

다공성의 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 가 코팅된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 관형 분리막의 제조 및 투과 특성

김종표·표대웅*·박정훈*[†]·이용택

충남대학교 화학공학과, *한국에너지기술연구원 온실가스연구단
(2011년 11월 4일 접수, 2012년 1월 3일 수정, 2012년 1월 26일 채택)

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

Jong Pyo Kim, Dae Woong Pyo*, 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 November 4, 2011, Revised January 3, 2012, Accepted January 26, 2012)

요약: 다공성 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 로 코팅된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 관형 분리막은 압출성형 및 dip coating 방법으로 제조되었다. 코팅된 관형 분리막의 특성은 X-선 회절분석기(XRD)와 전자 주사 현미경(SEM)을 이용하여 분석하였으며, 분석결과 2 μm 의 다공성 코팅 층을 갖는 페로브스카이트 구조임을 알 수 있었다. 산소투과량 분석은 750~950°C 범위에서 공급 측과 투과 측을 대기 중 공기와 진공으로 하여 수행되었다. 다공성의 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 로 코팅된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 관형 분리막의 산소투과량은 950°C에서 3.2 mL/min · cm²로 코팅되지 않은 분리막보다 높게 나타났으며, 11일 동안의 장기 안정성 실험결과 코팅 층에 의해 안정성이 증가됨을 알 수 있었다.

Abstract: 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 were prepared by extrusion and dip coating technique. XRD and SEM result showed the tubular membrane possessed the perovskite structure and porous coating layer (thickness= about 2 μm) in surface. The oxygen permeation test was measured at condition of ambient air (feed side) and vacuum (permeate side) in the temperature range from 750 to 950°C. The oxygen permeation flux of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ tubular membrane with $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ porous coating layer reached maximum 3.2 mL/min · cm² at 950°C and was higher than non-coated $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ tubular membrane. Long-term stability test result indicated that the oxygen permeation flux was quite stable during the 11 day.

Keywords: oxygen permeation, perovskite tubular membrane, porous coating layer, BSCF, LSTF

1. 서론

지구온난화를 유발하는 온실가스 중 가장 큰 비중을 차지하고 있는 CO₂는 화석연료 사용이 증가함에 따라 현재 증가하는 추세이며, 이것을 줄이기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2]. 특히, CO₂ 포집 기술 중 순

산소 연소에 의한 포집(oxy-fuel combustion) 기술은 공기 중의 산소와 질소를 분리한 후 순산소만을 연소기에 공급시켜 고농도의 CO₂를 회수하는 기술로, 경제적인 고순도 산소를 제조를 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 기존 산소제조 공정은 초기 투자비와 에너지 소모가 크거나 고순도의 산소제조 할 수 없는 단점이 있어, 고온에서 화학적 안정성이 우수하며 초기 투자비가 적고 고순도의 산소를 제조할 수 있는 세라믹

[†]교신저자(e-mail: pjhoon@kier.re.kr)

분리막에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다[3-7].

지금까지 알려진 산소투과 세라믹 재료로는 페로브스카이트형(perovskite, ABO_3) 산화물은 가장 널리 알려져 있다[8]. 페로브스카이트 산화물 중 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ 조성의 경우 높은 전자-이온 전도성을 가지고 있으며, 고온에서 산소 공공(oxygen vacancy)의 증가에 의해 높은 산소투과 특성을 보임에 따라 산소투과 분리막 재료로 기대되는 물질이다[9-11]. 그러나 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ 조성의 산화물은 고온에서 CO_2 에 노출될 경우 화학적, 물리적 그리고 기계적 특성이 약화되며, 따라서 이것을 보완하기 위해 CO_2 에 내성을 갖는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-6}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ti}$ 등) 조성 연구가 진행되고 있다[12-16]. 앞선 연구에서, 본 연구진은 치밀한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-6}$ 가 코팅된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ 관형 분리막의 제조 및 산소투과 특성에 대해 보고하였고, CO_2 (약 500 ppm)가 일부 포함된 대기 중 조건에서 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-6}$ 코팅 층에 의해 산소투과량 및 안정성이 증가함을 알 수 있었다[17]. Zhu 등[18]은 다공성의 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ (두께 = 10 μm)가 코팅된 $\text{BaCe}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_{3-6}$ (두께 = 1.0 mm) 분리막을 제조하였으며, 다공성 코팅 층에 의한 산소 표면교환반응이 증가되어 산소 투과량을 향상시켰다고 보고하였다. 그러나 Zhu 등[18]의 결과는 표면교환 반응을 증진시키기 위해 산소투과량도가 우수한 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ 조성을 이용한 다공성 코팅 연구이며, 안정성 및 산소 투과량 증진을 위해 CO_2 에 내성이 강한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-6}$ 조성을 이용한 다공성 코팅 연구는 아직 보고되지 않았다. 산소 투과량은 Wagner 식에 따라 두께(L) 감소에 의해서 증가되며, 두께(L)가 임계두께(critical thickness, L_c)와 유사할 경우는 bulk 확산과 표면교환반응에 지배된다[19]. Chen 등[20]은 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ 조성의 경우 0.75~1.1 mm에서 산소 투과량이 bulk 확산과 표면교환 반응에 의해 지배됨을 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 분리막의 bulk 확산과 표면교환 반응을 증가시키기 위해 두께 0.8 mm의 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ 관형 분리막에 다공성의 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-6}$ 를 코팅하였으며, 제조된 다공성 코팅 분리막의 구조적, 형태학적 특성을 분석하였다. 또한, 공급 측과 투과측 조건을 대기 중 공기와 진공으로 하여, 고온에서 다공성 코팅 층에 의한 산소투과량 향상 및 안정성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 관형 분리막의 제조

