

YBaCo₂O_{5+δ} 세라믹 분리막의 산소투과 특성

표대웅·김종표·박정훈[†]

한국에너지기술연구원 온실가스연구단
(2011년 12월 8일 접수, 2012년 1월 26일 수정, 2012년 4월 26일 채택)

Characteristics of Oxygen Permeation on YBaCo₂O_{5+δ} Ceramic Membrane

Dae Woong Pyo, Jong Pyo Kim, and Jung Hoon Park[†]

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

(Received December 8, 2011, Revised January 26, 2012, Accepted April 26, 2012)

요약: YBaCo₂O_{5+δ} 조성의 산화물을 고상반응법을 이용하여 합성하였으며, 합성된 분말은 압축 성형 후 1,180°C에서 소결하여 치밀한 분리막을 제조하였다. YBaCo₂O_{5+δ} 분리막은 X-선 회절분석기(XRD)와 전자 주사 현미경(SEM)을 이용하여 분석하였다. XRD 분석결과 1,150°C 이상에서 다른 불순물 없이 이중층 페로브스카이트 구조가 얻어졌다. 산소투과량은 분리막 양면에 산소분압 차이에 따라 750~950°C 온도범위에서 측정하였다. 산소투과량은 온도와 산소분압이 증가할수록 증가하였고, 두께 1.0 mm의 YBaCo₂O_{5+δ} 분리막은 950°C, PO₂ = 0.42 atm에서 약 0.15 mL/cm²·min의 최대 투과량을 보였다. 산소투과에 대한 활성화 에너지는 산소 분압이 감소할수록 감소하였고 PO₂ = 0.21 atm의 조건에서 76.0 kJ/mol이었다.

Abstract: YBaCo₂O_{5+δ} oxide was synthesized by solid state reaction and a typical dense membrane has been prepared using as-prepared powder by unilateral pressing and sintering at 1,180°C. The YBaCo₂O_{5+δ} membranes was analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). XRD analysis showed the double layered perovskite structure was observed over 1,150°C without impurities. Oxygen permeation was measured in the temperature range from 750 to 950°C according to oxygen partial pressure difference between feed and permeation side. The oxygen permeation flux increased with increasing temperature and oxygen partial pressure and the maximum oxygen flux of YBaCo₂O_{5+δ} membrane with 1.0 mm thickness was about 0.15 mL/cm²·min at 950°C and PO₂ = 0.42 atm. The activation energy for oxygen permeation decreased with decreasing oxygen partial pressure to be 76.0 kJ/mol at the condition of PO₂ = 0.21 atm.

Keywords: oxygen separation, ceramic membrane, YBaCo₂O_{5+δ}, doublelayered perovskite

1. 서론

산소분리용 이온전도성 분리막 기술은 페로브스카이트(perovskite)구조를 지닌 세라믹 분리막을 이용한 기술이다[1]. 일반적으로 ABO_{3-δ}로 표현되는 화학조성식에서 A자리는 이온반경이 큰 란탄족(lanthanide)과 알칼리토금속 이온(alkali-earth) 및 희토류 금속이온이 배위수 12인 상태로, B자리는 상대적으로 크기가 작은 전이금속(transition metal)이 배위수 6의 형태로 구성된다

[2]. 다양한 페로브스카이트 산화물 중 가장 널리 알려진 페로브스카이트 산화물로는 LaCoO₃을 기본으로 하여 양이온 자리를 다른 전위의 금속으로 치환한 형태의 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} 조성과 높은 산소투과량을 보인다고 보고된 Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} 조성 등이 있다[3-6].

이외에도 최근에 800°C 이하의 낮은 온도에서 산소를 투과시킬 수 있는 산화물로 이중층 페로브스카이트 구조(double layered perovskite)의 A₂B₂O_{5+δ} 조성에 대한 연구가 진행되고 있다[7]. LnBaCo₂O_{5+δ} (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, and Y) 조성의 이중층 페로브스카이트 구조는(A₂B₂O_{5+δ}) 기존의 페로브스카이트 구조(ABO_{3-δ})에서

[†] 교신저자(e-mail: pjhoon@kier.re.kr)

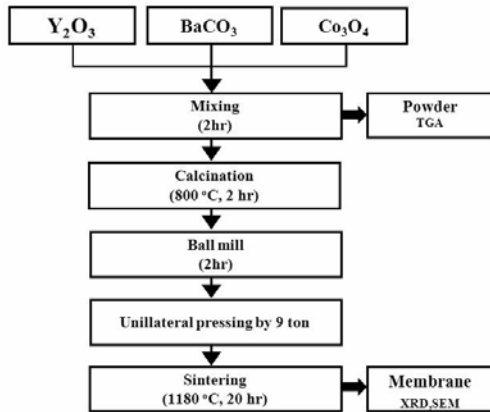


Fig. 1. The preparation procedure of $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ powder and membrane.

