

공급 측과 투과 측 조건에 따른 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) 관형 분리막의 산소투과 특성

김종표·박정훈*[†]·이용택·최영중**

충남대학교 화학공학과, *한국에너지기술연구원 온실가스연구단, **(주)이노월
(2011년 4월 23일 접수, 2011년 6월 21일 수정, 2011년 6월 21일 채택)

Oxygen Permeation Properties of Tubular $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) Membranes under Different Condition of Feed Side and Permeate Side

Jong Pyo Kim, Jung Hoon Park*[†], Yongtaek Lee, and Young Jong Choi**

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Greenhouse Gas Research Center, Climate Change Technology Research Division, Korea Institute of Energy Research,
152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**INNO WILL Corp., Migun Technoworld I-501, 533, Yongsan-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-500, Korea

(Received April 23, 2011, Revised June 21, 2011, Accepted June 21, 2011)

요약: $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) 조성을 갖는 치밀한 관형 분리막은 압출 성형 방법으로 제조하였다. $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 관형 분리막의 구조적 특성은 X-선 회절분석기(XRD)와 전자 주사 현미경(SEM)을 이용하여 분석하였으며, 상대밀도는 94.10%를 보였다. 산소투과량 분석은 700~950°C 범위에서 공급 측과 투과 측의 운전조건에 따라 측정되었다. 공급 측과 투과 측에서 대기 중 공기와 진공펌프를 사용할 경우, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 관형 분리막의 산소투과량은 900°C에서 1.37 mL/min·cm²로 높게 나타났다.

Abstract: Dense tubular $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) membranes were prepared by extrusion technique. The phase structure of the $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membranes was characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Relative density of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ tubular membrane was 94.10%. Oxygen permeation was measured at difference operating condition of feed side and permeate side in the temperature range from 700 to 950°C. The oxygen permeation flux of dense tubular $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membrane reached maximum 1.37 mL/min·cm² at 900°C exposed to ambient air (feed side) and vacuum pump (permeate side).

Keywords: oxygen permeation, tubular membrane, BSCF, perovskite

1. 서론

화석연료 사용이 증가함에 따라 CO₂에 의한 지구온난화 문제가 심각하게 발생하고 있으며, 이것을 줄이기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2]. 산소 연소 CO₂ 포집 기술에서 가장 많은 비용을 차지하는 산소분리 분야는 아직까지도 보다 낮은 에너지로 산소를 공급하기

위해 연구가 진행되고 있다. 현재까지 상용화된 산소 제조 기술에는 심냉법, PSA (pressure swing adsorption) 및 고분자 막 분리법이 있다. 그러나 상기 공정은 에너지 소모 및 초기설비 투자비가 크거나 고순도의 산소를 제조할 수 없는 단점이 있다[3]. 따라서 최근 들어 고온 및 화학안정성이 우수한 세라믹 분리막을 이용한 산소 제조 연구가 활발히 수행되고 있다. 이러한 세라믹 분리막은 별도의 공기 분리 장치 없이도 무한대의 선택도를 가지기 때문에 초기설비 투자비를 낮출 수 있을 뿐

[†]주저자(e-mail: pjhoon@kier.re.kr)

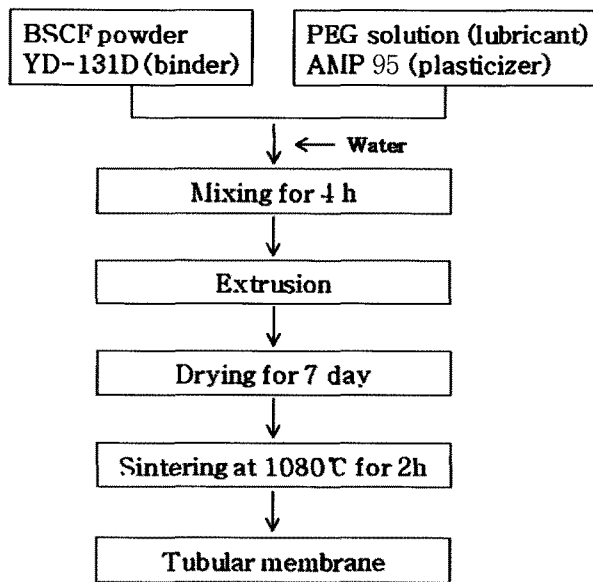


Fig. 1. Schematic diagram of tubular BSCF membrane preparation.

