

혼합전도성 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 분리막의 산소투과 특성

임경태* · 조통래* · 이기성 · 우상국[†] · 박기배** · 김종원**
한국에너지기술연구원 에너지재료팀
*충남대학교 금속공학과
**한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터
(2001년 2월 8일 접수; 2001년 4월 6일 승인)

Oxygen Permeation Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Mixed-conducting Membrane

Kyoung Tae Lim*, Tong Lae Cho*, Kee Sung Lee, Sang Kuk Woo[†],
Kee Bae Park** and Jong Won Kim**

*Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea
Korea Institute of Energy Research, Taejeon 305-343, Korea
(Received February 8, 2001; Accepted April 6, 2001)

초 록

고상 반응법으로 제조된 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 분리막의 소결거동을 살펴보고, 분리막 양면에 산소농도의 차이를 부여하여 산소투과량을 측정하였다. 최적 소결조건에서 제조된 상대밀도 98%의 치밀한 분리막 자체의 산소공공을 통한 혼합전도에 기인해 750°C~950°C의 온도구간에서 산소가 투과되었으며, 850°C에서 약 $0.1 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ 의 투과량을 나타내었다. 안정한 산소 투과량에 도달하기 위해서는 산소투입 후 일정한 시간이 요구되었고, 이러한 산소투과량은 산소부분압의 조절로 제어가 가능하였다.

ABSTRACT

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membranes were fabricated by solid-state reaction. We investigated sintering behavior and oxygen permeation flux as a function of time-on-stream, temperature and upstream oxygen partial pressure. The oxygen was permeated at temperatures from 750°C to 950°C by mixed conducting through oxygen vacancy diffusion in the dense membrane. The oxygen permeation flux through the membrane were about $0.1 \text{ ml/cm}^3 \cdot \text{min}$ at 850°C. A constant time was required for reaching stable oxygen flux, and oxygen partial pressure affected the oxygen permeation fluxes.

Key words : Oxygen permeation properties, Perovskite-type ceramic membrane, Mixed conductor

1. 서 론

기체 투과 분리막은 한쪽 면으로부터 혼합기체가 접촉되어 특정기체 분자가 압력 차를 추진력으로 하여 막 반대편의 저압 상으로 선택적으로 투과되는 현상을 이용하여 특정의 기체를 분리하는 막¹⁻⁴⁾으로써, 기존의 증류, 흡수 및 흡착, 추출공정 등에 비해 에너지 효율이 높고 공정이 단순하여 각종 석유산업, 정유산업, 환경산업, 식품산업 등에서 기체를 선택적으로 분리해낼 수 있는 장점이 있다.^{5,6)} 이러한 기체 분리막들 중에서도 고온 및 화학저항성이 요구되는 조건일 경우 세라믹스에 의한 분리막에 관한 연구가 수행되어져 왔으며¹⁻⁴⁾ 보다 최근들어서는 특히 산소 센서, 산소 분

리, 고체산화물 연료전지 및 메탄가스의 전환공정을 위한 막 반응기 등의 분야에 사용되어질 수 있는 산소 투과 분리막에 대한 관심이 높아지고 있다.⁵⁻⁷⁾ 특히 산소투과 분리막을 이용한 합성가스 제조기술은, 공기 중에 포함된 산소를 선택적으로 투과할 수 있는 분리막을 활용할 경우, 별도의 공기분리장치가 없어도 분리막이 자발적으로 산소를 선택적으로 전도시킬 수 있기 때문에 산소의 분리 및 산화반응이 한 장치 내에 이루어질 수 있어 에너지가 절약될 뿐 아니라, 장치의 소형화가 이루어질 수 있다.

지금까지 알려진 천연가스로부터 합성가스를 생성하기 위해 사용되는 분리막의 재료로는 페롭스카이트형(perovskite, ABO_3) 산화물이 가장 높은 이온전도도를 갖는다고 알려져 있다. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 의 화학조성을 바탕으로 한, 페롭스카이트형 세라믹 분리막의 경우 동일한 온도에서 안정화

