

공 학 석 사 학 위 논 문

제올라이트 표면에서의 탄화수소  
흡착 특성 및 PMD용 화약 노화  
특성에 대한 계산화학적 해석



2019년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

김 경 민

공 학 석 사 학 위 논 문

제올라이트 표면에서의 탄화수소  
흡착 특성 및 PMD용 화약 노화  
특성에 대한 계산화학적 해석

지도교수 원 용 선

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함

2019년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

김 경 민

김경민의 공학석사 학위논문을 인준함.

2019년 2월 22일



위원장 공학박사 임도진 (인)

위원 공학박사 박이슬 (인)

위원 공학박사 원용선 (인)

# 목 차

목 차	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	v
I. 서 론	1
II. ZSM-5를 이용한 탄화수소 흡착 특성에 대한 계산화학적 해석	3
1. 서 론	3
2. 이 론	7
2.1 배기가스 정화장치	7
2.2 ZSM-5 zeolite	9
3. 계산방법	11
4. 결과 및 고찰	15
5. 결 론	23

III. PMD용 화학의 노화특성에 대한 계산화학적 해석	24
1. 서 론	24
2. 이 론	26
2.1 PMD용 화약	26
2.1.1 BKNO <sub>3</sub> (Boron potassium nitrate)	26
2.1.2 ZPP (Zirconium potassium perchlorate)	27
2.1.3 THPP (Titanium hydride potassium perchlorate)	27
3. 계산방법	28
4. 결과 및 고찰	30
5. 결 론	35
IV. 결 론	36
참고문헌	37

## List of Tables

Table 1. Structural stability analysis of zeolites. ————— 16

Table 2. Binding energy of cation exchange zeolite and hydrocarbon. —

17

Table 3. Selectivity of propylene and toluene adsorption on zeolites. — 21

Table 4. Selectivity of cation-exchanged zeolites for propylene and  
toluene adsorption. ————— 22

Table 5. Activation energy for the oxygen penetration in to the inside of  
bulk. ————— 32

## List of Figures

Figure 1. Mechanism of dealumination.	5
Figure 2. Principle of exhaust gas purifier.	8
Figure 3. The kind of zeolite structure.	10
Figure 4. The largest pore of the 3-dimensional ZSM-5 structure (left) and the extracted highly symmetric cluster representing the largest pore (right).	12
Figure 5. Cation-exchanged zeolites based on DFT-optimized cluster structures.	13
Figure 6. The binding energy calculation for the toluene adsorption in H-ZSM-5.	14
Figure 7. Geometrically optimized molecular structures of adsorption complexes.	19
Figure 8. Constructed vacuum slab systems (side view) and their dimensions.	31
Figure 9. Calculated energetics for the oxygen penetration in to the inside of bulk.	33

# Computational Chemistry Study of Hydrocarbon Adsorption on Surface Using Zeolites and Aging of Explosive Charges in PMDs

Kyung Min Kim

Department of Chemical Engineering, the Graduate School,

Pukyong National University

## Abstract

Computational chemistry assist the understanding of the molecular structures of chemical compounds and various reaction and it is gradually getting expanded, such as improving the performance of enzymes and catalysts or discovering new candidate substances. It has become an important research area itself today. In this study, we investigate the adsorption characteristics on surface of ZSM-5 and OMS-2 zeolite, and analyze the aging characteristics of explosive charges in PMDs.



#### 1) Adsorption on surface of ZSM-5 zeolite

Hydrocarbon emissions are gradually elevated worldwide and there are extensive studies to remove hydrocarbons in the exhaust gas. In this study, we aimed to develop adsorbents providing efficient adsorption of hydrocarbons during the cold-emission period at HC trap using zeolites with exchanged cations. Zeolites with exchanged cations such as lanthanum (La) potassium (K), and silver (Ag) are thus used because of their hydrothermal stability to the zeolite structure and avoiding the dealumination which is detrimental to the performance of HC traps. As a result, it is supported that the result of the experiments for binding energy of propylene and toluene.

#### 2) Aging of explosive charges in PMDs

Pyrotechnic mechanical devices (PMDs) convert the explosive power of the explosive charges into mechanical force to ignite the serial explosion of the bomb or rocket. The pre-oxidation of metal constituents in pyrotechnic mechanical devices (PMDs) is by the exposure to extra oxygen sources is the key of aging mechanism of explosive charges. To support the experimental results, molecular modeling calculations using the vacuum slab model were employed and the energy of oxygen diffusion from the surface into the bulk were obtained. As a result, we found that THPP is highly robust to the aging among three explosive charges.

# I. 서 론

화학반응은 눈에 보이지 않는 작은 원자와 분자가 빠른 속도로 반응을 하는 것이기 때문에 사람이 직접 관찰하면서 제어한다는 것은 불가능한 일이다. 그러나 거시적 현상에 적용되는 고전역학과 달리 원자, 분자, 소립자 등의 미시적 대상에 적용될 수 있는 양자역학이 등장하게 되고 이를 통해 새로운 분야인 계산화학이 나타나게 된다. 계산화학은 수많은 미시적 대상들을 수학적방정식으로 만든 뒤 컴퓨터로 계산하는 방식을 고안한 것으로, 눈에 보이지 않던 물질구조나 메커니즘을 계산화학을 바탕으로 한 시뮬레이션을 통해 시각적으로 구현해줄 수 있으므로 화학반응 과정과 원리를 추정하고 분석할 수 있다. 또한 상태가 불안정해 잠시 생겼다가 쉽게 그 구조가 깨져버리기 때문에 실험만으로는 확인하기 어려웠던 중간물질의 구조뿐만 아니라 생성되는 시기와 구조가 깨지는 시기 등을 면밀히 파악할 수 있다. 계산화학을 통하여 고온, 고압 등 실험조건이 까다로운 환경에서 발생하는 위험성이 높은 실험이나 시도해보지 않았던 화학반응 및 결과를 반응에 영향을 주는 변수까지 조절하면서 정교하게 예측할 수 있고 시간과 비용까지 절약이 가능하므로 화학 연구에 새로운 변화를 가져오게 되었다. 전통적인 계산화학은 화학반응을 관찰하고 설명하는 것이었지만 최근에는 계산화학을 활용하는 프로그램이 점차 발전하면서 효소나 촉매의 성능을 향상시키거나 새

로운 후보물질을 발견하는 등 연구영역이 점차 넓어지고 있다.

물질의 전자 구조를 연구하는 양자역학에서는 계의 모든 성질을 슈뢰딩거 식을 풀어서 얻는 파동함수를 가지고 나타내며 전자의 거동을 예측하기 위한 분자궤도 함수라는 기본적인 틀을 형성하며 전자들이 움직이는 에너지를 구하려면 양자역학적으로 표현이 가능하다. 하지만 불안정하고 빨리 돌아다니는 수많은 전자의 움직임을 나타내려면 복잡하고 너무 긴 시간을 소모하게 되므로 전자 하나하나의 움직임을 쫓아가는 것이 아니라 전자 무더기를 한 덩어리의 양으로 생각하자는 원리인 밀도 범함수 이론 (Density Functional Theory, DFT)를 적용하여 계산이 가능하다[1]. 즉, 많은 전자 문제를 단순히 전자들의 파동함수들 대신 전자 밀도함수로 대체함으로써 손쉽게 계산을 하는 방법이다. 또한, DFT에서는 전자간 교환상관 퍼텐셜(exchange-correlation potential)을 정하는 방식에 따라 근사법이 다양하게 존재하며 PW91, PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof), B3LYP 범함수가 최근에 대중적으로 쓰이고 있다[2].

본 연구에서는 정해진 형태의 함수로 힘을 계산하는 고전적인 분자동역학과는 다르게 정확도와 속도까지 고려한 DFT로부터 각 원자에 미치는 힘을 제일 원리적으로 계산하는 프로그램 Gaussian, Material studio등을 통해 분자동역학 시뮬레이션을 수행하여 양이온과 탄화수소 종류에 따른 ZSM-5 제올라이트 표면에서의 흡착특성, 금속이온과 유기황화합물 종류에 따른 OMS-2 제올라이트 표면에서 흡착 특성, PMD용 화약의 노화 특성을 계산하여 분석하였다.