만 아니라 고순도의 산소를 제조할 수 있다[4-6]. 세라믹 분리막의 재료로 페로브스카이트형(perovskite, ABO_3) 산화물은 높은 이온 전도성을 갖는다고 알려져 있다[7,8]. 특히, $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ 와 $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ 조성의 치밀한 세라믹 분리막은 순산소 제조 시 경제성 및 효율적 측면에서 우수한 분리막 재료이다[9-12]. 지금까지의 세라믹 분리막을 이용한 산소투과실험은 공급 측(feed side)에서 공기주입($P_{O_2} = 0.21$ atm)과 투과 측(permeate side)에서 불활성 가스(쓸개가스, $P_{O_2} =$ 약 0.01 atm) 사용 또는 대기압 조건으로 하여 산소 분압 차에 의한 산소투과 특성에 대해 연구가 진행되어 왔다[13-16]. 그러나 산소투과 향상을 위해서는 보다 큰 산소 분압차가 요구되며, 따라서 공급 측과 투과 측의 조건이 무엇보다 중요하다. Kharton 등[9,17]은 $SrCo_{0.85}Ti_{0.15}O_{3-\delta}$ 분리막을 이용하여 공급 측의 산소분압을 1~60 atm하여 산소투과 분석을 하였고, Lu 등[18]은 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 분리막을 이용하여 산소분압을 10 atm까지 증가시켜 산소투과량을 향상시켰다. 또한, Wang 등[10]은 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 분리막을 이용하여 공급 측의 유량 변화 및 투과 측에서의 쓸개가스 유량 변화 또는 진공펌프의 사용에 따른 산소투과 특성을 살펴보았으며, 공급 측의 유량 증가 및 투과 측의 진공펌프 사용이 산소 투과량을 증가시켰다고 보고하였다.

본 연구에서는 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) 조성의

관형 분리막을 압출 성형법으로 제조하였고, 산소투과 분석은 공급 측에 모사공기와 대기 중 공기, 그리고 투과 측에 쓸개가스와 진공펌프를 사용하여 운전조건(공급 측/투과 측)에 따른 산소투과 특성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 관형 분리막 제조

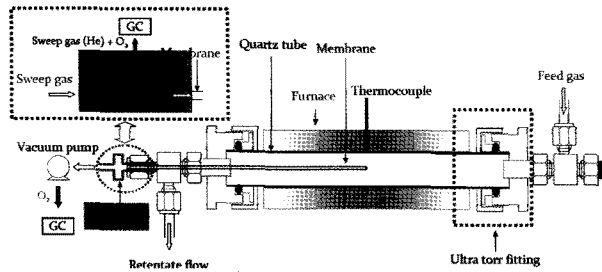
BSCF 관형 분리막은 고상 반응법으로 제조된 상용 분말(Grand Chemical & Material Co., LTD., Korea)을 이용하여 압출 성형법으로 제조 되었으며, 실험공정도는 Fig. 1과 같다. 분리막 제조를 위해 BSCF 분말은 76.90 wt% 혼합되었으며, 첨가제로는 7.71 wt% YD-131D (Yuken Industry Co., LTD., Japan), 5.78 wt% PEG 용액(1:10 = PEG 400 : water, PEG 400 : polyethylene glycol 400, SAMCHUN, Korea), 1.93 wt% AMP 95 (2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, Dow Chemical, U.S.A.)을 사용하였다. 여기서 YD-131D, PEG 400, AMP 95는 각각 바인더, 윤활제, 가소제이다. BSCF 분말과 첨가제의 충분한 혼합을 위해, 먼저 BSCF 분말과 바인더를 혼련기를 이용하여 약 4 h 동안 건식혼합 하였고, PEG 용액과 AMP-95는 교반기에서 약 1 h 동안 액상 혼합하였다. 액상 혼합물은 다시 9.61 wt%의 증류수와 혼합한 후 건식 혼합된 분말에 첨가 되었으며 약 2 h 동안 혼련기에서 혼합시켰다. 이렇게 제조된 혼합물은 압출기를 이용하여 관형 분리막으로 성형하였으며, 성형된 분리막은 롤링 건조기에서 약 7 day 동안 자연건조 시킨 후 소결하였다. 관형 분리막 소결 조건은 승온율 $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 $1,080^\circ\text{C}$ 에서 2 h 소결하였다. 소결된 최종 관형 분리막은 끝이 막힌 형태(close-end type)로 외경 4.4 mm, 내경 2.4 mm, 두께 1 mm, 길이 300 mm를 가진다. 최종 성형된 BSCF 관형 분리막은 구조적 특성을 확인하기 위해 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimaplus, Japan)를 이용하여 결정성 및 상 순도를 판단하였고, 전자 주사 현미경(SEM, Model 1530, LEO Co., Germany)을 사용하여 관형 분리막 표면의 상태를 확인하였다.

