over (a) honeycomb, (b) Cu(1.2 wt%)-La-Al/honeycomb, (b) Cu(1.4 wt%)-La-Al/honeycomb, (c) Cu(2.7 wt%)-La-Al/honeycomb, (d) Cu(4.1 wt%)-La-Al/honeycomb.

확인하였다. 그러나 Cu의 담지량이 4.1 wt%인 촉매의 경우는 분해 개시온도가 111.0 °C로 다시 높아졌다. 이러한 현상은 Table 2와 Fig. 7에서 확인했듯이 Cu(4.1 wt%)-La-Al/honeycomb 촉매의 경우는 Cu(2.7 wt%)-La-Al/honeycomb 촉매에 비해 표면적과 기공부피가 작고, 메조기공과 거대기공이 덜 발달해 있어서 반응물과 생성물의 확산에 더 불리하기 때문으로 해석된다. 더욱이, Cu(4.1 wt%)-La-Al/honeycomb 촉매의 경우는 honeycomb cell의 일부가 막혀있기 때문에 이러한 해석이 타당하다고 여겨진다. 결론적으로, 본 연구에서 제조한 Cu-La-Al/honeycomb 촉매 중에서 wash coating을 3회 실시해서 제조한 Cu(2.7 wt%)-La-Al/honeycomb 촉매가 ADN 기반 액체 추진제의 분해 반응에 가장 우수한 저온분해활성을 보이는 최적 촉매로 선정되었으며, 그 이유는 활성 금속인 Cu담지량이 높으면서 메조기공과 거대기공이 가장 잘 발달했기 때문으로 해석할 수 있다.

#### 4. 결 론

알칼리, 산 및 계면활성제를 사용하여 표면의 불순물이 제거된 cordierite ( $5\text{SiO}_2\text{-}2\text{MgO}\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 재질의 honeycomb 지지체에 구리, 란타넘 및 알루미늄 전구체 슬러리를 wash coating하여 Cu-La-Al/honeycomb 촉매를 제조하였다. Wash coating의 횟수가 증가할수록 금속의 담지량이 증가하였으며, 활성금속인 Cu의 담지량을 4.1 wt%까지 증가시킬 수 있었다. Cu-La-Al/honeycomb 촉매의 BET 표면적은 3.1~4.1  $\text{m}^2/\text{g}$  범위 내에 있었으며, 미세기공은 거의 존재하지 않으면서 약 20~200 nm 범위의 메조기공과 거대기공이 발달한 기공 구조를 가지고 있음을 확인하였다. 본 연구에서 제조한 Cu-La-Al/honeycomb 촉매 중에서 wash coating을 3회 실시해서 제조한 Cu(2.7 wt%)-La-Al/honeycomb 촉매가 ADN 기반 액체 추진제의 분해 반응에서 저온분해활성이 가장 뛰어났다. 그 이유는 활성 금속인 Cu 담지량이 많고, 표면적과 기공부피가 가장 크면서, 메조기공과 거대기공이 가장 잘 발달했기 때문으로 해석할 수 있다.

#### 감 사

이 연구는 국방과학연구소의 연구비 지원에 의한 연구임.

#### References

1. Maleix, C., Chabernaud, P., Brahm, R., Beauchet, R., Batonneau, Y., Kappenstein, C., Schwentenwein, M., Koopmans, R. J., Schuh, S. and Scharlemann, C., "Development of Catalytic Materials for Decomposition of ADN-based Monopropellants," *Acta Astronaut.*, **158**, 407-415(2019).
2. SoaresNetor, T. G., Gobbo-Ferreirar, J., Cobo, A. J. G. and Cruz, G. M., "Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Catalysts Used in Satellite Propulsion," *Brazilian J. Chem. Eng.*, **20**(3), 273-282(2003).
3. Spores, R. A., Masse, R., Kimbrel, S. and McLean, C., "GPIM AF-M315E Propulsion System," 49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint of Propulsion Conference, July, Orlando (2015).
4. Jang, I. J., Jang, Y. B., Shin, H. S., Shin, N. R., Kim, S. K., Yu M. J. and Cho, S. J., "Preparation and Characterization of Lanthanum Hexaaluminate Granule for Catalytic Application in Aerospace Technology," Proceedings of the 18th International Conference on Composite Materials, August, Jeju (2011).
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**(2), 121-128(2012).
6. Hong, S., Heo, S., Kim, W., Jo, Y. M., Park, Y. and Jeon, J., "Catalytic Decomposition of an Energetic Ionic Liquid Solution over Hexaaluminate Catalysts," *Catalysts*, **9**(1), 80(2019).
7. Chai, W. S., Cheah, K. H., Koh, K. S., Chin, J. and Chik, T. F. W. K., "Parametric Studies of Electrolytic Decomposition of Hydroxylammonium Nitrate (HAN) Energetic Ionic Liquid in Microreactor Using Image Processing Technique," *Chem. Eng. J.*, **296**, 19-27(2016).
8. Tanaka, N., Matsuo, T., Furukawa, K., Nishida, M., Suemori, S. and Yasutake, A., "The "Greening" of Spacecraft Reaction Control Systems," *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review.*, **48**(4), 44-50(2011).
9. McLean, C. H., Deininger, W. D., Joniat, J., Aggarwal, P. K., Spores, R. A., Deans, M., Yim, J. T., Bury, K., Martinez, J., Car-diff, E. H. and Bacha, C. E., "Green Propellant Infusion Mission Program Development and Technology Maturation," 50th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, July, Cleveland (2014).
10. 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**(2014), 332-337(2015).
11. Xiaoguang, R. E. N., Minghui, L. I., Ai-qin, W., Lin, L. I., Xiaodong, W. and Tao, Z., "Catalytic Decomposition of Hydroxyl Ammonium Nitrate at Room Temperature," *Chinese J. Catal.*, **28**(1), 1-2(2007).
12. Kang, S., "Evaluation of Catalytic Decomposition Performance for 1Nclass Ionic Liquid Monopropellant Thruster," Master Dissertation, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, Korea (2012).
13. Agnihotri, R. and Oommen, C., "Cerium Oxide Based Active Catalyst for Hydroxylammonium Nitrate (HAN) Fueled Mono-

