

La_{1-x}Sr_xB_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (B = Co, Ga) 페로브스카이트 세라믹 분리막의 제조 및 산소투과특성

임 경 태* · 조 통 래* · 이 기 성[†] · 한 인 섭 · 서 두 원 · 홍 기 석 · 배 강 · 우 상 국

*충남대학교 금속공학과, 한국에너지기술연구원 에너지재료연구팀
(2001년 9월 5일 접수, 2001년 10월 5일 채택)

Fabrication and Oxygen Permeation Properties of La_{1-x}Sr_xB_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (B=Co, Ga) Perovskite-Type Ceramic Membranes

Kyung Tae Lim* · Tong Lae Cho* · Kee Sung Lee[†] · In Sub Han · Doo Won Seo
Kee Seok Hong · Kang Bai · Sang Kuk Woo

*Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea
Korea Institute of Energy Research, Taejeon 305-343, Korea
(Received September 5, Accepted October 5, 2001)

요 약 : 고상 반응법을 이용하여 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} 및 La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} 분말을 합성하고 혼합전도체 분리막을 소결하여 제조하였다. 제조된 분리막들은 정확한 페로브스카이트 결정구조를 나타내었으며, 95% 이상의 높은 상대밀도를 나타내었다. 산소이온 변환 능력을 향상시키기 위해 La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} disk의 양 표면에 La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} paste를 스크린 프린팅 방법으로 코팅하였으며 코팅 막은 비교적 치밀한 미세구조를 나타내었다. 코팅되지 않은 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} 및 La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} 분리막과 코팅된 La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} 분리막의 산소 투과 성능을 비교 실험한 결과, 900°C에서 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} 분리막이 정상상태에서 0.26 mL/min·cm²로 가장 많은 투과량을 보였으며 코팅된 La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} 분리막의 정상상태 산소 투과 유속은 최고 0.19 mL/min·cm² 정도로 코팅되지 않은 분리막에 비해 약 2~3배로 높게 나타났다.

Abstract : We have fabricated mixed-ionic conducting membranes, La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} and La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ}, by the solid state method. Ceramic membranes consisted of perovskite-type structures and exhibited high relative density, >95%. Especially, dense La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} layer was coated on the La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} membranes by using screen printing technique in order to improve oxygen ion flux. We measured oxygen ion flux on uncoated La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}, uncoated La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ}, and coated La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} membranes. The La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} membranes showed the highest flux, 0.26 mL/min·cm² at 900°C, after steady state had been reached. The oxygen flux of coated La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} membranes showed higher value, 0.19 mL/min·cm² at 950°C. This flux was as much as 2 or 3 times higher than those of uncoated La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} membranes.

Keywords : ion conducting membrane, ceramic membrane, oxygen

1. 서 론

Teraoka는 최초로 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}의 화학조

성을 갖는 perovskite-type(ABO₃) 세라믹 분리막이 동일한 온도에서 안정화 지르코니아(8 mol% Y₂O₃-ZrO₂)보다 약 2 orders 정도로 높은 산소 투과율을 보임을 증명하였다[1]. 그 후, 산소 센서, 산소 분리막, 고체 산화물 연료전지 및 메탄가스의 전환공정을 위

[†]주저자(e-mail : kccslee@kier.re.kr)

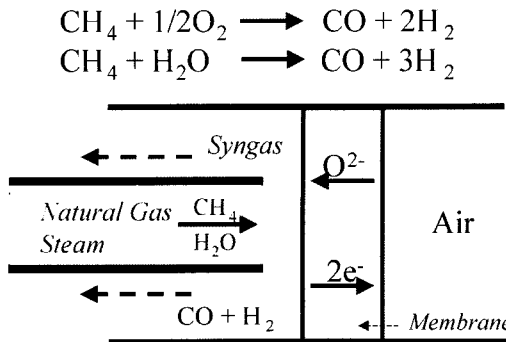


Fig. 1. Schematic diagram of MIEC syngas and hydrogen production.

한 분리막 반응기 등에 적용하고자 LaCoO₃를 기초로 한 분리막에 대해 많은 연구가 이루어져 왔다[2-6]. 특히 이 소재는 혼합 전자-이온 전도체로서 외부 전극의 인가가 없어도 고온에서 이온 및 전자의 혼합전도에 의해 산소의 투과가 이루어진다고 알려져 있다 [7]. 이러한 특성으로 인해 많은 적용분야 중에서도 메탄가스의 전환공정을 위한 OCM(oxidative coupling of methane) 반응의 반응기로서 사용하는데 주로 초점이 맞추어져왔다[1,8,9]. OCM 반응에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

