

공급가스 및 스위프가스 유량에 따른 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 분리막의 산소투과특성

박세형 · 손종석 · 이홍주 · 박정훈†

동국대학교 화공생물공학과
100-715 서울특별시 중구 필동 3가
(2014년 9월 4일 접수, 2014년 11월 4일 수정본 접수, 2014년 11월 10일 채택)

Effect of Flow Rates of Feed and Sweep Gas on Oxygen Permeation Properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ Membrane

Se Hyung Park, Jong Suk Sonn, Hong Joo Lee and Jung Hoon Park†

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Pil-dong 3-ga, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea
(Received 4 September 2014; Received in revised form 4 November 2014; accepted 10 November 2014)

요 약

고상반응법으로 제조된 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 조성의 페로브스카이트 산화물 상용분말을 압축 성형 후 1100 °C에서 2시간 동안 소결한 후, 1.0 mm의 두께를 가지는 평판형 분리막을 제조하였다. $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 분리막의 산소투과량은 온도와 산소분압이 증가함에 따라 증가하였고, 산소투과의 활성화에너지는 산소분압이 증가할수록 높은 값을 나타내었다. 950 °C에서 공급가스와 스위프가스의 유량 변화에 따른 투과 특성 분석 결과, 유량이 증가할수록 높은 산소투과량을 보였으며, 공급가스보다 스위프가스의 유량에 따라 크게 변함을 확인하였다.

Abstract – Dense ceramic membranes have been prepared using the commercial perovskite $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ powders synthesized by the solid state reaction method. The as-synthesized powders were compressed into disks with 1.0 mm of thickness and the disk was sintered at 1,100 °C for 2 hr. The oxygen permeation flux of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membrane increased with the increasing temperature and oxygen partial pressure. The activation energy for oxygen permeation was increased with the increasing oxygen partial pressure. Oxygen permeation flux at 950 °C were measured at various flow rates of feed and sweep gas. It has been demonstrated that oxygen permeability increased at elevated flow rates of both gases, but the sweep gas is more influential.

Key words: Perovskite, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, Oxygen Separation

1. 서 론

이산화탄소는 지구 온난화문제의 가장 큰 원인이며, 이를 줄이기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 전체 이산화탄소 배출량의 약 40%가 발전을 통해 배출되고 있기 때문에 발전분야에서의 저감기술개발이 우선적으로 추진되고 있다. 이산화탄소 회수 저장(Carbon dioxide Capture and Storage) 기술은 연소 후 포집(post-combustion CO₂ capture), 연소 전 포집(pre-combustion CO₂ capture), 산소연소 포집(oxygen-fuel combustion CO₂ capture)으로 나뉘어진다[1]. 이중 산소연소 포집 기술은 공기 중의 산소와 질소를 분리한 후 순산소만을 연소기에 공급 연소시켜 고농도의 이산화탄소를 회수하는

기술로서 제조 비용이 고가인 순산소만을 공급해야 하기 때문에 상용화에 어려움을 겪고 있다[2].

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. 따라서 이를 이용한 세라믹 소재의 분리막은 100%에 가까운 산소가 필요한 산소연소, 연소전 가스화 기술의 산소 공급 공정에 적용할 수 있다 [3,4]. 세라믹 분리막의 재료로는 페로브스카이트형(ABO₃) 산화물이 잘 알려져 있으며 A-자리에는 희토류 이온이나 토금속류 이온이 자리하고, B-자리에는 전이금속 이온이 위치하게 되며, 각 면의 중심에는 산소이온이 위치한다. 페로브스카이트형 산화물의 A-자리 또는 B-자리의 양이온을 서로 다른 전위를 갖는 금속으로 치환함으로써 분리막 격자 내부에 일정량(δ)의 산소 결핍을 유도할 수 있으며 이 산소 빈 공간(oxygen vacancy)을 통해 산소가 분리될 수 있다. 산소는 분리막 표면에서 흡착된 후 이온화되고, 산소 빈 자리를 통해 산

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: pjhoon@dongguk.edu

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

소이온이 이동하는데, 분리막 양쪽에 생기는 산소분압차에 의해 분압이 낮은 쪽으로 산소가 확산되어 분리된다[5]. 산소투과도를 높이는 방법으로는 분리막 두께를 줄이고, 산소분압차를 높이는 방법, 표면개질을 통해 단위표면적을 높이는 방법이 있다[6-8].

