

La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} 산소 투과 분리막의 제조 및 특성

임경태* · 이기성 · 한인섭 · 서두원 · 홍기석 · 배 강 · 우상국[†] · 조통래*

한국에너지기술연구원 에너지재료연구팀

*충남대학교 금속공학과

(2001년 1월 22일 접수; 2001년 10월 4일 승인)

Fabrication and Characterization of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Oxygen Permeation Membranes Prepared with Different Powders

Kyoung Tae Lim*, Kee Sung Lee, Doo Won Seo, In Sub Han, Kee Seog Hong,
Kang Bai, Sang Kuk Woo[†] and Tong Lae Cho*

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

*Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Chungnam 305-764, Korea

(Received January 22, 2001; Accepted October 4, 2001)

초 록

공침법, 구연산법 그리고 고상 반응법을 이용하여 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} 분말을 합성하고 정수압 성형 후 대기 중에서 소결하여 산소 투과 분리막을 제조하였다. 모든 분말 및 소결체는 페로브스카이트 결정구조를 보였다. 분말의 비표면적은 공침 분말이 가장 높은 값(7.5 m²/g)을 보였지만 Sr원소의 유실이 일어났고 구연산법은 상대적으로 낮은 밀도를 나타내었다. 고상 반응법은 가장 작은 비표면적을 갖는 분말이 제조되었으나 상대밀도 95%이상의 치밀한 분리막을 제조할 수 있었고 기계적 특성에 서도 상대적으로 우수한 성질을 보였다. 특히 6:4:2:8의 몰비의 조성제어가 상대적으로 용이하였다.

ABSTRACT

We synthesized La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} powders by coprecipitation, citration and solid-state reactions. The oxygen permeation membranes were fabricated by cold isostatic pressing of the synthesized powders, followed by sintering in air. All powders and membranes consist of perovskite phases. The coprecipitated powders showed the highest surface area (7.5 m²/g) but strontium deficiency was found during washing and filtering in the process. The membrane with lower relative density was fabricated by citration method. On the other hand, solid state reacted powders had high relative density (95%), and mechanical properties showed superior properties. Especially, the composition of the solid-state reacted powders was relatively well-controlled.

Key words : Oxygen permeation membrane, Perovskite-type ceramic, Mixed conductor

1. 서 론

대부분 메탄가스로 구성된 풍부한 천연가스를 합성가스, 즉 메탄올, 에탄올 또는 에틸렌 등의 부가가치가 높은 물질로 전환하고자 하는 공정 개발에 많은 연구들이 활발히 이루어져 왔다. 메탄 전환공정은 천연가스의 steam reforming 또는 직접적인 oxidative coupling 반응에 의해 이루어지거나 두 방법의 적절한 조합에 의해 이루어지며, 첫 단계로 합성가스(CO+H₂)를 얻는데 목적이 있으며, 합성가스 중의 수소 분리에도 관심이 높아지고 있다.^{1,2)} 합성가스는 Fisher-Tropsch 방법 또는 메탄올 합성 방법²⁾에 의해 두 번째 단계에서 고 부가가치의 생산물로 전환된다. 합성가스 생산비

용은 전체 메탄 전환공정의 약 60% 정도를 차지하고 있으며, 그 중에서도 부분 산화 반응에 필요한 고순도 산소 제조비용이 중요한 비용절감 요인으로 꼽히고 있다.

세라믹스의 우수한 고온특성, 화학적 저항성에 기인해 무기분리막을 이용한 연구는 활발히 이루어져 왔으나,³⁻⁵⁾ 최근 들어 혼합이온전도성(mixed ionic conductivity)을 갖는 산소 투과 분리막(oxygen permeating membrane)에 대한 관심이 높아지고 있다.⁶⁾ 이는 산소 투과 분리막이 상승된 온도에서 상당한 양의 산소이온의 전도에 의해 외부전극이 없어도 산소만을 투과시킬 수 있기 때문에 고온에서 산소(oxygen)를 자발적으로 분리해낼 수 있는 특징이 있기 때문으로, 메탄 전환 공정을 위한 막반응기 뿐만 아니라 고체 산화물 연료전지, 수소 분리, 산소 센서 등으로 적용이 가능한 잠재력이 있기 때문이다. 특히, 최초 Teraoka⁷⁻⁹⁾에 의해

[†]Corresponding author : skwoo@kier.re.kr

LaCoO₃에 기초한 페롭스카이트계(perovskite-type) 혼합 전도체 세라믹이 같은 온도에서 안정화 지르코니아(8 mol% Y₂O₃-ZrO₂) 보다 약 2 orders 정도 높은 산소 투과 유속을 보인다고 보고한 이래로 산소 투과 분리막을 메탄 산화 반응 공정에 이용하려는 연구가 활발히 진행되어져 왔다.⁷⁻¹²⁾ 즉 지금까지 알려진 천연가스로부터 합성가스를 생성하기 위해 사용되는 분리막의 재료로는 페롭스카이트계(ABO₃) 산화물이 가장 높은 이온전도도를 갖는다고 알려져 있다. 그 중에서도 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3.8}의 산화물은 그 이온전도도는 전기전도도에 비해 1% 이하로 적지만 지르코니아 보다도 상대적으로 높은 이온전도도에 의해 관심이 주목되어 왔다.¹²⁾ 그러나 이러한 분리막의 경우, 그 제조방법과 공정에 따라 산소투과도가 서로 다른 값을 보이고 있고, 동일한 공정이라고 하더라도 제조자에 따라 서로 다른 값을 보고하는 등 아직도 해결해야할 문제점이 많은 것으로 받아들여지고 있다.^{13,14)}

