

Nb-doped BCFN 세라믹 막의 제조 및 산소투과 특성

김종표·손수환*·박정훈*[†]·이용택

충남대학교 화학공학과, *한국에너지기술연구원 온실가스연구단
(2011년 1월 11일 접수, 2011년 2월 10일 수정, 2011년 3월 12일 채택)

Preparation and Oxygen Permeability of Nb-doped BCFN Ceramic Membrane

Jong Pyo Kim, Sou Hwan Son*, Jung Hoon Park*[†], and Yongtaek Lee

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Greenhouse Gas Research Center, Climate Change Technology Research Division, Korea Institute of Energy Research,
Daejeon 305-343, Korea

(Received January 11, 2011, Revised February 10, 2011, Accepted March 12, 2011)

요약: 고상반응법을 이용하여 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFN) 조성의 산화물을 합성하였으며, 합성된 분말은 압축 성형 후 $1,200^\circ\text{C}$ 에서 소결하여 치밀한 세라믹 분리막을 제조하였다. 제조된 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ 분리막의 XRD 분석결과 단일상의 페롭스카이트 구조를 보였다. 밀봉재료로 glass ring을 사용하여 가스누출 실험 및 산소투과 분석을 하였으며, 산소투과 분석 결과 온도와 산소분압(P_{O_2})이 증가할수록 산소투과량은 증가하였고, $\text{P}_{\text{O}_2} = 0.63 \text{ atm}$ 의 경우 950°C 에서 $2.3 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$ 의 값을 나타내었다. 또한, 이산화탄소 300 ppm이 포함된 혼합공기를 사용할 경우 모사공기($\text{P}_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$)를 사용한 경우에 비해 산소투과량이 최대 2.9%만 감소하였다. 이는 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ 분리막이 다른 분리막에 비해 이산화탄소에 대해 안정하다는 것을 의미한다.

Abstract: $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ oxide was synthesized by solid state reaction method. Dense ceramic membrane was prepared using as-prepared powder by pressing and sintering at $1,200^\circ\text{C}$. XRD result of membrane showed single perovskite structure. Leakage and oxygen permeation test were conducted on the membrane sealed by glass ring as a sealing material. The oxygen permeation flux increased with increasing temperature and pressure difference and maximum oxygen permeation flux was $2.3 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$ at 950°C with $\text{P}_{\text{O}_2} = 0.63 \text{ atm}$ of oxygen partial pressure. The oxygen permeation in the condition of air with CO_2 (300 ppm) as feed stream decreased as much as only maximum 2.9% in comparison with air feed stream. It indicated $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ membrane is more stable than another membrane for carbon dioxide.

Keywords: oxygen separation, ceramic membrane, $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$, perovskite

1. 서론

이산화탄소는 지구 온난화를 유발하는 물질로, 이것을 줄이기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 특히 순산소 연소 CO_2 포집(oxy-fuel combustion) 기술은 공기 중의 산소와 질소를 분리한 후 순산소만을 연소기에 공급 연소시켜 고농도의 이산화탄소를 회수하는 기술로서 본 기술의 상용화를 위해 고순도 산소를 공급하기

위해 다양한 산소 제조 공정 연구가 수행되고 있다. 심냉법, 흡착법 등 기존의 산소 제조 공정 보다 경제성 있는 새로운 기술을 개발하기 위해 배가스의 고온을 활용하는 산소 분리 기술이 개발되고 있다[2,3]. 따라서 최근에는 무한대의 선택도를 가지는 세라믹 분리막에 대한 연구가 수행되고 있으며, 이것을 적용할 경우 산소제조방법에 있어 높은 효율과 낮은 산소제조 단가를 얻을 수 있다[3,4].