## II. ZSM-5를 이용한 탄화수소 흡착 특성에 대한 계산화학적 해석

### 1. 서 론

전세계적으로 자동차의 수요가 늘어나면서 배출되는 자동차 배기가스의 양도 증가하고 있다. 이에 따른 산성비, 오존층 파괴 등 환경오염문제가 야기되기 시작했고 여러 원인들 중 자동차에서 배출되는 배기가스에 포함된 탄화수소가 심각한 원인으로 인식되고 있다. 대기오염뿐만 아니라 직접적으로 인체에 유해한 영향을 미치는 탄화수소로는 자일렌, 스티렌, 톨루엔 등 여러 가지가 있으며 이러한 물질들을 휘발성 유기화합물(Volatile Organic compounds, VOCs)라고 불린다. 이러한 유해한 물질을 억제하기 위해 탄화수소 배출규제에 대한 기준치가 높아지고 있고 배기가스를 인체에 무해한 물질로 전환하려는 촉매 개발 연구도 활발하게 이루어지고 있다.

현재 기술적으로 자동차 배기가스는 삼원 촉매(Three-way catalyst, TWC)와 탄화수소 트랩(Hydrocarbon trap, HC trap)으로 구성된 배기가스 정화장치를 통해 배출되는 질소화합물( $\text{NO}_x$ ) 및 탄화수소를 물, 질소, 이산화탄소로 전환시켜 배출가스 규제에 대응하고 있다. 그러나

삼원 촉매장치는 200~200℃의 활성 온도가 요구되고 탄화수소 배출량의 70-80%는 일반적으로 장치가 활성화되기 전인 냉시동 구간(Cold-emission)에 발생하며 이 때 탄화수소의 배출이 적절하게 제어되지 않는 경우 배출 기준을 위반할 수 있다. 이 문제점에 대한 해결책 중 한 가지가 탄화수소 트랩으로 냉시동 중에 활성탄 또는 제올라이트와 같은 탄화수소 흡착제를 사용하여 탄화수소를 포착하는 것이다.

흡착제로 주로 실리카(Silica,  $\text{SiO}_2$ )와 알루미나(Alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )로 구성된 제올라이트가 사용되며 구성요소 중 알루미나가 탄화수소를 흡착하는 데에 있어 중요한 역할을 한다. 하지만 엔진이 장시간 작동하면 배기가스에 다량의 수분이 함유되면서 순간 온도가 800~900℃까지 상승하게 되고, 이러한 조건들로 인해 Figure1과 같이 탈알루미늄(Dealumination)이 발생하여 흡착점이 없어지게 되는 현상이 일어나게 된다. 제올라이트의 흡착력을 떨어트리는 탈알루미늄 현상을 막기 위한 방법으로는 실리카-알루미나 비가 높은 제올라이트를 사용하는 방법이 있지만 오히려 흡착점이 감소한다는 단점이 있기 때문에 제올라이트의 양이온을 교환하여 수열처리에 대해서도 안정성을 확보하는 방법을 사용하고자 한다[3,4].

본 연구에서는 냉시동구간 동안 탄화수소를 얼마나 효율적으로 흡착을 할 수 있는지 판단하려고 하는 것으로 흡착제로는 란타늄, 칼륨, 은으로 양이온 교환된 ZSM-5 제올라이트를, 흡착질인 탄화수소로는 종류에 따라 올레핀계 탄화수소인 프로필렌, 파라핀계 탄화수소인 부탄,

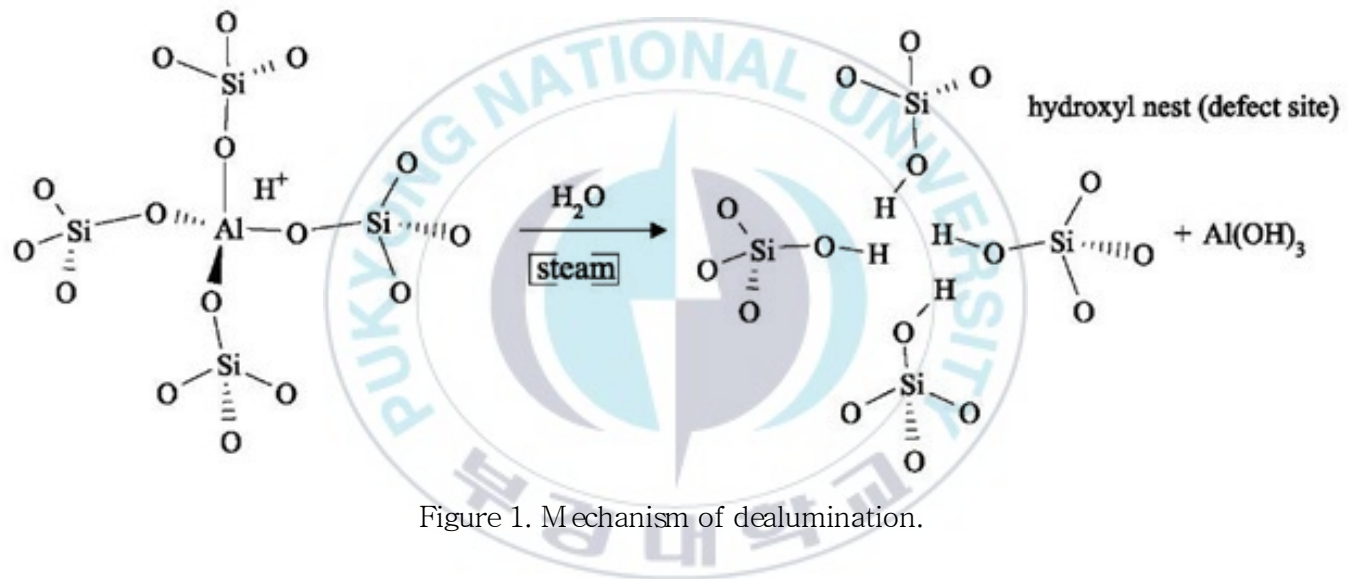


Figure 1. Mechanism of dealumination.

방향족 탄화수소인 톨루엔으로 하여 DFT 기반 분자모델링을 통해 흡착제와 흡착질의 물리적 흡착에너지를 계산화학을 통하여 이론적 연구를 수행하였다. 또한 양이온의 종류에 따른 ZSM-5 제올라이트의 에너지를 비교하여 어떤 양이온이 가장 효율적이며 양이온 종류에 따라 어떤 탄화수소와 흡착이 잘되는지 흡착 성능을 알아보았다.





## 2. 이 론

### 2.1. 배기가스 정화장치

배기가스 정화장치는 연소가스의 유해한 물질이 발생하지 않도록 사전에 방지하는 기술과 발생한 유해한 물질을 처리하는 기술이 있다. 그 중 발생 후 처리기술에는 대표적으로 삼원촉매장치와 탄화수소 트랩이 존재한다. 이 장치는 Figure 2와 같이 모놀리스와 제올라이트와 같은 물질로 이루어진 탄화수소 트랩, 촉매로 구성된 삼원촉매장치로 구성되어 있으며 냉시동 구간에 배기가스가 모놀리스 채널로 통과하면 촉매 층을 통하여 확산된 탄화수소를 제올라이트에 흡착을 하는 역할을 한다. 그 후 온도가 증가하면서 제올라이트에서 탄화수소가 탈착되면서 촉매 층으로 확산이 되고 탄화수소는 산화가 되어 이산화탄소와 물로 전환되는 공정을 거치며 배기가스가 정화가 된다[5,6].

특히 탄화수소 트랩에서의 사용되는 흡착제는 탄화수소에 대해 특히 냉시동 구간에 대해 우수한 선택성을 갖도록 설계되어야 하며 실리카(Silica,  $\text{SiO}_2$ )와 알루미나(Alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )로 구성된 제올라이트가 가장 일반적으로 사용되고 있다. 하지만 제올라이트는 엔진의 시동조건에 있어서 한계를 가지고 물과 탄화수소 사이에 경쟁적 흡착이 발생할 수 있기 때문에 심한 수열상태에서도 안정하게 탄화수소를 흡착할 수 있는 제올라이트를 필요로 하고 있다.



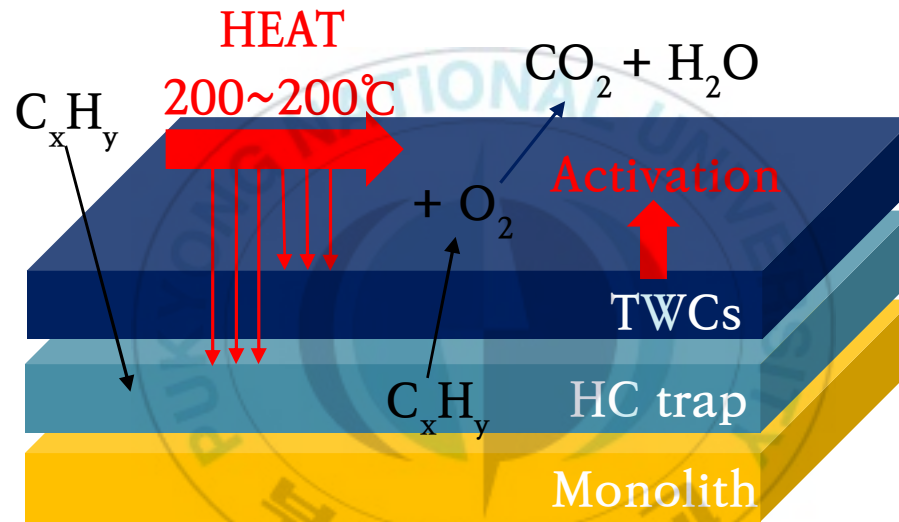


Figure 2. Principle of exhaust gas purifier.