따라서, 본 연구에서는 산소 투과 분리막 제조를 위해 공침법, 구연산법 그리고 고상 반응법등 서로 다른 방법에 의해 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3.8} 분말을 합성하고 합성된 각 분말을 이용하여 분리막 소결체를 제조한 후 그 특성을 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 공침법에 의한 분말의 합성 및 분리막의 제조

최종 조성비가 La : Sr : Co : Fe의 비율이 화학 양론적으로 몰비가 6 : 4 : 2 : 8이 되도록 질량을 측정된 La(NO₃)₃ · 6H₂O(순도 99.99%, Aldrich, U.S.A), Sr(NO₃)₂(순도 99%, Aldrich, U.S.A), Co(NO₃)₂ · 6H₂O(순도 98%, Aldrich, U.S.A) 및 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O(순도 99%, Aldrich, U.S.A)의 각 질산염들을 증류수에 녹여 총 1 M의 혼합 용액을 제조하고 침전 용액으로서 KOH(순도 99.9%, Junsei, JAPAN)를 증류수에 녹여 1 M 용액을 제조하였다. 공침 분말 형성동안 용액의 온도와 pH는 각각 70°C와 8-9로 유지하면서 공침시켰으며 자력 교반기를 이용하여 균일 혼합이 이루어지도록 하였다. 공침 용액을 상온에서 12시간 동안 침전시켜 침전물을 얻은 후 여과시켰고 수 차례 증류수를 이용하여 K⁺이온이 불순물로서 존재하지 않도록 수세하였다. 침전 분말은 약 80°C의 온도로 24시간 동안 건조시킨 후, 800°C, 대기 중에서 5시간 동안 하소하여 최종 하소 분말을 합성하였다. 직경 1인치의 성형몰드에 제조된 분말을 넣고 300 kg/cm²의 성형압으로 일축 가압성형하여 성형체 두께가 약 2 mm가 되도록 하였고, 이 후 25000 psi의 압력으로 정수압 성형(cold isostatic pressing)하여 성형체를 제조하였다. 제조된 disk 형태의 성형체를 1300°C에서 3시간 동안 대기 분위기에서 소결하여 분리막을 제조하였다. 공침법에 의해 제조된 분말 및 소결체는 이후 CO-6428로 표기하였다.

2.2. 구연산법에 의한 분말의 합성 및 분리막의 제조

공침법에 사용된 동일한 질산염들을 화학양론에 맞도록 질량을 측정된 후 증류수에 녹여 총 0.5 M의 혼합 용액을 제조하였다. 이 혼합 질산염 용액을 질산염 용액의 1.4배의 양¹³⁾으로 제조한 0.5 M 구연산 용액에 혼합하고 자력 교반기 위에서 교반시키며 약 90~95°C의 온도로 가열하였다. 총 용액 부피의 약 2/3 정도를 천천히 증발시킨 후, 온도를 100°C 이상으로 올려 거품을 발생시키면서 증발 및 연소시켰다. 유기물이 연소된 분말을 유발에서 분쇄하고 전기로에서 500°C, 5시간 동안 대기 중에서 열처리하여 잔존 유기물질을 제거한 후 850°C의 온도에서 10시간 동안 하소하여 분말을 합성하였다. 제조된 분말은 직경 1 인치의 성형몰드에서 일축 가압성형한 후, 25000 psi의 압력으로 정수압 성형하였다. 제조된 disk 성형체를 1300°C에서 10시간 동안 소결하여 세라믹 분리막을 제조하였다. 구연산법에 의해 제조된 분말 및 소결체는 이후 CT-6428로 표기하였다.

2.3. 고상 반응법에 의한 분말의 합성 및 분리막의 제조

La₂O₃(YAKURI, JAPAN), SrCO₃(Junsei, JAPAN), Co(NO₃)₃ · 6H₂O(순도 98%, Aldrich, U.S.A) 및 Fe₂O₃(Junsei, JAPAN)의 각 분말들을 몰비로 6 : 4 : 2 : 8의 화학 조성비에 맞게 칭량하고 이소프로필 알콜에 분산시킨 후 고순도 지르코니아 불을 이용하여 24시간 동안 습식 ball-milling하였다. 혼합된 분말을 약 80°C에서 24시간 동안 건조한 후, 1000°C에서 5시간 동안의 하소 공정을 세 차례 반복 열처리하여 분말을 하소하였으며 하소 도중 유발을 이용하여 분쇄를 계속하였다. 하소된 분말을 에탄올에 분산시킨 후, 추가로 48시간 동안 습식 ball-milling하였다. 미분화된 하소 분말을 80°C에서 건조하여 분말을 얻었다. 제조된 혼합분말을 역시 직경 1인치의 성형몰드에서 일축 가압성형하였고, 25000 psi의 압력으로 정수압 성형하였으며, 1300°C에서 3시간 동안 소결하여 disk 형태의 세라믹 분리막 소결체를 제조하였다. 고상 반응법에 의해 제조된 분말 및 소결체는 이후 SS-6428로 표기하였다.