2.2. 산소 투과량 분석

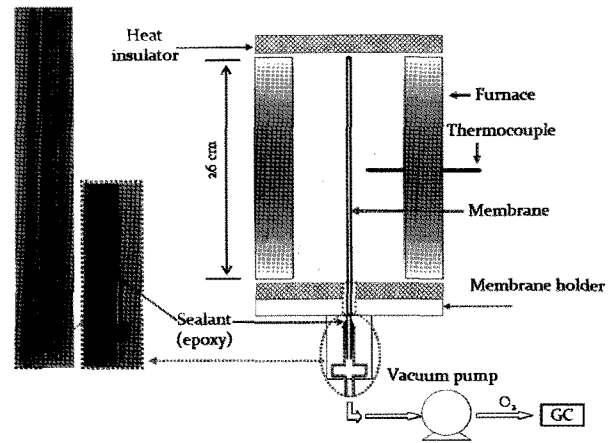
BSCF 관형 분리막의 산소투과량 분석은 수평형 장치와 수직형 장치를 각각 이용하여 분석하였다. 산소투과 실험을 위한 BSCF 관형 분리막은 가스 누출을 방지

Table 1. Comparison between relative density of tubular BSCF membrane and Ref.[20]

Membrane type	Sintering temp. (°C)	Dwelling time (h)	Apparent density (g/cm ³)	Theoretical density (g/cm ³)	Relative density (%)
Tube (This work)	1,080	2	5.55	5.71	94.10
Disk [20]	1,100	5	-	5.81	84.58

**Fig. 2.** Schematic diagram of horizontal apparatus used in the condition of synthetic air/seep gas (or vacuum pump) gradient.

하기 위해 밀봉재료로 에폭시(epoxy)를 사용하여 금속 피팅에 연결되며, 가스 누출 여부를 판단하기 위해 상온에서 헬륨(순도 99.999%)을 3 atm으로 관형 분리막 내부로 가압해 분리막 표면에서의 누출을 헬륨 검출기로 확인하였다. Fig. 2는 수평형 장치를 나타내며, 관형 분리막은 외경 25 mm, 내경 22 mm, 길이 50 mm의 석영관 안에 장착되었다. 산소투과장치 온도는 석영관 외부에 노출된 K형의 열전쌍에 의해 조절되고, 석영관 내부의 밀봉을 위해 가열로 외부에서 고무 o-ring으로 석영관과 금속 피팅 연결체 사이를 밀봉하였다. 또한, Fig. 2의 경우 투과 측(permeate side)에서 쓸개가스와 진공펌프의 사용이 가능하도록 설계되었다. 공급 측(feed side)에는 질량 유속기(5850E, Brooks, Japan)를 이용하여 산소(순도 99.999%)와 질소(순도 99.999%)의 조성비로부터 모사공기(21 vol% O₂ + 79 vol% N₂)를 제조하여 20 mL/min으로 주입하였으며, 투과 측(permeate side)에서는 쓸개가스로 헬륨(순도 99.999%) 20 mL/min와 진공펌프(진공도: 2.5×10^{-1} mmHg, IDP3, VARIAN Inc., U.S.A.)를 각각 사용하여 산소투과량의 변화를 살펴보았다. Fig. 3은 수직형 산소투과 장치로 길이 260 mm, 내경 50 mm 전기 가열로 안에 관형 분리막을 삽입시켜 분석하였다. 에폭시로 밀봉된 관형 분리막은 분리막 홀더에 의해 지지되며, 고온에서 산소투과량 분석시 밀봉지점의 온도를 낮추기 위해 전기 가열로로부터 약 50 mm 거리를 두어 공기 중 자연냉각 하

**Fig. 3.** Schematic diagram of vertical apparatus used in the condition of ambient air/vacuum pump gradient.

였다. 또한, 산소투과 장치 위, 아래에 각각 열 방출을 방지하기 위한 단열재를 설치하였다. 공급 측(feed side)에서의 주입가스는 대기 중 공기를 사용하였고, 투과 측(permeate side)에서는 진공펌프를 이용하여 산소 분압차를 유지하였다. 산소 투과량 분석은 700~950°C에서 실시하였고, 투과된 산소는 1.8 m의 5 Å 분자체(molecular sieve)가 장착된 GC-TCD (Agilent 6890, Hewlett-Packard, U.S.A.)로 분석하였다. 기공 또는 crack을 통한 산소와 질소의 누출은 Knudsen 확산 메커니즘에 의해 $J_{N_2}^{leak} : J_{O_2}^{leak} = (32/28)^{1/2} \times 0.79 : 0.21$ 로 표현할 수 있으며, 산소투과량은 아래의 식 (1)로 결정하였다[19].