페롭스카이트 산화물(ABO_3)은 높은 이온-전자 전도성을 가지고 있어 산소 분리용 세라믹 분리막 재료로

[†]주저자(e-mail: pjhoon@kier.re.kr)

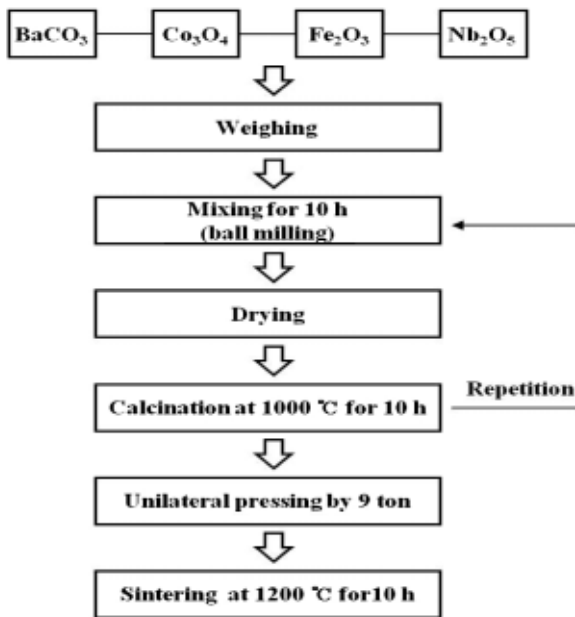


Fig. 1. Preparation procedure of BCFN membrane using solid state reaction method.

널리 사용되고 있다[5-9]. 분리막의 산소투과 특성은 조성, 두께, 표면 개질, 운전 조건 등에 의해 결정되며, 특히 분리막 재료 및 조성은 산소투과 및 안정성 증진에 있어 본질적인 역할을 한다[10]. 초기 세라믹 분리막의 재료는 $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 조성의 산화물을 사용하였으며, $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 조성의 경우 높은 이온 전도성 및 산소투과 특성을 가져 광범위하게 연구가 진행되어 왔다[8, 11-17]. Stevenson 등[18]과 Tasi 등[19]은 $\text{La(A)CoFeO}_{3-\delta}$ ($A = \text{Sr, Ba, Ca}$) 조성을 이용해 산소투과량을 분석하였으며, A-자리에서 전자가 낮은 양이온의 치환이 증가할수록 산소투과량이 증가한다고 보고하였다. 또한, Ishihara 등[20]은 표면교환 반응이 $\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta} \rightarrow \text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta} \rightarrow \text{BaCoO}_3$ 순으로 증진한다고 하였으며, Cheng 등[21]은 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 조성에서 B-자리에 소량의 Nb doping이 구조적 안정성을 증진시킨다고 보고하였다. 그러나 Cheng 등[21]의 경우 환원 분위기에서의 구조적 안정성과 coke oven gas (COG)를 이용한 산소투과 특성을 살펴본 것으로, Nb doping에 따른 CO_2 분위기에서의 산소투과 특성 및 안정성에 대해서는 명확하게 보고되지 않았다. 또한 산소투과량 분석 시 대부분의 밀봉 형태는 평판형 분리막 옆 두께를 고려하지 않았으며, 이러한 결과는 전체 산소 투과에 영향을 미칠 수 있다.

따라서 본 연구에서는 산소투과량과 표면교환반응을 증진시키기 위해 BaCoO_3 페로프스카이트 구조를 기본으로 하여, B- 자리에 소량의 Nb doping을 통해 CO_2 분위기에서 구조적 안정성을 증진시킬 수 있는 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ 조성의 분리막을 제조하였다. 분리막의 산소분리 특성을 규명하기 위해 온도, 압력의 조업조건과 공급가스 변화에 따른 산소투과 특성을 살펴보고, 유리 ring을 이용한 밀봉방법으로 분리막 옆 두께에서의 산소 투과를 제한하였다.

2. 실험

2.1. 분말합성 및 분리막 제조

산소 분리를 위한 이온전도성 분리막용 분말은 고상반응법(solid state reaction)을 이용하여 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFN) 조성의 산화물을 제조하였으며, 그 실험공정도는 Fig. 1과 같다. 선구물질로 BaCO_3 (순도 99.98%, Aldrich, USA), Co_3O_4 (순도 99.80%, Aldrich, USA), Fe_2O_3 (순도 99.98%, Aldrich, USA), Nb_2O_5 (순도 99.99%, Aldrich, USA)를 화학양론에 맞게 정량 후 에탄올과 함께 10 h 동안 볼 밀링하였고, 110°C 에서 24 h 동안 건조시켰다. 건조된분말은 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 10 h 동안 하소하였고, 하소된 분말은 유발에서 분쇄 후 다시 볼 밀링하였다. 이러한 과정을 1회 반복하여 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ 조성의 최종 페로프스카이트 분말을 얻었다. 분리막 성형은 일축가압 프레스(25601 series, Specac Limited, U.K)를 이용하여 9 ton의 압력으로 가압한 후 압력을 제거하여 분리막을 성형하였으며, 성형된 분리막은 승온 및 냉각속도를 $1\sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 $1,200^\circ\text{C}$ 에서 10 h 동안 소결한 후 최종적으로 치밀한 분리막을 제조하였다. 제조된 분리막은 연마기(Bata series, Buehler Ltd., U.S.A)에서 600 grit SiC로 연마하여 1 mm의 두께를 갖도록 하였다. 혼합 후 건조된 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ 조성의 분말은 최적 하소온도를 정하기 위해 열중량 분석(Thermal Analyzer-SDT 600, TA instrument, U.S.A)을 하였으며, 분리막은 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimaplus, Japan)로 특성을 살펴보았다.

