

La 산화물계 산소 투과 무기 분리막의 제조 및 특성

임경태, 이기성*, 우상국*, 조통래

충남대학교 금속공학과, *한국에너지기술연구원 에너지재료연구팀

Fabrication and Properties of Lanthanum Oxide System for Oxygen Permeation Inorganic Membrane

Kyung Tae Lim, Kee Sung Lee*, Sang Kuk Woo*, Tong Lae Cho

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

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

1. 서 론

산소 투과 분리막은 산소센서, 산소 분리, 고체산화물 연료전지 및 메탄 가스의 전환공정을 위한 막 반응기 등의 분야에 사용되어질 수 있어 관심의 대상이 되고 있다¹⁻³⁾. 특히 산소 투과 분리막을 이용한 합성가스 제조기술은, 공기 중에 포함된 산소를 선택적으로 투과할 수 있는 분리막을 활용할 경우, 별도의 공기분리장치가 없어도 분리막이 자발적으로 산소를 선택적으로 전도시킬 수 있기 때문에 산소의 분리 및 산화반응이 한 장치 내에 이루어질 수 있어 에너지가 절약될 뿐 아니라, 장치의 소형화가 이루어질 수 있다. 지금까지, 합성가스 제조를 위한 분리막의 재료로는 페로브스카이트형(perovskite, ABO_3) $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ 세라믹 분리막이 동일한 온도에서 안정화 지르코니아보다 높은 산소 투과율을 보임에 따라 많은 연구가 있어왔다⁴⁻⁶⁾. 본 연구에서는 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF) 분리막을 제조한 후 그 특성을 평가하였다.

2. 실 험

고상·반응법을 이용하여 LSCF를 제조하였다. 출발원료로서 La_2O_3 , $SrCO_3$, $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 그리고 Fe_2O_3 을 조성에 맞도록 칭량한 후 24 시간 동안 이소프로필렌을 용매로 ball-milling하였다. 혼합된 분말을 건조 후 $1000^\circ C$ 에서 15 시간동안 하소하고 다시 ball-milling하여 분말합성을 완료하였다. 하소된 분말을 정수압 성형(25000psi)한 후 $1150\sim 1400^\circ C$ 에서 3시간동안 소결하여 분리막을 제조하였고 물리적, 기계적 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 토론

제조된 분말의 특성은 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰한 결과 0.2~0.3 μm 크기를 보였으며 Fig. 1에 나타내었다. BET 측정결과 분말의 비표면적은 2.25 m^2/g 으로 분석되었다. 소결된 분리막의 X-ray 회절분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 결정구조는 cubic형 페롭스카이트를 보였으며 계산된 이론밀도는 6.3768 g/cm^3 였다. 각 온도에서 소결한 분리막의 상대밀도 및 수축율의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 소결온도가 1150 $^\circ\text{C}$ 에서 1200 $^\circ\text{C}$ 로 상승함에 따라 급격한 밀도 증가를 보였으며 1300 $^\circ\text{C}$ 에서 가장 높은 밀도값을 보였다. 또한 각 온도에서 소결된 분리막에 대해 측정된 강도 값을 Fig. 4에 나타내었다. 4점 곡강도값 또한 밀도 변화와 동일한 양상을 보였다. 즉 온도에 따른 밀도의 증가 및 감소경향과 동일하게 강도값도 변화하였다.

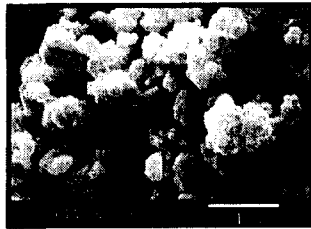


Fig. 1. SEM micrographs of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ powder.

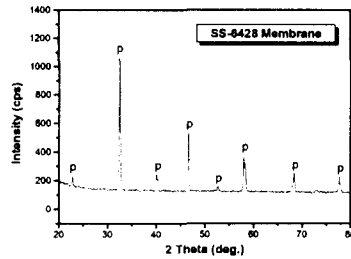


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of sintered membrane.

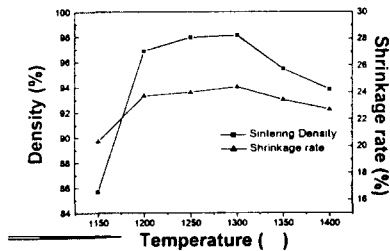


Fig. 3. Relative densities and shrinkage rates of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membranes at different sintering temperature.

