

하이퍼골릭 이온성 추진제 연구 개발 동향

강홍재^a · 이경환^b · 김충만^b · 이종광^{b,*}

A Review of the Technical Development on Ionic Liquids for Hypergolic Propellants

Hongjae Kang^a · Kyoungwhan Lee^b · Chungman Kim^b · Jongkwang Lee^{b,*}

^a Department of Plasma Engineering, Korea Institute of Machinery and Materials, Korea

^b Department of Mechanical Engineering, Hanbat National University, Korea

* Corresponding author. E-mail: jongkwang@hanbat.ac.kr

ABSTRACT

Since the late 1990s, the demand for developing green or reduced-toxic storable propellants has been rising to replace the existing toxic propellants. Most of the research activities are focusing on development of new hypergolic fuels and either white fuming nitric acid or hydrogen peroxide is utilized as an oxidizer. The newly-developed hypergolic fuels are classified as three types, catalytic fuel, reactive fuel, and ionic fuel. In the present study, recent R&D trend of ionic liquid propellants is described and the main results in the previous studies are analyzed.

초 록

1990년대부터 기존 맹독성 이원추진제를 대체하기 위해 수행되어 오던 친환경 혹은 저독성 이원추진제 조합에 관한 연구는 최근 우주 추진기술 개발과정에서 경제성, 안정성, 효율성 등이 강조되며 더욱 주목받고 있다. 연구활동은 주로 저독성 하이퍼골릭 연료를 개발하는 것에 집중되어 왔으며 백연질산 혹은 고농도 과산화수소 산화제로 사용하였다. 저독성 하이퍼골릭 연료의 종류는 촉매성 연료, 반응성 연료, 이온성 연료로 구분할 수 있다. 본 논문에서는 하이퍼골릭 이온성 연료의 연구개발 동향을 소개하고 선행연구에서 보고된 주요 결과들에 대해 분석하고자 한다.

Key Words: Hypergolicity(접촉점화성), Reduced-toxic Propellant(저독성 추진제), Ionic Liquid Fuel(이온성 연료), Ignition Delay(점화지연시간)

1. 서 론

저장성 이원추진제를 활용한 우주 추진시스템은 군사적인 목적 또는 우주탐사를 위해 다양한

방식으로 개발되어 왔다. 일반적으로 저장성 이원추진제 조합은 하이드라진 계열의 물질을 연료로 사용하고 질산계열의 물질 또는 사산화이질소를 산화제로 사용해왔다. 이러한 물질들은 부식성이 강하며, 특히 하이드라진 계열의 물질은 맹독성 물질이라 이를 취급하기 위해 연구개발 단계에서 막대한 예산과 비용을 소모해야 한다. 우주 추진기술 개발과정에서 경제성, 안전성,

Received 28 September 2022 / Revised 8 December 2022 / Accepted 15 December 2022

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

효율성 등이 점차 강조됨에 따라 기존 맹독성 이원추진제 조합을 대체하기 위한 친환경 또는 저독성 이원추진제 개발이 1900년대 말부터 활발히 진행되고 있다. 새롭게 개발되는 저독성 이원추진제 조합이 반드시 가져야 할 특징적인 화학반응이 있다. 액상의 연료와 산화제가 외부 열원 없이도 물리적인 접촉만으로 수 ms 내 자연 발화하여 점화를 촉발할 수 있어야 한다. 이러한 화학적 특징을 갖는 저장성 이원추진제 조합을 점촉점화성 또는 하이퍼골릭(hypergolic) 이원추진제 조합이라 부르며, 추진제 점화를 위한 부차적인 프로세스 없이 추진제 분사만으로 추력을 점화시킬 수 있어 가장 높은 수준의 점화 신뢰성을 보장할 수 있다. 전 세계적인 연구개발 추세는 주로 고에너지 저독성 연료 개발에 초점이 맞추어져 있으며, 비교적 독성이 약간 백연질산(white fuming nitric acid, WFNA)이나 고농도 과산화수소(H_2O_2)를 산화제로 활용하였다. 저독성 하이퍼골릭 연료의 종류는 점화를 유도하는 화학적 메커니즘에 따라 촉매성(catalytic) 연료, 반응성(reactive) 연료, 이온성(ionic) 연료로 구분할 수 있다. 국내에서는 2010년도 중반부터 저독성 하이퍼골릭 추진제 개발에 관한 연구가 본격적으로 수행되었으며, 2020년도에 관련 연구에 대한 개발동향을 조사한 논문이 발표된 바 있다[1]. 앞서 기술한 3종류의 연료들 중에서 이온성 연료에 관한 연구가 가장 활발히 이루어지고 있다. 그 이유는 아마도 이온성 연료가 갖는 다양한 장점 때문이라 추측된다. 양이온과 음이온을 화학적으로 설계하여 원하는 물성을 갖는 이온성 물질을 합성해낼 수 있다. 게다가, 증기압이 상당히 낮아 취급이 용이하고 밀도가 높으며 고에너지 화학결합을 갖는 작용기들을 도입하여 물질의 에너지 함량을 높일 수 있다.

본 논문에서는 저독성 하이퍼골릭 연료들 중 이온성 연료에 대해 국내외 연구개발 동향을 조사하여 현재의 연구개발 수준과 방향을 이해하고자 한다. 하이퍼골릭 이온성 연료와 관련된 연구 주제가 어떠한 방식으로 확장되어 왔는지를 이온성 연료 작용기의 변천사를 통해 면밀히 기술하였다. 기 개발된 이온성 연료들의 이론 성능

은 가장 최근에 발표된 리뷰 논문의 자료를 인용하여 핵심적인 정보를 전달하고자 한다. 그리고 본 문헌에서 제시된 하이퍼골릭 연료의 점화 성능은 점화지연시간이라는 인자로 표현되어 있는데, 점화지연시간을 측정하는 장치나 기법에 따라 동일한 물질의 점화지연시간도 상당히 달라질 수 있기 때문에 서로 다른 연구의 지표를 정량적으로 비교하는 것에 주의가 필요하다.