2.4. 분말 및 분리막의 특성 분석

합성된 분말 및 분리막 소결체의 결정구조는 XRD 분석장치(Rigaku D/Max-III Model, Japan)를 이용하여 결정상을 분석하였다. 분말의 비표면적은 BET 측정기(Quantachrom, Model: Quantasorb, U.S.A)를 이용하여 분석하였으며, 단일 분말의 형상 및 소결체의 미세구조는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope(SEM), Philips, XL-30, Netherlands)을 이용하여 분석하였다. 또한 ICP 분석기(ICPS-1000III, Simatz, Japan)를 이용하여 각 분말들의 조성비를 정량/정성 분석하였다. 소결체의 소결밀도는 archimedes의 원리를 이용한 비중 측정법으로 조사하였고 기계적 특성 평가를 위해 4점 곡강도 및 Vickers indentation에

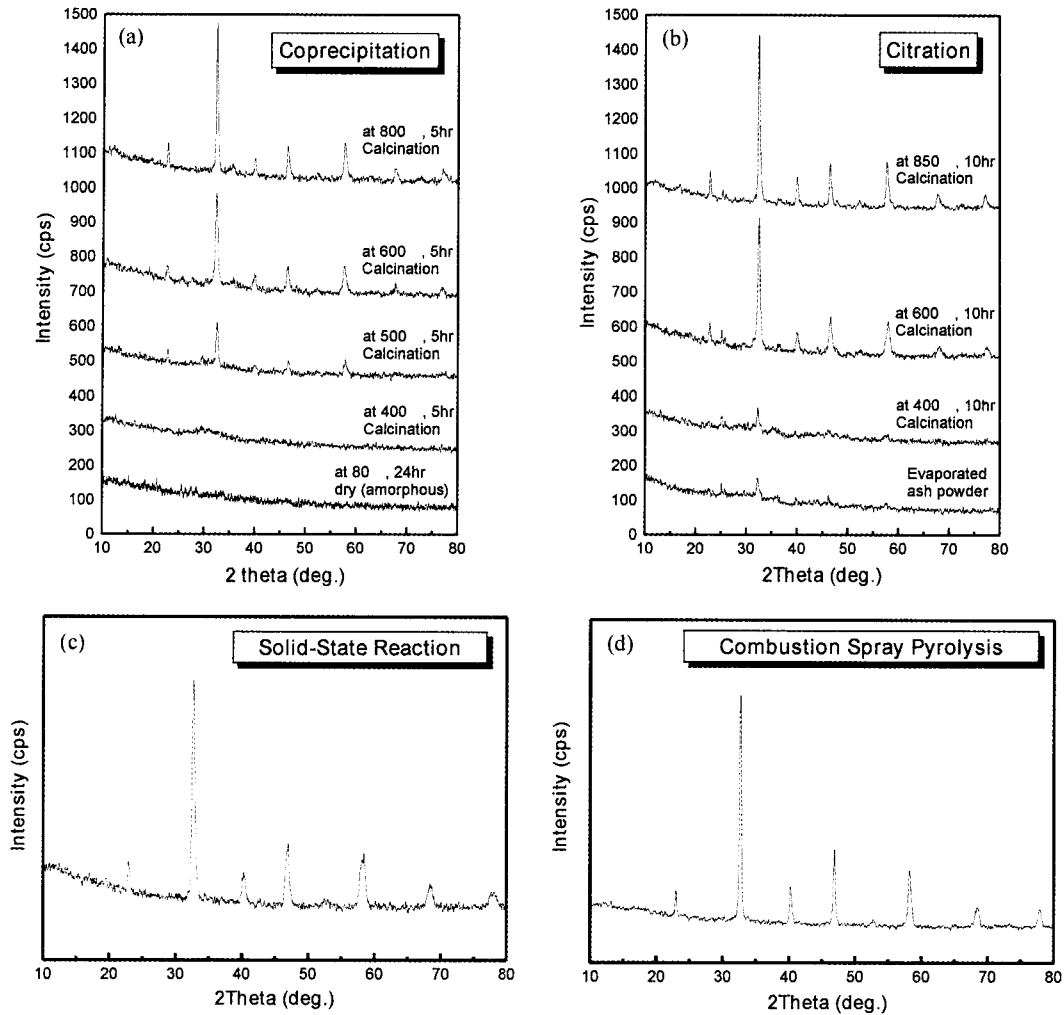


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ powders; (a) CO-6428, (b) CT-6428, (c) SS-6428 and (d) SP-6428.

의한 경도 및 파괴인성값을 측정하였다.

본 연구에서 제조한 분리막의 특성비교를 위해 분무 열분해(spray pyrolysis)법으로 동일한 조성비($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ oxide)로 제조된 미국 P사(Praxair Specialty Ceramics, 순도 99.9% U.S.A)의 분말을 입수하여 동일한 성형과 소결공정을 거쳐 분리막을 제조한 후 그 특성을 평가하였다. 분무 열분해법으로 제조된 분말 및 소결체는 이후 SP-6428로 표기하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 분말의 특성

공침법, 구연산법, 고상 반응법 그리고 해외에서 비교 평가용으로 수입한 열분해 분무법으로 제조된 분말들의 XRD 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. CO-6428 분말은 Fig. 1(a)와 같이 낮은 온도에서는 비정질을 나타내다가 400°C와 500°C 사이에서 결정화가 시작되는 것을 확인할 수 있었다.

