J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19, No. 4, August 2008, 382-387

밀봉 재료에 따른 페롭스카이트 막의 산소투과 특성

김종표 · 박정훈† · 윤여일

한국에너지기술연구원 온실가스연구센터
(2008년 4월 8일 접수, 2008년 6월 20일 채택)

Effect of Sealant Materials on Oxygen Permeation in Perovskite Oxide Membrane

Jong Pyo Kim, Jung Hoon Park†, and Yeoil Yoon

Korea Institute of Energy Research, Green House Gas Research Center, Daejeon 305-343, Korea
(Received April 8, 2008; accepted June 20, 2008)

착체중합법을 이용하여 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 조성의 산화물을 합성하였으며, 합성된 분말은 압축 성형 후 1080 ℃에서 소결하여 치밀한 페롭스카이트 분리막을 제조하였다. 밀봉 재료로 gold ring, Pyrex ring 및 Pyrex 분말을 사용하여 가스누출 실험을 수행하였다. $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 분리막의 산소투과량 분석결과 온도가 증가함에 따라 산소투과량은 증가하였고, 900 ℃에서 0.74 mL/min · cm^2의 값을 나타내었다. 950 ℃에서 밀봉 재료에 따른 투과 특성 분석 결과, gold ring을 이용할 경우 높은 산소투과량을 보인 반면, Pyrex를 밀봉재로 사용할 경우 낮은 투과량을 보였다. 이는 Pyrex를 밀봉재로 이용할 경우 분리막 표면으로 유리가 침투하여 유효 산소투과면적을 감소시켰기 때문이며, 광화학 현미경 분석으로 Pyrex 유리의 확산 · 침투를 확인하였다.

$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxide was synthesized by polymerized complex method. Dense membrane of perovskite oxide was prepared using as-prepared powder by pressing and sintering at 1080 ℃. Leakage test was conducted on the membrane sealed by gold ring, Pyrex ring or Pyrex powder as a sealing material. The oxygen permeation flux of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membrane increased with increasing temperature and was 0.74 mL/min · cm^2 at 900 ℃. In the case of the membrane applied by sealing material, oxygen permeation flux of the membrane using gold ring at 950 ℃ was higher than that using Pyrex materials because the undesired spreading of Pyrex glass materials in the membrane led to the reduction of effective permeation area. Microphotograph analysis results for the membrane after permeation test confirmedthe diffusion of Pyrex glass seal into the membrane.

Keywords: *ion transport membrane, perovskite oxides, sealing material, oxygen permeation*

1. 서　　론

2005년 2월 교토의정서가 발효된 이후 이산화탄소 대량 처리 기술의 중요성이 높아졌으며, 대기 중의 이산화탄소 농도를 줄이기 위해 이산화탄소를 회수 저장하는 기술이 활발히 연구되고 있다. 이산화탄소를 회수하는 기술은 크게 연소 후 회수(post-combustion), 연소 전 회수(pre-combustion) 및 순산소 연소 회수(oxy-fuel combustion)로 분류된다[1]. 특히 순산소 연소 회수(oxyfuel combustion) 기술은 공기 중의 산소와 질소를 분리하여 순산소만을 연소기에 공급 연소시켜 고농도의 이산화탄소 배가스를 얻은 후 회수하는 기술로서 산소제조기술과 고온의 화염제어 기술이 주요 기술이다. 이러한 가스분리는 고온 및 화학저항성이 요구되기 때문에 최근 들어 세라믹 분리막에 관한 연구가 수행되고 있다[2-4]. 치밀한 세라믹 분리막을 이용할 경우 무한대의 선택도를 가지기 때문에 별도의 공기분리 장치 없이도 분리막이 자발적으로 산소를 선택적으로 전도시킬 수 있어 산소제조방법으로 높은 효율과 낮은 산소제조 단가를 얻을 수 있다[5,6]. 또한, 세라믹 분리막 공정은 산소이온이 격자를 통해 투과되는 기구로 산소가 분리되기 때문에 500 ℃ 이상의 고온에서 반응이 진행되며 공기로부터 산소를 분리해서 연소기나 가열로 등에 공급하기에 유리한 공정이다[7].

지금까지 알려진 세라믹 분리막의 재료로는 페롭스카이트형(perovskite, ABO_3) 산화물이 가장 높은 이온전도도를 갖는다고 알려져 있다. 초기 Teraoka 등[8]은 ABO_3 조성에서 A-자리 또는 B-자리의 금소이온을 치환하여 산소투과 특성을 살펴보았으며, $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$의 화학조성을 갖는 산화물에서 높은 산소투과율이 보인다고 보고함에 따라 $LaCoO_3$계 페롭스카이트 산화물을 기초로 한 분리막에 대해 수많은 연구가 이루어져 왔다[8-13]. Shao 등[14,15]은 A-자리에 Ba^{2+}을 doping한 경우 페롭스카이트 구조의 안전성 및 산소투과량이 증진되었고, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 조성의 분리막을 이용하여 1000 h 동안 산소투과분석을 한 결과 안전성을 확인 하였다고 보고하였다.