메탄가스가 주성분(약 95% 이상)인 천연가스는 매장량에 있어서 석유와 비슷하고 전세계 에너지원의 25%를 차지하고 있으며, OCM 반응을 통해 부가가치가 높은 에탄올, 에틸렌 등의 액상연료의 초기 원료인 합성가스(CO+H₂)로 전환시킬 수 있다. 이 공정에 분리막 반응기를 사용하게 될 경우, 고순도 산소제조 공정이 필요없게 되고 또한 기존의 방법(steam reforming)과 달리 산소제조 공정과 메탄의 산화 반응 공정이 분리막 반응기 내에서 일원화될 수 있어 전체 합성가스 생산비용의 약 1/3 정도가 절약될 것으로 예상하고 있다[10]. 그러나 이러한 메탄가스의 산화 반응 공정을 위한 분리막 반응기 재료로서 사용하기 위해서는 산화 및 환원 분위기에서 화학적으로 안정한 재료가 요구되어왔다[11]. 그 동안 이러한 혼합 전도체 분리막 재료로서 LaCoO₃ 계 페로프스카이트 산화물[8,11]이 주로 연구 대상이었으나 최근에는, LaGaO₃ 기지에 Sr 및 Mg를 도핑시킨 페로프스카이트 산화물이 또한 높은 산소 이온 전도를 보임이 증명되었다[12]. 본 연구에서는 LaCoO₃ 계 및 LaGaO₃ 계에 Sr 및 Fe를 도핑시킨 분리막 소재를 제조 및 분석하고 산소 투과 실험을 통하여 두 재료의 산소투과성을 비교해보았다. 특히, La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} 분리막에 La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}을 코팅함으로써 산소투과량을

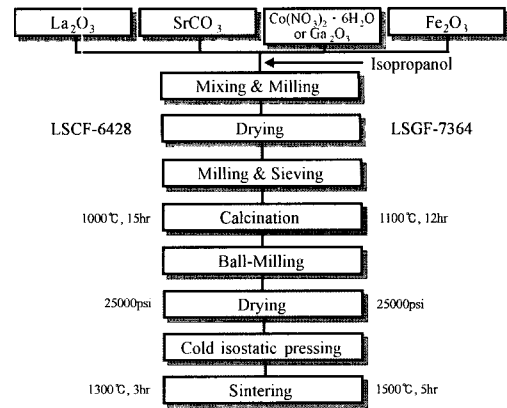


Fig. 2. Flow diagram of LSCF-6428 & LSGF-7364 membranes using solid state reaction.

향상시키고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 분리막의 제조

분말 합성을 위한 제조 방법으로서 고상 반응법(solid state reaction)을 이용하고, 막 재료의 화학조성은 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (이하 LSCF-6428)와 La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} (이하 LSGF-7364)로 정하였다. 초기 분말로서 La₂O₃, SrCO₃, Co(NO₃)₂·6H₂O, Ga₂O₃ 및 Fe₂O₃를 화학조성비에 맞게 칭량하고 milling media로서 이소프로판 알콜과 고순도 지르코니아 불을 이용하여 24시간 동안 습식 ball milling하였다. 혼합된 분말을 건조기에서 110°C의 온도로 24시간 동안 건조한 후, LSCF-6428 및 LSGF-7364 혼합 분말을 각각 1000°C 및 1150°C에서 15시간 및 12시간 동안 열처리하여 분말을 하소(calcination)하였다. 하소된 분말을 다시 이소프로판 알콜을 milling media로 하여 48시간 동안 습식 ball milling하였다. 미분화된 하소 분말은 건조기에서 다시 110°C에서 건조된 후, 최종 분말을 합성하였다. 결합제로서 PEG를 하소 분말에 약 2 wt% 정도 첨가하고 1 inch 크기의 직경을 갖는 원통형 금속 몰드를 이용하여 일축가압성형을 하였으며 성형된 원판형 disk를 성형 밀도를 높이기 위해 25000 psi(225MPa)의 압력으로 정수압 성형(cold isostatic pressing)하여 분리막 압분체를 최종 성형하였다. LSCF-6428 및 LSGF-7364 성형체는 대기 중에서 각각 1300°C에서 3시간, 그리고 1500°C에서 5시간 동안 소결하여 disk형 LSGF 분리막을 제조하였다. 제조 공정의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

Table 1. Constituents of paste

Solvent	α -Terpineol	85 wt.%	60 wt.%
Binder	Ethylcellulose	7 wt.%	
Dispersant	Fish oil	2 wt.%	
Plasticizer	PEG+DBP	6 wt.%	
Powder	$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$	40 wt.%	

2.2. 분리막의 특성 분석

LSCF-6428 및 LSGF-7364 분말의 입도 및 형상을 관찰하기 위해서 레이저 입도 분석기(Fritsch, Model : Analysette 22, Germany) 및 BET 측정기(Quantachrom, Model : Quantasorb, U.S.A)를 이용하였고 주사전자현미경(SEM, Philips, XL-30, Netherlands)을 통해 분말의 미세구조를 관찰하였다. 분리막 소결체의 결정구조를 확인하기 위해 X-ray 회절분석기(Rigaku D/Max-III, Japan)를 이용하여 확인하였으며 이때 사용된 X-선은 30kV-20mA, Ni filter를 사용한 Cu K α 선이었으며 회절 조건은 scan speed 6°/min의 조건으로 20°~80° (2 θ)까지 측정하였다. 아르키메데스 비중측정법과 곡 강도 측정(Hounsfield, S-series, U.K)을 통해 소결체의 소결 밀도 및 강도를 측정하였다. 결정립 크기를 관찰하기 위해 시편의 표면을 0.1 μ m의 알루미늄 연마제로 polishing하였으며 LSCF-6428 및 LSGF-7364 소결체를 각각 1150°C 및 1380°C에서 30분간 열 부식(thermal etching)시킨 후 SEM을 통해 관찰하였다.