$$J_{O_2} (mL/min \cdot cm^2) = [C_O - C_N \times 0.21/0.79 \times (28/32)^{1/2}] \times F/S \quad (1)$$

여기서 C_O 와 C_N 은 투과 측에서 GC로 분석된 산소와 질소의 농도(V%)이며, F 는 전체 투과된 유체의 유량(mL/min), S 는 분리막의 유효 단면적(cm²)이다. 또한, 분리막의 유효단면적 S 는 식 (2)에 의해 계산되었다[12].

Table 2. Operation condition and dimension of tubular BSCF membrane for oxygen separation used in present work

Apparatus	Feed gas	Permeate side	Length of heating zone (cm)	Surface area (cm ²)
Horizontal	Synthetic air	Sweep gas	12	12.44
	Synthetic air	Vacuum pump	16	16.59
Vertical	Ambient air	Vacuum pump	26	26.95

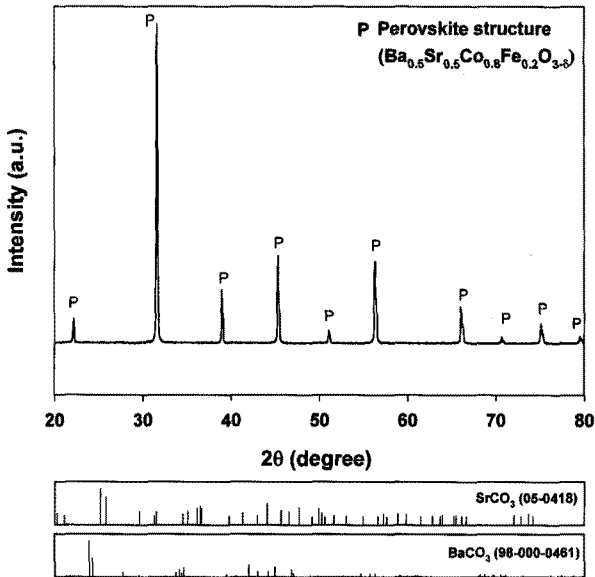


Fig. 4. XRD pattern of sintered tubular BSCF membrane at 1,080°C for 2 h.

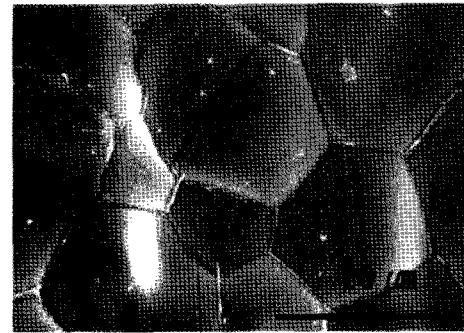
$$S = \frac{\pi L(d_o - d_i)}{\ln(d_o/d_i)} \quad (2)$$

여기서 L 은 관형 분리막의 길이(cm)이며, d_o 와 d_i 는 각각 분리막의 외경(cm)과 내경(cm)이다.

3. 결과 및 토론

3.1. 관형 분리막 특성

관형 분리막의 특성은 산소투과 실험 전에 XRD 및 SEM 분석을 통해 살펴보았으며, Fig. 4는 1,080°C에서 2 h 동안 소결한 BSCF 관형 분리막의 XRD 분석 결과를 보여준다. XRD 분석결과 단일상의 페로브스카이트 구조를 보였고, 이것은 BSCF 분말합성 시 배출되는 CO₂와 반응하여 생성되기 쉬운 BaCO₃, SrCO₃ 등의 탄산염이 생성되지 않았음을 의미한다. Fig. 5는 BSCF 관형 분리막의 SEM 분석 결과이다. Fig. 5(a)는 분리막



(a)



(b)

Fig. 5. SEM images of tubular BSCF membrane before oxygen permeation test: (a) feed side, (b) cross-section.