## 2.2. ZSM-5 zeolite

제올라이트는 기본적으로 Si-O-Al 구조의 골격으로 사면체의 형태를 지니며 인접한 사면체는 일반적인 산소 원자를 통해 모서리에서 연결되고 이로 인해 3차원 구조를 갖는 무기 거대분자가 대략적으로 Figure 3와 같이 여러 종류로 만들어진다[7]. 이외에도 대략 230개의 기존 제올라이트가 존재하며 그 중 ZSM-5가 형상 선택성이 우수하고 활성저하 정도가 낮으며 높은 실리카-알루미나 비에 의해 열적 안정성이 우수하므로 여러 방면에서 널리 연구 및 사용되고 있다. ZSM-5는 일반적인 제올라이트 중에서 기공 크기가 중간 정도이며 5.3 X 5.6Å 크기의 직선 채널과 5.1 X 5.5Å 크기의 싸인 형태 채널이 교차되어 있으며 특히 프로필렌에 대해 높은 선택성을 가진다[8-11].

실리콘은 4가 양이온, 알루미늄은 3가 양이온을 지니기 때문에 전하의 차이가 발생하고 이를 중화하기 위해 알루미늄 자리에 양이온이 필요하게 된다. 또한 650℃ 이상의 스팀 분위기 하에서 장시간 동안 작동하는 상황을 고려할 때 H-ZSM-5를 사용하는 것에는 많은 제한이 따르며 수열 안정성을 향상시켜야 한다. 그로 인해 다양한 종류의 양이온을 교환시켜 흡착 성능에 대한 연구가 이루어졌으며 그 결과 란타늄(La), 칼륨(K), 은(Ag)이온으로 양이온 교환된 ZSM-5의 성능이 탄화수소에 대한 흡착량 및 탈착 세기가 증가하고 수열안정성을 가지며 수 분 흡착에 대한 내성까지 생겨 다른 종의 제올라이트보다 성능이 우수한 것으로 나타났다[12-15]

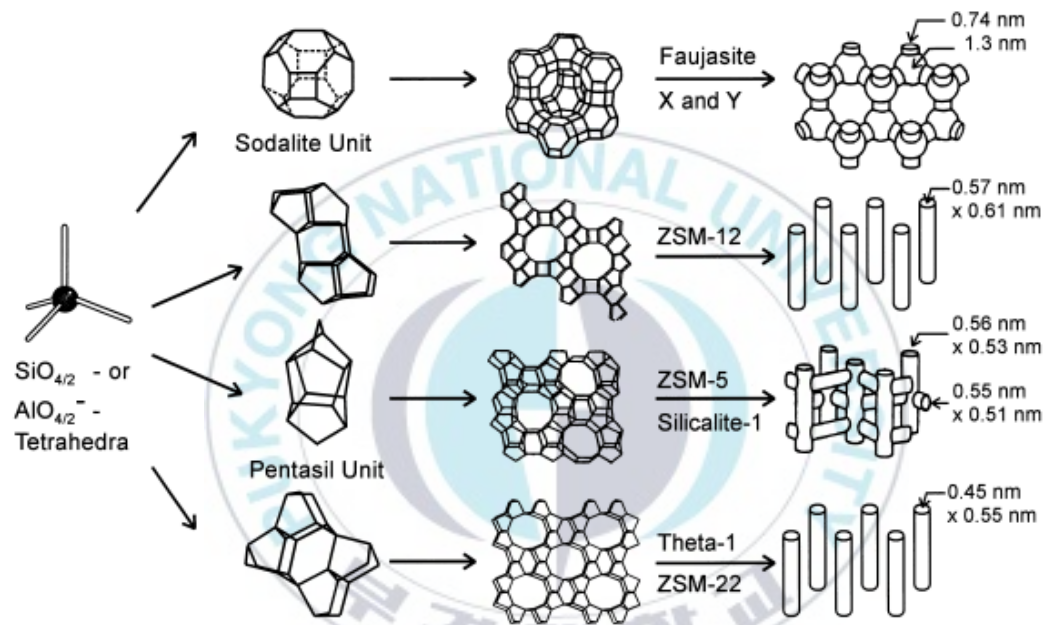


Figure 3. The kind of zeolite structure [8].

### 3. 계산방법

양이온 교환된 제올라이트와 탄화수소 사이의 선택성을 확인하기 위하여 밀도 범함수 이론을 바탕으로 한 Gaussian 09 프로그램을 이용하여 계산 작업을 수행하였고 각 결정을 안정화시키는 범함수로 B3LYP법을 사용하였고, 각 결정의 밀도함수를 구하기 위하여 6-31g(d) 기저함수(basis set)를 사용하였다. 흡착의 경향성을 보기 위함으로 제올라이트 구조 중 일부분에 대한 에너지를 계산하였고 결합에너지의 경우 물리적인 흡착만을 고려하였다[16-21].

계산 용량을 줄이기 위해 Figure 4와 같이 3차원 ZSM-5 구조에서 탄화수소 흡착에 사용할 수 있는 가장 큰 기공인 고도로 대칭인 클러스터를 추출하였다. 그 후 수소를 말단기로 하여 처리된 비공유 전자의 구조를 기반으로 하여 양이온 교환된 클러스터를 최적화하여 구조적 안정성을 계산하였으며 Figure 5에 양이온 종류에 따른 클러스터를 나타내었다.

최종적으로 결합에너지 즉, 흡착에너지는 물리적 흡착만을 고려하였기 때문에 다음과 같이 간단하게 계산되며 예시로 Figure 6에서 H-ZSM-5상에서 톨루엔 흡착에너지 계산 방법을 도식화하였다.

$$\Delta E_{\text{binding}} = E(\text{adsorbate} + \text{zeolite cluster}) - E(\text{zeolite cluster}) - E(\text{adsorbate}) \quad (1)$$

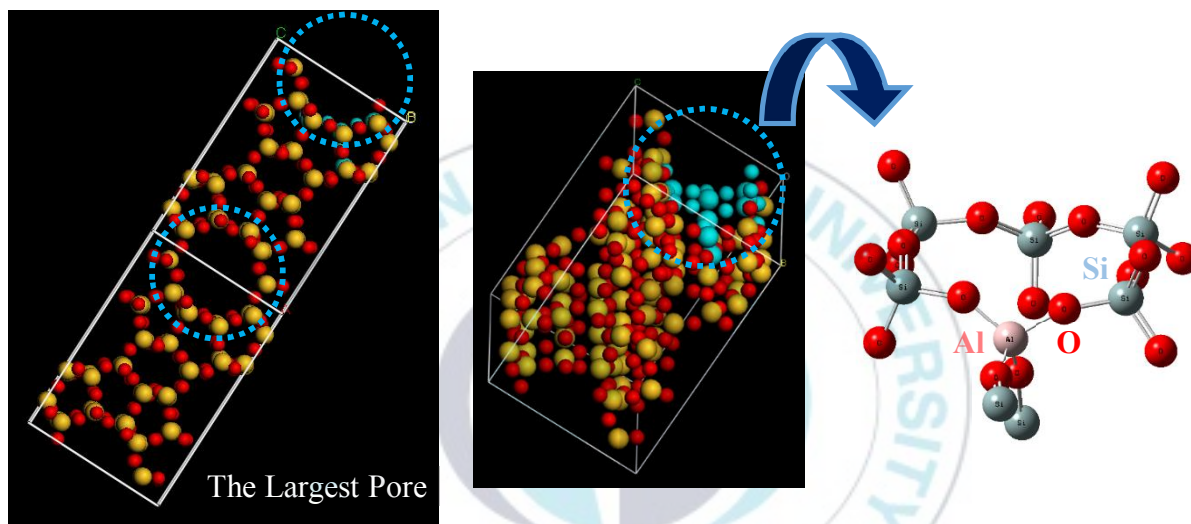


Figure 4. The largest pore of the 3-dimensional ZSM-5 structure (left) and the extracted highly symmetric cluster representing the largest pore (right).

