[논문] 수소에너지
J. of the Korean Hydrogen Energy Society
Vol. 12. No. 2(2001)

Fe가 Doping된 $LaGaO_3$ 페롭스카이트 혼합 전도체의 제조 및 코팅에 따른 산소투과 성능 향상

임경태*, 조통래*, 이기성, 우상국, 박기배**, 김종원**

*충남대학교 금속공학과, 한국에너지기술연구원 에너지재료연구팀
**한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터

Fabrication of Fe-doped $LaGaO_3$ Perovskite Mixed Conductor and Improvement of Oxygen Permeability by Screen Printing Coating

Kyung Tae Lim*, Tong Lae Cho*, Kee Sung Lee, Sang Kuk Woo, Kee Bae Park**, and Jong Won Kim**

*Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Taejon, 305-764, Korea
Korea Institute of Energy Research, Taejon, 305-343, Korea

초 록

고상 반응법을 이용하여 $La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ 분말을 합성하고 혼합전도체 분리막을 소결하여 제조하였다. 제조된 분리막은 $LaGaO_3$에 일치하는 페롭스카이트 결정구조를 나타내었으며, 95% 이상의 높은 상대밀도를 나타내었다. 스크린 프린팅 방법으로 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ 후막을 disk의 양 표면에 코팅하였으며 코팅 막은 비교적 치밀한 미세구조를 나타내었다. 코팅되지 않은 분리막과 코팅된 분리막의 산소투과 성능을 비교 실험한 결과 850℃에서 동일한 두께의 코팅된 분리막의 정상상태 산소 투과 유속이 0.07㎖/min.㎠ 정도로 코팅되지 않은 분리막에 비해 약 2~ 3배로 높게 나타났다.

1. 서론

산소 투과 분리막은 산소 센서, 산소 분리 공정을 위한 막 반응기 등의 분야에 적용할 수 있어 관심의 대상이 되고 있다[1-3]. 지금까지 이러한 산소 이온 전도체 재료 중에서 $LaCoO_3$에 기초한 페롭스카이트 세라믹 재료가 동일한 온도에서 안정화 지르코니아보다 높은 산소 투과율을 보임에 따라, 천연가스로부터 합성가스를 생산하기 위한 메탄가스의 전환공정에 사용하기 위해 많은 연구가 이루어져 왔다[4-6]. 천연 가스는 95% 이상이 메탄 가스로 구성되어 있으며, OCM(Oxidative Coupling of Methane) 반응을 이용하면 에탄올, 에틸렌 등의 초기 원료가 되는 합성가스($CO+H_2$)를 생산할 수 있으며 또한 합성가스 중의 수소가스를 분리 사용할 수 있다. OCM 반응에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 특히 이러한 공정에 사용되는 분리막 재료는 혼합 전자-이온 전도체로서, 외부 전극의 인가가 없이도 고온에서 이온 및 전자의 혼합 전도에 의해 산소의 투과가 이루어진다고 알려져 있다[7]. 분리막 반응기를 사용하게 될 경우의 큰 장점은 별도의 고 순도 산소 제조 공정이 필요 없게 되고 또한 기존의 방법(steam reforming)과 달리 산소 생산 공정과 메탄 산화반응 공정을 분리막 반응기 내에서 일원화시킬 수 있게 되어 전체 합성가스 생산 공정 중에서 약 1/3 정도의 비용 절감을 이룰 것으로 예상하고 있다[8]. 하지만 이러한 메탄의 산화 반응 공정을 위한 분리막 반응기로 사용하기 위해서는, 산화 및 환원 분위기에서 화학적으로 안정한 재료가 요구되어 왔다[9]. 그 동안 이러한 분리막 혼합 전도체 재료로서 $LaCoO_3$ 계 페롭스카이트 산화물[5,9]이 주로 연구 대상이었으나, 환원 분위기에서 Co가 쉽게 환원 분해되는 단점이 발견되었다[10]. 최근에는, Co 원소를 대체하고자 연구한 결과, $LaGaO_3$ 기지에 Sr 및 Mg를 도핑시킨 페롭스카이트 산화물이 높은 산소 이온 전도를 보임이 증명되었다[11]. 본 연구에서는 $LaGaO_3$에 Sr 및 Fe를 도핑시킨 분리막 소재를 제조하고 산소 이온 변환 능력을 향상시키기 위해서 스크린 프린팅 법을 이용하여 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ 물질을 코팅하여 재료의 특성과 산소 투과 특성을 조사해 보았다.

