

SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} 세라믹 분리막의 산소투과 특성 및 이산화탄소에 대한 내성

김 은 주 · 박 세 형 · 박 정 훈[†] · 백 일 현*

동국대학교 화공생물공학과, *한국에너지기술연구원
(2015년 10월 8일 접수, 2015년 10월 21일 수정, 2015년 10월 22일 채택)

Oxygen Permeability and Resistance to Carbon Dioxide of SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} Ceramic Membrane

Eun Ju Kim, Se Hyoung Park, Jung Hoon Park[†], and Il Hyun Baek*

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Pil-dong 3-ga, Jung-gu, Seoul 04620, Korea

*Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea

(Received October 8, 2015, Revised October 21, 2015, Accepted October 22, 2015)

요 약: 고상반응법을 이용하여 SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} 조성의 산화물을 합성하였으며, 합성된 분말은 압축 성형 후 1250°C에서 소결하여 치밀한 세라믹 분리막을 제조하였다. XRD 분석을 통해 단일상의 페로브스카이트 구조를 확인하였다. 산소 분압이 0.21 atm, 측정 온도가 800~950°C인 조건하에서 산소투과를 분석한 결과 온도가 증가할수록 산소투과량은 증가하였고, 950°C에서 1.839 mL/min · cm²로 최대값을 나타내었다. 니오븀(Nb)을 포함한 세라믹 분리막의 상안정성 및 이산화탄소 내성을 확인하기 위하여 900°C에서 이산화탄소가 500 ppm이 포함된 혼합공기를 이용하여 장기투과 실험을 수행하였다. 이산화탄소에 노출된 SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ}의 상안정성은 XRD와 TG로 분석하였다. 분석 결과, 이산화탄소에 노출된 SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} 조성의 경우 약 8%의 SrCO₃가 생성되었으나, 이 수준의 SrCO₃ 생성량은 분리막의 산소투과도에 큰 영향을 주지 않는 것을 확인하였다.

Abstract: SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} oxide was synthesized by solid state reaction method. Dense ceramic membrane was prepared using as-prepared powder by pressing and sintering at 1250°C. XRD result of membrane showed single perovskite structure. The oxygen permeability were measured under 0.21 atm of oxygen partial pressure (P_{O_2}) and between 800 and 950°C. The oxygen permeation flux of SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} membrane was increased with the increasing temperature. The maximum oxygen permeation flux was 1.839 mL/min · cm² at 950°C. Long period permeability experiment was carried out to confirm the phase stability and CO₂-tolerance of membrane containing Nb in the condition of air with CO₂ (500 ppm) as feed stream at 900°C. The phase stability and CO₂-tolerance of SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} were investigated by XRD and TG analysis. The result of SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} which exposed carbon dioxide for 100 hours indicated 8wt% of SrCO₃. But it was known that the level of SrCO₃ production dose not have a significant effect on oxygen permeability.

Keywords: perovskite, Nb-doping membrane, CO₂ tolerance, oxygen permeability, phase stability

1. 서 론

이산화탄소는 지구 온난화를 유발하는 물질로, 이를 줄이기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 순수 산소 연소 이산화탄소 포집(oxy-fuel combustion CO₂

capture) 기술은 공기 중의 산소와 질소를 분리하여 순수 산소만을 연소기에 공급, 연소시켜 고농도의 이산화탄소를 회수하는 기술이다[1-3]. 따라서 공기로부터 고순도의 산소를 제조하는 기술의 개발이 전 세계적으로 활발히 수행되고 있다[4]. 현재 공기 분리 방법으로는 심

[†]Corresponding author(e-mail: pjhoon@dongguk.edu, <http://orcid.org/0000-0002-8410-8005>)

냉법이 상용화되어 있으나 높은 공정비용과 매우 높은 공정 압력, 매우 낮은 공정 온도의 문제를 가지고 있다[5]. 따라서 심냉법, 흡착법 등 기존의 산소 제조 공정보다 경제성이 있는 새로운 기술을 개발하기 위해 배가스의 고온을 활용하는 산소 분리기술이 개발되고 있다[6-8].