2.3. 코팅용 paste의 제조

코팅용 paste의 원료 분말을 제조하기 위해 고상 반응법으로 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (이하 LSC) 페록스카이트 분말을 1000°C에서 15시간 동안 하소하여 제조하였다. 얻어진 분말은 미분화를 위해서 48시간 동안 습식 ball milling 시킨 후, 유기 결합제를 혼합하여 paste를 제조하였다. 본 paste를 제조하는데 있어서 유기물은 일반적으로 유기 용매, 유기 바인더와 첨가제인 가스제, 분산제 등으로 구성된다. 본 실험의 유기용매로서는 휘발 온도가 높고 용해력이 큰 α -Terpineol를 사용하였고, 유기 바인더는 α -Terpineol에 잘 용해되고 인쇄성이 우수한 것으로 알려진 ethylcellulose를 사용하였다[13]. 그 밖의 유기물의 종류와 함량은 Table 1에 나타내었다.

코팅하고자 하는 LSGF-7364의 양 표면을 10 μ m 입도의 다이아몬드 wheel로 연마하였고 제조된 paste를 LSGF-7364의 양 표면에 스크린 프린트한 후, 충분히 건조시켰다. 시편의 프린트 횟수는 1~4회로 변

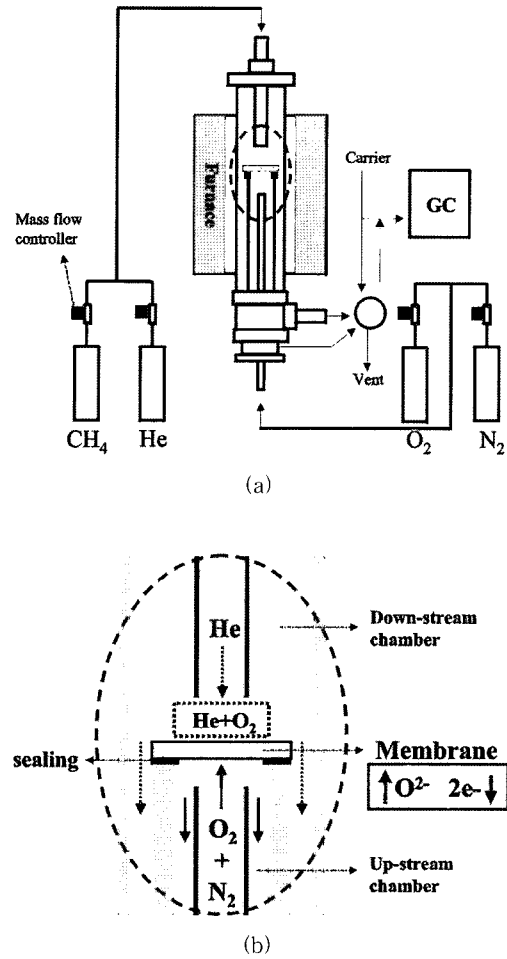


Fig. 3. Schematic diagram of oxygen permeation experiment equipment; (a) experimental set-up (b) gas flow arrangement in the oxygen permeation measurement.

화시켰고 1250°C에서 2시간 동안 소결하였으며 또한 각각의 승온 속도는 400°C까지 2.0°C/min 및 1.5°C/min 이었고 1250°C까지는 2.5°C/min으로 동일하게 하여 LSC 후막을 형성하였다.

2.4. 산소투과실험

산소 투과 실험에 사용된 장치를 Fig. 3(a)에 나타내었다. 적절한 두께로 연마된 LSCF-6428, LSGF-7364 disk 및 LSC가 코팅된 LSGF-7364 disk를 알루미늄 튜브 위에 장착하였으며, 이때 알루미늄 튜브와 분리막 사이의 가스 누출을 방지하기 위해 Ag O-ring을 이용하여 sealing하였다. 이와 같이 준비된 분리막 반응기는 고온의 분위기에서 작동되도록 튜브

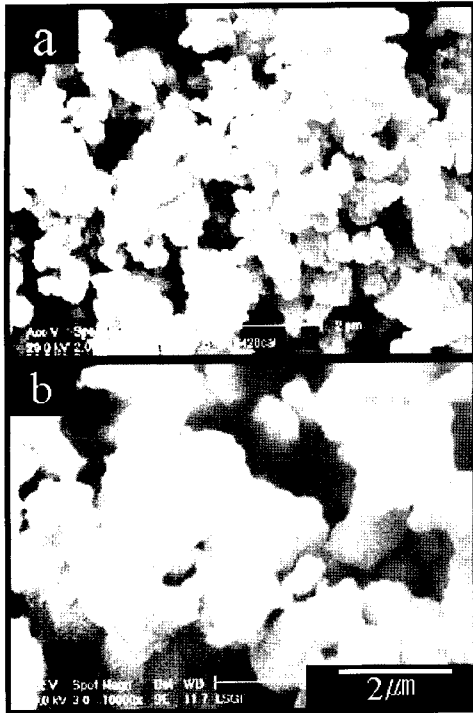


Fig. 4. SEM micrographs of powders :
(a) LSCF-6428 and (b) LSGF-7364.

