

Dual Phase Conductive CO₂ Membranes: Mechanism, Microstructure, and Electrical Conductivity

Shiwoo Lee,[†] Ji Haeng Yu, and Sang Kuk Woo

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

(Received May 19, 2007; Accepted August 22, 2007)

Dual Phase 전도성 CO₂ 분리막: 메커니즘, 미세구조 및 전기전도도

이시우[†] · 유지행 · 우상국

한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터

(2007년 5월 19일 접수; 2007년 8월 22일 승인)

ABSTRACT

Novel conductive CO₂ membranes composed of dual phases, molten carbonates and electronic conducting ceramics, were investigated. As the microstructure control of electronic conducting ceramic supports is extremely important to keep the molten carbonates stable in the membranes by a capillary force applied by the pore structure of the supports, we have scrutinized the microstructure of the electronic conducting supports utilizing microscopic images and gas permeability measurement. From the evaluation of the electrical conductivities of the molten carbonates and the electronic conducting ceramic supports, we found that the ionic conductivity of the molten carbonates could determine CO₂ flux through the dual phase membranes if the surface exchange rate were relatively high enough.

Key words : Carbon dioxide, Membrane, Dual phase, Molten carbonate

1. 서 론

CO₂를 분리·회수하는 기술중에서 분리막을 이용하는 공정은 심냉분리, 흡수법, 및 흡착법 등에 비해 장치와 공정이 간단하며 에너지 측면에서 효율적이다.¹⁾ 특히 세라믹 분리막은 열적, 화학적 안정성과 내구성 측면에서 고분자 분리막에 비해 잇점을 갖는다. 그러나 미세기공의 구조를 이용하여 기체혼합물로부터 CO₂를 분리하는 세라믹 분리막은 100°C 이상에서 선택성이 현저히 저하되므로, 고온 연소배기ガ스로부터의 CO₂ 분리에 적용하기 위해서는 추가적인 공정과 비용이 소요되는 문제점이 있다.²⁾

고온에서 CO₂를 분리하는 방법으로 탄산염이온(CO₃²⁻)의 전도 특성을 이용하는 방안이 제안된 바 있으며, 크게 두 가지로 구분할 수 있다. 첫째는, 기존에 잘 알려진 용융탄산염연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC)의 작동 원리를 이용한 것으로써 Fig. 1(a)에 도식적으로 나타낸 것과 같다.³⁾ feed-side(cathode 부분)에 CO₂를 포함하는 혼합기체가 유입되면 CO₂는 O₂ 및 외부 전원의 구동에 의해 도선을 통해 전극으로 유입되는 전자와 결합하여 탄

산염이온을 형성하고 전기화학적 구동력에 의해 용융탄산염 전해질을 통해 permeate-side(anode 부분)로 이동하게 된다. anode 전극에서 탄산염이온은 전자를 내어놓고 분자형태의 CO₂와 O₂로 분리되게 된다. 이와 같은 MCFC를 이용한 CO₂ concentrator는 전기에너지를 이용하여 CO₂를 분리·농축하는 기법으로서 J. Winnick 등에 의해 보고⁴⁾ 된 이후 몇몇 연구자들에 의해 후속 연구가 진행된 바 있다.

용융탄산염의 전도 특성을 이용하여 CO₂를 분리할 수 있는 다른 방법은 용융탄산염과 전자전도체로 구성되는 dual phase의 혼합전도체를 이용하는 것이다.⁵⁾ 전자전도체가 분리막을 구성하는 하나의 성분이므로, Fig. 1(b)에 모식적으로 나타낸 것과 같이, 전자의 이동을 위한 외부 도선이 필요하지 않으며 분리막은 기체의 분압에 의해 연속적으로 작동하여 CO₂의 분리가 가능하게 된다. dual phase CO₂ 분리막은 기공구조를 이용하는 세라믹 분리막과는 달리 분자형태의 기체 leak가 없으므로 이론적으로 무한대의 선택도를 얻을 수 있으며, MCFC를 이용한 CO₂ concentrator에 비해 외부 회로를 필요로 하지 않는다는 점에서 공정과 장치상의 장점을 가지고 있다.

dual phase CO₂ 분리막에 관한 연구를 수행한 바 있는 Chung은 전자전도체로써 25~40%의 기공율을 갖는 상용의 stainless steel(Mott metallurgy, grade 0.5, 2, 5, 10)을 이용하였다.⁶⁾ 측정된 CO₂ permeance는 0.253×10^{-7} mol/m²·s·Pa