대표적인 페로사이트형 산화물인 LaCoO_3 을 기본으로 하여 A-자리와 B-자리에 각각 Sr와 Fe가 치환된 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCFO) 조성에 대한 연구가 활발히 이루어졌다. Co의 경우 산소와의 결합에너지가 약하기 때문에 높은 산소투과도를 보여주었으며, 산소공공을 증가시키기 위해 이온의 전하수가 +2인 Ca, Sr, Ba를 A-자리에 치환하였을 때 A-자리에 Sr만 존재한 경우(SCFO)가 가장 높은 산소투과도를 가졌다[9-12]. 그러나 SCFO 산화물은 770°C 이하 환원성 분위기에서 산소공공이 불규칙적으로 배열된 페로사이트 구조가 순차적으로 배열된 brownmillerite 구조로 변형되어 낮은 화학적, 구조적 안정성을 나타내었다[13]. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 경우 높은 산소투과도를 나타내었으며 안정성 또한 SCFO보다 향상되었다. 이는 Ba은 Co와 Fe 이온의 산화를 억제하여 페로사이트 산화물의 구조적 안정성을 높여주기 때문이며[14], BSCF-5582 분리막의 두께가 1.0 mm일 때 950°C 에서 $1.4 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ 의 산소투과도를 보였다[15]. 따라서, 본 연구는 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 조성의 혼합 전도성 분리막을 평판형으로 제조한 후 XRD를 통해 분리막 결정구조를 분석하였다. 분리막의 산소분리 특성을 규명하기 위해 온도, 산소분압에 따른 산소 투과특성을 살펴보고, 공급가스(feed gas)와 스융가스(sweep gas)의 유량변화가 산소투과량에 미치는 영향을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 이온전도성 산소 분리막 제조

고상반응법(solid state reaction method)으로 제조된 상용분말(BSCF-5582: Kceracell Co., LTD., Korea)을 지름 20 mm의 스테인레스 몰드에 넣고 일축가압 프레스(Hanil oil pressure, Korea)를 이용하여 6 ton/ 3.14 cm^2 의 압력으로 가압하여 평판형태로 성형한 후 2°C/min 의 속도로 승온시킨 후 1100°C 에서 2시간 소결하였다. 소결된 분리막 표면을 연마기(GLP-S20, Korea)에서 600 grit SiC로 연마한 후 최종 1.0 mm의 두께를 갖는 분리막을 제조하였다. 연마한 분리막이 페로사이트 구조를 형성하고 있는지 확인하기 위하여 X선 회절기(XRD, Rigaku Ultima IV, Japan)로 결정 구조를 분석하였다.

2-2. 산소투과 실험

Fig. 1은 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 분리막의 산소투과실험에 사용된 투과장치이다. 투과장치내의 가스 누출을 최소화하기 위해 3개의 각각 외경이 다른 Pyrex ring을 자체 가공하여 투과장치 내부에 고정시킨 후 1°C/min 으로 950°C 까지 승온하여 2시간 동안 유지하여 pyrex를 용융시켰다. 용융된 pyrex ring은 공급가스와 스융가스가 닿는 분리막의 유효투과면적을 제외하고는 측면, 공급면, 투과면 모두 밀봉이 되도록 하였다. 분리막의 밀봉 여부는 질소를 통해 가스누출 실험을 수행하여 확인하였으며, 질소 가스 누출이 0.5% 이하로 확인될 경우 산소투과 테스트를 진행하였다. 산소투과 실험에 공급한 가스 주입 유량은 20 ml/min 였으며, 합성가스는 산소(순도 99.999%), 질소(순도 99.999%)를 이용해 산소 부분압이 0.21 atm일 때는 산소 4.2 ml/min , 질소 15.8 ml/min 를, 0.42 atm일 때 산소 8.4 ml/min , 질소