본 연구는 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 조성의 혼합전도성 분리막을 이용하여 온도에 따른 산소투과 특성 및 밀봉 재료에 따른 밀봉 효과와 산소투과량에 미치는 영향을 살펴보았다.

† 교신저자 (e-mail: pjhoon@kier.re.kr)

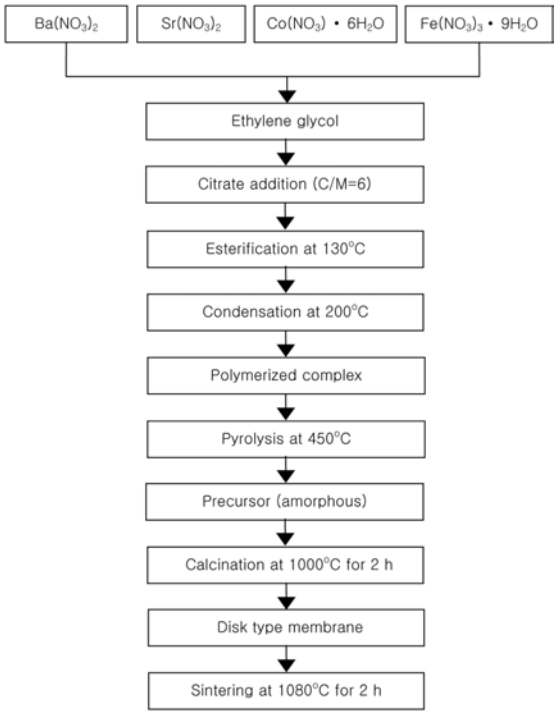


Figure 1. Experimental procedure for $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membrane using polymerized complex method.

2. 실 험

2.1. 분말합성 및 분리막 제조

산소분리를 위한 이온전도성 분리막 분말은 착체중합법(polymerized complex method)을 이용하여 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 조성의 산화물을 제조하였고, BSCF-5582로 표현하였다. 또한, 실험공정도는 Figure 1에 나타내었다. 실험을 위한 선구물질로는 $Ba(NO_3)_2$ (순도 98.5%, Junsei chemical, Japan), $Sr(NO_3)_2$ (순도 99%, Aldrich, USA), $Co(NO_3)\cdot 6H_2O$ (순도 98%, Aldrich, USA) 및 $Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ (순도 99%, Aldrich, USA)를 화학양론에 맞게 정량 후 에틸렌글리콜(ethylene glycol)에 질산염 용액 내부금속 이온 몰수의 6배에 해당하는 구연산과 함께 첨가하였다. 130 ℃에서 에스테르화 반응 및 200 ℃에서의 응축과정을 거쳐 450 ℃에서 열분해 하여 합성분말을 제조하였다. 제조된 분말은 1000 ℃에서 2 h 하소 후 페롭스카이트 분말을 얻었으며, 12 h 동안 지르코니아 볼을 이용하여 볼밀링 하였다.

분리막 성형은 스테인리스 몰드를 이용하여 디스크 형태로 하였다. 일축가압 프레스(25601 series, Specac Limited. U.K.)를 이용하여 9 ton의 압력으로 가압한 후 압력을 제거하여 분리막을 성형하였으며, 성형된 분리막은 1080 ℃에서 2 h 동안 소결하여 치밀한 최종 분리막을 제조하였다. 또한, 밀봉을 하기 위해 소결된 분리막 표면을 연마기(Bata series, Buehler Ltd., USA)에서 600 grit SiC로 연마하였고, 연마된 분리막의 두께는 1~2 mm로 하였다. 연마한 분리막은 페롭스카이트 구조가 형성되었는지 확인하기 위해 X-선회절분석기(XRD, Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimaplus, Japan)로 분석하였으며, 또한 전체 조성비를 확인하기 위해 에너지 분산형 X-선 측정기(EDS, 7002-H, Horiba, Japan)로 분석하였다.

비교대상으로 분리막 조성 따른 밀봉의 영향을 확인하기 위해 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ 및 $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$의 조성을 갖는 분리막을 같은 방법으로 제조하였으며, 또한 제조형태에 따라 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$를 dip 코팅하여 밀봉 재료에 따른 영향을 살펴보았다. 각각의 분리막은 LSCF-6428, LSCF-8246 및 LSCF-6428 (CO)로 표기하였다.

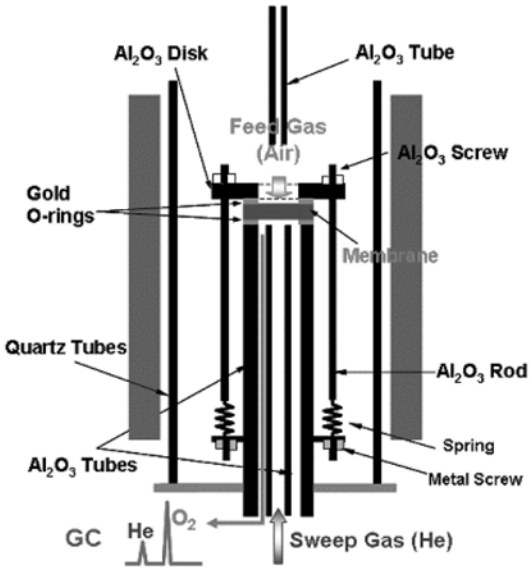


Figure 2. The schematic diagram of experimental apparatus.