표면을 나타낸 것이며, 기공(pore)이나 crack은 없었고 결정계면(grain boundary)이 뚜렷하게 보였다. 또한, 분리막 단면인 Fig. 5(b)에서 알 수 있듯이 내부에 약간의 기공이 형성되었으나, 이것은 폐 기공(close pore)의 형태로 존재하였다. Table 1은 1,080°C에서 2 h 동안 소결한 BSCF 관형 분리막의 밀도값을 나타낸 것이다. BSCF 관형 분리막의 겉보기 밀도는 Archimedes 원리를 이용하여 측정하였으며, 이론밀도는 격자상수(3.9917 Å)와 원자량(Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, δ = 0)으로부터 계산되었다. BSCF 관형 분리막의 겉보기 밀도와 이론 밀도는 각각 5.55, 5.71 g/cm³이며 상대밀도는 94.10%를 보였다. Wang 등[20]은 BSCF 평판형 분리막을 제조하여 소결온도에 따른 상대밀도를 측정하였으며, 1,100°C

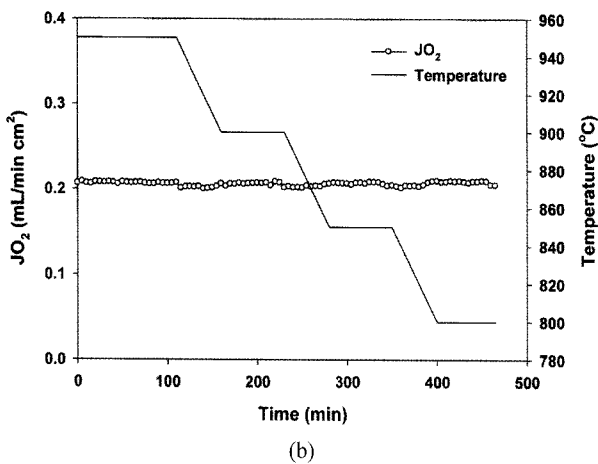
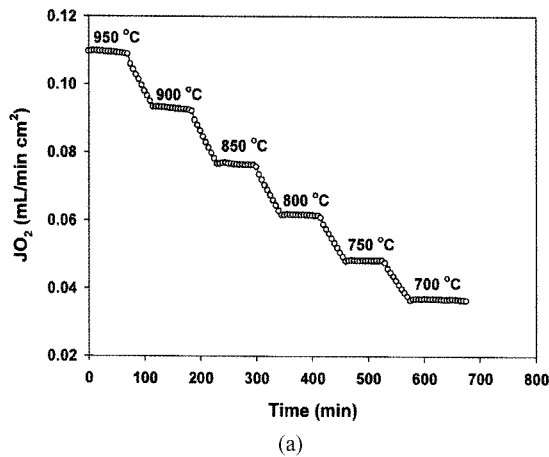


Fig. 6. Oxygen permeation flux according to times and temperatures in the operating condition used the feed gas 20 mL/min as synthetic air: (a) synthetic air/sweep gas gradient, (b) synthetic air /vacuum pump gradient.

에서 5 h 소결한 분리막의 경우 84.58%의 상대밀도를 보인다고 보고하였다. 본 연구의 경우 BSCF 관형 분리막 제조시 바인더를 첨가했음에도 불구하고 Wang 등 [20]의 상대밀도 보다 크게 나타난 것은 관형 분리막 소결시 승온율이 0.2°C/min로 Wang 등[20]의 1°C/min 보다 낮은 조건으로 하였기 때문에 분리막 내부의 기공 형성이 감소하였고, 따라서 제조된 BSCF 관형 분리막의 경우 치밀한 형태임을 알 수 있었다.

3.2. 산소투과 특성

BSCF 관형 분리막의 산소투과 분석은 운전조건에 따라 공급 측(feed side)에서 모사공기의 유량 조절이 가능한 수평형 장치와 대기 중 공기의 이용이 가능한

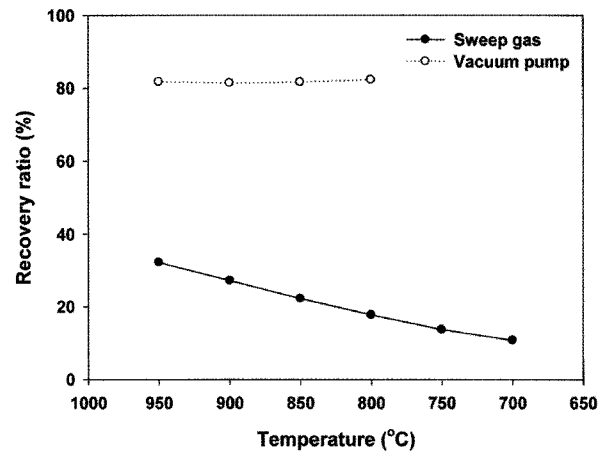


Fig. 7. Recovery ratio according to temperatures in the different condition of permeate side (condition of feed side: synthetic air flow rate is 20 mL/min).