란탄족(lanthanide)과 알칼리토금속 이온(alkali-earth)이 A 부분의 측면격자에 순차적으로 배열되면서 $[\text{LnO}_\delta]$, $[\text{BaO}]$, $[\text{CoO}_2]$ 가 격자의 수직축의 측면으로 생성된다[8]. 이 과정에서 LnO_δ 을 따라서 산소 공공(vacancy)이 생성되어 산소가 이동할 통로가 생기며 기존의 페롭스카이트 분리막이 삼상계면을 통해 산소가 이동하는 것과 달리 격자의 수직축의 측면으로만 산소투과가 가능한 구조가 만들어진다[9]. 본 연구에서는 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 조성 중에서 가장 낮은 열팽창율을 보여 상대적으로 높은 안정성이 기대되는 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 조성을 연구하였다[10]. Y 성분이 포함된 페롭스카이트 산화물은 예전부터 다양하게 연구가 진행되어 왔다. Xue 등[11]은 $\text{YBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 을 통해 전기적, 열적특성을 연구하였고 Yang 등[12]과 Rasanen 등[13]은 각각 $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 조성의 분리막을 이용해 산소흡탈착을 연구하였다. 하지만 이중층 페롭스카이트 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분리막의 산소투과연구는 많은 연구가 진행되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분리막을 제조한 후 XRD와 SEM를 통해 분리막 결정구조와 결정계면(grain boundary)을 분석하였고, 자체 제작한 산소투과 장치를 통해 온도와 산소 분압에 변화에 따른 산소투과량을 조사하여 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분리막의 산소투과 성능을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 이온전도성 산소 분리막 제조

고상반응법을 사용하여 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 조성을 갖는

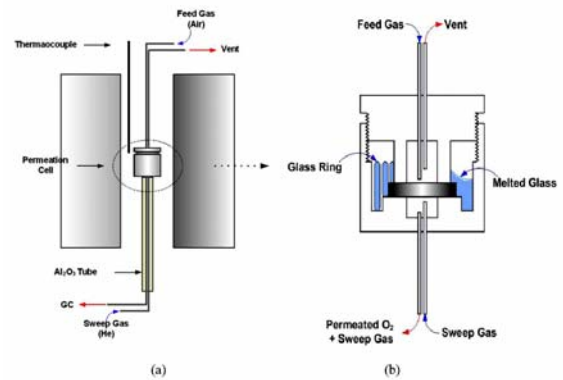


Fig. 2. The schematic diagram of experimental apparatus for oxygen permeation: (a) permeation test equipment (b) Cross section of permeation test equipment.

이중층페롭스카이트 구조의 산화물 분말을 합성하였다[13]. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 Y_2O_3 (순도 99.9%, Aldrich. USA), BaCO_3 (순도 99.9%, Aldrich. USA), Co_3O_4 (순도 99.8%, Aldrich. USA)의 원료물질을 이용해 몰 비율에 따라 칭량한 후 2시간동안 분쇄기(Pulverisette 7. Germany)로 습식분쇄(100 rpm, 에탄올 분위기)하였다. 분쇄 후 건조시킨 분말은 800°C 에서 2시간 하소한 후 분말의 입자크기를 조절하기 위하여 다시 에탄올과 지르코니아 불을 넣고 100 rpm의 속도로 습식 분쇄한 후 미세 분말을 얻었다. 건조한 분말은 지름 20 mm의 스테인레스 몰드에 넣고 일축가압 프레스(25601 series, Specac Limited. U.K)를 이용하여 $9\text{ ton}/3.14\text{ cm}^2$ 의 압력으로 가압하여 평판형태로 성형한 후 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온시킨 후 $1,180^\circ\text{C}$ 에서 20시간 소결하였다[14]. 소결된 치밀 분리막의 지름은 18 mm이며 두께는 1.2~1.4 mm이었다. 600 grit SiC가 장착된 연마기(bata series, Buehler Ltd., U.S.A)를 이용하여 연마한 후 최종 1.0 mm의 두께를 갖는 분리막을 제조하였다. 합성한 전구체(precursor)는 최적의 하소온도와 소결온도를 정하기 위해 열중량 분석(Thermal Analyzer-SDT 600, TAInstrument, U.S.A)을 통해 온도에 따른 무게변화를 관찰하였으며 하소 후와 소결 후의 생성물 및 미반응 물질의 존재와 결정상의 변화를 관찰하기 위해 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku co Model D/Max 2200-Ultima-plus, Japan)를 사용하였다. 또한 소결 시편의 결정계면(grain boundary) 구조와 결합 등의 소결상태를 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM)으로 미세구조를 관찰하였다.