2. 실험방법

2-1. 분리막의 제조 및 코팅막의 형성

분말 합성을 위한 제조 방법으로서 고상반응법(solid state reaction)을 이용하고, 화학조성은 $La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$(이하 LSGF)로 정하였다. 초기 분말로서 La_2O_3, $SrCO_3$, Ga_2O_3 및 Fe_2O_3를 화학조성비에 맞게 칭량하고 milling media로서 이소프로판올콜과 고순도 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 동안 습식 ball milling하였다. 혼합된 분말을 건조기에서 110℃의 온도로 24시간 동안 건조한 후, 이 혼합 분말을 1150℃에서 12시간 동안 열처리하여 분말을 하소(calcination)하였다. 하소된 분말을 다시 이소프로판 알콜을 milling media로 하여 48시간 동안 습식 ball milling하였다. 미분화된 하소 분말은 건조기에서 다시 110℃에서 건조된 후, 최종 LSGF 분말을 합성하였다. 결합제로서 PEG를 하소 분말에 약 2wt% 정도 첨가하고 1 inch 크기의 직경을 갖는 원통형 금속 몰드를 이용하여 일축가압성형으로 성형된 원판형 disk를 성형 밀도를 높이기 위해 25000psi(225MPa)의 압력으로 정수압 성형(cold isostatic pressing)하여 분리막 압분체를 최종 성형하였다. 이 성형체는 대기 중에서 1500℃에서 5시간 동안 소결하여 disk형 LSGF 분리막을 제조하였다. 제조 공정의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

LSGF 분말의 입도 및 형상을 관찰하기 위해서 레이져 입도 분석 및 BET 측정을 하였고 주사전사현미경(SEM)을 통해 분말

의 미세구조를 관찰하였다. LSGF 소결체의 결정구조를 확인하기 위해 X-ray 회절분석을 하였으며 아르키메데스 비중측정법과 곡강도 측정을 통해 소결 밀도 및 강도를 각각 측정하였다. 결정립 크기를 관찰하기 위해 시편의 표면을 0.1㎛의 알루미나 연마제로 polishing하였으며 1380℃에서 30분 간 열 부식(thermal etching)시킨 후 SEM을 통해 관찰하였다.

코팅용 Paste의 원료 분말을 제조하기 위해 고상 반응법으로 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$(이하 LSC) 페롭스카이트 분말을 1000℃에서 15시간 동안 하소하여 제조하였다. 얻어진 분말은 미분화를 위해서 48시간 동안 습식 ball milling 시킨 후, 유기 결합제를 혼합하여 paste를 제조하였다. 본 paste를 제조하는데 있어서 유기물은 일반적으로 유기 용매, 유기 바인더와 첨가제인 가소제, 분산제 등으로 구성된다. 본 실험의 유기용매로서는 휘발 온도가 높고 용해력이 큰 α-Terpineol를 사용하였고, 유기 바인더는 α-Terpineol에 잘 용해되고 인쇄성이 우수한 것으로 알려진 ethly cellulose를 사용하였다[12]. 그 밖의 유기물의 종류와 함량은 Table 1에 나타내었다.

코팅하고자 하는 LSGF의 양 표면은 10㎛ 입도의 다이아몬드 wheel에서 연마되었고 제조된 paste를 LSGF의 양 표면에 스크린 프린트한 후, 충분히 건조시켰다. 시편의 프린트 횟수는 1~4회로 변화시켰으며 1250℃에서 2시간 동안 소결하였고 이 때 승온 속도는 400℃까지 2.0℃/min 혹은 1.5℃/min 이었고 1250℃까지는 2.5℃/min으로 동일하게 하여 LSC 후막을 형성하였다. 코팅 후 단면을 SEM으로 관찰하였고 EDX로 조성분석을 행하였다.