500°C에서부터 단상 페롭스카이트 구조를 나타내는 peak 강도가 증가하여 800°C 정도에서 하소 이후 소결에 필요한 최종 공침 분말을 얻을 수 있음을 확인하였다. CT-6428의 경우, Fig. 1(b)와 같이 증발되고 연소된 분말과 400°C에서 하소된 분말은 초기 결정화를 포함한 비정질 구조에 가까운 결정구조를 나타내었다. 반면에 약 600°C의 하소온도에서 CO-6428에 비해 더 뚜렷한 peak 증가를 확인할 수 있었으며 최종 850°C에서 하소된 분말은 뚜렷한 단상 페롭스카이트 결정구조를 보임으로써 공침법과 더불어 비교적 낮은 온도에서도 원하는 결정구조를 갖는 분말을 제조할 수 있었다. 또한 1000°C, 15시간의 하소를 거쳐 고상반응법으로 제

Table 1. Specific Surface Areas and Average Particle Sizes of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Calcined Powders

Sample	CO-6428	CT-6428	SS-6428	SP-6428
Specific surface area(m^2/g)	7.50	6.615	2.245	5.888

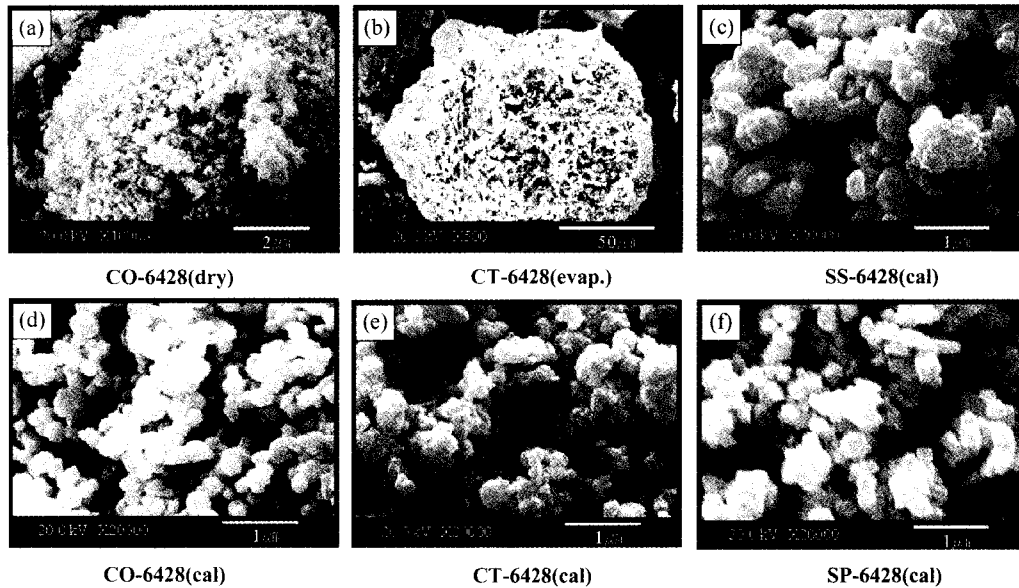


Fig. 2. SEM micrographs of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3.8} powders; (a) CO-6428 in dry state, (b) CT-6428 after evaporation, (c) SS-6428 after calcination, (d) CO-6428 after calcination, (e) CT-6428 after calcination and (f) SP-6428 after calcination.

조된 분말 및 분무열분해법으로 제조된 최종 분말들의 결정상을 각각 Fig. 1(c, d)에 나타내었다. 두 방법 역시 모두 최종적으로 단상의 결정구조를 형성함을 알 수 있었다.

서로 다른 방법으로 합성된 하소분말들의 비표면적을 Table 1에 나타내었다. CO-6428 분말의 비표면적은 건조상태에서는 약 95 m²/g의 크기를 보이다가 하소온도가 증가함에 따라 감소를 일으키고 최종 800°C에서 하소된 분말은 7.50 m²/g의 크기를 보임으로서 열에너지의 증가에 따라 입경이 성장함을 알 수 있었다. CT-6428 분말의 비표면적은 연소분말에서 19.27 m²/g의 크기를 보이고 최종 하소 분말은 6.615 m²/g로 역시 감소함을 알 수 있었다. 최종 합성된 분말들의 비표면적은 CO>CT>SP>SS 순으로 나타났다.

Fig. 2는 서로 다른 방법으로 합성된 분말들을 관찰한 주사전자현미경(SEM)사진을 나타낸 것이다. 비표면적이 크게 측정된 공침 및 구연산 분말의 경우 단일 분말 입자의 입도들이 상대적으로 미세한 것을 관찰할 수 있다. 그러나 Fig. 2(a, b)에서와 같이 공침 및 구연산 분말의 경우 미세분말에 기인한 응집체가 발견되었다. Fig. 2(a)에서와 같이 공침 분말은 약 직경 5~7 μm 크기의 응집체를 기준으로 미세한 분말들이 모여 크고 작은 응집체를 형성하고 있음을 알 수 있었고 증발 및 연소된 구연산 분말 또한 거품을 일으키며 순간적으로 연소되는데 기인하여, Fig. 2(b)에서와 같이 약 100 μm 크기에 이르는 매우 큰 다공성 응집체도 관찰되었다. 또한 구연산 분말의 경우 증발 시에 형성된 거품으로 인하여 응집체 내부에 큰 기공들이 분포하고 응집체의 단면에도 작고 미세한 기공들이 많이 분포함을 알 수 있었다. 반면 하소 이후, 유발에서 충분히 분쇄된 구연산 분말에서는 Fig. 2(e)에서와 같이 거대한 응집체는 관찰되지 않았으나 작은

