

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 분리막의 산소투과특성

손수환 · 김종표* · 박정훈† · 이용택*·†

한국에너지기술연구원
303-343 대전시 유성구 장동 71-2
*충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2009년 4월 23일 접수, 2009년 5월 11일 채택)

Oxygen Permeation Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ Membrane

Sou Hwan Son, Jong-Pyo Kim*, Jung Hoon Park† and Yongtaek Lee*·†

Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220, Gung-dong Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 23 April 2009; accepted 11 May 2009)

요 약

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 조성의 페로브스카이트 산화물을 구연산 법으로 합성하였다. 전구물질의 TGA 열분해 분석 결과 150~650 °C에서 구연산 복합체가 분해되고, XRD 분석결과 1,000 °C 이후에 순수한 페로브스카이트 구조가 나타났다. 분말을 일축가압 성형 후 1,300 °C로 소결하여 두께 1.6 mm의 치밀한 구조의 분리막을 제작하였다. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 의 전기 전도도는 공기분위기에서 600 °C까지는 온도가 증가함에 따라 증가하고, 그 이상의 온도에선 결정 격자로부터의 산소결함 증가에 따라 점차 감소하였다. 700~950 °C 범위에서 수행된 산소투과실험에서, 투과량은 온도증가에 따라 0.045에서 0.415 ml/cm²·min로 증가하였으며, 산소투과의 활성화에너지는 89.17 kJ/mol이었다.

Abstract – Perovskite-type ceramic powder, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$, have been synthesized successfully by the citrate method. As a result of TGA for precursor, metal-citrate complex in precursor was decomposed in the temperature range of 150~650 °C. XRD analysis showed the single perovskite structure was observed over 1,000 °C without impurities. Typical dense membrane with 1.6 mm thickness has been prepared using as-prepared powder by pressing unilaterally and sintering at 1,300 °C. The electrical conductivity of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ membrane increased with increasing temperature at atmosphere of air and then decreased over 600 °C due to oxygen loss from the crystal lattice. The oxygen flux of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ membrane in the range of 700 to 950 °C increased with the increasing temperature from 0.045 to 0.415 ml/cm²·min. The activation energy for oxygen permeation was calculated to be 89.17 kJ/mol.

Key words: Ceramic Membrane, Perovskite, Electrical Conductivity, Oxygen Permeation

1. 서 론

지구온난화를 방지하기 위해 이산화탄소를 대기 중으로부터 격리시키기 위한 여러 가지 기술이 개발되고 있다. 이산화탄소는 산업, 석유화학, 발전, 철강, 시멘트 등 여러 산업 분야에서 발생되지만 전체 배출량의 약 40% 정도가 발전을 통해 배출되고 있기 때문에 발전분야에서의 저감기술개발이 우선 추진되고 있는 실정이다. 발전분야의 이산화탄소를 줄이는 방법은 연소 후 포집(post-combustion CO₂ capture), 연소 전 포집(pre-combustion CO₂ capture), 산소연소 포집(oxy-fuel combustion CO₂ capture)으로 크게 나뉘어진다[1]. 이 중 산소연소 포집 기술은 산소를 이용하여 연소하는 기술로서, 연

소 후 배가스의 물을 응축시켜 제거하면 고농도의 이산화탄소를 얻을 수 있기 때문에 별도의 분리시설 없이 이산화탄소를 분리할 수 있다. 그러나 이 포집기술의 경우 순산소를 연소기 내에 공급하여야 하며, 따라서 경제성을 확보하기 위해서는 산소를 저가로 제조하는 기술이 요구된다. 현재까지 상용화된 산소 제조 기술은 심냉법, PSA 법 및 막(polymer) 분리법이 있다. 심냉법의 경우 고순도(95~99.99%)의 산소를 얻을 수 있지만 초기설비 투자비가 크고, PSA는 98% 이상의 고순도 산소를 제조하기 어렵고 고순도 산소제조 시 제조단가가 높다는 단점이 있다. 반면에 고분자 분리막을 이용한 산소분리 공정의 경우 제조단가는 낮으나, 산소의 농도가 40% 정도로 낮아 순산소 연소 공정에는 적합하지 않다[2]. 이러한 단점을 극복할 수 있는 기술로써 치밀한 구조의 세라믹 분리막에 의한 순산소 제조기술이 주목받고 있다. 세라믹 분리막에 의한 산소분리 공정은

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: pjhoon@kier.re.kr or yltlee@cnu.ac.kr

보일러 배가스의 고온을 이용하여 분리막의 온도를 높일 수 있어 경제적이며, 세라믹 구조의 격자 안에서 산소이온이 이동하여 분리되는 분리 메커니즘을 따르기 때문에 이론상 무한대에 가까운 선택도를 가질 수 있다.

