

미세구조에 따른 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 분리막의 산소투과 및 기계적 특성

이시우[†] · 이승영* · 이기성** · 우상국** · 김도경

한국과학기술원 재료공학과

*충남대학교 금속공학과

**한국에너지기술연구원 에너지재료연구팀

(2002년 10월 18일 접수; 2002년 10월 18일 승인)

Oxygen Permeation and Mechanical Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Membrane with Different Microstructures

Shiwoo Lee[†], Seung Young Lee*, Kee Sung Lee**, Sang Kuk Woo** and Do Kyung Kim

Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejeon 305-701, Korea

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

**Energy Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research, Taejeon 305-343, Korea

(Received October 18, 2002; Accepted October 18, 2002)

초 록

고상 반응법을 통해 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 페로브스카이트계 산소투과 분리막을 제조하였으며, 미세구조에 따른 산소투과 특성 및 기계적 특성을 고찰하였다. 분리막의 미세구조는 소결온도 및 소결 유지시간을 달리함으로써 조절하였으며, 미세구조에 따른 평균 입경 및 상대밀도의 변화를 평가하였다. 입계 분율의 감소에 따라 산소투과유속이 증가하는 경향을 나타내었으며, 본 연구에서 고찰한 소결조건중에서는 1300°C에서 10시간 유지하여 제조한, 상대밀도가 높고 비교적 입경이 조대한 분리막 시편의 경우, 최대 0.37 ml/cm²·min의 산소투과유속이 측정되었다. 파괴강도는 소결체의 상대밀도에 의존적이었으며, 파괴인성은 결정립의 크기에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

ABSTRACT

Oxygen permeability and the mechanical properties of mixed ionic-electronic conductive $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type membrane, fabricated by solid state reaction, were investigated with regard to microstructure. The microstructure of the membrane was controlled by changing the sintering temperature and holding time. The average grain size and relative density were evaluated as a function of sintering conditions. As the fraction of grain boundary decreased, oxygen permeability showed a tendency to increase. Especially the maximum oxygen flux of 0.37 ml/cm²·min was measured for the specimen sintered at 1300°C for 10 h, which has high density and relatively large grain size. Fracture strength was dependent on the relative density of sintered body, while fracture toughness increased with average grain size.

Key words : Mixed Ionic-Electronic Conductor(MIEC), LaSrCoFeO₃, Perovskite, Oxygen permeable membrane

1. 서 론

Teraoka 등이 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ (A는 Sr, Ba, Ca 등, B는 Fe, Cu, Ni 등) 조성의 페로브스카이트 세라믹 분리막이, 안정화 ZrO₂에 비해 동일한 온도에서 높은 이온전도도를 나타낸다는 결과를 보고한 이후로, LaCoO₃ 조성을 기본으로 하고 여러 양이온을 치환한 페로브스카이트 구조의 이온전도체에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁻⁶⁾ ABO₃ 페로브스카이트구조의 조성에서 A-자리 양이온(La⁺³ 등)을

원자가가 작은 양이온(Sr⁺² 등)으로 치환하게 되면, 산소 vacancy가 형성되어 이온전도성에 기여하게 되고, 동시에 B-자리 양이온의 원자가(valency) 변화로 인하여 전자전도성이 발생하게 된다. 이와 같이 이온전도성과 전자전도성을 동시에 갖는 재료를 혼합 이온-전자 전도체(Mixed Ionic-Electronic Conductor, MIEC)라 하는데, 특히 본 연구에서 고찰하는 페로브스카이트계 산화물은 전자의 농도와 산소 vacancy의 농도가 유사하나, 전자나 정공(electron hole)의 이동도가 크기 때문에 실험적으로는 이온전도도가 전자전도도에 비하여 1% 미만에 해당된다.⁷⁾ 이온 결합의 transference number가 작음에도 불구하고 이온전도도의 절대값은 대표적인 이온전도체인 8%-Y₂O₃ 안정화 ZrO₂에 비하여 10~20배에 해당하는 높은 값을 나타내는

[†]Corresponding author : Shiwoo Lee

E-mail : crater@mail.kaist.ac.kr

Tel : +82-42-860-3414 Fax : +82-42-860-3133

것으로 알려져 있다.¹⁾ 한편, 안정화 ZrO_2 의 경우, 전자전도도가 극히 낮으므로 전하중성(charge neutrality)을 유지하여 지속적으로 산소 이온을 이동시키기 위해서는 외부적으로 회로를 연결하여 전자의 흐름 경로를 제공해주어야 함에 반해, 혼합 전도체인 페롭스카이트 구조의 산화물은 산소의 화학적 포텐셜의 구배만 작용하게 되면 외부적인 회로의 연결 없이도 산소이온의 지속적인 이동이 일어나게 된다. 따라서 산소를 함유한 기체로부터 순수한 산소만을 선택적으로 분리해내는 분리막(membrane)으로 응용될 수 있으며,⁸⁾ 합성가스 생성반응장치 등 순수한 산소를 필요로 하는 반응공정 시스템의 산소발생장치로서 일체로 사용될 수 있다.⁹⁾ 또한 고체산화물 연료전지의 공기극 재료로서 그 이용이 확대되고 있다.^{7,10)}