2.2. 가스누출 실험 및 산소투과량 분석

분리막의 가스누출 실험 및 산소투과량 분석을 위한 실험 장치는 Figure 2와 같다. 알루미나 지지체와 분리막 사이의 가스누출을 방지하기 위해 밀봉 재료로 gold ring, Pyrex ring 및 Pyrex 분말을 사용하였으며, 각 재료에 따른 가스 누출 여부를 판단하였다. gold ring과 Pyrex ring의 크기는 외경 11 mm, 내경 8 mm, 두께 3 mm로 가공하여 실험하였고, Pyrex 분말은 Pyrex를 분쇄 후 증류수를 첨가해 혼합 후 겔 형태로 제조하여 사용하였다. 밀봉을 위한 온도설정은 gold ring의 경우 1 ℃/mim으로 1064 ℃까지 승온 후 950 ℃로 감온하여 가스누출 실험을 하였으며, Pyrex는 1 ℃/min으로 950 ℃까지 승온 후 가스누출 여부를 판단하였다. 주입유량은 원료가스 주입 쪽(downstream) 방향으로 질소(순도 99.999%)를 20 mL/min으로 주입하였고, 쓸개가스 주입 쪽(upstream) 방향으로 헬륨(순도 99.999%)을 20 mL/min으로 주입하여 쓸개가스에 포함된 질소의 농도를 1.8 m의 5 Å molecular sieve가 장착된 GC-TCD (Acme 6000, YoungLin)로 분석하여 가스누출을 확인하였다.

가스누출 실험 후 산소 투과량을 분석하였으며, 모사공기는 질량유속기(MKS 247C, USA)를 이용하여 산소(순도 99.999%)와 질소(순도 99.999%)로부터 조성(21 vol.% O_2 + 79 vol.% N_2)을 조절하여 20 mL/min의 유량을 원료가스 주입 쪽(downstream) 방향으로 공급하였으며, 가스누출 실험과 유사한 방법으로 쓸개가스 주입 쪽(upstream) 방향으로는 헬륨 20 mL/min을 주입하여 투과된 산소량을 GC-TCD로 분석하였다. 측정온도 범위는 700~900 ℃로 하였으며, GC 결과를 이용하여 산소 투과량은 아래 Equation (1)로 결정하였다.

$$Jo_2\,[mL/\min \cdot cm^2\,(STP)] = \frac{F_{permestion}\,[mL/\min(STP)]\mathrm{yo}_2[V\%] - \leq akage\ \ correction}{A\,[cm^2]} \quad (1)$$

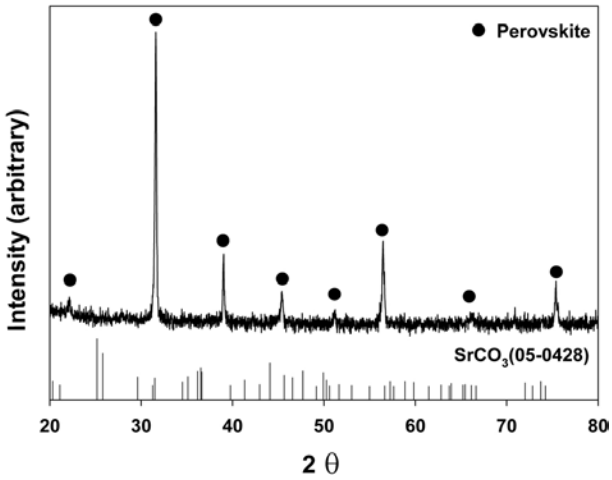


Figure 3. X-ray diffraction patterns of sintered $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membrane at 1080 ℃.

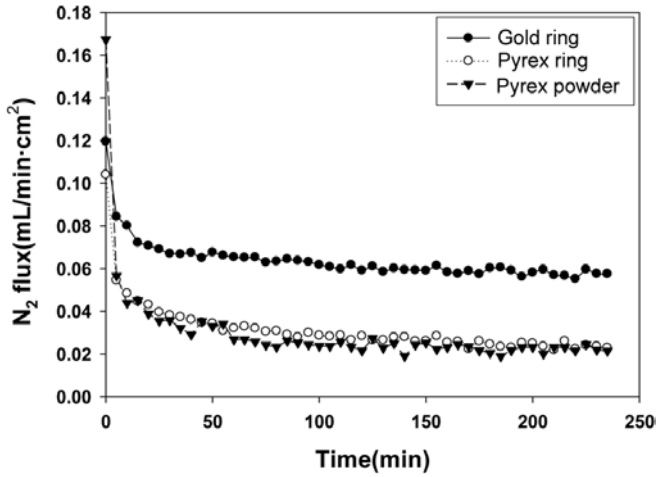


Figure 4. Leakage test of sealing material through $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membrane at 950 ℃.

여기서 $F_{permeation}$은 전체 투과된 유체의 유속이고 yo_2는 산소농도, A는 분리막 단면적 그리고 가스 누출에 대한 보정은 GC 분석결과 투과된 질소로부터 주입된 질소에 대한 산소의 비로 환산하여 결정하였다 [6,16].