[†]Corresponding author : skwoo@kier.re.kr

지르코니아보다 높은 산소 투과율을 보임에 따라 LaCoO_3 계 산화물을 기초로 한 분리막에 대해 수많은 연구가 이루어져 왔다.⁸⁻¹⁰⁾ 이러한 화합물은 외부 전극의 인가가 없어도 고온에서 이온 및 전자의 혼합전도에 의해 산소의 이동이 일어난다고 알려져 있다.¹¹⁾ 이러한 전도는 Sr^{2+} 이온과 Co^{3+} 이온이 각각 La^{3+} 와 Fe^{3+} 의 격자사이트에 치환되면서 형성되는 산소공공에 의해 일어나게 되므로 네 이온간의 정확한 조성제어가 매우 중요하다.¹²⁾ 그러나 동일한 실험조건 하에서도 연구자들에 따라 서로 다른 연구 결과들이 보고되어 왔다. 예를 들면 온도와 대기 분위기에 따라 ionic transference number는 10^{-5} ~ 10^{-3} 로 차이를 보였으며, 이온 전도에 따른 활성화 에너지도 64~125 kJ/mol로 다양한 수치가 보고되었다. 특히 동일한 실험조건하에서도, Teraoka는 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ 분리막에 대한 산소 투과 실험에서 850°C의 온도에서 $3.47 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ 의 산소 투과 유량을 보고한 반면,⁸⁾ Krudihof¹³⁾와 Qiu¹⁴⁾는 동일한 온도에서 동일한 크기와 조성의 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ 분리막에 대한 산소 투과 유량 값을 각각 $0.27 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ 과 $0.95 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ 으로 보고하였다. 그러나 국내에서는 이러한 분리막을 이용한 산소 투과 실험에 대한 연구보고는 없는 실정이다. 특히 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3.8}$ 계 시스템은 투과율(permeability)과 내구성(stability) 측면에서 모두 우수하다는 장점이 있다고 알려져 있고,^{15,16)} 조성비(x)에 의해 기계적 특성이 다르다는 점¹⁷⁾등을 고려하여 본 연구에서는 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ 의 조성을 선택하였고, 고상반응법으로 제조한 분말을 최적 조건에서 소결하여 분리막을 제조한 후 산소 투과 실험을 통해 기본적인 산소 투과 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 산소 투과 분리막의 제조

고상 반응법을 이용하여 Fig. 1과 같은 공정에 의해 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ 분리막을 제조하였다. 실험을 위한 초기 원료로서, La_2O_3 (YAKURI, JAPAN), SrCO_3 (Junsei, JAPAN), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, U.S.A.) 그리고 Fe_2O_3 (Junsei, JAPAN)를 화학조성비에 맞게 칭량하고 milling media로서 이소프로판 알콜과 고순도 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 동안 습식 ball-milling을 하였다. 혼합된 분말을 건조기를 이용하여 약 80°C에서 24시간 동안 건조한 후 응집 입자를 막자 사발에서 분쇄하고 sieving을 하였다. 이 혼합 분말을 1000°C에서 5시간 동안의 하소 공정을 세 차례 반복 열처리하여 분말을 하소하였으며 하소 중간에 분쇄를 계속하였다. 하소 분말은 다시 에탄올을 milling media로 하여 48시간 동안 습식 ball-milling하였다. 미분화된 하소분말은 다시 80°C에서 건조하여 단상 perovskite 분말을 합성하였다. 결합제로서 polyethylene glycol(PEG)를 하소분말에 약 2 wt% 정도 첨가하고 1 inch 크기의 원통형 금

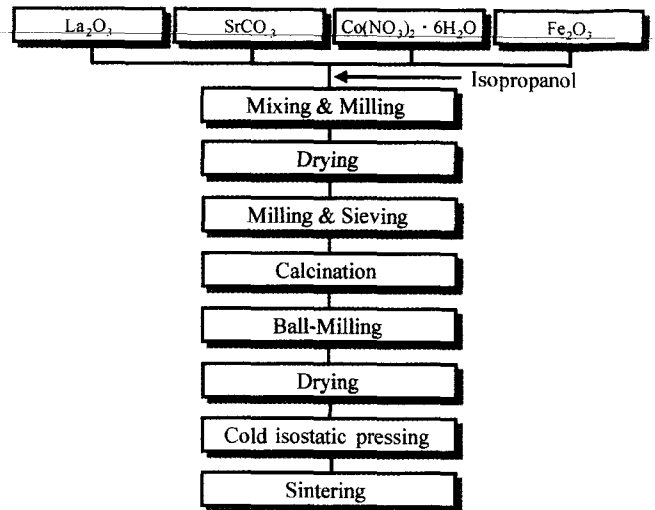


Fig. 1. Flow diagram of preparation for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ membrane using solid-state reaction.

속 몰드를 이용하여 일축가압성형으로 성형하였고, 일차 성형된 원판형 disk의 성형 밀도를 높이기 위해 25000 psi의 압력으로 정수압 성형(CIP)하여 이룬 밀도의 약 55-60% 정도인 성형 밀도를 나타내는 분리막 압분체를 제조하였다. 압분체는 대기 중에서 1150°C~1400°C의 구간에서 3시간 동안 소결하여 페롭스카이트형 세라믹 분리막을 제조하였다.

합성된 분말 및 분리막 소결체의 결정구조는 x-ray 회절 분석 장치를 이용하여 조사되었다. 분말의 입도 및 비표면적을 조사하기 위해서 레이저 입도 분석기와 BET 측정기를 이용하였으며, 분말의 형상 및 소결체 표면의 미세구조는 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 분말들의 정량/정성 분석은 ICP(Inductively Coupled Plasma) 분석기를 이용하여 조사하였다. 소결체의 소결 밀도는 archimedes 비중 측정법을 이용하여 구하였고 3×4×20 mm의 시편 10개에 대해 4점 꺾임강도 시험법으로 강도를 측정한 후 평균값을 구하였다.