$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ (BSCF) 관형 분리막은 고상반응법으로 제조된 상용분말(Grand Chemical & Material Co., LTD., Korea)을 이용하여 압출 성형법으로 제조되었다. 분리막 제조를 위해 BSCF 분말은 76.90 wt% 혼합되었으며, 첨가제로는 7.71 wt% YD-131D (Yuken Industry Co., LTD., Japan), 5.78 wt% PEG 용액(1 : 10 = PEG 400 : water, PEG 400: polyethylene glycol 400, SAMCHUN, Korea), 1.93 wt% AMP 95 (2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, Dow Chemical, U.S.A.)을 사용하였다. 여기서 YD-131D, PEG 400, AMP 95는 각각 바인더, 윤활제, 가소제이다. BSCF 분말과 첨가제의 충분한 혼합을 위해, 먼저 BSCF 분말과 바인더를 혼련기를 이용하여 약 4시간 동안 건식혼합 하였고, PEG 용액과 AMP-95는 교반기에서 약 1시간 동안 액상 혼합하였다. 액상 혼합물은 다시 9.61 wt%의 증류수와 혼합한 후 건식 혼합된 분말에 첨가 되었으며 약 2시간 동안 혼련기에서 혼합시켰다. 이렇게 제조된 혼합물은 압출기를 이용하여 관형 분리막으로 성형하였으며, 성형된 분리막은 롤링 건조기에서 약 7일 동안 자연건조시킨 후 소결하였다. 관형 분리막 소결 조건은 승온율 0.2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 1,080 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 소결하였다. 소결된 최종 관형 분리막은 끝이 막힌 형태(close-end type)로 외경 4.4 mm, 내경 2.8 mm, 두께 0.8 mm, 길이 300 mm를 가진다.

2.2. 관형 분리막 코팅

코팅에 사용된 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-6}$ (LSTF) 분말은 착체중합법(polymerized complex method)으로 합성되었으며, 본 연구진에 의해 앞서 보고되었다[16]. LSTF 코팅 층은 dip coating 방법으로 제조되었으며, 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 하소된 LSTF 분말을 이용하였다. 코팅 액 제조를 위한 혼합비는 Table 1과 같으며, 2단계에 걸쳐 혼합하였다. 1단계 혼합에서 첨가제로는 유기용매로서 Toluene (99%, Junsei, Japan), isopropanol (99%, Junsei, Japan)를 사용하였고, 분산제로는 Fish oil (Aldrich, U.S.A.)과 Triton x-100 (SAMCHUN, Korea), 가소제로 Dibutyl phthalate (99%, Junsei, Japan)를 첨가하여 24시간 동안 불 밀링하였다. 이후 혼합물에 다시 Dibutyl phthalate와 결합제인 Polyvinyl butyral (PVB, Aldrich, U.S.A.)를

Table 1. Composition for Fabrication of the LSTF Coating Slurry

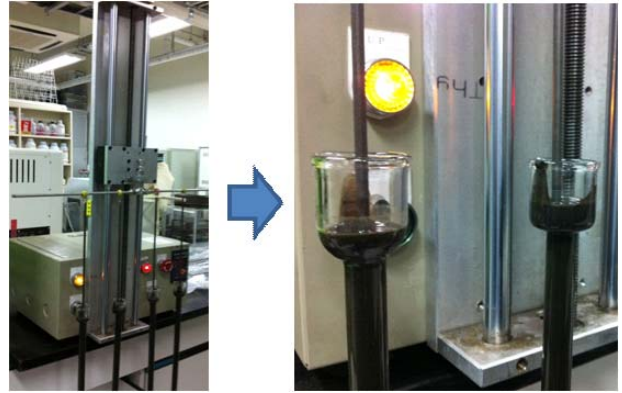
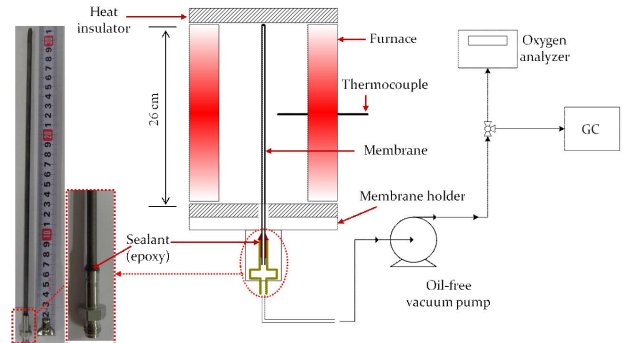
Mixing	Additives	Function	Composition ratio (wt%)
Ball milling for 24 h	LSTF powder	Material	29
	Toluene	Solvent	26
	Isopropanol	Solvent	38
	Fish oil	Dispersing agent	0.5
	Triton x-100	Dispersing agent	0.5
Ball milling for 1 h	Dibutyl phthalate	Plasticizer	1
	Polyvinyl butyral	Binder	4
	Dibutyl phthalate	Plasticizer	1

