

## La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> 분리막의 산소투과특성 및 합성가스의 생성

이시우<sup>†</sup> · 이승영\* · 이기성\* · 정경원\*\* · 김도경 · 이상국\*

한국과학기술원 재료공학과

\*한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터

\*\*대주전자재료(주)

(2003년 4월 28일 접수; 2003년 5월 12일 승인)

## Oxygen Permeation and Syngas Production of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> Oxygen Permeable Membrane

Shiwoo Lee,<sup>†</sup> Seung Young Lee,\* Kee Sung Lee,\* Kyung-Won Chung,\*\*  
Do Kyung Kim, and Sang Kuk Woo\*

Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Daejeon 305-701, Korea

\*Energy Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

\*\*Daejoo Electronic Materials Co., Ltd., Kyonggido 429-848, Korea

(Received April 28, 2003; Accepted May 12, 2003)

### 초 록

산소분자를 선택적으로 투과·분리할 수 있는 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> 페롭스카이트계 혼합전도성 산소투과 분리막을 제조하였으며, 소결조건에 따라 발현되는 미세구조적 특징을 고찰하였다. He/air 분위기하에서 분리막의 산소투과 유속에 미치는 분리막의 두께 및 표면개질의 영향을 평가하여 속도결정단계에 대하여 논의하였다. 미세구조가 조절된 분리막에 대하여 산소투과유속을 측정함으로써, 입계분율의 증가에 따라 산소투과에 대한 저항이 증가함을 알 수 있었다. 분리막을 통하여 선택적으로 투과된 산소를 이용하여 메탄의 부분산화반응에 의한 합성가스를 생성하였으며, 메탄의 전환율 및 합성가스의 수율을 측정·평가하였다. 기체의 혼합비 및 반응온도의 변화를 통해 합성가스 생성의 적정조건을 선택할 수 있었으며, 600시간의 장기 안정성 시험을 통해, La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>계 산소투과 분리막이 고온의 극심한 환원분위기하에서 안정적으로 사용이 가능한 것으로 판단하였다.

### ABSTRACT

La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite-type mixed conducting membranes, which could permeate oxygen selectively, have been fabricated and the microstructural features developed by varying the sintering conditions have been analyzed. The effects of surface modification and the membrane thickness on oxygen permeability have been evaluated under He/air environment. With increasing a grain boundary fraction, the overall oxygen permeability decreased. The syngas (CO+H<sub>2</sub>) has been produced by partial oxidation reaction of methane with the oxygen permeated through the membrane. Methane conversion and syngas yield have been evaluated as functions of the compositional ratio of feed gas and reaction temperature. In long-term duration test for 600 h, under CH<sub>4</sub>+He/air environment, La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> membrane showed a highly stable performance.

**Key words :** Membranes, LaSrGaFeO<sub>3</sub>, Syngas production, Oxygen permeation

### 1. 서 론

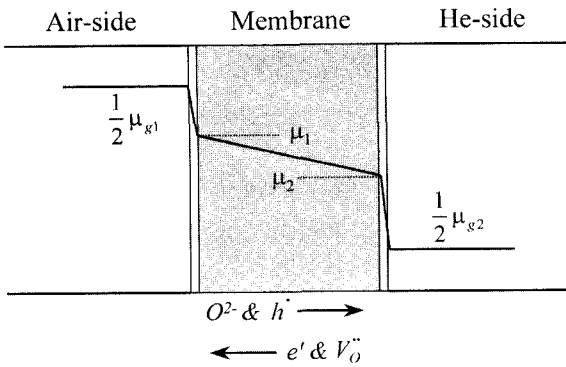
페롭스카이트 구조의 산화물 이온전도체는 높은 이온 전도도 및 선택도를 나타내므로 공기 등 산소를 함유하는 기체 혼합물로부터 산소를 분리하는 막(membrane)이나 산소펌프, 고체산화물 연료전지(SOFC)의 전해질 또는

전극 소재로서 사용될 수 있다.<sup>1,4)</sup> 또한 페롭스카이트 분리막의 우수한 촉매특성은 메탄 등을 주성분으로 하는 천연가스를 수송이 용이한 고부가가치의 생성물로 전환시키는 공정인 합성가스 생산에도 분리막을 적용할 수 있도록 한다.<sup>5,6)</sup> 특히, 본 연구에서 고찰하는 LaGaO<sub>3</sub>을 기본으로 하면서 Sr과 Fe가 치환된 페롭스카이트 구조의 조성은 이온전도성과 전자전도성을 동시에 갖는 혼합 이온-전자 전도체로서 전자전도성이 극히 낮은 순수한 이온전도체인 YSZ와는 달리, 산소의 화학포텐셜 구배만 유지시키면 산소이온의 지속적인 투과가 발생하게 되는 이점이

<sup>†</sup>Corresponding author : Shiwoo Lee

E-mail : crater@kier.re.kr

Tel : +82-42-860-3414 Fax : +82-42-860-3133



2. 실험방법

Fig. 1. Schematic diagram showing the chemical potential gradient acted on a mixed ionic-electronic conducting membrane under an oxygen partial pressure gradient. The conducting entities are presented under the diagram with conducting direction.

