

전자 및 이온 전도성 $CeO_2-Sm_2O_3$ 고체 전해질 막의 합성 및 응용

현상훈 · 권재환 · 김승구 · 김계태

연세대학교 세라믹공학과
(1997년 11월 15일 접수)

Synthesis and Application of $CeO_2-Sm_2O_3$ Solid Electrolyte Membranes with Electronic and Ionic Conductivities

S. H. Hyun, J. H. Kwon, S. G. Kim and G. T. Kim

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received November 15, 1997)

요 약

혼합 전도성 세라믹 막반응기에 의한 천연가스의 합성가스(syngas)로의 전환공정을 개발하기 위한 기초 연구로서 $CeO_2-Sm_2O_3$ 계 고체 전해질막의 산소 이온 및 전자 전도성에 의한 산소 투과량에 대해 연구하였다. 옥살레이트 공침법으로 합성한 SDC(Sm_2O_3 doped CeO_2) 분체를 슬립캐스팅하여 튜브 타입(두께 1 mm)으로 성형한 후 $1450^\circ C$ 에서 소결하였을 때 이론밀도의 95%가 넘는 비다공성 산소 투과막(두께 0.1 mm)을 얻을 수 있었다. 합성 SDC 막의 산소 투과량은 $SmO_{1.5}$ 첨가량이 20 mol%일 때 최대이었다. 또한 이를 막은 $800^\circ C$ 정도의 낮은 온도에서도 $1.13 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{sec}$ 정도의 높은 산소 투과량과 고온에서 우수한 열적 안정성을 보여주었다.

ABSTRACT

The oxygen flux of SDC (Sm_2O_3 doped CeO_2) solid electrolyte membranes with electronic and oxygen ionic conductivities has been investigated as a basic research in order to develop the conversion process of natural gas to syngas using the ceramic membrane reactor. Tube type membranes (1 mm thickness) were fabricated by slip casting of SDC powders prepared by the oxalate coprecipitation method. Dense oxygen permeation membranes (0.1 mm thickness) could be synthesized via sintering at $1450^\circ C$ for 2 h and their relative density was over 95%. The oxygen flux through SDC membranes doped 20 mol% $SmO_{1.5}$ was about $1.13 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{sec}$ at low temperature around $800^\circ C$. In addition, the SDC membranes showed a good thermal stability for a long period of service.

Key words : Oxalate coprecipitation, Sm_2O_3 doped CeO_2 powder, $CeO_2-Sm_2O_3$ solid electrolyte, Mixed conductive membrane, Oxygen permeation membrane

1. 서 론

최근 에너지 사용량이 급증함에 따라 천연가스를 합성 가스(syngas: $CO+H_2$)나 메탄올과 같은 부가가치가 높은 물질로 전환하여 사용할 수 있는 공정 개발을 위한 많은 연구들이 이루어지고 있다. 천연가스의 주성분인 메탄가스를 고부가가치 물질로 전환하는 방법중에서도 부식성이 낮은 합성가스로 전환시킨 후 직접 사용하거나 또는 Fischer-Tropsch 법/메탄올 합성법 등을 이용하여 메탄올로 전환한 후 사용하는 간접적인 부분산화법이 효율적인 공정으로 알려져 있으나 값비싼 산소를 필요로 하는

문제점들을 갖고 있다.^{1,2)} 메탄가스의 부분산화 공정에 있어서 순수한 산소를 값싸게 공급하는 방법으로서 산소이온 전도성과 전자 전도성을 동시에 갖는 혼합전도체(mixed conductivity)인 비다공성(dense) 세라믹막을 이용한 막반응기에 대한 많은 잠재적 응용가능성이 제시되고 있다.^{3,4)}

합성가스 제조 공정에서 혼합전도성 물질을 사용하게 되면 산소 이온 전도성만을 요구하는 고체 산화물 연료 전지(SOFC) 시스템에서와는 달리 인위적으로 외부 전극을 설치하지 않아도 메탄이 부분산화되면서 발생한 전자가 공기쪽으로 되돌아와 산소를 이온화시키는데에

사용되기 때문에 반응기의 구조가 단순해지고 외부에서 별도의 전기장을 가해줄 필요가 없다. 혼합전도성 재료로는 CeO_2 와 같은 순수물질과 perovskite 결정구조를 갖는 $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_x$ 등이 있으며 현재까지는 perovskite 물질들이 주로 연구되어 왔다.^{4,5)} 그러나 perovskite 물질들은 혼합전도성이 높은 단일상 합성 조건이 까다로울 뿐만 아니라 작동 온도 및 산소분압에 따른 조성 및 결정구조 변화에 의한 구조적 결함때문에 장시간 운전시 막반응기의 기계적 물성이 상당히 저하되는 문제점을 갖고 있다. 반면에 CeO_2 계 혼합전도체는 합성이 용이하고 Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 Y_2O_3 와 같은 첨가제의 종류 및 첨가량에 따라 산소이온 전도도와 전자 전도도의 비를 조절할 수 있으며 고온 환원분위에서도 화학적 및 기계적으로 상당히 안정하다. 그러나 CeO_2 는 증기압 및 자기확산계수가 낮기 때문에 대표적인 난소결성 물질로서 치밀한 소결체를 얻는데 어려움이 있다.