Table 2. ICP Analysis Results of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3.8} Powders

LSCF-6428 (wt%)	La(47.68)	Sr(20.05)	Co(6.74)	Fe(25.55)
CO-6428	46.51	1.49	9.66	42.35
CT-6428	49.1	19.29	6.02	25.58
SS-6428	48.77	20.13	6.064	25.03
SP-6428	47.54	20.46	6.088	25.91

응집체들이 균집되어 남아있는 것을 알 수 있었다. 미국 P사에서 합성된 SP-6428 분말은 Fig. 2(f)의 전자 현미경 사진에서 보여지듯이 submicron의 입자 크기를 갖고 있고 큰 응집체는 발견되지 않았다. 고상 반응법으로 제조한 분말의 경우, 낮은 비표면적에 기인해 상대적으로 큰 입도를 나타내었지만 48시간의 최종 ball-milling을 통해 큰 응집체 없이 균일한 크기의 분말들을 얻을 수 있었다.

제조된 각 분말을 ICP로 정량 및 정성 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 표의 상단의 괄호 안에 화학 양론적으로 La : Sr : Co : Fe의 비가 6 : 4 : 2 : 8의 몰비를 만족하는 각 원소의 이상적인 질량 조성비, 47.68 : 20.05 : 6.74 : 25.55를 나타내었다. 고상 반응법으로 합성된 SS-6428 분말과 열분해 분무법으로 합성된 SP-6428 분말이 가장 이상적인 질량 조성비와 유사하여 조성 제어가 용이함을 확인할 수 있었다. 반면에 공침법으로 제조된 CO-6428 분말에서는 Sr의 양이 1.49 wt%로 20.05 wt%의 이론량비에 훨씬 못미치는 현상을 보였으며, 공침법을 이용해 La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3.8} 분말을 합성한 Xiwang의 실험 결과¹⁴⁾와 비슷한 양상을 보였다. 이는 공침 분말의 제조 중 filtering 및 washing 과정

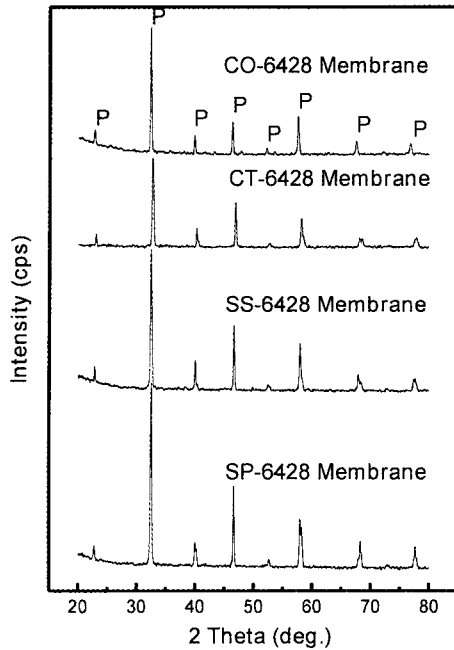


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membranes.

중에서 다량의 Sr이 증류수에 용해되어 유실된 것으로 보고 되었으며,¹⁴⁾ 본 연구에서도 역시 washing 과정 도중 Sr이 물에 용해되어 유실되어졌기 때문으로 생각된다. 따라서 공

침법은 비표면적이 매우 높은 분말을 제조할 수 있는 장점이 있지만 Sr 원소의 유실에 의해 산소 투과 분리막을 위한 분말 제조법으로는 적당치 않은 방법으로 판단되며, 차후 공침 분말 제조 공정에 대한 더 많은 연구가 필요하다고 사료된다. 한편 구연산 법에 의해 제조된 CT-6428 분말은 공침법과 같은 원소의 유실은 일어나지 않았으나, 많은 응집체와 기공에 기인해 역시 산소 투과 분리막을 위한 분말 제조법으로 적당치 않은 것으로 생각된다.

3.2. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Membrane의 특성

공침법, 구연산법, 고상 반응법에 의해 제조된 분말들과 외국에서 수입한 분말로 소결된 각 분리막들의 XRD patterns을 Fig. 3에 나타내었다. 제조방법에 관계없이 모두 동일한 cubic 단상 페롭스카이트 결정구조를 나타내었다. Fig. 3에서 분리막의 종류에 관계없이 각 peak는 2θ 값이 약 0.1° 이하의 근소한 차이만을 나타내었고 거의 같은 면간거리를 보였다. 고상 반응 분말로 소결된 분리막의 회절 pattern을 이용하여 계산된 격자상수, a 는 3.872 \AA 이었으며, 이론 밀도는 6.38 g/cm^3 로 계산되었다.