La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3.8</sub> 조성의 합성분말은 일반적인 고상반응법으로 제조하였다. 출발물질인 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich Chemical Co. Inc., 이하 동일), SrCO<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 습식혼합 및 건조한 후, 1250°C에서 5시간 유지하여 페롭스카이트 구조를 형성하였다. 하소된 분말은 직경 1 inch의 디스크 형태로 일축가압한 후, 140 MPa의 냉간 정수압(cold isostatic pressing)을 가하였으며, 성형압분체는 1350~1550°C의 온도에서 5시간 동안 공기중에서 소결하였다. 한편, 분리막의 표면개질을 위하여, La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3.8</sub> 조성의 페롭스카이트 산화물을 고상반응법으로 합성하였으며, 휘발온도가 높고 용해력이 큰 α-Terpineol 용매 및 인쇄성이 우수한 ethylcellulose 결합제를 이용하여 합성된 LSC 분말을 분리막의 표면에 스크린 프린팅의 방법으로 도포하였다. 프린팅된 층의 치밀한 정도는 후열처리 온도를 800~1250°C의 범위에서 변화시키면서 조절하였다.

있다.<sup>7,8)</sup>

치밀한 구조의 혼합전도성 산소투과 분리막에 있어서, 전체적인 산소투과유속은 분리막 내부에서의 확산유속 및 분리막 표면과 기상과의 계면에서의 산소분자-이온 교환 반응속도에 의해 결정된다.<sup>2)</sup> 분리막을 가로질러 산소분압의 구배가 존재하면, Fig. 1에 모식적으로 나타낸 바와 같이 분리막의 내부 및 계면에 걸쳐서 화학포텐셜의 구배가 발생하여 산소투과에 대한 구동력으로 작용하게 된다. 기상의 화학포텐셜 μ<sub>g</sub>과 이온-정공쌍의 화학포텐셜 μ의 차이에 기인하여 계면을 가로지르는 산소의 유속 *i*가 발생하는데, 만일 화학포텐셜의 구배가 충분히 작다면(Δμ/RT << 1), 계면을 가로지르는 유속 *i*는 표면교환계수 *k*의 함수로서, *i* = *ck*(Δμ/RT)와 같이 표현될 수 있다.<sup>9)</sup> 여기서 Δμ = (μ<sub>g</sub>/2) - μ이며, *c*는 산소이온의 밀도에 해당한다. 한편, 전체적인 산소투과유속이 이온의 체적확산에 의해 결정된다면, 산소유속 *j*<sub>O<sub>2</sub></sub>는 다음과 같은 Wagner 방정식으로 표현될 수 있다.<sup>2)</sup>

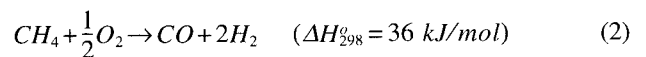
$$j_{O_2} = -\frac{RT}{16F^2L} \int_{p_{O_2}}^{p_{O_2}'} \frac{\sigma_{el}\sigma_{ion}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}} d \ln p_{O_2} \quad (1)$$

여기서, *F*는 Faraday 상수, *L*은 분리막의 두께, σ<sub>el</sub>과 σ<sub>ion</sub>은 각각 전자전도도와 이온전도도를 의미한다. 상기의 식으로부터, 분리막의 투과유속이 체적확산속도에 지배된다면, 분리막의 두께를 감소시키에 따라 산소유속은 증가할 것으로 예측될 수 있다.

본 연구에서는 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3.8</sub> 조성의 분리막을 제조하여 표면교환반응, 분리막 두께 및 미세구조의 변화에 따른 산소투과특성의 변화를 고찰하였다. 또한, 분리막을 투과한 산소를 이용한 메탄의 부분산화반응, 즉 합성가스(CO+H<sub>2</sub>)의 생성에 관하여 정량적으로 평가하였다. 이하에서는 편의상 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3.8</sub>을 LSGF로, La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3.8</sub>을 LSC로 표기하도록 한다.

소결체의 미세구조는 1350°C에서 30분간 열부식시킨 연마면을 주사전자현미경(SEM, Philips, XL30, Netherlands)을 사용하여 관찰하였으며, X-선 회절을 이용하여 합성분말 및 소결체의 상분석을 행하였다. 한편, 2θ=55~60°의 범위에서 0.002°의 간격으로 회절선을 측정 한 후, 내부 표준시료로서 Si 분말의 (311)면에 해당하는 피크로서 보정함으로써, LSGF 조성의 (211)면에 해당하는 피크의 위치를 결정하였다. 결정된 회절각으로부터 입방정을 가정하여 격자상수와 이론밀도를 계산하였고, 후술하는 상대밀도의 계산에 이용하였다. 미세구조의 정량적 평가를 위해 이미지 분석 프로그램(VideoTest-4.0, Russia)을 이용하여 각 결정립의 최장 길이와 그에 수직한 길이를 측정하였으며, 그 산술평균값을 결정립의 크기로 계산하였다.