형 전기로에 의해 가열되었다. 반응기 내부의 기체 흐름을 Fig. 3(b)에 나타내었다. 산소/질소(O_2/N_2) 혼합가스는 upstream 방향으로 유입되었고 sweeping 가스로서 헬륨(He)이 downstream 방향으로 유입되어 분리막을 투과한 산소를 운반하였다. 분리막을 투과한 산소의 양은 Gas Chromatography(DS-6200, DONAM, Korea)에 의해 정량적으로 측정되었다. 이때 질소와 함께 투과된 산소량은 데이터에서 제외하였으며, 산소만 투과되었을 경우를 데이터로 취하였다 [14]. 분리막 반응기는 처음 900°C 까지 가열시킨 후, annealing 동안 N_2 를 흘려 G. C를 이용해 Ag의 sealing 여부를 확인하고 700°C 로 다시 냉각시킨 후, 온도를 상승시키면서 투과 실험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

고상반응법으로 제조된 분말의 레이저 입도 분석 및 비표면적 분석 결과, LSCF-6428 분말의 평균 입도는 약 $0.93 \mu\text{m}$ 로 나타났고 비표면적은 $2.25 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 분석되었다. 반면에 LSGF-7364 분말의 평균 입도는 약 $4.48 \mu\text{m}$ 로 나타났고 분말의 비표면적은 $1.863 \text{ m}^2/\text{g}$

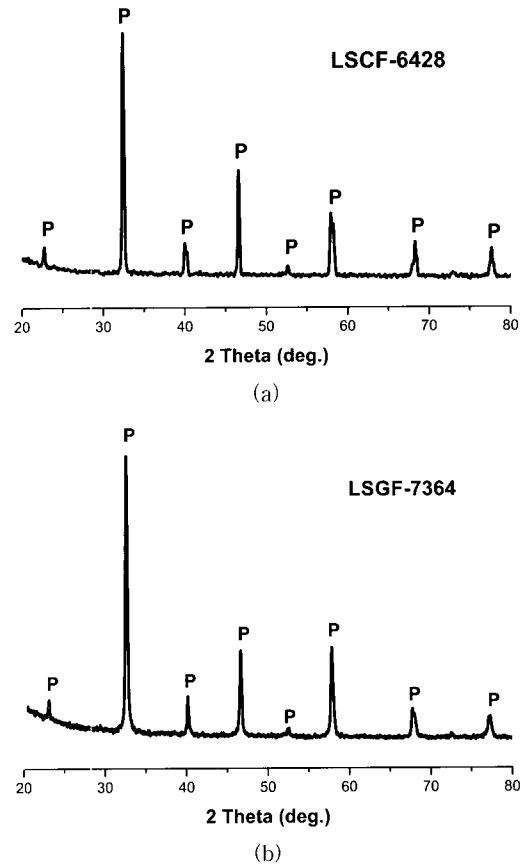


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of sintered membranes : (a) LSCF-6428 and (b) LSGF-7364.

으로 나타났다. 따라서 초기 분말에 있어서 LSCF-6428 분말이 더 미세하게 제조된 것을 알 수 있었으며 이는 LSGF-7364 분말이 더 높은 하소 온도에서 열처리되었기 때문이다. SEM을 통하여 관찰한 분말들의 사진을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 SEM 사진 관찰결과에서도 LSCF-6428 분말이 LSGF-7364 분말에 비해 더 작은 입경을 보였으며, 두 분말 모두 submicron 크기의 입자들이 상호 응집되어 있음을 확인할 수 있었다.

각 소결 조건에서 소결된 LSCF-6428 및 LSGF-7364 분리막들의 X-ray 회절 분석 결과를 Fig. 5(a) 및 (b)에 나타내었다. 치환원소의 종류 및 첨가량의 차이에 따라 회절각(2θ) 및 면간거리(d)에서 약간의 차이를 보이지만 LSCF-6428 및 LSGF-7364 분리막 소결체는 모두 기본적으로 LaCoO_3 와 LaGaO_3 에 해당하는 perovskite 결정구조를 보여주고 있으며, 따라서 제조된 분리막 소재는 원하는 결정구조를 이루고