전자전도성과 이온전도성을 모두 가지고 있는 혼합 전도성 세라믹 분리막(Mixed Ionic Electronic Conducting Ceramic Membrane)은 무한대의 선택도를 가지기 때문에 별도의 공기분리 장치 없이도 고농도의 산소와 낮은 산소제조 단가를 얻을 수 있다. 세라믹 분리막은 산소 이온만을 선택적으로 투과하여 100%에 가까운 산소를 공기로부터 분리해 낼 수 있으며, 기존 공정 대비 35% 이상의 산소 생산 비용을 저감할 수 있다[9]. 따라서 세라믹 분리막은 100%에 가까운 산소가 필요한 산소 연소, 연소 전 가스화 공정에 적용할 수 있다[10,11].

분리막의 산소투과 특성은 조성, 두께, 표면 개질, 운전 조건 등에 의해 결정되며, 특히 분리막의 안정성 증진을 위해 분리막 재료 및 조성에 대한 연구가 진행되었다. 대표적인 페로프스카이트형 산화물(ABO_3)인 $LaCoO_3$ 을 기본으로 하여 A-site와 B-site에 각각 Sr와 Fe가 치환된 $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCFO) 조성에 대한 연구가 활발히 이루어졌다. 이온의 전하수가 +2인 Ca, Sr, Ba를 A-site에 치환하였을 때, 산소 공공이 증가하였으며 높은 산소투과도를 나타내었다[12]. 코발트(Co) 조성의 분리막의 경우, 산소와의 결합에너지가 약하기 때문에 높은 산소투과도를 가졌다[13,14].

그러나 페로프스카이트 산화물의 A-site에 존재하는 알칼리토금속은 염기성을 나타내기 때문에 산성의 CO_2 와 반응하여 탄산화합물(carbonate)을 형성하며 분리막의 산소투과 특성을 저하시키는 현상이 확인되었다[15]. $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 분리막의 경우 CO_2 에 노출되었을 때 불과 몇 분만에 탄산화합물을 형성하였으며 산소투과량이 급격히 감소하였다[16]. 이는 탄산화합물을 형성하는 동시에 페로프스카이트 구조가 분해되어 표면반응이 없는 층을 형성하였기 때문이다[17,18]. 이산화탄소 내성을 개선하기 위하여 다양한 조성의 분리막이 연구되었으며 B-site에 Ti를 도핑한 $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2-y}Ti_{x+y}O_{3-\delta}$ 분리막은 쓸개가스(sweep gas)로 CO_2 를 사용한 장기 실험에서 80시간 동안 산소투과도가 유지되었다. $SrCoO_{3-\delta}$, $Ba(Co,Fe)O_{3-\delta}$ 분리막 또한 Nb 도핑을 통해 환원성 분위기에서의 높은 상안정성과 산소투과특성이 확인되었다[19-22].

따라서 본 연구에서는 B-site에 소량의 Nb 도핑을 통해 이산화탄소에 대한 내성이 있을 것으로 판단되는 $SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ 조성의 분리막을 제조하였고, 이산화탄소 분위기에서의 상안정성을 확인하였다. 또한, 온도에 따른 분리막의 산소분리 특성을 파악하였다.

2. 실험

2.1. 분말합성 및 분리막 제조

산소분리를 위한 페로프스카이트 분말은 고상반응법(solid state reaction method)을 이용하여 $SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ 조성의 산화물을 제조하였다. 실험을 위한 선구물질로 $Sr(NO_3)_2$ (순도 99%, Aldrich, USA), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (순도 98%, Aldrich, USA), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (순도 99%, Aldrich, USA), Nb_2O_5 (순도 99%, Aldrich, USA)를 사용하였다. 화학양론에 맞게 정량 후 에탄올과 함께 5시간 동안 볼 밀링하였고 $120^\circ C$ 에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조한 분말은 $800^\circ C$ 에서 2시간 동안 하소하였고, 하소된 분말은 유발에서 분쇄하였다. 하소된 분말을 지름 20 mm의 스테인레스 몰드에 넣고 일축가압 프레스(Hanil oil pressure, Korea)를 이용하여 $9\text{ ton}/3.14\text{ cm}^2$ 의 압력으로 가압하여 평판형태로 성형한 후 $2^\circ C/min$ 의 승온속도로 $1250^\circ C$ 에서 5시간 동안 소결하였다. 소결된 분리막 표면을 연마기(GLP-S20, Korea)에서 600 grit SiC로 연마한 후 최종 1.0 mm의 두께를 갖는 분리막을 제조하였다. 제조된 분리막의 결정 구조를 X선 회절기(XRD, Rigaku Ultima IV, Japan)를 이용하여 분석하였다.