세라믹 분리막의 재료로는 높은 이온전도도를 갖는 페로프스카이트형(ABO₃) 산화물이 알려져 있다. 페로프스카이트형 산화물의 A-자리 또는 B-자리의 양이온을 서로 다른 전위를 갖는 금속으로 치환할 경우, 전기적 중성을 유지하기 위해 격자 내에 산소 빈자리(vacancy)가 생기게 된다. 산소는 분리막 표면에서 흡착된 후 이온화되고, 이 산소 빈자리를 통해 산소이온이 이동하는데, 이때 분리막의 양단의 산소분압차를 걸어주면 산소분압이 낮은 쪽으로 산소가 확산되어 분리된다. 가장 잘 알려진 페로프스카이트형 산화물로는 LaCoO₃을 기본으로 하여 양이온 자리를 다른 전위의 금속으로 치환한 형태의 분리막으로써 대표적으로 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} 조성의 분리막[3, 4]이 있으며 이외에도 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}(BSCF)[5] 등의 여러 조성들이 개발되고 있다.

본 연구는 순산소연소 기술에 적용하기 위한 산소제조용 분리막에 대한 연구로 La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ}의 조성을 갖는 세라믹 분리막을 제조하여 전기전도도 및 온도에 따른 투과 특성을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 분말합성

La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ}(LSCF-7337) 분말은 구연산법을 이용하여 합성하였다. La(NO₃)₃·6H₂O(순도 99.99%, Aldrich, USA), Sr(NO₃)₂(순도 99%, Aldrich, USA), Co(NO₃)₂·6H₂O(순도 98%, Aldrich, USA) 및 Fe(NO₃)₃·9H₂O(순도 99%, Aldrich, USA)의 질산염들을 시작물질로 사용하였고, 화학 양론비에 맞추어 칭량하여 금속이온 몰수의 1.2배에 해당하는 구연산(순도 99.5%, SAMCHUN, Korea)을 탈염수에 녹인 혼합액에 용해시켜 구연산 복합체 용액을 제조하였다. 상기 용액을 자력교반기 위에서 100 °C로 4 h 동안 반응시킨 후 80 °C로 수분을 증발시켜 갈색의 겔(gel)을 얻었다. 겔(gel)은 110 °C 오븐에서 24 h 동안 건조 후 유발에서 분쇄하여 분말형태의 전구물질로 얻어진다. 전구물질의 하소 온도를 정하기 위하여 열중량분석(TGA, Thermal Analyzer-SDT600, TA instrument, U.S.A)을 수행하였고, 하소 온도에 따라 페로프스카이트 구조의 단일상으로 존재하는지의 여부를 확인하기 위하여 X선 회절기(XRD, Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimplus, Japan)로 분석하였다.

2-2. 분리막 제조 및 소결

페로프스카이트 구조의 LSCF-7337 분말은 지름 20 mm의 스테인레스 몰드에 넣고 일축가압 프레스(model 25601 series, Specac Limited, U.K.)를 이용하여 9톤의 압력으로 디스크형태의 분리막을 성형하였다. 성형된 분리막은 공기분위기로 1,300 °C에서 5 h 동안 소결하였다. 소결된 분리막이 개기공(open pore), 미세 구멍(pin hole), 깨진 틈(crack) 등의 결함이 있는지를 확인하기 위해 치밀성 검사를 실행하였다. 치밀성 검사 시 상온에서 분리막의 양면을 고무링으로 밀봉하고, 한쪽은 진공상태로 그리고 다른 한쪽은 상압의 헬륨(순도 99.999)을 흘리면서 진공 쪽 압력 변화를 측정하여 분리막의 치밀성 여부를 확인하였다. 압력이 1분 동안 10 mmHg 이상으로 증가한다면 분리막이 결함이 있는 것으로 간주하였다. Fig. 1은 치밀성