본 연구는 CeO_2 계 혼합전도체를 이용한 합성가스 제조용 세라믹 막반응기 개발을 위한 기초연구로써 옥살레이트(oxalate) 공침법에 의한 활성 SDC(Sm_2O_3 掺杂 CeO_2) 분체 및 슬립캐스팅에 의한 SDC 혼합 전도체 막의 제조 조건들을 최적화함과 동시에 합성 비다공성 막의 미세구조 및 산소 투과 특성 등이 연구되었다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 옥살레이트 공침법에 의한 SDC 분체의 제조

출발물질인 cerium nitrate($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98.5%: Kanto Chemical Co., Japan)와 samarium nitrate($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%: Aldrich Chemical Co., USA)를 이용하여 전체 금속이온 기준으로 1 M의 농도를 갖는 공통수용액을 pH가 4~5 정도인 침전제인 옥살산($(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.5%: Junsei Chemical Co., Japan) 수용액(0.01 M)에 교반과 동시에 서서히 적하시켜 침전물이 생성되도록 하였다. 본 실험에서의 공침 조건은 본 연구실에서 작성한 옥살레이트 각 성분별에 대한 용해도 곡선으로 부터 최적화된 것이다.⁶⁾ 옥살산 수용액의 pH는 암모니아수(28.0~30.0%: Kanto Chemical Co., Japan)를 이용하여 조절하였으며 침전반응이 완결될 때까지 pH를 일정하게 유지되도록 계속해서 암모니아수를 첨가하였다. 침전반응이 완결된 후에도 2시간 이상 교반-숙성(aging)시킨 다음 여과지(#42, Whatman Ltd., UK)로 여과한 침전물을 2차 증류수로 세척하여 잔존 질산기 및 암모니아기를 제거하고 이어서 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.9%: Carlo Erba Reagent, France)을 사용하여 함유 수분을 제거하였다. 최종적으로 침전물을 건조시킨 후

하소하여 SDC 분체를 제조하였으며, 분체 조성에 따른 산소 투과 특성 변화를 규명하기 위해서 SDC 분체 내의 $\text{SmO}_{1.5}$ 함량을 15~30 mol% 범위내에서 조절하였다.

옥살레이트 공침물의 상 및 조성 분석은 각각 XRD(D/Max 3, Rigaku, Japan)와 EPMA(5373, Link, UK)에 의하였으며, SDC 분체 합성을 위한 최적 하소 온도를 결정하기 위하여 공기중에서 공침물에 대한 TG/DTA(TGDTA92, Setaram, France) 분석을 하였다. 또한 BET 장치(Gemini 2375, Micromeritics, USA)와 입도 분석기(Par-III, Otsuka, Japan)를 이용하여 합성 SDC 분체의 비표면적과 입도 분포를 측정하였다. 합성 분체의 소결성은 분체를 5000 psig로 일축가압한 다음 20000 psig로 CIP 하여 제조한 디스크 타입 시편을 1100~1600°C 온도 범위에서 2시간 동안 소결한 소결체의 상대밀도로 평가하였다. 상대밀도는 Archimedes 법(ASTM C 373-72)으로 측정된 소결 시편의 겉보기 밀도와 CeO_2 - Sm_2O_3 고용체의 격자상수로부터 계산한 이론밀도⁷⁾ 값으로부터 계산되었다.

2.2. 슬립캐스팅에 의한 SDC 막 제조

슬립캐스팅에 적합한 안정한 슬러리를 제조하기 위해서 우선 SDC 분체의 조성과 pH에 따른 zeta-potential(Zeta potential analyser, Micromeritics, Model No. 1202)과 등전점(isoelectric point)을 측정하여 안정한 슬러리를 얻을 수 있는 pH 영역을 결정하였다. 분산제로는 염기성 영역에서 작용하는 수계 안정화제인 Davan-C(R.T. Vanderbilt Co, USA)와 pH 조절제로 암모니아수를 사용하였으며 캐스팅용 최적 슬러리 조성을 결정하기 위해서 슬러리 내의 SDC 고형성분 함량(41~56 wt% 범위)과 Davan-C 첨가 유무에 따른 슬립 안정성을 평가하였다. 슬립 안정성에 대한 기준은 슬립을 상온 방치하였을 때 시간에 따른 초기 슬립의 높이에 대한 침강층의 높이 비로 정의할 수 있는 침강부피분율(sedimentation volume fraction)로 하였다.

슬립 캐스팅법으로 성형한 SDC 막(두께 1 mm, 내경 9 mm, 길이 140 mm)을 특정 열처리 조건에 따라 1000°C까지 가열한 후 1300~1600°C 온도 범위에서 2시간 동안 열처리하여 대략 두께 0.1 mm, 내경 5 mm 그리고 길이 100 mm 정도인 튜브 타입의 비다공성 막을 제조하였다. 열처리시 변형과 결함 발생을 억제할 수 있는 최적 열처리 조건을 설정하기 위하여 하무정도 상온 건조한 캐스팅 막에 대하여 TG/DTA 분석을 하였다. 또한 SEM(Hitachi, S-2000, Japan)에 의한 소결체의 미세구조 관찰과 상대밀도 값으로부터 캐스팅한 SDC 막의 소결성을 평가하였다.

2.3. 산소 투과량 측정

본 연구에서 제작한 비다공성 고체전해질 막(혼합전도체 SDC 막)의 산소 투과량 측정 장치가 Fig. 1에 주어 져 있다. 몰라이트 재질의 가스 포집관내에 장착한 dead-end 타입의 SDC 막을 투과한 산소량과 sealing test 시의 가스 투과량은 Gas Chromatography(GC 680D, Young-In Scientific Co. Ltd., Korea)와 Zirconia Oxygen Sensor(산소 농도 분석)를 이용하여 in-situ로 측정되도록 하였다. 산소 투과량 측정 온도는 반응기내의 온도 분포에 대한 예비실험 결과 온도구배가 ±5°C로 일정하게 유지되는 포집관 내의 120 mm 가량의 heating zone으로 하였다. 산소 투과량 측정 실험 이전에 우선 SDC 막이나 연결 부분에 대한 sealing test를 한 후 800~1000°C 작동 범위에서의 산소 투과량과 특정 온도에서 100 시간동안 작동시켰을 때 시간에 따른 투과량 변화(SDC 막의 산소투과 안정성) 등을 측정하였다.