첨가하고 1시간 더 볼 밀링하여 코팅액을 제조하였다. BSCF 관형 분리막은 일정속도로 코팅액으로 침지되며, 3 cm/min의 속도로 코팅액에서 제거하는 방법으로 1회 코팅하였고, 코팅 장치는 Fig. 1에 나타내었다. LSTF 코팅 후 관형 분리막은 24시간 동안 자연건조 되었으며, 승온을 1°C/min으로 하여 1,080°C에서 2시간 소결하여 최종 다공성의 LSTF가 코팅된 BSCF 관형 분리막을 제조하였다.

LSTF 코팅액의 특성분석은 분리막 코팅 과정과 동일하게 자연건조 후의 시료를 사용하여 열중량 분석(TGA, Thermal Analyzer-SDT600, TA instrument, U.S.A.)을 통해 첨가제의 분해특성을 확인하였다. 또한, LSTF로 코팅된 BSCF 관형 분리막은 구조적 특성을 확인하기 위해 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimaplus, Japan)를 이용하여 결정성 및 상순도를 판단하였고, 전자 주사 현미경(SEM, Model 1530, LEO Co., Germany)을 사용하여 관형 분리막 표면의 상태를 확인하였다.

2.3. 산소 투과량 분석

다공성의 LSTF로 코팅된 BSCF 관형 분리막의 산소 투과 장치는 Fig. 2와 같다. 산소투과 실험을 위한 관형 분리막은 가스 누출을 방지하기 위해 밀봉재료로 에폭시(epoxy)를 사용하여 금속 피팅에 연결되며, 가스 누출 여부를 판단하기 위해 상온에서 헬륨(순도 99.999%)을 3 atm으로 관형 분리막 내부로 가압해 분리막 표면에서의 누출을 헬륨 검출기로 확인하였다. 수직형 산소 투과 장치 위, 아래에는 각각 열 방출을 방지하기 위한 단열재를 설치하였으며, 진공펌프(진공도: 2.5×10^{-1} mmHg,

**Fig. 1.** Photo images of the experimental apparatus for dip coating.**Fig. 2.** Schematic diagram of the experimental apparatus for oxygen permeation.

IDP3, VARIAN Inc., U.S.A.)는 밀봉된 관형 분리막 피팅에 연결시켰다. 산소투과량 분석을 위한 측정온도 범위는 750~950°C에서 수행하였으며, 원료가스는 대기 중 공기를 사용하여 분리막 표면에 직접 노출되도록 하였다. 산소투과량 분석은 1.8 m의 5 Å 분자체(molecular sieve)가 장착된 GC-TCD (Agilent 6890, Hewlett-Packard, U.S.A.)로 분석하였다. 기공 또는 crack을 통한 산소와 질소의 누출은 Knudsen 확산 메커니즘에 의해 $J_{N_2}^{leak} : J_{O_2}^{leak} = (32/28)^{1/2} \times 0.79 : 0.21$ 로 표현할 수 있으며, 산소투과량은 아래의 식 (1)로 결정하였다[21].

$$J_{O_2} \text{ (mL/min}\cdot\text{cm}^2\text{)} = [C_O - C_N \times 0.21/0.79 \times (28/32)^{1/2}] \times F/S \quad (1)$$

여기서 C_O 와 C_N 은 투과 측에서 GC로 분석된 산소와 질소의 농도(%)이며, F 는 전체 투과된 유체의 유량(mL/min), S 는 분리막의 유효 단면적(cm^2)이다. 또한,

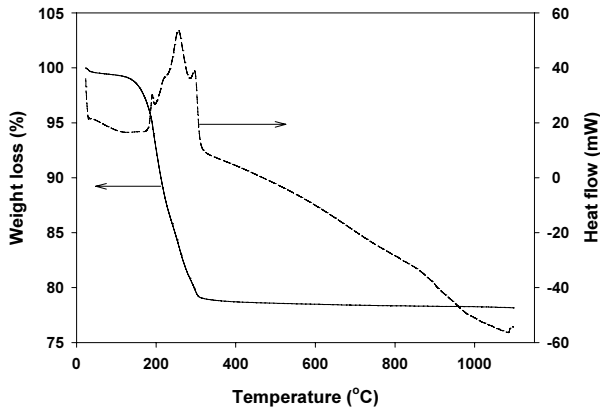


Fig. 3. TGA result of LSTF coating slurry after drying for 24 h.