2.2. 산소투과량 분석

분리막의 가스누출 실험 및 산소투과량 분석을 위한

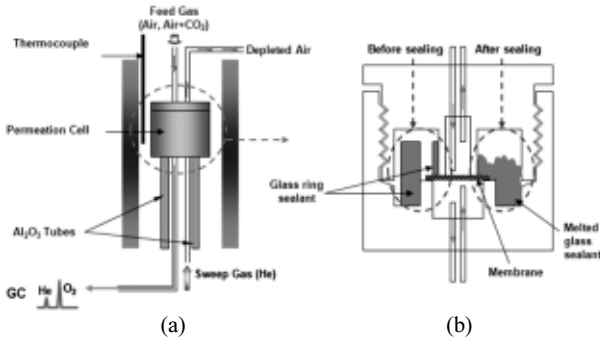


Fig. 2. The schematic diagram of experimental apparatus: (a) permeation equipment (b) cross section of test cell before and after sealing.

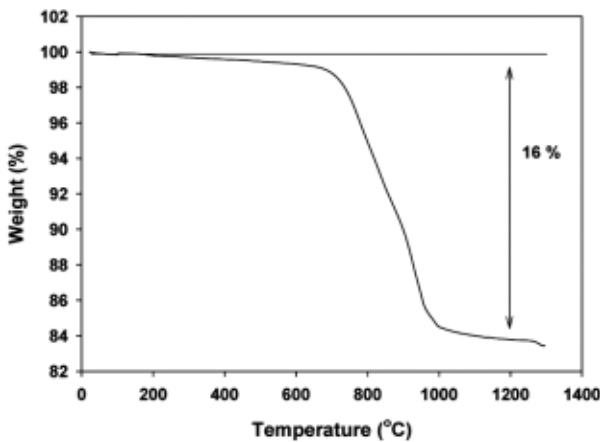


Fig. 3. TGA result of precursor powder for BCFN perovskite oxide.

실험장치는 Fig. 2와 같으며, 산소투과 셀의 크기는 대략 외경 34 mm, 높이 36 mm이다. 밀봉재료로는 유리 ring (SiO₂ 81%, B₂O₃ 13%, Na₂O/K₂O 4%, Al₂O₃ 2%)을 자체 제작하여 사용하였으며, 가스 누출을 최소화하기 위해 Fig. 2(b)와 같이 두 개의 다른 크기 유리 ring을 셀 내부에 고정시켜 분리막의 유효투과면적을 제외하고는 모두 밀봉이 되도록 하였다. 밀봉을 위한 온도 설정은 1°C/min으로 950°C까지 승온 후 가스누출 실험을 하였다. 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 쓸개 가스에 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 확인

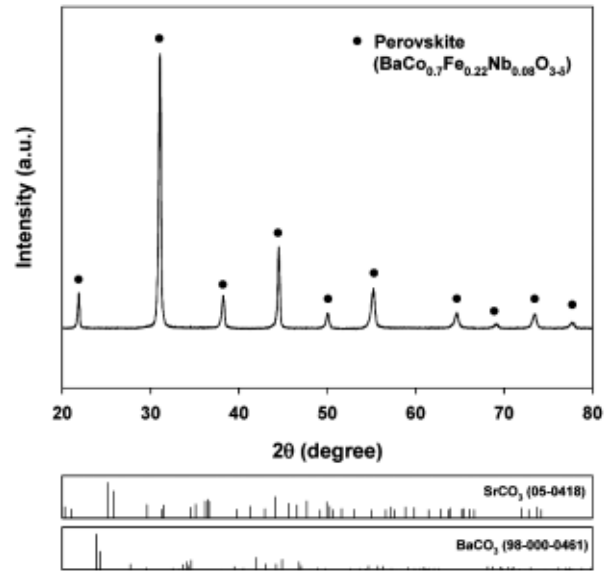


Fig. 4. XRD pattern of sintered BCFN membrane at 1,200°C for 10 h.