수직형 장치를 각각 사용하여 투과 측(permeate side)에서의 산소 분압 유지방법에 따른 산소투과 특성을 살펴 보았다. Table 2는 각 장치의 형태, 실험조건 및 유효단면적을 나타낸 것이며, 분리막의 외경 및 내경은 각각 4.4 mm, 2.4 mm (두께 : 1.0 mm)이다. BSCF 관형 분리막을 이용한 산소투과량 분석은 700~950°C에서 측정하였으며, 각 온도에서 약 60 min 이상 측정하였다.

Fig. 6은 공급 측(feed side)에서 모사공기 20 mL/min을 공급한 수평형 장치에서 분석된 시간과 온도에 따른 산소투과 특성 결과이다. Fig. 6(a)는 투과 측에서 쓸개가스로 헬륨 20 mL/min을 주입하여 분석한 결과로 각 온도에서 평형에 도달함을 알 수 있었고, 온도가 증가함에 따라 산소 투과량은 증가하였다. Fig. 6(b)는 투과 측(permeate side)에서 진공펌프를 이용한 산소 투과량 분석 결과이다. Fig. 6(a)의 결과와는 다르게 온도가 증가하여도 산소투과량은 증가하지 않았으며, 측정온도 800~950°C 범위에서 약 0.21 mL/min · cm²의 산소 투과량을 보였다. 이러한 결과는 쓸개가스를 사용할 때의 산소투과량 0.11 mL/min · cm² (950°C) 보다 큰 값으로 투과 측에서 진공펌프의 사용이 산소 분압차(ΔP)를 증가시켜 산소 투과량이 증진된 것으로 판단된다. 또한, 온도에 따른 산소투과량 변화가 없는 것으로 나타났는데, 이것은 산소 회수율 분석을 통해 확인하였다. Fig. 7은 수평형 장치에서 분석된 산소 회수율을 나타낸 것이며, 다음의 식 (3)으로 결정하였다.

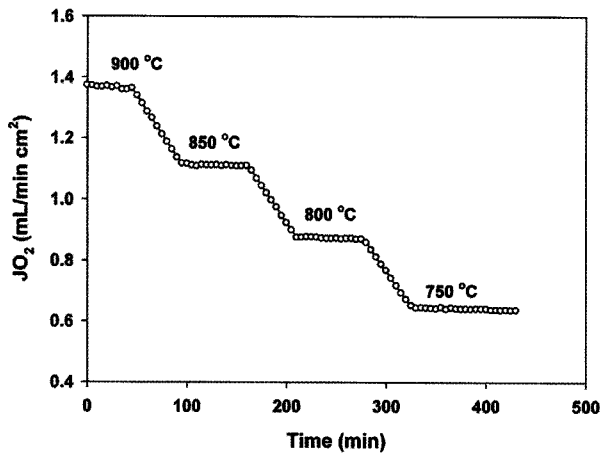


Fig. 8. Oxygen permeation flux according to times and temperatures in the condition of ambient air/vacuum pump gradient.

$$\text{Recovery ratio}(\%) = \frac{O_2 \text{ flow rate (mL/min)} \in \text{permeate side}}{O_2 \text{ flow rate (mL/min)} \in \text{feed side}} \times 100 \quad (3)$$

산소 회수율 분석결과 산소투과량 측정결과와 유사하게 쓸개가스를 사용할 경우 온도가 증가할수록 회수율 또한 증가하는 것으로 나타났고, 진공펌프를 이용할 경우 온도에 대한 영향이 없는 것으로 보였다. 진공펌프를 이용할 경우 산소 회수율은 약 82%로 950°C에서 쓸개가스를 사용한 32% 보다 높게 나타났다. 즉, 산소투과량과 산소 회수율이 온도 변화에 영향을 받지 않은 것은 공급 측에서의 모사공기 20 mL/min 중 산소 유량이 4.2 mL/min으로 적게 주입됨에 따라 투과 측에서의 진공펌프에 의한 산소 분압차(ΔP) 증가 대비 분리막 표면교환 반응 및 bulk diffusion에서 필요한 산소농도가 낮기 때문으로 판단된다.