2-2. 산소투과실험

산소 투과 실험에 사용된 장치를 Fig. 3(a)에 나타내었다. 적절한 두께로 연마된 LSGF disk 및 LSC가 코팅된 disk를 알루미나 튜브 위에 장착하였으며, 이때 알루미나 튜브와 분리막 사이의 가스 누출을 방지하기 위해 Ag O-ring을 이용하여 sealing하였다. 이와 같이 준비된 분리막 반응기는 고온의 분위기에서 작동되도록 튜브형 전기로에 의해 가열되었다. 반응기 내부의 기체 흐름을 Fig. 3(b)에 나타내었다. (O_2/N_2) 혼합가스는 upstream 방향으로 유입되었고 sweeping 가스로서 He이 downstream 방향으로 유입되어 분리막을 투과한 산소를 운반하였다. 분리막을 투과한 산소의 양은 Gas Chromatography(DS-6200, DONAM)에 의해 정량적으로 측정되었다. 분리막 반응기는 처음 900℃까지 가열시킨 후, annealing 동안 N_2를 흘려 G. C를 이용해 Ag의 sealing 여부를 확인하고 700℃로 다시 냉각시킨 후, 온도를 상승시키면서 투과실험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

고상반응법으로 제조된 분말의 분석 결과, LSGF 분말의 평균 입도는 약 4.48㎛로 나타났고 분말의 비표면적은 1.863㎡/g으로 나타났다. SEM을 통하여 관찰한 분말들의 사진을 Fig. 4에 나타내었다. SEM 사진 관찰결과 1㎛ 이하의 submicron 입자들이 상호 응집되어 있는 구조를 보였다.

소결된 LSGF disk와 LSC 분말에 대한 X-ray 회절 분석 결과를 Fig. 5와 6에 나타내었다. LSGF의 회절 분석 결과는 치환 원소의 첨가에 의해 약간의 회절각의 편향은 보이나 기본적으로 $LaGaO_3$에 해당하는 perovskite 결정구조를 보여주고 있으며, 따라서 제조된 분리막 소재는 원하는 격자구조를 이루고 있음을 알 수 있었다. 또한 LSC 분말도 단상 페롭스카이트 결정구조를 잘 나타내고 있어 분말 합성이 성공적으로 이루어짐을 알 수 있었다. 1500℃에서 5 시간 동안 소결한 LSGF 분리막에 대해 SEM을 이용해서 관찰한 미세조직을 Fig. 7에 나타내었다. 관찰된 결정립 크기는 약 10~20

㎛의 크기를 보였으며, 기공의 분포가 거의 없는 치밀한 미세구조를 나타냄을 알 수 있었다.

아르키메데스 비중 측정법에 의해 계산된 시편의 소결 밀도는 6.4g/㎤이었고, 4점 곡강도 측정 결과 bending strength는 92.50± 5.8 MPa로 나타났다.

스크린 프린팅 법으로 2회 및 4회 코팅한 LSC 후막을 SEM을 통해 관찰하였으며 그 결과를 각각 Fig. 8(a)와 8(b)에 나타내었다. 그림에서 보듯이 400℃까지의 승온속도가 2.0℃/min이었던 Fig. 8(a)에서는 crack이 사방으로 혼재되어 있는 반면에 승온속도가 1.5℃/min 인 Fig. 8(b)에서는 현저히 감소한 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 균열없이 치밀한 코팅 막의 제조는 승온 속도를 보다 낮게 함으로써 가능하게 될 것으로 사료된다. 그러나 이러한 균열의 존재는 다음에 기술할 산소투과의 큰 방해요소로 작용하지 않았다. 또한 코팅 횟수를 증가시킴으로서 더욱 치밀하고 두꺼운 후막을 얻을 수 있을 것으로 판단되나 산소 이동 경로가 증가되는 단점이 우려됨으로 지속적인 실험을 통해 적절한 코팅 횟수의 선정이 필요하다고 생각된다.

코팅 막의 두께를 확인하고자 2회 코팅한 시편의 단면을 연마한 후에 SEM으로 관찰하였으나 비교적 상호 유사한 물질이 코팅됨으로서, 정확한 두께 측정을 할 수 없었다. 따라서, EDX를 이용하여 대략적인 코팅 막의 두께를 유추한 결과를 Fig. 9에 나타내었으며, 대략 5㎛ 안팎의 두께에서 Co와 Ga의 성분이 동시에 검출되어 이 영역이 기층과 코팅 막의 계면임을 알 수 있었다.