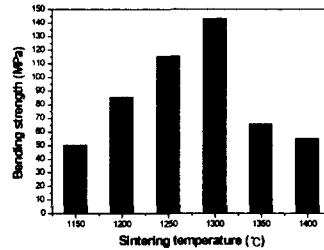


Fig. 4. Results of strength test on the sintered $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membranes

각 온도에서 소결된 분리막의 미세구조를 관찰한 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 1150°C에서 소결된 분리막은 Fig. 5의 (a)와 같이 치밀화나 입성장이 거의 일어나지 않았음을 알 수 있다. Fig. 3의 소결온도에 대한 상대밀도값의 증가 기울기를 볼 때 1150~1200°C의 온도구간은 입자간 결합으로 기공이 소멸하고 치밀화가 제일 활발히 일어나는 구간으로 유추할 수 있듯이, 1200°C에서 소결된 분리막의 표면 사진인 Fig. 5(b)를 보면 거의 치밀화가 이루어져 약 1 μ m 정도 크기의 결정립계가 관찰되며 어느 정도의 기공이 잔류하여 분포되어 있음을 알 수 있다.

1250°C 및 1300°C에서의 소결 거동은 치밀화가 마무리되고 결정립 성장이 현저히 이루어져 5 μ m 이하의 크고 작은 결정립이 관찰되었다(Fig. 5의 (c)및(d)). Fig. 5의 (e)에서와 같이 1350°C에서부터는 5 μ m 이상의 큰 결정립이 관찰되었으며, 보다 높은 온도인 1400°C에서는 Fig. 5의 (f)와 같이 20 μ m가 넘는 거대한 결정립이 관찰되었다.

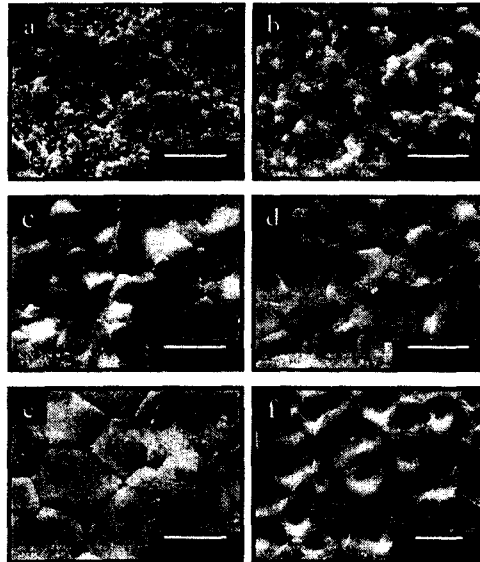


Fig. 5. SEM micrographs of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membrane sintered at different temperatures; (a) 1150°C, (b) 1200°C, (c) 1250°C, (d) 1300°C, (e) 1350°C, and (f) 1400°C.

4. 결 론

고상 반응법을 이용하여 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 분말을 합성하고 정수압 성형 후 대기 중에서 소결하여 산소투과용 무기 분리막을 제조하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

합성된 분말은 정량/정성 분석결과 조성제어가 잘 이루어졌으며, $2.25\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 나타내었다. 분리막 소결체는 X-ray 회절 분석결과 모두 단상의 perovskite 결정구조를 나타내었다. 소결 온도에 따른 소결 거동 및 강도변화를 조사한 결과, 소결 밀도, 수축율 및 곡 강도 값은 모두 온도에 따라 동일한 증가 및 감소 경향을 보였다. 소결 거동은 $1150^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 에서 현저한 치밀화가 이루어져 이 구간의 밀도 증가 또한 급격한 증가를 보였고, 1300°C 에서 98.3%의 상대밀도와 175 MPa의 높은 강도 값을 나타내었다. 그 이상의 온도에서는 밀도 및 강도 값의 감소를 가져왔으며 이러한 결과는 1300°C 이상에서의 결정립 조대화에 의한 결과인 것으로 분석되었다.

5. 참고 문헌

1. Y. S. Lin and Y. Zeng, *J. Catal.*, **164**, 220 (1996).
2. U. Balachandran, J. T. Dusek, R. L. Mieville, R. B. Poeppel, M. S. Kleefisch, S. Pei, T. P. Kobylinski, C. A. Udovich, and A. C. Bose, *Applied Catalysis A: General*, **133**, 19 (1995).
3. T. Ishihara, T. Shibayama, M. Honda, H. Nishiguchi and Y. Takita, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1332 (2000).
4. Y. Teraoka, H. M. Zhang, S. Furukawa and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 1743 (1985).
5. Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto and N. Yamazoe, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 51(1988).
6. Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto and N. Yamazoe, *Solid State Ionics*, **48**, 207 (1991).