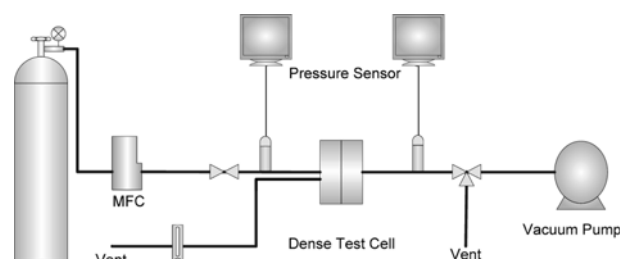


Fig. 1. A schematic diagram of He gas-tightness test.

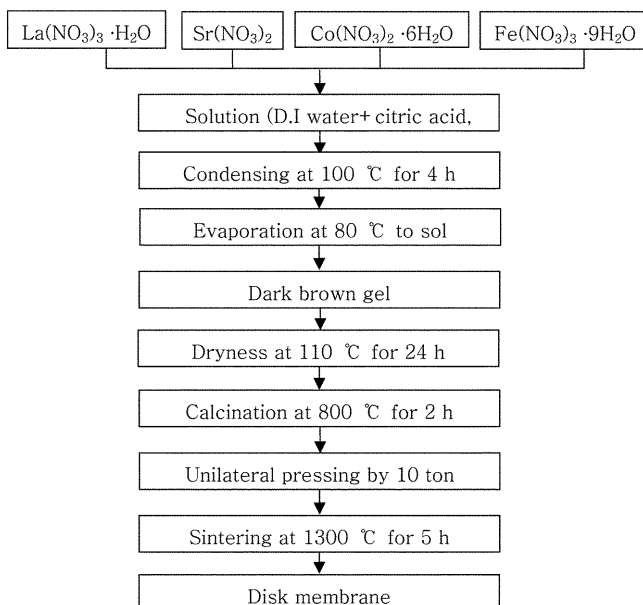


Fig. 2. The schematic diagram of oxide powder and membrane preparation.

검사 장치를 보여준다. 치밀한 분리막은 XRD 분석을 통해 페로프스카이트 구조를 갖는지 확인하였다. 분리막의 표면을 균일하게 하고 두께를 조절하기 위하여 연마기(Beta series, Buehler LTD., U.S.A)에서 600 grit SiC로 표면을 연마하였고, 분리막의 두께를 1.6 mm로 조절하였다. LSCF-7337 분말의 합성과 분리막 소결 과정을 Fig. 2에 도식화하여 나타내었다.

2-3. 전기전도도 분석

전기전도도는 Reference 600TM(Gamry instruments, USA)을 이용하여 4-probe(D.C.) 법으로 측정하였다. 소결 후 표면이 고르게 연마된 분리막을 막대형태의 시편으로 가공하였으며, silver conductive paste로 silver wire와 시편을 접착시킨 후 900 °C까지 열을 가해 전처리하였다. 원료가스 측의 모사공기 조건(질소 80%, 산소 20%)과 반대편 투과 후 쓸개가스 조건(헬륨 99%, 산소 1%)에서 각각 전도도를 측정하였으며, 각 조성의 가스는 100 ml/min로 공급하였다. 전기전도도는 상기의 가스 분위기로 300-900 °C의 범위에서 매 100 °C마다 측정하였고, 원하는 온도에 도달한 후 측정에 앞서 1 h 동안 온도를 유지한 후 분석하였다.