1.7㎜의 두께를 갖으며 LSC로 코팅되지 않은 LSGF 분리막의 시간에 대한 산소 투과량 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 분리막 반응기의 온도는 850℃로 유지되었으며, 최초 upstream 방향으로 17% O_2-N_2 혼합가스가 그리고 downstream 방향으로 He gas가 유입된 후 상대적으로 많은 산소 투과량이 관찰되었다가 약 500 분까지 급격한 감소 기울기를 보인다. 이러한 투과 실험 직후의 비정상 상태 산소 투과 유속은 많은 이전 연구 결과에서도나타나는 현상이다. Zeng[13]은 정상상태 이전의 분리막을 투과한 산소의 과도량은 투과 전의 초기 상태와 정상 상태 산소 투과 사이의 분리막 내의 산소의 차이와 같다고 지적하였다.

이러한 현상은 또한 산소 공공의 체적 확산에 대한 Fick의 제 2법칙으로부터 유도된 다음 식에 의해 수학적으로 증명되어질 수 있다[14].

$$J_{O_2}=D_v(C' - C'')\{1+\Sigma 2\exp(-D_v n^2 \pi^2 t/L^2)\}/2L$$

위 식에서 J_{O_2}는 산소투과유속, D_v는 산소공공의 체적확산계수이며, n은 정수이고 L은 분리막의 두께, t는 투과시간을 의미하며, C′ 과 C″ 은 각각 분리막 양면의 산소 공공 농도를 의미한다. 위 식은 두 가지 부분을 보인다. 시간과 무관한 정상상태 공헌과 분리막 재료 내에서의 산소 결함에 기인한 시간의 의존성이다. 즉, t = 0일 때, $J_{O_2} \rightarrow \infty$이 된다. 따라서 최초에 매우 큰 산소 유속을 보인다. 투과 유속은 시간이 증가함에 따라 함께 감소하고, $t \rightarrow \infty$일 때 정상상태 산소 투과 유속은 아래의 식으로 계산되어질 수 있다.

$$J_{O_2} = D_v(C' - C'')/2L$$

Fig. 10에서 보여지듯이 LSC로 코팅되지 않은 LSGF 분리막은 850℃에서 1000min 이후에 0.027㎖/min.㎠의 정상상태 산소 투과 유속을 보였다.

반면 LSC가 2회 코팅된 LSGF 분리막의 온도에 따른 정상상태 산소 투과량은, Fig. 11에 서와 같이, 코팅되지 않은 분리막에 비해 상대적으로 높은 값을 보였다. 또한 온도 증가에 따라 투과량은 거의 선형적 증가를 보여 950℃에서 최고 0.19 ㎖/min.㎠의 산소 투과량을 보였고, 작동온도 850℃에서 약

0.07 ㎖/min.㎠의 산소 투과량을 보여 코팅하지 않은 분리막에 비해 약 2~3배에 이르는 상대적으로 높은 산소 투과율을 보임에 따라 LSC의 코팅에 의해 표면 산소 변환 능력이 우수해지고 이로 인해 산소 투과량이 증가했음을 알 수 있었다.

4. 결론

고상 반응법으로 제조된 LSGF 분리막은 $LaGaO_3$의 페롭스카이트 결정구조를 나타내었고 또한 95% 이상의 높은 소결밀도를 나타냄으로서 산소 이온 전도체로서 적합함을 알 수 있었다. LSC 분말을 이용하여 제조된 paste는 비교적 치밀한 미세구조를 보였으며, 프린팅 횟수의 증가와 승온속도의 감소에 의해 crack이 현저히 감소함을 알 수 있었다. 2회 프린팅 된 후막의 두께는 대략 5 ㎛ 안팎의 막 두께를 보였으며 이와 같이 코팅된 분리막은 동일한 온도(850℃)에서 코팅되지 않은 LSGF 분리막보다 2~3배 높은 약 0.07 ㎖/min.㎠ 정도의 산소 투과 유속을 나타내었으며 950℃에서 최고 0.19 ㎖/min.㎠의 산소가 투과되었다. 따라서 LSC의 코팅에 의해 표면 산소 이온 변환 능력이 향상되었음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단의 에너지절약기술개발사업의 지원에 의해 수행되었기에 감사드립니다.