2.2. 산소 투과 실험

산소 투과 실험에 사용된 장치를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 디스크 형태로 소결된 분리막을 다이아몬드 wheel을 사용하여 적절한 두께로 연마한 후 알루미늄 튜브 위에 장착하였으며, 이 때 알루미늄 튜브와 분리막사이의 누출을 방지하기 위해 Ag ring을 이용하여 sealing하였다. 이와 같이 준비된 분리막 반응기는 고온의 분위기에서 작동하도록 반응기는 튜브형 전기로에 의해 가열되었다. 반응기 내부의 기체의 흐름을 Fig. 2(b)에 나타내었다. 산소/질소(O_2/N_2)의 혼합가스는 upstream 방향으로 유입되었고 sweeping 가스로서 He이 downstream 방향으로 유입되었다. 분리막을 투과한 산소의 양은 가스 크로마토그래피(GC, Gas Chromatography, DS-6200, DONAM)에 의해 정량적으로 측정되었다. 분리막

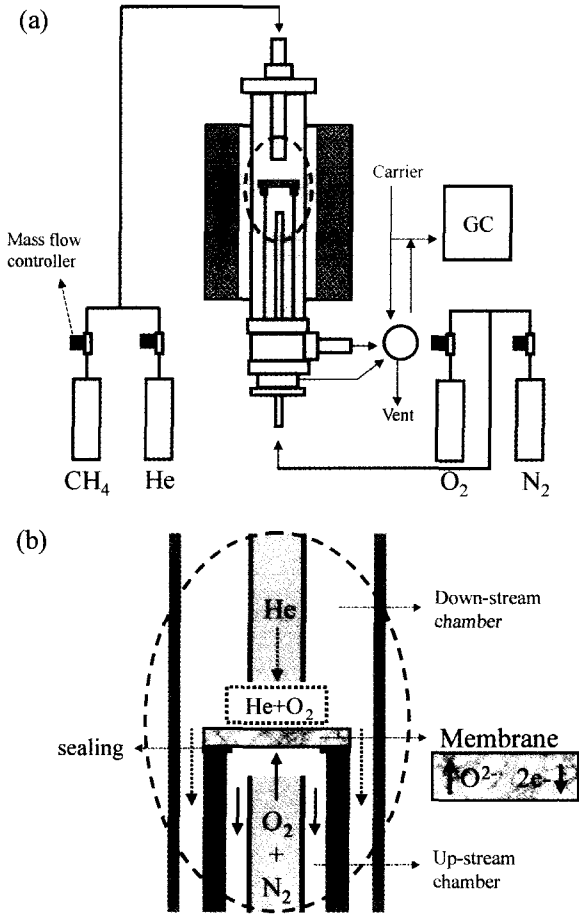


Fig. 2. Schematic diagram of oxygen permeation experiment equipment; (a) experimental setup and (b) gas flow arrangement in the oxygen permeation measurement.

반응기는 처음 950°C까지 가열시킨 후, annealing 동안 upstream으로 N_2 를 흘려 GC를 이용해 Ag의 sealing 여부를 확인하고 700°C로 다시 냉각시켰고 온도를 상승시키면서 투과실험을 행하였다. 이 때 실험변수로서 투과시간을 0~100분, 온도를 700°C~950°C, 산소분압을 0.07~0.30 atm의 범위 내에서 변화시키면서 산소투과량을 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 분말 및 분리막의 특성

레이저 입도 분석기를 통해 확인된 평균 입도는 약 0.93 μm 으로 나타났으며, BET 측정기를 통해 본 분말의 비표면적은 2.25 m^2/g 으로 분석되었다. 주사전자 현미경을 통해 5,000배와 20,000배로 확대 관찰한 분말의 크기 및 형상은 Fig. 3과 같다. 그림에서와 같이 고상반응법으로 제조된 분말들은 평균적으로 약 0.2~0.3 μm 의 크기를 갖는 비교적 균일한 입자들이 응집된 구조를 보이고 있다.

합성된 분말 및 소결된 분리막의 XRD 회절 분석 결과를

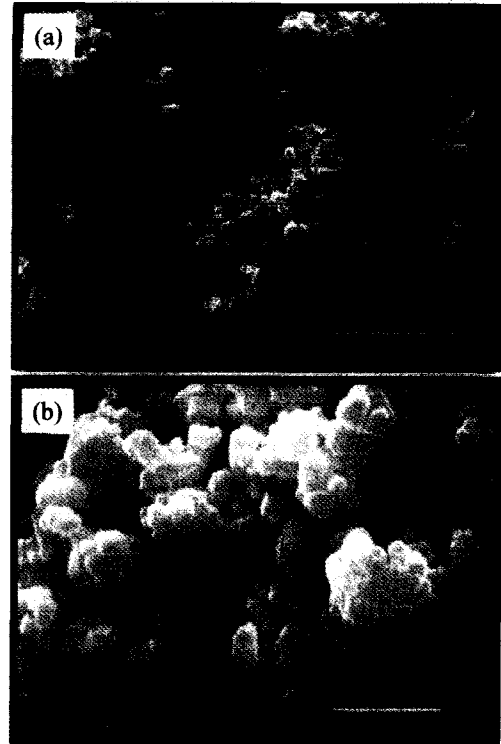


Fig. 3. SEM micrographs of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ powders; (a) x5,000 and (b) x20,000.

