

산소투과 분리막의 투과특성에 미치는 미세구조의 영향

이 승 영, 원 창 환, 이 시 우*, 이 기 성**, 우 상 국**
충남대학교 금속공학과, *한국과학기술원 재료공학과
**한국에너지기술연구원 에너지재료연구팀

The Effect of Microstructure on the Permeation Properties of Oxygen Permeable Membrane

Seung Young Lee, Chang Whan Won, Shiwoo Lee*, Kee Sung Lee**,
Sang Kuk Woo**

Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University

*Department of Materials Science and Engineering, KAIST

**Energy Material Research Team, Korea Institute of Energy Research

1. 서 론

이온전도성 산소투과 분리막은 치밀한 구조를 갖는 세라믹 소재의 분리막으로서, 산소를 선택적으로 투과시킴으로서 기체 분리, 고체산화물 연료 전지 및 메탄의 부분산화 공정을 위한 반응기 등에 응용될 수 있다[1]. 분리막 양단의 산소분압 차이가 산소 투과의 구동력이 되는데, 투과유속은 분리막 표면에서의 산소분자와 이온간의 교환반응속도 및 분리막 내부에서의 산소이온의 확산속도에 의해 결정된다[2]. 따라서 산소투과 분리막은 산소이온의 전도도가 커야하고 표면교환반응이 원활히 일어나야 할뿐만 아니라, 분리막 내부의 전하중성(charge neutrality)을 외부회로 없이 유지하기 위해 전자전도도 또한 우수해야 한다. 이러한 특성을 만족시키는 재료로써 근래에 페롭스카이트계 산화물이 널리 연구되고 있는데, 다성분계 재료인 만큼 구성원소를 달리하면서 최적의 특성을 갖는 재료를 찾기 위한 연구가 주로 행해지고 있다[3]. 그러나 재료적인 측면에서 투과유속에 미치는 미세구조의 영향에 대해서는 거의 보고가 이루어지고 있지 않은 바, 최적의 특성을 갖는 분리막 미세구조의 설계에 대한 기준이 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 투과특성이 우수한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (이하 LSCF) 및 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (이하 LSGF) 페롭스카이트계 산화물 분리막에 있어서 산소투과유속에 미치는 미세구조의 영향을 고찰하였다.

2. 실험

선정된 조성의 페로프스카이트 분말을 고상반응법을 이용하여 합성하였다. 출발물질로서 La_2O_3 , SrCO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 또는 Ga_2O_3 , 및 Fe_2O_3 을 몰비율에 따라 칭량한 후, 24시간 습식 ball milling하였다. LSCF와 LSGF의 혼합분말을 각각 1000°C 와 1250°C 에서 5시간동안 하소하여 페로프스카이트 단일상을 합성하였으며, 일축가압과 냉간정수압을 통해 디스크 및 평판형태로 성형한 후, LSCF에 대해서는 $1150\sim 1400^\circ\text{C}$ 에서, LSGF에 대해서는 $1350\sim 1550^\circ\text{C}$ 에서 유지시간을 변화시키면서 소결체를 제조하였다.

제조된 시편은 Archimedes법을 이용하여 밀도를 측정하였으며, 표준시료와 함께 XRD를 이용하여 정성 및 정량 분석을 행하였다. 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였으며, 4점 굽힘법을 이용하여 파괴강도를, Vickers indentation을 이용하여 경도 및 파괴인성을 측정하였다. Fig.1에 나타낸 측정장치에서 산소분압 및 반응온도를 조절하면서 기체 크로마토그래피를 이용하여 투과된 산소의 양을 측정하였다.

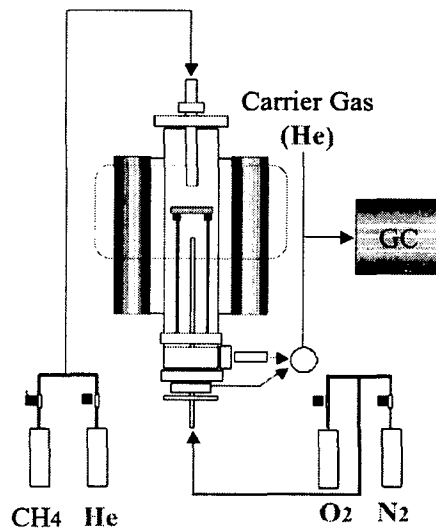


Fig. 1 Schematic diagram of oxygen permeability measuring system

3. 결과 및 고찰

제조된 분리막의 XRD 분석을 통해 측정된 격자상수로부터 이론밀도를 계산하였다(LSCF : 6.309 g/cm^3 , LSGF : 6.567 g/cm^3). LSCF의 경우에는 $1250\sim 1300^\circ\text{C}$, LSGF의 경우에는 $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ 의 소결온도범위에서 98% 정도의 상대밀도를 나타내었으며, 그 이상의 온도에서는 입자 성장에 따라 밀도가 감소하는 경향을 나타내었다. Fig.2는 소결온도를 달리한 LSCF 분리막의 미세구조로서, 온도의 증가에 따라 결정립의 크기가 증가함을 알 수 있다. 한편, 1300°C 의 소결온도에서 유지시간을 달리하여 제조한 LSCF 시편의 경우에도 유지시간에 따라 입경이 증가하는 경향을 나타내었으나, 모든 시편에서 98% 이상의 상대밀도를 나타내어, 큰 차이가 나타나지 않았다. Fig.3은 유지시간에 따른 파괴강도의 변화로서, 시간을 증가시킴에 따라 파괴강도는 저하되며, 경도도 동일한 경향을 나타내었다. 반면에 파괴