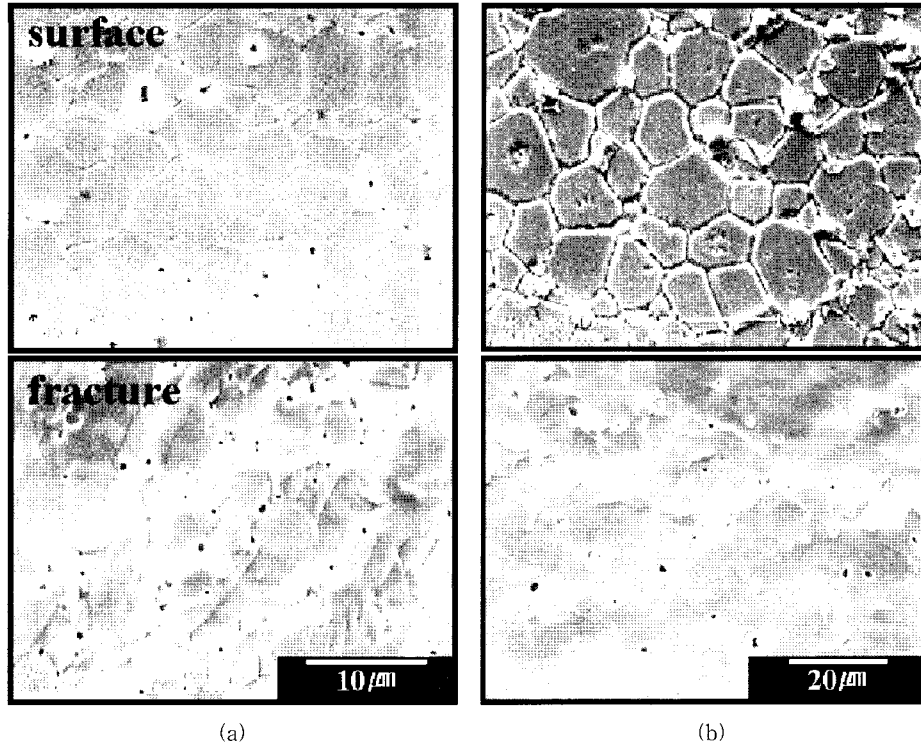


Fig. 6. SEM micrographs of membrane surface and fractured surface : (a) LSCF-6428 sintered at 1300°C for 3hr and (b) LSGF-7364 sintered at 1500°C for 5hr.

있음을 알 수 있었다.

1300°C에서 3시간 그리고 1500°C에서 5시간 동안 소결한 LSCF-6428 및 LSGF-7364 분리막에 대해 SEM을 이용해서 관찰한 분리막의 표면과 파단면의 미세조직을 Fig. 6(a) 및 (b)에 나타내었다. 분리막의 표면에서 관찰된 결정립 크기는 LSCF-6428 분리막이 약 5~10 μm의 크기를 보인 반면 LSGF-7364의 경우 약 2배인 10~20 μm의 크기를 보였다. 이 또한 LSGF-7364가 상대적으로 더 높은 온도에서 장시간 소결되었기 때문에 입자의 조대화가 이루어진 것으로 파악된다. 파단면을 관찰한 결과 양 분리막 모두 기공이 거의 없는 치밀한 미세구조를 나타냄을 알 수 있었다.

아르키메데스 비중 측정법에 의해 계산된 시편의 소결 밀도는 LSCF-6428 및 LSGF-7364에서 각각 6.2 g/cm³와 6.4 g/cm³으로 모두 상대밀도 95% 이상의 높은 소결밀도를 나타내어 분리막의 미세구조 사진에서 확인한 결과와 일치함을 알 수 있었다. 4점 곡 강도 측정 결과 bending strength는 각각 143.2 MPa 및 92.5 MPa로 나타났다. 이러한 결과의 원인은 분리막의 표면의 결정립 크기의 비교에서 보았듯이 상대

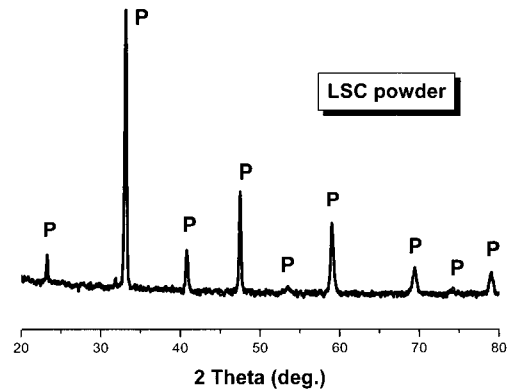


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of LSC powder calcined at 1000°C for 15hr.

적으로 조대한 결정립 크기를 보인 LSGF-7364 분리막이 훨씬 작은 강도값을 보인 것으로 파악된다.

Paste의 원료 분말로서 제조한 LSC 분말의 결정구조를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보듯이 LSC 분말 또한 정확한 페로브스카이트 결정구조를 나타냄으로서 코팅재료로 사용하는데 적절함을 알 수 있었다.