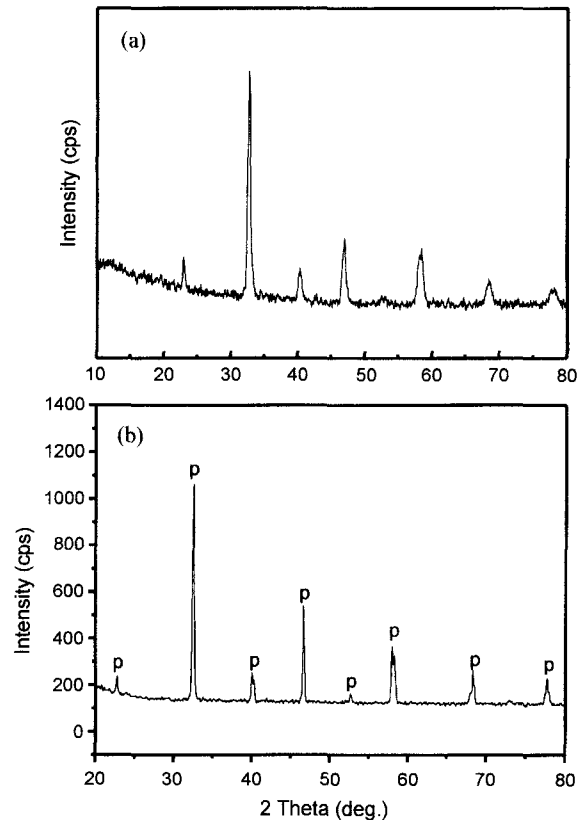


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$; (a) solid-state reacted powder and (b) sintered membrane.

Table 1. ICP Element Analysis Results of Powder Prepared by Solid State Reaction

Unit : wt%	La	Sr	Co	Fe
Theoretical	47.68	20.05	6.74	25.25
Experimental	48.77	20.13	6.064	25.03

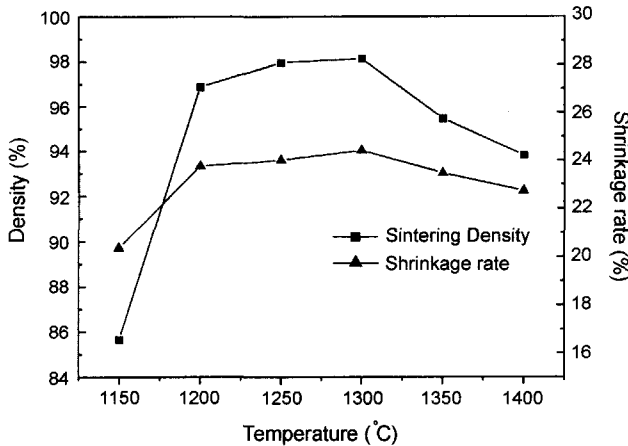
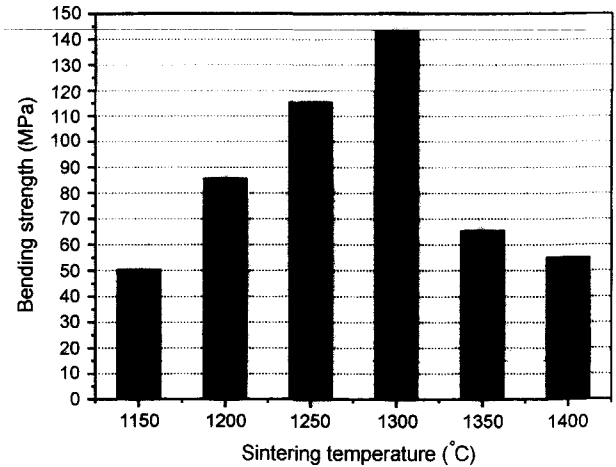
**Fig. 5.** Relative densities and shrinkage rates of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ membrane at different sintering temperature.

Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 확인되듯이 합성된 분말과 소결된 분리막 모두 동일한 cubic상의 페롭스카이트(perovskite) 결정구조를 나타내었다. Fig. 4(b)를 이용하여 계산된 격자상수는 3.872 Å이었으며, 분리막의 이론밀도는 6.3768 g/cm^3 으로 계산되었다.

한편 합성 분말의 ICP 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 결과로부터 알 수 있듯이 합성된 분말은 이상적인 질량비와 비교적 일치하여 조성제어가 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

각 온도에서 소결한 분리막의 이론밀도 대비 소결체의 상대밀도와 수축율의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 소결 밀도와 수축율은 증가 및 감소 경향에 있어 동일한 양상을 보였으며 소결 온도가 1150°C에서 1200°C로 상승함에 따라 소결 밀도의 급격한 증가를 보였다. 그 후 1300°C까지 완만한 밀도 증가를 보이며 1300°C에서 가장 높은 밀도 값을 보였다. 하지만 1300°C 이후부터는 소결밀도 및 수축율이 감소하는 경향을 보였다. 이는 온도 증가에 의한 과소결 및 시편 내부의 기체 방출에 의한 기체 압력의 증가로 기공을 확대시키고 부피 팽창을 일으키는 소결체의 팽윤(bloating) 현상에 의한 것으로 해석된다. 또한 각 온도에서 소결된 분리막에 대해 측정된 강도 값을 Fig. 6에 나타내었다. 4점 곡강도값 또한 밀도 및 수축율의 변화와 동일한 양상을 보였다. 즉 소결 밀도가 증가함에 따라 강도 값도 증가하였으며 1300°C에서 소결된 시편에서 가장 큰 강도 값을 나타내다가 1300°C 이후 급격한 강도 값의 저하를 나타내었다.