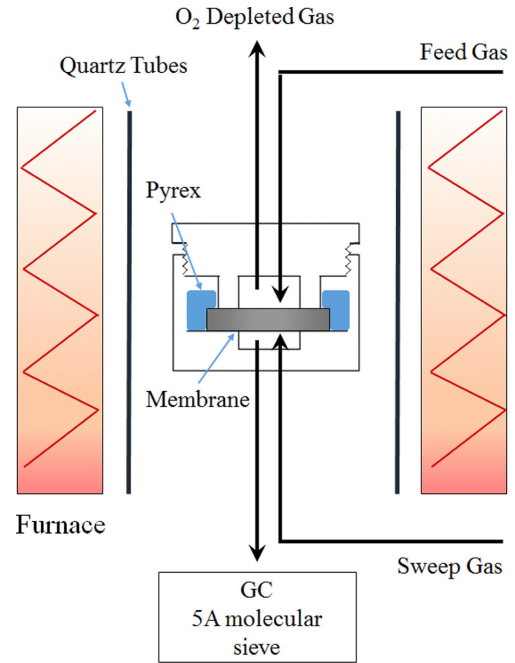


Fig. 1. The schematic diagram of experimental apparatus.

11.6 ml/min , 0.63 atm 일 때 산소 12.6 ml/min , 질소 7.4 ml/min 를 각각 주입하여 산소분압을 조절하였다. 공급 가스는 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 산소투과장치 내부로 들어가 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 분리막 위쪽을 거쳐 일부 산소는 분리막을 투과하여 반대편으로 이동하고 산소가 제거된 가스는 외부로 빠져나간다. 산소 투과 과정에서 누출된 질소와 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 분리막을 통해 투과된 산소는 스융가스인 헬륨을 통해 GC로 이동한다. 산소와 질소의 검출은 5Å 분자채 (molecular sieve) 컬럼을 이용하여 TCD 분석기로 수행하였다. 이때 오븐 및 검출기의 온도는 각각 120 및 250°C 이며 운반기체는 헬륨을 사용하여 2분 간격으로 자동 측정하였다. 산소투과실험의 온도범위는 $700\text{--}950^\circ\text{C}$ 이며, 각 온도에서는 투과도가 평형에 이르기까지 60분을 유지한 후 산소투과량을 측정하였다. 950°C 에서 공급 및 스융가스의 유량을 각각 $20\text{--}100 \text{ ml/min}$ 까지 20 ml/min 간격으로 다르게 공급하여, 공급 가스와 스융가스 유량변화에 따른 산소투과도를 확인하였다. GC 분석을 통해 얻은 산소와 질소의 농도를 이용하여 산소 투과량은 아래의 식 (1)로 계산하였다.

$$J_{\text{O}_2} [\text{ml/min} \cdot \text{cm}^2] (\text{STP}) = \frac{F_{\text{permeation}} [\text{ml/min}] y_{\text{O}_2} [\text{v}\%] - \text{leakage correction}}{A [\text{cm}^2]} \quad (1)$$

여기서 $F_{\text{permeation}}$ 은 전체 투과된 유체의 유량(ml/min), y_{O_2} 는 산소의 농도, A는 분리막의 유효단면적(cm^2)이다. 가스 누출에 대한 보정값은 GC 분석결과 투과된 질소로부터 주입된 질소에 대한 산소의 비로 환산하여 결정하였다[16].