본 실험 장치내에서는 SDC 막을 통한 산소 투과량이 너무 적어서 동적 분석(dynamic analysis)이 어렵기 때문에 일정 시간동안 투과되어 포집관내에 누적된 산소량으로부터 평균 산소 투과 속도를 계산하는 방법을 이용하였다. 즉, 산소 투과량은 포집관 내부로 N₂ 가스(초기 산소분압 10⁻⁴ atm 이하)로 대기압 정도까지 채운 후 특정온도하에서 일정 시간마다 zirconia oxygen sensor로 측정한 기전력(E_{mf})으로 부터 Nernst 식 (1)과 이상기체 방정식 (2)를 이용하여 계산한 투과 산소의 몰수(n_{O₂})로부터 다음과 같이 구하였다.

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2}^i}{P_{O_2}^o} \right) \tag{1}$$

$$n_{O_2} = \frac{P_{O_2}^o V_m}{RT} \tag{2}$$

식 (1)과 (2)에서 E는 기전력, R은 기체 상수, T는 절대 온도, F는 Faraday 상수, P_{O₂}ⁱ와 P_{O₂}^o는 각각 SDC 막 내 부 및 외부(포집관쪽)에서의 산소분압 그리고 V_m은 포 집관 부피에서 삽입되어 있는 장치들의 부피를 제외한 포집관내의 유효 부피이다. SDC 막을 통한 산소 투과량 (mol/m²·sec)은 투과한 산소 몰수를 시간에 따라 플롯(plot)하였을 때 산소 투과에 필요한 구동력(driving force)인 압력 구배가 가장 큰 작동 초기 영역에서 직선 적으로 비례하는 시간까지의 기울기($\frac{\Delta n_{O_2}}{\Delta t}$)를 막의 유효 투과면적(effective permeating area) 즉, heating zone 에 걸친 SDC 막의 길이와 내경으로부터 구한 막의 겉넓이로 나눈 값으로 정의하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SDC 분체

고체 전해질 CeO₂-Sm₂O₃ 막 제조를 위한 SDC 출발 분체의 고용여부를 규명하기 위하여 Fig. 2에서와 같이 옥살레이트 침전물에 대한 X-선 회절 분석을 하였다. Fig. 2(a)와 (b)는 단일 성분계의 침전물 그리고 Fig.

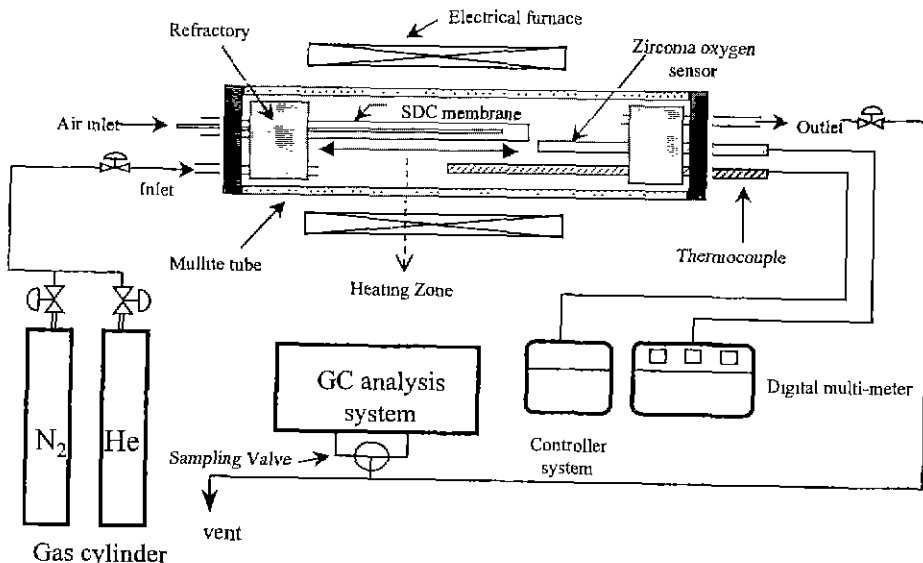


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

2(c)는 20 mol% SmO_{1.5}가 도핑된 2 성분계 침전물에 대한 회절 결과로서 모두 단상장계의 급속 옥살레이트 염 형태로 존재함을 알 수 있었다. 특히, Fig. 2(c)에서 알 수 있듯이 SmO_{1.5}가 도핑된 2 성분계 공침물은 Ce 옥살레이트 침전물과 동일한 결정구조를 갖고 있을 뿐만 아니라 [101] 방향에 대하여 선택적 배향을 하고 있는 반면에 Sm 옥살레이트 침전물의 특성 피크들은 관찰할 수 없었다. 이는 옥살레이트 공침법으로 제조한 SDC 침전물은 기지물질인 Ce 옥살레이트에 도핑 물질인 Sm 옥살레이트가 용해된 고용체임을 의미한다. Fig. 3은

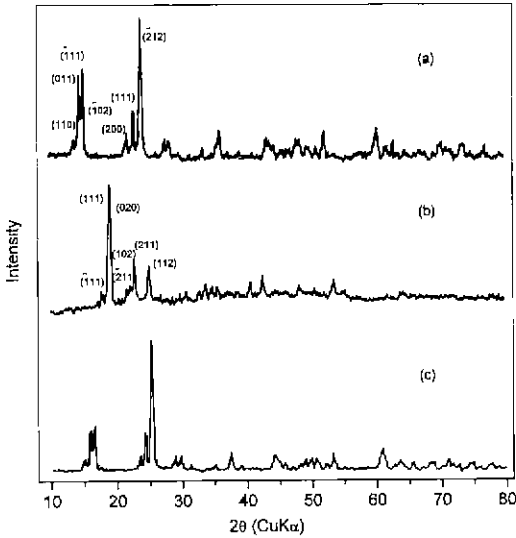


Fig. 2. XRD patterns of (a) cerium, (b) samarium and (c) cerium-samarium oxalate precipitates.