본 연구에서는 기존의 문헌을 통해 높은 산소투과유속을 나타내는 조성으로 보고되고 있는 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 조성을 선정하고 분말을 제조하여, 입도, 비표면적, 결정상 등을 분석하였으며, 소결조건을 달리함으로써 미세구조를 조절하여 소결체를 제조하였고, 제조된 소결체의 기계적 특성 및 산소투과 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 계에서는 일반적으로 Sr과 Co의 함량 증가에 따라 산소투과 유속이 증가한다고 보고되는데,¹⁾ 본 연구에서는 고온 및 환원 분위기하에서의 안정성 및 기계적 특성을 고려하여 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (이하 'LSCF'라 함)의 조성을 선정하였다. 페롭스카이트 단일상의 합성을 위해 일반적인 고상반응법을 이용하였으며, 출발물질로서 La_2O_3 (99.999%, Aldrich Chemical Co, Inc.), SrCO_3 (99.9%, Aldrich Chemical Co, Inc.), $\text{Co}(\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Aldrich Chemical Co, Inc.), Fe_2O_3 (99%, Aldrich Chemical Co, Inc.)을 볼비율에 따라 칭량한 후, 2-PrOH과 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 밀링·습식혼합하였다. 혼합분말은 상온 및 110°C로 유지되는 건조기에서 순차적으로 건조시키고 체가름한 후, 1000°C까지 가열하고 5시간을 유지하여 단일상을 형성하였다. 합성된 분말의 입도 및 비표면적은 각각 레이저를 이용한 입도분석기(Fritsch, Analysette 22, Germany)와 BET(Quantachrom, Quantasorb, U.S.A)를 이용하여 측정하였으며, 합성된 분말의 조성은 ICP(Induction Coupled Plasma)로 분석하였다.

산소투과 특성평가를 위한 디스크 형태의 시편은 직경 25.4 mm의 디스크형 몰드를, 기계적 특성을 평가하기 위한 시편은 40×40 mm²의 정방형 몰드를 이용하여 일축 가압성형하였으며, 140 MPa의 압력으로 냉간 정수압(cold isostatic pressing)을 가하여 이론밀도의 55~60%의 성형밀도를 갖는 성형체를 제조하였다. 소결조건에 따른 미세구조 및 소결특성의 변화를 관찰하기 위해, 성형체를 1200~

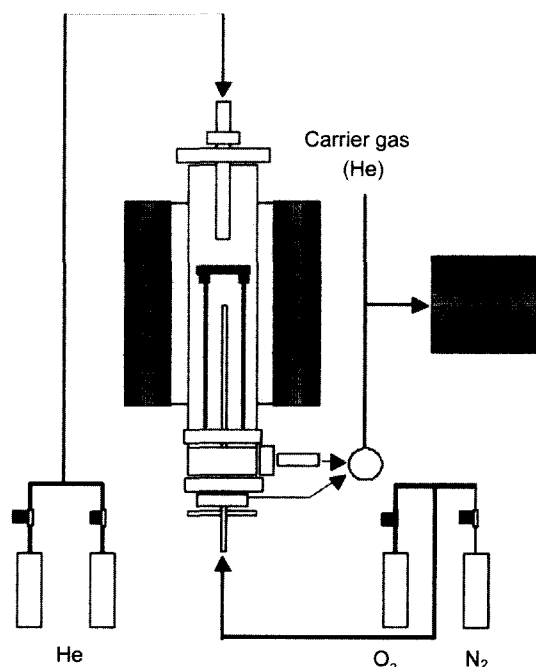


Fig. 1. Schematic diagram of oxygen permeation flux measuring system.

1400°C 범위의 온도까지 승온하여 각 온도에서 5시간동안 유지하여 시편을 제조하였으며, 한편 1300°C의 일정한 소결온도에서 유지시간을 1~10시간까지 달리하면서 시편을 제조하였다. 소결체의 미세구조는 미세 연마된 면을 열부식시킨 후 주사전자현미경(SEM, Philips, XL-30, Netherland)을 이용하여 관찰하였다. 한편, 4점 굽힘법에 의해 분리막 시편의 파괴강도를 측정하였으며, Vickers indentation을 이용하여 파괴인성 및 경도를 평가하였다. Indentation-strength법으로 시편의 T-곡선 거동 여부를 관찰하기 위해 Vickers indentation을 이용하여 균열을 생성시킨 후 4점 굽힘법을 이용하여 강도를 측정하였다.

분리막의 산소투과유속 측정 장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 산소투과유속 측정을 위한 분리막 시편은 디스크 형태로서, 두께가 17 mm가 되도록 조절하였으며, 최종적으로 표면을 10 μm까지 연마하였다. 분리막 시편은 반응기 내부의 알루미늄 튜브 지지체에 장착되는데, 알루미늄 튜브와 분리막 시편사이에는 기체의 누출을 방지하기 위해 고리형태의 Ag를 이용하여 봉합하였다.