분리막의 유효단면적 S 는 식 (2)에 의해 계산되었다.

$$S = \frac{\pi L(d_o - d_i)}{\ln(d_o/d_i)} \quad (2)$$

여기서 L 은 관형 분리막의 길이(cm)이며, d_o 와 d_i 는 각각 분리막의 외경(cm)과 내경(cm)이다.

3. 결과 및 토론

3.1. 관형 분리막의 코팅 특성

다공성의 LSTF로 코팅된 BSCF 관형 분리막은 dip coating 방법으로 제조되었으며, Fig. 3은 LSTF 코팅액의 TGA 분석결과이다. TGA 분석결과 LSTF 코팅액은 2단계에 걸쳐 무게감소를 보였으며, 1단계인 150 °C 이하에서는 자연건조 후 남아있는 유기용매의 증발에 의해 약 2%의 무게감소를 보였고, 2단계 무게감소는 약 150~300°C의 온도범위에서 4개의 발열피크와 함께 급격하게 나타났다. 이것은 분산제, 가소제 및 결합제의 분해 및 연소에 의한 것으로 무게감소는 약 18%를 보였으며, 유기용매가 자연건조 후 2% 존재한다고 가정하였을 경우의 무게 비와 일치하는 것으로 나타났다. 또한, 300~1,100°C 범위에서 약 1%의 무게감소가 나타났는데, 이러한 결과는 첨가제 및 800°C에서 하소된 LSTF 분말에 남아있는 탄산염이 미량 존재하여 분해된 것으로 판단된다[16].

1,080°C에서 2시간 동안 소결 후 제조된 LSTF로 코팅된 BSCF 관형 분리막의 특성은 XRD 및 SEM 분석

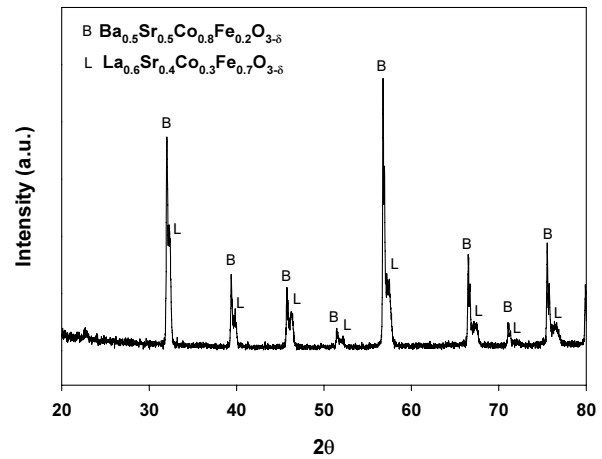


Fig. 4. XRD pattern of LSTF coated BSCF tubular membrane sintered at 1,080°C for 2 h.

을 통해 살펴보았으며, Fig. 4는 코팅 분리막 표면의 XRD 분석결과를 보여준다. XRD 분석결과 페롭스카이트 구조를 보였고, BSCF와 LSTF 분말합성 시 배출되는 CO_2 와 반응하여 생성되기 쉬운 BaCO_3 , SrCO_3 등의 탄산염이 생성되지 않았다. 또한, BSCF가 피크가 LSTF 피크보다 2θ 각이 낮은 쪽에서 나타났는데, 이것은 BSCF 분리막의 격자상수(lattice parameter)가 3.9917 Å으로 LSTF의 격자상수 3.9160 Å보다 크기 때문이다[17,22]. 따라서 다공성 코팅 층의 XRD 분석결과 BSCF와 LSTF 구조를 모두 관찰할 수 있었다. Fig. 5는 코팅되지 않은 BSCF와 LSTF로 코팅된 BSCF 관형 분리막의 SEM 분석 결과이다. Fig. 5(a)는 코팅되지 않은 BSCF 분리막 표면으로 기공(pore)이나 crack은 없었고 결정계면(grain boundary)이 뚜렷하게 보였다. Fig. 5(b)와 5(c)는 LSTF로 코팅된 BSCF 분리막의 표면과 단면을 나타낸 것이며, 코팅 층이 다공성의 형태임을 확인할 수 있었고, 코팅 두께는 약 2 μm 이다. 본 연구진은 선행 연구에서 치밀 코팅 층을 제조하여 보고한 바 있으며[17], 본 연구와 상이한 점은 결합제의 양과 승온 속도이다. 따라서 바인더의 양과 승온 속도의 증가가 기공(pore) 형성에 있어 중요한 변수임을 알 수 있었다.