[†]Corresponding author : Shiwoo Lee
E-mail : crater@kier.re.kr
Tel : +82-42-860-3546 Fax : +82-42-860-3133

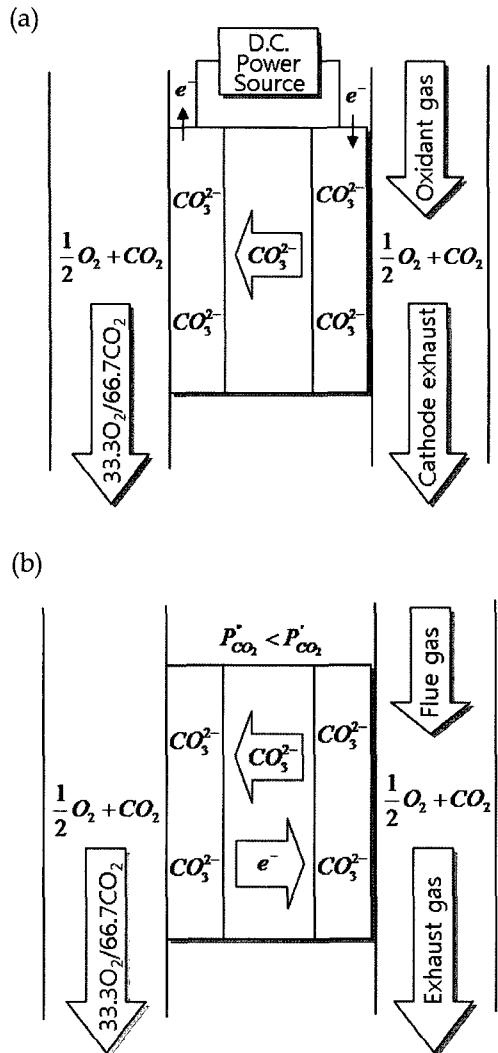


Fig. 1. Schematic diagram of (a) a CO₂ concentrator and (b) a CO₂ membrane.

에 해당하였으나 선택도는 CO₂/N₂=3.5, CO₂+O₂/N₂=16.27로써 전도성 페커니즘으로 작동하는 분리막에서 기대되는 무한대의 선택성이 얻어지지 않았다. 또한 CO₂의 분리 실험 후에 분리막의 표면에서 전기적 저항이 큰, 여러 조성의 lithium ferrites가 검출된다고 보고하고 있다.

본 연구에서는 현재까지 보고된 바 없는, 용융상태의 탄산염에 상대적으로 안정한 세라믹 전자(혼합)전도체를 구성 성분으로 하는 dual phase 분리막에 대하여 고찰하였다. 특히 세라믹 전자전도체가 기공구조에 의해 작용되는 모세관력으로 용융탄산염을 담지하는 지지체로서 역할을 하기 위해서는 미세구조의 조절이 매우 중요하며, CO₂ 분리공정중에 분자형태의 기체 leak를 방지하기 위해서는 탄산염이 지지체의 기공을 완전히 채울 수 있는 합침기법의 개발이 필요하다. 본 논문에서는 전자전도성 산화물을 이용한 dual phase 전도성 CO₂ 분리막의 개념을 제안하고, 제조방법과 지지체 미세구조 평가기법으로

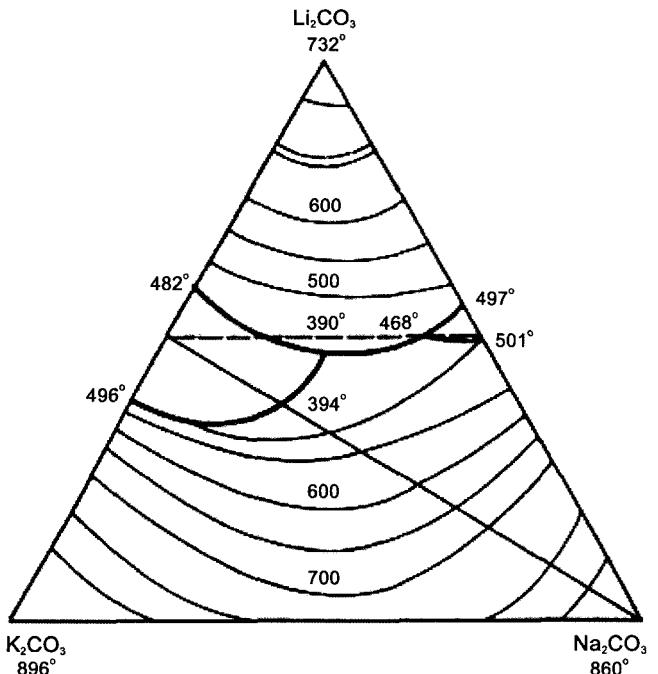


Fig. 2. Phase diagram of Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ system.