2-4. 산소투과 실험

Fig. 3은 산소 투과 장치를 보여준다. 분리막의 아래에 밀봉재로 gold ring을 사용하였고 스프링의 장력을 이용하여 분리막과 밀봉재

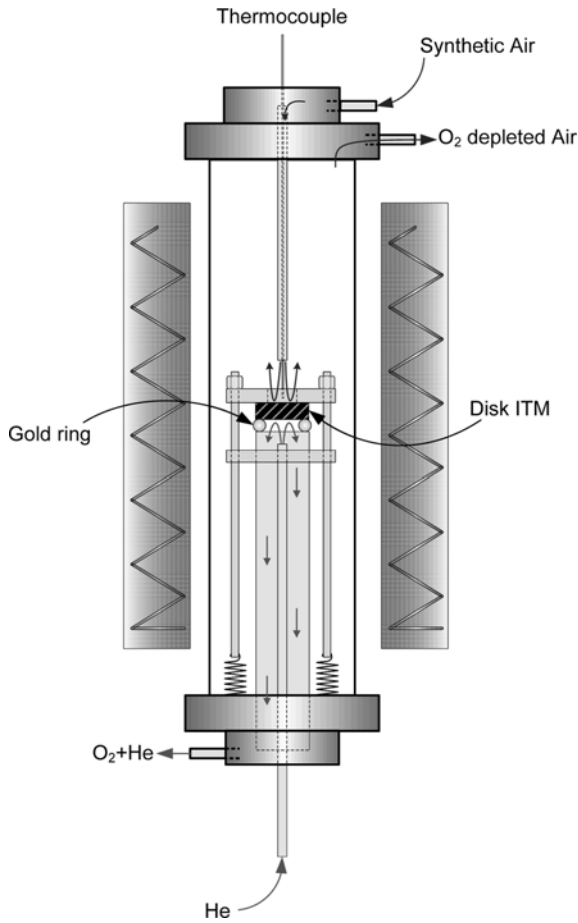


Fig. 3. The schematic diagram of permeation test cell.

를 밀착시켰다. 밀봉을 위해 분당 1 °C로 1,063 °C까지 승온하여 금을 용융시킨 후 950 °C로 감온하여 분리막과 밀봉재 사이의 접착이 원활해지도록 하였다. 이후 분리막 외쪽에 N₂ 가스를 공급하면서 반대편 쓸개가스 내에 N₂의 함량을 GC로 분석함으로써 분리막과 밀봉재 및 알루미늄관 사이의 밀봉여부를 확인하였다. 밀봉 실험 결과 질소 가스 누출이 1% 미만으로 측정될 경우만 원료부의 가스를 모사 공기로 바꾸어 산소 투과 실험을 진행하였다. 분리막 외쪽 가스는 산소(순도 99.999%)와 질소(순도 99.999%) 원료가스로부터 질량유속기를 이용하여 N₂ 79%, O₂ 21%를 맞춰 모사공기로 공급하였으며, 투과된 산소는 쓸개가스인 헬륨(순도 99.999%)을 이용하여 GC(Acme 6000, YoungLin)로 이송하여 분석하였다. 모사공기와 쓸개가스의 유량은 20 mL/min으로 각각 유지하였다. 산소투과실험의 온도범위는 700~950 °C로 하였고, 각 온도에서는 투과도가 평형에 도달하기까지 100 min을 유지한 후 120 min 동안 산소투과량을 분석하였다. 투과된 가스는 1.8 m의 5A molecular sieve를 장착한 GC-TCD(Acme 6000, YoungLin)를 이용하여 분석하였다. GC 분석 결과, 총 산소투과량에서 질소 누출량으로 계산된 누출 산소량(leakage correction)을 고려하여 식 (1)으로 산소투과량을 최종 결정하였다.

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

여기서 $F_{\text{permeation}}$ 은 전체 투과된 유체의 유속이고 y_{O_2} 는 분석결과 검출된 O₂의 농도, A는 분리막 단면적, leakage correction은 누출된 N₂로부터 환산한 산소 누출량이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 합성분말 및 분리막 특성

Fig. 4는 구연산법으로 합성된 La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ}(LSCF-7337) 전구물질의 TG/DSC 결과를 보여준다. 전구물질은 온도가 1,300 °C까지 증가함에 따라 6단계의 무게감소를 보였고, 940 °C 이상에서는 초기질량의 약 26.1%만 남아 있었다. 이상의 결과는 이전에 발표된 La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}(LSCF-7328) 조성의 TGA 분석결과[2]와 비교할 때 DSC 피크 개수 및 TG 무게감소(25.6%)가 거의 일치하는 것으로 동일한 메커니즘에 의해 페로프스카이트 산화물이 생성되었음을 의미한다. 단지 무게감소에 있어 차이가 보이는 것은 치환된 Co의 분자량이 Fe보다 더 크기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 5는 LSCF-7337 전구물질을 800 °C와 1,300 °C에서 각각 소한 후 얻은 분말의 XRD 결과이다. 1,300 °C의 XRD 결과에서는 페로프스카이트 단일상의 피크를 보인 반면, 800 °C에서는 SrCO₃의 피크가 페로프스카이트 피크와 함께 나타난 것을 알 수 있다. SrCO₃는 전구물질의 하소 과정 중 구연산 복합체가 분해됨에 따라 발생