**Fig. 6.** Results of strength test on the sintered $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ membranes.

각 온도에서 소결된 분리막의 미세구조를 관찰한 SEM 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 1150°C에서 소결된 분리막은 최초 성형 밀도로부터 상대 밀도가 2% 이상 증가하는 구간인 소결 중반기에 해당하는 양상을 나타내어 Fig. 7(a)와 같이 치밀화나 입성장이 거의 일어나지 않았음을 알 수 있다. Fig. 5의 소결온도에 대한 상대밀도값의 증가 기울기를 볼 때 1150~1200°C의 온도구간은 입자간 결합으로 기공이 소멸하고 치밀화가 제일 활발히 일어나는 구간으로 유추할 수 있듯이, 1200°C에서 소결된 분리막의 표면 사진인 Fig. 7(b)를 보면 거의 치밀화가 이루어져 약 1 μm 정도 크기의 결정립계가 관찰되며 어느 정도의 기공이 잔류하여 분포되어 있음을 알 수 있다.

1250°C 및 1300°C에서의 소결 거동은 치밀화가 마무리되고 결정립 성장이 현저히 이루어져 5 μm 이하의 크고 작은 결정립이 관찰되었다(Fig. 7(c, d)). Fig. 7(e)에서와 같이 1350°C에서부터는 5 μm 이상의 큰 결정립이 관찰되었으며, 보다 높은 온도인 1400°C에서는 Fig. 7(f)와 같이 20 μm가 넘는 거대한 결정립이 관찰되었다. 따라서 소결온도 1350°C 이상에서 제조된 분리막의 Fig. 6과 같은 곡강도 값의 현저한 감소는 이러한 결정립 조대화에 따른 결과라고 사료된다. 본 소결 거동을 통한 미세구조 분석, 소결 밀도 및 곡강도 값의 결과로부터 산소투과를 위한 분리막 제조에 가장 최적의 소결 온도는 1300°C로 파악되었다.

3.2. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ 분리막의 산소투과 특성

최적조건으로 소결된 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ 세라믹 분리막을 이용하여 산소 투과 실험을 하였다. 초기 분리막의 양 표면에 있어서 upstream 방향으로 산소와 질소의 혼합가스(21% O_2/N_2)가 그리고 downstream 방향으로 He gas가 유입된 이후 시간에 따른 산소 투과 유량(flux)의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 1.7 mm의 두께와 19.5 mm의 직경을