3. 결과 및 고찰

3.1. 분리막 특성 분석

분리막의 특성은 산소투과 실험 전에 XRD 및 EDS 분석을 통해 살펴보았으며, Figure 3은 1080 ℃에서 2 h 동안 소결한 BSCF-5582 분리막의 XRD 결과를 보여준다. XRD 분석결과 단일상의 페롭스카이트 구조를 보였으며, 전구물질의 분해과정 시 배출되는 CO_2와 반응하여 생성되기 쉬운 $SrCO_3$의 피크는 생성되지 않았다. 또한 투과 실험 전 BSCF-5582 분리막의 표면과 단면에 대한 EDS 분석결과를 Table 1에 나타내었다. 표면과 단면에서 거의 유사한 성분함량을 보였으며, 원료의 순도와 실험오차를 고려할 때 처음 분말 합성 시 정량한 조성과 잘 일치하는 것을 알 수 있었다(조성 오차 : 최대 14%).

3.2. 밀봉 재료에 따른 가스누출 분석

BSCF-5582 조성의 분리막에 대해 밀봉 재료에 따른 밀봉 효과를 알아보았다. Gold ring, Pyrex ring 및 Pyrex 분말을 이용하여 950 ℃에서 4 h 동안 가스누출 실험을 하였으며, GC-TCD에서 분석된 질소 농도를 분리막의 단위면적 당 속도, 즉 유속으로 산출하여 Figure 4에 나타내었다. 초기에 질소 유속은 헬륨가스에 의해 튜브 안에 있던 질소가 나오면서 높은 값을 보이나, 이후 튜브 안의 질소가 제거되면서 질소의 유속은 감소하기 시작하고 약 100 min 이후부터 서서히 평형에 도달 하였다. Gold ring 이용한 가스누출 실험의 경우 질소 유속은 약 0.06 mL/min · cm^2을 보였고, Pyrex ring 및 Pyrex 분말에서는 약 0.02 mL/min · cm^2로 거의 유사한 질소 유속을 나타냈으며, gold ring에 비해 Pyrex가 상대적으로 밀봉 효과가 우수한 것으로 나타났다.

3.3. 산소투과 특성

3.3.1. 온도에 따른 산소투과 특성

온도에 따른 산소투과 특성 결과는 Figure 5와 같다. 분리막은 1080 ℃에서 2 h 소결한 BSCF-5582를 이용하여 분석하였으며, 분리막의 두께는 1.6 mm로 실험하였다. 밀봉 재료는 Pyrex 분말을 사용하였으며, 원료가스 주입 쪽에 산소와 질소의 혼합가스(21 vol.% O_2 + 79 vol.% N_2)를 20 mL/min으로 주입하여 700~900 ℃ 범위에서 산소투과량을 분석하였다. 산소투과량은 온도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였으며, 900 ℃에서 0.74 mL/min · cm^2의 산소투과량을 보였고 700 ℃에서 산소투과량은 0.24 mL/min · cm^2로 낮게 나타났다. Liu 등[17]은 BSCF-5582를 새로운 연소법으로 합성한 2 mm의 두께의 분리막을 이용하여 산소투과 분석을 하였으며, 본 연구와 유사하게 온도에 따라 증가하는 경향을 보였으나 모든 범위에서 상대적으로 더 높은 산소 투과도를 나타내었다. 온도에 따른 산소투과량의 증가는 Wagner Equation (2)로 표현할 수 있으며, Equation (2)에서 Jo_2 (mol/min · cm^2)는 산소투과량, R은 기체상수(8.314 J/mol · K)를 의미하며, F는 Faraday 상수(9.6485 × 10^4 C/mol), T(K)와 L(cm)은 온도와 분리막의 두께를 각각 나타낸다. σ_e, σ_i, P는 각각 전자전도도, 이온전도도, 산소분압을 나타낸다[13].

Table 1. EDS Results of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ Membrane before Oxygen Permeation

Analysis region	Atomic (%)				
	Ba	Sr	Co	Fe	O
Surface	11.67	10.14	18.46	4.46	55.26
Cross section	10.37	9.09	16.84	4.20	59.49

본 실험의 분리막의 두께가 더 얇은데도 불구하고 Liu 등의 BSCF-5582 분리막 투과도가 높은 이유는 Pyrex 분말이 고온에서 산소투과 지역 안쪽으로 침투하여 산소투과면적을 줄임으로써 산소투과량을 감소시킨 것으로 판단되며, Liu 등의 결과와 비교하여 산소투과량 감소율은 각 온도에서 36~44% 범위를 나타내었다.

$$Jo_2 = \frac{RT\sigma_e\sigma_i}{16F^2(\sigma_e+\sigma_i)L} ln(P_h/P_l) \quad (2)$$

Figure 6은 BSCF-5582의 산소투과량을 Arrhenius plot을 이용하여 활성화 에너지(E_a)를 산출한 것이며 48.9 kJ/mol의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 Tan 등[20]에 의해 보고된 값과 유사하게 나타났다. Tan 등은 BSCF-5582를 합성방법에 따라 산소투과량을 비교분석 하