2. 본 문

2.1 질산계열 산화제와 반응성이 확인된 이온성 연료

2000년 초까지만 해도 이온성 물질에 대한 일반적인 견해는 휘발성이 거의 없고, 가연성 물질이 아니며, 열화학적 안정성이 높고, 전기 전도도가 상당히 큰 물질이라는 것이다. 대부분의 이온성 물질은 화학공정에서 다른 물질을 녹이는 용매로 사용되었고, 일부 극히 제한된 경우에만 화학반응에 직접적으로 활용되었다고 한다. 2006년 Idaho 대학의 J.M. Shreeve 연구팀에서는 이온성 물질이 로켓 추진제로 활용할 수 있다는 사실에 대해 분석하였고, 그 결과는 전 세계적인 이목을 끌기 시작했다[2]. 해당 연구팀은 이온성 물질의 양이온과 음이온이 질소(N)를 다량 포함할수록 높은 생성열과 밀도를 가질 수 있기 때문에 고에너지 로켓 추진제로를 합성할 수 있다고 주장하였다. 하지만 이 논문에서 점촉점화 특성(hypergolicity)에 대한 언급은 없다. 2008년 미국 공군에서는 이온성 물질을 하이퍼골릭 연료로 사용할 수 있다는 가능성을 제시하였다[3]. 다양한 종류의 고에너지 하이퍼골릭 연료 개발에 관한 연구활동은 세계 2차 대전 당시 가장 활발하게 진행되었었고, 현재는 대부분 hydrazine 혹은 hydrazine-methylated derivatives를 하이퍼골릭 연료로 사용하고 있다. 1900년대 후반부터 로켓 산업의 친환경성과 경제성을 높이려는 노력들이 이루어지면서, 하이드라진 계열의 물질을 대체하기 위한 추진제 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 이러한 맥락에서 2008년 미국 공군에서 발표

한 결과는 이온성 물질을 하이퍼골릭 추진제로 활용하기 위한 연구흐름의 초석이 된다고 볼 수 있다. 당시 미 공군은 dicyanamide anion ($[N(CN)_2]^-$, DCA $^-$)을 활용한 이온성 물질에 주목하였는데, dicyanamide 계열의 이온성 물질은 그 당시 알려진 이온성 물질들에 비해 비교적 점도가 낮아 추진제 공급시스템의 부하를 낮출 수 있다고 판단하였기 때문이다. IRFNA와 WFNA를 산화제로 활용하여 imidazolium dicyanamide 계열의 물질들의 접촉점화 현상을 실험적으로 관측하였고, 양이온 보다 음이온이 접촉점화 현상을 촉발하는 주요 원인이라 추정하였다. 이 시기쯤 dicyanamide 또는 nitrocyanimide 음이온 ($[N(CN)-(NO_2)]^-$, NCA $^-$)이 질산계열의 산화제와 접촉점화 반응을 촉발할 수 있다는 사실이 명확해졌고, 점화지연시간의 경우 물질마다 차이가 발생할 수 있으나 dicyanamide 계열 물질이 nitrocyanamide 계열 물질보다 짧은 점화지연시간을 보였다. 그 외 nitrate, azide, chloride 계열의 음이온들도 접촉점화 현상을 일으킬 수 있다는 결과들이 보고되기 시작하였다. 하이퍼골릭 이온성 연료의 물성은 양이온의 종류에 큰 영향을 받는다고 알려졌다. 2010년 J.M. Shreeve 연구팀은 dicyanoborate ($[BH_2(CN)_2]^-$, DCB $^-$) 음이온과 여러 양이온들을 조합하여 WFNA와 접촉점화 현상을 야기할 수 있는 이온성 연료들에 대해 보고하였다[4]. WFNA 산화제에 대해 dicyanoborate 기반 이온성 연료들이 dicyanoamide 또는 nitrocyanamide 기반 이온성 연료들 보다 점도가 낮고 점화지연시간이 짧다는 점을 강조하였다. 일반적으로 borohydride(BH_4^-) 계열의 음이온은 강한 흡습성을 가지기 때문에 취급 및 보관에 각별한 주의를 기울여야 한다. borohydride, cyanoborate 음이온 보다 dicyanoborate 음이온이 비교적 수분에 덜 민감하다고 보고하였다. 흥미롭게도, dicyanoborate 계열 물질은 물속에서 합성할 수 있다.

2011년 J.M. Shreeve 연구팀이 발표한 이온성 연료들에 관한 mini review 논문에서 녹는점이 100°C 이하인 이온성 물질을 액체 추진제로 분류할 수 있다고 명시적으로 언급하였다[5]. 하이

퍼골릭 이온추진제의 점화지연시간과 관련해서는 통념적으로 50 ms 이하를 점화성능의 상한계로 받아들이나, 연구개발이 진행되면서 이 값은 수 ms 수준으로 낮아질 것이라 예측하였다. borohydride, cyanoborate, dicyanoborate와 같이 B-H 결합 구조를 갖는 음이온들이 질산계열의 산화제와 접촉점화 현상을 야기할 수 있다는 결과들이 보고되면서, B-H 결합 구조가 접촉점화 현상을 일으키는 주요 원인이라 분석하였다. 또한, azide anion (N_3^-) 작용기에 대해 주목한 부분이 있는데, 그 이유로 azide 음이온의 생성열(197.2 kJ/mol)이 기존 알려진 접촉점화를 촉발할 수 있는 DCA $^-$ (113.4 kJ/mol), NCA $^-$ (-27.1 kJ/mol) 음이온들 보다 높다는 장점이 있기 때문이다. 이 때문에 azide 작용기를 포함하여 물질을 합성할 경우 고에너지 물질을 생성할 수 있으며, 이와 동시에 강한 흡열반응이 야기할 수 있다. 최근 monomethylhydrazine(MMH)와 유사한 물성과 성능을 갖지만 독성이 적어 주목받고 있는 2-Azido-*N,N*-dimethylethylamine (DMAZ)라는 물질도 azide 작용기를 포함하고 있다.

2014년 J.M. Shreeve 연구팀은 WFNA를 산화제와 접촉점화 현상을 일으키는 2종류 이온성 연료군을 추가로 발표하였다. 이 두 물질들의 공통점은 B-H 결합을 포함한다는 것인데, 그 중 첫 번째 물질은 cyanoborohydride anion ($[BH_3CH]^-$, CBH $^-$) 기반 이온성 연료이다[6]. CBH $^-$ 음이온과 다양한 종류의 양이온들을 결합하여 점화성능 및 물성분석을 수행하였다. CBH $^-$ 기반 이온성 연료는 DCB 기반 이온성 연료 보다 비용적인 측면에서 유리한데, 그 이유는 합성 과정에서 은염류(silver salts)와 사이안화수은을 사용하지 않기 때문이다. 두 번째 물질은 borane 기반 이온성 연료 혼합물에 대한 것이다[7]. 이온성 연료 혼합물이라 명명한 이유는 borane 계열의 물질은 상온에서 고체상태로 존재하며, 기존 이온성 물질들과 혼합하였을시 점화지연시간을 획기적으로 단축시키는 효과가 관찰되어 혼합물 형태로 활용되었기 때문이다(borane-solubilized borohydride ionic liquids). 특히, triethylamine-

borane(TEAB) complex를 DCA 기반 이온성 물질([Bmim][DCA])에 혼합하여 새로운 이온성 연료 제작 방법에 대해 소개하였다. TEAB/BmimDCA 혼합비를 특정한 값으로 조정할 경우, 그 혼합물은 하이드라진 계열의 연료 Unsymmetrical dimethylhydrazine(UDMH) 보다 밀도가 높고, 넓은 온도 범위에서 액상으로 존재하며 WFNA 산화제와 유사한 점화성능을 가질 수 있었다.