5. 참고문헌

1. Y.S. Lin and Y. Zeng : *J. Catal.*, 164(1996), 220, 231
2. U. Balachandran, J.T. Dusk, R.L Mieville, R.B. Poeppel, M.S. Kleefisch, S. Pei, T.P. Kobylinski and C.A. Udovich, A.C. Bose : *Applied Catalysis A: General*, 133(1995), 19, 29
3. T. Ishihara, T. Shibayama, M. Honda, H. Nishiguchi and Y. Takita : *J. Electrochem. Soc.*, 147(4)(2000), 1332, 1337
4. Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa and N. Yamazoe : *Chem. Lett.*, (1985) 1743, 1746
5. Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto and N. Yamazoe : *Mater. Res. Bull.*, 23(1988), 51, 58
6. Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto and N. Yamazoe : *Solid State Ionics*, 48(1991), 207-212 .
7. J.W. Stevenson, T.R. Armstrong. R.D. Carneim, L.R. Pederson, W.J. Weber : *J. Electrochem. Soc.*, 143(9)(1996), 2722-2729 .
8. Paul N. Dyer, Christopher M. Chen and Douglas L. Bennett : Engineering development of ceramic membrane reactor systems for converting natural gas to hydrogen and synthesis gas for liquid transportation fuels, Air Products and Chemicals, Inc. 1999, NREL/C570, 26938.
9. U. Balachandran, J.T. Dusk, S.M. Sweeney, R.L Mieville, R.B. Poeppel, P.S. Maiya, M.S. Kleefisch, S. Pei, T.P. Kobylinski and C.A. Udovich, A.C. Bose, : *Am, Cerm, Soc. Bull.*, 74(1995), 71
10. C.Y. Tasi, A.G. Dixon, Y.H. Ma, W.R. Moser and M.R. Pascucci : *J. Am.*

Ceram. Soc., 81(1998), 1437
11. T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita : *J. Am. Chem. Soc.*, 116(1994), 3801
12. T.C. Patton, Flow and Pigment Dispersion : Wiley Interscience Publication, 1987 pp. 285
13. Y. Zeng, Y.S. Lin, S.L. Swartz : *J. Membr. Sci.*, 150(1998), 687
14. L. Shiguang, W. Jin, P. Huang, N. Xu, J. Shi and Y.S. Lin : *J. Membr. Sci.*, 166(2000), 51-61

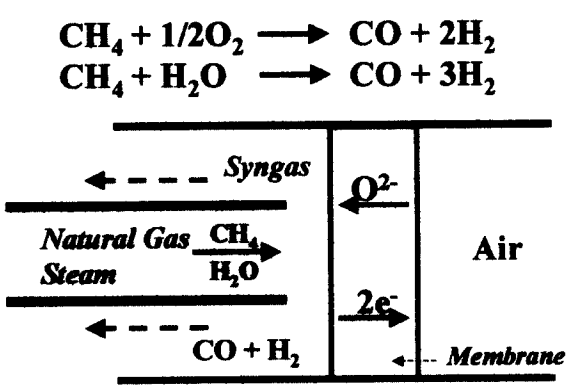

Fig. 1 Schematic diagram of MIEC syngas and hydrogen production.

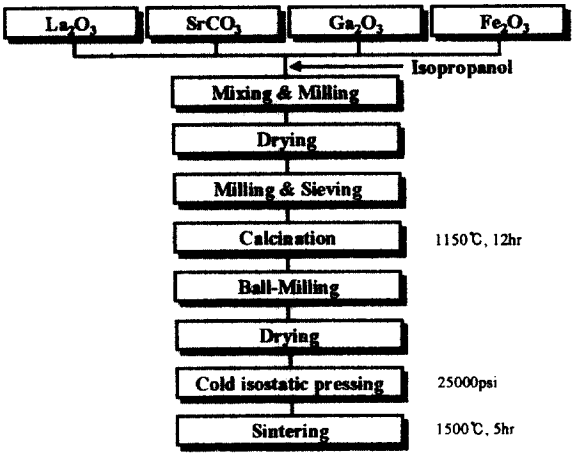

Fig. 2 Flow diagram of LSGF membrane using solid state reaction.