하였다.

가스누출 실험을 통해 분리막의 밀봉을 확인한 후에, 원료가스인 모사 공기는 질량 유속기(5850E, Brooks, Japan)를 이용하여 산소(순도 99.999%)와 질소(순도 99.999%)로부터 조성(21 vol% O₂ + 79 vol% N₂)을 맞추어 공급하였으며, 산소 분압(P_{O₂})은 0.21 atm~0.63 atm을 갖도록 하였다. 측정온도 범위는 750~950°C로 하였으며, 모사 공기는 20 mL/min의 유량을 공급하였고 동시에 쓸개가스는 가스누출 실험과 같은 방법으로 헬륨 20 mL/min의 유량을 주입하여 GC 분석을 통해 산소와 질소의 농도를 확인하였다. 또한, 이산화탄소에 대한 영향을 살펴보기 위해 공기 중의 농도와 유사한 조건으로 이산화탄소 300 ppm이 포함된 혼합공기를 제조하여 원료가스로 공급하였다. GC에서 분석된 산소와 질소의 농도를 이용하여 산소 투과량은 아래의 식 (1)로 결정하였다.

$$J_{O_2} [mL/min \cdot cm^2 (STP)] = \frac{F_{permeation} [mL/min] y_{O_2} [V\%] - \le akage correction}{A [cm^2]} \tag{1}$$

여기서 $F_{permeation}$ 은 전체 투과된 유체의 유속이고 y_{O_2} 는 산소농도, A 는 분리막 단면적이다. 그리고 가스 누

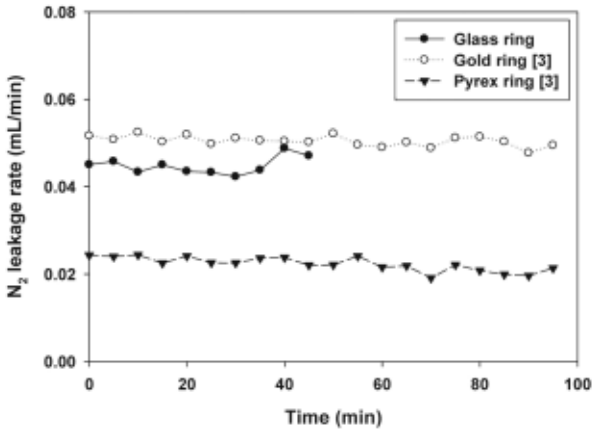


Fig. 5. Leakage test of sealing material at 950°C.

출에 대한 보정 값은 GC 분석결과 누출된 질소로부터 환산한 산소의 양으로부터 결정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 분리막 제조 특성

Fig. 3은 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFN) 조성대로 원료물질을 칭량한 후 혼합한 선구물질의 TGA 분석 결과이다. 초기 680°C까지는 약 1%의 무게감소로 거의 감소되지 않았으나, 이후 1,200°C까지는 초기 질량의 16% 무게감소를 보였다. 약 700~1000°C에서 큰 무게감소(14.5%)를 보이는 것은 이 온도 영역에서 초기 원료물질에 포함된 탄산염이 분해되기 때문이다[22]. 따라서 BCFN 분리막의 경우 단일상의 페롭스카이트 구조를 얻기 위해서는 1,000°C 이상의 하소 온도가 필요하다. Fig. 4는 1,000°C에서 하소된 BCFN 분말을 이용하여 분리막 성형 후 1,200°C에서 10 h 소결한 분리막의 XRD 분석결과이다. XRD 결과 ABO_3 (A자리: Ba, B자리: CoFeNb) 형태를 갖는 단일상의 페롭스카이트 구조를 보이며, BaCO_3 , SrCO_3 와 같은 탄산염은 나타나지 않았다. 이는 Fig. 3에서 보여지듯이 1,000°C 영역에서 원료물질인 탄산염과 2성분계 산화물이 분해, 반응하면서 페롭스카이트 산화물이 생성된 것으로 생각된다.