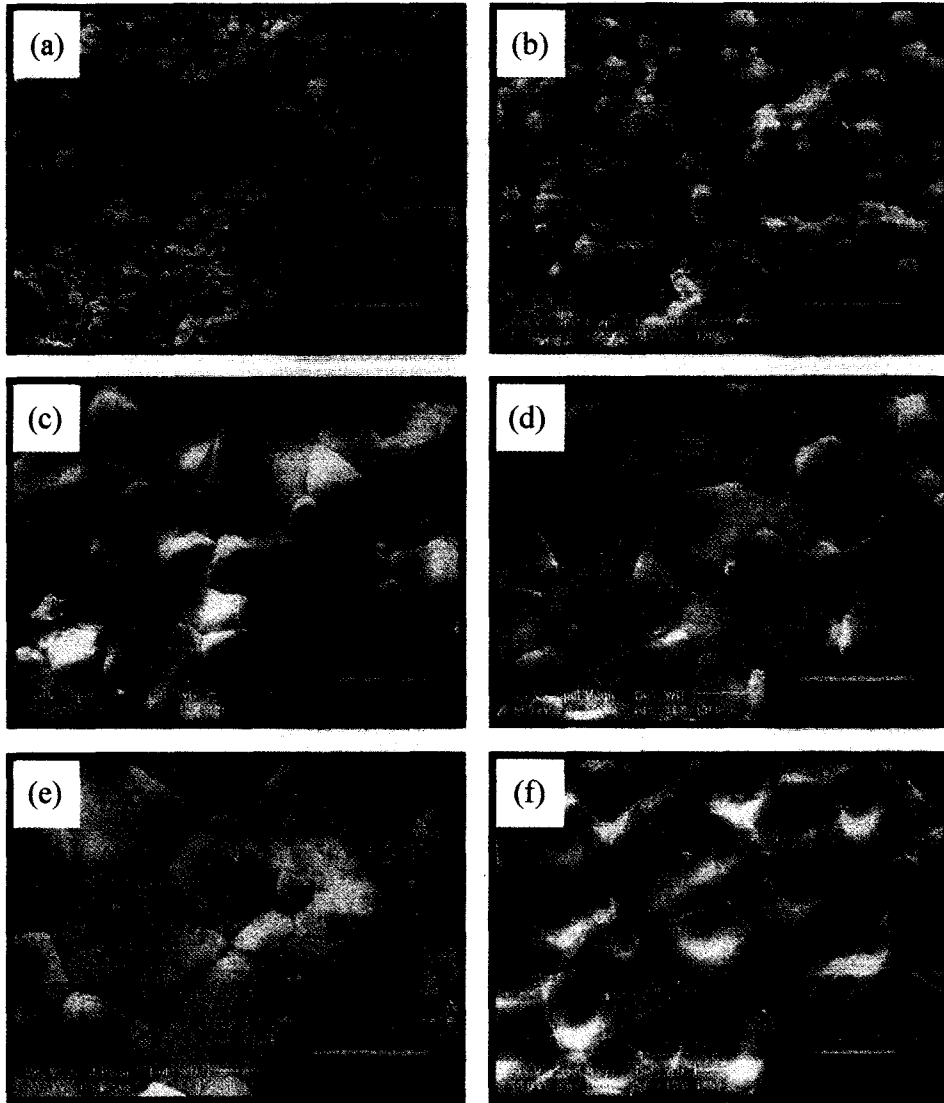


Fig. 7. SEM micrographs of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membrane sintered at different temperatures; (a) 1150°C, (b) 1200°C, (c) 1250°C, (d) 1300°C, (e) 1350°C and (f) 1400°C.

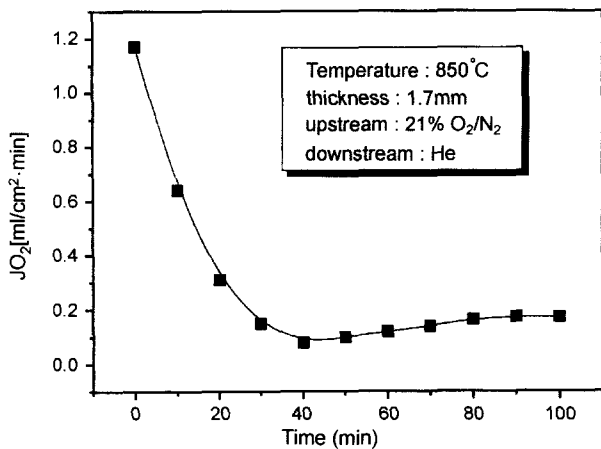


Fig. 8. Oxygen permeation flux through $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membrane as a function of time-on-stream.

갖는 분리막의 산소 투과 유량을 측정하였으며, 분리막 반응기의 작동 온도는 850°C로 고정되었다. 그래프에서와 같이 혼합가스의 유입초기에는 1.0 ml/cm²·min 이상의 매우 큰 산소 투과 유량을 보이다가 급격한 감소 기울기를 보인다. 이러한 결과는 산소공공의 체적확산에 대해 Fick의 제2법칙으로부터 유도한 다음 식(1)에 의해 잘 설명될 수 있다.¹⁵⁾

$$J_{\text{O}_2} = D_v(C' - C'') \{1 + \sum 2 \exp(-D_v n^2 \pi^2 t / L^2)\} / 2L \quad (1)$$

위 식(1)에서 J_{O_2} 는 산소투과 유량, 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. 산소투과가 개시되는 초기에 매우 큰 산소투과 유량을 보인 Fig. 8의 결과는 식(1)에서와 같이 $t=0$ 이면 $J_{\text{O}_2} \rightarrow \infty$ 라는 이론적인 수학적 해석의 결과와 잘 일치

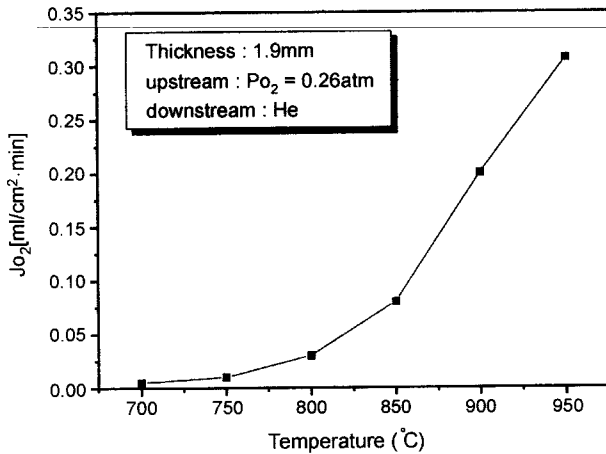


Fig. 9. Temperature dependence of oxygen permeation flux of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membrane.

함을 알 수 있었다. 산소투과가 시작된지 약 40분 정도가 지나서 가장 낮은 투과 유량을 보이고 점차 안정된 정상 상태의 산소 투과 경향을 보임을 Fig. 8의 결과로부터 알 수 있다. 따라서 산소 투과가 정상상태에 이르기까지는 약 100 분 정도의 시간이 소요됨을 알 수 있었고 정상상태에서의 산소 투과량은 약 $0.17 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ 으로 측정되었다.