서의 기체투과도 측정 결과를 제시하며, 구성 성분의 전기적 특성 평가를 통해 CO₂ 분리 특성의 최적화를 위한 조성 제어의 필요성을 논의한다. 전자전도성 산화물의 상안정성과 dual phase 전도성 분리막의 CO₂ 분리특성에 대해서는 별도의 문헌에서 논하도록 한다.

2. 실험 방법

Fig. 2는 탄산염이온의 전도체로써 사용되는 Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃의 삼성분계 혼합탄산염의 상태도이다.⁷⁾ 구성 성분의 조성 비율을 달리함으로써 혼합탄산염의 녹는점을 390°C에서 720°C까지 조절할 수 있으며, 분리막이 적용되는 시스템의 온도 조건에 따라 넓은 범위에서 선택적으로 조성을 결정할 수 있다. 본 연구에서는 488°C의 녹는점을 가지며, 용융탄산염연료전지의 전해질로서 가장 널리 사용되고 있는 62%Li₂CO₃-38%K₂CO₃ 조성의 탄산염을 선정하였으며, 두 종류의 탄산염을 균일하게 혼합하여 분말 또는 성형체 형태로 제조하였다.

전자전도성 산화물 지지체의 제조를 위해, 입도분포가 비교적 균일한 La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}(이하 LSC) 조성의 분말(Seimi Chemicals, Japan)을 사용하였다. 1000 kg/cm²의 압력에서 21 mm 직경의 디스크 형태로 성형하였으며 900~1200°C의 온도에서 2시간 유지하여 소결된 지지체를 제조하였다.

다공성 구조를 갖는 전자전도성 지지체의 미세구조 평가를 위해 상온 기체투과도를 측정하였다. 측정을 위해 제작한 기체투과 특성평가 장치의 구성도를 Fig. 3에 나타

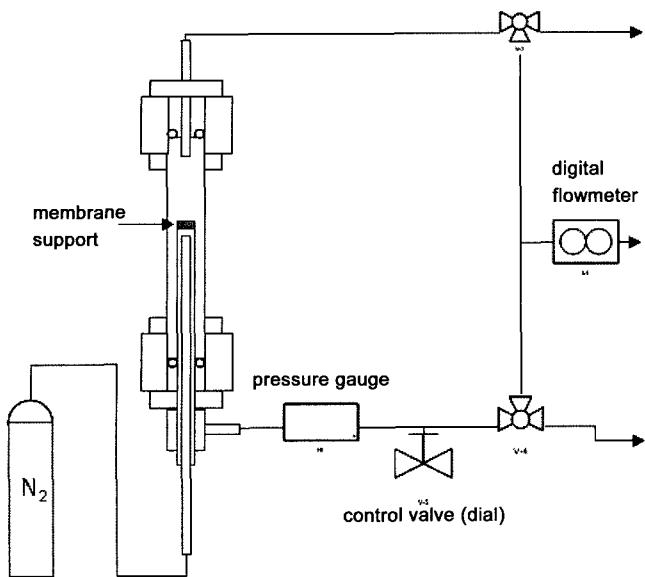


Fig. 3. Schematic diagram of gas permeation measuring system.

내었다. 분리막의 feed-side에 가해지는 압력의 함수로써 permeate-side로 투과되는 기체의 유속을 측정하였으며, permeance로 환산된 결과를 이용하여 지지체의 소결온도에 따른 기공 크기의 변화를 평가하였다. 투과 기체는 N_2 를 사용하였으며, dial 밸브를 이용하여 분리막 지지체의 feed side에 가해지는 압력을 조절하였고 투과되는 기체의 유량은 digital bubble flowmeter로 측정하였다.