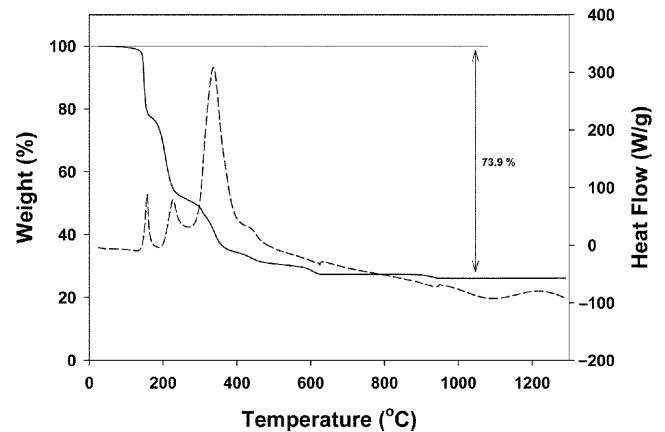


Fig. 4. TG and DTA results of precursor gels prepared by citrate method.

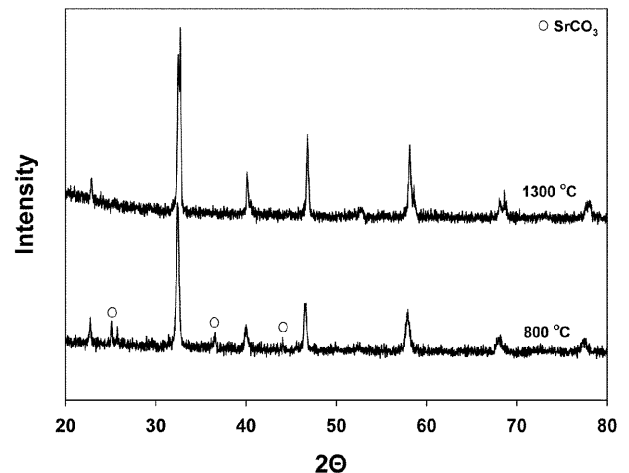


Fig. 5. XRD patterns of La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} calcined powder and sintered powder.

하는 이산화탄소와 Sr 이온이 반응하여 생성된 것으로 800 °C 이하의 하소 온도에서는 분해되지 않고 남아 있는 것을 알 수 있다[2]. Fig. 4의 TGA 결과에서 약 900~1,000 °C 구간의 1.2% 무게감소는 SrCO₃의 분해에 의한 것으로, 1,000 °C 이상의 하소 조건에서는 SrCO₃가 분해되어 CO₂가 제거된 후 남은 Sr은 페롭스카이트 격자 내부의 dopant로 작용하게 된다. 따라서 1,300 °C 하소 후 분말의 XRD 결과에서는 SrCO₃의 피크가 나타나지 않고 단일상의 페롭스카이트 구조만 나타났다.

그러나 단일상을 보이는 1,300 °C의 분말로 분리막을 성형할 경우 하소 과정에서 이미 상당한 소결이 진행되어 디스크 형태의 분리막 성형이 어려웠다. 따라서 비록 SrCO₃의 분순물을 포함하고 있으나 성형이 용이한 800 °C 열처리 분말을 이용하여 디스크를 성형한 후 1,300 °C로 소결하여 분리막을 제조하였다. 이렇게 제조한 분리막은 Fig. 1의 장치를 이용하여 치밀성을 분석한 결과 모두 치밀하였다. 800 °C 열처리 분말을 이용하여 1,300 °C에서 5 h 동안 소결한 분리막의 표면과 단면에 대한 SEM 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)의 연마 후 분리막 표면에서는 SrCO₃ 분해에 의한 일부 기공이 확인되지만 6(b)의 단면 SEM 결과에서 알 수 있듯이 이런 기공은 모두 폐기공(close pore), 개기공(open pore)으로 발전하지는 않았다. 따라서 치밀성 검사와 SEM 결과로부터 1.2% 무게감소 수준의 SrCO₃ 불순물은 분리막의 치밀도에 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다. Table 1은 LSCF-7337 분리막의 EDS 결과를 보여준다. 원자의 비율로부터 계산한 La와 Sr 및 Co와 Fe의 비는 처음 청량