2.2. 산소투과실험

Fig. 2는 YBaCo₂O_{5+δ} 분리막의 산소투과실험에 사용된 투과장치이다. 직접 제작한 산소투과장치로 외경은 34 mm, 높이는 36 mm이며 재질은 316 stainless steel이다. Pyrex ring을 자체 가공하여 밀봉재료로 사용하였으며 3개의 외경과 내경이 다른 pyrex ring을 투과장치 내부에 고정시킨 후 950°C에서 용융시켜 쓸개가스 및 공급가스가 접촉하는 분리막의 유효투과면적을 제외한 모든 부분을 밀봉하였다. 승온 조건은 1°C/min의 승온속도로 950°C까지 승온 후 감온하였고, 분리막의 밀봉 여부는 질소를 통해 가스누출 실험을 수행하여 확인하였다. 주입유량은 원료가스 주입 쪽(downstream) 방향으로 질소(순도 99.999%)를 20 mL/min으로 주입하였고, 쓸개가스 주입 쪽(upstream) 방향으로 헬륨(순도 99.999%)을 20 mL/min으로 주입하여 쓸개가스에 포함된 질소의 농도를 1.8 m의 5 Å 분자체(molecular sieve)가 장착된 GC-TCD (Agilent 6890, Hewlett-Packard, U.S.A)로 분석하여 가스누출을 확인하였다. 2시간 이상 가스누출 실험을 한 후 질소 누출량이 0.04% 이하로 유지되는 것을 확인한 후 산소투과 테스트를 진행하였다. 산소투과 실험에 공급한 가스 주입 유량은 20 mL였으며, 합성가스는 산소(순도 99.999%), 질소(순도 99.999%)를 이용해 0.21 atm일 때는 산소 4.2 mL, 질소 15.8 mL를, 0.42 atm일 때 산소 8.4 mL, 질소 11.6 mL를 각각 주입하여 산소 분압(P_{O₂})을 조절하였다. 공급가스는 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 산소투과장치 내부로 들어가 YBaCo₂O_{5+δ} 분리막 위쪽을 거쳐 일부 산소는 분리막을 투과하여 반대편으로 이동하고 산소가 제거된 가스는 외부로 빠져나간다. 산소 투과 과정에서 누출된 질소와 YBaCo₂O_{5+δ} 분리막을 통해 투과된 산소는 쓸개가스인 헬륨을 통해 GC로 이동한다. 산소와 질소의 검출은 질소 누출 실험과 동일한 5 Å 분자체(molecular sieve)컬럼을 이용하여 TCD 분석기로 수행하였다. 이때 오븐, 주입구 및 검출기의 온도는 각각 80, 120 및 250°C였으며 운반기체는 He를 사용하여 5분 간격으로 자동 측정하였다. GC 분석을 통해 얻은 산소와 질소의 농도를 이용하여 산소 투과량은 아래의 식 (1)로 계산하였다.

$$\begin{aligned}
 & J_{O_2}[\text{mL/min} \cdot \text{cm}^2(\text{STP})] \\
 &= \{F^{\text{total}}[\text{mL/min}] \cdot y_{O_2}[\text{v}\%] - \text{leakage correction}\} \\
 & \quad / A[\text{cm}^2] \tag{1}
 \end{aligned}$$