산소투과유속의 측정장치 및 측정방법에 대해서는 기존의 보고에서 상세히 기술한 바 있다.<sup>10)</sup> 본 연구에서는 분리막을 이용하여, 다음 반응식(2)에 의한 메탄의 부분산화반응을 통한 합성가스의 생성에 관하여 고찰하였다.



투과영역(permeate-side)에 접하는 분리막의 표면에는 부분산화반응의 촉매로 알려진 Ni 금속을 공기에 접하는 분리막의 표면에는 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3.8</sub> 조성의 분말을 스크린 프린팅의 방법으로 도포하였다. 메탄의 부분산화반응의 정도를 나타내는 지표로써, 메탄 전환율(Conversion of CH<sub>4</sub>)과 CO 선택도(Selectivity of CO), 각 합성가스의 수율(yield of H<sub>2</sub> and CO)을 각각 다음의 식으로부터 계산하였다.<sup>11)</sup>

$$\text{Conversion of CH}_4(\%) = \frac{CH_{4(i)} - CH_{4(o)}}{CH_{4(i)}} \times 100 \quad (3)$$

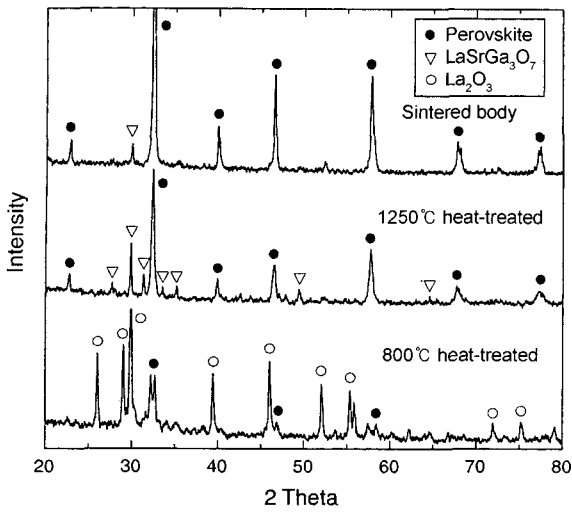


Fig. 2. XRD patterns of powder mixture, heat-treated at 800°C and 1250°C respectively, and LSGF sintered body.

$$\text{Selectivity of CO(\%)} = \frac{CO_{(o)}}{CO_{(o)} + CO_{2(o)}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Yield of H}_2(\%) = \frac{H_{2(o)}}{2CH_{4(i)}} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{Yield of CO(\%)} = \frac{CO_{(o)}}{CH_{4(i)}} \times 100 \quad (6)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성분말의 분석 및 소결체의 미세구조적 특징

출발원료의 혼합분말에서 열처리 온도에 따라 생성되는 상의 변화를 X-선 회절로 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 800°C에서 열처리한 시편의 경우, 페로브스카이트 구조가 형성되기 시작하며, 미반응된 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 주된 상을 구성하고 있음을 알 수 있다. 1250°C에서 하소된 혼합분말은 페로브스카이트 구조 이외에 LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>가 형성되었는데, A-site 양이온중에서 Sr의 첨가량이 10% 이상인 경우에는 LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 상의 형성이 일반적인 것으로 보고되고 있다.<sup>12)</sup> 한편, 하소된 분말을 성형하여 1350°C 이상의 온도에서 소결한 경우에는 소량의 LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>을 포함하는 페로브스카이트 구조가 형성되었음을 알 수 있다.

소결온도의 변화에 따라 발현되는 대표적인 미세구조를 Fig. 3에 나타내었으며, 각 시편에 대해 측정된 평균 입경 및 상대밀도를 Table 1에 정리하였다. 전체적으로, 등방성의 입자로 구성되어 있고, 소결온도의 증가에 따라 평균 입경이 현저히 증가함을 알 수 있다. 모든 소결조건에서 소결체는 95% 이상의 상대밀도를 나타내어 치밀한 구조가 용이하게 형성됨을 알 수 있다. 산소이온의 확산을 통해 산소를 선택적으로 분리하는 혼합전도성 분리막은 치밀한 미세구조를 갖출 것이 요구되는데, 이는 치밀한 구조는 산소이온의 체적확산의 유효면적을 증가시킬