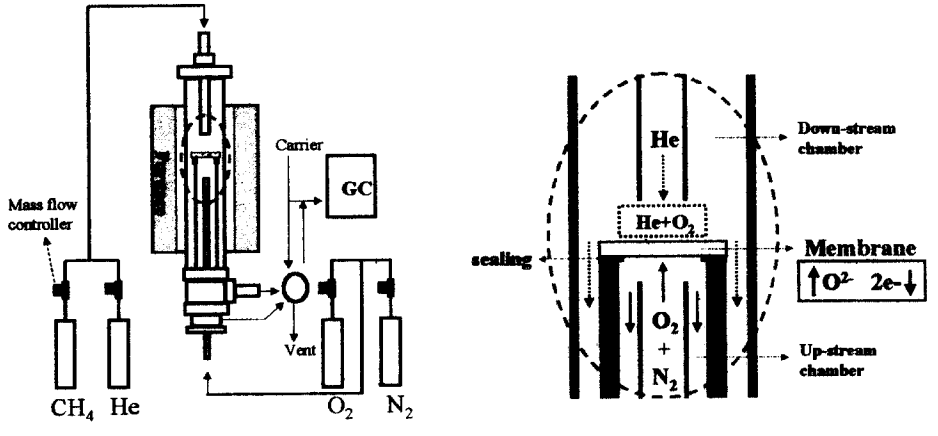

Fig. 3 Schematic diagram of oxygen permeation experiment equipment; (a) experimental set-up (b) gas flow arrangement in the oxygen permeation measurement.

Fig. 4 SEM micrograph of LSGF powder.

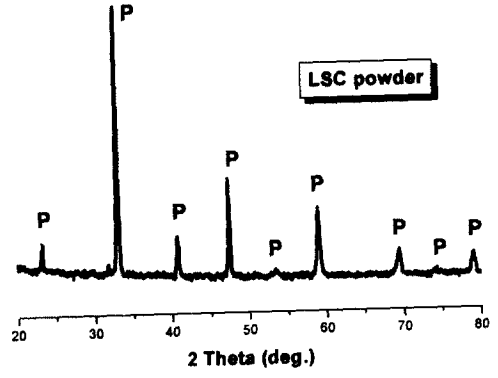

Fig. 6 X-ray diffraction pattern of LSC powder.

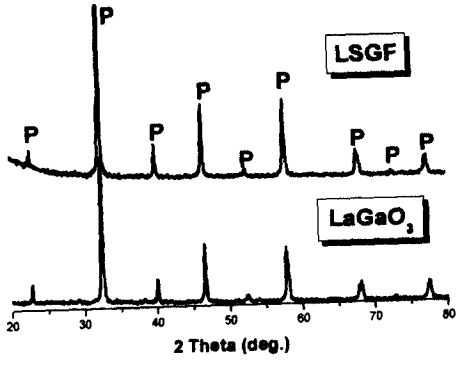

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of LSGF membrane.

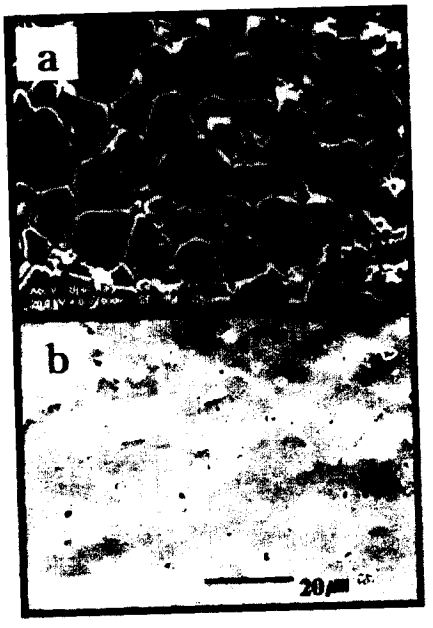

Fig. 7 SEM micrographs of LSGF membrane sintered at 1500℃ for 5hr : (a) surface (b) fracture.

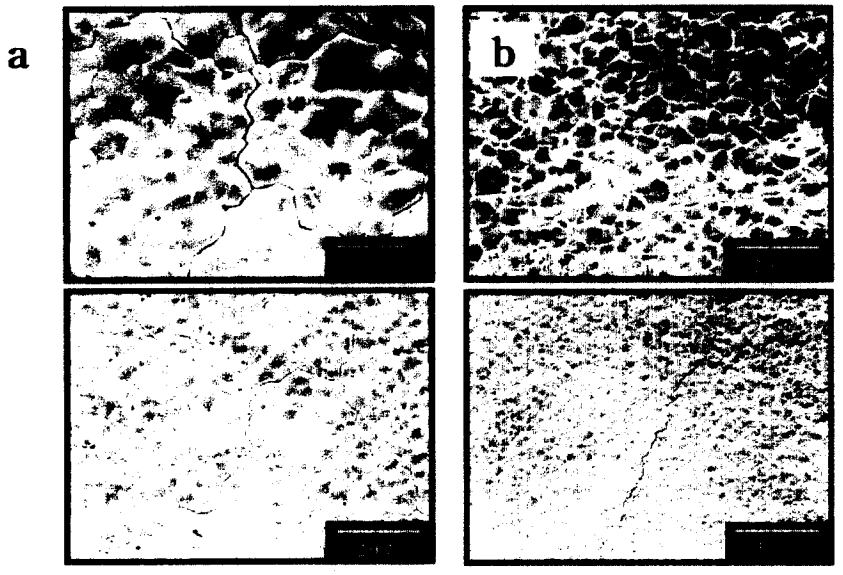

Fig. 8 SEM micrographs of LSC thick film surface at 1250℃ for 2hr : (a) two times printing (b) four times printing.