분리막을 통한 산소 투과 유량의 온도 의존성을 Fig. 9에 나타내었다. Upstream gas의 산소 부분압은 $P_{\text{O}_2} = 0.26 \text{ atm}$ 인 혼합 가스(O_2/N_2)이었으며 두께 1.9 mm인 분리막에 대해 측정하였다. 모든 온도에서의 산소 투과량은 정상 상태에 이른 후에 측정된 데이터를 그래프에 나타내었다. 700~750°C 사이에서는 아주 미량의 산소가 검출되었으나 750°C에서부터 서서히 증가하여 850°C부터 950°C 사이에서는 상대적으로 큰 선형적 기울기를 보였다. 즉 850°C 이상의 온도가 분리막의 적절한 작동온도라고 볼 수 있으며 850°C에서 산소 투과량은 약 $0.1 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ 의 값을 보였다. 이러한 온도에 따른 산소 투과량의 증가 거동은 850°C 이상에서 order-disorder 전이에 의해 다음 식(2)와 같은 Wagner equation을 잘 따른다고 생각된다.^{13,18)}

$$J_{\text{O}_2} = RT/16F^2L \left\{ \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i} \right\} \ln P_{\text{O}_2} \quad (2)$$

식(2)에서 R은 기체상수($8.3145 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$)를 의미하며, T는 온도(°C), F는 Faraday 상수($9.6485 \times 10^4 \text{ C/mol}$)를 각각 나타낸다. σ_e , σ_i , P_{O_2} 는 각각 전자전도도, 이온전도도, 산소 분압을 나타낸다.

Fig. 8과 Fig. 9의 데이터 비교를 통해 850°C의 온도에서 서로 다른 두께를 갖는 분리막의 산소투과량을 비교할 수 있다. 즉 Fig. 8에서와 같이 1.7 mm의 두께를 갖는 분리막의 경우 약 $0.17 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ 의 투과량을 나타낸 반면 1.9 mm의 두께를 갖는 분리막의 경우 Fig. 9와 같이 동일한 온도인 850°C에서 약 $0.1 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ 의 투과량만을 나

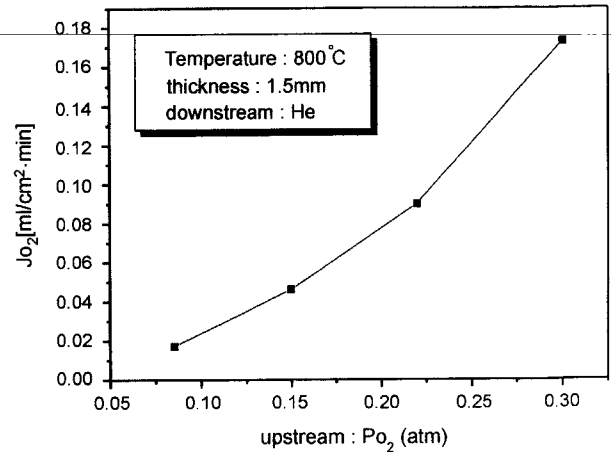


Fig. 10. Influence of oxygen partial pressure of feed gas on oxygen permeation flux at 800°C .

타내었다. 이는 산소투과량이 식(1) 및 (2)에서와 같이 두께 L에 의해 좌우된다는 것을 의미한다.

한편 산소분압이 산소투과량에 끼치는 영향을 Fig. 10에 도시하였다. 본 실험에서 사용된 분리막 소재의 이온전도도는 전자전도도에 비해 매우 낮은 값을 가지므로 식(2)는 다음 식(3)과 같이 단순화시킬 수 있다.¹⁵⁾

$$J_{\text{O}_2} = Dv/2L \{Cv' - Cv''\} \quad (3)$$

위 식에서 Cv' 및 Cv'' 은 각각 분리막 양면에 upstream과 downstream 방향으로 흐르는 산소농도를 의미한다. 식(3)에서 산소투과량이 주로 산소공공의 체적확산에 의해 일어난다고 가정하고 산소공공농도가 기체상의 산소부분압과 식(4)와 같이 관계가 있다고 가정한다면

$$Cv \propto P_{\text{O}_2}^{-m} \quad (4)$$

위 식(4)를 식(3)에 대입하면 다음 식(5)를 얻을 수 있다.

$$J_{\text{O}_2} = c(P_{\text{O}_2}^{-m} - P_{\text{O}_2}^{-m}) \quad (5)$$

위 식에서 P_{O_2} 은 upstream 방향으로 흐르는 산소의 부분압을, P_{O_2}'' 은 downstream 방향으로 흐르는 산소의 부분압을 각각 나타낸다. 본 실험에서의 downstream 방향의 산소 부분압은 매우 적을 것으로 예상되어 무시한다면 식(5)로부터 upstream 방향의 산소 부분압의 증가는 곧 산소부분압 농도차, 즉 분리막내 산소공공확산의 구동력의 증가를 의미한다. 따라서 Fig. 10의 그래프는 산소이동 구동력의 증가에 따라 산소투과량이 증가한다는 것을 나타내는 결과라고 할 수 있다.