3.2. 산소투과 특성

산소투과 실험에 사용된 LSTF로 코팅된 BSCF 관형 분리막은 두께 0.8 mm의 BSCF 관형 분리막에 LSTF를 코팅한 것으로, 코팅 층은 다공성의 형태를 가지며, 코팅 두께는 2 μm 이다. 공급 측(feed side)과 투과 측

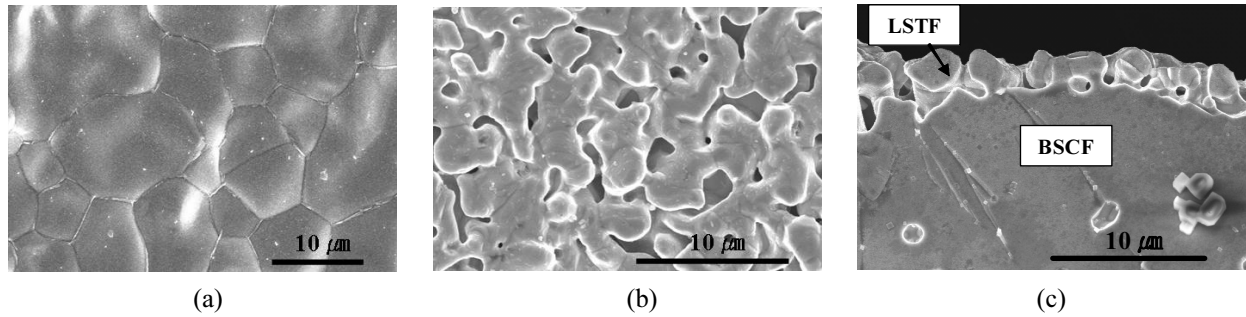


Fig. 5. SEM images of (a) feed side of BSCF tubular membrane, (b) feed side, and (c) fractured cross-section of LSTF coated BSCF tubular membrane.

Table 2. Oxygen Permeation Flux of Non-coated and LSTF Coated BSCF Tubular Membrane

Tubular membranes	Effective area (cm ²)	Temp. (°C)	O ₂ production rate (mL/min)	O ₂ permeation flux (mL/min · cm ²)
BSCF	26.7	900	65.77	2.46
		950	77.94	2.92
LSTF coated BSCF		900	68.68	2.57
		950	84.22	3.16

(permeate side)은 각각 대기 중 공기와 진공으로 하여 산소 분압을 유지하였으며, 750~950°C에서 산소투과 특성을 살펴보았다. 또한, 다공성의 LSTF 코팅 층에 의한 산소투과 특성을 비교하기 위해 LSTF가 코팅되지 않은 BSCF 관형 분리막을 이용하여 추가 실험하였다. Table 2는 900 및 950°C에서 LSTF 코팅 여부에 따른 산소투과량 분석결과이며, 전기가열로 내에서의 유효투과면적은 26.7 cm²이다. 산소투과량은 온도가 증가할수록 LSTF를 코팅할 경우 증가하는 것으로 나타났으며, LSTF로 코팅된 BSCF 관형 분리막에서 3.16 mL/min·cm² (950°C)의 높은 산소투과량을 보였다. 측정온도가 900에서 950°C로 증가할 경우, LSTF로 코팅된 BSCF 관형 분리막의 산소투과량 증가율은 22.6%로 코팅되지 않은 BSCF 관형 분리막의 18.5%보다 높게 나타났다. 또한, LSTF가 코팅된 BSCF 관형 분리막은 코팅되지 않은 것과 비교하여, 900 및 950°C에서 각각 4.4%, 8.1% 산소투과량이 증가한 것으로 나타났다. LSTF가 코팅된 BSCF 관형 분리막의 산소 투과량이 코팅되지 않은 분리막에 비해 높게 나타난 것은 2 μm의 LSTF 다공성 코팅 층에 의해 표면에서의 산소교환 반응과 대기 중 공기에 포함된 CO₂에 대한 내성이 증가되었기 때문이다. 즉, BSCF 관형 분리막의 경우 두께가 0.8 mm ($L=L_c$)로 산소 투과량이 bulk 확산과 표면교환 반응에

의해 지배되는데, LSTF 조성의 다공성 코팅 층이 표면 흡착을 통한 산소교환반응을 더욱 증가 시켰을 뿐만 아니라 표면에서 CO₂에 의해 생성되기 쉬운 BaCO₃ 등의 2차상 생성을 최소화하였기 때문으로 판단된다. 이러한 결과는 Zhu 등[18]에 의해 보고된 다공성 BSCF (두께 10 μm)가 코팅된 BaCe_{0.15}Fe_{0.85}O_{3-δ} 분리막의 산소투과 실험결과 및 본 연구진[17]에 의해 앞서 보고한 LSTF가 코팅된 BSCF 관형 분리막의 장시간 투과 실험을 통한 안정성 평가와 잘 일치하였다.