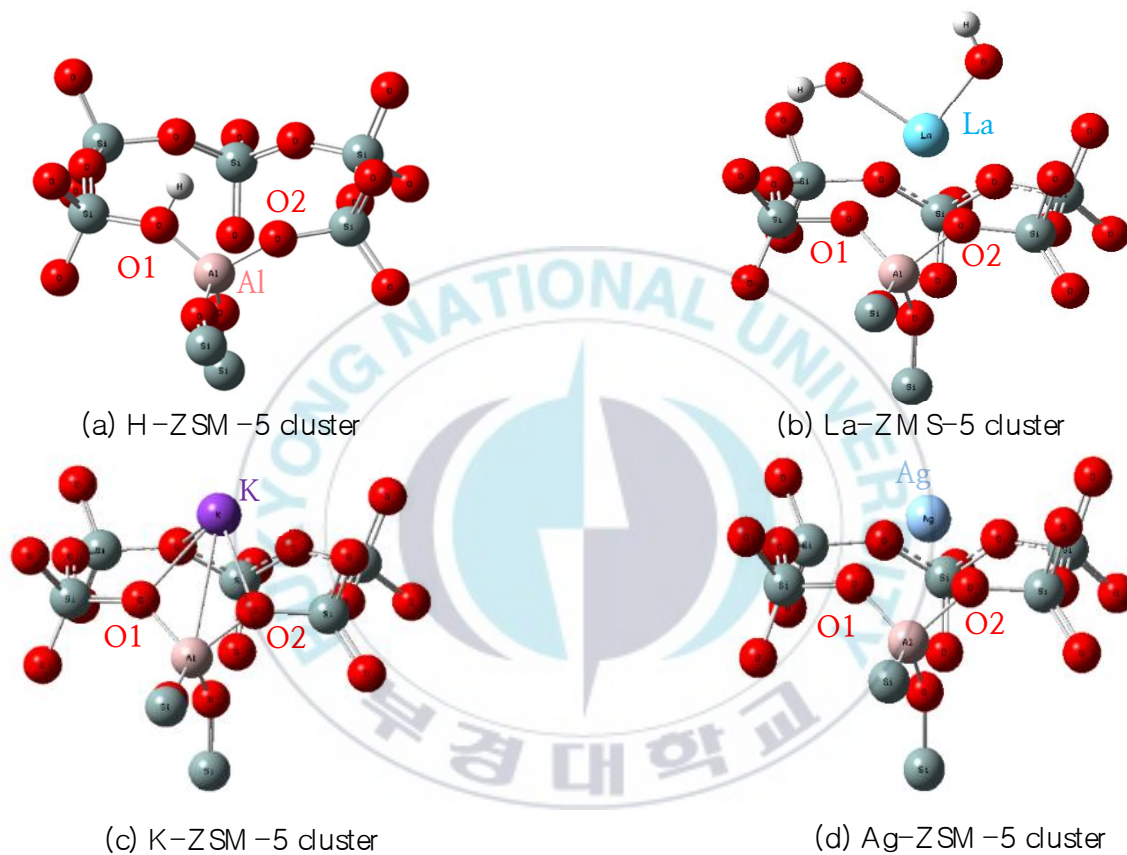


Figure 5. Cation-exchanged zeolites based on DFT-optimized cluster structures.

$$\Delta E_b = E(\text{Adsorption complex}) - E(\text{H-ZSM-5 cluster}) - E(\text{Toluene})$$

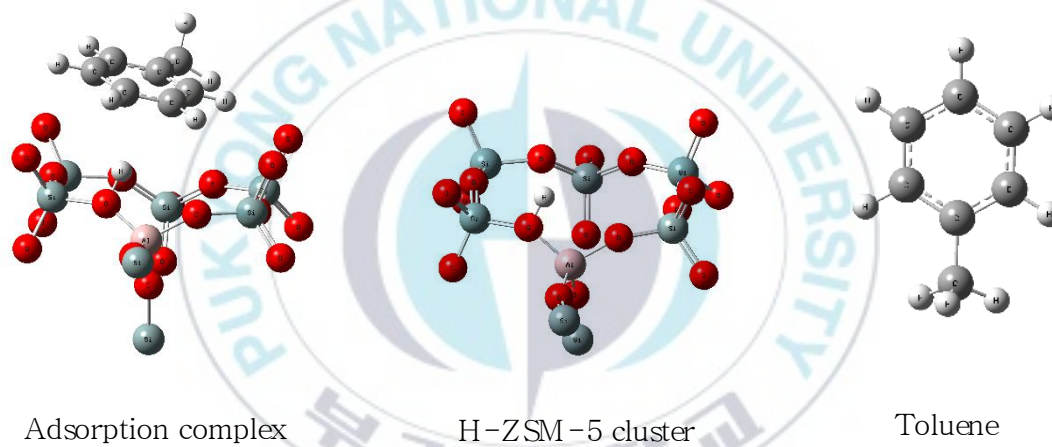


Figure 6. The binding energy calculation for the toluene adsorption in H-ZSM-5.



#### 4. 결과 및 고찰

양이온 교환된 제올라이트의 구조적 안정성은 DFT 최적화 구조의 기하학적 매개변수를 비교하여 Table 1에 나타내었다. La-ZSM-5는 Al-O1 결합 길이 및 O1-Al-O2 각도가 수축된 결과를 얻을 수 있는데 이를 통해 La 양이온은 극성 물 분자가 Si-O-Al 결합을 공격하는 것을 방지하기 위해 입체 장애를 증가시킴으로써 ZSM-5 구조에 수열 안정성을 제공한다고 할 수 있으며 La-ZSM-5는 다른 제올라이트보다 안정화 되어있다는 것을 알 수 있다.

결합에너지를 계산할 때는 3차원 구조에 탄화수소 흡착이 일어나는 것을 모방한다고 제한을 두기 때문에 즉, 클러스터를 일종의 대형 가스 분자로 간주하므로 결합에너지는 비교를 위한 상대적인 결과값이다. Table 2은 DFT 계산에 의한 양이온과 탄화수소 종류에 따른 각각의 흡착에너지를 비교한 것으로 계산된 흡착에너지가 낮을수록 낮은 온도에서도 탄화수소들이 쉽게 흡착되므로 선택성이 높다고 분석할 수 있다. 그러므로 에너지의 절대치를 분석해보면 계산된 프로필렌 및 톨루엔 흡착에너지는 Ag-ZSM-5에서 가장 높았고 Ag-ZSM-5와 프로필렌, 톨루엔과의 결합 및 H-ZSM-5의 프로필렌과의 결합을 제외한 나머지 결합은 10kcal/mol 이내의 일반적인 물리적 흡착범위를 나타낸다. 부탄은 알칸(Alkane)의 고유한 화학적 안정성 때문에 미미한 에너지로 약한



Table 1. Structural stability analysis of zeolites.

	H-ZSM-5	La-ZSM-5	K-ZSM-5	Ag-ZSM-5
Al-O 1 bond length (Å)	1.87	<b>1.77</b>	1.75	1.76
O 1-Al-O 2 angle (° )	95.54	<b>93.13</b>	96.97	95.56

Table 2. Binding energy of cation exchange zeolite and hydrocarbon.

Zeolite	Adsorption Energy (kcal/mol)		
	Propylene	n-Butane	Toluene
H-ZSM-5	-11.75	-4.26	-7.01
La-ZSM-5	-9.85	-1.83	-6.13
K-ZSM-5	-4.76	-2.33	-7.97
Ag-ZSM-5	-20.30	-3.87	-13.26

에너지결합을 통해 일어나며 부탄에 대한 흡착에너지는 일반적으로 작은 결과값을 가지는 것에 주목하여 에너지가 상대적으로 매우 낮은 부탄은 결과를 요약하여 선택성을 비교한 표에서 제외했다. 또한 선례연구결과를 살펴보면 계산을 통한 결과에서 Ag는 순수상태로 전자가 풍부하여 물리적 결합에 대해 높은 에너지를 나타내는 것으로 보이지만 실제로는 높은 온도로 인해 Ag가 산화물의 형태로 존재하고 성능이 저하되기 때문에 Ag 양이온 교환이 산화를 동반하지 않는 경우 가장 효과적일 것이라고 암시를 할 뿐이기 때문에 상대적 에너지 비교에서 Ag-ZSM-5를 제외하였다.