3. 결과 및 고찰

3-1. 합성분말 및 분리막 특성

분리막을 1100°C 에서 소결한 분말로 성형할 경우 디스크 형태의

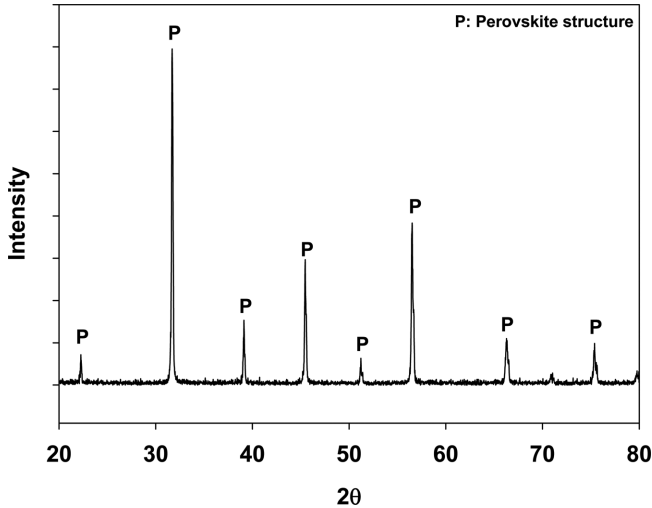


Fig. 2. XRD curve of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} sintered at 1100 °C.

분리막 성형이 어려웠다. 이는 하소 과정에서 이미 상당한 소결이 진행되었기 때문에 사료되어 800 °C에서 열처리한 분말을 이용하여 디스크를 성형한 후 1100 °C에서 2시간 동안 소결하였다. Fig. 2는 1100 °C에서 2시간 동안 소결한 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 분리막의 XRD 결과를 나타낸 것으로, 불순물이 없는 단일상의 페로브스카이트 구조를 확인하였다.

3-2. 온도 및 산소분압에 따른 산소 투과 특성

Fig. 3는 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 분리막의 온도 및 산소분압에 따른 산소투과량을 보여준다. 산소분압을 0.21, 0.42, 0.63 atm로 변화시키면서 각 압력에서 700~950 °C까지 50 °C 간격으로 투과량을 측정하였고, 산소투과량은 각 온도에서 60분 동안의 투과된 값을 평균하여 결정하였다. 산소투과량은 온도와 산소분압이 증가할수록 증가하였고, 950 °C에서 산소분압이 0.21, 0.42, 0.63 atm일 때 각각 1.3, 3.24, 4.22 ml/min·cm²의 산소투과량을 보였다. 이온전도성 분리막이 온도가 증가할수록 투과량이 증가하는 것은 온도가 증가함에 따라 산소가 격자로부터 분리되어 산소 공공(vacancy)이 증가하

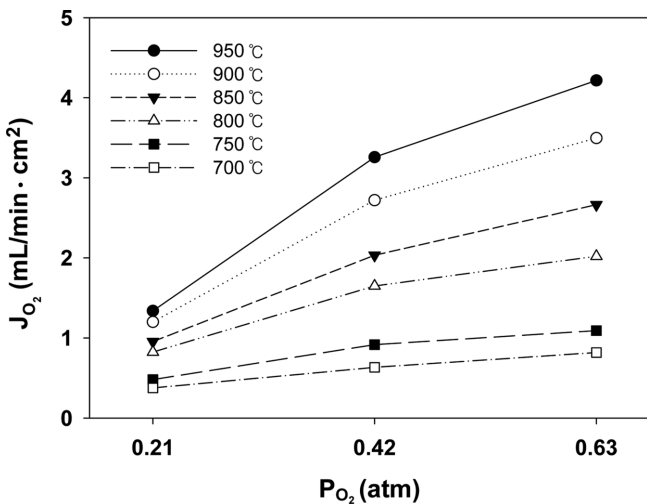


Fig. 3. Oxygen permeability at different temperatures & oxygen partial pressures.