용융탄산염과 전자전도성 지지체의 온도에 따른 전기전도도는 D.C. 4-probe법으로 측정하였다. 용융탄산염의 전기전도도 측정을 위해 기공율을 알고 있는 다공성 8YSZ ($8\text{ mol\%}-Y_2O_3$ stabilized ZrO_2) 지지체에 용융된 탄산염을 함침시켜 측정용 시편을 제조하였으며, 전자전도성 지지체의 경우에는 기공율 3% 미만의 치밀질 소결체를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다공구조 전자전도성 지지체의 미세구조

Dual phase 분리막의 지지체는 용융상태의 탄산염을 담지할 수 있도록 다공성 구조를 가져야 하는 동시에, 전자전도체로서의 역할을 위해서는 분리막 전체에 걸쳐 연결성이 양호해야 한다. 또한 분리막 외부로의 기체 leak를 방지하는 sealant 역할이 요구되며 전체 분리막의 구조를 유지하기 위해 적절한 기계적 강도를 갖추어야 한다. 한편, 안정성 측면에서 전자전도성 지지체는 탄산염과 반응기체에 대해 화학적 반응성이 적어야 하며, 작동온도에서 기공율이나 기공 크기의 변화가 작아야 한다.

Fig. 4는 다공구조 전자전도성 지지체의 소결온도에 따른 기공율 변화를 나타낸 도표이다. 소결온도의 증가에

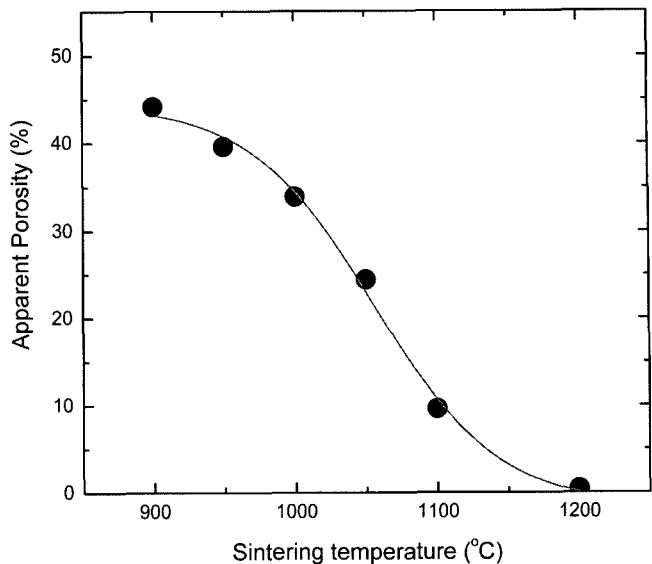


Fig. 4. Porosity variation of the membrane supports with sintering temperatures.

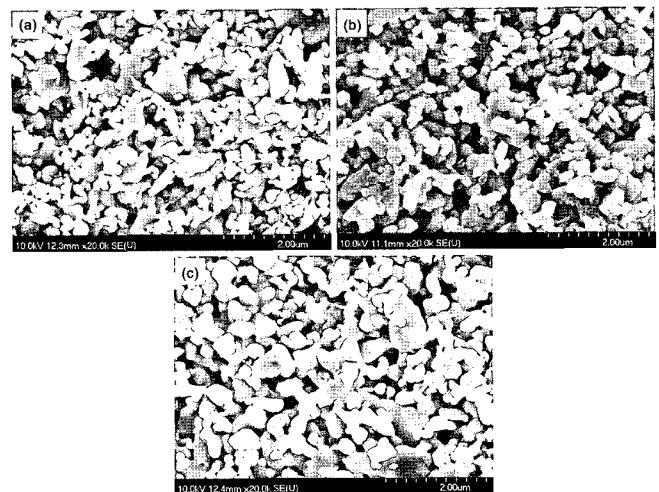


Fig. 5. SEM images of the membrane supports sintered at (a) 900°C , (b) 950°C , and (c) 1000°C , respectively.

따라 기공율은 감소하는 경향을 나타내는데, 1050°C 이상에서는 24% 미만의 기공율을 가지며 1200°C 에서는 완전히 치밀화된다. 따라서 percolation 이론에 의할 경우, 전자전도성 지지체의 기공에 담지되는 혼합탄산염이 탄산염이온의 경로로서 역할을 하기 위해서는 기공율이 30% 이상이 되는 $900\sim1000^\circ\text{C}$ 에서 지지체가 소결되어야 함을 알 수 있다.

각 온도에서 소결하여 제조된 전자전도성 지지체의 미세구조를 Fig. 5에 나타내었다. $900\sim1000^\circ\text{C}$ 의 범위에서 소결된 시편의 경우, 소결온도의 증가에 따라 결정립의 크기가 약간씩 증가하고 기공의 크기는 점차 감소함을 관찰할 수 있다.