Fig. 8은 수직형 장치를 이용한 산소투과량 분석 결과이다. 공급 측 가스는 대기 중 공기를 사용하였고, 투과 측에서는 진공펌프를 사용하여 산소 분압을 유지하였다. 산소 투과량 분석 결과 Fig. 6(a)와 같은 경향으로 온도가 증가함에 따라 산소투과량은 증가하였고, 900°C에서 1.37 mL/min · cm²의 값을 보였다. 이러한 결과는 수평형 장치에서 모사공기를 사용한 Fig. 6(b)의 결과에 비해 산소투과량이 1.16 mL/min · cm² (증가율 5.5배) 증가한 것으로 공급 측에서 대기 중 공기의 사용에 의한 주입 유량이 커짐에 따라 분리막 표면교환

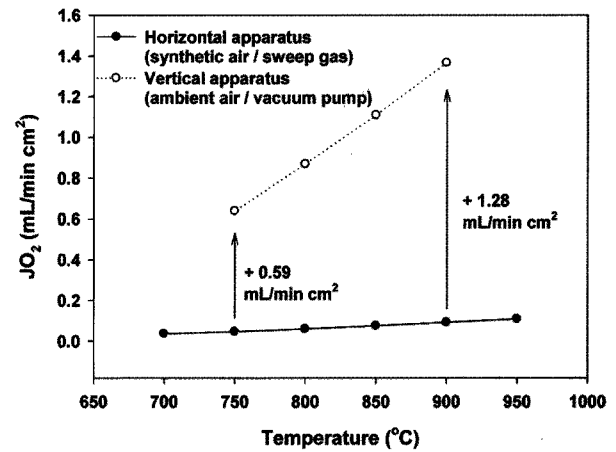


Fig. 9. Temperature dependence of oxygen permeability according to the condition of feed side/permeate side.

반응이 증가하여 나타난 것으로 판단된다. 온도, 공급 측 및 투과 측 조건에 따른 산소투과량 분석결과는 Fig. 9와 같다. 공급 측과 투과 측을 각각 대기 중 공기와 진공펌프(ambient air/vacuum pump)를 사용할 경우 각 20 mL/min의 모사공기와 쓸개가스(synthetic air/sweep gas)를 사용했을 때보다 750°C와 900°C에서 각각 산소 투과량이 0.59 mL/min · cm², 1.28 mL/min · cm² 증가한 것으로 나타났다. 또한, 대기 중 공기와 진공펌프(ambient air/vacuum pump) 조건에서 온도(750 → 900°C)에 따른 산소투과량 증가율은 114%로 모사공기와 쓸개가스를 사용했을 때의 증가율 80%보다 높은 값을 보였다. Wang 등[10]은 두께 1.7 mm의 BSCF 관형 분리막을 이용하여 공급 측과 투과 측의 운전조건 변화에 따른 산소투과 특성을 살펴보았으며, 공급 측에서는 모사공기 유량 변화, 투과 측에서는 쓸개가스 유량(헬륨) 변화 및 진공펌프 사용에 따른 산소투과량을 분석하였다. 산소 투과량은 공급유량 및 쓸개가스 유량이 증가할수록, 그리고 쓸개가스 사용 보다는 진공펌프를 이용할 경우 산소 투과량이 증진되었다고 보고하였다. 따라서 본 실험의 경우도 공급 측에서의 대기 중 공기 및 투과 측에서의 진공펌프의 사용이 BSCF 관형 분리막의 산소 표면교환 반응과 구동력을 증가시키는 요인으로 작용했음을 알 수 있었다.