H-ZSM-5 및 La-ZSM-5 제올라이트 상에서의 프로필렌과 톨루엔의 흡착한 상태를 Figure 7에 나타내었고 점선과 화살표로 표시된 바와 같이, 교환된 양이온(H 및 La)과 프로필렌의 결합은 이중 결합의 중심에 매우 가까운 것을 알 수 있고 톨루엔과의 결합에서는 교환된 양이온이 톨루엔의 법선 벡터의 라인에 위치한다는 것을 알 수 있다. 이를 통해 n-부탄과 같은 알칸과는 달리, 프로필렌과 톨루엔에 존재하는  $pp\pi$  오비탈은 흡착물과 교환된 양이온의 상호 작용에 기여하기 때문에 프로필렌에서는 양이온 H와 La에 대한 선택성이 좋지만 톨루엔에 경우에는 양이온 H와 La에 대한 선택성이 좋지 않은 결과를 얻었다고 분석할 수 있다.

탄화수소 종류에 따른 제올라이트의 선택성은 한 종류의 탄화수소에 대한 제올라이트 별 결합에너지 차이를 비교하여 Table 3에 요약을 했

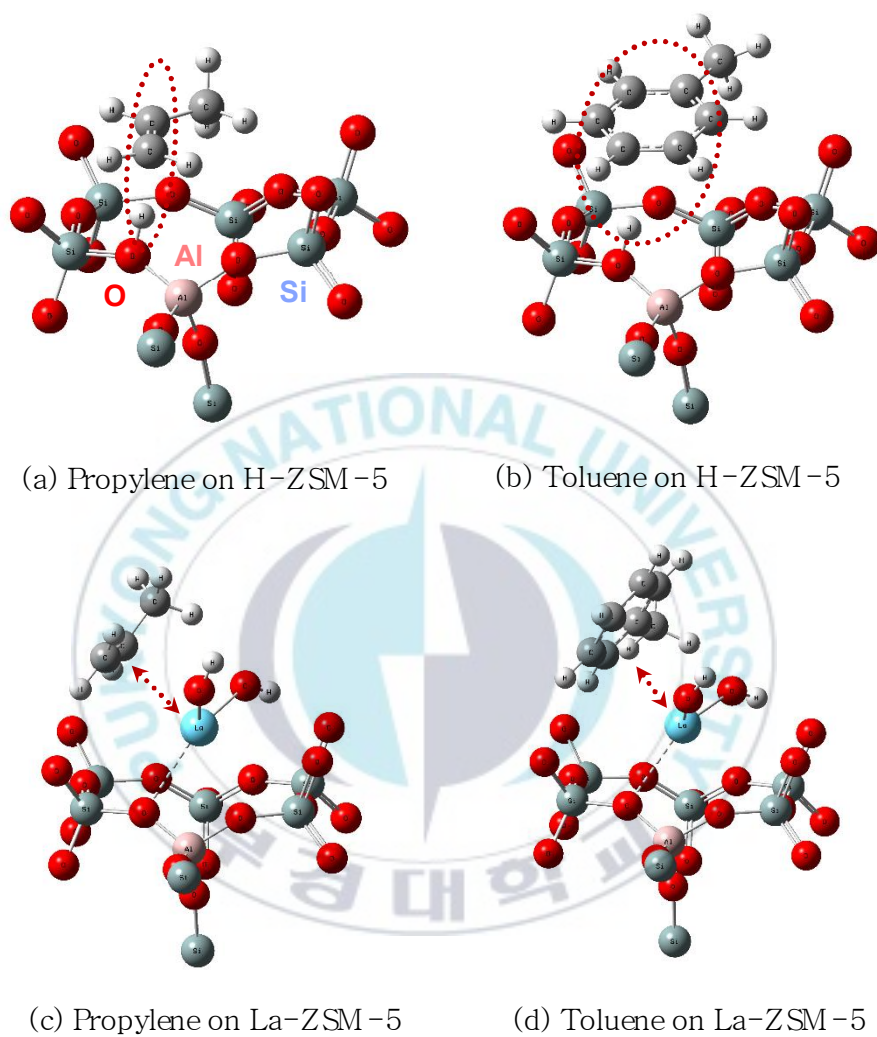


Figure 7. Geometrically optimized molecular structures of adsorption complexes.

으며 프로필렌에 대한 제올라이트의 흡착 선택성은 H-ZSM-5와 La-ZSM-5가 높았으며 톨루엔의 경우 결합선택성은 H-ZSM-5와 K-ZSM-5가 높다는 것을 알 수 있다. 그리고 Table 4는 제올라이트에 대한 탄화수소의 선택성은 한 종류의 제올라이트에 대한 탄화수소의 결합 에너지를 비교한 것으로 H-ZSM-5, La-ZSM-5, Ag-ZSM-5에 대한 탄화수소의 흡착선택성은 프로필렌이 톨루엔보다 더 높았으며, K-ZSM-5만이 흡착선택성이 톨루엔이 프로필렌보다 더 높았다.



Table 3. Selectivity of propylene and toluene adsorption on zeolites.

	Adsorption Energy
Propylene	$H \rightleftharpoons La > K$
Toluene	$K \rightleftharpoons H > La$

Table 4. Selectivity of cation-exchanged zeolites for propylene and toluene adsorption.

	Adsorption Energy
H-ZSM-5	P > T
La-ZSM-5	P > T
K-ZSM-5	T > P
Ag-ZSM-5	P > T

## 5. 결 론

양이온 교환된 ZSM-5 zeolite의 탄화수소 흡착 특성을 파악하기 위해 DFT 기반의 계산을 통하여 실험을 하였고 계산을 효율적으로 하기 위해 고도로 대칭인 3차원 클러스터를 사용하여 계산을 진행하였다.

흡착질과 흡착제 사이의 에너지를 계산하여 흡착선택도를 비교해 본 결과 프로필렌의 경우 La-ZSM-5와 H-ZSM-5가 높았고, 톨루엔의 경우 K-ZSM-5에 대한 선택성이 높았다. 양이온에 따른 흡착선택도는 K-ZSM-5를 제외하고 프로필렌에 대한 선택성이 높았다.

이는 선례연구인 실험적 결과를 만족시키고 부합될 수 있는 결과로써 특히 프로필렌 및 톨루엔 흡착에 대한 양이온 교환 제올라이트 선택성 측면에서 실험 결과를 매우 정연하게 뒷받침한다는 것이 판명되었다.



### Ⅲ. PMD용 화약의 노화특성에 대한 계산화 학적 해석

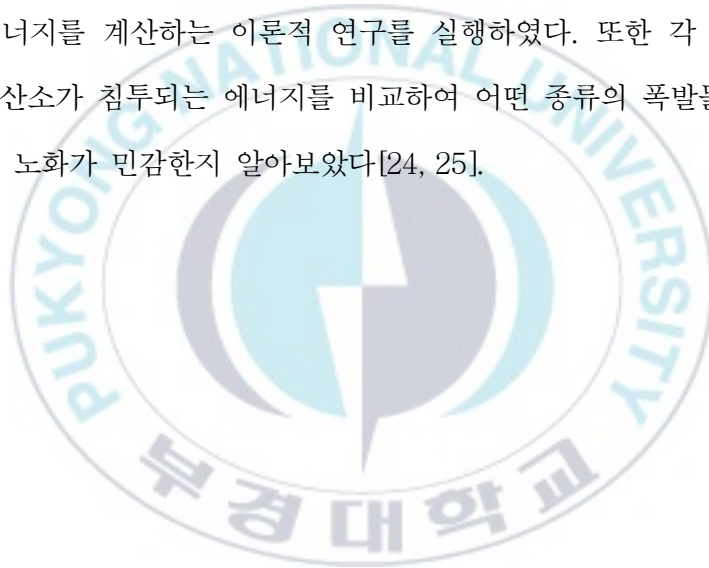
#### 1. 서 론

Pyrotechnic mechanical devices(PMD)는 불꽃을 일으켜 기계를 움직이게 하는 장치로써 폭발물의 폭발력 또는 압력을 기계적 힘으로 변환하여 폭탄이나 로켓의 연쇄 폭발의 발화를 일으킨다. 불꽃을 일으키는 화약을 일컬어 폭발물(Explosive charge)이라 하며 폭발물의 성능에 따라 기계의 성능이 결정이 되며 폭발물의 노화 정도에 따라 PMD의 장기간 성능 또는 안정성에 영향을 미칠 수 있다. 그러나 화약의 성능개선연구를 통하여 고성능 착화장치를 개발하는 연구는 활발히 진행 중에 있지만 화약의 노화 메커니즘에 대한 연구에 대한 실적은 거의 없는 편이다[22, 23].