였기 때문이다[17]. 분리막의 산소투과량은 0.63 atm 산소 분압조건이 0.21 atm 산소 분압조건보다 온도가 증가함에 따라 상대적으로 더 큰 폭으로 증가하였다. 이는 산소분압이 낮을수록 산소투과량은 온도에 민감하지 않다는 것을 의미한다. 또한 온도별 산소분압에 따른 산소투과량의 증가는 아래의 Wagner 식 (2)에도 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 전자전도도, 이온전도도이며 T(K)와 L(cm)은 온도와 분리막의 두께, P_h와 P_l는 분리막 양단의 산소분압을 나타낸다[18]. 식 (2)에서 알 수 있듯이, 산소 투과량은 온도가 높을수록, 분리막의 두께가 얇을수록, 산소분압차가 클수록 증가된다. 또한 이온 전도도와 전자전도도가 큰 분리막의 소재일 경우 산소투과량을 증가시킬 수 있다.

산소분압에 따른 산소투과도의 온도의존성을 Arrhenius plot을 통해 나타내었다(Fig. 4). 투과량과 1000/T은 선형의 관계를 보이므로 기울기를 통해 산소 투과 활성화 에너지를 계산하여 다음의 (3), (4), (5) 식으로 표현하였다. 여기서 R은 기체상수, T는 절대온도를 나타낸다. 식 (3), (4), (5)는 700~950 °C의 온도에서 공급가스와 스윕가스의 유량이 각각 20 ml/min일 때 산소 분압 0.21, 0.42, 0.63 atm 조건에서 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 분리막의 활성화 에너지를 나타내었다.

$$J_{O_2} = 62.03 \times \exp(-2.99 \times 10^4/RT) \quad (3)$$

$$J_{O_2} = 393.0 \times \exp(-3.66 \times 10^4/RT) \quad (4)$$

$$J_{O_2} = 561.4 \times \exp(-3.81 \times 10^4/RT) \quad (5)$$

산소분압이 증가함에 따라 분리막의 활성화 에너지가 증가하며 0.21, 0.42, 0.63 atm의 산소 분압조건에서 활성화 에너지는 각각 29.9, 36.6, 38.1 kJ/mol이다. 동일한 온도 조건에서 산소분압의 증가하면 분리막 표면에서 반응을 할 수 있는 산소가 많아진다. 이러한 분리막 표면의 산소는 더 많은 에너지를 공급받아야 투과가 잘 일어날 수 있기 때문에 0.63 atm의 산소 분압조건이 0.21 atm의 산소 분압조건보다 활성화 에너지가 높다. LSCF-7337 분리막은 950 °C의 온도와

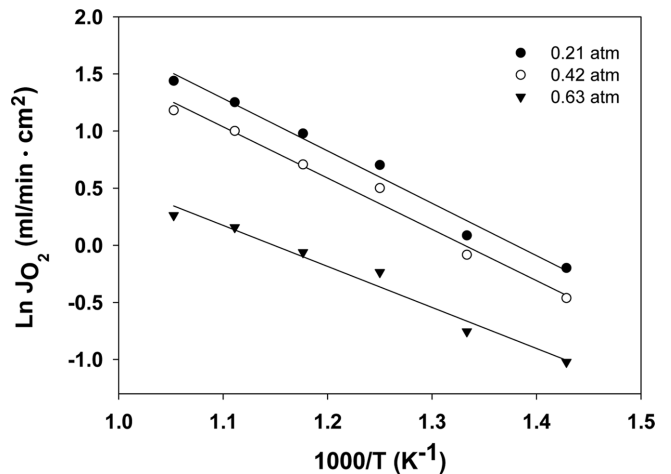


Fig. 4. Arrhenius plots of the oxygen permeation flux at different oxygen partial pressures.