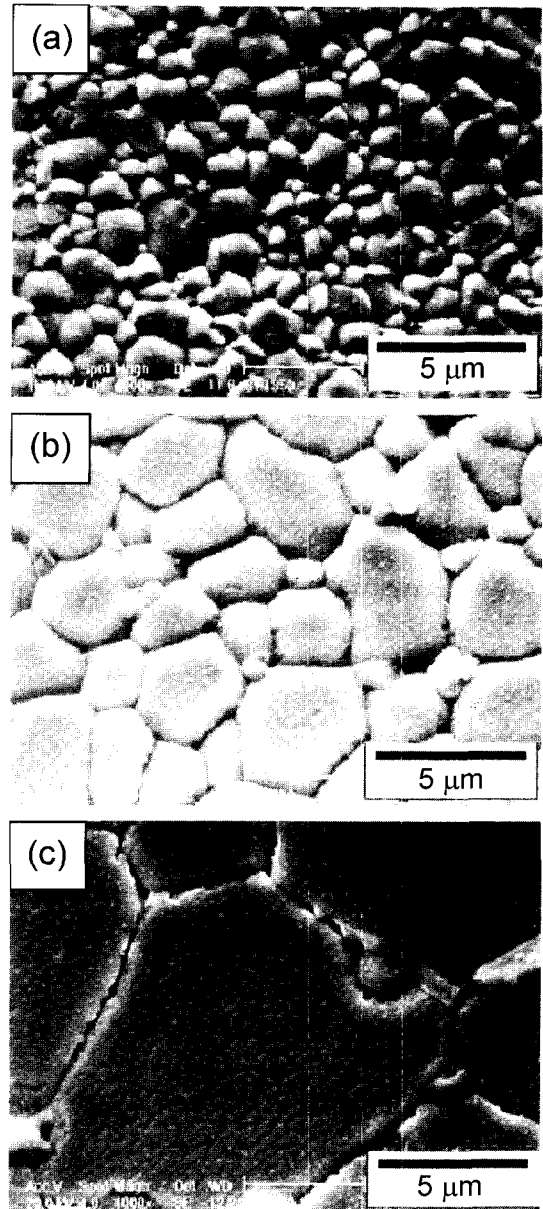
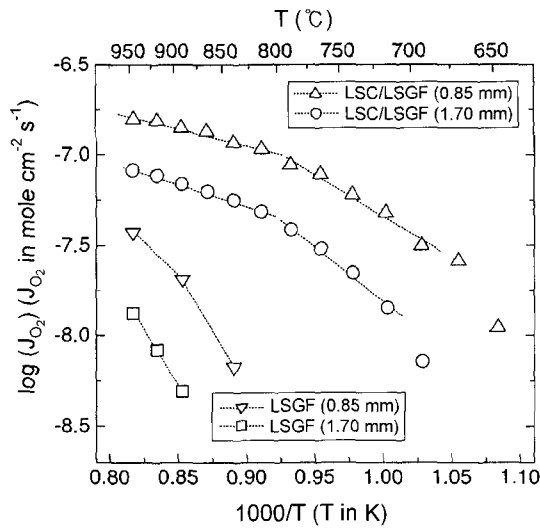


Fig. 3. SEM micrographs of the LSGF membranes sintered at (a) 1350°C, (b) 1450°C, and (c) 1550°C for 5 h, respectively.

Table 1. The Mean Grain Sizes and Relative Densities of LSGF Membrane as a Function of Sintering Temperature

Sintering temp. (°C)	Mean grain size (μm)	Relative density (%)
1350	1.18	95.2
1400	2.07	98.1
1450	3.33	98.1
1500	5.54	97.8
1550	9.51	97.1

뿐만 아니라, 원하지 않은 기체성분의 투과(leakage)를 방지할 수 있어 선택도를 높일 수 있기 때문이다.

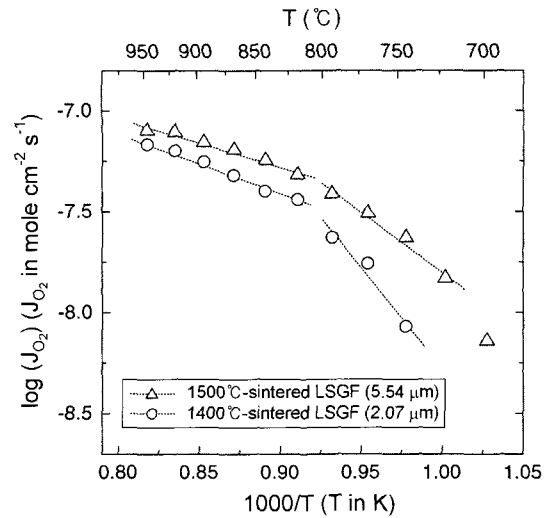


**Fig. 4.** The Arrhenius plots of oxygen permeation fluxes of the LSGF and the LSC coated LSGF (abbreviated as LSC/LSGF) with different membrane thickness. All the samples have been sintered at 1500°C.