2.2. 산소투과 특성

Fig. 1은 $SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ 분리막의 산소투과 실험 장치이다. 투과장치 내의 가스누출을 막기 위해 34 mm의 외경을 갖는 Glass ring을 투과장치 내부에 고정시킨 후 $1^\circ C/min$ 으로 $950^\circ C$ 에서 용융시켰다. 용융된 glass ring은 공급가스와 쓸개가스가 닿는 분리막의 유효 투과면적을 제외한 측면, 공급면, 투과면 모두 밀봉하였다. 공급가스 주입 방향으로 질소(순도 99.999%)를 20 mL/min으로 주입한 후 쓸개가스 주입 방향으로 헬륨을 20 mL/min으로 주입하여 쓸개가스에 포함된 질소의 농도를 molecular sieve 5A column이 장착된 GC-TCD (Agilent 6890, Hewlett-Packard, USA)로 분석하여 가스누출을 확인하였다. 질소 가스 누출이 0.5% 이하임을

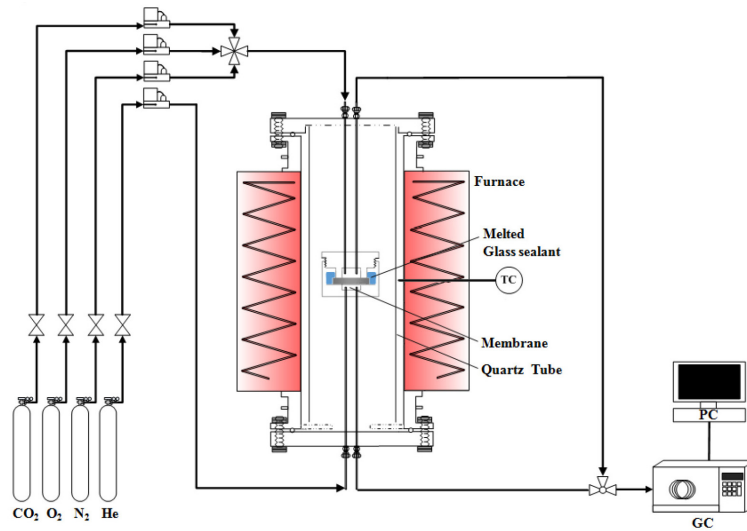


Fig. 1. The schematic diagram of experimental apparatus.

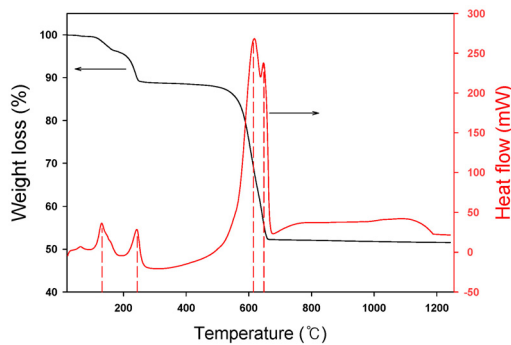


Fig. 2. TG and DSC curve of SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} precursor.

확인한 후 산소투과 실험을 진행하였다. 실산소투과 실험은 공급가스로 500 ppm의 이산화탄소가 포함된 혼합 공기(21 vol% O₂ + 79 vol% N₂)를 20 mL/min로 주입하고 쓸개가스로 헬륨을 20 mL/min으로 주입하였다. 공급가스의 산소 분압(P_{O_2})은 대기 중의 산소 분압과 같은 0.21 atm으로 하였으며, 800~950°C의 온도 범위에서 산소투과도를 측정하였다.