반응기 내부에서의 기체의 흐름은 Fig. 2에 나타난 모식도와 같다. 기체의 누출여부를 확인하기 위해, 시편의 아래쪽(feed side)에서 N_2 가스를 흘려주고(upstream), 시편 윗쪽(permeate side)에서는 비활성 운반가스로서 He ($P_{\text{O}_2} \approx 0.04 \text{ atm}$)을 흘려주었으며(downstream), 배출되는 가스를 열전도도 검출기(thermal conductivity detector)와 불꽃이온화 검출기(flame ionization detector)를 장착한 기체 크

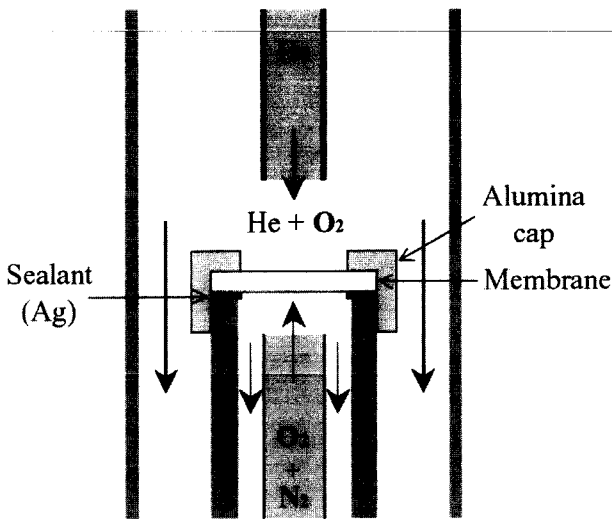


Fig. 2. Illustration of flow arrangement in oxygen permeation flux measurement.

Table 1. ICP Results of LSCF Powder Prepared by Solid State Reaction

Element	La	Sr	Co	Fe
Theoretical value (wt%)	47.68	20.05	6.74	25.25
Measured value (wt%)	48.77	20.13	6.06	25.03

로마토그래피(GC, DS-6200, DONAM instrument)를 이용하여 분석하였다. 기체가 누출되지 않음이 확인된 후에는 upstream을 Air($P_{O_2} \approx 0.21$ atm)로 바꾸었으며, permeate side로부터 배출되는 가스를 GC로 측정하여 기체성분의 농도 및 유속을 환산하였다. GC는 2종 이상의 표준 혼합가스를 이용하여 각 기체성분에 대한 측정값에 대해 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말 합성

합성된 LSCF 분말의 평균 입도는 약 $0.93 \mu\text{m}$ 에 해당하였으며, 비표면적은 $2.25 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 분석되었다. Table 1에 ICP 분석 결과를 나타내었으며, 이로부터 합성된 분말은 이론적인 질량비와 비교적 일치하여 조성제어가 잘 이루어졌음을 알 수 있다.¹¹⁾

3.2. 소결체의 X-선 회절 분석

고상반응법으로 제조된 LSCF 소결체의 X-선 회절 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. 원료 산화물이나 미반응된 일부 조성의 산화물 등이 검출되지 않았으며, 페롭스카이트 구조의 단일상이 합성되었음을 확인할 수 있다. 한편, $2\theta = 55\text{--}60^\circ$ 의 범위에서 0.002° 간격으로 회절선을 측정 한 후,

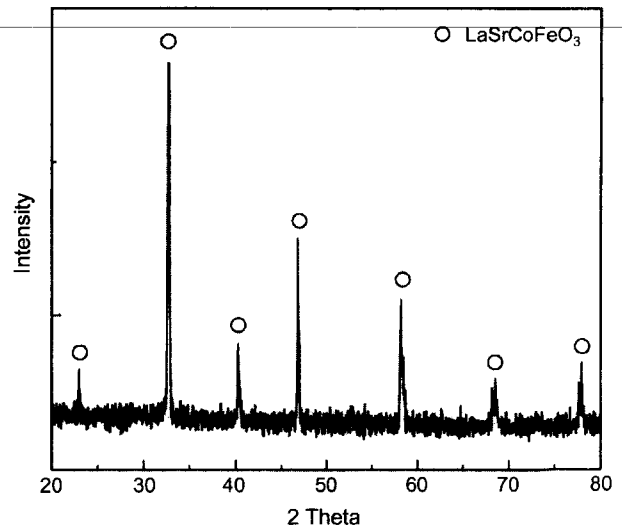


Fig. 3. X-ray pattern of sintered LSCF membrane.

내부 표준시료로서 silicon 분말의 (311)면에 해당하는 피크를 이용하여 보정한 결과, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ 조성의 (211)면에 해당하는 피크는 58.106° 에 위치하였고, 이 값으로부터 입방정을 가정하여 계산된 격자상수는 3.885 \AA 에 해당하였다.