한편, 질소 기반 고에너지 분자구조를 갖는 이온성 연료에 대해서도 지속적인 연구가 이루어졌다. 2014년 미국 Alabama 대학의 R.D. Rogers 연구팀은 대표적으로 알려진 질소 기반 고에너지 음이온 3종(DCA, NCA, N₃)에 대해서 각 13가지 종류의 양이온들과 결합하여 총 38 종의 이온성 연료들 (32종 액체, 6종 고체)에 대한 접촉점화 화학 반응 메커니즘을 분자 단위에서부터 해석하고자 하였다[8]. 해당 연구에서는 이온성 연료들의 녹는점, 밀도, 점도와 점화지연시간 사이의 상관관계를 특별히 규정할 수 없다는 결론에 도달하였다. 이와 대조적으로, 양이온들의 구조에 따른 점화지연시간의 변화가 뚜렷하게 나타났다. 양이온들이 갖는 작용기의 종류가 점화지연시간 변화를 야기하는 주요한 원인으로 파악되었다. 앞선 연구결과들을 종합해볼 때, 음이온의 경우 접촉점화 현상 자체를 촉발하는데 중요한 역할을 하고 양이온의 경우 이온성 연료의 물성이나 점화지연시간에 변화를 주는 요인으로 역할을 할 가능성이 높다. 2014년 이후에도 하이퍼골릭 이온성 연료에 대한 연구가 활발히 이루어졌는데, 질소 기반 고에너지 이온성 연료보다 수소화붕소 기반 이온성 연료에 관한 연구가 상대적으로 더욱 활발히 이루어졌다.

2015년도 J.M. Shreeve 연구팀은 수산화붕소 기반 이온성 연료들이 강한 흡습성으로 인해 저

장성이 불안정하다는 사실을 발견하고 이를 개선하기 위한 방안을 소개하였다[9]. 해당 연구에서는 수소화붕소 이온성 물질의 구조에 있는 imidazole ring에 긴 alkyl chains 작용기를 연결함으로써, 수분에 대한 안정성을 향상시키고자 하였다. 그러한 원리는 긴 alkyl chain group이 갖는 전자공여성(electron-releasing)효과를 이용한 것으로 alkyl chains의 소수성 특성을 활용하여 물질 전체의 가수분해 안정성 향상을 도모하고자 한 것이다. 가수분해 안정성에 대한 평가는 합성한 물질을 실제 물에 녹여 보므로써 관찰하였기 때문에, 실제로 가수분해 안정성이 얼마만큼 개선되었는지 정량적으로 파악하기 어렵다는 한계점이 존재한다. 뿐만 아니라, chain length가 증가할수록 분자구조 사이에 van der Waals' 힘이 증가하여 점도가 높아질 수 있다는 단점이 있다는 점을 고려해야 할 것이다.

2016년 중국 China Academy of Engineering Physics(CAEP) 소속 Q. Zhang 팀과 Harbin Institute of Technology 소속 J. Zhang 팀이 공동연구를 수행하여 borane 기반 이온성 연료에 대해 연구결과를 발표하였다[10]. Q. Zhang은 참고논문[6]에서 소개한 바와 같이 2014년 J.M. Shreeve 연구팀과 수소화붕소 기반 이온성 연료에 대해 공동으로 연구를 수행하였다. 이때 당시 J.M. Shreeve 연구팀 소속이었던 J. Zhang은 추후 Harbin Institute of Technology로 소속을 옮겨 Q. Zhang과 함께 수소화붕소 기반 이온성 연료에 관한 후속연구를 중국에서 활발히 수행하고 있다. 중국 연구팀은 N-alkylimidazole borane 화합물을 합성하여 특성을 분석하였고, 기존 이온성 연료 연구개발의 단점으로 부각된 생산비용과 대량생산을 위한 스케일업 이슈도 'one-pot' 합성 공정을 통해 극복하고자 하였다. 또한, N-alkylimidazole borane 화합물의 가수분해 안정성을 평가하기 위해 중수(heavy water, D₂O)에 물질을 녹여 핵자기 공명 분광법(NMR) 스펙트럼 분석을 진행하였다. 2017년 중국 Chinese Academy of Science 연구팀과 J.M. Shreeve 연구팀은 수분에 안정한 borohydride cluster 음이온들을 개발하기 위해 연구를 진행

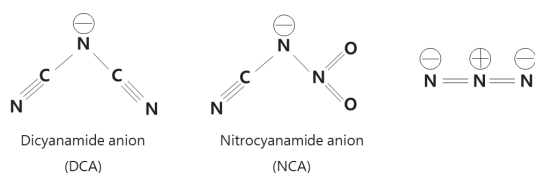


Fig. 1 Representative anions for hypergolic liquid fuels.

하였다[11]. Imidazolium 기반 양이온에 $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_6H_7]^-$ 음이온들을 조합하여 이온성 물질들을 합성하였다. 총 18가지의 후보군들 중 1가지 종류의 물질만 상온에서 액상으로 존재하였다. 이 물질은 HNO_3 산화제와 접촉 점화를 야기하였으며, 측정된 점화지연시간은 1 ms 수준이었다. NMR 스펙트럼 분석과 이론적 계산(DFT method)을 근거로 가수분해 특성을 상대적으로 평가하였다. 예를 들어, $[B_6H_7]^-$ 음이온 기반 이온성 연료들의 경우 D_2O 로 처리 시 완전히 중수소화가 될 수 있는 물질이기 때문에 ^{11}B NMR 실험을 통해 가수분해 특성을 평가할 수 있었다. 또 하나의 예로, 특정 후보 물질을 상온에서 CD_3CN 과 중수를 부피비로 5:1로 혼합한 혼합용액에 녹인 후 일정 기간(1 month) 보관하고 스펙트럼 분석을 통해 peak 변화를 관찰했다. 원 시료에서 2개로 나타났던 특정한 peak 신호들이 하나의 peak 신호로 변하였는데, boron cage 위의 수소 원자들이 중수소(deuterium)로 치환되었기 때문이다. 이때, ^{11}B NMR 스펙트럼 분석에서 새로운 형태의 보론 peak 신호가 관찰되지 않으면, 가수분해 안정성이 우수하다고 판단하였다. 추가적으로, 수소화붕소 음이온 작용기의 화학적 변화를 관찰하기 위해서 ^{11}B NMR 스펙트럼 분석을 수행했다는 사실에 주목할 필요성이 있다. 핵자기 공명 분광법은 원자 핵스핀이 공명을 일으키는 진동수와

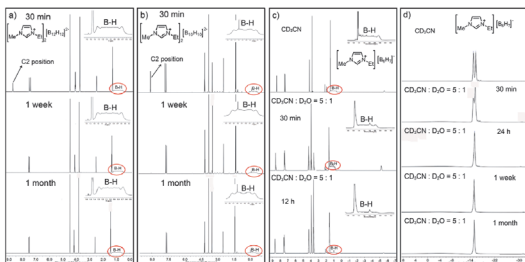


Fig. 2 NMR analysis data for the long-term storability test of boronhydride-based ionic liquid fuels (Hydrolytic studies by 1H NMR ($CD_3CN:D_2O = 5:1$) - (a) 1a; (b) 2a; (c) 3a; (d) hydrolytic studies of 3a by ^{11}B NMR ($CD_3CN:D_2O = 5:1$))[11].