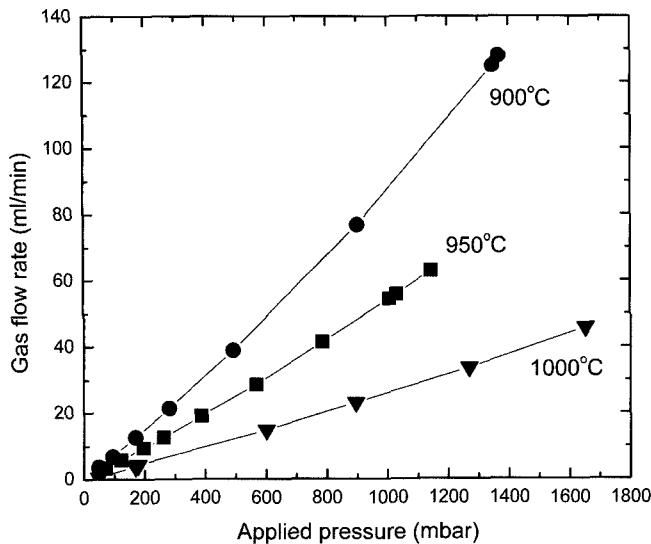


Fig. 6. Permeated gas flow rate as a function of the applied pressure of membrane supports sintered at 900~1000°C.

3.2. 상온 기체투과도를 이용한 지지체의 미세구조 평가

900~1000°C에서 소결된 다공구조 전자전도성 지지체의, feed-side와 permeate-side의 압력 차이에 따른, 상온에서의 기체 투과 유속을 Fig. 6에 나타내었다. 소결온도가 높은 시편일수록 기공율과 기공크기가 감소하게 되므로 동일한 유속의 기체가 투과되기 위해 필요로 하는 압력이 증가함을 알 수 있다.

다공성 세라믹스의 기공 구조를 평가하는 기법중의 하나로써 기체투과특성을 이용하는 방법에 관한 이론이 제안된 바 있다.⁸⁾ 다공성 세라믹스를 통한 기체 분자의 이동 메커니즘은 기공의 크기와 물리적 특성에 따라 여러 가지로 분류될 수 있지만, 본 연구에서 고찰하는 기공의 크기와 구조를 갖는 다공성 시편에 있어서는 Knudsen 유동과 점성유동(viscous flow)이 주된 메커니즘에 해당한다. Kundsen 유동은 기체 분자의 평균화산거리(mean free path)가 기공의 크기보다 훨씬 커서 기체 분자간의 충돌 횟수가 기체분자와 기공 wall 사이의 충돌 횟수보다 작은 경우의 확산기구이며, 점성유동 거동을 하는 유체에서는 평균화산거리가 기공의 크기보다 훨씬 작은 값을 갖게 된다. 압력의 증가에 따른 기체 투과유속의 증가가 직선적인 비례 관계에서 벗어남을 Fig. 6을 통해서 알 수 있는데, 이것은 Knudsen 유동과 점성유동이 혼재되어 작용하

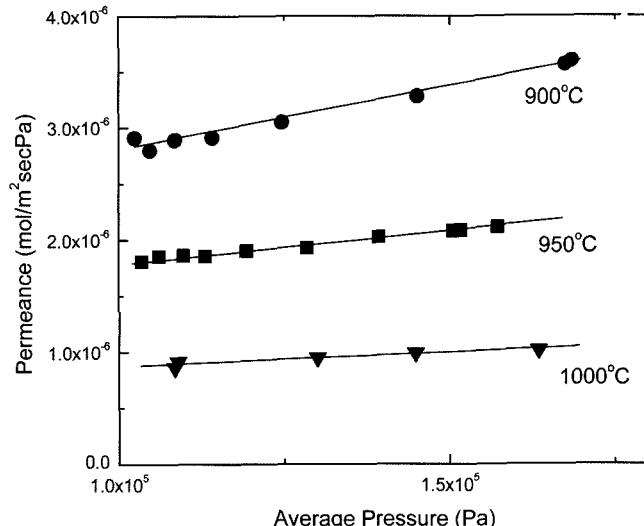


Fig. 7. Gas permeance as a function of the average pressure of membrane supports sintered at 900~1000°C.

고 있음을 의미한다.