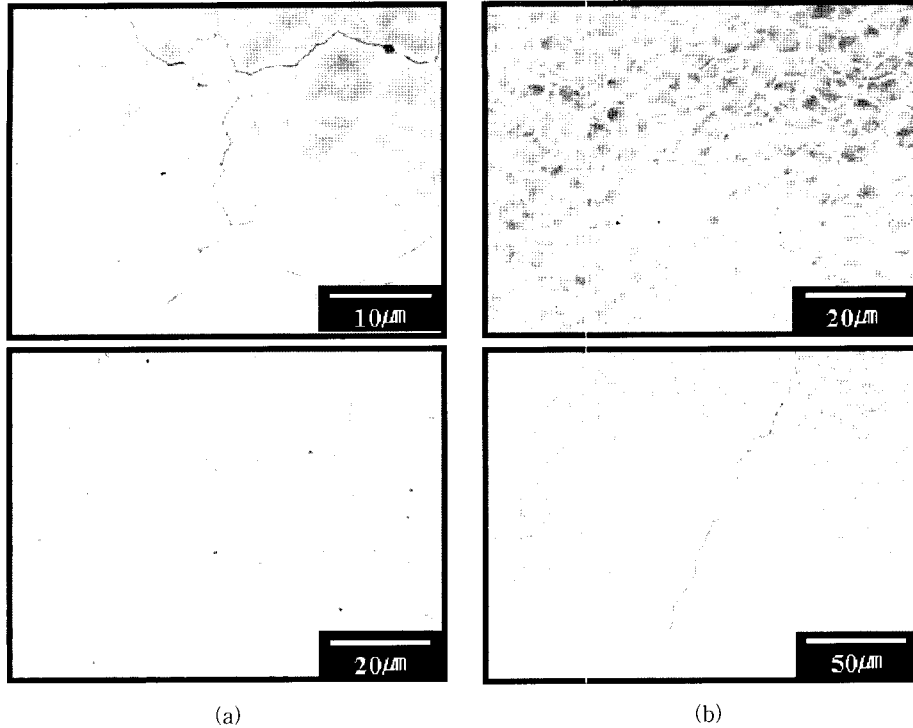


Fig. 8. SEM micrographs of LSC thick film surface at 1250°C for 2hr : (a) two times printing (b) four times printing.

스크린 프린팅 법으로 2회 및 4회 코팅한 LSC 후막을 SEM을 통해 관찰하였으며 그 결과를 각각 Fig. 8(a)와 8(b)에 나타내었다. 그림에서 보듯이 400°C까지의 승온 속도가 2.0°C/min이었던 Fig. 8(a)에서는 crack이 사방으로 혼재되어 있는 반면에 승온 속도가 1.5°C/min 인 Fig. 8(b)에서는 현저히 감소한 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 균열없이 치밀한 코팅막을 위해서는 paste의 유기물 용매를 완전히 제거하도록 승온 속도를 보다 낮게 함으로써 가능하게 될 것으로 사료된다. 그러나 이러한 균열의 존재는 다음에 기술할 산소투과율의 큰 방해요소로 작용하지 않았다. 또한 코팅 횟수를 증가시킴으로서 더욱 치밀하고 두꺼운 후막을 얻을 수 있을 것으로 판단되나 산소 이동 경로가 증가되는 단점이 우려됨으로 지속적인 실험을 통해 적절한 코팅 횟수의 선정이 필요하다고 생각된다. 코팅 막의 두께를 확인하고자 2회 코팅한 시편의 단면을 연마한 후에 SEM으로 관찰하였으나, 비교적 상호 유사한 물질이 코팅됨으로서, 정확한 두께 측정을 할 수 없었다. 따라서, EDX를 이용하여 대략적인 코팅 막의 두께를 유추한 결과를 Fig. 9에 나타내었으며, 대략 5 µm 안팎의 두께에서 Co와 Ga

의 성분이 동시에 검출되어 이 영역이 기층과 코팅막의 계면임을 알 수 있었다.

초기 분리막의 양 표면에 있어서 upstream 방향으로 산소/질소 혼합가스가 그리고 downstream 방향으로 헬륨 가스가 유입된 이후, LSCF-6428 및 코팅되지 않은 LSGF-7364 분리막의 시간에 따른 산소 투과 유속의 변화를 Fig. 10 과 Fig. 11에 나타내었다. 분리막들의 두께는 1.7 mm의 두께로 제어하였으며 분리막 반응기의 작동 온도는 850°C로 고정되었다. 혼합가스의 유입 초기에는 상대적으로 많은 산소 투과량이 관찰되었다가 LSCF-6428 및 LSGF-7364 분리막은 어느 정도의 시간까지 급격한 투과량의 감소를 보인 이후에 일정 시간이 지나서 정상상태 투과유속을 보였다. 이러한 투과 실험 직후의 비정상 상태 산소 투과 유속은 이전 연구 결과에서도 나타나는 현상이다. Zeng[15]은 정상 상태 이전의 분리막을 투과한 산소의 과도량은 투과 전의 초기 상태와 정상 상태 산소 투과 사이의 분리막 내의 산소의 차이와 같다고 지적하였다.