**3.2. 산소투과특성 - 분리막 두께 및 표면개질 효과**

서론에서 언급한 바와 같이, 산소투과 분리막의 투과 유속은 분리막 내부에서의 이온 확산 또는 분리막 표면에서의 산소교환반응에 의해 결정된다. LSGF 조성의 분리막은 기존에 널리 연구되어 온 LaCoO<sub>3</sub>을 기본으로 하는 조성의 분리막에 비하여 낮은 표면반응속도를 갖는 것으로 보고된 바 있다.<sup>13)</sup> 따라서 본 연구에서는 양이온이 치환된 동일한 페로프스카이트 구조인 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> 조성으로 표면을 개질하여 LSGF 분리막의 투과특성의 변화를 고찰하였으며, 또한 분리막 시편의 두께를 감소시킴에 따른 투과유속의 변화를 살펴봄으로써, 전체적인 투과 유속을 결정하는 기구에 대해 논의하고자 하였다. Fig. 4는 두께와 표면조성을 달리한 LSGF 분리막의 산소투과 유속에 대한 Arrhenius plot을 나타낸다. 1.7 mm 두께의 LSGF 분리막은 900°C에 이르러 투과된 산소가 측정되었으며, 950°C에서 최대 1.3×10<sup>-8</sup> mol/cm<sup>2</sup>·s (0.08 ml/cm<sup>2</sup>·min)의 유속을 나타내었다. 분리막 시편의 두께를 절반으로 감소시킨 경우(0.85 mm)에는, 950°C에서 최대 3.8×10<sup>-8</sup> mol/cm<sup>2</sup>·s (0.23 ml/cm<sup>2</sup>·min)의 유속이 측정되었다. 산소이온의 확산거리 감소로 인하여 전체적인 투과유속이 증가하는 것은 체적확산이 분리막의 투과유속을 결정하는 기구의 하나에 해당한다는 것을 의미하는 것으로, LSGF 분리막의 경우, 입계두께(L<sub>v</sub>, 속도결정기구가 체적확산에서 표면교환반응으로 전환되는 분리막의 두께)가 850 μm 보다 작음을 알 수 있다.

한편, LSGF 분리막의 양쪽 표면을 치밀하지 않은 구조를 갖는 LSC 조성으로 개질한 경우(LSC/LSGF), 산소투과유속의 현저한 증가가 측정되는데, 700°C에서 산소가



**Fig. 5.** The Arrhenius plots of oxygen permeation fluxes of the LSGF membranes sintered at 1400°C and 1500°C.

투과되기 시작하며 950°C에서의 산소투과유속은 8.0×10<sup>-8</sup> mol/cm<sup>2</sup>·s (0.48 ml/cm<sup>2</sup>·min)에 해당하였다. 산소교환반응성이 우수한 조성으로 표면을 개질하면서, 특히 비표면적을 높이기 위하여 다공성 구조를 갖도록 한 경우에, 전체적인 산소투과유속이 증가하는 것은 표면에서의 산소분자-이온간의 교환반응 또한 투과유속 결정기구에 해당한다는 것을 의미한다. 따라서 본 실험에서 고찰하는 조건인, 표면을 개질하지 않은 1.7 mm 두께의 LSGF 분리막은 확산속도와 표면교환반응속도가 혼합된 속도결정단계를 갖는 것으로 결론지을 수 있다. 한편, 0.85 mm 두께의 분리막 표면을 LSC 조성으로 개질한 시편의 경우에는 950°C에서 15.7×10<sup>-8</sup> mol/cm<sup>2</sup>·s (0.95 ml/cm<sup>2</sup>·min)의 높은 투과유속을 나타내었다.

**3.3. 산소투과특성 - 평균입경의 효과**

평균입경을 달리하는 1.7 mm 두께의 분리막 시편에 대한 산소투과유속의 온도에 따른 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 평균입경이 크고 상대적으로 입계(grain boundary)의 분율이 적은 1500°C에서 소결한 시편의 경우, 1400°C에서 소결한 시편에 비해 전 온도범위에서 높은 산소투과유속을 나타내고 있다. 전술한 바와 같이, 1.7 mm 두께의 분리막의 경우, 이온의 체적확산에 의해서도 전체 투과유속이 결정되므로, 결정립의 크기 및 입계의 분율이 산소이온의 전도에 영향을 미친다고 판단할 수 있다. 이온전도체에 있어서 입계가 산소이온의 전도에 미치는 영향에 대해서는 다소 상반된 결과들이 보고되고 있으나, 일반적으로 ZrO<sub>2</sub> 전해질의 경우에는 입계가 전체적인 이온전도성을 감소시키는 것으로 보고된다.<sup>14)</sup> 입계의 저항이 큰 것은 불순물이나 2차상의 입계 편석 또는 잔류 유리질 성분의 존재 등이 원인인 것으로 제안된다. 본 연구