압력에 따른 기체투과 유속의 측정 결과를 평균압력 ($P_{av} = (P_{high} - P_{low})/2$)에 대한 permeance로 도시하면 Fig. 7 과 같다. 평균압력(P_{av})에 대한 permeance 변화는 직선으로 나타나게 되며, 선형 fitting을 통해 직선의 기울기 β 와 y 축 절편 α 를 구할 수 있다. 여기서, α 와 β 는 각각 Knudsen diffusion과 viscous flow의 기여 성분에 해당하며, 다음 관계식과 같이 표현될 수 있다.⁸⁾

$$\alpha = 1.06 \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right) \frac{r_p}{L \sqrt{M_\infty R T}} \quad (1)$$

$$\beta = 0.125 \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right) \frac{r_p^2}{L \eta R T} \quad (2)$$

여기서, ε 는 기공율(porosity), τ 는 tortuosity, r_p 는 평균 기공반경, L 은 분리막 지지체의 두께, η 는 투과되는 기체 (N_2)의 점도($=0.000175$ poise, $20^\circ C$) 및 M_∞ 는 투과되는 기체의 분자량을 의미한다. 상기 두 식의 비례식에서 각 물성값을 대입하여 정리하면, 평균 기공반경 r_p 를 계산할 수 있으며, 그 결과를 Table 1에 정리하여 나타내었다. 소결온도가 높을수록 다공성 지지체의 기공 크기는 점차 감소하면서 점성 유동의 기여도는 작아짐을 알 수 있다. 측정된 기체투과도로부터 계산된 지지체의 기공 반경은

Table 1. Linear Fitting Data, Y-axis Intercept (α) and Slope (β), of the Permeance Presented in Fig. 7 and Grain Radius (r_p) Calculated from the Data

Heat-treatment temperature (°C)	α (10^{-6} mol/m ² secPa)	β (10^{-12} mol/m ² secPa ²)	β/α (10^{-6} Pa ⁻¹)	r (μm)
900	1.64	11.46	6.99	0.91
950	1.25	5.53	4.42	0.57
1000	0.64	2.32	3.63	0.47

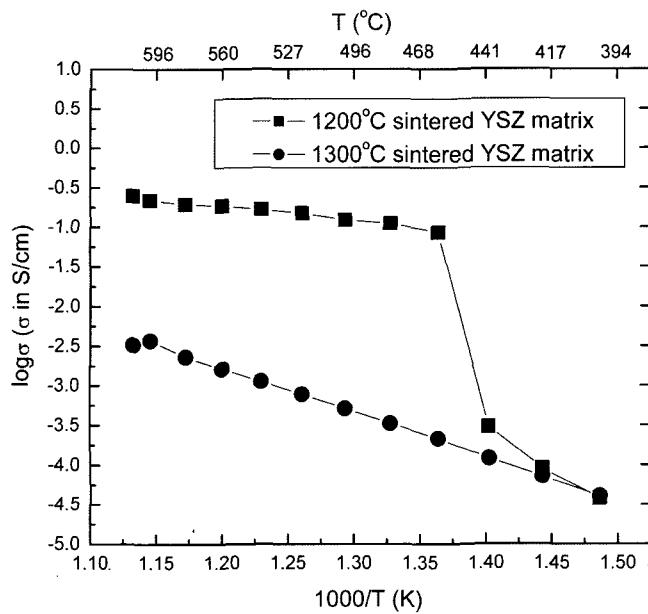


Fig. 8. Electrical conductivity of the specimens composed of molten carbonate and YSZ matrix sintered at 1200°C and 1300°C.

0.47~0.91 μm로서, Fig. 5의 SEM 미세구조 사진으로부터 관찰되는 기공의 크기와 유사한 것을 알 수 있으며, 기체 투과도 측정으로부터 다공성 세라믹스의 기공 크기를 계산하는 방법이 유용한 것으로 판단된다.

3.3. 분리막 구성 상의 전기전도도

Fig. 8은 1200°C 및 1300°C에서 소결한 8YSZ를 지지체로 하여 탄산염을 함침시킨 dual phase 복합체의 전기전도도 측정 결과이며, 소결된 후 및 탄산염을 함침시킨 후 상온에서 관찰한 8YSZ 지지체의 미세구조를 Fig. 9에 나타내었다. 1200°C에서 소결한 8YSZ를 지지체로 하는 dual phase 시편의 경우, 460~600°C의 범위에서는 0.11~0.25 S/cm의 전기전도도를 나타낸다. 이러한 값은 일반적인 8YSZ의 전기전도도(600에서 약 0.005 S/cm)보다 훨씬 높은 값이므로, dual phase 시편의 전기전도도는 8YSZ의 개기공(open pore)을 채우고 있는 높은 전도도의 용융 탄산염에 의해 결정된다고 할 수 있다. 따라서 8YSZ 지지체의 기공(약 35%)이 모두 용융탄산염에 의해 채워졌다고 가정하면, 본 연구에서 사용된 용융탄산염의 600°C에서의 실제 전기전도도는 측정된 값(0.25 S/cm)을 부피분율(0.35)로 나누어 약 0.71 S/cm로 추산된다. 한편, 450°C 부근에서부터 온도가 낮아짐에 따라 전기전도도의 급격한 감소가 관찰되는데, 이러한 현상은 Li-K계 혼합탄산염이 냉각됨에 따라 녹는점(488°C) 부근에서 용융상태로부터 고화됨에 따라 발생하는 것으로 보인다.