이러한 현상은 또한 산소 공공의 체적 확산에 대한 Fick의 제 2법칙으로부터 유도된 다음 식에 의해 수

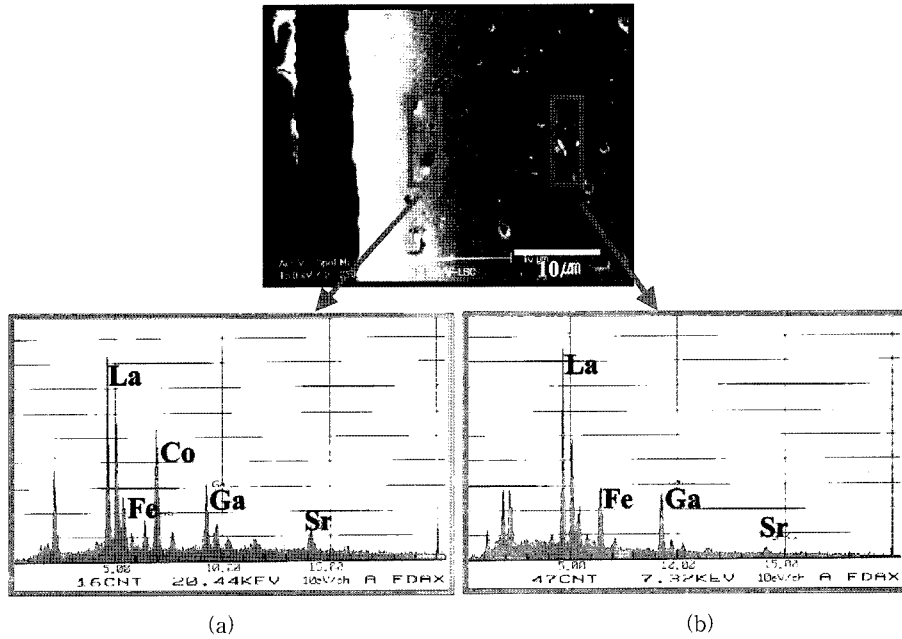


Fig. 9. SEM micrograph and EDX spectras of interface between LSGF substrate and LSC thick film.

학적으로 증명되어질 수 있다[16].

$$J_{O_2} = D_v(C' - C'') \{1 + \Sigma 2 \exp(-D_v n^2 \pi^2 t / L^2)\} / 2L$$

위 식에서 J_{O_2} 는 산소투과유속, D_v 는 산소공공의 체적확산계수이며, n 은 정수이고 L 은 분리막의 두께, t 는 투과시간을 의미하며, C' 과 C'' 은 각각 분리막 양면의 산소공공 농도를 의미한다. 위 식에서 즉, $t = 0$ 일 때, $J_{O_2} \rightarrow \infty$ 이 된다. 따라서 최초에 매우 큰 산소 유속을 보인다. 투과 유속은 시간이 증가함에 따라 함께 감소하고, $t \rightarrow \infty$ 일 때 정상상태 산소 투과 유속은 아래의 식으로 계산되어질 수 있다[16].

$$J_{O_2} = D_v(C' - C'') / 2L$$

Fig. 10 및 Fig. 11에서 보여지듯이 LSCF-6428와 LSGF-7364 분리막은 850°C의 온도에서 각각 약 100분 및 1200분이 지나서 0.17 mL/min.cm² 및 0.027 mL/min.cm² 정도의 정상상태 산소 투과량을 보였다.

또한 두께가 1.7 mm인 LSCF-6428의 산소 투과량의 온도 의존성을 Fig. 12에 나타내었다. upstream 가스의 산소 부분압은 $P_{O_2} = 0.21$ atm인 산소/질소 혼합 가스(O₂/N₂)이었으며 측정 온도 구간은 700~900°C였다. 모든 온도에서의 산소 투과량은 정상 상태의 측정 데이터로서, 700~750°C사이에서는 아주 미량의 산소

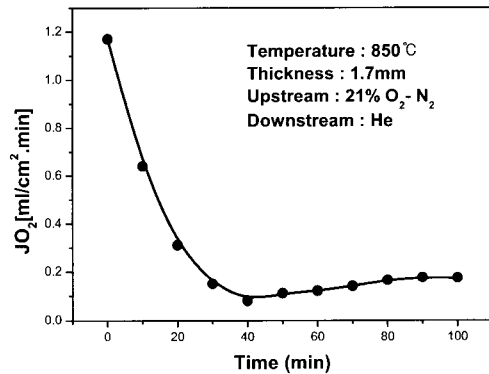


Fig. 10. Oxygen permeation flux through LSCF-6428 membrane as a function of time on stream.

가 검출되었으나 750°C에서부터 서서히 증가하여 800°C에서 900°C사이에서는 상대적으로 큰 기울기를 보였으며, 900°C에서 최고 0.26 mL/min.cm²의 산소 투과량을 보였다.

LSC가 2회 코팅된 LSGF 분리막의 온도에 따른 정상상태 산소 투과량은 Fig. 13에 나타낸 것과 같이, 코팅되지 않은 분리막(Fig. 11)에 비해 상대적으로 높은 값을 보였으며 또한 온도 증가에 따라 투과량은 거의 선형적 증가를 보여 950°C에서 최고 0.19 mL/min.cm²의 산소 투과량을 보였고 또한 작동온도 850°C에서

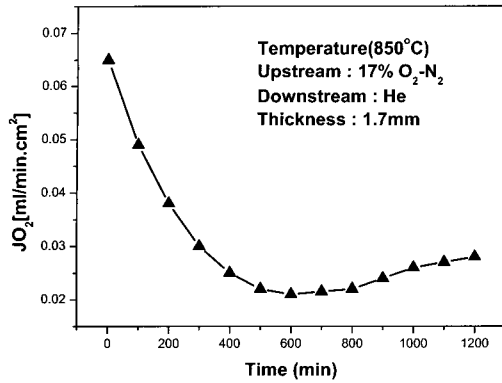


Fig. 11. Oxygen permeation flux through LSGF-7364 membrane without LSC coating as a function of time on stream.