한편, 페롭스카이트 구조의 안정성을 가늠할 수 있는 tolerance factor, t 를 이온반경을 이용하여 다음의 식으로부터 계산하였다.⁷⁾

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

여기서, r 은 각 이온의 반경이며, 아래첨자 A, B, O는 각각 A-자리, B-자리 양이온 및 산소이온을 의미한다. tolerance factor가 1에 가까울수록 구조의 변형이 없는 안정한 입방정(cubic) 구조를 가지며, 1에서 벗어날수록 격자의 변형이 커져서 사방정(orthorhombic)이나 능면정(rhombohedral) 구조를 갖게 되는데, 본 연구에서 선정된 조성의 경우, tolerance factor는 0.973에 해당하여 안정한 구조를 가지고 있는 것으로 볼 수 있다. Fukunaga 등은 200개 이상의 페롭스카이트 산화물을 분석하여 다음과 같은 경험식을 보고한 바 있는데, 수식에 의해 조성으로부터 격자상수를 예측할 수 있다.¹²⁾

$$a = 2.37r_B + 2.47 - 2.00\left(\frac{1}{t} - 1\right) \quad (2)$$

여기서, a 는 격자상수, r_B 는 B-자리 양이온의 이온반경, 그리고 t 는 tolerance factor를 의미하며, 수식으로부터 계산된 격자상수는 3.907 \AA 에 해당하였다. 한편, X-선 회절로부터 측정된 격자상수를 이용하여 계산된 이론밀도는

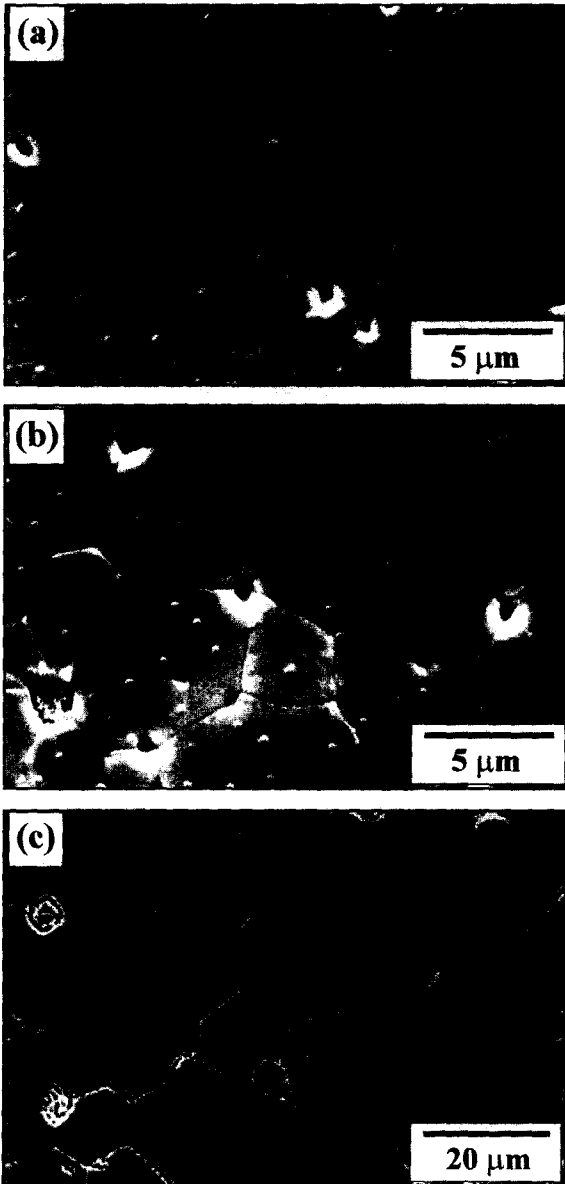


Fig. 4. SEM micrographs of LSCF membrane sintered at (a) 1200°C, (b) 1300°C and (c) 1400°C respectively.

6.309 g/cm³ 해당하였으며, 후술하는 상대밀도의 계산에 이용하였다.

3.3. 소결체의 미세구조 및 상대밀도

LSCF 소결체의 소결온도에 따른 미세구조를 Fig. 4에 나타내었다. 산소투과 분리막의 선택적 투과분리 기능을 위해서는 이온전도도가 크면서도 분자형태로의 기체의 누출을 방지하기 위해 충분히 높은 밀도를 가져야 하는 바, 본 연구에서 제조된 소결체는 등축상(equiaxed)의 결정립으로 구성되어 있으며, 소결온도에 따라 결정립의 크기가 증가하고 전체적으로 치밀한 구조를 가지고 있음을 알 수

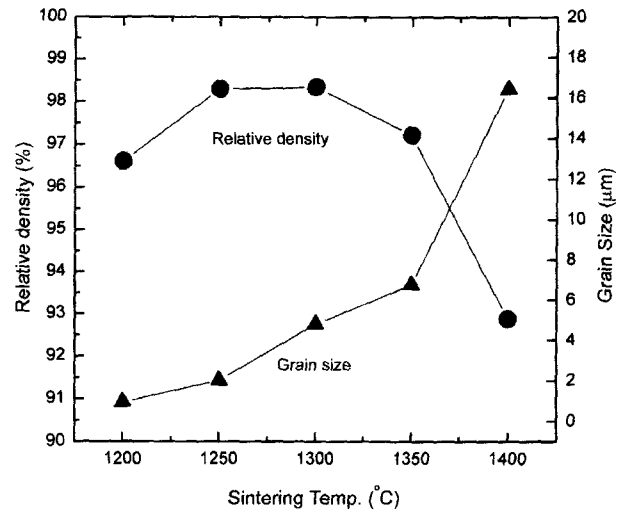


Fig. 5. Grain size and relative density variation of LSCF membrane with sintering temperature.