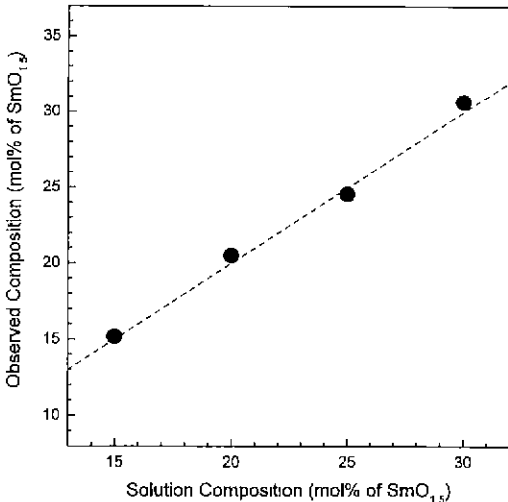


Fig. 3. Composition of starting solution vs composition of sintered SDC by EPMA.

SDC 공침물을 하소하여 소결한 시편에 대한 EPMA 분석 결과로서 소결체 표면의 화학 조성과 분체 제조시 사용한 출발 공침 용액의 조성이 잘 일치하고 있음을 보여 주고 있는데, 이는 모든 성분이 균일하게 고용체 공침물을 형성하고 있음을 입증하고 있는 결과이다.

SDC 공침물에 대한 Fig. 4의 TG/DTA 커브상에서 350~400°C 부근에서의 급격한 중량감소를 수반하는 강한 발열 피크는 옥살레이트기의 분해/산화에 의한 것이므로 침전물은 400°C 이하의 온도에서 산화물 형태로 완전히 분해된다고 볼 수 있다. 또한 Fig. 5의 공침물에 대한 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과에서도 알 수 있는 바와 같이 400°C 정도에서 이미 산화물의 결정화가 이루어지고 있으며 600°C 이상에서는 뚜렷한 정방정계의 CeO₂ 상이 존재하고 있다. 반면에 도핑 물질인 Sm₂O₃ 피크는 존재하지 않고 있는 점으로 봐서 열처리 과정을 거치더라도 SDC 분체는 안정한 고용체를 형성하고 있음을 확인할 수 있었다. 이상의 결과로부터 최적 하소온도를 600°C로 하였으며 이 온도에서 2시간 동안 열처리 하였을 때 연한 노란색을 띠는 SDC 분체(비표면적 10 m²/g, 평균 입자 크기 0.8 μm)를 얻을 수 있었다.

옥살레이트 공침법으로 합성한 분체의 소결성을 평가하기 위하여 디스크 타입의 시편을 1100~1600°C 범위에서 2시간동안 열처리한 소결체의 밀도 변화가 Fig. 6에 주어지 있다. 그림에서 알 수 있듯이 1400°C 이상의 온도에서 2시간 소결한 경우 상대 밀도가 이론 밀도의 98%에 이르는 소결체를 얻을 수 있었다. 일반적인 고상법으로 제조한 Ce계 분체의 경우 1600°C 이상의 온도에서 12시간

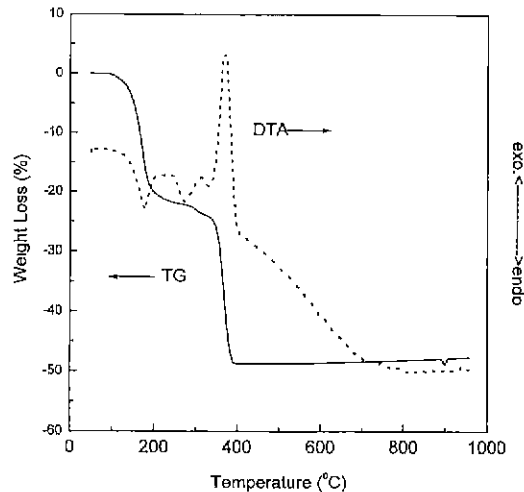


Fig. 4. TG/DTA curves of cerium-samarium oxalate coprecipitates.

간 이상의 장시간 동안 소결한 경우에도 95% 이상의 상대 밀도를 얻을 수 없다는 문헌상의 결과^{8,9)}와 비교할 때 본 연구에서 옥살레이트 공침법으로 제조한 SDC 분체는 저온 소결용으로 적합한 활성 분체(reactive powder)임을 알 수 있었다.

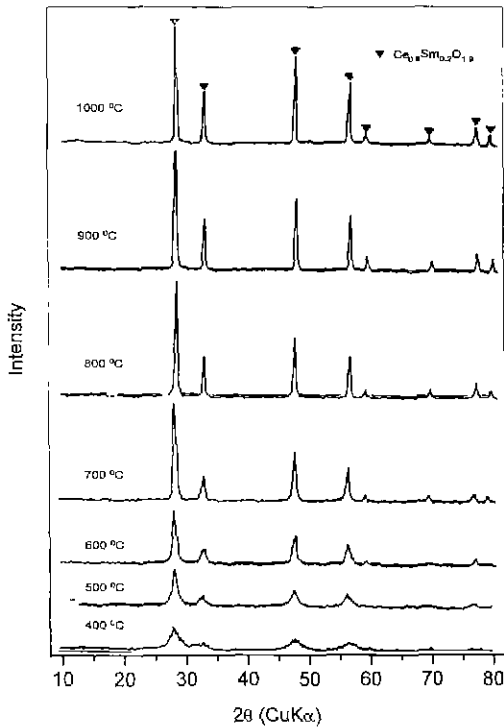


Fig. 5. XRD patterns of cerium-samarium coprecipitates.