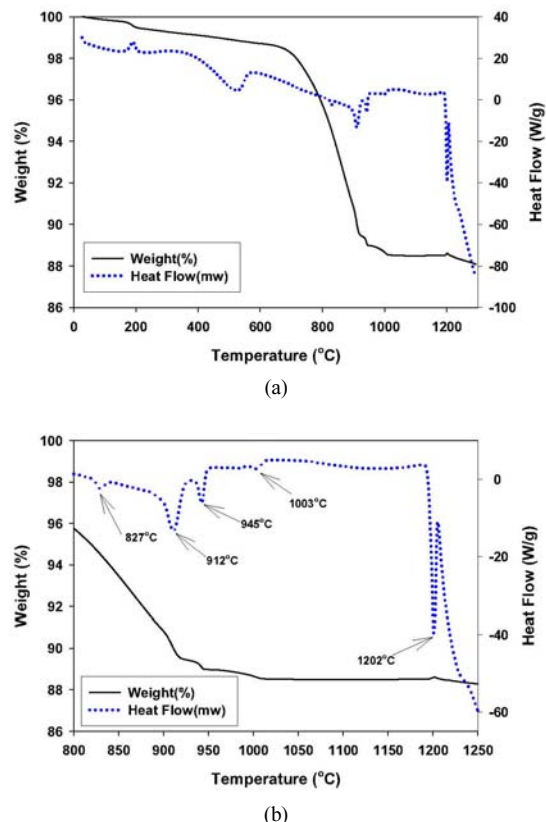


Fig. 3. TG and DTA curve of precursor powder for YBaCo₂O_{5+δ} perovskite oxide.

여기서 F^{total} 은 전체 투과된 유체의 유량(mL/min), y_{O_2} 는 산소의 농도, A 는 분리막의 유효단면적(cm²)이다. 그리고 가스 누출에 대한 보정 값은 GC 분석결과 누출된 질소로부터 환산한 산소의 양으로부터 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. YBaCo₂O_{5+δ} 합성 분말 및 분리막 특성

Fig. 3 (a)와 (b)는 열처리 하여 얻은 YBaCo₂O_{5+δ} 전구체 분말의 열중량분석(TGA)과 시차열분석(DTA)의 결과를 나타낸 것이다. TGA결과 전구체 분말은 온도가 증가함에 따라 여러 단계의 무게 감소를 보였고 특히 700~950°C까지 약 99%의 무게 감소를 보였다. 700~950°C 사이의 많은 무게감소는 DTA그래프에 나타난 흡열 peak를 통해 알 수 있듯이 전구체 분말의 구성물인 Y₂O₃, Co₃O₄ 등의 이성분계 산화물과 BaCO₃ 탄산염이 분해되면서 YBaCo₂O_{5+δ}가 생성되는 과정에서 발

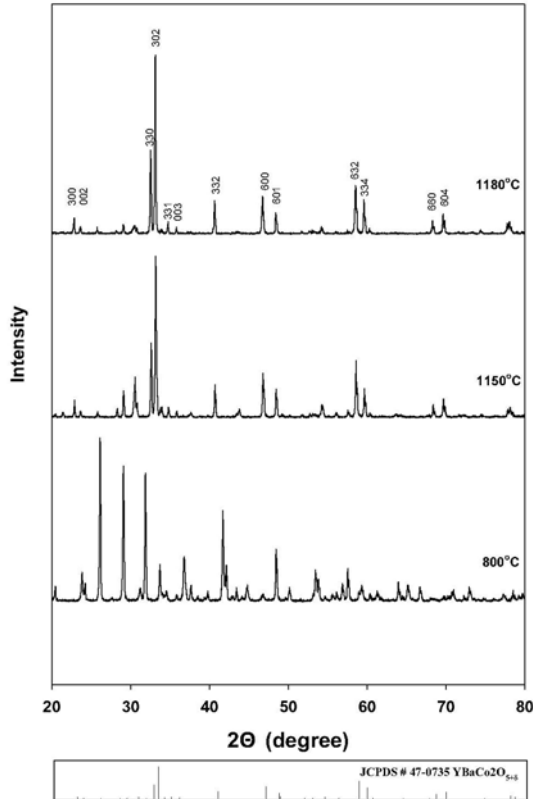
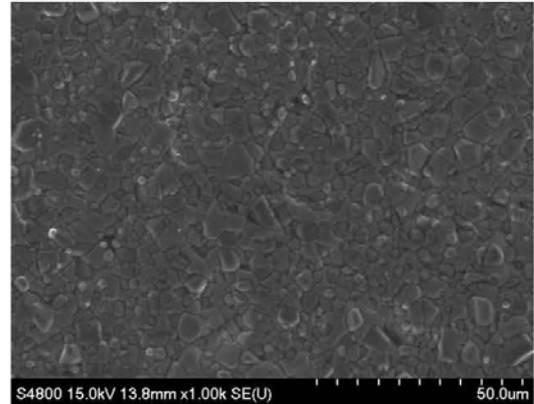