각각의 네 가지 분말을 이용하여 소결한 분리막의 미세구조를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4는 분리막 소결체의 중앙부위를 파쇄한 후 파단면을, 그리고 Fig. 5는 소결체의 표면을 경면 연마(polishing)한 후 1150°C 에서 30분간 열 부식시켜 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 우선 기

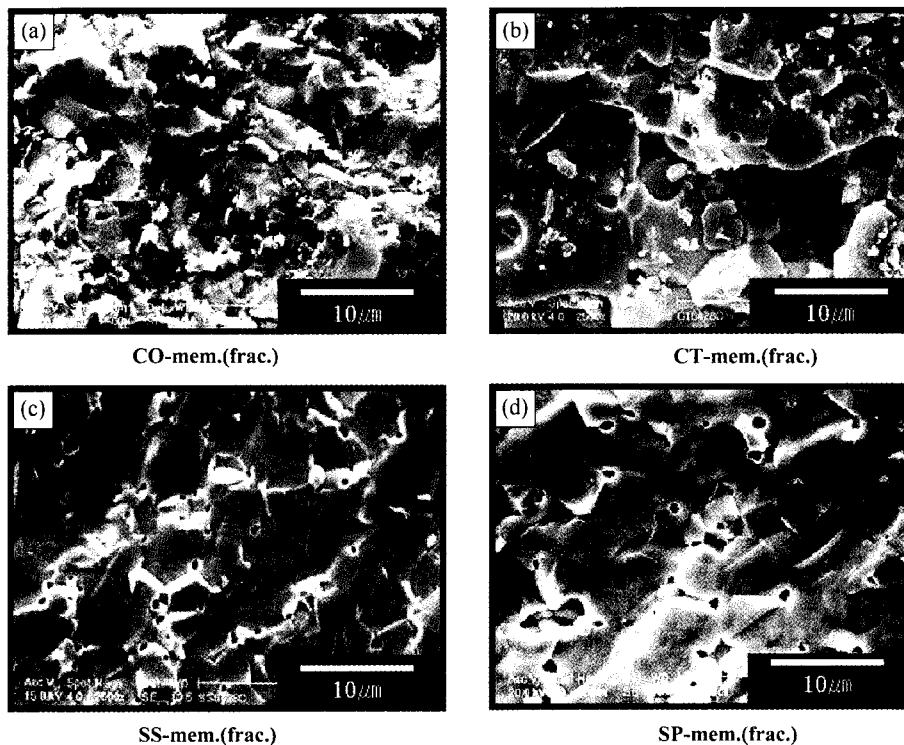


Fig. 4. SEM micrographs of fracture surfaces of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membranes; (a) CO-6428, (b) CT-6428, (c) SS-6428 and (d) SP-6428.

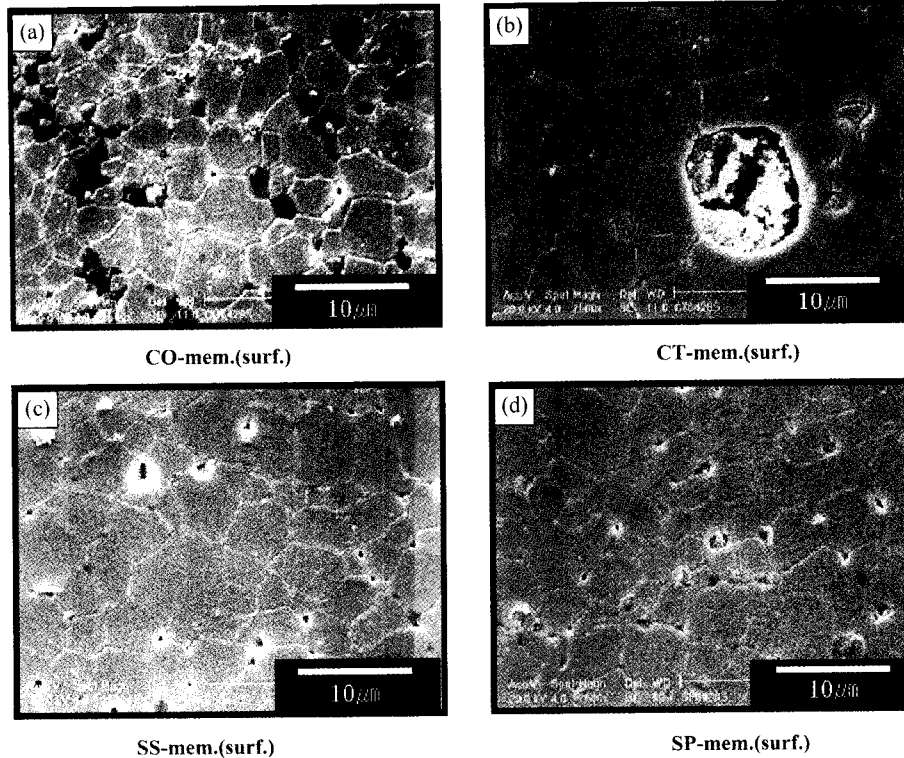


Fig. 5. SEM micrographs of polished surfaces of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} membranes: (a) CO-6428, (b) CT-6428, (c) SS-6428 and (d) SP-6428.