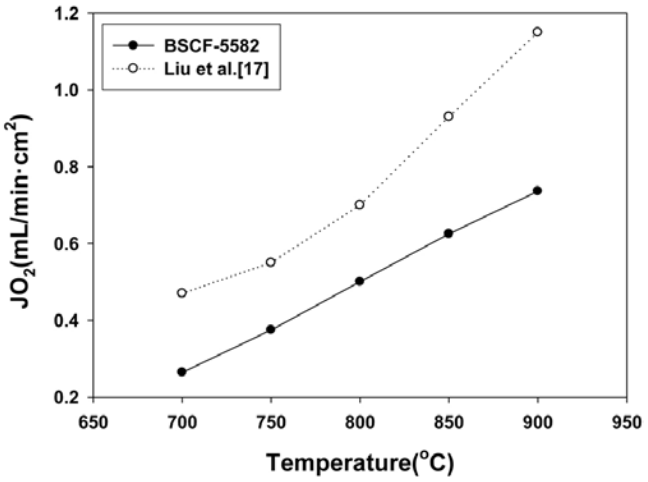


Figure 5. Oxygen permeation flux versus temperature through $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membrane.

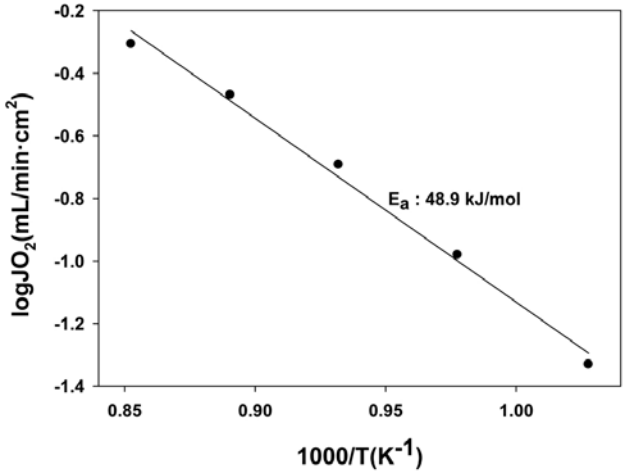


Figure 6. Oxygen permeation flux versus 1000/T through $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membrane.

였고, 45.1~48.7 kJ/mol의 활성화 에너지를 보였으며, 이러한 활성화 에너지는 합성방법보다는 분리막 물질특성에 영향을 받는다고 보고하였다. 또한, Tsai 등[21]은 $La_{0.4}A_{0.6}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (A: Ba, Sr, Ca)로 분리막의 물질특성을 바꾸어 산소투과량을 분석하였으며, 낮은 활성화 에너지에서 높은 산소투과량을 보인다고 보고하였다. 따라서 비슷한 활성화 에너지 값을 보임에도 불구하고, BSCF-5582 조성에서 산소투과량이 감소한 이유는 합성방법이나 두께의 영향이 아니라 밀봉 소재인 Pyrex 분말이 분리막 내부로 확산·침투하여 산소투과면적을 감소시켰기 때문인 것으로 사료된다.

3.3.2. 밀봉 재료 및 시간에 따른 산소투과 특성

밀봉 재료 및 시간에 따른 BSCF-5582의 산소투과특성 결과는 Figure 7과 같으며, 950 ℃에서 gold ring, Pyrex ring 및 Pyrex 분말을 이용하여 4 h 동안 산소투과량을 분석하였다. 또한, gold ring과 Pyrex ring을 이용한 분리막의 두께는 1 mm로 하였으며, Pyrex 분말을 이용한 분리막의 두께는 1.6 mm로 하였다. Gold ring을 이용한 산소 투과량은 약 100 min에서 평형에 도달하였으며, Pyrex ring의 경우에서는 초기 증가 후 평형에 도달한 것처럼 보였으나 150 min 이후부터 서서

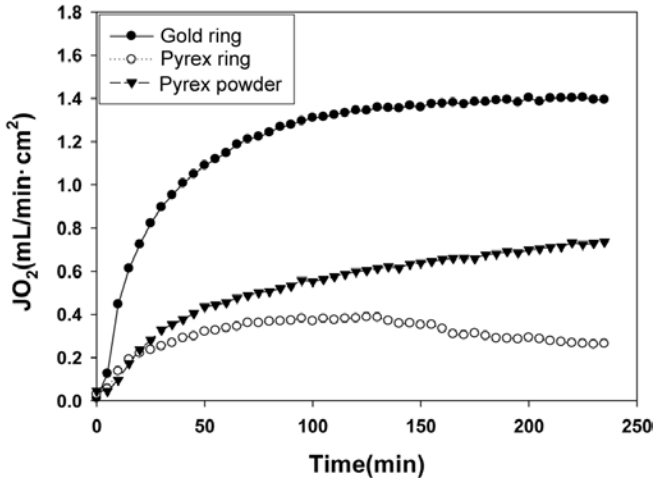


Figure 7. Time and sealing material dependence of oxygen permeation through $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membrane at 950 ℃.