2.3. 이산화탄소 분위기에서의 상안정성 실험

SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} 분리막의 이산화탄소 내성을 확인하기 위하여 장기 운전 실험을 하였다. 900°C의 온도에서 이산화탄소 500 ppm이 포함된 혼합공기에 0, 50, 100시간 동안 SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} 분리막을 노출시키고 X-ray diffraction (XRD) 분석을 통해 상안정성을 확인하였다. XRD 분석은 SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} 분리막을 유발에서 분쇄한 분말을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말과 분리막의 특성

Fig. 2은 고상반응법으로 제조한 SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} 선구물질의 TG 분석 결과이다. TG 분석은 공기 분위기에서 10 °C/min으로 1250°C까지 승온하여 측정하였으며, 선구물질의 경우 초기질량의 49% 무게 감량을 보였다. 발열피크는 100~700°C 범위에서 4개가 형성되었는데 120°C에서의 피크는 선구분말에 포함된 수분의 기화에 의한 것으로 판단되며, 235°C에 나타난 피크는 SrNb₂O₆ 생성[23]에 의한 것으로 사료된다. 또한, 612°C와 640°C에서 나타난 가장 큰 피크는 각각 Sr(NO₃)₂, Co(NO₃)와 Fe(NO₃)에 포함된 NO₃의 분해에 의해 나타나는 것으로 판단된다.

또한, 1250°C에서 소결한 분리막의 결정 구조를 XRD를 이용하여 분석하였다. 분리막의 XRD 결과는 Fig. 5에 제시하였다.

3.2. 산소투과 특성

Fig. 3는 SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} 분리막의 온도에 따른 산소투과 특성 결과이다. 산소투과 실험을 진행하기 전 헬륨을 주입하여 장치 내부에 존재하는 질소와 산소를 제거하였다. 산소분압은 0.21 atm로 고정시키고, 800~950°C까지 50°C 간격으로 투과량을 측정하였으며, 각 온도에서 평형 유지 후 100분 동안 산소투과량을 측정하였다. GC에서 분석된 산소와 질소의 농도를 이용하

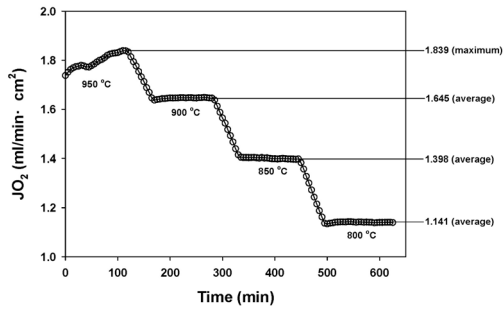


Fig. 3. Temperature dependence of oxygen permeation flux of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ membrane at oxygen partial pressure of 0.21 atm.

여 산소투과량은 다음과 같은 식 (1)로 결정하였다.

$$J_{O_2} [\text{ml}/\text{min} \cdot \text{cm}^2] (\text{STP}) = \frac{F_{\text{permeation}} [\text{ml}/\text{min}] y_{O_2} [v\%] - \text{Leakage correction}}{A [\text{cm}^2]} \quad (1)$$

여기서 $F_{\text{permeation}}$ 은 전체 투과된 유체의 유량 (mL/min), y_{O_2} 는 산소의 농도, A는 분리막의 유효단면적 (cm²)이다. 가스 누출에 대한 보정 값은 GC 분석결과 투과된 질소로부터 주입된 질소에 대한 산소의 비로 환산하여 결정하였다[24].

산소투과 실험 결과, 온도가 증가함에 따라 산소투과량이 증가하였으며, $P_{O_2}=0.21$ atm, 950°C에서 1.839 mL/min·cm²의 최대값을 나타내었다. 이러한 온도에 따른 산소투과량의 증가는 식 (2) Wagner equation에 적용할 수 있으며[25], 산소투과 실험 결과를 Fig. 4와 식 (3)으로 나타내었다. Fig. 4는 온도에 따른 산소투과도를 선형으로 회귀분석한 것이며, 이때의 식은 (3)이 된다. Fig. 4와 식 (3)에서 볼 수 있듯이 온도와 산소투과도는 선형 관계에 있으므로 Wanger equation을 만족하는 것을 알 수 있다.

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

위의 식에서 R은 기체상수(8.314 J/mol·K), F는 패러데이 상수(9.6485 × 10⁴ C/mol), σ_e , σ_i 는 각각 전자 전도도, 이온전도도이며 T(K)와 L(cm)은 온도와 분리막의 두께, P_h 와 P_l 는 분리막 양단의 산소분압을 나타낸다[26].