하지만 AKTS (Advanced Kinetics and Technology Solutions) 시뮬레이션에 따르면 폭발물의 노화의 요인으로는 크게 내부요인과 외부요인으로 나누어지며, 폭발물의 구성요소인 금속과 산화제를 결합하기 위해 사용되는 고분자물질의 laminac 분해와 같이 내부에서 일어나는 자발적 사전반응은 보관 온도가 120℃ 일 때조차도 500년 이내에 발생하지 않

는다. 자발적 사전반응과 같은 내부 요인은 효과가 없지만 외부 산소 공급원에 의한 폭발물의 금속 성분의 사전 산화는 폭발물의 중요한 노화 메커니즘이라고 밝혀졌다.

현장에서 사용되는 3가지 주요 폭발물은  $\text{BKNO}_3$ , ZPP, THPP로 이들의 금속성분에 주목하여 본 연구에서는 진공 슬래브 모델과 DFT 기반의 계산을 통해 폭발물의 금속성분 표면에서 벌크 안으로 산소가 확산되는 에너지를 계산하는 이론적 연구를 실행하였다. 또한 각 금속성분으로의 산소가 침투되는 에너지를 비교하여 어떤 종류의 폭발물이 산소에 의한 노화가 민감한지 알아보았다[24, 25].



## 2. 이 론

### 2.1. PMD용 화약

PMD용 화약은 항공우주산업 및 각종 유도탄 등 다양한 분야에서 사용되는 PMD의 주 에너지원으로써 기계의 내부에서 작동요구 압력을 형성시켜 추진기관에 중요한 동력을 전달하는 물질로, 점화 성능을 극대화하여 많은 열을 방출하는 것이 목적이며 조성 중 금속연료는 많은 양의 고온입자를 생성하여 원하는 물질을 점화시키는 역할을 한다. 이러한 화약들은 금속 구성요소와 금속연료에 필요한 산소를 공급하는 산화제 그리고 금속연료와 산화제를 견고히 연결시켜 점화를 용이하게 하는 결합제로 구성된다.

#### 2.1.1 BKNO<sub>3</sub> (Boron potassium nitrate)

BKNO<sub>3</sub>는 금속분말 붕소(Boron), 산화제 질산칼륨(Potassium nitrate, KNO<sub>3</sub>) 및 결합제로 유기 고분자물질 라미낙(Laminac)으로 구성되어 있으며 점화가 빠르게 일어나고 외부의 산화제 없이 자발적인 반응이 일어난다는 특성을 지니고 있다. 특히 점화 반응의 압력 의존성이 적어 높은 고도에서 점화성이 우수하고 내탄도 성능이 타 점화제와 비교하여 상당히 우수한 것으로 알려져 있다[26].

### 2.1.2 ZPP (Zirconium potassium perchlorate)

ZPP의 원료는 크게 금속원료 지르코늄(Zirconium), 산화제 과염소산 칼륨(Potassium perchlorate,  $\text{KClO}_4$ ), 결합제 Viton으로 이루어져 있으며 입자들이 뭉치는 것을 방지하며 점화과정에서 반응속도를 향상시킬 수 있는 소량의 graphite가 첨가제로 추가된다. ZPP는 불규칙한 형상 및 크기로 인해 압력편차가 커서 정밀한 에너지를 필요로 하는 고성능 착화기에는 사용이 적합하지 못한 단점을 가지고 있다[27].

### 2.1.3 THPP (Titanium hydride potassium perchlorate)

THPP는 금속원료로 수소화티타늄(Titanium hydride,  $\text{TiH}_2$ ), 산화제로 과염소산칼륨(Potassium perchlorate,  $\text{KClO}_4$ ), 결합제로 Viton을 사용한 점화제이다. 티타늄(Titanium, Ti)을 금속원료로 사용하면  $\text{TiH}_2$ 보다 약 7~8배 연소속도가 더 빠르지만 순수한 티타늄은 다루기 어려운 물질로 상대적으로 안정한  $\text{TiH}_2$ 를 주로 사용한다[28].

### 3. 계산방법

금속 성분 B, Zr 및  $\text{TiH}_2$ 의 표면에서 벌크로의 산소 확산의 에너지를 계산하기 위해 진공 슬래브 모델을 사용했으며 세 폭발물의 활성화(또는 운동)장벽을 비교하여 표면 산화의 정도를 평가했다. 먼저 각각 금속 구성요소의 기본 구조에서  $2 \times 2 \times 2$ 로 확장을 하여 슈퍼셀(Supercell)을 구축한다; Simple rhombohedral B(space group R-3m), Hexagonal closed packed Zr(p63/mmc), and Cubic  $\text{TiH}_2$ (Fm-3m). 그리고 슈퍼셀을 (100)표면으로 잘라낸 후 상부 및 하부 슬래브의 인위적인 영향을 피하기 위해 5Å의 충분히 큰 진공 두께로 진공슬래브를 만들었고 산소 원자(또는 라디칼)를 표면에 위치시킨 후 최적화를 해주면 국부적으로 최소치 에너지 값을 가지는 기하학적 위치에 산소가 놓이게 된다. 이 기하학적 에너지는 산소 확산의 에너지에 대한 기준선으로 사용되며 산소 원자의 위치를 벌크 내로 이동시키고 매 단계마다 해당 에너지를 계산하였다. 실제로는  $\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 여분의 산소 공급원이 표면에서 산소 라디칼로 분해되어야 하지만 이론적 실험목표는 각 폭발물 표면에서 산화물 외피의 성장 정도 파악에 있으므로 산소 라디칼 분해 단계는 계산하지 않았다. 에너지에 대한 DFT계산은 Materials Studio에서 CASTEP 프로그램에서 PW91(Perdew-Wang)기능과 함께 OTFG(One-the-fly generation) 유효 퍼텐셜 및 381eV의 컷오프 에너지로 설정된 평면파

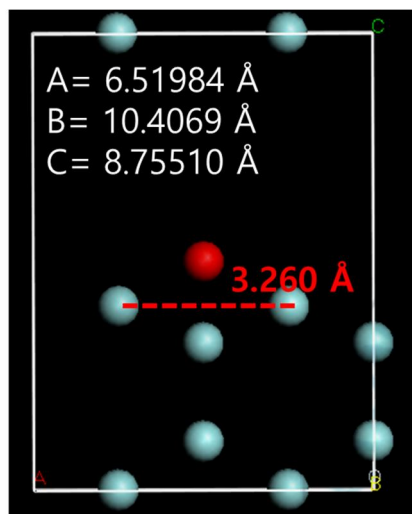
기반을 사용하여 내부 및 원자가 전자 상호작용을 고려하였으며 계산 속도를 높이기 위해 에너지 수렴 허용 오차는  $5.0 \times 10^{-5}$  eV/atom으로 낮게 설정하였다[29, 30]



#### 4. 결과 및 고찰

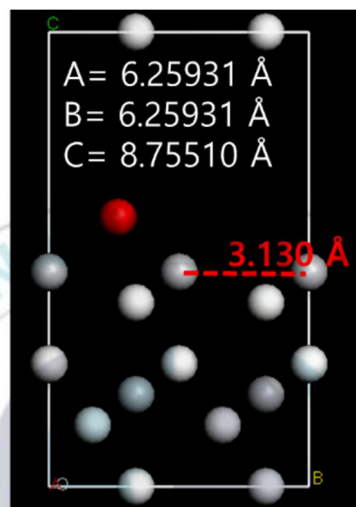
Figure 8는 각 폭발물마다 구성된 진공 슬래브 시스템을 보여주며 기준선은 산소 원자(또는 라디칼)가 가장 안정한 표면 위치에 있을 때의 에너지를 기준선으로 설정하였다. B 원자는 Zr 및  $TiH_2$ 와 비교해보면 원자들이 매우 밀집되어 있으며  $TiH_2$ 는 Zr만큼 넓은 것처럼 보이지만, 사이사이에 존재하는 수소 원자로 인해 산소 원자의 확산이 억제된다. 그리고 각 폭발물 별로 벌크내로의 산소 확산 장벽 즉, 산소 확산을 위한 활성화 에너지 값을 계산하여 Table 8에 요약했으며 이를 통해 비교 분석하였다.