4. 결론

$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) 조성을 갖는 치밀한

관형 분리막은 압출 성형 방법으로 제조하였다. XRD 및 SEM 분석결과 제조된 관형 분리막은 단일상의 페롭스카이트 구조를 갖는 치밀한 형태로 나타났고 상대 밀도는 94.10%를 보였다. 산소 투과 특성은 공급 측과 투과 측의 조건에 따라 분석하였으며, 공급 측에서 모사공기 20 mL/min을 주입한 경우 쓸개가스 보다 진공펌프의 사용이 산소투과량 증진에 효과가 있음을 알 수 있었다. 그러나 공급 측에서의 낮은 산소농도로 인해 (산소회수율 약 82%) 온도에 따른 산소투과량 변화가 없는 것으로 나타났다. 또한, 공급 측과 투과 측에서 대기 중 공기와 진공펌프를 사용한 경우에는 온도가 증가함에 따라 산소투과량이 증가하였고, 900°C에서 1.37 mL/min · cm²의 산소투과량을 보였다. 이러한 결과는 공급 측에서 모사공기 20 mL/min을 주입한 0.21 mL/min · cm² (진공펌프) 보다 높은 값으로, 공급 측에서의 충분한 주입유량과 투과 측에서의 진공펌프 사용이 분리막의 산소 표면교환 반응과 구동력을 증가시키는 요인임을 확인하였다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발 사업인 이산화탄소 저감 및 처리기술 개발 사업단의 연구비 지원(16-2008-04-001-00)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. J. Lee, S. I. Jeon, and J. H. Park, "Fabrication and stability of Pd coated Ta/YSZ cermet membrane for hydrogen separation", *Membrane Journal*, **20**, 69 (2010).
2. K. H. Lee, "Membrane separation of carbon dioxide", *Membrane Journal*, **4**, 78 (1994).
3. J. Luyten, A. Buekenhoudt, W. Adriansens, J. Cooymans, H. Weyten, F. Servaes, and R. Leysen, "Preparation of LaSrCoFeO_{3-x} membranes", *Solid State Ion.*, **135**, 637 (2000).
4. J. P. Kim, J. H. Park, and Y. Yoon, "Effect of sealant materials on oxygen permeation in perovskite oxide membrane", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 382 (2008).
5. J. P. Kim, J. H. Park, and K. Y. Kim, "Comparison of oxygen permeability and stability of La_{0.6}Sr_{0.4}B_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (B = Co, Ti) Membrane", *Journal of Energy & Climate Change*, **2**, 75 (2007).
6. J. H. Park, J. P. Kim, and I. H. Baek, "Preparation and oxygen permeation properties of La_{0.7}Sr_{0.3}CO_{0.2}-Fe_{0.8}O_{3-δ} Membrane", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 477 (2008).
7. K. T. Lim, T. L. Cho, K. S. Lee, I. S. Han, D. W. Seo, K. S. Hong, K. Bai, and S. K. Woo, "Fabrication and oxygen permeation properties of La_{1-x}Sr_xB_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (B=Co, Ga) perovskite-type ceramic membrane", *Membrane Journal*, **11**, 143 (2001).
8. K. Y. Kim, J. H. Park, J. P. Kim, S. H. Son, and S. D. Park, "Oxygen permeation properties and phase stability of Co-free La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} oxygen membrane", *Membrane Journal*, **9**, 34 (2007).
9. V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, and P. F. Kerko, "Perovskite-type oxides for high-temperature oxygen separation membranes", *J. Membr. Sci.*, **163**, 307 (1999).
10. H. Wang, R. Wang, D. T. Liang, and W. Yang, "Experimental and modeling studies on Ba_{0.5}Sr_{0.5}-Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) tubular membranes for air separation", *J. Membr. Sci.*, **243**, 405 (2004).
11. P. N. Dyer, R. E. Richards, S. L. Russek, and D. M. Taylor, "Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production", *Solid State Ion.*, **134**, 21 (2000).
12. X. Tan, Z. Pang, and K. Li, "Oxygen production using La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-α} (LSCF) perovskite hollow fibre membrane modules", *J. Membr. Sci.*, **310**, 550 (2008).
13. C. H. Chen, H. Kruidhof, H. J. M. Bouwmeester, and A. J. Burggraaf, "Preparation of gas-tight strontium-doped lanthanum cobaltate by an aqueous sol-gel process", *Mater. Sci. Eng. B*, **39**, 129 (1996).
14. C. H. Chen, H. J. M. Bouwmeester, R. H. E. van Doorn, H. Kruidhof, and A. J. Burggraaf, "Oxygen

- permeation of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ ”, *Solid State Ion.*, **98**, 7 (1997).
15. S. Kim, Y. L. Yang, A. J. Jacobson, and B. Abeles, “Diffusion and surface exchange coefficients in mixed ionic electronic conducting oxides from the pressure dependence of oxygen permeation”, *Solid State Ion.*, **106**, 189 (1998).
 16. Z. Shao, G. Xiong, J. Tong, H. Dong, and W. Yang, “Ba effect in doped $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ on the phase structure and oxygen permeation properties of the dense ceramic membranes”, *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 419 (2001).
 17. V. V. Kharton, A. P. Viskup, A. A. Yaremchenko, P. F. Kerko, E. N. Naumovich, and A. V. Kovalevsky, “Ionic transport in $\text{SrCo}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics at high oxygen pressures”, *Mater. Res. Bull.*, **34**, 1921 (1999).
 18. H. Lu, Y. Cong, and W. S. Yang, “Oxygen permeability and stability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as an oxygen-permeable membrane at high pressures”, *Solid State Ion.*, **177**, 595 (2006).
 19. Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, and G. Xiong, “Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane”, *J. Membr. Sci.*, **172**, 177 (2000).
 20. H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, and J. Caro, “Investigation of phase structure, sintering, and permeability of perovskite-type $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes”, *J. Membr. Sci.*, **262**, 20 (2005).