

## LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층이 LSCF/GDC (20 : 80 vol%) 복합 분리막의 산소투과 거동에 미치는 영향

차 다 슝·유 충 열\*·주 중 훈\*·유 지 행\*·한 문 희·조 철 희<sup>†</sup>

충남대학교 에너지과학기술대학원, \*한국에너지기술연구원 창의소재연구실  
(2014년 9월 24일 접수, 2014년 9월 30일 수정, 2014년 10월 1일 채택)

### The Effect of LSC/GDC (50 : 50 vol%) Active Layers on Oxygen Transport Properties of LSCF/GDC (20 : 80 vol%) Dual-phase Membrane

Da-som Cha, Chung-Yul Yoo\*, Jong Hoon Joo\*, Ji Haeng Yu\*, Moon-Hee Han, and Churl-Hee Cho<sup>†</sup>

Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon  
305-764, Republic of Korea

\*Advanced Materials & Devices Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon  
305-343, Republic of Korea

(Received September 24, 2014, Revised September 30, 2014, Accepted October 1, 2014)

**요 약:** 본 연구에서는 LSCF/GDC (20 : 80 vol%) 복합 분리막 표면에 LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층을 코팅한 후 활성층의 열처리 온도, 두께, 침투법을 이용한 STF 도입이 산소투과 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 활성층 도입은 복합 분리막의 산소 투과 유속을 급격히 증진시켰으며 이는 활성층 성분인 LSC/GDC (50 : 50 vol%)가 전자 전도성 및 표면 산소 분해 반응을 증진시켰기 때문이었다. 활성층의 열처리 온도가 900°C에서 1000°C로 증가한 경우, 산소 투과 유속은 증가하였고 이는 분리막과 활성층 사이 그리고 활성층의 결정입간 접촉이 증진하여 산소이온과 전자 흐름을 증진시켰기 때문으로 설명되었다. 코팅층의 두께가 약 10  $\mu\text{m}$ 에서 약 20  $\mu\text{m}$ 로 증가한 경우, 산소 투과 유속은 오히려 감소하였는데 이는 코팅층의 두께가 증가할수록 기공을 통한 공기 중의 산소 유입이 어려워지기 때문으로 설명되었다. 또한, 코팅층에 침투법을 이용하여 STF를 도입한 경우가 STF를 도입하지 않은 경우 보다 높은 산소 투과 유속을 보였는데 이는 도입된 STF가 산소 분해하는 표면 반응 속도를 촉진시키기 때문이다. 본 연구로부터 LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층 코팅 및 특성 제어는 LSCF/GDC (20 : 80 vol%) 복합 분리막의 산소투과 증진에 매우 중요함을 확인하였다.

**Abstract:** In the present study, disc-type LSCF/GDC (20 : 80 vol%) dual-phase membranes having porous LSC/GDC (50 : 50 vol%) active layers were prepared and effect of active layers on oxygen ion transport behavior was investigated. Introduction of active layers improved drastically oxygen flux due to enhanced electron conductivity and oxygen surface exchange activity. As firing temperature of active layer increased from 900°C to 1000°C, oxygen flux increased due to improved contact between membrane and active layer or between grains of active layer. The enhanced contact would improve oxygen ion and electron transports from active layer to membrane. Also, as thickness of active layer increased from 10 to 20  $\mu\text{m}$ , oxygen flux decreased since thick active layer rather prevented oxygen molecules diffusing through the pores. And, STF infiltration improved oxygen flux due to enhanced oxygen reduction reaction rate. The experimental data announces that coating and property control of active layer is an effective method to improve oxygen flux of dual-phase oxygen transport membrane.

**Keywords:** oxygen transport membrane, LSCF/GDC dual-phase membrane, LSC/GDC active layer, STF infiltration

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: choch@cnu.ac.kr)

## 1. 서 론

산화물계 산소이온전도성 분리막(oxygen ion transport membrane, OTM)은 고온에서 공기로부터 산소만을 선택적으로 투과시키므로, 순산소연소용 산소 제조 공정 물질로써 많은 관심을 받고 있다[1-5]. 산소이온전도성 물질로는 산소이온과 전자의 이동이 단일 물질에서 동시에 일어나는 혼합이온전자전도성 물질(mixed ionic electronic conducting, MIEC)이 널리 알려져 있으며, 대표적인 물질로는 BSCF ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ )와 같은 페로브스카이트(perovskite) 산화물이 있다. 페로브스카이트 혼합이온전자전도성 물질은 상대적으로 높은 산소 투과율(permeability)을 가지나[1-9], 공기 중에 존재하는 미량의 이산화탄소, 수분과 반응하여 탄산화물을 형성함으로써 분리막의 성능이 저하되고 안정성이 악화되는 성질을 갖고 있다[10]. 또한, 열팽창 계수(thermal expansion coefficient)가 높아 다공성 지지체 표면에 코팅할 경우, 분리막의 깨짐(cracking)이나 코팅층이 분리막으로부터 박리(delamination)되는 현상을 일으키며[4,10-14], 800°C 이하의 온도에서 낮은 산소 투과율을 보인다[4,16,17]. 이러한 문제점을 보완하고자 고체 산화물 연료전지의 전해질로 사용되고 있는 산소이온 전도체인 형석(fluorite) 산화물( $\text{AO}_2$ )과 혼합이온 전자전도체인 페로브스카이트 산화물을 복합화한 이중상 분리막(dual-phase membrane)이 주목받고 있다[4,5,15,18,19].