한편, 1300°C에서 소결된 8YSZ 지지체에 혼합탄산염을 함침시켜 제조한 dual phase 시편의 경우에는 600°C에서

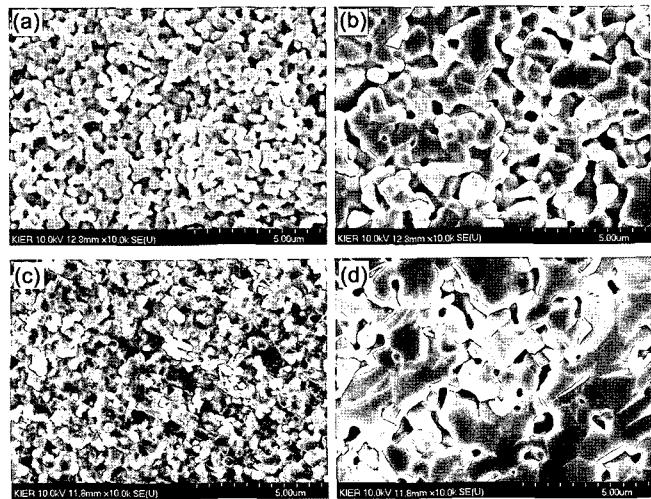


Fig. 9. SEM images of 8YSZ supports sintered at (a) 1200°C and (b) 1300°C. (c) and (d) are the images of 8YSZ supports infiltrated with molten carbonates for the specimens (a) and (b) respectively.

의 전기전도도가 3.7×10^{-3} S/cm에 해당하였다. 전도도는 Arrhenius plot에서 온도에 따라 선형적으로 감소하는데, 측정된 값은 8YSZ의 온도에 따른 전기전도도와 근사한 값을 나타내었다. Fig. 9(b)의 미세구조에서도 관찰할 수 있는 바와 같이, 1300°C에서 소결한 8YSZ는 결정립이 조대하며 기공 분율은 percolation threshold 이하에 해당하여 기공이 고립된 구조를 갖고 있다. 따라서 Fig. 9(d)에 나타낸 것과 같이, 용융된 탄산염이 폐기공을 충분히 채우기 어렵고, 담지된 용융탄산염도 연결성이 양호하지 않기 때문에 측정된 전기전도도는 8YSZ의 이온전도도에 의해 결정되는 것으로 판단된다. 한편, 450°C 이하에서는 두

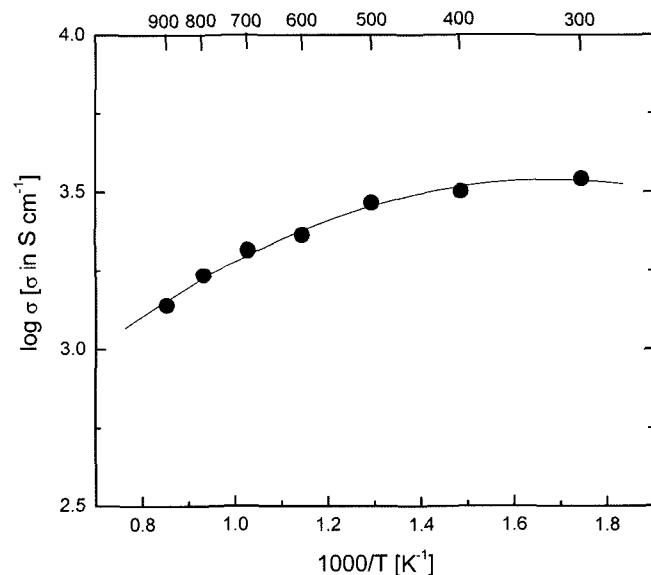


Fig. 10. Temperature dependence of the electrical conductivity of LSC support sintered at 1200°C.

종류의 시편이 유사한 전기전도도를 나타내고 있으므로, 고상의 탄산염의 이온전도도는 8YSZ의 이온전도도에 비해 낮음을 알 수 있다.