Figure 9은 Zr,  $TiH_2$  및 B 내부로의 산소 침입에 대한 계산된 에너지를 나타낸 것으로 최소값의 에너지를 가지는 지점을 0kcal로 설정하여 그래프로 나타내었고, 특히 Figure 9a는 침투하는 산소의 위치에 따라 어떻게 에너지 계산이 수행되었는지를 시각화 하였다. 기준선 위치 (Figure 9a의 첫 번째 지점)와 함께 표면 바로 아래 비어 있는 부분에서 에너지가 최소값으로 계산되었다(Figure 9a의 6 번째 지점). 따라서, 기준선에서 최소값을 가지는 내부 위치로의 여정에서 산소가 관통하는 위치의 에너지는 이웃하는 Zr 원자로 인해 증가하고 특정 점에서 국소 최소치의 에너지로 감소한다. 그리고 그 에너지는 다시 한 번 침투하기 위해 증가하는데 이는 Figure 9a의 7 번째 지점에서 에너지가 변칙적으



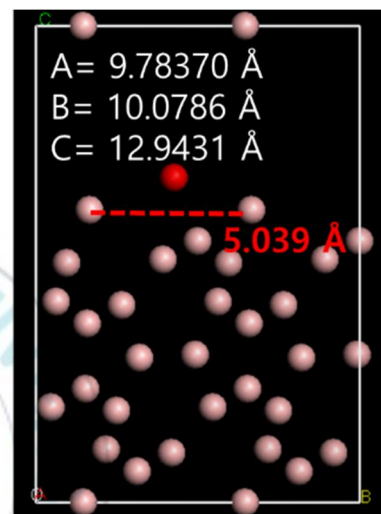
Number of Atoms  
 ● Zirconium : 16  
 ● Oxygen : 1

(a) Zirconium



Number of Atoms  
 ● Titanium : 13  
 ● Hydrogen : 21  
 ● Oxygen : 1

(b) Titanium hydride



Number of Atoms  
 ● Boron : 96  
 ● Oxygen : 1

(c) Boron

Figure 8. Constructed vacuum slab systems (side view) and their dimensions.



Table 5. Activation energy for the oxygen penetration in to the inside of bulk.

	Zr	TiH <sub>2</sub>	B
1 차 계산 (표면에 산소 도달)	-9875	-9922	-10244
2 차 계산	-9860	-9896	-10243
3 차 계산	-9839	-9791	-10217
4 차 계산	-9846	-9410	-10144
5 차 계산	-9869	-9489	-10136
6 차 계산 (중심 도달)	-9876	-9607	-10168
7 차 계산	-9801	-9199	-10102

Unit: kcal/mol

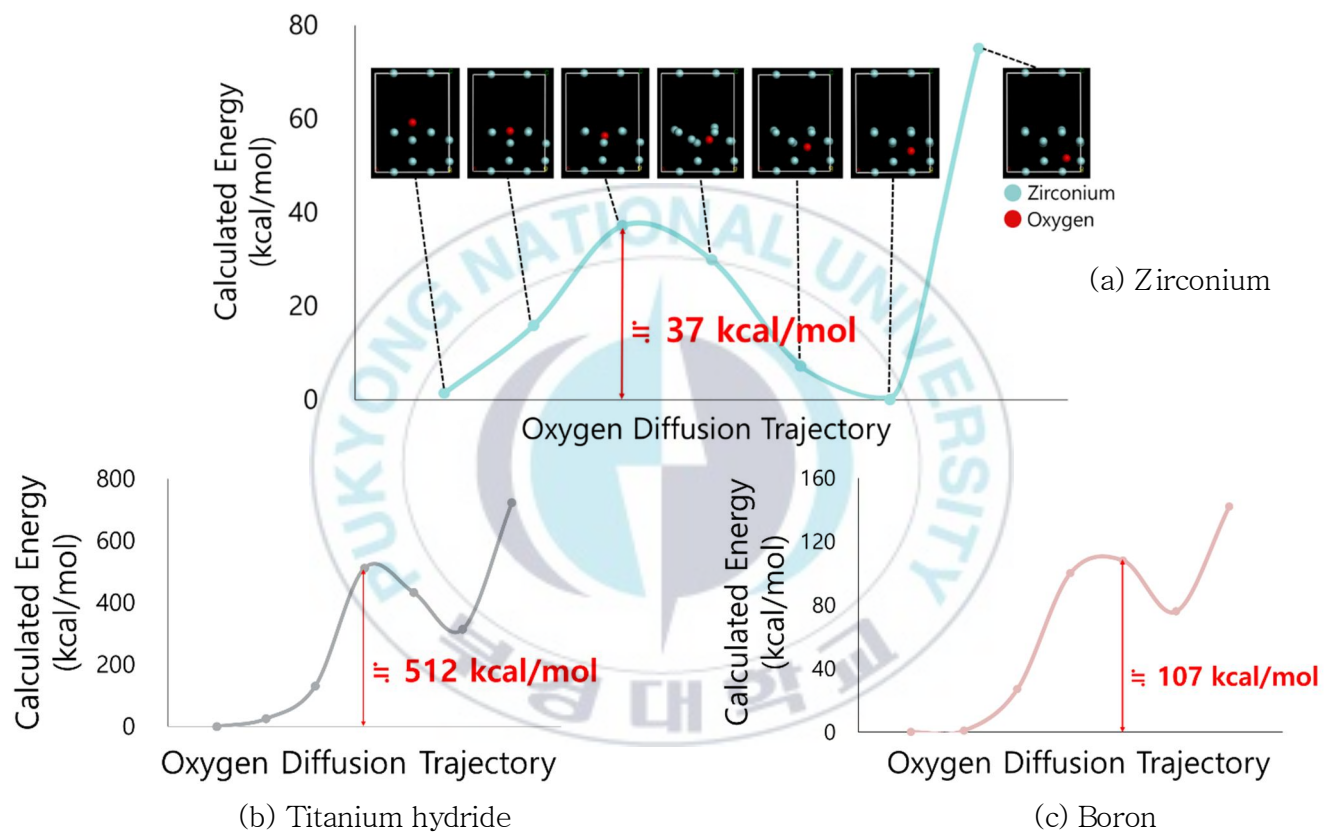
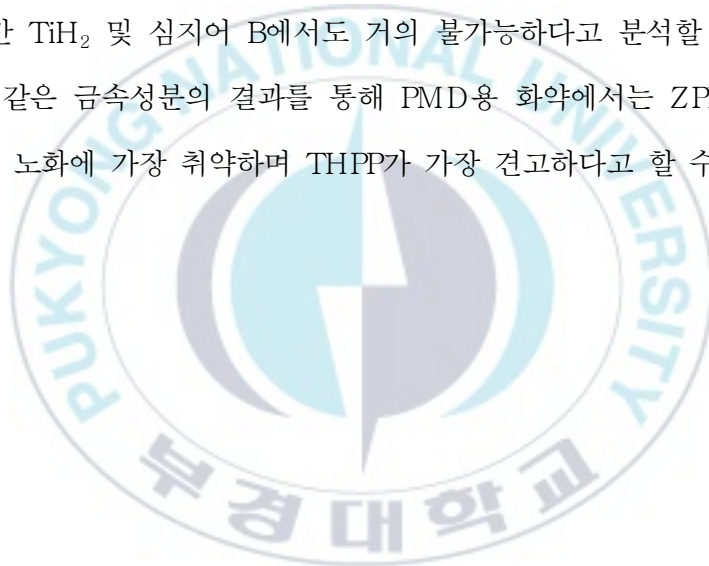


Figure 9. Calculated energetics for the oxygen penetration into the bulk.

로 증가함으로써 알 수 있다. 한편, Figure 9에서 6번째 지점을 분석해보면  $\text{TiH}_2$  및 B와 달리 Zr 내부에서의 국소 최소값이 상당히 안정하다는 것을 알 수 있다. 이는 Zr 매트릭스에서 넓은 공극의 존재 및 Zr에 대한 산소의 화학적 친화도를 시사한다. Figure 9로부터 활성화 에너지는 각각 Zr,  $\text{TiH}_2$  및 B에 대해  $\sim 37$ ,  $\sim 512$ ,  $\sim 107$  kcal/mol이라는 것을 확인할 수 있으며 이는 벌크 안으로의 산소 침투가 Zr의 경우에는 쉽게 발생하지만  $\text{TiH}_2$  및 심지어 B에서도 거의 불가능하다고 분석할 수 있다. 다음과 같은 금속성분의 결과를 통해 PMD용 화약에서는 ZPP가 산소에 대한 노화에 가장 취약하며 THPP가 가장 견고하다고 할 수 있다.