형석-페로브스카이트 이중상 분리막은 형석 산화물이 열적, 기계적으로 안정하고 열팽창 계수가 작기 때문에 고온에서 장기적으로 안정한 장점이 있으며[4,5,15], 상대적으로 형석 산화물보다 불안정한 페로브스카이트 산화물의 도입량을 최소화할 수 있는 장점이 있다. 최근 J. Joo 등[15]은 LSCF ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ )-GDC ( $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ ) 이중상 분리막의 경우 LSCF가 20 vol%이고 GDC가 80 vol%의 구성일 때 페로브스카이트 산화물의 전기 전도도를 유지하면서 분리막 안정성도 확보할 수 있다고 보고하였다. 그러나 이중상 분리막의 경우 GDC 등의 형석 산화물 첨가로 인하여 표면 반응에 필요한 전자가 부족하게 되고 이로 인하여 산소 투과도가 저하되는 문제점이 있다. 최근, 이러한 문제를 해결하고자, 이중상 분리막 표면에 활성층을 코팅하여 전자 보충과 반응성을 개선함으로써 산소 투과율을 증

진시키는 연구가 많은 주목을 받고 있다. 최근 활성층 연구를 종합하여 보면, 표면 전기전도도 및 산소 분해 반응성 증진을 위한 활성층 소재로 LSC ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ )와 산소 분해를 촉진하는 반응성이 우수한 소재로 STF ( $\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ )가 주목을 받고 있다[15, 20-22,]. 하지만 LSC를 LSCF/GDC 이중상 분리막 표면에 코팅할 경우 분리막과 활성층의 열팽창 계수의 차이가 크기 때문에 박리(delamination) 현상이 일어날 수 있다. 이를 보완하고자 코팅 슬러리에 분리막의 주성분인 GDC를 첨가하여 코팅 열처리함으로써 층 분리 현상을 억제하는 방법이 보고되었다[5].

본 연구에서는 20 vol%의 LSCF, 80 vol%의 GDC로 구성된 복합 분리막의 산소 투과도 증진을 위하여 분리막의 표면에 50 vol%의 LSC, 50 vol%의 GDC 활성층을 코팅하였고 일부 시편의 경우 침투(infiltration) 공정으로 반응 속도 향상을 위한 STF를 도입하였다[21]. 이렇게 하여 얻어진 활성층 도입된 LSCF/GDC (20 : 80 vol%) 복합 막에서 활성층 특성이 분리막의 산소 투과도에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실 험

실험에 사용한 LSCF/GDC (20 : 80 vol%) 복합 분리막은 테이프 성형 기술로 제작하였다.  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC10, Anan Kasei, Japan)와  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF6428, Kceracell, Korea)을 각각 80 : 20 부피비로 측량한 후 알코올을 용매로 하여 48시간 동안 불밀 혼합하였다. LSCF-GDC 합성 분체는 회전식 증발기를 이용하여 건조 후 적당량의 유리제, 가소제, 바인더, 용매와 섞어 다시 24시간 불밀하여 테이프 성형 슬러리로 제조되었다. 슬러리는 폴리머 필름 위에 테이프 성형되었고, 테이프 성형된 LSCF/GDC (20 : 80 vol%) 필름 3장을 겹쳐 70°C, 10 MPa에서 일축 가압성형한 후 1300°C에서 3시간 동안 소결하여 지름이 약 20 mm, 두께 89  $\mu\text{m}$ 인 치밀한 LSCF/GDC (20 : 80 vol%) 복합 분리막을 만들었다.

LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층 코팅을 위한 혼합 분체는  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC64, Kceracell, Korea)와  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC10, Anan Kasei, Japan)가 50 : 50 부피비가 되도록 측량한 후에 48시간 불밀하고 회전식 증발기로 건조하여 제조되었다. 건조 LSC/GDC (50 :

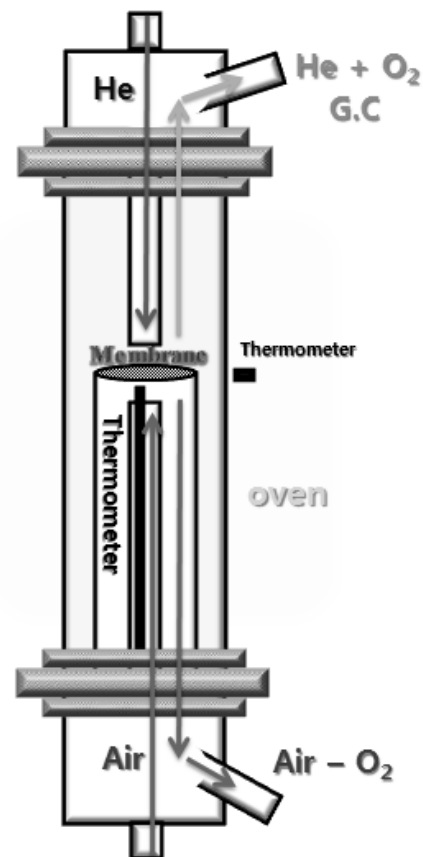
**Table 1.** Preparation Conditions of LSC/GDC (50 : 50 vol%) Activation Layers on LSCF/GDC (20 : 80 vol%) Dual-phase Membrane

Samples	Hand-brush coating		Vacuum infiltration	
	coating times	calcination temp. (°C)	solution	calcination temp. (°C)
A	-	-	-	-
B	3	900	-	-
C	3	1000	-	-
D	5	1000	-	-
E	3	1000	STF	900

50 vol%) 혼합 분체 90 wt%와 10 wt%의 카본 블랙 ( $2.24 \text{ g/cm}^3$ , 30 L, LG carbon, Korea)을 밀링으로 혼합하여 최종 코팅 슬러리를 제조하였다. 활성층은 손으로 디스크 모양의 분리막 양면에 3번 또는 5번 붓칠하여 코팅되었으며  $900^\circ\text{C}$  또는  $1000^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리하였다.

$\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (STF) 침투용액은  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Iron(III) nitrate nonahydrate, catalog No. 216828, Sigma Aldrich, USA),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Strontium nitrate, catalog No. 243426, Sigma Aldrich, USA), Ti-complex (Ti(IV) bis(ammonium lactato) dihydroxide solution, catalog No. 388165-100G, Sigma Aldrich, USA)을 Sr : Fe : Ti이 각각 1 : 0.5 : 0.5가 되도록 화학량론에 맞게 측량하여 증류수에 용해시켜 제조하였다. 제조된 STF 침투용액은 진공 분위기에서 LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층에 침투되었으며, 건조 후  $900^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리하여 STF 도입을 완료하였다.

Table 1에 본 연구에서 제조된 LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층이 도입되지 않은 순수한 LSCF/GDC (20 : 80 vol%) 분리막과 활성층이 도입된 LSCF/GDC (20 : 80 vol%) 복합 분리막 A, B, C, D, E의 상세한 제조 조건을 요약하여 나타내었다. 시편 A는 LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층이 도입되지 않은 순수한 LSCF/GDC (20 : 80 vol%) 복합 분리막 시편이다. 시편 B과 C는 LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층을 3번 코팅하고  $900^\circ\text{C}$ 와  $1000^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리한 시편들이다. 시편 D는 LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층을 5번 코팅하고  $1000^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리한 시편이고, 시편 E는 시편 C와 같은 조건에서 제조된 시편의 LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층에 0.22 몰 농도의 STF 용액을 침투시키고  $900^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리하여 제조된 시편이다.

**Fig. 1.** A schematic view of permeation cell applied in the present study.

본 연구에서 산소 투과도를 측정하기 위하여 사용된 장치의 투과 셀(cell)에 대한 모식도를 Fig. 1에 나타내었으며, 산소 농도는 Carboxen-100 컬럼과 TCD가 장착된 기체크로마토그래피(ACME 6000, Young-Lin, Korea)를 사용하여 분석하였다. 산소 투과도를 측정하기 위한 셀에서 알루미늄 튜브와 분리막은 유리접착제