있다.

미세구조의 정량적 평가를 위하여, 이미지 분석 프로그램을 이용하여 각 결정립의 최장 길이와 그에 수직한 길이를 측정하였으며, 그 평균값을 결정립의 크기로 가정하고, 최소 100개 이상의 결정립에 대해 측정하여 그 평균 결정립 크기를 계산하였다. 소결온도를 달리하여 제조된 LSCF 소결체의 결정립의 크기 및 상대밀도를 Fig. 5에 나타내었다. 소결온도의 증가에 따라 결정립의 크기는 지속적으로 증가하는 경향을 나타내는데, 1200°C에서 소결한 시편의 결정립의 크기는 0.93 μm에 해당하였으며, 1400°C에서 소결한 시편의 경우에는 16.43 μm의 값을 나타내었다. 1400°C에서 소결한 시편을 제외한 모든 시편에서 이론밀도의 96% 이상의 상대밀도를 나타내었으며, 소결온도의 증가에 따라 상대밀도는 증가하나, 1350°C 이상의 소결온도에서 제조된 시편에서는 소결밀도가 감소하는 경향을 나타낸다.

소결온도를 1300°C로 고정하고 유지시간을 달리하여 제조한 LSCF 소결체의 미세구조를 Fig. 6에 나타내었으며, 각각의 조건에 해당하는 소결체의 평균 입경 및 상대밀도를 Fig. 7에 나타내었다. 소결유지시간의 증가에 따라 평균 입경은 다소 증가하는 경향을 나타내었으며, 10시간을 유지한 시편의 경우, 5.61 μm에 해당하였다. 소결유지시간에 따라 상대밀도의 큰 변화는 측정되지 않았으며, 모든 시편에서 이론밀도의 98% 이상의 소결밀도를 나타내어 치밀한 구조의 소결체가 제조되었음을 알 수 있었다.

3.4. 분리막의 산소투과특성

Fig. 8은 각각 1200°C, 1300°C 및 1400°C에서 소결한 LSCF 분리막의 온도에 따른 산소투과유속을 나타낸 그래프이다. 측정온도가 증가함에 따라 격자의 산소 vacancy

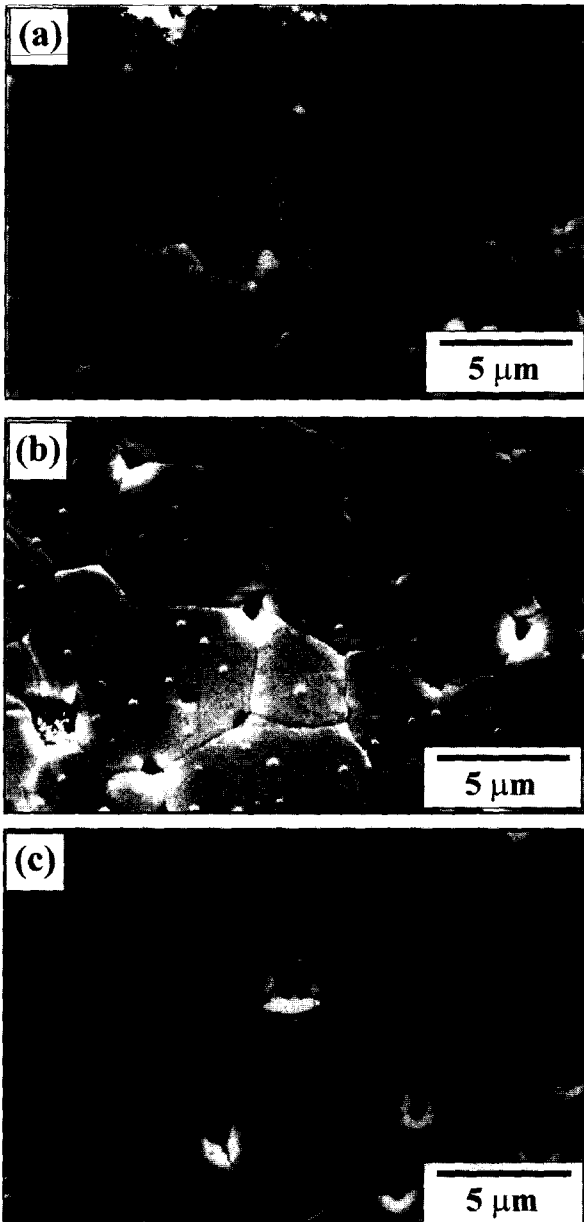


Fig. 6. SEM micrographs of LSCF membrane sintered at 1300°C for (a) 1 h, (b) 5 h and (c) 10 hours respectively.