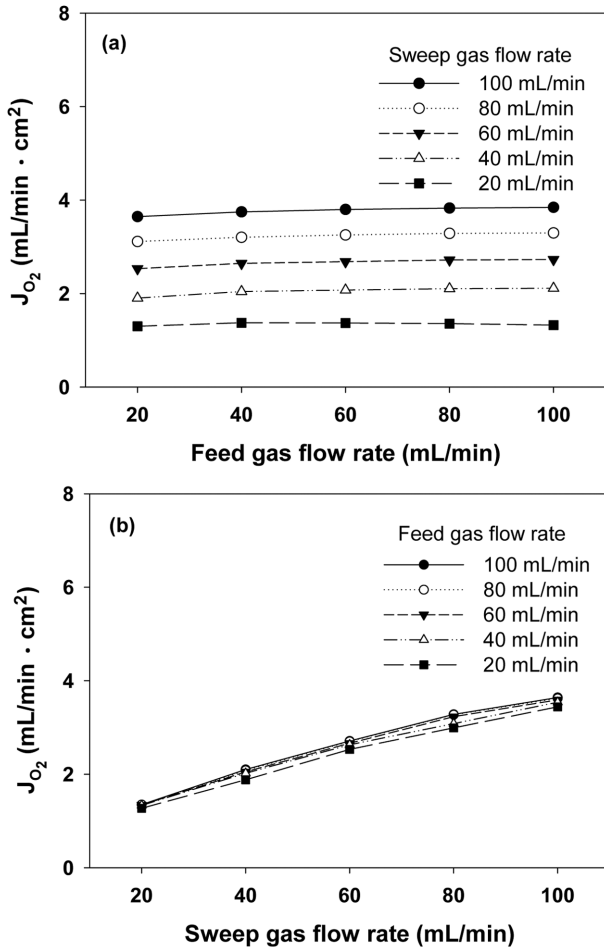


Fig. 5. Oxygen permeation flux with different flow rates of (a) feed gas and (b) sweep gas at the temperature of 950 °C and oxygen partial pressure of 0.21 atm.

0.21 atm의 산소 분압조건에서 $0.41 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$ 의 산소투과량을 나타내었으며 700~950 °C의 온도조건에서 활성화 에너지는 89.2 kJ/mol 이다[6]. 동일한 산소분압과 온도 조건에서 상대적으로 낮은 활성화 에너지가 산소 분리 메커니즘이 일어나기에 유리하기 때문에 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ 분리막의 산소투과량이 LSCF-7337보다 높았다고 판단된다.

3-3. 공급가스와 스윕가스의 유량변화에 따른 산소 투과 특성

950 °C에서 산소분압을 0.21 atm으로 유지하면서, 공급가스와 스윕가스의 유량을 각각 20~100 mL/min 까지 20 mL/min 간격으로 달리하여 산소투과량을 측정하였다(Fig. 5). 공급가스와 스윕가스의 유량이 각각 100 mL/min 일 때, $3.64 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$ 의 최대값을 나타내었다. 스윕가스의 유량이 일정한 경우 공급 가스의 유량이 증가함에 따라 산소투과량은 거의 변화하지 않았다(Fig. 5(a)). 반면, 공급가스가 일정하고, 스윕가스의 유량이 증가할 때는 산소투과량이 크게 증가함이 관찰되었다(Fig. 5(b)). 공급가스와 스윕가스의 유량이 증가할수록 산소 투과량은 증가하지만 스윕가스의 유량이 더 큰 영향을 주는 것이 관찰되었다. 이는 스윕가스의 유량이 증가할수록 분리막 양쪽의 산소분압차가 커지는 효과를 가져오게 되고, 산소분압차의 증가는 격자로부터 분리되는 산소의 양을 증가시키기 때문으로 사