공의 크기 및 분포는 파단면의 사진들로부터 쉽게 관찰할 수 있다. CT-6428 분리막은 Fig. 4(b) 및 Fig. 5(b)에서와 같이 직경 8~10 μm의 큰 기공들이 많이 분포함을 관찰할 수 있었다. 결정립 크기와 비슷한 크기를 갖는 기공이 소결체 내부에 존재함으로 보아 초기 분말 응집체 내부에 형성된 크고 작은 기공들이 소결도중 합체가 일어나 더욱 큰 폐 기공이 형성된 것으로 추정된다. 반면 Fig. 4(a) 및 Fig. 5(a)와 같이 CO-6428 분리막 소결체는 거의 기공이 없는 치밀한 조직을 보이고 있고, SP-6428이나 SS-6428 분리막 소결체도 비교적 작은 크기의 기공들이 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다(Fig. 4 및 Fig. 5(c, d)). 또한 Fig. 4(c)에서와 같이 SS-6428 분리막의 기공이 SP-6428 분리막에 비해 기공의 분포는 비교적 일치하나 기공의 크기 면에서는 다소 작은 크기의 기공을 보였다. 고온에서 Sr²⁺ 이온과 Co³⁺ 이온이 각각 La³⁺과 Fe³⁺의 격자 자리에 치환되면서 형성되는 산소공공(vacancy)을 통해 산소이온이 전도하여 일어나는⁷⁻¹²⁾ 산소 투과 분리막에 있어서 큰 기공은 산소이온의 전도를 방해할 것으로 생각되며, 따라서 고상 반응법에 의해 제조된 분리막이 산소투과에 상대적으로 유리할 것으로 판단된다.

한편 Fig. 5에서와 같이 표면의 결정립 크기(grain size)는 CT-6428 분리막이 상대적으로 긴 소결시간에 기인해 평균 7~9 μm 정도로 입성장 되었음을 알 수 있고, 나머지 세 분

리막은 비교적 비슷한 크기로서 평균 4~6 μm 정도의 크기를 보이고 있다.

서로 다른 분말로 소결한 분리막의 소결밀도, 곡강도, 경도 및 파괴인성 값을 Table 3에 나타내었다. Fig. 6에는 Vickers indentation 시험을 행한 후 시편들의 표면에 형성된 압흔들을 광학 현미경을 이용하여 관찰한 그림을 나타내었다. CT-6428은 크고 작은 기공의 분포로 인해 상대적으로 큰 압흔을 나타내어 낮은 경도 값을 나타내었고 불명확한 크랙을 보여 파괴 인성값을 계산할 수 없었다. 하지만 그 밖의 분리막들은 뚜렷한 압흔과 크랙을 나타내었으며 2a와 2c의 길이 측정으로부터 경도와 인성 값을 계산하여 Table 3에 그 결과를 나타내었다. 소결밀도는 CT-6428 분

Table 3. Mechanical Properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Membranes

Mechanical properties	CO-6428	CT-6428	SS-6428	SP-6428
Sintered density (g/cm ³)	6.267	5.548	6.2	6.147
Relative density (%)	98.3	87.0	97.2	96.4
4-point flexure strength (MPa)	95.2	51.5	143.2	88.3
Hardness (GPa)	8.56	3.50	7.04	6.08
Fracture toughness (MPam ^{1/2})	1.91	-	1.84	1.77

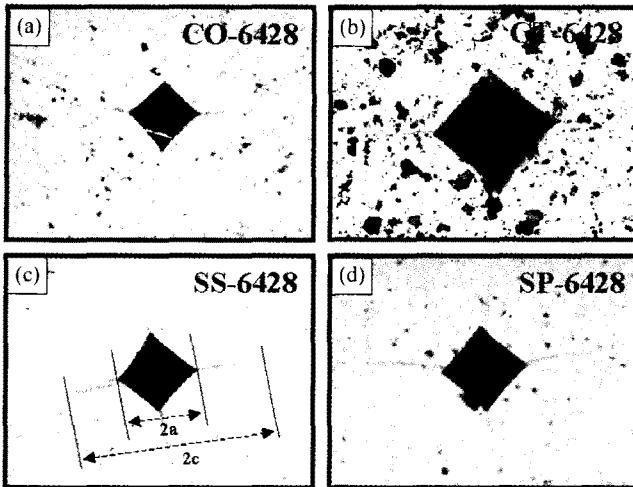


Fig. 6. Optical micrographs on Vickers indentations of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ membranes; (a) CO-6428, (b) CT-6428, (c) SS-6428 and (d) SP-6428.

리막을 제외하고 근소한 차이를 보였으며 모두 상대 밀도 95% 이상의 높은 소결밀도를 나타내었다. 참고로 Stevenson¹²⁾ 등은 glycine-nitrate combustion synthesis 법으로 합성한 분말을 이용하여 소결한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ membrane의 밀도가 95.36%이었다고 보고하였는데, 이는 본 실험의 정수압 성형보다 작은 138 MPa에서 성형되었고 소결 조건은 1250°C로, 50°C 정도로 낮았기 때문이다. 제일 높은 소결밀도를 나타낸 CO-6428 분리막이 경도 및 파괴인성에서 가장 높은 수치를 나타내었으나, 응집체에 기인한 입계 결함에 기인해 파괴강도는 고상 반응 분말로 소결된 분리막에 비해 다소 낮은 값을 보인 것으로 사료되며, 고상 반응 분말로 소결된 분리막은 열분무 분해 분말로 소결된 분리막과 비교할 때 소결밀도 및 모든 기계적 특성에서 우수한 값을 나타내었다.