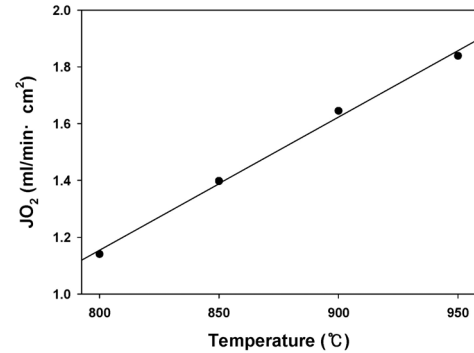


Fig. 4. Relationship between temperature and oxygen permeation flux of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ membrane at oxygen partial pressure of 0.21 atm.

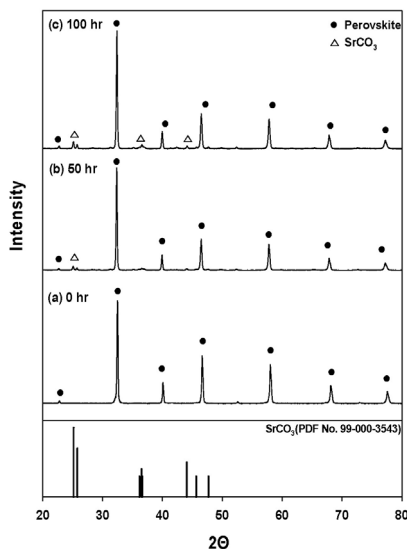
$$J_{O_2} = 0.0047T - 2.591 \quad (3)$$

Table 1은 상압 및 가압 공기 공급과 다양한 이산화탄소 purge 조건하에서 여러 문헌에 나와 있는 Ti, Nb가 치환된 $(\text{BaSr})(\text{CoFe})\text{O}_{3-\delta}$ 조성의 분리막에 대한 산소투과량을 비교하여 나타낸 것이다. P_{O_2} , C_{CO_2} , J_{O_2} 는 각각 산소분압, 혼합공기 내 이산화탄소의 농도, 산소투과량을 나타낸다. Ti나 Nb가 치환되지 않은 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 조성의 분리막의 경우 산소투과량이 2.20 mL/min·cm²로 가장 우수한 산소투과 경향을 보인다. 그러나 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 분리막은 900°C, 이산화탄소 100% purge 가스 조건하에서 산소투과도가 급격하게 감소하여 3시간의 운전 후에 산소투과도가 0이 되었다고 보고되고 있다[27]. CO₂가 없는 조건에서는 $\text{Sr}(\text{Co}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ 및 $\text{Sr}(\text{Co}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ 분리막이 높은 투과 특성을 보이나 [20], CO₂가 포함되거나 CO₂로 purge를 할 경우에는 Ti 및 Nb로 치환한 분리막은 대체로 1.3~1.8 mL/min·cm² 정도의 산소 투과량을 보였다[19,23,28]. 한 가지 특이한 점은 철강에서 부생하는 부생가스 중 하나인 coke oven gas (COG)를 purge 가스로 활용했을 때 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 분리막의 산소 투과량이 급격히 증가함을 알 수 있는데 이는 COG 안에 있는 메탄과 수소가 산소와 반응하기 때문에 투과량이 증가되는 것으로 판단된다.

본 연구의 Nb를 도핑한 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 분리막은 C_{CO_2} 가 500 ppm으로 더 높음에도 불구하고 산소투과량이 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ 보다 1.3배 크게 나타났으며 같은 운전조건에서 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 분리막보다 더 높은 산소투과 특성을 나타냈다. 따라서,

Table 1. Oxygen Permeation Fluxes of Different Ceramic Membranes Reported in the Literatures