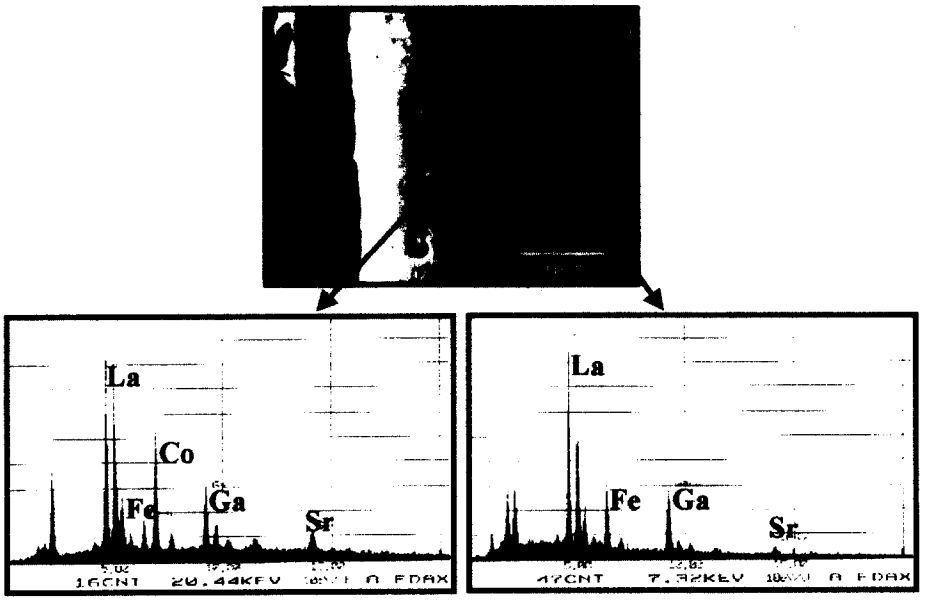

Fig. 9 SEM micrograph and EDX spectras of interface between LSGF substrate and LSC thick film.

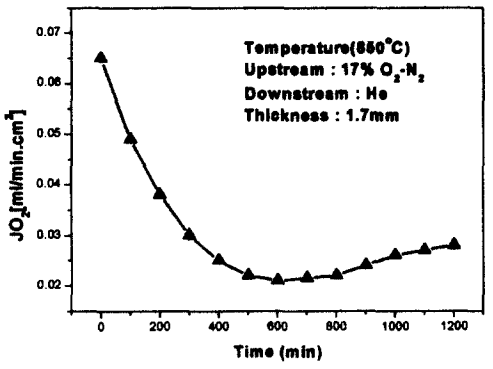

Fig. 10 Oxygen permeation flux through LSGF membrane without LSC coating as a function of time on stream.

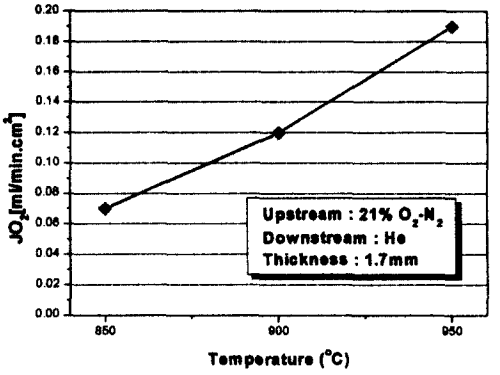

Fig. 11 Temperature dependence of oxygen permeation flux of printed LSGF membrane.

Table 1 Constituents of Paste.

Solvent	α-Terpineol	85wt.%	60wt.%
Binder	Ethlcellulose	7wt.%	
Dispersant	Fish Oil	2wt.%	
Plasticizer	PEG+DBP	6wt.%	
Powder	$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$		40wt.%