공명 세기를 측정하는 분광법이다. 주어진 분자에서 화학적으로 다른 환경의 원자들을 구별할 수 있는 매우 선택적인 방법으로, 화합물의 조성이나 구조에 대한 정보를 획득할 수 있다. 보론은 ^{10}B 와 ^{11}B 두 개의 자연적으로 생성되는 NMR 활성핵을 가지고 있다. ^{11}B NMR이 ^{10}B NMR 보다 높은 감도를 가지고 있다. 수소화붕소를 D_2O 에 녹여 NMR 스펙트럼 분석을 진행할 경우, ^{10}B , ^{11}B 활성 핵과 커플링 효과로 공명이 발생하여 신호분석을 진행할 수 있다고 알려져 있다. 이러한 방식을 통해 수소화붕소 음이온들의 구조 변형을 관찰하였고, 이온성 연료에 대한 저장성 평가를 진행하였다.

2020년 중국 CAEP의 Q. Zhang 연구팀은 8 종류의 수소화붕소 음이온 작용기들에 대한 가수분해 안정성에 관한 이론적인 계산결과를 발표하였다[12]. 이론계산을 위하여 각 음이온들의 electrostatic potentials(ESPs), molecular orbital energy gaps, interaction energy에 대한 값을 고려하였다. 높은 ESP 값을 갖는 음전하일수록 물 분자의 양전하 부분과 쉽게 반응이 일어날 것이라 예측하였다. Fig. 3은 분자 궤도 에너지 준위

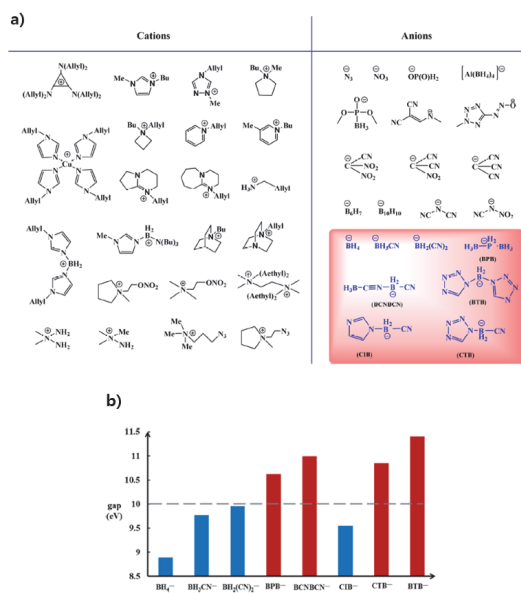


Fig. 3 a) candidate compositions of ionic liquid fuels, b) Comparisons of orbital energy gaps of borohydride anions[12].

에 따른 계산 결과를 보여준다. 궤도 에너지 준위가 높을수록 수소화붕소 음이온과 물 분자간의 반응이 어려워져 보다 강건한 가수분해 안정성을 확보할 수 있다. 수소화붕소 음이온들의 가수분해 메커니즘을 단계적으로 나누어 해석한 결과, 가수분해 세부반응 중 처음으로 시작하는 반응이 전체 가수분해 반응속도를 결정하는 rate-determining step의 반응에 해당한다. 그리고 음이온들의 energy barrier 값이 클수록 가수분해 안정성이 높다고 보고하였다. 결론적으로 8개의 수소화붕소 음이온들 중 bis(borano) hypophosphite ($[\text{BH}_3\text{PH}_2\text{BH}_3]^-$, BPB), cyano-bridged dicyanoborohydride ($[\text{BH}_3\text{CNBH}_2\text{CN}]^-$, BCNBCN), cyanotetrazolylborohydride (CTB), bishydrobis(tetrazol-1-yl)borate (BTB) 음이온들의 가수분해 안정성이 다른 4개의 후보군들에 비해 뛰어난 것이라 주장하였다.

2021년 중국 Harbin Institute of Technology의 J. Zhang 연구팀은 보론을 활용한 하이퍼골릭 이온성 연료들에 대한 리뷰 논문을 발표하였다[13]. 수소화붕소 음이온을 포함하는 액상의 이온성 연료들부터 이온성 연료에 첨가할 수 있는 보론 기반 점화촉진제(boron cluster, boron zwitterion, boron nanoparticle)까지 다양한 활용 사례에 대해 정리하였다. 여기에서도 수소화붕소 음이온을 가진 이온성 연료의 가수분해 안정성을 파악하기 위하여 이 물질을 D_2O 에 녹인 후 24시간 동안 분해가 일어나는지 육안으로 관찰하였다. 그 이후, ^1H , ^{13}C NMR 스펙트럼 분석을 통해 분자구조에 변형이 있었는지 살펴보았다. 수소화붕소 음이온에 기반한 이온성 연료들의 점화점화 성능에 대해서는 가수분해 안정성이 개선될수록 대체적으로 점화성능이 낮아지는 경향을 보였다고 한다. 이러한 기술적 문제를 해결하기 위해서 cyano group을 이용하여 $[\text{BH}_3]$ 와 $[\text{BH}_2\text{CH}]$ 음이온을 안정적으로 연결해주는 ligand 구조를 갖는 음이온들을 개발한 사례가 보고되었다 (Fig. 4 참조). 이 분자구조는 2016년 Q. Zhang 연구팀에서 개발한 것이며, 이러한 구조의 음이온이 물 분자와 화학반응을 일으킬 수 있는 interaction energy는 5.1 kcal/mol 수준으

로, J.M. Shreeve 연구팀에서 제안한 수소화붕소 음이온 DCB^- (6.1 kcal/mol)와 CBH^- (8.6 kcal/mol)보다 낮은 값을 갖는다. 이를 근거로 가수분해 안정성이 개선되었음을 시사하였다. 한편, Q. Zhang 연구팀은 2021년 nitroglycerin (NG) 기반 고에너지 이온성 연료에 대한 연구결과를 발표하였는데, 질소 기반 음이온인 DCA^- 를 갖는 3 종류의 이온성 연료들에 NG를 혼합하여 혼합물의 점화성능을 개선하고 에너지 함량을 높이려고 시도하였다[14].