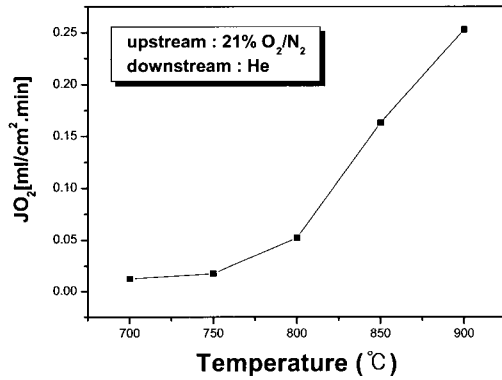


Fig. 12. Temperature dependence of oxygen permeation flux of LSCF-6428 membrane.

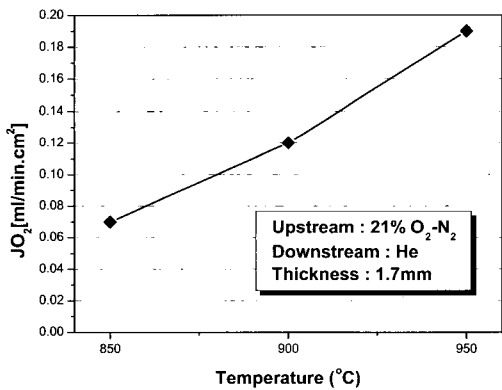


Fig. 13. Temperature dependence of oxygen permeation flux of LSC coated LSGF-7364 membrane.

약 0.07 mL/min.cm^2 의 산소 투과량을 보여 코팅에 의해 약 2~3배 정도 산소 투과율이 향상되었다. 따라서, LSC의 코팅에 의해 표면 산소 변환 능력이 우수해지고 이로 인해 산소 투과량이 증가했음을 알 수 있었다.

4. 결론

고상 반응법으로 제조된 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (B=Co, Ga) 분리막은 모두 페롭스카이트 결정구조를 나타내었고 또한 95% 이상의 높은 소결밀도를 나타냄으로써 산소 이온 전도체로서 적합함을 알 수 있었다. 제조된 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 분리막은 고온에서 산소 분압차에 의한 원활한 이동에 의해 900°C에서 최고 0.26 mL/min.cm^2 의 높은 산소투과유속을 보였다. 반면 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 분리막은 상대적으로 미미한 산소 투과량을 나타내었다. 따라서, LSGF 분리막의 산소투과유속을 높이기 위해 LSC 분말을 코팅하였다. LSC 분말을 이용하여 제조된 paste는 소결 후, 비교적 치밀한 미세구조를 보였으며, 2회 프린팅된 후막의 두께는 대략 $5 \mu\text{m}$ 안팎의 막 두께를 보였다. 이와 같이 코팅된 분리막은 동일한 온도(850°C)에서 코팅되지 않은 LSGF 분리막보다 2~3배 높은 약 0.07 mL/min.cm^2 정도의 산소 투과 유속을 나타내었으며 950°C에서 최고 0.19 mL/min.cm^2 의 산소가 투과되었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단의 에너지절약기술개발사업의 지원에 의해 수행되었기에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Y. Teraoka, H. M. Zhang, S. Furukawa, and N. Yamazoe, *Chem., Lett.*, 1743-1746 (1985).
2. H. Kruidhof and H. J. Bouwmeester, *Solid State Ionics*, **816**, 63-65B (1993).
3. L. Qui, T. H. Lee, L. M. Liu, Y. L. Yang, and A. J. Jacobson, *Solid State Ionics*, **76**, 321 (1995).
4. J. W. Stevenson, J. R. Armstrong, R. D. Carnein, L. R. Pederson, and L. R. Weber, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2722 (1996).

5. C. Y. Tasi, A. G. Dixon, Y. H. Ma, W. R. Moser, and M. R. Pascucci, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1437 (1998).
6. S. J. Xu and W. J. Thomsin, *Ind. Eng. Chem., Res.* **37**, 1290 (1998).
7. J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, R. D. Carneim, L. R. Pederson, and W. J. Weber, *J. Electrochem. Soc.*, **143**(9), 2722-2729 (1996).
8. Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto, and N. Yamazoe, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 51-58 (1988).
9. Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto, and N. Yamazoe, *Solid State Ionics*, **48**, 207-212 (1991).
10. Paul N. Dyer, Christopher M. Chen, and Douglas L. Bennett. Engineering development of ceramic membrane reactor systems for converting natural gas to hydrogen and synthesis gas for liquid transportation fuels, Air Products and Chemicals, Inc. 1999, NREL/C570-26938.
11. U. Balachandran, J. T. Dusk, S. M. Sweeney, R. L. Mieville, R. B. Poeppel, P. S. Maiya, M. S. Kleefisch, S. Pei, T. P. Kobylinski, C. A. Udovich, and A. C. Bose, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **74**, 71 (1995).
12. T. Ishihara, H. Matsuda, and Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3801 (1994).
13. T. C. Patton, Flow, and Pigment Dispersion, pp. 285, Wiley Interscience Publication, 1987.
14. C. Y. Tsai, A. G. Dixon, Y. H. Ma, W. R. Moser, and M. R. Pascucci, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1437-1444 (1998).
15. Y. Zeng, Y. S. Lin, and S. L. Swartz, *J. Membr. Sci.*, **150** (1998) 687.
16. L. Shiguang, W. Jin, P. Huang, N. Xu, J. Shi, and Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.*, **166**, 51-61 (2000).