농도가 증가할 뿐만 아니라, 분리막의 벌크를 통한 이온의 이동도가 증가하기 때문에 산소투과유속이 증가하게 된다.¹³⁾

소결온도에 따른 산소투과유속의 변화는 전술한, 소결온도의 증가에 따른 결정립의 지속적 증가의 경향과 동일하였다. 즉, 1400°C에서 소결하여, 최대의 평균 입경을 갖는 분리막의 경우, 가장 높은 산소투과유속이 측정되었다. 도핑된 ZrO₂나 CeO₂와 같은 이온전도체에서 입계의 분율이 이온전도도에 미치는 영향에 대해서는 다소 상반된 결과들이 보고되고 있다. 특히 저온에서는 입계에 편

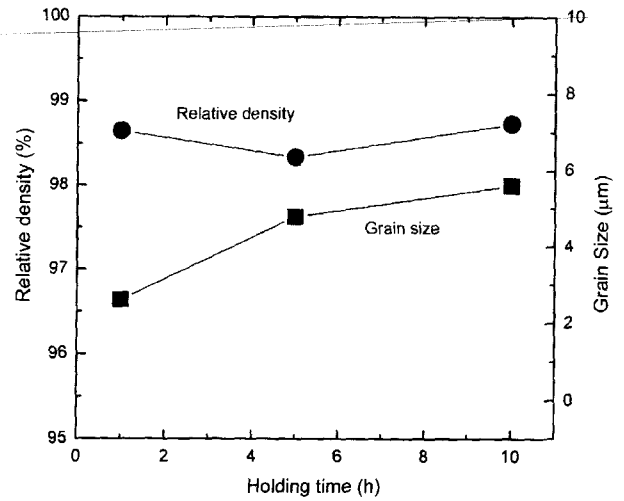


Fig. 7. Grain size and relative density variation of LSCF membrane with holding time at 1300°C.

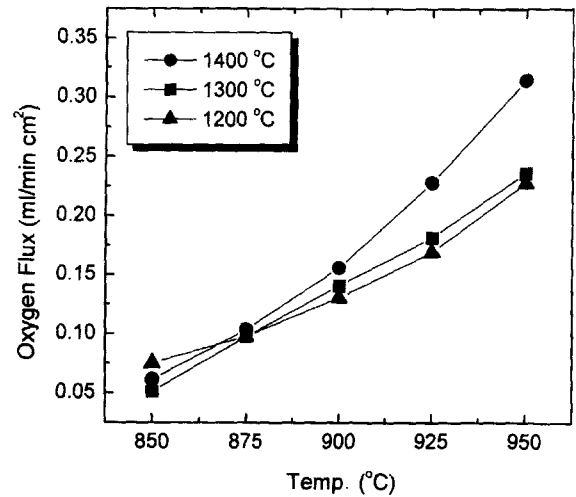


Fig. 8. Oxygen permeation flux of LSCF membrane with sintering temperature.

석된 불순물이 얇은 장벽층(blocking layer)을 형성하는 등의 효과로 인해 입계의 저항을 증가시킨다는 결과¹⁴⁾가 있는 반면에, 나노결정립으로 구성된 다결정 재료에서 입계가 이온 결합의 빠른 확산경로를 제공하여 이온전도도를 증가시킨다는 보고가 있다.¹⁵⁾ 본 연구에서 고찰하는 페롭스카이트계 산화물 혼합 전도체에 대해서는, Kharton 등이 La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3.8} 조성의 분리막에서 평균 입경이 증가함에 따라 입계의 이온 이동에 대한 저항이 감소하여 산소투과유속이 증가한다는 결과를 보고한 바 있다.¹⁶⁾ 이는 본 연구의 결과와 일치하는 것으로서, 평균 입경이 작은 분리막 시편에서 상대적으로 많은 분율을 차지하는 입계 (grain boundary)가 산소투과유속을 낮추는 역할을 하는 것으로 판단된다.

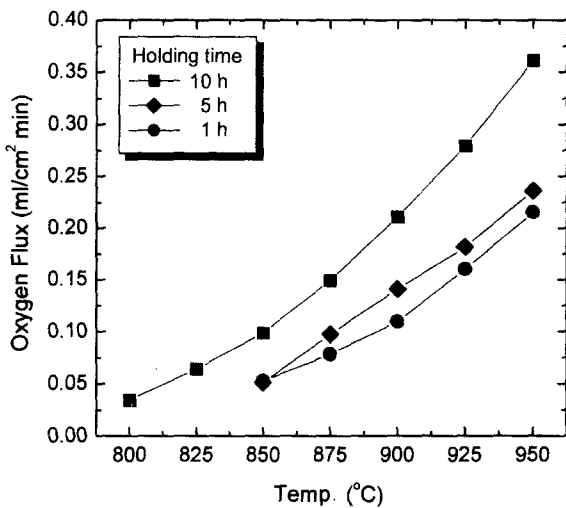


Fig. 9. Oxygen permeation flux of LSCF membrane with holding time at 1300°C.