히 감소하는 경향을 보였다. Pyrex 분말에서는 일정시간이 지나도 평형에 도달하지 못하고 분석시간이 증가함에 따라 계속 증가하였다. 산소투과량은 밀봉 재료로 gold ring을 사용한 분리막에서 1.4 mL/min·cm^2의 투과량을 나타났으며, Pyrex를 밀봉소재로 사용한 경우에는 더 낮은 산소투과량을 보였다. Figure 8은 분석시간에 따라 가스누출에 따른 질소유속을 나타낸 것이다. Gold ring의 경우 질소유속은 원료 공급 가스 상의 질소 함량(100% → 79%)이 낮아졌기 때문에 초기에 감소한 반면 Pyrex ring과 Pyrex 분말에서는 원료 가스의 질소 함량 변화에도 불구하고 초기에 질소 유속이 감소하지 않았다. 이는 투과 초기에 유리질의 밀봉효과가 gold ring보다 우수하다는 것을 보여주는 증거이다. 그러나 시간이 지남에 따라 gold ring의 경우 100 min 이후에 질소 유속이 일정해지는 반면, Pyrex ring과 분말의 경우 100 min 이상부터 질소 유속이 증가하며, 특히 Pyrex 분말의 경우는 질소 유속이 gold ring의 질소 유속 이상으로 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 낮은 연화점을 갖는 유리질 밀봉소재가 고온 산소투과 실험 시 분리막 내부로 확산·침투되며, 이 때 밀봉 부위의 유리 두께가 얇아져서 밀봉효과가 떨어져서 생긴 것으로 판단된다. 특히 Pyrex 분말의 경우 질소 누출량이 크게 증가하는 것은 장시간 고온에 유지할 시 밀봉 소재 분말 사이를 이어주던 유리질이 분리막 내부로 다량 확산됨에 따라 밀봉부위에 새는 곳이 생겼기 때문이다. Figure 7에서 Pyrex ring과 분말의 밀봉 시 분리막의 투과량이 gold ring보다 낮은 이유는 유리질이 분리막의 유효 단면적을 줄여서 투과되지 않기 때문이며, Pyrex ring의 경우 투과량이 Pyrex 분말보다 더 낮은 투과량을 보인 것은 Pyrex ring의 확산이 더 잘 일어났기 때문인 것으로 생각된다. 또한 Pyrex 분말의 경우 산소 투과량이 증가하는 것은 Equation (1)에 의해 보정함에도 불구하고 다량의 질소 누출과 동시에 산소량이 증가하였기 때문이며, 이러한 산소투과량의 증가는 100 min 이상에서 질소유속이 증가하는 Figure 8의 결과와도 잘 일치한다.

이러한 Pyrex의 침투 현상은 다른 조성에서도 확인할 수 있으며, 이를 Figure 9에 나타내었다. Figure 9는 950 ℃에서 밀봉 재료와 시간에 따른 LSCF-6428, LSCF-6428 (CO) 및 LSCF-8246의 산소투과 결과이다. Gold ring을 사용한 LSCF-6428의 경우 Figure 7의 BSCF-5582와 유사하게 분석시간 100 min 이후부터 평형에 도달하였고, 산소투과량은 0.39 mL/min·cm^2이었다. 밀봉 재료로 Pyrex를 사용한 경우에서는 조성에 상관없이 산소투과량은 0.1 mL/min·cm^2 이하의 값을 나

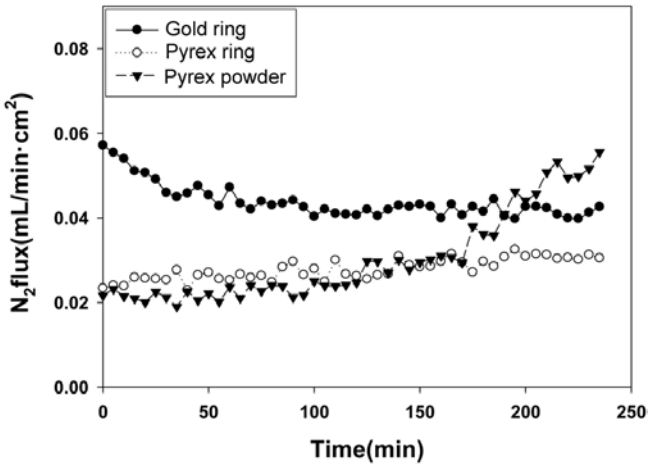


Figure 8. Time and sealing material dependence of nitrogen flux through $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membrane at 950 ℃.