3.2. 가스누출 분석

가스누출 실험은 1,200°C에서 10 h 동안 소결된 1 mm BCFN 분리막을 이용하여 수행하였다. 유리 ring의 밀봉재를 가지고 950°C에서 유리를 녹여 분리막의 유

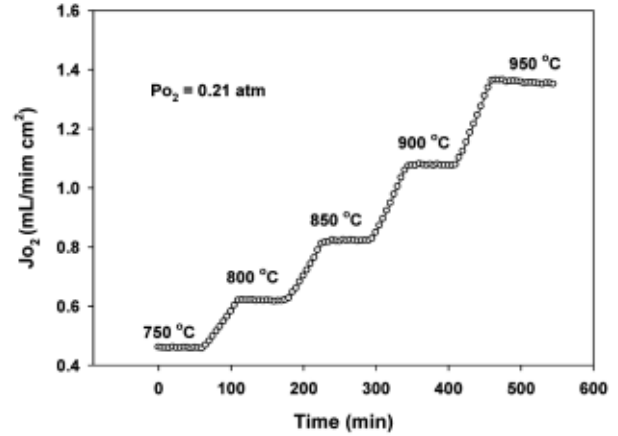


Fig. 6. Oxygen permeation flux according to times and temperatures.

효표면적을 제외한 모든 곳을 밀봉한 후 누출 여부를 실험하였으며, GC-TCD에 분석된 질소의 농도를 분석하여 질소 누출량을 측정하였다. 전형적인 질소 누출량 분석결과는 Fig. 5와 같다. 유리 ring을 이용한 질소 누출량은 950°C에서 50 min 분석한 결과 약 0.045 mL/min를 보였다. 본 연구진은 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 분리막을 이용하여 gold ring과 pyrex ring의 밀봉재로 950°C에서 질소 누출 실험을 하였으며, pyrex ring의 경우 질소 누출량은 gold ring을 사용했을 때보다 낮게 나타났으나, pyrex ring의 확산에 의해 분리막 유효투과 면적이 줄어들어 산소투과량은 감소하였다고 보고하였다[3]. 유리 ring을 사용한 본 실험결과는 Fig. 5에서 알 수 있듯이 gold ring의 질소 누출량보다 낮게 나타났으나, pyrex ring 보다는 크게 나타났다. 비록 유리 ring이 pyrex ring 보다 밀봉 효과는 약하다 할지라도, Fig. 2에서 알 수 있듯이 분리막 외부를 밀봉하기 때문에 유효투과면적으로의 확산 침투 현상을 방지할 수 있을 것으로 판단된다.

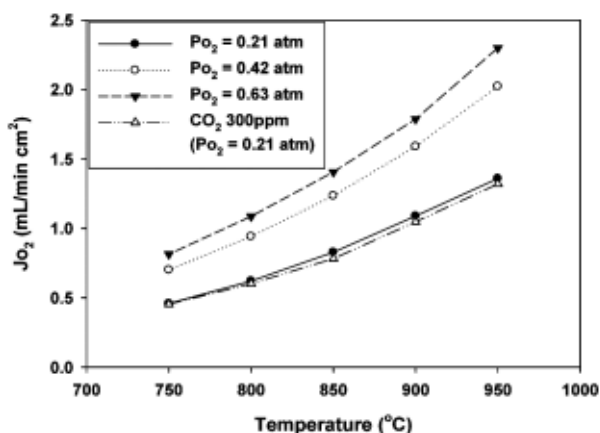
3.3. 산소 투과 특성

실험은 700~950°C에서 실시하였으며, 각 온도에서 70 min 동안 산소투과량을 측정하였다. Fig. 6은 시간과 온도에 따른 BCFN 분리막의 산소투과 특성 결과를 보여준다. 산소 투과량은 각 온도에서 일정한 값을 가졌고, 분석시간 70 min 동안 충분히 평형에 도달하는 것을 알 수 있다. Fig. 7은 BCFN 분리막의 온도, 산소 분압(Po_2) 및 이산화탄소 농도에 따른 산소투과 결과이다. 공급 측(feed side) 주입가스는 산소 분압(0.21~

Table 1. Comparison of Oxygen Permeation According to Materials of Ceramic Membranes Reported in Literatures