연구흐름을 종합해볼 때, 이온성 연료의 연구 방향은 질소에 기반을 둔 고에너지 물질합성과 수소화붕소에 기반을 둔 고에너지 물질합성 이렇게 크게 2가지 맥락으로 구분지어 살펴볼 수 있었다. 현재까지도 두 분야에 대해 활발한 연구가 이루어지고 있다. 2021년 중국 Tianjin 대학의 Tang 연구팀이 발표한 연구결과를 살펴보면, 질소 기반 음이온 DCA^- 와 수소화붕소 기반 음이온 CBH^- 를 적절한 배합하여 하이브리드 형태의 음이온을 만들 경우, 동일한 양이온(EMIM) 형태에서 각각의 음이온들이 갖는 점화성능 보다 하이브리드 형태의 음이온($[\text{CBH}]_{0.7}[\text{DCA}]_{0.3}$)에서 개선된 점화성능을 얻을 수 있다는 새로운 개념을 제시하였다[15]. 이 연구는 향후 질소 기반 음이온과 수소화붕소 기반 음이온들이 하이브리드 형태로 제작되어 활용될 수 있음을 시사하였다는 점에서 의미가 있다. 수소화붕소 기반 이온성 연료들에 대한 가수분해 안정성 평가 연구와 관련하여 실제 추진제를 조제하는 과정에서 대기 중 수분과의 접촉을 원천적으로 차단할 수 있는 공정을 구현한다면 가수분해 안정성을 평가하는 연구목적에 대해 의문을 가질 수밖에 없다. 기술적인 측면에서 가수분해 안정성을 향상시키기 위해 점화성능을 감소시켜야 한다면, 어떤 요소를 최우선 순위에 들지 미션 설계 관점에서 결정할 이슈이다.

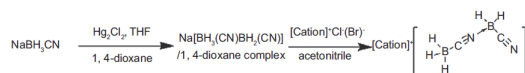


Fig. 4 A typical example of borohydride anion stabilized by the ligand of cyano group[13].

2.2 과산화수소 산화제와 반응성이 확인된 이온성 연료

과산화수소를 산화제로 활용한 하이퍼골릭 이온성 연료들에 대한 연구사례는 질산계열 산화제 WFNA를 활용한 연구사례에 비해 비교적 보고된 수가 적다. 2011년 미국 공군은 수소를 과량 함유한 metal hydride 기반 음이온 연료 구조에([Al(BH₄)₄]) 대해 소개하였다[16]. 촉매와 같은 별도의 점화촉진제 없이도 과산화수소와 상온에서 접촉점화 현상을 촉발할 수 있는 이온성 물질이 있다는 사실을 밝혀냈다는 것에 의미가 있다. 그리고 2021년 독일 DLR에서 thiocyanate (SCN⁻) 음이온을 갖는 이온성 연료들에 대해 주목할 만한 연구결과들을 발표하였다. DLR의 하이퍼골릭 이온성 연료 개발전략은 화학합성부터 연구를 시작해오던 기존 연구그룹들과 차이를 보인다. 새로운 물질을 실험실 수준에서 성공적으로 개발하였다 하더라도, 그 물질을 경제적으로 대량생산하기 위한 후속 연구가 이루어져야 하며 새로운 물질에 대한 물성 및 독성을 표준화하는 것에 대한 막대한 비용과 시간이 소요될 수 있다. 이러한 기술적 불확실성을 최소화하고 개발시간 및 비용을 극단적으로 단축하기 위해 DLR은 이미 상업적으로 생산되고 있는 이온성 물질들 중 과산화수소와 접촉점화를 일으킬 수 있는 이온성 물질들을 탐색하였다. DLR은 상용화된 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate ([EMIM][SCN])와 1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate ([BMIM][SCN]) 두 이온성 물질들과 96.1% 고농도 과산화수소와 접촉점화 현상을 액적낙하 실험을 통해 관찰하였다[17]. 해당 실험 조건에서 [EMIM][SCN]의 점화지연시간(31.7 ms)이 [BMIM][SCN]의 점화지연시간(45 ms) 보다 짧게 측정되었다. DLR은 [EMIM][SCN]에 5 wt.% copper thiocyanate(Cu/SCN) 촉매를 첨가하여 점화성능을 개선하고자 하였고, 실제로 점화지연시간은 13.9 ms까지 감소하였다. Cu/SCN 촉매 물질을 선택한 것은 촉매의 음이온 작용기와 이온성 연료의 음이온 작용기를 동일한 종류로 맞추어 혼합물의 저장성을 확보하고자 함이다.

앞선 선행연구를 통해 DLR 그룹은 [EMIM][SCN] + (Cu/SCN 5wt.%) 조성을 최적 이온성 연료 혼합비로 선정하였고, 연소 실험에 관한 후속연구 결과를 발표하였다[18]. 연소실험에 사용된 모델 반응기에 대한 정보는 Fig. 7과 같다.

연소실이 없는 open-chamber test 결과를 보면, 연료와 산화제 공급압력과 어떤 추진제를 선분사하는지 등 여러 조건에 따라 점화지연시간이 크게 달라졌으며, 모든 경우 액적낙하 실험에서 측정된 점화지연시간 보다 점화지연시간이 증가하였다 (Fig. 8). 연소시험은 실험조건 당 2초 수행하였다. 연소실 설계압력은 10 bar이며, 추력기 작동조건이 설계조건과 가까울수록 연소 효율이 높아졌다 (> 90%). 그러나 설계조건 보다 공급유량이 낮을 경우 폭발성 시동(hard-start)이 발생할 가능성이 높다고 지적하였다. 문헌조사

Table 1 Properties of commercial thiocyanate ionic liquid: melting point (T_m), density at 25 °C (ρ), viscosity at 25 °C (η), enthalpy of formation (Δ_fH⁰)

	T _m [°C]	ρ[g/cm ³]	η[mPa s]	Δ _f H ⁰ [kJ/mol]
1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate	-6 [40]	1.11 [33]	22.7 [33]	52.8 [41]
1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate	-29 [42]	1.07 [43]	35.8 [43]	-5 [44]

Fig. 5 Information of commercial ionic liquids ([EMIM][SCN], [BMIM][SCN])[17].

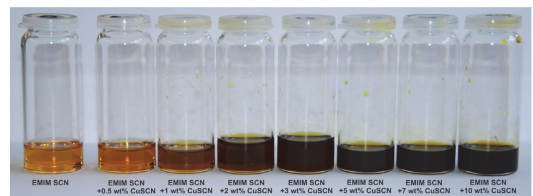


Fig. 6 Candidate ionic liquid fuels containing catalyst promoters[17].

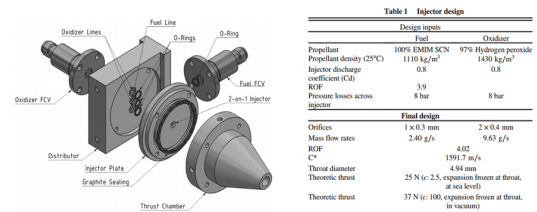


Fig. 7 Engineering model thruster designed by DLR[18].