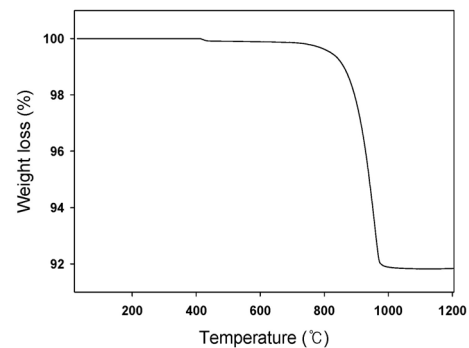
Composition	Synthesis	Thickness (mm)	Temp (°C)	P_{O_2} (atm)	C_{CO_2} (ppm)	J_{O_2} (mL/min · cm ²)	ref
SrCo _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	Sol-gel reaction	1.0	950 (900)	-	0 (106)	2.20 (0)	[27]
Sr(Co _{0.8} Fe _{0.2}) _{1-x} Ti _x O _{3-δ} (x = 0.10, 0.20)	Solid state reaction	1.0	950	0.63	pure CO ₂ purge	1.5 (x = 0.1) 1.3 (x = 0.2)	[19]
Sr(Co _{0.9} Ti _{0.1})O _{3-δ} Sr(Co _{0.9} Nb _{0.1})O _{3-δ}	Solid state reaction	1.0	900	0.21	0	3.93 4.24	[20]
BaCo _{0.7} Fe _{0.3-x} Nb _x O _{3-δ}	Solid state reaction	1.0	875	0.21	COG purge	25.7 (x = 0.08)	[21]
BaCo _{0.7} Fe _{0.22} Nb _{0.08} O _{3-δ}	Solid state reaction	1.0	950	0.21	300	1.36	[23]
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	polymerized complex	1.0	950	0.21	300 (500)	1.72 (1.70)	[28]
SrCo _{0.8} Fe _{0.1} Nb _{0.1} O _{3-δ}	Solid state reaction	1.0	950	0.21	500	1.80	this work

**Fig. 5.** X-ray diffraction patterns for SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} under synthetic air containing CO₂ (500 ppm) for (a) 0 h (b) 50 h and (c) 100 h.

SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} 분리막은 이산화탄소 분위기에서 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 분리막보다 높은 산소투과량을 나타내었다.

3.3. 안정성 평가 및 장기 테스트

Fig. 5는 900°C의 온도에서 이산화탄소 500 ppm이 포함된 혼합공기에 0, 50, 100시간 동안 노출된 SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} 분리막의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 5(a)를 통해 이산화탄소에 노출되지 않은 분리막은 불순물이 없는 단일상의 페로브스카이트 구조를 형

**Fig. 6.** TG curve of SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} powder exposed to synthetic air containing CO₂ (500 ppm) for 100 h.

성한 것을 알 수 있다. 이산화탄소에 대한 노출시간이 증가할수록 Fig. 5(b-c)에서 볼 수 있듯이 SrCO₃가 미량 생성되었으나 페로브스카이트를 나타내는 주요피크는 변함이 없었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 Nb을 도핑하지 않은 SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 조성의 페로브스카이트 산화물의 경우 이산화탄소 조건하에서 산소가 투과되지 않았다. 이는 SrCO₃가 다량 생성되어 페로브스카이트의 표면을 완전히 뒤덮어 산소 투과를 방해하기 때문인 것으로 보고되어 졌다. 그러나 본 투과실험에서는 SrCO₃가 생성되었음에도 불구하고 Fig. 3과 Table 1과 같이 산소 투과량이 크게 변하지 않음을 알 수 있다. 생성된 SrCO₃의 양을 확인하기 위해 TG 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이산화탄소에 노출된 분말은 800°C에서 SrCO₃가 분해되며 약 8%의 무게가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. H. Lu 등의 비슷한 연구[29]에서 SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} 조성의 분리막을 이

산화탄소가 포함된 공기 분위기에서 장기 투과실험 결과 산소투과량이 일정하게 유지되었다는 보고하였다. 따라서, 본 연구에서 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 분리막의 경우 이산화탄소 분위기에서 약 8% 무게감소 수준의 미량 SrCO_3 가 생성되기는 하지만, 이는 분리막 표면을 전체를 오염시키지 못하며, 산소 투과도가 장시간 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