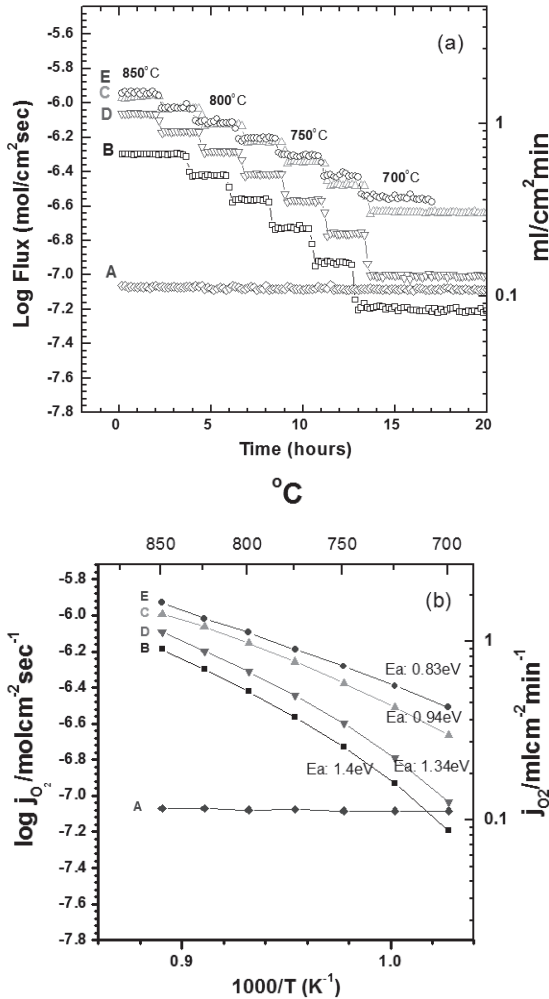


Fig. 2. Time and temperature dependence of oxygen fluxes of the membranes A to E.

로 밀봉되었다. 분리막의 내경은 약 14.7 mm로 산소 분리 반응이 일어나는 분리막의 면적은 약 1.7 cm<sup>2</sup>이었다. 산소 투과도 측정에 주입가스는 산소 농도 21%의 공기였으며, 투과부는 고순도 He (99.999%)을 400 mL/min의 속도로 흘려주어 스위핑(sweeping)되었다. 분리막을 통과하는 산소 유속은 다음 식 (1)을 이용하여 계산되었다.

$$j_{O_2} (\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}) = (C_O - C_N \frac{0.21}{0.79}) \frac{F}{S} \quad (1)$$

$j_{O_2}$ 는 산소 투과 유속을 나타내며,  $C_O$ 는 투과부의 O<sub>2</sub> 농도,  $C_N$ 는 투과부의 N<sub>2</sub> 농도,  $F$ 는 투과부의 He 스위핑 가스를 포함한 총 가스 유속을 나타내고,  $S$ 는 분리막의 반응 면적을 나타낸다. 분리막이 장착된 반응기는

2 °C/min로 850°C까지 승온하여 25°C 간격으로 온도를 700°C까지 낮추면서 각 온도별로 산소 투과유속이 측정하였다. 산소 투과유속은 각 온도에서 2-3시간 동안에 약 20번 측정하여 평가되었다.

산소 투과도 측정 후 EDS가 장착된 scanning electron microscope (SEM, JSM-7000F, JEOL, Japan)으로 형상과 조성이 분석되었으며, 결정상은 X-ray diffraction (XRD, X-per PRO, PANalytical, Netherlands)에 의해 분석되었다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)에 분리막 A, B, C, D, E의 700-850°C 범위의 여러 투과온도에서 시간에 따른 산소 투과 유속을 측정한 결과를 나타내었다. 모든 시편의 LSCF/GDC (20 : 80 vol%) 복합 분리막의 두께는 89 μm로 일정하였다. 모든 시편에서 일정 온도에서의 산소 투과 유속은 2-3시간 유지할 경우 일정한 값을 가졌다. LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층이 없는 시편 A에 비하여 LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층을 갖는 시편 B, C, D, E가 훨씬 큰 산소 투과 유속을 가짐을 확인할 수 있다. Fig. 2(b)는 Fig. 2(a) 자료로부터 얻어진 온도에 따른 산소 투과 유속을 나타낸 그림이다. LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층을 도입하지 않은 분리막 A의 경우, 산소 투과 유속은 온도가 증가함에 따라서 극미량 증가하였지만 그 증가 폭은 매우 적어서 모든 온도에서 약 0.1 mL/cm<sup>2</sup>min의 값을 가졌다. 반면에 LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층이 도입한 시편 B, C, D, E는 활성층이 도입되지 않은 시편 A에 비하여 상대적으로 큰 산소 투과 유속을 보였다. 산소 투과 유속은 분리막 A < B < D < C < E 순서로 증가하였다. 또한, 기울기를 이용하여 계산된 활성화에너지(activation energy)의 경우, B, C, D, E 시편의 경우 각각 1.4 > 1.3 > 0.97 > 0.84 eV로 감소하였다. Fig. 2로부터 LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층 도입은 LSCF/GDC (20 : 80 vol%) 복합 분리막의 산소 투과 유속을 급격히 증가시켰음을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 산소 투과 실험 전 B, C, D, E 시편의 X-선 회절 무늬를 나타내었다. 모든 X-선 회절무늬에서 'F'로 표시된 GDC 피크, 'P'로 표시된 페로브스카이트 피크를 의미한다. 'X-선 회절 분석 시 사용된 전력(40