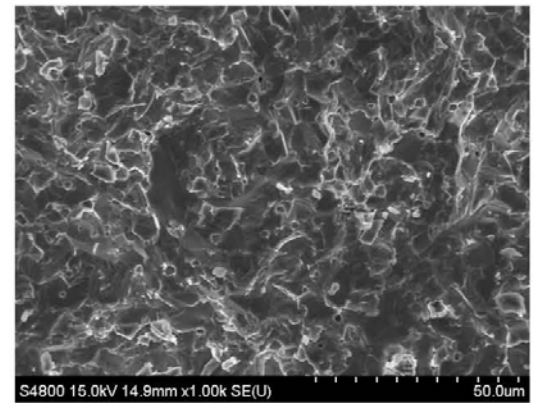
Fig. 4. XRD curves of $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ membranes according to sintering temperature.

생한다[16,17]. 1,200°C 이상에서 발생하는 흡열피크는 분리막의 용융 피크로 판단되며 따라서 본 연구에서는 질량감소가 없으면서 용융이 시작되기 전인 약 1,100~1,200°C에서 소결한 분리막을 이용하여 투과 실험을 수행하였다.

Fig. 4는 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 전구체 물질을 온도별로 열처리한 후 XRD분석을 한 결과이다. 800°C에서는 이중층페로브스카이트 구조가 형성이 되지 않았으나 1,150, 1,180°C의 온도에서는 정방정계(tetragonal)의 이중층페로브스카이트 구조를 생성되었다[8]. 본 실험에서는 1,150와 1,180°C에서 소결한 분리막 중에서 X-ray 회절선의 강도가 더 높아 상대적으로 결정화도가 높을 것으로 예상되는 1,180°C에서 소결한 분리막을 이용하여 산소투과실험을 수행하였다. 1,180°C에서 소결한 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분리막의 표면과 단면을 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰한 결과를 Fig. 5에 제시하였다. Fig. 5(a)에 보이는 바와 분리막의 표면은 결정계면(grain boundary)이 잘 형성되었으며 crack이나 기공이 없다는 것을 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 5. SEM morphologies of sintered $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ membrane: (a) surface, (b) cross section.

또한 Fig. 5(b)에 나타난 분리막의 단면은 약간의 기공이 존재하나 폐기공(closed pore) 형태를 보여 1,180°C에서 소결한 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분리막은 치밀하다는 것을 알 수 있다.

3.2. 산소 투과 실험

산소투과 실험에 앞서 1,180°C에서 20시간 소결한 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분리막과 Fig. 2의 산소투과장치를 이용하여 가스누출 실험을 하였다. Pyrex ring을 산소투과장치에 넣어 950°C에서 용융시켜 분리막의 투과측정면적을 제외한 부분을 밀봉한 후 950°C에서 질소 누출량을 GC-TCD를 통해 분석하였다[14,19]. 분석결과 질소의 누출은 0.04% 이하였으며, 질소 누출이 충분히 낮았기 때문에 질소와 산소의 혼합가스를 이용하여 산소투과 실험을 수행하였다. 산소 분압을 $\text{PO}_2 = 0.21$ 와 0.42

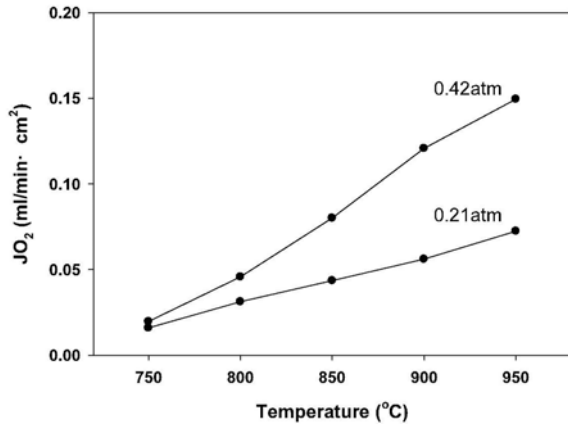


Fig. 6. Oxygen permeation flux of YBaCo₂O_{5+δ} membrane according to temperatures and oxygen partial pressure.