Fig. 6은 다공성의 LSTF로 코팅된 BSCF 관형 분리막의 산소투과량을 온도의 함수로서 Arrhenius plot한 결과이다. 활성화 에너지(E_a)는 Arrhenius plot으로 산출되었으며 62.95 kJ/mol의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 본 연구진에 의해 보고된 코팅 되지 않은 BSCF 관형 분리막(두께 1.0 mm)의 활성화 에너지 52.47 kJ/mol에 비해 높은 값이다[23]. Tan 등[24]의 보고에 의하면 활성화 에너지는 분리막의 물질특성에 영향을 받는다고 보고하였고, 따라서 본 연구에서는 BSCF 관형 분리막 표면에 조성이 다른 LSTF를 코팅하였기 때문에 활성화 에너지의 차이가 나타난 것으로 판단된다.

Fig. 7은 LSTF로 코팅된 BSCF 관형 분리막의 질소 누출량과 산소 순도를 나타낸 것으로, 750~900°C 범위에서 GC로 측정되었다. 질소 누출량의 경우 측정된

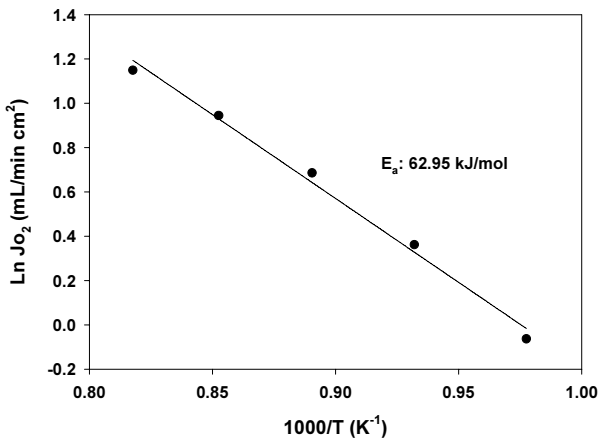


Fig. 6. Arrhenius plot calculated from oxygen permeation flux of LSTF coated BSCF tubular membrane.

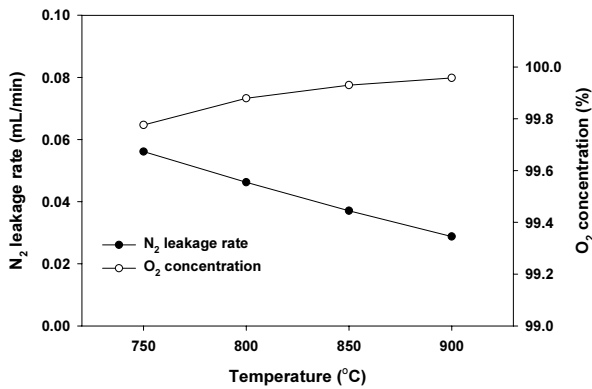


Fig. 7. Nitrogen leakage rate and oxygen concentration of LSTF coated BSCF tubular membrane according to temperature.

온도 범위에서 0.1 mL/min 이하를 나타냈으며, 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 분리막과 밀봉 재료에서 생성될 수 있는 누출은 산소투과 실험 전 이미 He 가스를 이용하여 확인하였으며, 실험 중 발생한 미량의 질소 누출은 가스라인에서의 피팅 연결 부분이나 진공펌프 연결라인에서 생성된 것으로 판단된다. 또한, 산소순도는 온도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났으며, 900°C에서 99.9% 이상의 순도를 보였다. 이러한 산소순도는 산소투과량과 밀접한 관련이 있으며, Tan 등[25]은 중공사막의 개수가 증가(산소생산량 증가)할수록 산소순도 또한 증가한다고 보고하였다. 따라서 관형 분리막 개수가 증가된 모듈공정의 경우 산소순도는 더욱 증가될 것으로 판단되며, 향후 고순도 산소 제조공정에 적용이 용이할 것으로 사료된다.

다공성의 LSTF가 코팅된 BSCF 관형 분리막의 장기

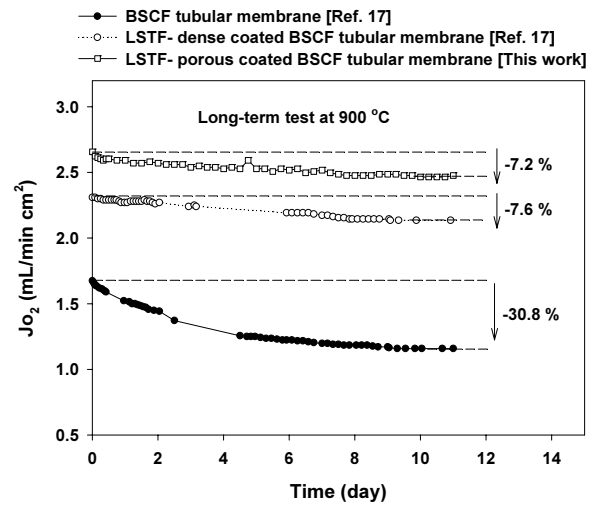


Fig. 8. Long-term operation test of LSTF coated BSCF tubular membrane at 900°C.