Table 1. EDS results of LSCF-7337 membrane after permeation test

Element	Weight (%)	Atomic ratio (%)	Component ratio
La	55.31	36.02	0.73
Sr	12.75	13.16	0.27
Co	10.83	16.63	0.33
Fe	21.11	34.2	0.67

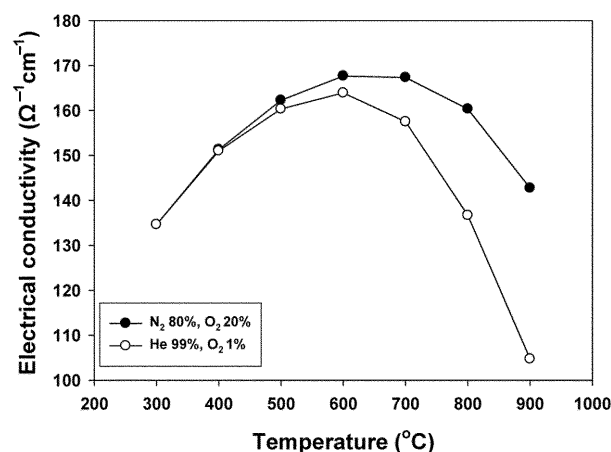


Fig. 7. Electrical conductivity of La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} membrane sintered at 1300 °C for 5 h as function of temperature.

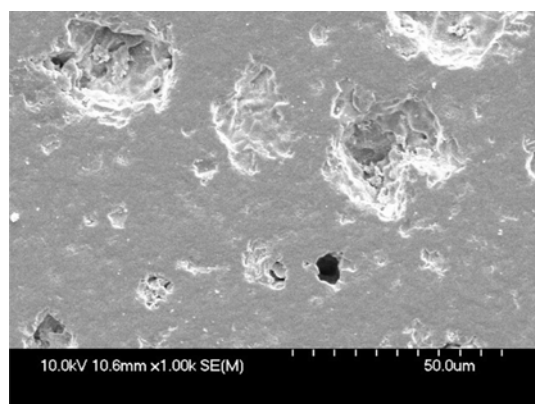
한 조성과 거의 유사하게 La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ}로 유지되는 것을 알 수 있다.

3-2. 전기전도도 분석결과

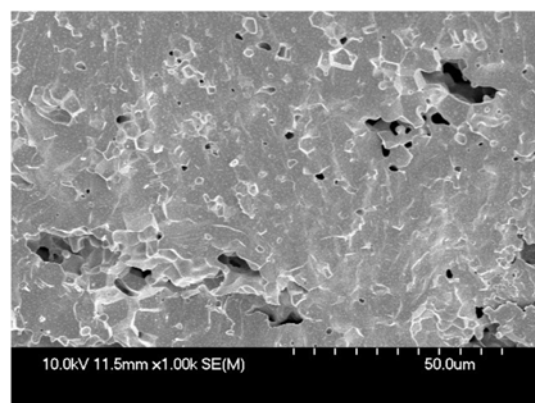
Fig. 7은 LSCF-7337의 전기전도도 결과를 나타내고 있다. 모사공기(N₂ 80%, O₂ 20%) 조건일 때 온도가 증가함에 따라 전기전도도는 증가하다가 600 °C에서 최대값인 156 Ω⁻¹·cm⁻¹을 보이고 700 °C부터는 감소하는 경향을 보인다. 쓸개가스인 He 가스 내에 1% 산소조건에서의 전기전도도는 모사공기일 때와 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 증가하여 600 °C에서 163.91 Ω⁻¹·cm⁻¹로 최대값을 보였고, 700 °C부터는 전기전도도가 감소하여 900 °C에서 104.73 Ω⁻¹·cm⁻¹으로 가장 낮은 값을 보였다. 이와 같은 전도도 감소는 고온에서 산소가 격자로부터 분리되어 산소자리 빈공간(vacancy)을 생성하기 때문이다[6]. 또한 Fig. 7에서 모사공기 분위기보다 He 내에 산소 1%일 때의 조건에서 전기 전도도가 더 많이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 산소분압이 낮으면 격자로부터 배출되는 산소가 더 많이 생기는 것을 보여주며 따라서 온도가 증가하고 산소농도가 낮아질수록 V_O의 농도가 높아져서 분리막의 산소 투과가 높아질 수 있다는 것을 간접적으로 보여준다.