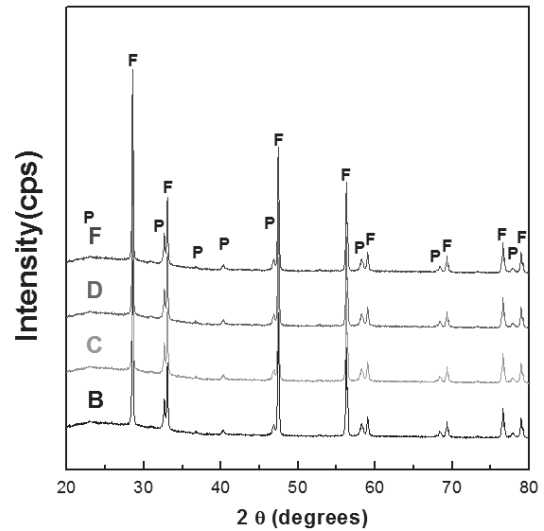
**Table 2.** EDS Elemental Distribution of LSC/GDC (50 : 50 vol%) Active Layers

Samples	B	C	D	E
Ti	0	0	0	1.70
Fe	0	0	0	1.34
Co	35.54	23.73	36.94	28.13
at%				
Sr	5.16	7.45	7.46	9.98
La	22.11	15.10	22.36	18.22
Ce	33.87	48.90	29.10	36.38
Gd	3.32	4.82	4.13	4.25

kV, 40 mA)을 고려할 때에 GDC 피크는 분리막과 활성층에 도입된 GDC에서 기인된 피크이고, 페로브스카이트 피크는 분리막의 LSCF와 LSC에 의하여 나타난 피크로 생각되어진다. STF가 도입된 분리막 E의 경우, STF가 페로브스카이트 피크 강도에 일부 기여하였을 것으로 생각되었다.

산소 투과 실험을 마친 분리막 B, C, D, E 시편의 LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층에 대하여 EDS 성분 분석을 수행하였다. Table 2에는 EDS 성분분석으로 검출된 금속 성분인 Gd, Ce, La, Sr, Co, Fe, Ti의 at% 비율을 나타내었다. 모든 시편에서 활성층의 Gd : Ce의 몰비는 사용된 GDC ( $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$ ) 분체의 Gd : Ce 몰비인 1 : 9와 유사한 값을 보였으며 또한 활성층의 La : Sr : Co의 몰비는 사용된 LSC ( $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ ) 분체의 La : Sr : Co 몰비인 6 : 4 : 10과 유사한 값을 보였다. 그리고, 산도 분해 즉, 산소이온 교환 속도를 증진시키기 위해 STF를 침투시킨 분리막 E의 경우, Ti, Fe 성분이 검출되었다.

Fig. 4은 활성층이 코팅된 이중상 분리막의 표면(surface)과 단면(cross section)에 대한 고배율(배율 50K) 및 저배율(배율 1 K 또는 2 K) 주사전자현미경 사진을 나타내었다. Fig. 4에 나타난 시편 B의 경우, 단면 저배율(cross section 배율 2 K) 사진으로부터 LSC/GDC (50 : 50 vol%)의 활성층 두께가 약  $5\mu\text{m}$ 이며, 표면과 단면의 고배율 사진(surface 배율 50 K, cross section 배율 50 K)으로부터 활성층은 다공성 구조를 가지며, 활성층의 입자 사이에는 열처리되어 목(neck)이 형성됨을 확인할 수 있었다. 그러나 시편 B의 경우 활성층이 쉽게 박리(delamination)되고 깨지는