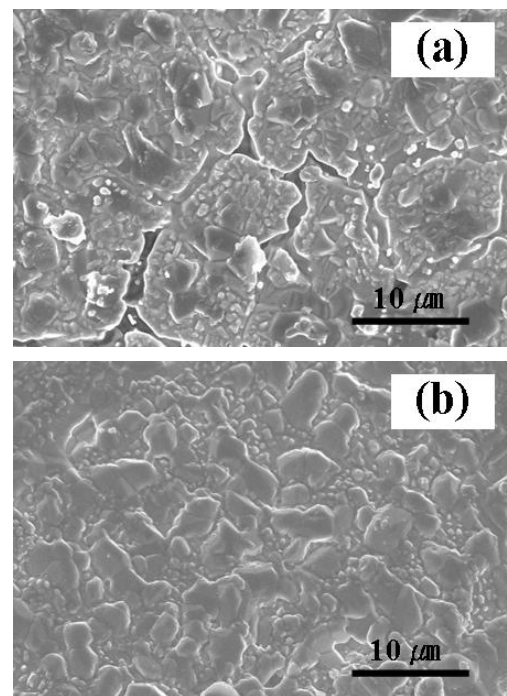


Fig. 9. SEM images of the feed side of (a) non-coated and (b) LSTF coated BSCF tubular membrane after oxygen permeation test.

안정성 실험은 900°C에서 약 11일 동안 수행되었으며, 분석결과는 Fig. 8과 같다. 실험 초기와 대비하여 11일 후 산소투과량은 약 7.2% 감소하였으며, 이러한 결과는 앞서 보고된[17] 코팅되지 않은 BSCF 관형 분리막의 산소투과량 감소율 30.8%보다 작았으며, 치밀한 LSTF가 코팅된 BSCF 관형 분리막의 산소투과량 감소율

(7.6%)과 유사하게 나타났다. 이것은 공급측 가스를 대기 중 공기를 사용할 경우 코팅 형태(다공성 또는 치밀)가 장기 안정성에 큰 영향을 주지 않음을 의미한다. Fig. 9는 산소투과 실험 후 관형 분리막 표면의 SEM 분석 결과이다. Fig. 9(a)는 코팅되지 않은 BSCF 관형 분리막의 분석결과로, 산소투과 전에 확인된 결정계면 (grain boundary)은 나타나지 않았으며, crack과 함께 전체적으로 표면이 분해된 형태를 보였다. 반면에 Fig. 9(b)는 다공성의 LSTF 코팅 층을 나타낸 것으로, 초기 균일한 코팅 층은 확인되지 않았으나 crack 없이 깨끗한 표면을 유지하였다. 따라서 BSCF 관형 분리막에 다공성의 LSTF 코팅은 안정성 증진에 효과가 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

다공성의 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-5}$ (LSTF)로 코팅된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-5}$ (BSCF) 관형 분리막은 압출성형 및 dip coating 방법으로 제조하였다. XRD 및 SEM 분석결과 제조된 코팅 관형 분리막은 페롭스카이트 구조를 보였으며, 약 2 μm 의 두께를 갖는 다공성의 LSTF 코팅 층을 확인하였다. 산소투과량 분석은 공급측과 투과측을 대기 중 공기와 진공 조건으로 하여 수행하였으며, LSTF로 코팅된 관형 분리막의 산소투과량은 900 및 950°C에서 각각 2.6, 3.2 $\text{mL}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ 으로 코팅되지 않은 분리막 보다 높았고, 온도 증가(900 → 950°C)에 따른 산소투과 증가율(22.6%) 또한 높게 나타났다. 다공성의 LSTF로 코팅된 BSCF 관형 분리막의 활성화 에너지는 62.95 kJ/mol 이며, 900°C에서 99.9% 이상의 산소순도를 보였다. 또한, 장기 안정성 실험결과 약 11일 후 7.2%의 산소투과량 감소가 나타났으며, 산소투과 후 SEM 분석결과 crack없이 깨끗한 표면을 유지하였다. 따라서 BSCF 관형 분리막에 다공성의 LSTF 코팅은 표면교환반응 및 안정성 증진에 효과가 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 논문은 에너지기술연구원 주요사업 ‘고투과 산소 분리막 및 컴팩트 모듈화 기술 개발’과제의 연구비 지원으로 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. H. Lee, “Membrane separation of carbon dioxide”, *Membrane Journal*, **4**, 78 (1994).
3. 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).
4. 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).
5. J. Luyten, A. Buekenhoudt, W. Adriansens, J. Coymans, H. Weyten, F. Servaes, and R. Leysen, “Preparation of LaSrCoFeO_{3-x} membranes”, *Solid State Ion.*, **135**, 637 (2000).
6. J. P. Kim, J. H. Park, and K. Y. Kim, “Comparison of oxygen permeability and stability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-5}$ (B=Co, Ti) Membrane”, *J. Energy & Climate Change*, **2**, 75 (2007).
7. J. H. Park, J. P. Kim, and I. H. Baek, “Preparation and oxygen permeation properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CO}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-5}$ membrane”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 477 (2008).
8. 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 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-5}$ (B=Co, Ga) perovskite-type ceramic membrane” *Membrane Journal*, **11**, 143 (2001).
9. Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, and G. Xiong, “Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-5}$ oxygen membrane”, *J. Membr. Sci.*, **172**, 177 (2000).
10. Z. Shao, G. Xiong, J. Tong, H. Dong, and W. Yang, “Ba effect in doped $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-5}$ on the phase structure and oxygen permeation properties