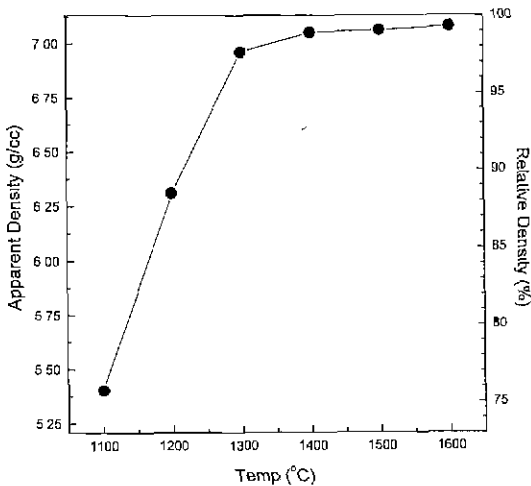


Fig. 6. Sinterability (relative density) of SDC (20 mol% SmO_{1.5}) powders as a function of sintering temperature.

3.2. SDC 분체 슬립

SDC 분체의 이론 밀도가 7.132 g/cc로서 다른 산화물 세라믹스에 비해 높기 때문에 슬립캐스팅용 슬립의 제조가 용이하지 않은 것으로 알려져 있다. 따라서 우선 슬립의 안정성을 좌우할 수 있는 SDC 분체의 pH에 따른 zeta potential을 측정하였으며 그 결과가 Fig. 7에 주어져 있다. 순수한 CeO₂ 분체 표면은 pH 1~12 영역 하에서 음전하를 띠고 있는 반면에 Sm₂O₃ 분체는 등전점인 pH 9.24를 중심으로 양에서 음으로 전하가 역전되고 있다. 반면에 SDC 분체들은 pH 6~7 사이의 등전점을 기준으로 pH 4 이하 그리고 pH 10 이상의 영역에서 상당히 높은 zeta potential 값을 갖고 있다. 따라서 캐스팅용 SDC 분체 슬립을 제조하기 위해서 염기성 영역에서 작용하는 수제 분산제인 Davan-C를 고려하여 슬립의 pH를 10 이상 되도록 하였다. 또한 Fig. 7에서 SmO_{1.5} 첨가량이 15 mol%에서 30 mol%까지 증가하여도 등전점(pH 6.38~6.71)이 거의 변화되지 않고 있는데, 이는 Sm₂O₃ 상이 CeO₂와 고용체를 이루어 Sm₂O₃와 CeO₂ 분체와는 전혀 다른 표면 전기화학 특성을 나타내기 때문이다.

Fig. 8의 20 mol% SmO_{1.5}가 고용된 SDC 분체 슬립의 고형 성분 함량과 해교제 첨가에 따른 안정성 평가 실험에서 알 수 있는 바와 같이 고형성분 함량이 49.6 wt%, 증류수 49.6 wt%, Davan-C 0.3 wt% 및 NH₄OH 0.5 wt%를 첨가하여 만든 슬립이 12시간 가량 방치하여도 안정한 상태로 존재하였다. 또한 슬립을 수직으로 캐스팅하여 성형한 튜브 타입 green body를 위쪽에서부터 길이에 따라 절단한 후 두께 변화를 측정된 결과 막의

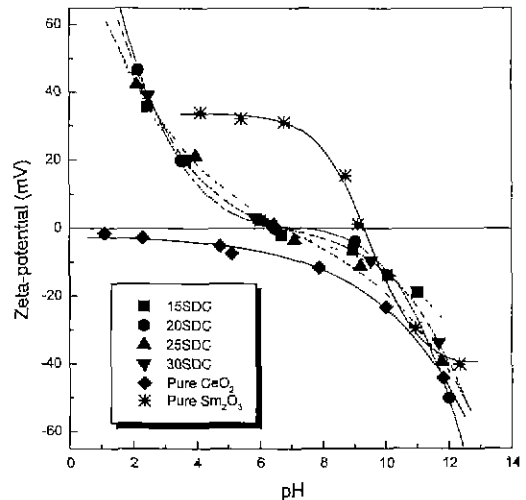


Fig. 7. Zeta-potential of pure and Sm₂O₃ doped CeO₂ particles.

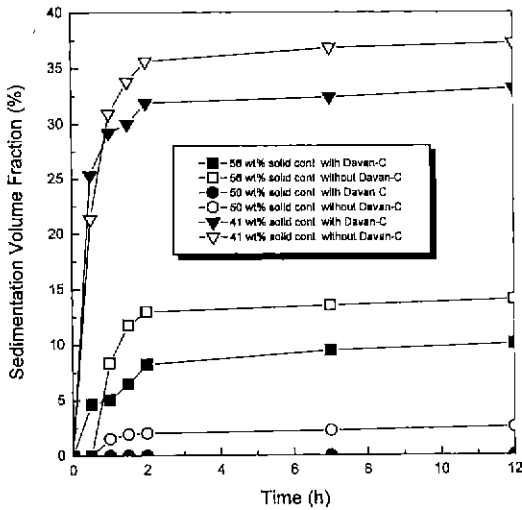


Fig. 8. Sedimentation volume fraction of SDC (20 mol% SmO_{1.5}) slp vs settling time.

길이에 따른 평균 두께가 거의 1 mm로 일정하였으므로 이 조성의 슬립을 SDC 막 제조용 최적 슬러리로 선정하였다.