atm로 변화시키면서 각 압력에서 750~950°C까지 50°C 간격으로 투과량을 측정하였고, 이 때 산소투과량은 각 온도에서 70 min 동안의 투과된 값을 평균하여 결정하였다. Fig. 6은 YBaCo₂O_{5+δ} 분리막의 온도와 산소분압에 따른 산소 투과량을 보여준다. 산소투과량은 온도와 산소분압이 증가할수록 증가하였고 950°C에서 산소분압이 0.21, 0.42 atm일 때 각각 0.07, 0.15 mL/cm²·min의 최대 투과량을 보였다. 이온전도성 분리막이 온도가 증가할수록 투과량이 증가하는 것은 온도가 증가함에 따라 산소 공공(vacancy)이 증가하고 이에 따라 이중 페롭스카이트 구조측면에 있는 YO_δ 격자 방향으로 산소가 이동할 통로가 증가하여 저온일 때 보다 더 많은 산소이온 hopping 했기 때문이라고 예상된다[4]. 또 온도별 산소분압에 따른 산소투과량의 증가는 아래의 Wagner 식 (2)에도 알 수 있다.

$$J_{O_2} = \frac{RT\sigma_e\sigma_i}{16F^2(\sigma_e + \sigma_i)L} \ln\left(\frac{P_h}{P_l}\right)$$

위의 식에서 R은 기체상수(8.314 J/mol·K), F는 패러데이 상수(9.6485 × 10⁴ C/mol), σ_e, σ_i는 각각 전기전도도, 이온전도도이며 T (K)와 L (cm)은 온도와 분리막의 두께를 나타낸다. YBaCo₂O_{5+δ}의 산소투과량은 측정 결과 LnBaCo₂O_{5+δ} (Ln = Pr, Gd)에 비해 투과량이 상대적으로 낮은 것이 확인되었는데, 이것은 Y³⁺의 이온 반경이 Pr³⁺, Gd³⁺보다 상대적으로 작기 때문에 Y-O의 이온결합에너지(bond energy)가 Pr-O, Gd-O 등의 이온결합에너지보다 커져서 산소 투과율이 낮아진

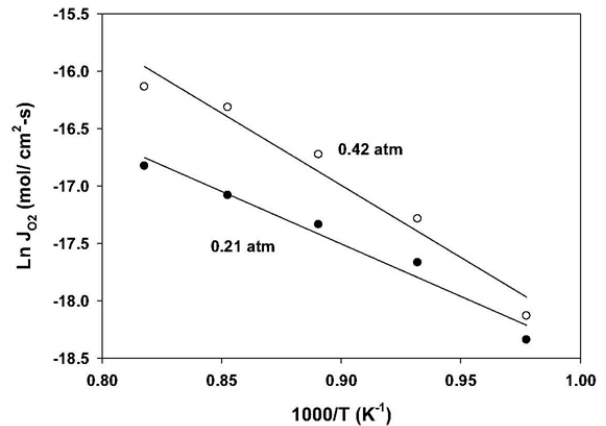
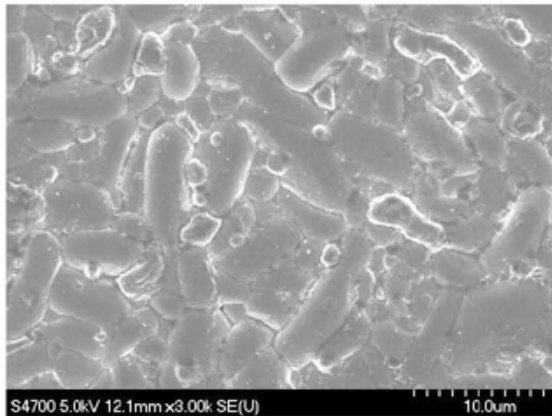


Fig. 7. Arrhenius plot of the oxygen permeation flux according to oxygen partial pressure.