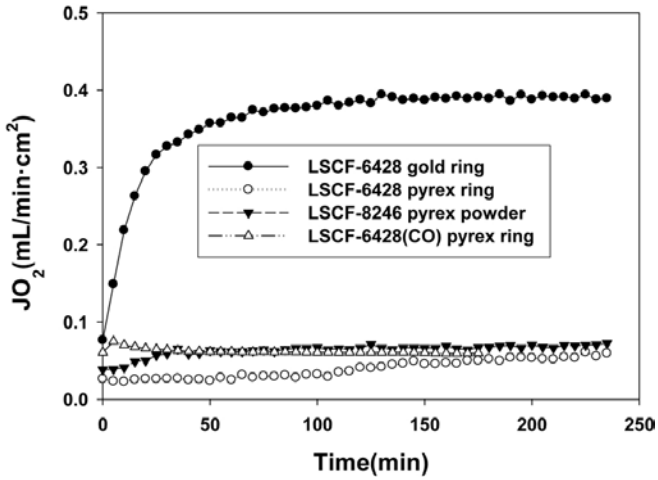
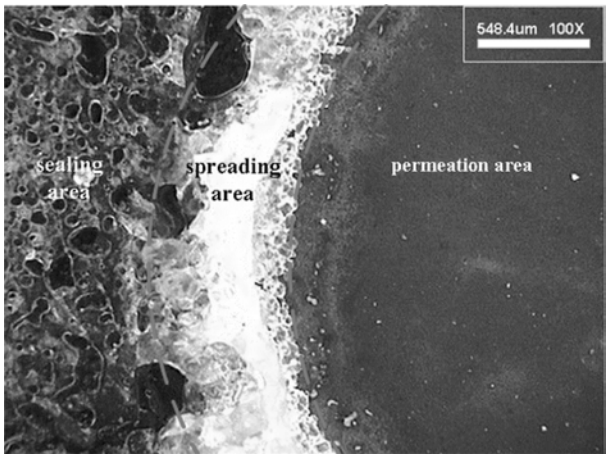


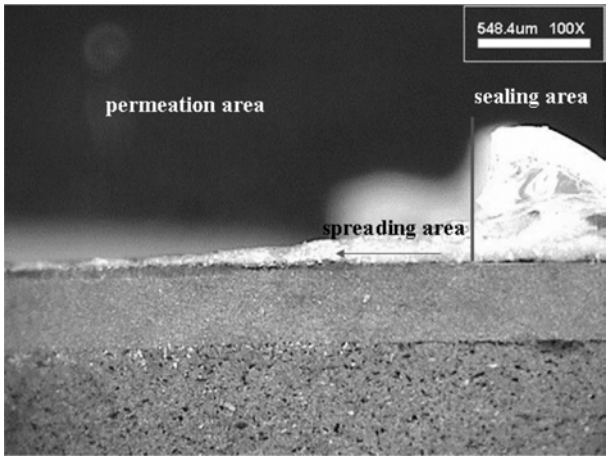
Figure 9. Time and sealing material dependence of oxygen permeation through membrane composition at 950 ℃.

타냈었다. 이는 Figure 7과 마찬가지로 분리막 내부로 Pyrex의 확산 · 침투에 의해 유효 투과 단면적이 감소해서 생긴 결과이다.

Figure 10은 산소투과 실험 후 Pyrex의 확산 · 침투 현상을 살펴보기 위해 광화학현미경(Icamscope SV32, Sometech, Korea)을 이용한 분석 결과로서, 밀봉 재료로 Pyrex 분말을 사용한 BSCF-5582와 Pyrex ring을 사용한 LSCF-6428 (CO)의 표면과 단면을 각각 나타낸 것이다. 분리막의 산소투과면적은 0.28 cm^{2}로 약 3 mm의 반지름을 가지며, Pyrex 분말을 사용한 BSCF-5582의 경우 투과면적 안쪽으로 약 0.7 mm 확산 · 침투된 것으로 나타났고, Pyrex ring을 이용한 LSCF- 6428 (CO)는 약 2.0 mm 이상으로 투과면적 절반 이상까지 깊숙이 확산 · 침투되었으며, 이러한 확산 · 침투 현상이 산소투과면적을 줄여 산소투과량을 감소시킨 것으로 사료된다.



(a)



(b)

Figure 10. Microphotograph of membrane after oxygen permeation: (a) surface of BSCF-5582, (b) cross section of LSCF-6428 (CO).

이러한 확산 · 침투에 의한 유효투과면적 감소는 Figure 10과 Table 2에서 확인할 수 있으며, Figure 7과 비교한 결과 Pyrex 분말의 경우 gold ring을 밀봉재료로 이용한 경우보다 산소투과량은 49% 감소한 것으로 나타났고, 이는 유리의 확산에 의한 유효단면적 감소된 비율 39%과 비슷한 경향을 보인다. 또한 LSCF-6428 (CO)를 이용한 Pyrex ring의 유효투과면적 감소와 산소투과 감소량을 비교하여도 역시 비슷한 값을 보인다. 따라서 Pyrex의 경우 가스누출 실험에서 초기에 우수한 밀봉 효과를 보이나 고온에서 장시간 노출되면 유리가 분리막 내부로 확산 · 침투되어 오히려 산소 투과량을 낮추게 되고 특히 분말을 사용할 경우는 가스 누출량이 증가하는 단점이 있었다. 이에 비

Table 2. Comparison of Effective Oxygen Permeation Area and Oxygen Permeation Flux through Sealing Material

Sealing material	Pyrex ring	Pyrex powder
Membrane type	LSCF-6428(CO)	BSCF-5582
Effective oxygen permeation area (cm^2)	0.03	0.17
Ratio of effective area before and after Pyrex spreading (%)	0.03/0.28 × 100 = 10.7	0.17/0.28 × 100 = 60.7
Oxygen permeation flux (mL/min · cm^2)	0.059	0.714
Ratio of permeation flux before and after Pyrex spreading (%)	0.059/0.39 × 100 = 15.1	0.714/1.4 × 100 = 51.0

해 gold ring은 Pyrex보다 초기 밀봉 효과는 떨어지나 장기 분석 시 안정한 밀봉 성능을 보여주었다.