고상반응법을 이용하여 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 조성을 갖는 페롭스카이트 산화물을 합성하였으며, 1.0 mm의 두께를 갖는 평판형 분리막을 제조하였다. 제조된 분리막의 XRD 분석 결과, 단일상의 페롭스카이트 구조를 확인할 수 있었다. 분리막의 온도에 따른 산소투과 특성을 살펴보았으며 온도가 증가할수록 산소투과량도 선형으로 증가하였다. 이는 Wagner 식에서 제시한 이론과 일치하는 결과이며 $P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$, 950°C 에서 $1.839 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$ 로 최대 산소투과량을 나타내었다. 분리막의 두께, 측정온도, 산소분압 및 이산화탄소 농도를 고려하여 다른 조성의 분리막과 산소투과도를 비교하였을 때, $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ 와 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 조성의 분리막보다 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 조성이 우수하다는 사실을 알 수 있다. 또한, 이산화탄소 500 ppm이 포함된 혼합공기를 이용하여 장기투과 실험을 수행한 결과 장기운전 시 약 8%의 SrCO_3 가 생성되었다. 그러나 SrCO_3 의 생성에도 불구하고 페롭스카이트 구조는 유지되어 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 분리막의 이산화탄소에 대한 내성 및 상안정성을 확인할 수 있었다. 또한, 이산화탄소 조건하에서 산소투과도가 일정하게 유지되는 것을 확인하였다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업으로 수행한 결과입니다(주요사업 계정번호 : B4-2411).

Reference

1. J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, and R. D. Srivastava, "Advances in CO₂ capture technology-the U. S. department of energy's carbon sequestration program", *Int. J. Greenh. Gas Control*, **2**, 9 (2008).
2. T. Wall, Y. Liu, C. Spero, L. Elliott, S. Khare, R. Rathnam, F. Zeenathal, B. Moghtaderi, B. Buhre, C. Sheng, R. Gupta, T. Yamada, K. Makino, and J. Yu, "An overview on oxyfuel coal combustion-state of the art research and technology development", *Chem. Eng. Res. Des.*, **87**, 1003 (2009).
3. A. Leo, S. Liu, and J. C. D. D. Costa, "Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery", *Int. J. Greenh. Gas Control*, **3**, 357 (2009).
4. S. S. Hashim, A. R. Mohamed, and S. Bhatia, "Oxygen separation from air using ceramic-based membrane technology for sustainable fuel production and power generation", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **15**, 1284 (2011).
5. C. Yacou, J. Sunarso, C. X. C. Lin, S. Smart, S. Liu, and J. C. D. D. Costa, "Palladium surface modified $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ hollow fibre for oxygen separation", *J. Membr. Sci.*, **380**, 223 (2011).
6. M. C. Carbo, D. Jansen, C. Hendriks, E. D. Visser, G. J. Ruijg, and J. Davison, "Opportunities for CO₂ capture through oxygen conducting membranes at medium-scale oxyfuel coal boilers", *Energy Procedia*, **1**, 487 (2009).
7. S. Engels, F. Beggel, M. Modigell, and H. Stadler, "Simulation of a membrane unit for oxyfuel power plants under consideration of realistic BSCF membrane properties", *J. Membr. Sci.*, **359**, 93 (2010).
8. H. Stadler, F. Beggel, M. Habermehl, B. Persigehl, R. Kneer, M. Modigell, and P. Jeschke, "Oxyfuel coal combustion by efficient integration of oxygen transport membranes", *Int. J. Greenh. Gas Control*, **5**, 7 (2011).
9. 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. Korean. Ceram. Soc.*, **38**, 787 (2001).
10. A. Leo, S. Smart, S. Liu, and J. C. D. D. Costa, "High performance perovskite hollow fibres for