- of the dense ceramic membranes”, *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 419 (2001).
11. S. Svarcova, K. Wiik, J. Tolchard, H. J. M. Bouwmeester, and T. Grande, “Structural instability of cubic perovskite Ba_xSr_{1-x}Co_{1-y}Fe_yO_{3-δ}”, *Solid State Ion.*, **178**, 1787 (2008).
 12. Z. Yáng, A. S. Harvey, and L. J. Gauckler, “Influence of CO₂ on Ba_{0.2}Sr_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} at elevated temperatures”, *Scripta Mater.*, **61**, 1083 (2009).
 13. V. V. Kharton, A. L. Shaulo, A. P. Viskup, M. Avdee, A. A. Yaremchenko, M. V. Patrakeev, A. I. Kurboakov, E. N. Naumovich, and F. M. B. Marques, “Perovskite-like system (Sr, La) (Fe, Ga)O_{3-δ}: structure and ionic transport under oxidizing conditions”, *Solid State Ion.*, **150**, 229 (2002).
 14. A. A. Yaremchenko, M. V. Patrakeev, V. V. Kharton, F. M. B. Marques, I. A. Leonidov, and V. L. Kozhevnikov, “Oxygen ionic and electronic conductivity of La_{0.3}Sr_{0.7}Fe(Al)O_{3-δ} perovskites”, *Solid State Ion.*, **6**, 357 (2004).
 15. I. Kaus, K. Wiik, K. Kleveland, B. Krogh, and S. Aasland, “Oxygen transport properties in La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}M_yO_{3-δ} (M = Cr, Ti), 0.2 < x < 0.8, 0.2 < y_{Ti} < 0.5, 0.1 < y_{Cr} < 0.3”, *Solid State Ion.*, **178**, 817 (2007).
 16. J. H. Park, K. Y. Kim, and S. D. Park, “Oxygen permeation and stability of La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_xFe_{1-x}O_{3-δ} (x = 0.2 and 0.3) membrane”, *Desalination*, **245**, 559 (2009).
 17. J. P. Kim, J. H. Park, E. Magnone, and Y. Lee, “Significant improvement of the oxygen permeation flux of tubular Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membranes covered by a thin La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} layer”, *Mater. Lett.*, **65**, 2168 (2011).
 18. X. Zhu, Y. Cong, and W. Yang, “Oxygen permeability and structural stability of BaCe_{0.15}Fe_{0.85}O_{3-δ} membranes”, *J. Membr. Sci.*, **283**, 38 (2006).
 19. H. J. M. Bouwmeester, H. Kruidhof, and A. J. Burggraaf, “Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides”, *Solid State Ion.*, **72**, 185 (1994).
 20. Z. Chen, R. Ran, Z. Shao, H. Yu, J. C. Diniz da Costa, and S. Liu, “Further performance improvement of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} perovskite membranes for air separation”, *Ceram. Int.*, **35**, 2455 (2009).
 21. Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, and G. Xiong, “Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} oxygen membrane”, *J. Membr. Sci.*, **172**, 177 (2000).
 22. H. Wang, R. Wang, D. T. Liang, and W. Yang, “Experimental and modeling studies on Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) tubular membranes for air separation” *J. Membr. Sci.*, **243**, 405 (2004).
 23. J. P. Kim, S. H. Son, J. H. Park, and Y. Lee, “Fabrication and permeation properties of tubular Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membranes for oxygen separation”, *Korean Chem. Eng. Res.*, **6**, in press (2011).
 24. 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 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} perovskite-type membranes”, *J. Membr. Sci.*, **212**, 157 (2003).
 25. X. Tan, Z. Wang, B. Meng, X. Meng, and K. Li, “Pilot-scale production of oxygen from air using perovskite hollow fibre membranes”, *J. Membr. Sci.*, **352**, 189 (2010).