**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns of sample B, C, D and E with both side.

(cracking) 현상이 관찰되었다. Fig. 2에 의하면, LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층을  $900^{\circ}\text{C}$ 에서 도입한 시편 B의 경우, LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층을 도입하지 않은 시편 A에 비하여 산소 투과 속이  $850^{\circ}\text{C}$ 에서 0.1로부터  $0.87\text{ cc/cm}^2\text{min}$ 으로 약 8배 증가하였다. 이는 활성층 성분인 LSC 성분에 의한 전자 전도성 증진에 의하여 나타는 것으로 설명할 수 있었다. 즉, LSCF/GDC (20 : 80 vol%) 분리막의 전자 전도는 20 vol%로 첨가된 LSCF 상으로 일어나므로, GDC가 80 vol%로 첨가된 LSCF/GDC (20 : 80 vol%) 분리막의 산소 투과 유속은 분리막 표면에서의 낮은 전자 전도성 및 표면 산소 분해 반응 속도에 의하여 작은 값을 보인다. 그러므로 LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층이 도입된 시편 B의 산소 투과 유속이 높게 나타난 것은 활성층에 의하여 분리막 표면의 전자 전도도가 증가되었고 생각할 수 있다. 활성층을 구성하고 있는 LSC와 GDC는  $800^{\circ}\text{C}$ 에서 각각  $1584.9\text{ S/cm}$ [23],  $0.079\text{ S/cm}$ [24]의 전기전도도(electrical conductivity)를 가지고 있다고 보고된다. 그러므로 분리막의 표면에 전기전도도를 증가시키는 것은 LSC라는 것을 알 수 있다. 뿐만 아니라 LSC는 높은 산소 분해 반응 속도를 가지고 있다[25]. 즉, LSC의 전자 전도도와 산소 분해능이 GDC에 비하여 매우 크기 때문에 활성층에 도입된 LSC는 복합체 분리막 표면에 전자를 공급해 주는 통로의 역할을 하고 동시에 산소 분해 반응의 촉매로 작용

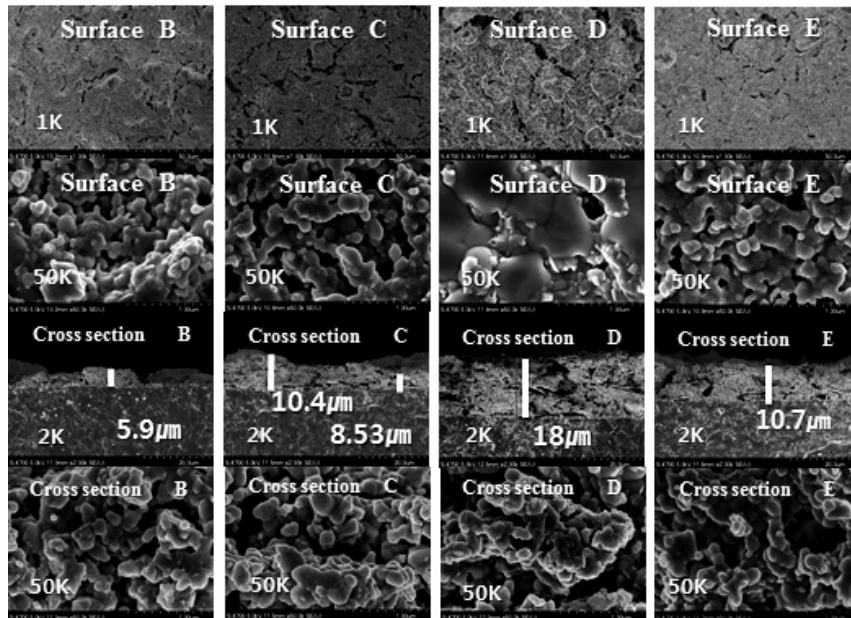


Fig. 4. SEM images for the top-surfaces and cross-sections of the membranes B, C, D, and E.

하여 이중상 분리막의 산소 투과 유속을 크게 개선할 수 있다[5].

Fig. 4에 나타난 시편 C의 단면 저배율 사진(cross section 2 K)으로부터, 시편 C는 약  $9 \mu\text{m}$ 의 LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층을 가지며 시편 B의 두께보다 두꺼웠다. 또한, 표면과 단면의 고배율 사진(surface 배율 50 K, cross section 배율 50 K)으로부터 시편 C는 시편 B에 비하여, 활성층의 기공경이 크며, 활성층의 입자가 크고 입자간 접촉 면적이 보다 큼을 확인할 수 있다. 시편 B에 비하여 시편 C가 우수한 산소 투과 유속을 보이는 것은 첫째 활성층 양이 증가한 점, 둘째, 활성층의 기공이 잘 발달된 점, 셋째, 활성층과 분리층의 접촉 그리고 활성층 입자 간의 접합이 열처리 온도 증가에 의하여 증진된 점 때문에 발생한 것으로 판단되어 진다.