- propellant Thrusters,” *RSC Adv.*, **8**(40), 22293-22302(2018).
14. Yang, R., Thakre, P. and Yang, V., “Thermal Decomposition and Combustion of Ammonium Dinitramide,” *Combust., Explos. Shock Waves*, **41**(6), 657-679(2005).
  15. Hong, S., Heo, S., Jo, Y. M., Kim, T. and Jeon, J., “A Study on Nanoporous Catalysts for Decomposition of ADN-Based Liquid Monopropellant,” *Korean Soc. Propuls. Eng.*, **20**(7), 1319-1322 (2016).
  16. 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).
  17. Kleimark, J., Delanoë, R., Demairé, A. and Brinck, T., “Ionization of Ammonium Dinitramide: Decomposition Pathways and Ionization Products,” *Theor. Chem. Acc.*, **132**(12), 1412(2013).
  18. Kim, W., Park, M., Kim, S., Jeon, J. K. and Jo, Y., “Preparation of High Purity Ammonium Dinitramide and Its Liquid Monopropellant,” *Appl. Chem. Eng.*, **30**(5), 591-596(2019).
  19. Amrousse, R., Katsumi, T., Itouyama, N., Azuma, N., Kagawa, H., Hatai, K. 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**(6), 2686-2692(2015).
  20. Vyazovkin, S. and Wight, C. A., “Ammonium Dinitramide: Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition,” *J. Phys. Chem. A*, **101**(31), 5653-5658(1997).
  21. 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,” US Patent No. 7,137,244(2006).
  22. Giani, L., Cristiani, C., Groppi, G. and Tronconi, E., “Washcoating Method for Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Deposition on Metallic Foams,” *Appl. Catal. B Environ.*, **62**(1-2), 121-131(2006).
  23. Jiang, P., Lu, G., Guo, Y., Guo, Y., Zhang, S. and Wang, X., “Preparation and Properties of a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Washcoat Deposited on a Ceramic Honeycomb,” *Surf. Coat. Technol.*, **190**(2-3), 314-320 (2005).
  24. Choi, H. T., Mok, J. K., Lee, E. H., Yoo, J. S. and Lee, J. W., “An Experimental Study On the Fluid Flow in Monolithic Catalyst Supports,” *Korean Soc. Energy*, **4**(2), 288-296(1995).
  25. Yoo, D. and Jeon, J. K., “Decomposition of Eco-friendly Liquid Propellants over Ruthenium/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/meta Foam Catalysts,” *Clean Technol.*, **25**(3), 256-262(2019).
  26. Meille, V., “Review on Methods to Deposit Catalysts on Structured Surfaces,” *Appl. Catal., A*, **315**, 1-17(2006).
  27. Toyao, T., Jing, Y., Kon, K., Hayama, T., Nagaoka, S. and Shimizu, K. I., “Catalytic NO-CO Reactions over La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported Pd: Promotion Effect of La,” *Chem. Lett.*, **47**(8), 1036-1039(2018).
  28. Kim, M., Kim, J., Kim, H., Lee, J., Park, Y. C. and Jeon, J. K., “Decomposition of Ionic Liquid Solution Over CuI-hexaaluminate Catalysts,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **20**(7), 4466-4469(2020).
  29. 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).
  30. Thomms, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. and Sing, K. S., “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).
  31. Renuga, D., Jeyasundari, J., Athithan, A. S. and Jacob, Y. B. A., “Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles Using Brassica Oleracea Var. Italic Extract for Its Antifungal Application,” *Mater. Res. Express*, **7**(4), 045007(2020).