에서 고찰하는 혼합전도체에 있어서, 이온전도에 미치는 미세구조의 영향에 대해서 많은 연구가 행해지지는 않았다. 다만, Kharton 등은 혼합전도체는 산소의 비화학양론성(nonstoichiometry)이  $ZrO_2$ 와 같은 순수한 이온전도체에 비하여 작기 때문에 상이한 경향을 나타낼 수 있다고 제안하면서도,<sup>14)</sup>  $LaSrCoO_3$  조성의 분리막에서 입자성장을 통하여 이온전도성이 증가하였음을 보고한 바 있다.<sup>15)</sup> 본 연구의 결과 및  $LaSrCoFeO_3$ 계에 대하여 보고한 이전의 연구결과<sup>10)</sup>에서도 결정립의 증가 및 입계분율의 감소에 의해 산소투과유속이 증가하였는 바, 산소이온 확산에 대한 입계상의 저항이 입자내부를 통한 확산에 대한 저항에 비하여 큰 것으로 판단할 수 있다.

### 3.4. 합성가스의 생성

1500°C에서 5시간 소결하여 제조한 1.7 mm 두께의 LSGF 분리막을 이용하여 메탄의 부분산화반응에 의한 합성가스의 생성을 고찰하였다. 투과영역(permeate-side)에 주입되는 기체의 혼합비율( $CH_4 : He = 22.4 : 36.9$ )을 일정하게 유지한 조건에서, 반응온도에 따른 메탄의 전환율 및 합성가스 수율의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 온도에 따라 전환율 및 수율은 점진적으로 증가하는데, 이러한 경향은 주로 반응온도에 따라 분리막을 통한 산소투과유속이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 모든 조건에서  $CO_2$ 는 검출되지 않았는 바,  $CO$ 의 선택도는 100%에 해당하였으며,  $CO$ 에 대한  $H_2$ 의 수율의 비율은 전 온도범위에서 1 이상이었다. 생성된 수소의 비율이 상대적으로 큰 이유는, 반응후에 반응기 내부에 증착된 carbon이 관찰되는 것으로 미루어 볼 때, 메탄의 열분해로 인하여 과잉의 수소

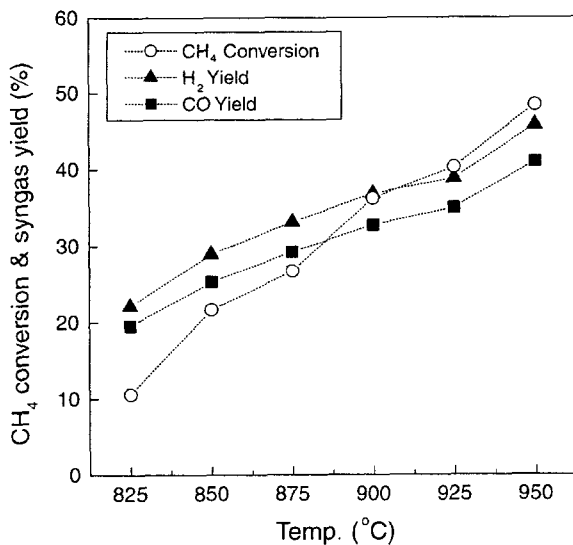


Fig. 6. The variations of methane conversion and syngas yield as a function of reaction temperature. The flow rates of  $CH_4$  and He were fixed as 22.4 and 36.9 ml/min respectively.

Table 2. The Variations of Methane Conversion and Syngas Yield as a Function of  $CH_4/He$  Ratio of the Permeate-side at 950°C

Flow rate (ml/min) $CH_4 : He$	$H_2$ yield (%)	$CO$ yield (%)	$CH_4$ conversion (%)
22.4 : 36.9	46.2	41.7	50.8
43.4 : 36.9	20.1	17.6	23.6
67.7 : 36.9	12.8	10.1	7.2

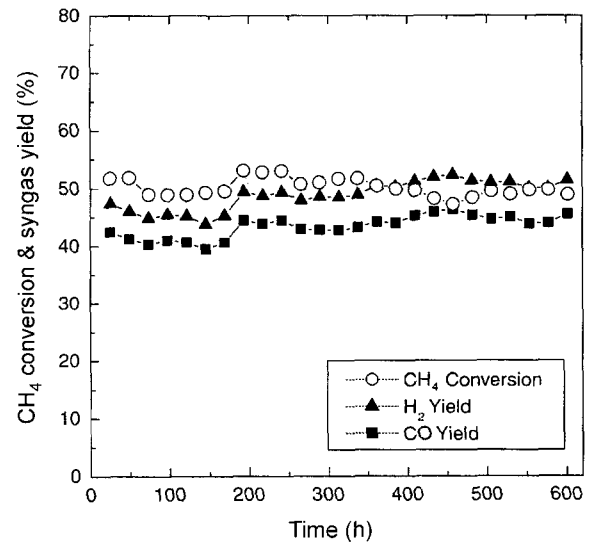


Fig. 7. The methane conversion and the syngas yield of LSGF membrane, measured for 600 h under  $CH_4+He/air$  environment at 950°C.