3.3. SDC 막의 소결

슬립캐스팅한 SDC 막을 변형과 균열이 없이 소결하기 위한 열처리 조건을 선정하기 위하여 SDC 분체의 경우와 마찬가지로 TG/DTA 분석을 하였다. 이들 열분석 결과로부터 400°C 정도에서 대부분의 첨가물이 산화/분해되었으며 잔존 미반응 유기물들은 600°C에서 완전 제거됨을 알 수 있었으므로, 이들 온도를 기준으로 하여 Table 1에서와 같이 열처리 조건을 달리하였다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 승온 속도가 빠른 A와 B 조건하에서는 최종 소결시 막에 균열이 발생하였으며, 또한 승온 속도를 1°C/min으로 낮춘 C 조건에서는 막의

표면에 균열은 발생하지 않았으나 1400°C에서 2시간 소결시 혼합 전도성막으로서 충분한 소결 밀도를 얻을 수 없었다. 반면에 대부분의 중량 감소가 발생하는 400°C까지는 0.5°C/min의 낮은 승온 속도로 가열한 D의 경우는 표면에 균열도 존재하지 않을 뿐만 아니라 94% 정도의 높은 상대 밀도를 갖는 SDC 막 제조가 가능하였다. D 과정을 보다 단순화한 E에서처럼 400°C까지 0.5°C/min의 승온 속도로 가열한 후 600°C에서 유지시키지 않고 바로 1000°C까지 1°C/min으로 열처리하였을 때에도 균열이 존재하지 않고 소결 밀도도 D의 경우와 유사함을 알 수 있다. F 조건은 100°C까지는 0.5°C/min하고 400°C까지는 1°C/min으로 가열한 경우인데 균열은 발생하지 않았으나 D와 E 조건에 비해 낮은 밀도값을 보이고 있다. 이상의 결과로부터 슬립캐스팅한 SDC 막의 열처리시 대부분의 중량 감소가 발생하는 400°C까지는 0.5°C/min의 낮은 승온 속도로 가열한 후 1000°C까지 1°C/min으로 열처리하였을 때 변형이나 균열이 존재하지 않을 뿐만 아니라 높은 소결 밀도를 얻을 수 있었으므로 조건 E를 최적 열처리 조건으로 하였다.

1000°C까지 열처리한 SDC 막의 최종 소결성을 평가하기 위해 1300~1600°C 범위에서 2시간동안 소결한 후 상대밀도를 측정한 결과, 1450°C 이상에서 소결할 경우 이론밀도의 95% 가 넘는 막을 얻을 수 있었다. Fig. 9는 열처리 온도에 따른 SDC 막의 내부 및 외부의 SEM 사진인데 내부 표면은 균일하고 매끄럽게 입자들이 성장하여 1450°C에서 치밀하고 균일한 입자크기의 소결체를 이루고 있다. 반면 외부표면은 캐스팅시 석고몰드와 접촉하여 석고몰드의 표면의 불균일성이나 결함에 의해 거칠고 요철이 심하여 내부표면에 비해 같은 온도에서 치밀화가 충분히 일어나지 않고 있으나 1500°C에서는 내부나 외부 표면이 모두 치밀한 미세구조를 보여주고 있다. 그러나 SDC 막을 1450°C 이상에서 소결하였을 때 상대밀도가 95% 이상의 값을 갖고 있었으며 sealing

Table 1. Heating Schedules for the Preparation of Dense SDC Membranes

Heating schedule	1st step			2nd step			3rd step			crack	Sintered density (1400°C, 2 h) (%)
	Heating rate (°C/min)	Dwelling temperature (°C)	Soaking time (h)	Heating rate (°C/min)	Dwelling temperature (°C)	Soaking time (h)	Heating rate (°C/min)	Dwelling temperature (°C)	Soaking time (h)		
A	4	1000	2							○	
B	1	400	2	2	600	2	4	1000	2	○	
C	1	400	2	1	600	2	1	1000	2	×	85
D	0.5	400	2	1	600	2	1	1000	2	×	94
E	0.5	400	2	1	1000	0	-	-	-	×	94
F	0.5	100	2	1	400	2	1	1000	0	×	82

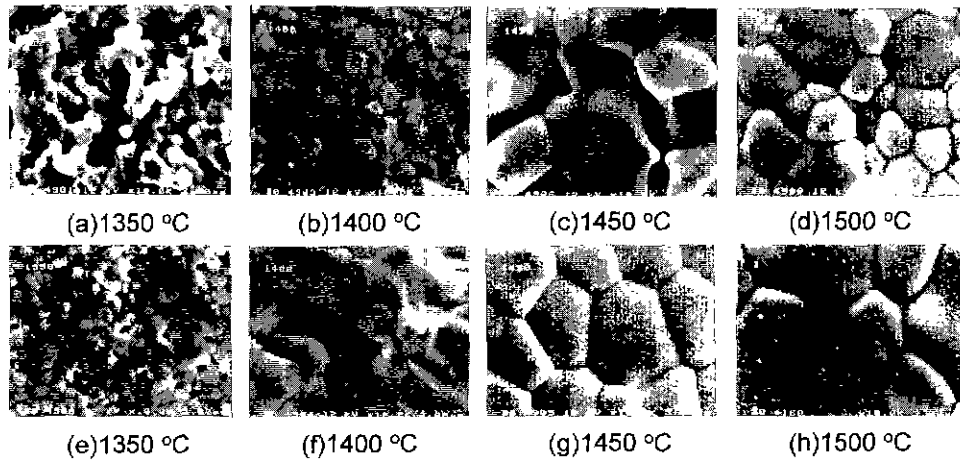


Fig. 9. SEM micrographs of the SDC (20 mol% SmO_{1.5}) membrane sintered for 2 h at various temperatures: (a), (b), (c) and (d) for outer surfaces and (e), (f), (g) and (h) for inner surfaces.

test 결과 가스 누수 현상이 발생하지 않았을 뿐만 아니라 외부 표면에 존재하는 기공이 막의 두께 감소 효과는 물론 비표면적을 높이는 효과도 기대할 수 있기 때문에 SDC 고체 전해질막의 최적 소결 온도를 1450°C로 선정하였다.