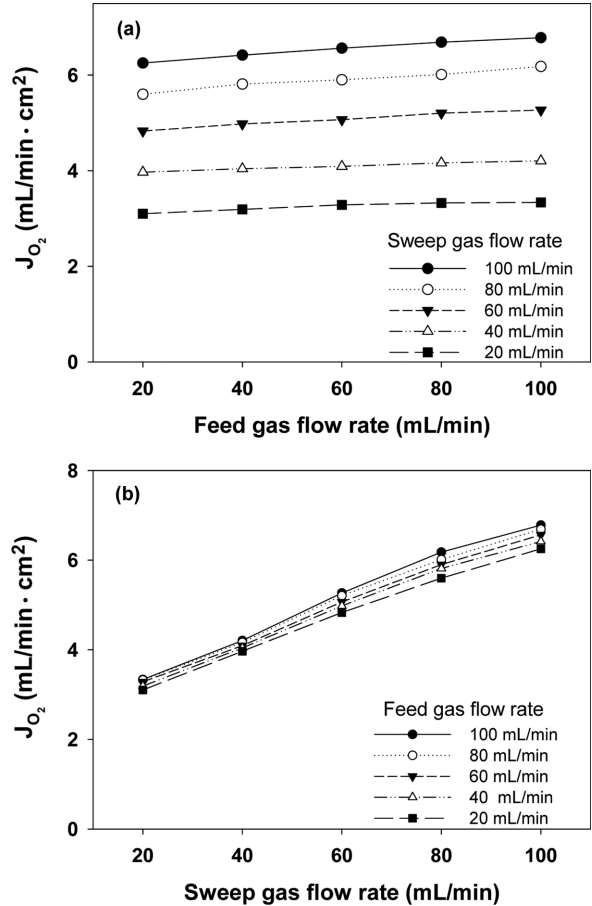


Fig. 6. Oxygen permeation flux with different flow rates of (a) feed gas and (b) sweep gas at the temperature of 950 °C and oxygen partial pressure of 0.42 atm.

료된다. 또한, 공급가스의 유량이 이미 분리막 표면의 산소 공중에 충분히 흡착하도록 산소가 공급된 경우 더 이상 산소가 투과될 수 있는 공간이 없기 때문에 공급가스의 유량이 증가하여도 산소투과량에는 크게 영향을 끼치지 않은 것으로 판단된다.

산소분압을 0.42 atm으로 증가시킨 후 일정한 온도(950 °C)에서 공급가스와 스윕가스의 유량을 같은 방법으로 변화시켜 산소투과량을 측정하였다(Fig. 6). 산소분압차가 증가하였으므로 산소투과량은 산소분압이 0.21 atm인 경우와 비교시 전반적으로 증가하였고, 산소분압 0.21 atm에서 확인한 결과처럼 공급가스보다는 스윕가스의 유량변화에 산소투과량이 더 영향을 받는 것을 확인하였다.

4. 결 론

고상반응법으로 합성한 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ 분말을 이용하여 평판형 분리막을 제조하였다. 제조된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ 분리막의 XRD 분석 결과 단일상의 페롭스카이트 구조를 확인한 후 온도, 산소 분압, 공급가스 및 스윕가스 유량을 변화하여 산소투과 실험을 수행하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 산소투과량은 온도 및 산소분압이 증가할수록 증가하였는데, 이는 온도가 증가함에 따라 산소공공이 증가하고 산소분압이 높을

수록 산소투과량의 증가는 Wagner 식에서 제시한 이론에 잘 일치하고 있다.

(2) 산소분압이 증가하면 동일 분리막을 투과할 산소의 양이 늘어나므로 더 많은 양의 에너지가 필요하기 때문에 산소분압이 증가할수록 활성화에너지도 증가함을 확인하였다.

(3) 산소투과도는 공급가스보다 스윙가스의 유량변화에 크게 영향을 받는 것을 확인하였다. 이는 스윙가스의 유량이 증가할수록 분리막 양쪽의 산소분압차를 높이지만, 공급가스의 경우 유량이 증가하더라도 분리막 표면의 산소 공공에 충분한 산소가 흡착되어 더 이상 산소가 투과될 수 있는 공간이 없기 때문에 산소투과량은 증가하지 않았을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 (재)한국이산화탄소포집 및 처리연구개발센터의 지원(No.2014M1A8A104314)을 받아 수행되었습니다.