1300°C의 온도에서 각각 1, 5, 및 10시간 유지하여 제조한 LSCF 분리막의 온도에 따른 산소투과유속의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 10시간을 유지한 시편의 경우, 800°C에서부터 투과된 산소가 측정되었으며, 측정온도에 따라 산소투과유속이 지속적으로 증가하여, 전 측정온도 범위에서 상대적으로 높은 투과유속을 나타내었고, 측정 최고온도인 950°C에서는 0.37 ml/cm²·min의 값을 나타내었다. 이러한 산소투과유속은, 입경은 매우 조대하지만 상대밀도가 낮은, 1400°C에서 5시간 소결한 분리막 시편의 산소투과유속(0.31 ml/cm²·min)에 비하여 높은 값에 해당한다. 따라서 양이온의 조성이 동일한 경우에는 동일한 산소분압에서의 산소투과유속은 평균 입경 및 상대밀도에 의존적임을 알 수 있으며, 상대밀도가 충분히 높은 경우(≥96%)에는 결정립의 크기에 따라 산소투과유속이 증가한다고 판단할 수 있다.

3.5. 소결체의 기계적 특성

소결온도를 달리하여 제조한 LSCF 분리막 및 일정한 소결온도(1300°C)에서 유지시간을 달리하여 제조한 LSCF 분리막에 대하여, 4점 굽힘법에 의해 측정된 파괴강도 및 Vickers indentation에 의해 측정된 파괴인성과 경도를 Table 2에 정리하였다. 1300°C에서 5시간 소결한 시편의 경우, 평균 174.3 MPa의 파괴강도를 나타내었으나, 1400°C에서 동일한 시간동안 소결한 시편의 경우에는 파괴강도가 급격히 저하된다. 이러한 경향은 소결온도에 따른 상대밀도의 변화 거동과 유사하여, 상대밀도의 영향에 의한 것으로 결론지을 수 있다. 한편, 동일한 소결온도에서 유지시간을 달리하여 제조된 분리막의 경우에는 모든 시편에서 상대밀도 98% 이상으로 치밀화되었는 바, 유지시간의 증가에 따라 파괴강도가 감소하는 것은 결정립의 크기가 증

Table 2. Mechanical Properties of Sintered LSCF Membrane

Sintering condition		Fracture strength (MPa)	Hardness (GPa)	Fracture toughness (MPa · m ^{1/2})
Sintering temp. (°C)	Holding time (h)			
1200	5	85.6	7.76	1.37
1300	1	228.0	6.86	1.66
1300	5	174.3	6.32	1.75
1300	10	140.0	6.19	1.78
1400	5	55.0	5.61	1.89

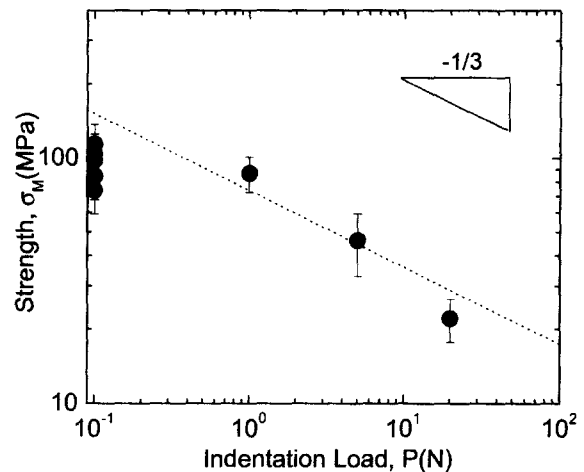


Fig. 10. Indentation-strength curve of sintered LSCF membrane.

가하고 입계가 약화되기 때문인 것으로 보인다. 파괴인성의 변화는 각 시편의 제조 조건에 따라 크게 변화되지는 않았으나, 전반적으로 평균 입경의 증가에 따라 파괴인성도 증가하는 경향을 나타내고 있다.

LSCF 분리막 시편에 Vickers indentation을 이용하여 균열을 생성시킨 후 4점 굽힘법을 이용하여 강도를 측정된 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Indentation에 의한 균열로 인하여 저하된 강도가, 균열 크기에 따라 일정한 파괴인성을 갖는 재료에 대해 유도된 다음의 식을 만족한다면 그 재료는 취성(brittle) 파괴거동을 나타낸다고 판단할 수 있다.¹⁷⁾

$$\sigma = \left(\frac{3T_o}{4\phi} \right) \left(\frac{T_o}{4\chi P} \right)^{1/3} \quad (3)$$

여기서, σ 는 파괴강도, T_o 는 재료의 일정한 파괴인성, ϕ 와 χ 는 상수에 해당한다. Fig. 10에 나타낸 바와 같이, LSCF 분리막에 대한 결과는 -1/3의 기울기에 일치하고 있는 바, 균열의 크기에 따라 파괴인성이 증가하는 T-곡선 거동을 나타내지 않으며, 취성파괴거동을 보임을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 치밀한 구조를 가지면서도 산소기체의 선택적 투과가 가능한, 혼합전도체인 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 조성의 산소투과 분리막을 제조하여 산소투과특성 및 기계적 특성을 고찰하였다.