- oxygen separation”, *J. Membr. Sci.*, **368**, 64 (2011).
11. 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-δ} (B=Co, Ti) membrane”, *J. Energy & Climate Change*, **2**, 75 (2007).
 12. S. Song, P. Zhang, M. Han, and S. C. Singhal, “Oxygen permeation and partial oxidation of methane reaction in Ba_{0.9}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-δ} oxygen permeation membrane”, *J. Membr. Sci.*, **415**, 654 (2012).
 13. H. Kusaba, Y. Shibata, K. Sasaki, and Y. Teraoka, “Surface effect on oxygen permeation through dense membrane of mixed-conductive LSCF perovskite-type oxide”, *Solid State Ionics*, **177**, 2249 (2006).
 14. S. Diethelm, J. V. Herle, P. H. Middleton, and D. Favrat, “Oxygen permeation and stability of La_{0.4}Ca_{0.6}Fe_{1-x}Co_xO_{3-δ} (x = 0, 0.25, 0.5) membranes”, *J. Power Sources*, **118**, 270 (2003).
 15. J. Yi, T. E. Weirich, and M. Schroeder, “CO₂ corrosion and recovery of perovskite-type BaCo_{1-x-y}Fe_xNb_yO_{3-δ} membranes”, *J. Membr. Sci.*, **437**, 49 (2013).
 16. M. Arnold, H. Wang, and A. Feldhoff, “Influence of CO₂ on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-δ} membranes”, *J. Membr. Sci.*, **293**, 44 (2007).
 17. J. Yi, M. Schroeder, T. Weirich, and J. Mayer, “Behavior of Ba(Co, Fe, Nb)O_{3-δ} perovskite in CO₂-containing atmospheres: Degradation mechanism and materials design”, *Chem. Mater.*, **22**, 6246 (2010).
 18. J. Yi and M. Schroeder, “High temperature degradation of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membranes in atmospheres containing concentrated carbon dioxide”, *J. Membr. Sci.*, **378**, 163 (2011).
 19. Q. Zeng, Y. B. Zuo, C. G. Fan, and C. S. Chen, “CO₂-tolerant oxygen separation membranes targeting CO₂ capture application”, *J. Membr. Sci.*, **335**, 140 (2009).
 20. T. Nagai, W. Ito, and T. Sakon, “Relationship between cation substitution and stability of perovskite structure in SrCoO_{3-δ}-based mixed conductors”, *Solid State Ionics*, **177**, 3433 (2007).
 21. Y. Cheng, H. Zhao, D. Teng, F. Li, X. Lu, and W. Ding, “Investigation of Ba fully occupied A-site BaCo_{0.7}Fe_{0.3-x}Nb_xO_{3-δ} perovskite stabilized by low concentration of Nb for oxygen permeation membrane”, *J. Membr. Sci.*, **322**, 484 (2008).
 22. M. Harada, K. Domen, M. Hara, and T. Tatsumi, “Ba_{1.0}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-δ} dense ceramic as an oxygen permeable membrane for partial oxidation of methane to synthesis gas”, *Chem. Lett.*, **35**, 1326 (2006).
 23. J. Leitner, M. Hampl, K. Ruzicka, M. Straka, D. Sendmidubsky, and P. Svoboda, “Thermodynamic properties of strontium metaniobate SrNb₂O₆”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **91**, 985 (2008).
 24. J. P. Kim, S. H. Son, J. H. Park, and Y. Lee, “Preparation and oxygen permeability of Nb-doped BCFN ceramic membrane”, *Membr. J.*, **21**, 55 (2011).
 25. S. Li, W. Jin, P. Huang, N. Xu, J. Shi, M. Z. C. Hu, E. A. Payzant, and Y. H. Ma, “Perovskite-related ZrO₂-doped SrCo_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-δ} membrane for oxygen permeation”, *Aiche J.*, **45**, 276 (1999).
 26. S. Kim, Y. L. Yang, R. Christoffersen, and A. J. Jacobson, “Oxygen permeation, electrical conductivity and stability of the perovskite oxide La_{0.2}Sr_{0.8}Cu_{0.4}Co_{0.6}O_{3-x}”, *Solid State Ionics*, **104**, 57 (1997).
 27. T. Klande, O. Ravkina, and A. Feldhoff, “Effect of A-site lanthanum doping on the CO₂ tolerance of SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} oxygen-transporting membranes”, *J. Membr. Sci.*, **437**, 122 (2013).
 28. J. H. Park, J. P. Kim, and S. H. Son, “Oxygen permeation and stability of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membrane according to trace elements and oxygen partial pressure in synthetic air”, *Energy Procedia*, **1**, 369 (2009).
 29. H. Lu, S. H. Son, J. P. Kim, and J. H. Park, “A Fe/Nb co-doped Sr(Co_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1})O_{3-δ} perovskite oxide for air separation: Structural, sintering and oxygen permeating properties”, *Mater. Lett.*, **65**, 702 (2011).