자료에 따르면, DLR은 이온성 연료와 과산화수소를 이용하여 추력기 실험을 최초로 수행한 그룹이다. 이온성 연료에 대한 추력기 시스템 적용 가능성을 확인하였기에, 활발한 후속연구가 이어질 것으로 예상된다.

한편, DLR은 SCN⁻ 음이온 기반 이온성 연료의 후속 연구로써, 6가지 서로 다른 양이온들을 SCN⁻ 음이온과 결합하여 양이온들에 따른 이온성 물질들의 변화를 관찰하였다[19]. 점화 지연 측정 결과에 따르면, 양이온에 있는 alkyl chains의 길이가 짧아질수록 점도가 줄어들고 점화 성능 개선에 긍정적인 영향을 미친다.

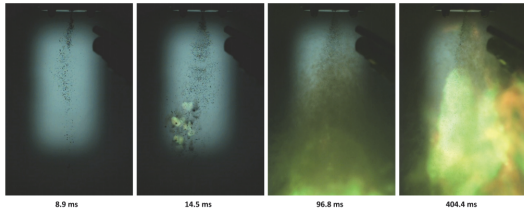


Fig. 8 Impinging jet test by DLR ([EMIM][SCN] + (Cu/SCN 5 wt.%) with 97 wt.% H₂O₂ oxidizer[18].

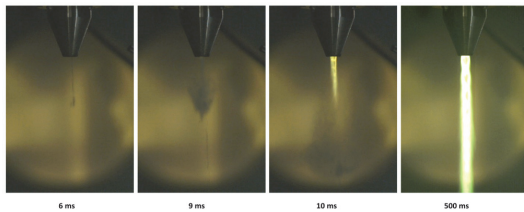


Fig. 9 Hot-firing test by DLR ([EMIM][SCN] + (Cu/SCN 5 wt.%) with 97 wt.% H₂O₂ oxidizer[18].

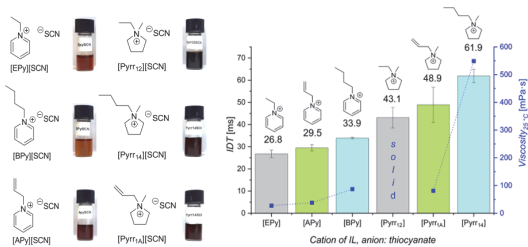


Fig. 10 Effects of cation for the thiocyanate anion-based ionic liquid fuels[19].

지금까지 하이퍼골릭 이온성 연료와 관련된 연구의 주제가 확장되어 왔던 과정을 연료 작용기들의 변천사를 통해 살펴보았다. 끝으로 서두에 기술하였듯이, 기 개발된 이온성 연료들에 대한 이론 성능을 비교 분석한 자료를 소개하고자 한다. 최근 현재까지 보고된 대표적인 하이퍼골릭 이온성 연료 68종에 대해 각각의 물성과 이론 성능을 동등한 조건에서 비교 분석한 자료가 발표되었다[20]. 본 문헌에는 앞서 소개한 상당수의 이온성 연료 후보군들에 대한 정보도 포함되어 있다. Fig. 11은 하이퍼골릭 이온성 연료 후보군들(hypergolic ionic liquid, HIL)과 기존 맹독성 하이퍼골릭 연료(MMH)의 이론 비추력과 밀도비추력을 비교한 예시 자료이다. 해당 참고문헌에서 보충자료(supplementary material)로 제공한 데이터를 살펴보면, 68종의 이온성 연료 후보군들에 대한 물성(녹는점, 열분해 온도, 밀도, 점도, 생성열)과 이론 성능에 대한 수치를 자세히 확인할 수 있다.

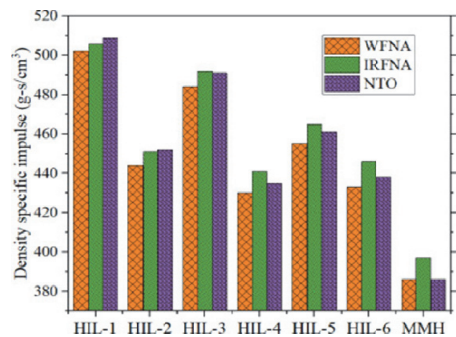
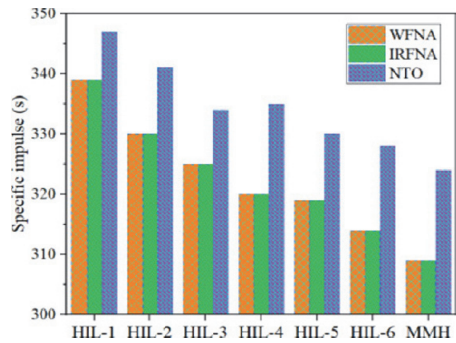


Fig. 11 Comparisons of theoretical performance of HILs(hypergolic ionic liquids) with respect to the conventional toxic fuel (MMH)[20].

Fig. 11에서 제시된 자료만 보면, 다양한 종류의 이온성 연료들이 종래의 맹독성 하이퍼골릭 추진제 조합보다 뛰어난 이론 성능을 갖는 것처럼 보여질 수 있다. 대다수의 이온성 하이퍼골릭 추진제를 연구한 문헌들에서도 유사한 형태로 데이터를 제공해왔다. 하지만 이온성 연료들의 물성을 살펴보면, 상온에서 고체로 존재하는 물질들이 있다. 상온에서 고체로 존재하는 이온성 연료를 용매에 녹여 액체상태의 연료를 만들어 낼 수 있지만, 이 경우 다른 물질과의 혼합으로 인해 이론 비추력은 급격히 감소할 수 있다. 그렇게 되면 저장성 추진제로써 실질적으로 활용한다는 관점에서, 기존 하이드라진 계열 추진제 조합에 비해 낮은 성능을 발휘하게 될 것이다. 이처럼, 이온성 연료 후보군의 이론 성능을 제시한 자료를 검토할 때에는 그들의 물성을 면밀히 살펴보고 적용성에 대한 실질적인 측면을 고려해 봐야 한다.

최근 액상의 산화제와 고체상태의 추진제 사이에서 발생하는 하이퍼골릭 현상에 대해서도 다양한 연구들이 보고되고 있다[21]. 로켓 추진제에 관한 하이퍼골릭 현상은 비단 액상-액상의 저장성 추진제 조합에만 국한된 것이 아니라, 액상-고상 추진제 조합으로 적용성에 대한 개념이 확장되어 가고 있는 것은 분명한 사실이다. 액상-고상 하이브리드 하이퍼골릭 추진제 조합에서도 앞서 언급한 이온성 연료와 유사한 기술적 이슈가 발생할 수 있다. 예를 들어, 고체상태의 고에너지 물질에 대한 이론 비추력이 종래에 잘 알려진 추진제 대비 높게 예측될 수 있으나, 이 고체 물질을 이용하여 고체 추진제를 제작하고자 할 때 파라핀과 같은 바인더와 혼합이 되므로 최종 단계에서 완성된 새로운 고체 추진제의 이론 성능은 기존 예측 대비 상당히 낮은 수치를 가질 수 있다는 점을 유의해야 할 것이다.