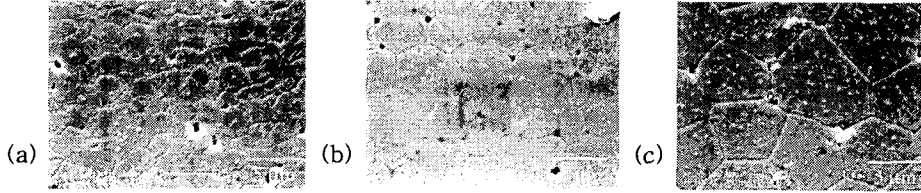


Fig. 2 Microstructure of LSCF sintered at (a) 1250, (b) 1300, and (c) 1350 °C

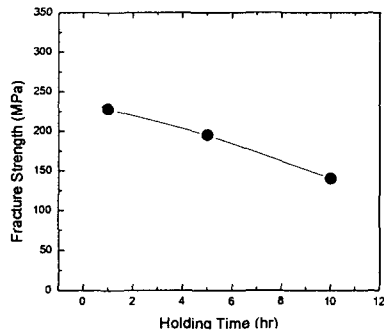


Fig. 3 Fracture strength of LSCF with different holding time at 1300 °C

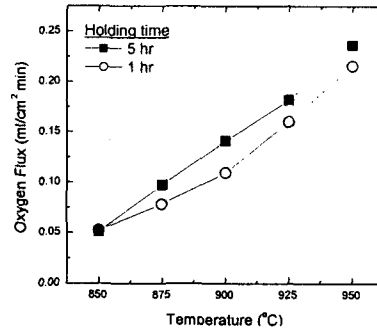


Fig. 4 Oxygen permeability of LSCF with different holding time at 1300 °C

인성은 증가하는데, 이는 입경의 증가에 기인한 것으로 생각된다. 유지시간을 달리한 분리막에 대한 산소투과유속의 변화를 Fig.4에 나타내었는데, 5시간을 유지한 시편이 1시간을 유지한 시편에 비해 높은 산소투과유속을 갖는 것으로 측정되었다. 따라서 이상의 결과로부터 산소이온 전도에 의한 산소투과 분리막에서의 투과유속은, 유사한 상대밀도를 갖는 시편에 있어서는 분리막 소재의 입경 및 입계의 분율에 의존적인 것으로 생각된다.

Fig.5는 소결온도에 따른 LSGF의 미세구조로서, 1400, 1450 및 1500 °C에서 소결한 시편 모두 97.5% 이상의 상대밀도를 나타내나, 입경의 크기는 크게 차이가 있음을 알 수 있다. Fig.6은 소결온도를 달리한 LSGF 시편의 산소투과유속으로서, 입경이 크고 상대적으로 입계의 분율이 적은 1500 °C 소결시편이 1400 °C 소결시편에 비해 전 온도범위에서 높은 산소투과유속을 나타내고 있다. 이온전도성 산화물 분리막의 경우에, 분리막 내부에서의 산소는 이온의 형태로 전도되는데, 그 경로는 주로 결정립 내부가 되므로 산소이온전도의 장애물이 될 수 있는 입계의 분율이 상대적으로 적은 경우에 투과유속이 높게 측정되는 것으로 생각된다[4].

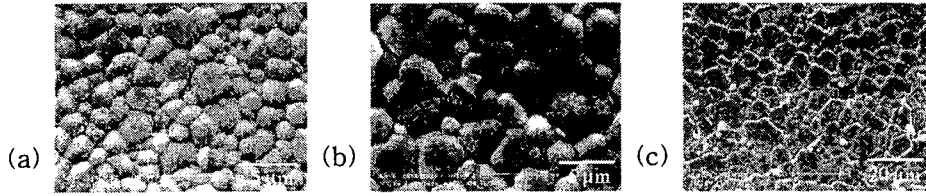


Fig. 5 Microstructure of LSGF sintered at (a) 1400, (b) 1450, and (c) 1500°C

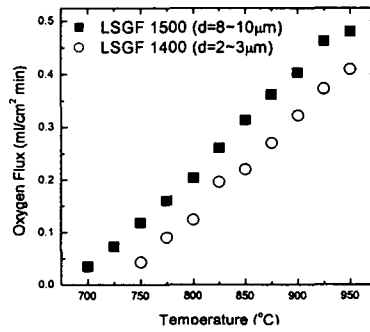


Fig. 6 Oxygen permeability of LSGF sintered at different temperature

4. 결 론

고상반응법을 통해 LSCF 및 LSGF 페로프스카이트 분말을 제조하였으며, 소결온도 및 유지시간을 달리하면서 분리막 시편을 제조하였다. 소결온도 및 소결유지시간에 따라 결정립의 크기는 증가하는 경향을 나타내었으며, 최대의 상대밀도를 갖는 온도범위를 결정할 수 있었다. 결정립의 크기 및 입계의 분율은 분리막 소재의 기계적 특성에 영향을 미치는 한편, 산소투과유속에도 영향을 미치게 되는데, 높은 상대밀도를 갖는 조건에서는 결정립이 크고 입계의 분율이 적은 경우에 높은 투과유속을 나타냄을 알 수 있었다.

5. 참고 문헌

- [1] B. Steele, Mater. Sci. and Eng., B13 (1992) 79
- [2] "The CRC handbook of solid state electrochemistry", edited by P.J.Gellings, CRC press Inc. Ch. 7
- [3] Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto, N. Miura, N. Yamazoe, Solid State Ionics, 48 (1991) 207
- [4] A. Tschöpe, E. Sommer, R. Birringer, Solid State Ionics, 139 (2001) 255