3.4. 산소 투과

비다공성 혼합 전도체막을 통한 산소 투과량(J_{O_2})은 다음의 Wagner 식으로 표시될 수 있다.¹⁰⁾

$$J_{O_2} = \frac{R}{4l^2 F^2} \frac{T\sigma_c\sigma_i}{(\sigma_s + \sigma)} \ln \left(\frac{P_1}{P_0} \right) \quad (3)$$

식 (3)에서 알 수 있는 바와 같이 산소 투과량은 주어진 산소 분압차 하에서 막의 두께(l_m), 온도(T) 그리고 산소이온 전도도 σ_i (C/V·cm sec) 및 전자 전도도 σ_c 의 함수이다. 본 연구에서 합성한 0.1 mm 두께의 SDC 막의 이온 전도성을 좌우하는 SmO_{1.5}의 첨가량에 따른 산소 투과량 측정 결과가 Fig. 10에 주어져 있다. SDC 막의 산소 투과량은 SmO_{1.5} 첨가량이 20 mol%에서 최대값을 보이고 있으며 그 이후는 감소하고 있다. 이는 Sm₂O₃를 CeO₂에 첨가함으로써 Sm³⁺가 Ce⁴⁺와 치환되어 산소 이온 빈자리(oxygen ion vacancies)가 발생하므로 Sm 이온 첨가량이 증가할 수록 산소 이온 빈자리 수의 증가로 인해 산소 투과율이 증가되지만, 20 mol% 이상에서는 첨가 이온의 농도가 과량으로 존재하게 되어 결정구조 내에 형성된 하전이 다른 점결함 사이에 정전기적 인력이 작용함으로써 나타나는 상호결합(association) 반응, $V_o + Sm_{Ce}' = (SmV_o)'$ 으로 인하여 이온 확산에 필요한 활성화 에너지가 증가하게 되기 때문에 오히려 이온 전

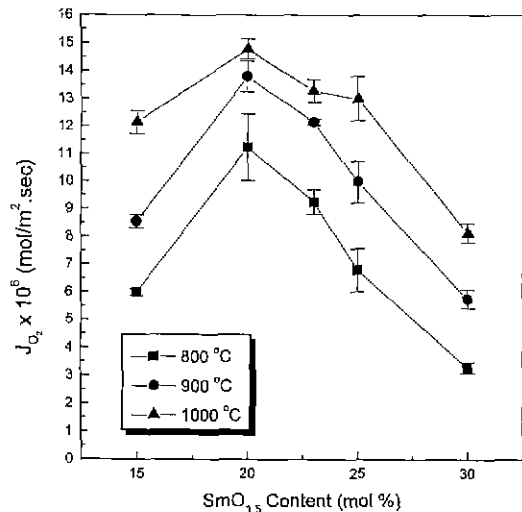


Fig. 10. Effect of SmO_{1.5} content on the oxygen flux through nonporous SDC membranes.

도가 떨어진다고 볼 수 있다.

실제 천연가스의 합성가스로의 전환 공정에 있어서 메탄 가스의 자연발화 온도(autoignition temperature)는 540°C 정도로 알려져 있으므로¹¹⁾ 가급적 발화 온도보다는 높으면서도 낮은 온도에서 막반응기내에서 충분한 산소 이온 전도가 발생하는 것이 바람직하다. 기존의 ZrO₂계 산소 이온 전도성 물질은 1000°C 이상의 고온에서 충분한 산소 전도를 갖기 때문에 이를 이용한 막반응기에 의한 합성가스 전환 공정의 실용화에 많은 어려움이 있다. 따라서 Fig. 11에서와 같이 800~1000°C 범위에서 온도에 따른 SDC 막의 산소 투과량을 측정하였다.

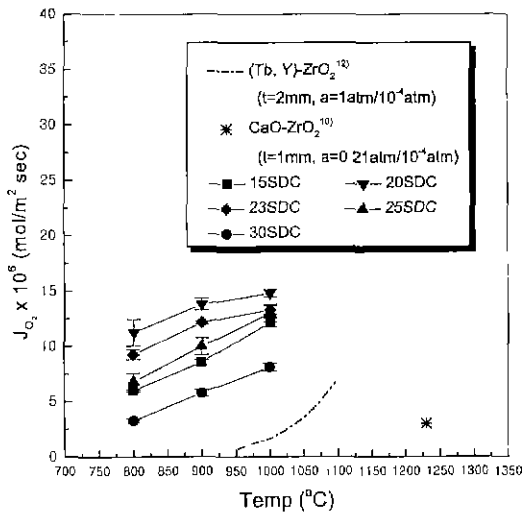


Fig. 11. Oxygen flux through nonporous SDC membranes as a function of temperature (t =thickness, $a=P_{O_2}^i/P_{O_2}^o$).

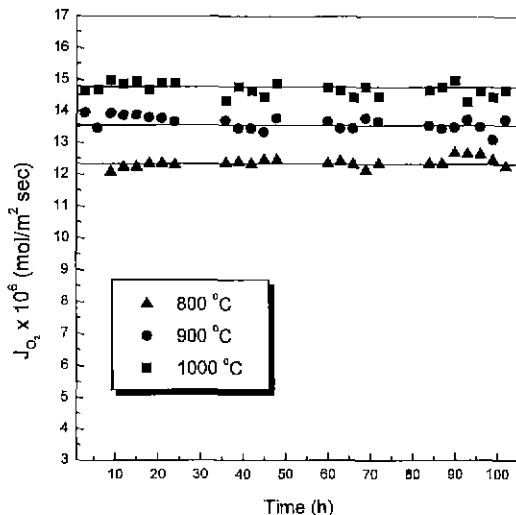


Fig. 12. Stability of the oxygen flux for the nonporous SDC (20 mol% $SmO_{1.5}$) membrane as a function of operating time.