4. 결 론

고상 반응법을 이용하여 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 분말을

합성하고 정수압 성형 후 대기 중에서 소결하여 혼합 전도성 분리막을 제조하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

합성된 분말은 정량/정성 분석결과 조성제어가 잘 이루어졌으며, $2.25 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 나타내었다. 분말 및 분리막 소결체는 XRD 회절 분석결과 모두 단상의 perovskite 결정구조를 나타내었다. 소결 온도에 따른 소결 거동 및 강도변화를 조사한 결과, 소결 밀도, 수축률 및 곡 강도 값은 모두 온도에 따라 동일한 증가 및 감소 경향을 보였다. 소결 거동은 $1150^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ 에서 현저한 치밀화가 이루어져 이 구간의 밀도 증가 또한 급격한 증가를 보였고, 1300°C 에서 98.3%의 상대밀도와 143 MPa의 높은 강도 값을 나타내었다. 그 이상의 온도에서는 밀도 및 강도 값의 감소를 가져왔으며 이러한 결과는 1300°C 이상에서의 결정립 조대화에 의한 결과인 것으로 분석되었다. 온도에 따른 산소 투과 측정결과, $700^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ 사이에서 비교적 낮은 투과량을 보이다가 $850^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$ 사이에서는 온도에 따른 유량이 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었으며 850°C 에서 약 $0.1 \text{ ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 의 산소투과량을 나타내었다. 이와 같이 안정한 산소투과량에 도달하기 위해서는 산소투입후 약 100분의 시간이 요구되었고, 이러한 산소투과량은 산소부분압의 농도차 또는 막 두께의 조절로 제어가 가능함을 밝힐 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단의 에너지절약기술 개발사업의 지원에 의해 수행되었기에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 한국막학회 편저, 막분리 기초, 자유아카데미사, 1996.
2. S. H. Hyun and Y. M. Choi, "Analysis of the Sol-gel Coating Process for the Preparation of Supported TiO_2 Composite Membranes," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(5), 403-409 (1992).
3. S. H. Hyun, B. S. Kang and D. J. Choi, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation : IV. Permeation Characteristics of γ -alumina Membranes," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(12), 970-980 (1992).
4. S. H. Shin, C. S. Oh and S. C. Choi, "A Study on Phase Transformation and Microstructure Control of Al_2O_3 ," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34**(6), 553-560 (1997).
5. Y. S. Lin and Y. Zeng, "Catalytic Properties of Oxygen Semipermeable Perovskite-type Ceramic Membrane Materials for Oxidative Coupling of Methane," *J. Catal.*, **164**, 220-231 (1996).
6. U. Balachandran, J. T. Dusek, R. L. Mieville, R. B. Poeppel, M. S. Kleefisch, S. Pei, T. P. Kobylinski, C. A. Udovich and A. C. Bose, "Dense Ceramic Membranes for Partial Oxidation of Methane to Syngas," *Applied Catalysis A: General*, **133**, 19-29 (1995).
7. T. Ishihara, T. Shibayama, M. Honda, H. Nishiguchi and Y. Takita, "Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Using LaGaO_3 Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, **147**(4), 1332-1337 (2000).
8. Y. Teraoka, H. M. Zhang, S. Furukawa and N. Yamazoe, "Oxygen Permeation through Perovskite-type Oxides," *Chem. Lett.*, 1743-1746 (1985).
9. Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto and N. Yamazoe, "Mixed Ionic-electronic Conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3.8}$ Perovskite-type Oxides," *Mater. Res. Bull.*, **23**, 51-58 (1988).
10. Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto and N. Yamazoe, "Influence of Constituent Metal Cations in Substituted LaCoO_3 on Mixed Conductivity and Oxygen Permeability," *Solid State Ionics*, **48**, 207-212 (1991).
11. J. W. Stevenson, T. R. Armstron, R. D. Carneim, L. R. Pederson and W. J. Weber, "Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskite $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3.8}$ (M=Sr, Ba, Ca)," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(9), 2722-2729 (1996).
12. Q. Xiwang, Y. S. Lin and S. L. Swartz, "Electric Transport and Oxygen Permeation Properties of Lanthanum Cobaltite Membranes Synthesized by Different Methods," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 646-653 (2000).
13. H. Kruidhof and H. J. Bouwmeester, "Influence of Order-disorder Transitions on Oxygen Permeability through Selected Nonstoichiometric Perovskite-type Oxides," *Solid-state ionics*, **63-65B**, 816 (1993).
14. L. Qui, T. H. Lee, L. M. Liu, Y. L. Yang and A. J. Jacobson, "Oxygen Permeation Study of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3.8}$," *Solid State Ionics*, **76**, 321-329 (1995).
15. L. Shiguang, W. Jin, P. Huang, N. Xu, J. Shi and Y.S. Lin, "Tubular Lanthanum Cobaltite Perovskite Type Membrane for Oxygen Permeation," *J. Membr. Sci.*, **166**, 51-61 (2000).
16. C. Y. Tsai, A. G. Dixon, W. R. Moser and Y. H. Ma, "Dense Perovskite Membrane Reactors for the Partial Oxidation of Methane to Syngas," *AIChE J.*, **43**, 2741 (1997).
17. Y. S. Chou, J. W. Stevenson, T. R. Armstrong and L. R. Pederson, "Mechanical Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ Mixed-conducting Perovskites Made by the Combustion Synthesis Technique," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(6), 1457-1464 (2000).
18. L. Heyne, S. Geller, Solid Electrolytes, Topics in Applied Physics, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, p. 167-221, 1977.