국내에서도 하이퍼골릭 이온성 연료에 대한 연구가 수행된 사례가 있다. 2015년도 한남대학교 연구팀은 N,N,N-trimethylhydrazinium (TMH⁺)와 1-ethyl-4-methyl-1,2,4-triazolium(EMT⁺) 두 양이온에 다수의 음이온들(I⁻, CN⁻, N₃⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, ClO₄⁻, AlCl₄⁻)을 합성하여 2-hydroxyethyl

hydrazine 용매에 녹여 하이퍼골릭 연료 후보군들을 제작하였고, 98% 과산화수소 산화제와 액적 낙하실험을 통해 점화 가능성을 관측하였다[22]. 동일한 조건에서 (EMT⁺) 양이온이 (TMH⁺) 비해 평균적으로 짧은 점화지연시간을 보였으며, 음이온 종류에 따라 점화지연시간이 7.97~489.0 ms 까지 큰 범위로 변화하였다. 해당 연료 후보군들에 대한 이론 성능에 대한 정보는 제공하지 않았다.

2021년 한국과학기술원 연구팀은 이온성 연료 및 비이온성 탄화수소계 연료에 첨가하여 점화지연시간을 단축할 수 있는 이온성 첨가제 합성에 관한 연구를 수행하였다[23]. 구리(Cu)를 포함한 두 종류의 첨가제 [Cu^{II}(1-H-imidazole)₄(BH₃CN)][BH₃CN]와 [Cu^{II}(1-methylimidazole)₄(BH₃CN)₂]를 합성하였고, 각각 Cu-P1, Cu-P2라 명명하였다. 이 두 이온성 첨가제를 이온성 연료 [EMIM][BH₃CN]와 비이온성 탄화수소 연료 (tetraglyme)에 혼합하여 95%, 70% 농도의 과산화수소와 액적 낙하실험을 통해 점화지연시간을 측정하였다. 해당 문헌에서 제시한 여러 가지 연료 후보군 중 13P1-IL(13 wt.% Cu-P1 + 97 wt.% [EMIM][BH₃CN])라 명명한 이온성 연료가 가장 우수한 성능을 보유하였다. 이 이온성 연료는 95% 과산화수소와 9.5 ms 수준의 점화지연시간을 나타냈다. 이론 성능의 경우 대조군인 맹독성 추진제 UDMH/N₂O₄ 조합의 이론 비추력이 248 s로 예측되는 조건에서 13P1-IL/95%H₂O₂ 조합의 비추력은 240 s로 예측되었으며, 밀도 비추력의 경우 맹독성 추진제 조합이 281 s.g cm⁻³일 때 13P1-IL/95%H₂O₂ 조합은 309 s.g cm⁻³로 예측되었다.

2022년 한밭대학교 연구팀은 DLR에서 사용했던 상업적으로 대량 생산과 구매가 가능한 이온성 연료들([EMIM][SCN], [BMIM][SCN])을 활용하여 하이퍼골릭 추진제 조합 연구를 수행하였다[24]. 해당 연구에서는 하이퍼골릭 연료를 합성하는 연구를 수행한 것이 아니라, 과산화수소 산화제에 LiNO₃와 NH₄NO₃ 첨가하여 하이퍼골릭 점화성능을 개선할 수 있는 방안에 대해 제시하였다. 추가적으로, 이러한 첨가제를 과산화

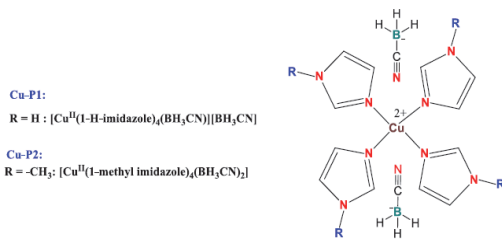


Fig. 12 Chemical compositions of Cu-P1 and Cu-P2 [23].

수소에 혼합했을 시 과산화수소의 어는점 (freezing point)을 낮출 수 있다는 결과를 보고 하였다.

3. 결 론

하이퍼골릭 이온성 연료에 관한 연구는 어떠한 산화제를 활용했는지에 대해 구분하여 살펴 볼 수 있었다. 조사해본 결과에 따르면, 이온성 연료의 음이온이 접촉점화 여부를 결정하고 양이온이 물성과 점화지연시간에 주된 영향을 주게 된다. 음이온은 질소를 기반으로 한 것과 수소화붕소를 기반으로 한 것으로 나누어볼 수 있으며, 최근 이 두 종류의 음이온을 동시에 조합하여 점화성능을 개선한 사례도 볼 수 있었다. 전반적인 연구사례는 질산계열 산화제를 활용한 사례가 과산화수소 산화제를 활용한 사례보다 많았다. 그러나 추력기 수준의 연소시험 결과는 과산화수소 산화제를 활용한 이온성 연료 조합에서 보고되었다. 그 이유는 이미 상업화된 이온성 물질을 연료로 채택하여 활용했기 때문이다. 본 연구의 끝부분에서 제시한 것처럼 기 개발된 이온성 연료들 중에는 종래의 맹독성 추진제의 성능을 뛰어넘는 후보군들이 다수 존재함을 알 수 있다. 이처럼 하이퍼골릭 이온성 연료 연구가 갖는 잠재력은 크다고 보여진다. 그럼에도 불구하고 현재까지도 이 기술이 상용화 단계에 이르지 못하는 기술적 한계점은 있음을 명확히 파악해야 한다.

1) 대다수의 경우 이온성 연료를 합성하는 과

정에서 금속염(metal salt)을 사용한다. 금속염은 외부환경에 의해 쉽게 변질되고, 충격과 마찰에 민감하여 오히려 추진제 합성 과정에서 안전성 이슈가 발생할 수 있다.

- 2) 이온성 연료는 합성하고 정제하는 과정이 복잡하고, 최종 생산물에 대한 수율이 낮아 대량 생산과정에서 엄청난 비용이 발생할 수 있다.
- 3) 이온성 연료는 증기압이 낮아 흡입 독성이 낮은 만큼, 점도와 표면장력이 크기 때문에 추진제의 미립화와 혼합이 어려울 수 있다.
- 4) 새롭게 합성되는 이온성 연료는 물성의 변화와 재료의 양립성 등에 대한 정보가 제한적이기 때문에, 실제 추진시스템에 적용하기 위해서는 불가피하게 복잡한 시험평가들을 통해 이러한 정보를 직접 획득해야만 한다.