References

- Rubin, E., MeYer, L. and Coninck, H. D., "IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage," Cambridge University Press, New York(2005).
- Kim, J. P. and Park, J. H., "Fabrication and Property of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ Hollow Fiber Membranes," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(1), 1-5(2012).
- Lim, K. T., Cho, T. L., Lee, K. S., Woo, S. K., Park, K. B. and Kim, J. W., *J. Korean. Ceram. Soc.*, **38**, 787(2001).
- Kim, J. P., Park, J. H. and Kim, K. Y., "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).
- Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J. M., Meulenberg, W. A., Liu, S., Lin, Y. S. and Diniz da Costa, J. C., "Mixed Ionic-electronic Conducting (MIEC) Ceramic-based Membranes for Oxygen Separation," *J. Membr. Sci.*, **320**, 13(2008).
- Park, J. H., Lee, Y. T., Son, S. H. and Kim, J. P. "Oxygen Permeation Properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$ Membrane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 310-315(2009).
- Moydinov, R. Y., Popova, M. N. and Kaul, A. R., *Doklady Chemistry*, **402**, 88(2005).
- Liu, S., Tan, X., Wang, Z. and Liu, H., "Enhancement of Oxygen Permeation through $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ Hollow Fibre Membranes by Surface Modifications," *J. Membr. Sci.*, **324**, 128-135(2008).
- Kusaba, H., Shibata, Y., Sasaki, K. and Teraoka, Y., "Surface Effect on Oxygen Permeation through Dense Membrane of Mixed-conductive LSCF Perovskite-type Oxide," *Solid State Ion.*, **177**, 2249(2006).
- Teraoka, Y., Nobunaga, T., Okamoto, K., Miur, N. and Yamazoe, N., "Perovskite Membrane of $La_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ for Partial Oxidation of Methane to Syngas," *Solid State Ion.*, **48**, 207-212(1991).
- Han, M., Song, S., Zhang, P. and Singhal, S. C., "Oxygen Permeation and Partial Oxidation of Methane Reaction in $Ba_{0.9}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ Oxygen Permeation Membrane," *J. Membr. Sci.*, **415-416**, 654-662(2012).
- Diethelm, S., Vanherle, J., Middleton, P. H. and Favrat, D., "Oxygen Permeation and Stability of $La_{0.4}Ca_{0.6}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x=0, 0.25, 0.5$) Membranes," *J. Power Sources*, **118**, 270-275(2003).
- Shao, Z., Yang, W., Cong, Y., Dong, H., Tong, J. and G. Xiong, "Investigation of the Permeation Behavior and Stability of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ Oxygen Membrane," *J. Membr. Sci.* **172**(1-2), 177-188(2000).
- Liu, L., Lee, T. H., Liu, L., Yang, Y. and Jacobson, A. J., "A Thermogravimetric Study of the Phase Diagram of Strontium Cobalt Iron Oxide, $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$," *Mater. Res. Bull.*, **31**(1), 29-35(1996).
- Shao, Z., Xiong, G., Tong, J., Dong, H. and Yang, W., "Ba Effect in Doped $Sr(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-\delta}$ on the Phase Structure and Oxygen Permeation Properties of the Dense Ceramic Membranes," *Purif. Technol.*, **25**, 419-429(2001).
- Park, J. H., Kim, J. P. and Son, S. H., "Oxygen Permeation and Stability of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ Membrane according to Trace Elements and Oxygen Partial Pressure in Synthetic Air," *Energy Procedia*, **369**, 1(2009).
- Kim, S., Yang, Y. L., Christoffersen, R. and Jacobson, A. J., "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 Ion.*, **104**, 57-65(1997).