일반적인 고상반응법에 의해 페롭스카이트 단일 결정 상으로 이루어진 LSCF 조성의 분말을 합성하였으며, 미세구조의 효과를 고찰하기 위하여 소결온도 및 소결유지 시간을 달리하면서 분리막 소결체를 제조하였다. 소결조건에 따른 분리막의 소결밀도 및 평균 입경의 변화 양상을 살펴보았으며, 치밀하고 기계적 특성이 우수한 미세구조를 갖는 LSCF 분리막 소결체의 제조조건에 대한 선정기준을 제시하였다.

분리막의 산소투과특성은 소결체의 밀도 및 결정립과 입계의 상대적 분율에 의존적이었으며, 전반적으로 입계의 분율이 작아질수록 산소투과유속은 증가하는 경향을 나타내었다. 한편, 소결온도를 높임에 따라 소결체의 평균 입경이 증가하고 산소투과유속은 증가하나, 소결체의 치밀한 정도 및 파괴강도의 현저한 저하가 관찰되는 바, 실제적 응용을 위해서는 분리막의 기계적 특성과 산소투과특성이 모두 충족되는 제조 조건을 선정하여야 할 것이다.

REFERENCES

1. Y. Teraoka, H. M. Zhang and S. Yamazoe, "Oxygen Permeation through Perovskite-type Oxide," *Chem. Lett.*, 1743-46 (1985).
2. H. Kruidhof, H. Bouwmeester, R. von Doorn and A. Burggraaf, "Influence of Order-disorder Transitions on Oxygen permeability through Selected Nonstoichiometric Perovskite-Type Oxides," *Solid State Ionics*, **63** 816-22 (1993).
3. L. Qui, T. H. Lee and Y. L. Jacobson, "Oxygen Permeation Study of SrCoFeO_3 ," *Solid State Ionics*, **76** 321-29 (1995).
4. J. W. Stevenson, J. R. Armstrong, R. D. Carmeim, L. R. Pederson and L. R. Weber, "Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskite $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (M=Sr, Ba, Ca)," *J. Electrochem. Soc.*, **143** 2722-29 (1996).
5. C. Y. Tsai, A. G. Dixon, Y. H. Ma, W. R. Moser and M. R. Pascucci, "Dense Perovskite $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (M=Sr, Ba, Ca) Membrane Synthesis, Application and Characterization," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** 1437-44 (1998).
6. S. J. Xu and W. J. Thomson, "Stability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite Membrane in Reducing and Nonreducing Environment. Ind. End.," *Chem. Res.*, **37** 1290-99 (1998).
7. The CRC handbook of solid state electrochemistry, edited by P. J. Gellings, CRC press Inc., Ch. 7.
8. S. Li, W. Jin, P. Huang, N. Xu, J. Shi and Y. S. Lin, "Tubular Lanthanum Cobaltite Perovskite Type Membrane for Oxygen Permeation," *J. Membrane Sci.*, **166** 51-61 (2000).
9. W. Jin, S. Li, P. Huang, N. Xu, J. Shi and Y. S. Lin, "Tubular Lanthanum Cobaltite Perovskite Type Membrane Reactor for Partial Oxidation of Methane to Syngas," *J. Membrane Sci.*, **166** 13-22 (2000).
10. J. D. Kim, J. W. Moon, G. D. Kim and C. E. Kim, "Preparation of $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ Powder by Glycine-nitrate Process Using Oxide as Starting Materials," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** 1003-08 (1997).
11. K. T. Lim, K. S. Lee, D. W. Seo, I. S. Han, K. S. Hong, K. Bai, S. K. Woo and T. L. Cho, "Fabrication and Characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Oxygen Permeation Membrane Prepared with Different Powders," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** 886-93 (2001).
12. O. Fukunaga and T. Fujita, "The Relation Between Ionic Radii and Cell Volume in the Perovskite Compound," *J. Solid State Chem.*, **8** 331-38 (1973).
13. K. T. Lim, T. L. Cho, K. S. Lee, S. K. Woo, K. B. Park and J. W. Kim, "Oxygen Permeation Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Mixed-conducting Membrane," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** 787-93 (2001).
14. S. J. Hong, K. Mehta and A. V. Virkar, "Effect of Microstructure and Composition on Ionic Conductivity of Rare-Earth Oxide-doped Ceria," *J. Electrochem. Soc.*, **145** [2] 638-47 (1998).
15. H. E. Schaefer, K. Reimann, W. Straub, F. Phillip, H. Tanimoto, U. Brossmann and R. Wurschum, "Interface Structure Studies by Atomic Resolution Electron Microscopy, Order-disorder Phenomena and Atomic Diffusion in Gas-phase Synthesized Nanocrystalline Solids," *Mater. Sci. & Eng. A*, **286** 24-33 (2000).
16. V. V. Kharton, "Surface Modification of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ Ceramic Membrane," *J. Membrane Sci.*, **195** 277-87 (2002).
17. L. Braun, S. J. Bennison and B. R. Lawn, "Objective Evaluation of Short-crack Toughness Curves Using Indentation Flaws : Case Study on Alumina-based Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [11] 3049-57 (1992).