이러한 기술적 한계점을 해결하기 위하여 앞으로 많은 후속 연구가 활발히 진행될 것이라 예상된다.

후 기

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No.2022R1F1A1063648).

References

1. Park, S., Kang, H., Park, Y. and Lee, J., "A Review of the Technical Development on Green Hypergolic Propellant," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 24, No. 4, pp. 79-88, 2020.
2. Singh, R.P., Verma, R.D., Meshri, D.T. and

- J.M. Shreeve, "Energetic Nitrogen-Rich Salts and Ionic Liquid," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 45, pp. 3584-3601, 2006.
- Schneider, S., Hawkins, T., Rosander, M., Vaghjiani, G., Chambreau, S. and Drake, G., "Ionic Liquids as Hypergolic Fuels," *Energy and Fuels*, Vol. 22, pp. 2871-2872, 2008.
 - Zhang, Y. and Shreeve, J.M., "Dicyanoborate-Based Ionic Liquids as Hypergolic Fluids," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 50, pp. 935-937, 2011.
 - Zhang, Y., Gao, H., Joo, Y.H. and Shreeve, J.M., "Ionic Liquids as Hypergolic Fuels," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 50, pp. 9554-9562, 2011.
 - Zhang, Q., Yin, P., Zhang, J. and Shreeve, J.M., "Cyanoborohydride-Based Ionic Liquids as Green Aerospace Bipropellant Fuels," *Chemistry A European Journal*, Vol. 20, pp. 6909-6914, 2014.
 - Li, S., Gao, H. and Shreeve J.M., "Borohydride Ionic Liquids and Borane/Ionic-Liquid Solutions as Hypergolic Fuels with Superior Low Ignition-Delay Times," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 53, pp. 2969-2972, 2014.
 - McCrary, P.D., Chatel G., Alaniz, S.A., Cojocar, O.A., Beasley, P.A., Flores, L.A., Kelley, S.P., Barber, P.S. and Rogers, R.D., "Evaluating Ionic Liquids as Hypergolic Fuels: Exploring Reactivity from Molecular Structure," *Energy and Fuels*, Vol. 28, pp. 3460-3473, 2014.
 - Chand, D., Zhang, J. and Shreeve, J.M., "Borohydride Ionic Liquids as Hypergolic Fuels: A Quest for Improved Stability." *Chemistry A European Journal*, Vol. 21, pp. 13297-13301, 2015.
 - Huang, S., Zhang, W., Liu, T., Wang, K., Qi, X., Zhang, J. and Zhang, Q., "Towards N-Alkylimidazole Borane-based Hypergolic Fuels," *Chemistry An Asian Journal*, Vol. 11, pp. 3528-3533, 2016.
 - Jiao, N., Zhang, Y., Liu, L., Shreeve, J.M. and Zhang, S., "Hypergolic Fuels based on Water-stable Borohydride Cluster Anions with Ultralow Ignition Delay Times," *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 5, pp. 13341, 2017.
 - Jin, Y., Shi, Y., Qi, X., Huang, S. and Zhang, Q., "Theoretical Study on Hydrolytic Stability of Borohydride-Rich Hypergolic Ionic Liquids," *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 124, No. 15, pp. 2942-2950, 2020.
 - Zhang, Z., Zhao, Z., Wang, B. and Zhang, J., "Boron based hypergolic ionic liquids: A review," *Green Energy and Environment*, Vol. 6, pp. 794-822, 2021.
 - Wang, Z., Wang, B., Guo, Y., Jin, Y., Fei, L., Huang, S., Zhang, W., Tang, C. and Zhang, Q., "From Heart Drug to Propellant Fuels: Designing Nitroglycerin-ionic Liquid Composite As Green High-energy Hypergolic Fluids," *Combustion and Flame*, Vol. 233, pp. 111597, 2021.
 - Sun, C. and Tang, S., "Hypergolic Ionic Mixtures With Task-specific Ions: A New Strategy to Improve Performances of Ionic Liquids As Propellant Fuels," *Combustion and Flame*, Vol. 228, pp. 107-113, 2021.
 - Schneider, S., Hawkins, T., Ahmed, Y., Rosander, M., Hudgens, L. and Mills, J., "Green Bipropellants: Hydrogen-Rich Ionic Liquids that Are Hypergolic with Hydrogen Peroxide," *Angewandte Chemie*, Vol. 123, pp. 6008-6010, 2011.
 - Lauck, F., Balkenhohl, J., Negri, M., Freudenmann, D. and Schleichtrien, S.,

- "Green Bipropellant Development - A Study on The Hypergolicity of Imidazole Thiocyanate Ionic Liquids with Hydrogen Peroxide in an Automated Drop Test Setup," *Combustion and Flame*, Vol. 226, pp. 87-97, 2021.
18. Negri, M. and Lauck, F., "Hot Firing Tests of a Novel Green Hypergolic Propellant in a Thruster," *Journal of Propulsion and Power*, published online Open Access 13 Jan. 2021.
19. Ricker, S.C., Freudenmann, D. and Schlechtriem, S., "The Impact of Cation Structures on Hypergolicity of Thiocyanate Ionic Liquids with Hydrogen Peroxide," *Energy and Fuels*, Vol. 35, pp. 16128-16133, 2021.
20. U. Swami, N. Kumbhakarna, A. Chowdhury, "Green Hypergolic Ionic Liquids: Future Rocket Propellants," *Journal of Ionic Liquids*, Vol. 2, pp. 100039, 2022.
21. S. Nath, I. Laso, L. Mallick, Z. Sobe, S. Koffler, B. Blumer-Ganon, E. Borzin, N. Libis, J.K. Lefkowitz, "Comprehensive ignition characterization of a non-toxic hypergolic hybrid rocket propellant," *Proceedings of the Combustion Institute*, Available online 5 Sept. 2022.
22. Kim, Y.S., Son, G.H., Na, T.K. and Choi, S.H., "Synthesis and Physical and Chemical Properties of Hypergolic Chemicals such as N,N,N-Trimethylhydrazinium and 1-Ethyl-4-Methyl-1,2,4-Triazolium Salts," *Applied Sciences*, Vol. 5, pp. 1547-1559, 2015.
23. Bhosale, V.K., Gwak, J., Kim, K.S., Churchill, D.G., Lee, Y. and Kwon, S., "Rapid ignition of "green" bipropellants enlisting hypergolic copper (II) promoter-in-fuel," *Fuel*, Vol. 297, pp. 120734, 2021.
24. Park, S., Lee, K., Kang, H., Park, Y. and Lee, J., "Effects of oxidizing additives on the physical properties and ignition performance of hydrogen peroxide-based hypergolic propellants," *Acta Astronautica*, Vol. 200, pp.48-55, 2022.