Membrane	Synthesis	Sealant	Thickness (mm)	Temp. (°C)	Po ₂ (atm)	Jo ₂ (mL/min · cm ²)
LSCF[4]	Citric acid	Gold ring	1.6 (1)	950	0.21	0.46 (0.63)
LSTF[4]	Polymerized complex	Gold ring	1.6 (1)	950	0.21	0.17 (0.23)
BSCF[24]	Polymerized complex	Gold ring	1	950	0.21~0.63	1.41~3.69
BCFN (This work)	Solid state reaction	Glass ring	1	950	0.21~0.63	1.36~2.30

La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF), La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSTF), Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF), BaCo_{0.7}Fe_{0.22}Nb_{0.08}O_{3-δ} (BCFN)

**Fig. 7.** Oxygen permeation flux of BCFN membrane according to temperature, oxygen partial pressure and CO₂ concentration.

0.63 atm)이 다른 산소와 질소의 혼합가스과 이산화탄소 300 ppm이 포함된 혼합공기(Po₂ = 0.21 atm)를 사용하였다. 각 온도에서의 산소투과량은 70 min 동안 분석 후 얻은 투과량 값들을 평균하여 결정하였다. 산소투과량은 온도 및 산소분압이 증가할수록 증가하였으며, 산소분압 0.63 atm (Po₂ = 0.63 atm)의 경우 950°C에서 2.30 mL/min · cm²의 산소투과량을 보였다. 온도 및 산소분압에 따른 산소투과량 증가는 아래의 Wagner 식 (2)로 설명 가능하다. 즉 bulk diffusion에 투과량이 의존한다면 아래 식 (2)에서 알 수 있듯이 산소투과량은 온도와 압력의 로그값에 비례하여 증가한다. 따라서 본 실험에서도 온도, 압력 증가에 따라 투과량은 증가하였다.

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

여기서 Jo₂ (mol/min · cm²)는 산소투과량, R은 기체

상수(8.314 J/mol · K)를 의미하며, F는 Faraday 상수 (9.6485 × 10⁴ C/mol), T (K)와 L (cm)은 온도와 분리막의 두께를 각각 나타낸다. σ_e, σ_i, P는 각각 전자전도도, 이온전도도, 산소분압을 나타낸다[23].

Fig. 7에서 이산화탄소가 300 ppm이 포함된 혼합공기를 사용할 경우 모사공기(Po₂ = 0.21 atm)를 사용했을 때 보다 산소투과량이 최대 약 2.9% 감소하였다. 본 연구진은 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 분리막을 이용하여 산소분압 및 공기 중 이산화탄소 농도에 따른 산소투과량을 분석하였으며, 이산화탄소가 포함된 모사공기를 원료로 공급할 경우 분리막 표면에 이산화탄소에 의한 탄산염 형성으로 모사공기를 사용할 경우보다 산소투과량이 약 40% 감소하였다고 보고하였다[24]. 그러나 본 실험에서는 이산화탄소가 존재하는 모사공기를 사용하여도 산소투과량 감소는 아주 작음을 알 수 있다. 이런 현상은 BaCo_{0.7}Fe_{0.22}Nb_{0.08}O_{3-δ} (BCFN) 조성의 경우 B-자리에 높은 전자가 가지는 Nb⁵⁺가 치환됨에 따라 구조적 안정성이 증진되었기 때문인 것으로 판단된다[21].

Table 1은 BCFN 분리막에 대한 산소투과량을 본 연구진이 발표한 다른 조성의 분리막 투과량과 비교하여 나타낸 것이다. 합성방법의 경우 각각 차이를 보이지만, Tan 등[25]에 의하면 분리막의 산소투과 특성은 합성방법 보다는 분리막 물질특성에 영향을 받는다고 보고하였기 때문에 두께에 대한 영향만 고려된다면 충분히 상호 비교가 가능하다. LSCF와 LSTF 분리막의 경우 1.6 mm 두께를 가진 분리막으로 실험하여 투과량을 얻었으나 BSCF, BCFN 분리막과 비교하기 위해 1.0 mm 두께로 투과량으로 환산하여 표시하였다. 단 이때 분리막은 충분히 두껍기 때문에 표면 반응의 영향은 없고 투과량은 단순히 bulk diffusion에 의해 의존한다고 가정하여 식 (2)를 이용하여 투과량을 계산하였다. 투과량 변화를 통해 알 수 있듯이 950°C, Po₂ = 0.21 atm에서

산소투과량은 A-자리에 Ba이 치환되거나 B-자리에 Co가 치환될 경우 높게 나타남을 알 수 있다. 또한 B-자리에 Nb가 치환된 BCFN 분리막의 경우 $P_{O_2} = 0.21$ atm 조건에서 BSCF 분리막과 유사한 산소투과량을 보이며, 아울러 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 이산화탄소에 대해서도 내성을 가졌다. 이는 Nb 첨가량이 아주 적은 양 (0.08 at%)임에도 불구하고 안전성을 상당히 향상시킬 수 있다는 것을 보여주는 것이다.