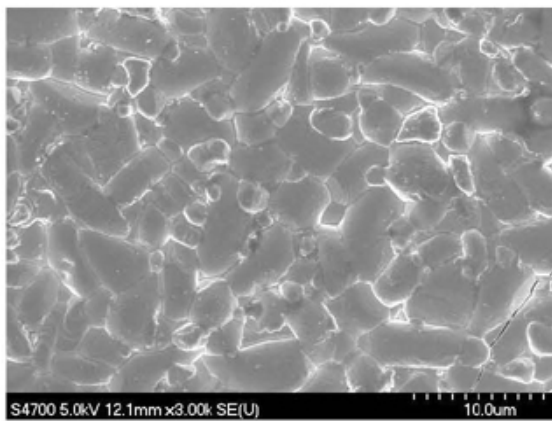
것으로 사료된다[10]. Xue 등[11]은 YBaCo₂O_{5+δ}의 조성에 Sr를 첨가하여 기존의 YBaCo₂O_{5+δ} 전기전도도를 개선하였고 산소흡탈착성능을 증가시킬 수 있다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서도 이러한 상대적으로 낮은 투과량에 대한 보완으로 YBaCo₂O_{5+δ}의 조성에 Sr과 같은 도펀트를 첨가하여 투과성능을 향상시키는 추가 연구가 필요하다고 사료된다.

PO₂ = 0.42 atm의 산소분압에서 산소투과도의 온도의 의존성은 Arrhenius plot을 통해 Fig. 7에 나타내었다. 투과량과 1/T은 선형의 관계를 보이며 기울기를 통해 구한 YBaCo₂O_{5+δ} 분리막의 산소 투과 활성화 에너지는 0.21과 0.42 atm의 분압에서 각각 76.0과 104.6 kJ/mol임을 알 수 있다. 이런 YBaCo₂O_{5+δ} 분리막의 산소분압 증가에 따른 활성화 에너지의 증가는 Shao[5] 등이 보고한 산소분압 증가에 따른 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 분리막의 활성화 에너지 증가와 유사함을 확인할 수 있었다. 이는 산소 분압이 증가하면 동일 분리막을 투과할 산소의 양이 많아지기 때문에 더 많은 에너지를 공급해야만 투과가 잘 일어날 수 있다는 것을 가리킨다. 이는 다른 말로 하면, 낮은 산소분압에서 산소투과량은 온도에 민감하지 않다는 것을 의미하는 것이다. 따라서 산소 분압이 증가하면 할수록 더 높은 온도에서 산소 투과량이 낮은 온도에서 투과량보다 증가되는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 산소투과 실험 후 YBaCo₂O_{5+δ} 분리막의 표면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 공기공급 측의 표면과 투과 측의 표면 모두 crack이나 개기공(open pore)이 발견되지 않았으며 결정계면(grain boundary)이 잘 관찰



(a)



(b)

Fig. 8. SEM morphologies of $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ membrane after oxygen permeation test: (a) the surface of feed side, (b) the surface of permeated side.

되었다. 또한 투과 실험 전후의 grain 크기는 큰 변화가 없다는 것을 알 수 있다. 따라서 고온에서 투과 실험 후 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 조성의 분리막은 안정하다는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

고상반응법을 통하여 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 조성의 산화물을 합성하였고, TGA, DTA 분석을 통하여 하소온도와 소결온도를 결정하였다. $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 조성의 분말을 일축 가압 성형 방법으로 분리막을 성형 후 대기중에서 소결하여 이온전도성 분리막을 제조하였고, 산소투과 실험을 통해 아래와 같은 결론을 얻었다.

$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분리막 소결체는 XRD 분석을 통해 835~960°C 구간에서 이성분계의 산화물과 탄산염의 분해가 일어나고 1000~1,180°C에서 이중층 페로브스카이트 결정구조가 생성되는 것을 알 수 있었다. Pyrex ring을 통하여 유효투과면적을 제외한 측면, 투과면을 밀봉한 결과 질소 가스의 누출량은 0.04% 이하였으며 산소투과테스트 결과 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분리막은 온도와 산소분압이 증가할수록 산소투과량이 증가하여 $\text{P}_{\text{O}_2} = 0.42 \text{ atm}$ 일때 최대 $0.15 \text{ mL/cm}^2 \cdot \text{min}$ 의 산소투과량을 보였다. Arrhenius plot을 통해 얻은 그래프의 기울기를 계산한 결과 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분리막의 활성화 에너지는 0.21, 0.42 atm의 분압에서 각각 76.0, 104.6 kJ/mol의 값을 나타내었다.