Fig. 4에 나타난 시편 D의 경우, 단면 저배율 SEM 사진(cross section 배율 2 K)으로부터 LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층의 두께가  $21 \mu\text{m}$ 로 시편 B, C에 비하여 두꺼웠다. 특히, 표면의 고배율 사진(surface 배율 50 K)으로부터 활성층 표면의 기공이 막힘을 알 수 있으며 표면 부분의 활성층의 결정입이 매우 큰 반면 활성층 내부의 입자 크기가 시편 C의 활성층 입자 크기와 유사함을 알 수 있다. 따라서 시편 D가 시편 C에 비하여 낮은 산소 투과 유속을 보이는 것은 활성층 표면의 기공이 막히고, 활성층의 두께가  $21 \mu\text{m}$ 로 두꺼워 공기

로부터 산소 기체의 공급이 원활하지 못하였기 때문으로 사료되었다. 그러나 시편 D가 시편 B에 비하여 우수한 산소 투과 유속을 보이는 것은 전에 언급하였듯이 시편 B의 경우 막과의 접합이 충분치 않기 때문이다. 즉, 시편 D의 경우 활성층의 접합이 충분하여 시편 B보다 높은 산소투과도를 보이는 것으로 판단되어 진다. 이러한 결과로 볼 때 복합체 분리막의 산소 투과도는 활성층의 미세구조에 크게 의존함을 알 수 있다.

Fig. 4에 나타난 시편 E의 경우, 저배율 단면 SEM 사진(cross section 배율 2 K)으로부터 LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층의 두께가 약  $10.7 \mu\text{m}$ 이었고, 표면과 단면의 고배율 사진(cross section 배율 50 K)으로부터 활성층의 기공경과 활성층의 입자 크기가 시편 C와 유사함을 알 수 있었다. 그러나 시편 E는 Table 2에 나타난 바와 같이 활성층에 STF를 소량 포함하고 있다. 따라서 시편 E가 시편 C에 비하여 우수한 산소 투과 유속을 보이는 것은 STF 도입에 의하여 산소 분해[24]가 이루어지는 표면 교환 반응 속도가 향상되어 산소 투과 유속이 증가된 것이라 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 LSCF/GDC (20 : 80 vol%) 이중상 분리막 표면에 LSC/GDC (50 : 50 vol%) 활성층을 코팅한

후 코팅층의 열처리 온도, 코팅층의 두께, 코팅층의 STF 도입이 LSCF/GDC (20:80 vol%) 분리막의 산소 투과 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. LSC/GDC (50:50 vol%) 활성층이 도입된 경우 산소 투과 유속은 급격히 증가하였으며 이는 LSC 도입에 따른 표면 전자 전도도 및 표면 산소 분해 반응 증진에 기인한 것이었다. 활성층의 열처리 온도가 900°C에서 1000°C로 증가한 경우, 산소 투과도는 증가하였으며 이는 분리막과 활성층, 활성층 내의 결정입간 물리적 연결 상태가 증가하여 산소이온과 전자 흐름을 증진시켰기 때문으로 설명되었다. 코팅층의 두께가 약 10  $\mu\text{m}$ 에서 약 20  $\mu\text{m}$ 로 증가한 경우, 산소 투과도는 오히려 감소하였는데 이는 코팅층의 두께가 증가할수록 기공을 통한 공기 중의 산소 유입이 어려워지기 때문으로 설명되었다. 또한 코팅층에 STF를 도입한 경우가 STF를 도입하지 않은 경우 보다 높은 산소 투과도를 보였는데 이는 도입된 STF가 산소분자를 분해하는 촉매 역할을 하였기 때문으로 설명되었다. 본 연구로부터 LSC/GDC (50:50 vol%) 활성층 코팅 및 특성 제어가 LSCF/GDC (20:80 vol%) 복합 분리막의 산소 투과 유속 증진에 매우 중요함을 확인하였다.

## 감 사

이 연구는 2014년도 한국에너지기술연구원의(KIER) 주요사업의 일환으로 수행한 결과입니다(B3-2437).