SDC 전해질막의 산소 투과량은 식 (3)에서 알 수 있는 바와 같이 온도에 따라 증가하고 있으며, 특히 20 mol% $SmO_{1.5}$ 가 도핑된 경우 비교적 낮은 온도인 $800^\circ C$ 에서도 $1.13 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{sec}$ 정도의 높은 값을 보여주고 있다. 이는 문헌상^{10,12)}의 ZrO_2 계의 온도에 따른 산소 투과량과 비교해 볼 때 식 (3)에서의 막의 두께와 시스템의 산소 분압차의 영향을 고려하더라도 본 실험에서의 산소 투과량 측정 방법이 동적이 아닌 누적법을 감안한다면 다른 모든 물질에 비해서 높은 값이다. 따라서 본

요약학회지

연구에서 합성한 SDC 막은 합성가스 전환 공정에서의 저온 막반응기로서의 활용 가능성이 기대된다.

세라믹 막반응기의 고온 안정성을 규명하기 위하여 Fig. 12에서와 같이 최대 산소 투과량을 갖는 20 mol% $SmO_{1.5}$ 가 도핑된 SDC 막을 $800\sim 1000^\circ C$ 범위에서 100시간동안 작동시켰을 때 시간에 따른 산소 투과량을 측정하였다. 100시간 가량 장시간 사용하더라도 산소 투과량 변화가 거의 없을 뿐만 아니라 작동후 막의 X-선 회절 분석결과에서도 조성 변화가 없었으므로 SDC 막은 고온 안정성을 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

$CeO_2-Sm_2O_3$ 계 분체 합성 및 혼합 전도성 막의 제조와 산소 투과 특성에 대한 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 옥살레이트 공침법으로 제조한 Sm-Ce계 공침물을 $600^\circ C$ 에서 하소함으로써 연한 노란색의 균질한 고용체 SDC 분체(비표면적 $10 \text{ m}^2/\text{g}$, 평균 입자크기 $0.8 \mu\text{m}$)를 합성할 수 있었으며, 이들 분체는 $1400^\circ C$ 이상의 온도에서 2시간 이상 열처리 하였을 때 98%의 상대 밀도를 갖는 높은 소결성을 갖고 있었다.

2. 안정한 수계 SDC 분체 슬러를 캐스팅한 튜브형 성형체를 $400^\circ C$ 까지는 $0.5^\circ C/\text{min}$ 그리고 $1000^\circ C$ 까지는 $1^\circ C/\text{min}$ 의 승온 속도로 열처리 한 후 $1450^\circ C$ 에서 2시간 소결하였을 때 대략 두께가 0.1 mm 정도이며 95% 이상의 상대 밀도를 갖는 치밀한 비다공성 산소 투과막을 제조할 수 있었다.

3. SDC 산소 투과막은 $SmO_{1.5}$ 첨가량이 20 mol% 일 때 최대 산소 투과량을 보였으며 $800^\circ C$ 정도의 낮은 온도에서도 $1.13 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{sec}$ 정도의 높은 투과량과 고온에서 100시간 운전시에도 투과량이 변하지 않는 우수한 열적 안정성을 갖고 있어서 향후 천연가스의 합성가스로의 전환 공정에 대한 응용성이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야)에 의하여 연구되었음에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. G. Henrici-Olive' and S. Olive', 'The Fischer-Tropsch Synthesis Molecular Weight Distribution of Primary Products and Reaction Mechanism,' *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**(3), 136-141 (1976).
2. H.D. Gesser and N.R. Hunter. "The Direct Conv-

- ersion of Methane to Methanol by Controlled Oxidation." *Chem. Rev.*, **85**, 235-244 (1985).
3. T. Hibino, T. Sato, K. Ushiki and Y. Kuwahara, "Membrane Reactor for Oxidative Coupling of CH₄ with an Oxide Ion-Electron Hole Mixed Conductor," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**(24), 4419-4422 (1995)
 4. U. Balachandra, J.T. Dusek, S.M. Sweeney, R.B. Poeppel, R.L. Mieville and P.S. Maiya, "Methane to Syngas via Ceramic Membranes," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **74**, 71-76 (1995).
 5. T.M. Gür, A. Belzner and R.A. Huggins, "A New Class of Oxygen Selective Chemically Driven Non-porous Ceramic Membranes: Part I. A-Site Doped Perovskite," *J. Memb. Sci.*, **75**, 151-162 (1992)
 6. S.G. Kim, Preparation and Electrical Conductivity of YSZ Coated Y₂O₃-CeO₂ Composite Electrolyte, Ph. D Thesis, Yonsei University (1998).
 7. D.J. Kim, S.H. Hyun and S.G. Kim. "Effective Ionic Radius of Y³⁺ Determined from Lattice Parameters of Fluorite-Type HfO₂ and ZrO₂ Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(2), 597-599 (1994).
 8. S.J. Hong and A.V. Virkar, "Lattice Parameters and Densities of Rare-Earth Oxide Doped Ceria Electrolytes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(2), 433-39 (1995).
 9. K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue and H. Arai, "Electrical Properties of Ceria-Based Oxides and Their Application to Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **52**, 165-172 (1992).
 10. Y.S. Lin, W. Wang and J. Han, "Oxygen Permeation through Thin Mixed-Conducting Solid Oxide Membranes," *AIChE, J.* **40**(5), 786-798 (1994).
 11. K. Kordesch and G. Simader, Fuel Cells and Their Applications, pp.298-301 VCH Publishers, Inc., New York, U.S.A. (1996).
 12. G.Z. Cao, "Electrical Conductivity and Oxygen Semi-permeability of Terbia and Yttria Stabilized Zirconia," *J. App. Electrochem.*, **24**, 1222-1227 (1994).