Table 1에서 산소분압 증가에 따른 산소투과량 증가를 비교하면 BSCF 분리막은 $P_{O_2} = 0.63$ atm에서 3.69 mL/min · cm²으로 162% 증가한 반면, BCFN 분리막은 2.3 mL/min · cm²으로 69%만 증가하였다. 조성이 다르기 때문에 압력에 따라 투과량이 달라질 수도 있겠지만, 이러한 투과량 변화에는 밀봉방법에 있어 유효투과면적 차이에 의한 영향도 존재할 것으로 판단된다. 즉 본 실험에서는 분리막 옆면 즉 두께를 통한 산소 투과는 원천적으로 불가능하지만, BSCF 투과 실험의 경우 [24] 분리막 두께를 통해 산소 투과가 가능하기 때문에 투과량이 압력에 따라 더 증가한 것으로 사료된다. 분리막 두께를 통한 산소투과 특성에 대한 연구는 추후에 논문으로 정리할 예정이다. 마지막으로 여기서 강조해야 할 부분은 첫째 Nb가 투과량을 유지하며 상 안전성을 높일 수 있다는 것과 둘째 분리막 옆 두께를 통한 투과량이 전체 투과에 영향을 미칠 수 있기 때문에 분리막 특성을 규명할 때 밀봉 방법이 같아야만 동일하게 비교할 수 있다는 것이다.

4. 결 론

고상 반응법을 이용하여 $BaCo_{0.7}Fe_{0.22}Nb_{0.08}O_{3-\delta}$ 조성의 산화물을 합성하였으며, TGA분석을 통해 분말과 분리막의 하소 온도 및 소결 온도를 결정하였다. 제조된 $BaCo_{0.7}Fe_{0.22}Nb_{0.08}O_{3-\delta}$ 분리막의 XRD 분석결과 단일상의 페롭스카이트 구조를 보였다. 밀봉재료는 유리 ring을 사용하였고, 유리 ring에 의한 유효투과면적으로의 확산 · 침투 현상과 분리막 옆 두께 방향으로의 산소투과를 막기 위해 새로운 밀봉방법을 채택하였다. 새로운 밀봉 방법에 따른 가스누출 분석결과 질소 누출량은 0.045 mL/min 수준이었다. 산소투과량은 온도 및 산소분압(P_{O_2})이 증가할수록 증가하였으며, $P_{O_2} = 0.63$ atm의 경우 950°C 에서 2.3 mL/min · cm²의 값을 나타내었

다. 또한, 이산화탄소 300 ppm이 포함된 혼합공기를 원료가스로 사용한 경우 산소투과량은 모사공기($P_{O_2} = 0.21$ atm)를 사용했을 때 보다 약 2.9%만 감소하였는데, 이러한 결과는 Nb를 doping한 BCFN 조성이 BSCF 조성보다 이산화탄소에 대한 내성이 우수하다는 것을 보여준다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리기술 개발 사업단의 연구비 지원(16-2008-04-001-00)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. 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).
2. K. Thambimuthu, M. Soltanieh, and J. C. Abanades, "IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage", ed. O. Davidson, B. Metz, **1**, 6, Cambridge University Press London (2005).
3. J. P. Kim, J. H. Park, and Y. Yoon, "Effect of sealant materials on oxygen permeation in perovskite oxide membrane", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 382 (2008).
4. J. P. Kim, J. H. Park, and K. Y. Kim, "Comparison of Oxygen Permeability and Stability of $La_{0.6}Sr_{0.4}B_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (B=Co, Ti) Membrane", *J. Energy & Climate Change*, **2**, 75 (2007).
5. 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 $La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ oxygen membrane", *Korean Membrane J.*, **9**, 34 (2007).
6. K. T. Lim, T. L. Cho, K. S. Lee, I. S. Han, D. W. Seo, K. S. Hong, K. Bai, and S. K. Woo, "Fabrication and oxygen permeation properties of $La_{1-x}Sr_xB_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (B = Co, Ga) perovskite-type ceramic membrane", *Membrane Journal*, **11**, 143