## Reference

1. J. P. Kim, D. W. Pyo, J. H. Park, and Y. Lee, "Preparation and Oxygen permeability of Tubular  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Membranes with  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  Porous Coating Layer", *Membrane Journal*, **22**, 8 (2012).
2. 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).
3. K. H. Lee, "Membrane separation of carbon dioxide", *Membrane Journal*, **4**, 78 (1994).
4. S. K. Kim, M. J. Shin, J. Rufner, K. Benthem, J. H. Yu, and S. Kim, " $\text{Sr}_{0.95}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  dual-phase membrane: Oxygen permeability, phase stability, and chemical compatibility", *J. Membr. Sci.*, **462**, 153 (2014).
5. J. H. Joo, G. S. Park, C. Y. Yoo, and J. H. Yu, "Contribution of the surface exchange kinetics to the oxygen transport properties in  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  dual-phase membrane", *Solid State Ion.*, **253**, 64 (2013).
6. M. J. Shin and J. H. Yu, "Oxygen transport of A-site deficient  $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ) membranes", *J. Membr. Sci.*, **401-402**, 40 (2012).
7. J. H. Joo, J. Jeong, S. Y. Kim, C. Y. Yoo, D. W. Jung, H. J. Park, C. Kwak, and J. H. Yu, "Mosaic-shaped cathode for highly durable solid oxide fuel cell under thermal stress", *J. Power Sour.*, **247**, 534 (2014).
8. F. S. Küppers, S. Baumann, W. A. Meulenberg, D. Stöver, and H. Buchkremer, "Manufacturing and performance of advanced supported  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) oxygen transport membranes", *J. Membr. Sci.*, **433**, 121 (2013).
9. B. C. Steele, "Ceramic ion conducting membranes", *Solid State Mater. Sci.*, **1**, 864 (1996).
10. M. Arnold, H. Wang, and A. Feldhoff, "Influence of  $\text{CO}_2$  on the oxygen permeation performance and the microstructure 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.*, **293**, 44 (2007).
11. S. McIntosh, J. F. Vente, W. G. Haije, D. H. A. Blank, and H. J. M. Bouwmeester, "Phase stability and oxygen non-stoichiometry of  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  measured by in situ neutron diffraction", *Solid State Ion.*, **177**, 833 (2006).
12. S. Švarcivam, K. Wiik, J. Tolchard, H. J. M. Bouwmeester, and T. Grande, "Structural instability of cubic perovskite  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ", *Solid State Ion.*, **178**, 1787 (2008).
13. M. Arnold, T. M. Gesing, J. Martynczuk, and A. Feldhoff, "Correlation of the Formation and the Decomposition Process of the BSCF Perovskite at Intermediate Temperatures", *Chem. Mater.*, **20**, 5851 (2008).

14. S. McIntosh, J. F. V. Vente, W. G. Haije, D. H. A. Blank, and H. J. M. Bouwmeester, "Oxygen Stoichiometry and Chemical Expansion of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Measured by in Situ Neutron Diffraction", *Chem. Mater.*, **18**, 2187 (2006).
15. J. H. Joo, K. S. Yun, Y. Lee, J. Joung, C. Y. Yoo, and J. H. Yu, "Dramatically Enhanced Oxygen Fluxes in Fluorite-Rich Dual-phase Membrane by Surface Modification", *Chem. Mater.*, **264**, 387 (2014).
16. H. Kruidhof, H. J. M. Bouwmeester, R. H. E. Doorn, and A. J. Burggraaf, "Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides", *Solid State Ion.*, **63-65**, 816 (1993).
17. F. Prado, N. Grunbaum, A. Caneir, and A. Manthim, "Effect of  $\text{La}^{3+}$  doping on the perovskite-to-bronwmillerite transformation in  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ )", *Solid State Ion.*, **167**, 147 (2004).
18. L. M. Liu, T. H. Lee, L. Qui, Y. L. Yang, and A. J. Jacobson, "A Thermogravimetric Study of the Phase Diagram of Strontium Cobalrt Iron Oxide,  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ", *Mater. Res. Bull.*, **31**, 29 (1996).
19. J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenber, S. Lin, Y. S. Lin, and J. C. D. da Costa, "Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen sparation", *J. Membr. Sci.*, **320**, 13 (2008).
20. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, E. V. Tsipis, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, J. R. Jurado, and J. R. Frade, "Mixed conductivity and stability of A-site-deficient  $\text{Sr}(\text{Fe,Ti})\text{O}_{3-\delta}$  perovskites", *J. Solid State Electrochem.*, **7**, 30 (2002).
21. Z. Jiang, C. Xia, and F. Chen, "Nano-structured composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells via an infiltration/impregnation technique", *Electrochimica Acta.*, **55**, 3595 (2010).
22. V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, J. R. Jurado, F. M. Figueredo, E. N. Naumovich, and J. R. Frade, "Transport Properties and Thermal Expansion of  $\text{Sr}_{0.97}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.2-0.8$ )", *J. Solid State Chem.*, **156**, 437 (2001).
23. K. Iwasaki, T. Ito, T. Nagasakim, Y. Arita, M. Yoshino, and T. Matsui, "Thermoelectric properties of polycrystalline  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ", *J. Solid State Chem.*, **181**, 3145 (2008).
24. L. Navarro, F. Marques, and J. Frade, "n-Type Conductivity in Gadolinia-Doped Ceria", *J. Electrochem.*, **144**, 267 (1997).
25. R. A. D. Souza and J. A. Kilner, "Oxygen Transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$  perovskites Part II Oxygen surface exchange", *Solid State Ion.*, **126**, 153 (1999).
26. C. Y. Yoo and H. J. M. Bnouwmeester, "Oxygen surface exchange kinetics of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  mixed conducting oxides", *Chem. Chem. Phys.*, **12**, 11759 (2012).