가 생성되었기 때문인 것으로 판단된다. 한편, feed-side의 공기의 유속(100 ml/min)을 일정하게 유지한 채로, 950°C의 투과영역에서 일정한 He의 유속에 대한 메탄의 유속을 변화시키면서 메탄전환율 및 합성가스 수율을 측정된 결과를 Table 2에 정리하였다. 메탄의 상대분율이 증가함에 따라 메탄의 전환율은 감소하는데, 이러한 경향은 다른 연구자들에 의해서도 보고된 바 있다.<sup>11,16)</sup> 혼합기체중의 메탄 농도의 증가율만큼 산소투과의 구동력이 증가되지 않기 때문에, 결과적으로 전환율은 감소하는 것으로 판단되나, 반응속도론적 관점에서 추가적인 고찰이 요구된다.

LSGF 분리막을 이용하여 950°C에서 600시간의 장기 합성가스 생성실험을 행한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 시간에 따른 약간의 유동은 있으나, 전 기간에 걸쳐 메탄의 전환율 및  $H_2$ 와  $CO$ 의 수율에 큰 변화가 관찰되지 않았다. 장기간에 걸쳐 전환율이 유지되는 것은 주어진 산소 분압하에서 사용된 분리막을 통하여 일정한 양의 산소가 지속적으로 투과되고 있음을 의미하며, 합성가스의 수율이 감소하지 않는 것은 분리막에 균열 등의 결함이 발생되지 않고 화학반응이 일정하게 일어나고 있음을 나타낸다. 장기 합성가스 생성실험을 행한 분리막 시편에 대한

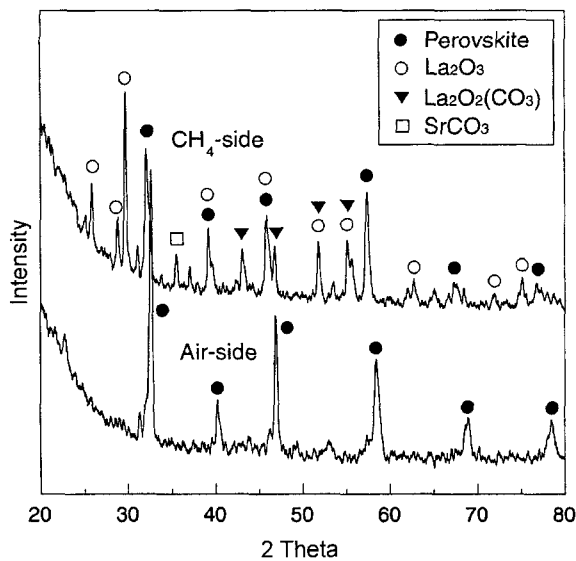


Fig. 8. XRD patterns of LSGF membrane, which had been exposed to CH<sub>4</sub>+He/air environment at 950°C for 600 h.

X-선 회절 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다. 공기에 접하였던 분리막의 표면에서는 페로브스카이트 구조가 유지되고 있으나, 메탄 분위기에 노출되었던 분리막의 표면에서는 페로브스카이트 구조 이외에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> 및 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>) 등의 분해상들이 검출되고 있다. 이러한 상의 불안정성으로 인하여 분리막의 산소투과유속, 전환율 및 수율 등이 감소하거나 기계적특성의 저하로 인한 균열의 발생 가능성이 예상될 수 있으나, 본 연구의 결과에서는 Fig. 7에 나타난 바와 같이, 전환율과 수율이 600시간에 걸쳐 큰 변화가 관찰되지 않은 바 있다. 표면을 다공성의 LSC로 개질한 LSGF 분리막의 경우, 체적확산에 의해 투과유속이 결정될 것이므로(Sec. 3.2), 분리막의 표면에 한정하여 발생하였을 것으로 판단되는 상분해가 전체적인 산소투과유속에는 영향을 미치지 못한 것으로 판단된다. 이상의 결과로부터, La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>계 혼합전도성 분리막은 900°C 이상의 고온과 CH<sub>4</sub>+He/air의 큰 산소분압 차에서도 장시간 안정하게 산소를 투과시킴으로써, 합성가스의 생성공정에 실제적으로 적용가능할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성의 페로브스카이트 분말을 합성하고, 디스크 형태의 소결체를 제조하여 산소투과특성 및 합성가스 생성을 평가하였다. 소결온도에 따라 결정립의 크기는 증가하는 경향을 나타내었으며, 전 온도범위에서 상대밀도 95% 이상의 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. LSGF 분리막은 두께를 감소시키거나 표면을 LSC 조성으로 개질한 경우에 현저한 산소투과유속의 증가를 나타내었다. LSGF 분리막에 있어서, 결정립의 크기 및 입