- (2001).
7. T. M. G. A. Belzner and R. A. Huggins, "A new class of oxygen selective chemically driven non-porous ceramic membranes. Part I. A-site doped perovskites", *J. Membr. Sci.*, **75**, 151 (1992).
 8. L. Qiu, T. H. Lee, L. M. Liu, Y. L. Yang, and A. J. Jacobson, "Oxygen permeation studies of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ", *Solid State Ion.*, **76**, 321 (1995).
 9. Y. Teraoka, H. Shimokawa, C. Y. Kang, H. Kusaba, and K. Sasaki, "Fe-based perovskite-type oxides as excellent oxygen-permeable and reduction-tolerant materials", *Solid State Ion.*, **177**, 2245 (2006).
 10. J. H. Park, K. Y. Kim, and S. D. Park, "Oxygen permeation and stability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2$ and 0.3) membrane", *Desalination*, **245**, 559 (2009).
 11. H. J. M. Bouwmeester and A. J. Burggraaf, "Dense ceramic membranes for oxygen separation", *Membr. Sci. & Tech.*, **4**, 435 (1996).
 12. Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto, N. Miura, and N. Yamazoe, "Influence of constituent metal cations in substituted LaCoO_3 on mixed conductivity and oxygen permeability", *Solid State Ion.*, **48**, 207 (1991).
 13. S. Kim, Y. L. Yang, A. J. Jacobson, and B. Abeles, "Diffusion and surface exchange coefficients in mixed ionic electronic conducting oxides from the pressure dependence of oxygen permeation", *Solid State Ion.*, **106**, 189 (1998).
 14. H. J. M. Bouwmeester, "Dense ceramic membranes for methane conversion", *Catal. Today*, **82**, 141 (2003).
 15. J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenbergh, S. Liu, Y. S. Lin, and J. C. Diniz da Costa, "Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation", *J. Membr. Sci.*, **320**, 13 (2008).
 16. Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, and G. Xiong, "Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane", *J. Membr. Sci.*, **172**, 177 (2000).
 17. H. Lu, J. Tong, Y. Cong, and W. Yang, "Partial oxidation of methane in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membrane reactor at high pressures", *Catal. Today*, **104**, 154 (2005).
 18. J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, R. D. Carneim, L. R. Pederson, and W. J. Weber, "Electrochemical properties of mixed conducting perovskites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Sr, Ba, Ca}$)", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2722 (1996).
 19. C. Y. Tsai, A. G. Dixon, Y. H. Ma, W. R. Moser, and M. R. Pascucci, "Dense perovskite, $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A}' = \text{Ba, Sr, Ca}$), Membrane Synthesis, Application and Characterization", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1437 (1998).
 20. T. Ishihara, S. Fukui, H. Nishiguchi, and Y. Takita, "Mixed electronic-oxide ionic conductor of BaCoO_3 doped with La for cathode of intermediate-temperature-operating solid oxide fuel cell", *Solid State Ion.*, **152~153**, 609 (2002).
 21. Y. Cheng, H. Zhao, D. Teng, F. Li, X. Lu, and W. Ding, "Investigation of Ba fully occupied A-site $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite stabilized by low concentration of Nb for oxygen permeation membrane", *J. Membr. Sci.*, **322**, 484 (2008).
 22. J. H. Park, J. P. Kim, and I. H. Baek, "Preparation and Oxygen Permeation Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CO}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Membrane", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 477 (2008).
 23. H. Kruidhof, H. J. M. Bouwmeester, R. H. E. v. 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).
 24. J. H. Park, J. P. Kim, and S. H. Son, "Oxygen permeation and stability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membrane according to trace elements and oxygen partial pressure in synthetic air", *Energy Procedia*, **1**, 369 (2009).
 25. L. Tan, X. Gu, L. Yang, W. Jin, L. Zhang, and N. Xu, "Influence of powder synthesis methods on microstructure and oxygen permeation performance of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type membranes", *J. Membr. Sci.*, **212**, 157 (2003).