4. 결 론

본 연구에서는 착체중합법으로 제조한 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF-5582)의 분리막을 이용하여 온도 및 밀봉 재료에 따른 산소투과 특성을 살펴보았으며 아래와 같은 결론을 내렸다.

1) 초기 가스누출 분석결과 모든 밀봉재료에서 100 min 이후부터 평형에 도달하기 시작했으며, 이후 산소투과량을 분석한 결과 밀봉재료로 gold ring을 이용한 경우에서는 가스누출 분석결과와 유사하게 100 min에서 평형에 도달한 반면, Pyrex ring은 150 min 이후부터 서서히 감소하는 것으로 나타났고, Pyrex 분말은 분석시간이 증가함에 따라 계속 증가하였다.

2) BSCF-5582의 온도에 따른 산소투과량 분석결과 온도가 증가함에 따라 산소투과량은 증가하였으며, 900 ℃에서 0.74 mL/min · cm^2의 산소투과량을 보였고, 활성화 에너지(E_a)는 48.9 kJ/mol의 값을 나타내었다.

3) 밀봉 재료에 따른 산소투과 특성 결과 gold ring을 이용한 분리막의 경우 Pyrex보다 높은 산소투과량을 보였으며, Pyrex 분말 및 Pyrex ring의 경우 투과량이 낮은 이유는 산소투과면적 안쪽으로 유리가 확산되어 유효단면적을 낮추었기 때문이었다.

4) 밀봉 재료로 Pyrex를 사용할 경우 초기 밀봉 효과는 우수하나 고온에서 장시간 노출되면서 확산·침투 현상이 발생하였고, 특히 Pyrex 분말의 경우에서는 가스 누출량이 증가하는 단점이 있었다. 반면에 gold ring은 밀봉 효과는 Pyrex보다 떨어지지만 고온에서 안정한 밀봉 성능을 보여 주었다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프로티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(AC2-101)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. K. Thambimuthu, M. Soltanieh, and J. C. Abandes, *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*, ed. O. Davidson, B. Metz, Cambridge University Press, London (2005).
2. S. H. Hyun and Y. M. Choi, *J. Kor. Ceram. Soc.,* **29**, 403 (1992).
3. S. H. Hyun, B. S. Kang, and D. J. Choi, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**, 970 (1992).
4. S. H. Shin, C. S. Oh, and S. C. Choi, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34**, 553 (1997).
5. K. T. Lim, T. L. Cho, K. S. Lee, S. K. Woo, K. B. Park, and J. W. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**, 787 (2001).
6. J. P. Kim, J. H. Park, and K. Y. Kim, *J. Energy & Climate Change,* **2**, 75 (2007).
7. A. J. Burggraff and J. M. Boumesster, *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, ed. A. J. Burggraff, L. Cot, Elsevier, Amsterdam (1996).
8. Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto, N. Miura, and N. Yamazoe, *Solid State Ionics*, **48**, 207 (1991).
9. Y. Teraoka, H. M. Zhang, S. Furukawa, and N. Yamzoe, *Chem. Lett.*, 1743 (1985).
10. Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto, and N. Yamazoe, *Mater. Res. Bulletin,* **23**, 51 (1988).
11. L. Qiu, T. H. Lee, L. M. Liu, Y. L. Yang, and A. J. Jacobson, *Solid State Ionics*, **76**, 321 (1995).
12. S. Pei, M. S. Kleefisch, T. P. Kobylinski, J. Faber, K. Uchida, V. Zhang McCoy, B. Dabrowski, L. B. Bacharier, R. L. Mieville, and R. B. Poeppel, *Catal. Lett.*, **30**, 201 (1995).
13. H. Kruidhof, H. J. M. Bouwmeester, R. H. E. v. Doorn, and A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics,* **63**, 816 (1993).
14. Z. Shao, G. Xiong, J. Tong, H. Dong, and W. Yang, *Sep. Purif. Tech.*, **25**, 419 (2001).
15. Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, and G. Xiong, *J. Membr. Sci.*, **172**, 177 (2000).
16. J. H. Park and S. D. Park, *Kor. J. Chem. Eng.*, **24**, 897 (2007).
17. M. Liu, R. Wang, D. F. Li, and D. T. Liang, *Mater. Chem. Phys.,* **102**, 132 (2007).
18. S. Li, W. Jin, P. Huang, N. Xu, J. Shi, and Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.,* **166**, 51 (2000).
19. Y. Zeng, Y. S. Lin, and S. L. Swartz, *J. Membr. Sci.*, **150**, 87 (1998).
20. L. Tan, X. Gu, L. Yang, W. Jin, L. Zhang, and N. Xu, *J. Membr. Sci.,* **212**, 157 (2003).
21. C. Y. Tsai, A. G. Dixon, Y. H. Ma, W. R. Roser, and M. R. Pascucci, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1438 (1998).