계분율은 산소투과유속에 영향을 미치는데, 높은 상대밀도를 갖는 조건하에서는 결정립이 크고 입계의 분율이 적은 경우에 높은 산소투과유속을 나타냄을 알 수 있었다. 다공질의 LSC 및 Ni를 분리막의 각 표면에 코팅하고 메탄의 부분산화반응 실험을 행한 결과, 메탄의 전환율 및 합성가스의 수율은 반응온도가 높거나 투과영역의 혼합기체에서 메탄의 분율이 상대적으로 낮은 경우에 높은 값을 나타내었다. LSGF 분리막은, 메탄분위기에 노출된 표면에서 상분해가 발생하였음에도 불구하고, 600시간에 걸쳐서 비교적 일정한 메탄전환율 및 합성가스 수율을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 논문은 과학기술부가 지원한 21세기 프론티어연구개발사업의 연구결과이며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. C. Y. Tsai, A. G. Dixon, Y. H. Ma, W. R. Moser, and M. R. Pascucci, "Dense Perovskite La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Sr, Ba, Ca) Membrane Synthesis, Application and Characterization," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [6] 1437-44 (1998).
2. The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, Edited by P. J. Gellings, CRC press Inc., Ch. 7.
3. K. T. Lim, K. S. Lee, D. W. Seo, I. S. Han, K. S. Hong, K. Bai, S. K. Woo, and T. L. Cho, "Fabrication and Characterization of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> Oxygen Permeation Membrane Prepared with Different Powders," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [10] 886-93 (2001).
4. K. T. Lim, T. L. Cho, K. S. Lee, S. K. Woo, K. B. Park, and J. W. Kim, "Oxygen Permeation Properties of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> Mixed-conducting Membrane," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [9] 787-93 (2001).
5. U. Balachandran, J. T. Dusek, P. S. Maiya, B. Ma, R. L. Mieville, M. S. Kleefisch, and C. A. Udovich, "Ceramic Membrane Reactor for Converting Methane to Syngas," *Catal. Today*, **36** [3] 265-72 (1997).
6. H. Wang, Y. Cong, and W. Yang, "Partial Oxidation of Ethane to Syngas in an Oxygen-permeable Membrane Reactor," *J. Membrane Sci.*, **209** [1] 143-52 (2002).
7. Y. Teraoka, H. M. Zhang, and S. Yamazoe, "Oxygen Permeation through Perovskite-type Oxide," *Chem. Lett.*, 1743-46 (1985).
8. T. Ishihara, J. A. Kilner, M. Honda, N. Sakai, H. Yokokawa, and Y. Takita, "Oxygen Surface Exchange and Diffusion in LaGaO<sub>3</sub> Based Perovskite-type Oxides," *Solid State Ionics*, **113** [1] 593-600 (1998).
9. S. Kim, Y. L. Yang, A. J. Jacobson, and B. Abeles, "Oxygen Surface Exchange in Mixed Ionic Electronic Conductor Membranes," *Solid State Ionics*, **121** [1-4] 31-6 (1999).
10. S. Lee, S. Y. Lee, K. S. Lee, S. K. Woo, and D. K. Kim, "Oxygen Permeation and Mechanical Properties of

- $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  Membrane with Different Microstructures," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3-4] 994-1000 (2002).
11. W. Jin, S. Li, P. Huang, N. Xu, J. Shi, and Y. S. Lin, "Tubular Lanthanum Cobaltite Perovskite-type Membrane Reactor for Partial Oxidation of Methane to Syngas," *J. Membrane Sci.*, **166** [1] 13-22 (2000).
  12. V. V. Kharton, A. L. Shaulo, A. P. Viskup, M. Avdeev, A. A. Yaremchenko, M. V. Patrakeev, A. I. Kurbakov, E. N. Naumovich, and F. M. B. Marques, "Perovskite-like System  $(\text{Sr},\text{La})(\text{Fe},\text{Ga})\text{O}_{3-\delta}$ : Structure and Ionic Transport under Oxidizing Conditions," *Solid State Ionics*, **150** [3-4] 229-43 (2002).
  13. S. Kim, S. Wang, X. Chen, Y. L. Yang, N. Wu, A. Ignatiev, A. J. Jacobson, and B. Abeles, "Oxygen Surface Exchange in Mixed Ionic Electronic Conductors: Application to  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ," *J. Electrochem. Soc.*, **147** [6] 2398-406 (2000).
  14. V. V. Kharton and F. M. B. Marques, "Mixed Ionic-Electronic Conductors: Effects of Ceramic Microstructure on Transport Properties," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **6** [3] 261-69 (2002).
  15. V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko, F. M. Figueiredo, E. N. Naumovich, A. L. Shaulo, and F. M. B. Marques, "Surface Modification of  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$  Ceramic Membranes," *J. Membrane Sci.*, **195** [2] 277-87 (2002).
  16. S. Cimino, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, and M. Turco, "Methane Combustion on Perovskite Based Structural Catalysts," *Cataly. Today*, **59** [1] 19-31 (2000).