감 사

본 논문은 에너지기술연구원 주요사업 ‘고투과 산소 분리막 및 콤팩트 모듈화 기술 개발’ 과제의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. H. Son, J. P. Kim, J. H. Park, and Y. T. Lee, “Oxygen permeation properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ membrane”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **47**, 311 (2009).
2. Y. G. Bang, J. G. Seo, G. C. Lee, C. J. Park, H. T. Kim, and I. K. Song, “Low-temperature Oxidation of odor compounds over La-based perovskite catalyst”, *Korean. Chem. Eng. Res.*, **49**, 168 (2011).
3. J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenbergh, S. Liu, Y. Lin, and Y. S. Diniz “Mixed ionic-electronicconducting (MIEC) ceramicbased membranes for oxygen separation”, *J. Membr. Sci.*, **320**, 13 (2008).
4. Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto, and N. Yamazoe, “Mixed ionic-electronic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type oxides”, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 51 (1988).
5. Z. Sho, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, and G. Xiong, “Investigation of the permeation behav-

- ior and stability of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d} Oxygen membrane”, *J. Membr. Sci.*, **172**, 177 (2000).
6. 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”, *Korean Membrane J.*, **9**, 34 (2007).
 7. C. Kim, S. Wang, A. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, and C. A. Mims, “Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in PrBaCo₂O_{5+x} with a perovskite related structure and ordered A cations”, *J. Mater. Chem.*, **17**, 88 (2007).
 8. K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, and S. Liu, “Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered LnBaCo₂O_{5+δ} as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs”, *J. Mater. Chem.*, **56**, 4876 (2008).
 9. M. B. Choi, S. Y. Jeon, J. S. Lee, H. J. Hwang, and S. J. Song, “Chemical diffusivity and ionic conductivity of GdBaCo₂O_{5+δ}”, *J. Power Sources*, **195**, 1063 (2010).
 10. H. Hao, L. Zheng, Y. Wang, S. Liu, and X. Hu, “Thermogravimetric study on Oxygen adsorption/desorption properties of double perovskite structure oxide REBaCo₂O_{5+δ} (RE=Pr, Gd, Y)”, *J. Rare Earths.*, **25**, 277 (2007).
 11. J. Xue, Y. Shen, and T. He, “Performance of double-perovskite YBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} as cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *Int. J. Hydrogen Energy.*, **36**, 6894 (2011).
 12. D. Yang, H. Lu, H. Song, J. Mo, G. Li, C. Chen, Y. Guo, and X. Hu, “Experimental study of oxygen diffusion and permeation through YBa₂Cu₃O_{7-x} membranes”, *Membrane Journal*, **233**, 46 (2004).
 13. S. Rasanen, T. Motohashi, H. Yamauchi, and M. Karppinen, “Stability and oxygen storage characteristics of Al-substituted YBaCo₄O_{7+δ}”, *J. Solid State. Chem.*, **183**, 692 (2010).
 14. J. P. Kim, S. H. Son, J. H. Park, and Y. T. Lee, “Preparation and Oxygen Permeability of Nb-doped BCFN Ceramic Membrane”, *Membrane Journal*, **21**, 58 (2011).
 15. H. Hao, B. Chen, L. Zhao, and X. Hu, “Oxygen removal from nitrogen using YBaCo₂O_{5+δ} adsorbent”, *Korean J. Chem. Eng.*, **28(2)**, 564 (2011).
 16. N. Labhsetwar, V. Balek, E. Vecernikova, P. Bezdiccka, J. Subrt, T. Mitsuhashi, S. Kagne, S. Rayalu, and H. Haneda, “Study of the formation of perovskite type lanthanum ruthenates by heating their hydrous precursor”, *J. Colloid Interface Sci.*, **300**, 235 (2006).
 17. S. Weinbruch, H. Buttner, and M. rosenhauer, “The orthorhombic-hexagonal phase transformation in the system BaCO₃-SrCO₃ to pressures of 7,000 bar”, *Phys. Chem. Miner.*, **19**, 290 (1992).
 18. G. Kim, S. Wang, A. J. Jacobson, Z. Yuan, W. Donner, C. Chen, L. Reimus, P. Brodersen, and C. A. Mims, “Oxygen exchange kinetics of epitaxial PrBaCo₂O_{5+δ} thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 241 (2006).
 19. J. P. Kim, J. H. Park, Y. T. Lee, and Y. J. Choi, “Oxygen permeation properties of tubular Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}(BSCF) membranes under different-condition offeed side and permeate side”, *Membrane Journal*, **21**, 160 (2011).