## 5. 결 론

PMD용 화약의 금속성분의 산소에 대한 노화에 대한 결과로 Zirconium이 제일 유약하고 Titanium hydride가 가장 굳진하다는 결과를 얻었으며 이를 통해 PMD용 화약에서 산소 확산에 대한 장벽은 ZPP와  $\text{BKNO}_3$ 가 THPP에 비해 훨씬 낮다고 분석할 수 있다. 즉, 추가 산소 공급원에 의한 사전 산화(또는 노화)는 ZPP가 가장 취약하며 THPP가 노화에 대해 가장 견고하다고 할 수 있으며 실험적 결과에 상응하는 결과를 얻을 수 있다.

## IV. 결 론

본 연구에서는 계산화학을 기반으로 하여 ZSM-5 zeolite의 흡착 특성과 PMD용 화약 노화 특성에 대해 규명하는 것을 목표로 하였다.

- (1) 양이온 교환 ZSM-5 zeolite와 탄화수소의 흡착에너지 비교를 통하여 프로필렌에서는 H-ZSM-5와 La-ZSM-5, 톨루엔에서는 K-ZSM-5의 흡착선택도가 가장 높았다. 그리고 K-ZSM-5를 제외하고 나머지 양이온 교환 제올라이트는 프로필렌에 대한 선택성이 높았다.
- (2) PMD용 화약의 금속성분 중 Zirconium이 추가 산소에 대한 노화가 가장 약하며 Titanium hydride가 가장 강했다. 이를 통해 외부 산소에 의한 노화에 대해서 PMD용 화약 중 THPP가 가장 견고하며 ZPP가 가장 취약하다는 것을 파악하였다.

이와 같이 계산화학을 통하여 제올라이트의 흡착에너지와 화약 노화에 대한 에너지를 계산 및 비교함으로써 실험적 결과를 뒷받침하는 이론적 근거를 제시할 수 있음을 확인하였다.

## 참고문헌

- [1] Hoogerbrugge, P. J., and J. M. V. A. Koelman., “Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics,” *EPL (Europhysics Letters)*, 19(3), 155 (1992).
- [2] 장재언, “열역학 물성 예측을 위한 분자 시뮬레이션 소프트웨어의 개발,” *Korean Chemical Engineering Research*, 49(3) 361-366 (2011).
- [3] Seo, G., “제올라이트 첫걸음,” 전남대학교 출판부, 2005.
- [4] Li, Huifeng, et al., “Thermal and hydrothermal stability of La-modified ETS-10 and its cracking ability,” *Catalysis letters*, 99(3-4) 165-169 (2005).
- [5] Elangovan, S. P., Ogura, M., Ernst, S., Hartmann, M., Tontisirin, S., Davis, M. E., & Okubo, T., “A comparative study of zeolites SSZ-33 and MCM-68 for hydrocarbon trap applications,” *Microporous and mesoporous materials*, 96(1-3), 210-215 (2006).
- [6] Sharma, M., & Shane, M., “Hydrocarbon-water adsorption and simulation of catalyzed hydrocarbon traps,” *Catalysis Today*, 267, 82-92 (2016).
- [7] Weitkamp, J., “Zeolites and catalysis,” *Solid State Ionics*, 131(1-2), 175-188 (2000).
- [8] 이현주, 신채호, 최원춘, 이철위, 박용기, “H-ZSM-5 촉매에서 n-옥탄의 촉매분해반응: 소성 및 스팀 처리 효과,” *Korean Chemical Engineering Research*, 46(2), 291-300 (2008).
- [9] Losch, Pit, et al., “H-ZSM-5 zeolite model crystals: Structure-

- diffusion-activity relationship in methanol-to-olefins catalysis,” *Journal of Catalysis*, 345, 11-23 (2017).
- [10]Kongpatpanich, K., Nanok, T., Boekfa, B., Probst, M., & Limtrakul, J., “Structures and reaction mechanisms of glycerol dehydration over H-ZSM-5 zeolite: a density functional theory study,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(14) 6462-6470 (2011).
- [11]Woertink, J. S., Smeets, P. J., Groothaert, M. H., Vance, M. A., Sels, B. F., Schoonheydt, R. A., & Solomon, E. I., “A [Cu<sub>2</sub>O] <sup>2+</sup> core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to methanol,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(45), 18908-18913 (2009).
- [12]Pouria, R., Vafi, L., & Karimzadeh, R., “Propane catalytic cracking on pretreated La-ZSM-5 zeolite during calcination for light olefins production,” *Journal of Rare Earths*, 35(6), 542-550 (2017).
- [13]Pimsuta, M., Neramittagapong, A., Prayoonpokarach, S., & Wittayakun, J., “Desilication of NaZSM-5 and utilization as support of Fe for phenol hydroxylation,” *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 3(2), 86 (2012).
- [14]GhavamiNejad, A., Kalantarifard, A., Yang, G. S., & Kim, C. S., “In-situ immobilization of silver nanoparticles on ZSM-5 type zeolite by catechol redox chemistry, a green catalyst for A<sub>3</sub>-coupling reaction,” *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 296-302 (2016).
- [15]Pouria, R., Vafi, L., & Karimzadeh, R., “Propane catalytic cracking on pretreated La-ZSM-5 zeolite during calcination for light olefins production,” *Journal of Rare Earths*, 35(6), 542-550 (2017).
- [16]Raksakoon, C., & Limtrakul, J., “Adsorption of aromatic

- hydrocarbon onto H-ZSM-5 zeolite investigated by ONIOM study,” *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 631(1-3), 147-156 (2003).
- [17]Hallaert, S. D., Bols, M. L., Vanelderen, P., Schoonheydt, R. A., Sels, B. F., & Pierloot, K., “Identification of  $\alpha$ -Fe in High-Silica Zeolites on the Basis of ab Initio Electronic Structure Calculations,” *Inorganic chemistry*, 56(17), 10681-10690 (2017).
- [18]Yumura, T., Hasegawa, S., Itadani, A., Kobayashi, H., & Kuroda, Y., “The variety of carbon-metal bonds inside Cu-ZSM-5 zeolites: a density functional theory study,” *Materials*, 3(4), 2516-2535 (2010).
- [19]Roohi, H., & Jahantab, M., “Adsorption of parent nitrosamine on the nanocrystalline M-ZSM-5 zeolite: A density functional study,” *Journal of Chemical Sciences*, 125(6), 1607-1618 (2013).
- [20]Kongpatpanich, K., Nanok, T., Boekfa, B., Probst, M., & Limtrakul, J., “Structures and reaction mechanisms of glycerol dehydration over H-ZSM-5 zeolite: a density functional theory study,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(14), 6462-6470 (2011).
- [21]Alexopoulos, K., John, M., Van der Borght, K., Galvita, V., Reyniers, M. F., & Marin, G. B., “DFT-based microkinetic modeling of ethanol dehydration in H-ZSM-5,” *Journal of Catalysis*, 339, 173-185 (2016).
- [22]Olmos R.P. et al., “Construction and Evaluation of Ion Selective Electrodes for Perchlorate with a Summing Operational Amplifier: Application to Pyrotechnics Mixtures Analysis,” *Analyst*, 124:97-100 (1999).
- [23]Lai, K., “Boron potassium nitrate (BKNO<sub>3</sub>) aging study,” *34th*



- AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, 1998.
- [24] Lee, Junwoo, et al., "Study on the Aging Mechanism of Boron Potassium Nitrate (BKNO<sub>3</sub>) for Sustainable Efficiency in Pyrotechnic Mechanical Devices," *Scientific reports*, 8(1), 11745 (2018).
- [25] Lee, Junwoo, et al., "Aging Mechanism of Zirconium Potassium Perchlorate Charge in Pyrotechnic Mechanical Devices," *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 10(5-6) 735-740 (2018).
- [26] 심정섭, 김상백, 안길환, 김준형, 류병태, "PMD 용 BKNO<sub>3</sub> 금속 화약의 제조공정 및 특성분석," *한국추진공학회*, 22(3), 90-96 (2018).
- [27] 김상백, 심정섭, 김준형, 류병태, "고속 혼화공정을 이용한 PMD 용 화약 ZPP 제작 및 특성분석," *한국추진공학회*, 22(3), 8-13 (2018).
- [28] 김상백, 심정섭, 안길환, 김준형, 류병태, "PMD 용 화약 THPP 제조 및 특성분석," *한국추진공학회*, 20(5), 84-89 (2016).
- [29] Eom, Ki Heon, et al., "Equilibrium Analysis on the Aging of a BKNO<sub>3</sub> Igniter," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(10) 7685-7688 (2017).
- [30] Kong, T. Y., Won, Y. S., Ryu, B., Ahn, G., & Im, D. J., "Mathematical Modeling of ZrKClO<sub>4</sub> Nano Particle Energy Release," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(11), 8372-8377 (2017).