4. 결 론

공침법, 구연산법 및 고상 반응법을 이용하여 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ 분말을 합성하고 각 분말을 정수압 성형한 후 대기 중에서 소결하여 membrane을 제조하였다. 합성된 분말들의 결정구조, 비표면적, 조성비의 정성/정량 분석 등을 통하여 분말의 특성을 분석하고, 제조된 분리막들의 결정구조, 기계적 특성 및 미세구조 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

서로 다른 방법으로 합성한 분말 및 분리막 소결체는 모두 cubic상의 페로브스카이트 결정구조를 나타내었다. 각 분말의 비표면적 측정 및 SEM 관찰결과, 공침 분말이 7.50 m^2/g 으로 가장 높았으나 미세한 분말에 기인해 응집현상이 관찰되었으며, 고상 반응 분말이 2.25 m^2/g 으로 가장 낮은

비표면적값을 보였으나 응집현상 없이 균일한 크기의 분말들을 제조할 수 있었다. 정성/정량 분석을 통해 합성된 분말들의 조성비를 확인한 결과, 공침법에 의해 합성된 분말은 Sr 원소의 심각한 유실이 발견되어 산소이온전도에 문제가 있을 것으로 판단되었다. 한편 분리막 소결체의 밀도 측정 결과, 구연산법으로 제조된 분리막의 경우 상대밀도 87%로써 매우 낮은 밀도 값을 보였고 미세구조 관찰결과 큰 크기의 기공이 분포되어 있음을 확인하여 역시 산소투과시 기공에 의한 이온전도도의 저하가 있을 것으로 판단되었다. 반면에 고상반응법에 의해 제조된 분말들은 비교적 조성제어가 잘 이루어진 것으로 평가되었고, 제조된 소결체는 상대밀도 95% 이상의 높은 소결밀도를 보였다. 또한 고상 반응 분말로 제조된 분리막은 모든 기계적 특성에서도 상대적으로 우수한 성질을 나타내어, 143 MPa의 4점 곡강도, 7.0 GPa의 경도, 1.8 $\text{MPam}^{1/2}$ 의 파괴인성값을 보였다. 이상의 결과들로부터 산소 투과 분리막 제조를 위해서는 구성원소 물비의 조성제어가 용이하고 치밀한 소결체를 제조할 수 있는 분말제조법의 채택이 중요하다는 결론을 얻었으며, 향후 공침법이나 구연산법의 경우 구성원소들의 정밀한 제어가 가능하고 치밀한 소결체 제작이 가능한 제조조건을 찾을 경우 보다 특성이 우수한 분리막의 제조가 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단의 에너지절약기술 개발사업의 지원에 의해 수행되었으며, ICP 분석을 행하여 주신 기초과학지원연구소의 동위원소 분석팀께 감사드립니다.

REFERENCES

1. Y. S. Lin and Y. Zeng, "Catalytic Properties of Oxygen Semipermeable Perovskite-type Ceramic Membrane Materials for Oxidative Coupling of Methane," *J. Catal.*, **164**, 220-231 (1996).
2. U. Balachandran, J. T. Dusek, R. L. Mieville, R. B. Poeppel, M. S. Kleefisch, S. Pei, T. P. Kobylinski, C. A. Udovich and A. C. Bose, "Dense Ceramic Membranes for Partial Oxidation of Methane to Syngas," *Applied Catalysis A: General*, **133**, 19-29 (1995).
3. S. H. Hyun and B. S. Kang, "Synthesis of Nanoparticulate Silica Composite Membranes by the Pressurized Sol-gel Technique," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(12), 3093-3098 (1994).
4. G. T. Kim and S. H. Hyun, "Reclamation of Waste Lubricating Oil Using Ceramic Micro/Ultrafiltration Composite Membranes," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(5), 403-409 (2000).
5. S. H. Hyun, B. S. Kang and D. J. Choi, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation : IV. Permeation Characteristics of γ -Alumina Membranes," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(12), 970-980 (1992).

6. K. T. Lim, T. L. Cho, K. S. Lee, S. K. Woo, K. B. Park and J. W. Kim, "Oxygen Permeation Properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Mixed-conducting Membrane," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(9), 787-793 (2001).
7. Y. Teraoka, H. M. Zhang, S. Furukawa and N. Yamazoe, "Oxygen Permeation through Perovskite-type Oxides," *Chem. Lett.*, 1743-1746 (1985).
8. Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto and N. Yamazoe, "Mixed Ionic-electronic Conductivity of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} Perovskite-type Oxides," *Mater. Res. Bull.*, **23**, 51-58 (1988).
9. Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto and N. Yamazoe, "Influence of Constituent Metal Cations in Substituted LaCoO₃ on Mixed Conductivity and Oxygen Permeability," *Solid State Ionics*, **48**, 207-212 (1991).
10. H. Kruidhof and H. J. Bouwmeester, "Influence of Order-disorder Transitions on Oxygen Permeability through Selected Nonstoichiometric Perovskite-type Oxides," *Solid-State Ionics*, **63-65B**, 816-821 (1993).
11. L. Qui, T. H. Lee, L. M. Liu, Y. L. Yang and A. J. Jacobson, "Oxygen Permeation Study of SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}," *Solid State Ionics*, **76**, 321-329 (1995).
12. J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, R. D. Carneim, L. R. Pederson and W. J. Weber, "Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskite La_{1-x}M_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}(M=Sr, Ba, Ca)," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(9), 2722-2729 (1996).
13. Y. Zeng, Y. S. Lin and S. L. Swartz, "Perovskite-type Ceramic Membrane : Synthesis, Oxygen Permeation and Membrane Reactor Performance for Oxidative Coupling of Methane," *J. Membr. Sci.*, **150**, 87-98 (1998).
14. Q. Xiwang, Y. S. Lin and S. L. Swartz, "Electric Transport and Oxygen Permeation Properties of Lanthanum Cobaltite Membranes Synthesized by Different Methods," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 646-653 (2000).