Fig. 10은 LSC 지지체의 온도에 따른 전기전도도 변화이다. 온도의 증가에 따라 전도도가 감소하는 경향을 나타내며, 650°C에서의 전기전도도는 2×10³ S/cm로 측정되었다. LSC는 전자와 산소이온의 전도성을 모두 갖는 혼합전도체에 해당하지만, 전자전도도가 이온전도도에 비해 수 order 높은 값을 가지므로 온도의 변화에 따라서 전자전도체의 전형적인 거동을 따름을 알 수 있다.

dual phase 분리막에서 탄산염이온의 확산(bulk diffusion)에 의한 유속은 식 (3)과 같은 Wagner 방정식의 형태로 표현될 수 있다.⁶⁾

$$J_{CO_2} = -\frac{3RT}{8F^2L} \int_{P'_t}^{P''_t} \frac{\sigma_{el}\sigma_{ion}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}} d\ln P_t \quad (3)$$

여기서, L 은 분리막의 두께, P'_t 와 P''_t 은 각각 feed-side와 permeate-side에서의 전체 압력($P_{CO_2} + P_{O_2}$)이며, σ_{ion} 과 σ_{el} 은 각각 탄산염이온과 전자의 전도도이다. 방정식에서 전도도 항의 CO₂ 유속에의 의존성에 의하면, 전체 별크 확산속도는 용융탄산염의 이온전도도와 지지체의 전자전도도중에서 낮은 값에 의해 주로 결정되게 된다. 즉, 측정된 용융탄산염의 이온전도도는 LSC 지지체의 전도도에 비해 크게 낮기 때문에, 분리막 표면에서의 교환반응속도가 충분히 빠르다면, 용융탄산염을 통한 탄산염이온의 전도가 전체 CO₂의 유속을 결정하게 된다. 따라서 혼합탄산염과 전자전도성 세라믹 지지체로 구성되는 dual phase 분리막의 CO₂ 분리 특성을 향상시키기 위해서는 높은 전도도를 갖는 조성의 혼합 탄산염을 이용하여야 한다.

4. 결 론

무한대의 CO₂/N₂ 선택성을 나타낼 것으로 기대되는, 용융탄산염과 전자전도성 지지체로 구성된 dual phase 분리막의 개념을 제안하였다. 분리막의 제조에 있어서, 용융

탄산염이 안정적으로 담지될 수 있도록 전자전도체의 역할을 하는 지지체의 미세구조를 평가하고 제어하는 것이 매우 중요한 바, 상온 기체투과도의 측정을 통해 기공 구조를 분석하였고, 이를 미세구조의 관찰 결과와 비교하였다. 용융탄산염과 전자전도성 지지체의 전기전도도를 측정함으로써 CO₂의 별크 확산속도가 용융탄산염의 이온전도도에 의해 결정됨을 알 수 있었다.

Acknowledgment

본 논문은 산업자원부 지원 전력산업연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. Shekhawat, D. R. Luebke, and H. W. Pennline, "A Review of Carbon Dioxide Selective Membranes," *A Topical Report, DOE/NETL-2003/1200*, 2003.
2. R. Bredesen, K. Jordal, and O. Bolland, "High-Temperature Membranes in Power Generation with CO₂ Capture," *Chem. Eng. & Proc.*, **43** 1129-58 (2004).
3. K. Sugiura, K. Takei, K. Tanimoto, and Y. Miyazaki, "The Carbon Dioxide Concentrator by using MCFC," *J. Power Source*, **118** 218-27 (2003).
4. J. L. Weaver and J. Winnick, "The Molten Carbonate Carbon Dioxide Concentrator: Cathode Performance at High CO₂ Utilization," *J. Electrochem. Soc.*, **130** 20-8 (1983).
5. S. J. Chung, D. Li, J. H. Park, J. I. Ida, I. Kumakiri, and J. Y. S. Lin, "Dual-Phase Inorganic Metal-Carbonate Membrane for High Temperature Carbon Dioxide Separation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44** 7999-8006 (2005).
6. S. J. Chung, "Dual-Phase Inorganic Membrane for High-Temperature Carbon Dioxide Separation," pp. 70-83, M.S. thesis, Univ. of Cincinnati, Cincinnati, 2004.
7. G. Mamantov and J. Braunstein, "Advances in Molten Salt Chemistry," Vol. 4, pp. 159-389, Plenum Press, New York, 1981.
8. Y. S. Lin and A. J. Burggraaf, "Experimental Studies on Pore Size Change of Porous Ceramic Membranes after Modification," *J. Membrane Sci.*, **79** 65-82 (1993).