3-3. 산소 투과 특성

Fig. 8은 두께 1.6 mm LSCF-7337 분리막의 각 온도와 시간에 따른 산소투과량을 나타낸 것이다. 원하는 측정온도에 도달한 후 시간에 따라 100 min 이상 투과량을 측정한 결과(Fig. 8(a))를 보면 산소투과도는 온도에 상관없이 10 min 이내에 평형에 도달하는 것을 알 수 있다. 또한 각 온도에서 평형에 도달한 산소투과량을 평균하여 온도에 따라 정리한 결과(Fig. 8(b))를 보면 700~800 °C의 낮은 온도 영역에서는 투과량이 서서히 증가하다가 800 °C 이상의 높은 온도 영역으로 갈수록 투과량이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이



(a)



(b)

Fig. 6. SEM images of La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} membrane after sintering: (a) surface, (b) cross-section.

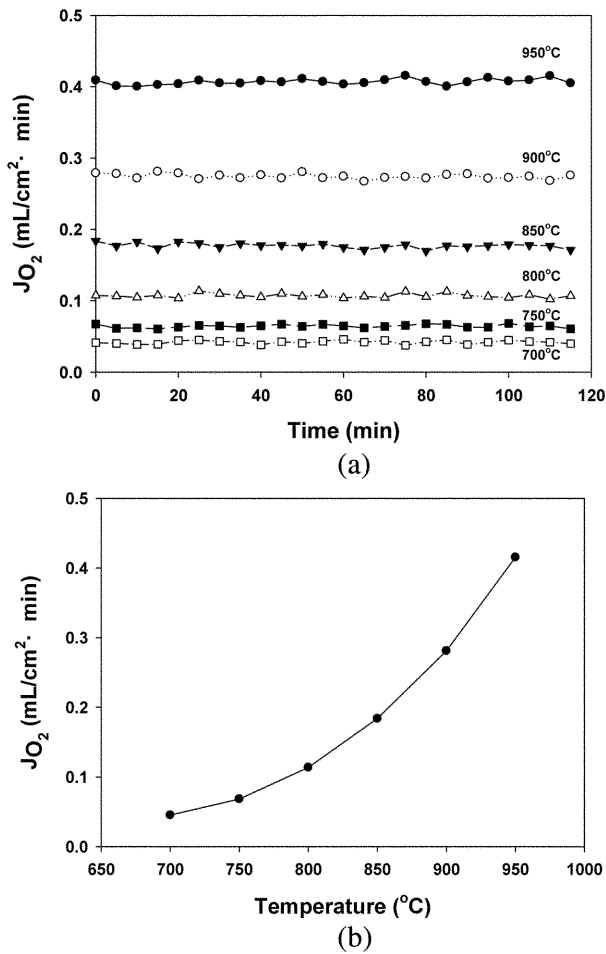


Fig. 8. Oxygen permeation flux according to times and temperatures.

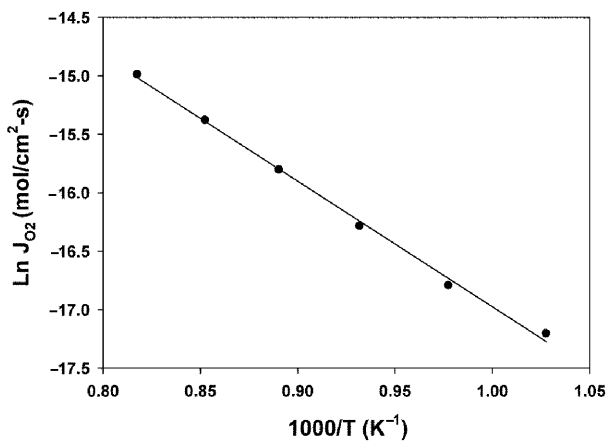
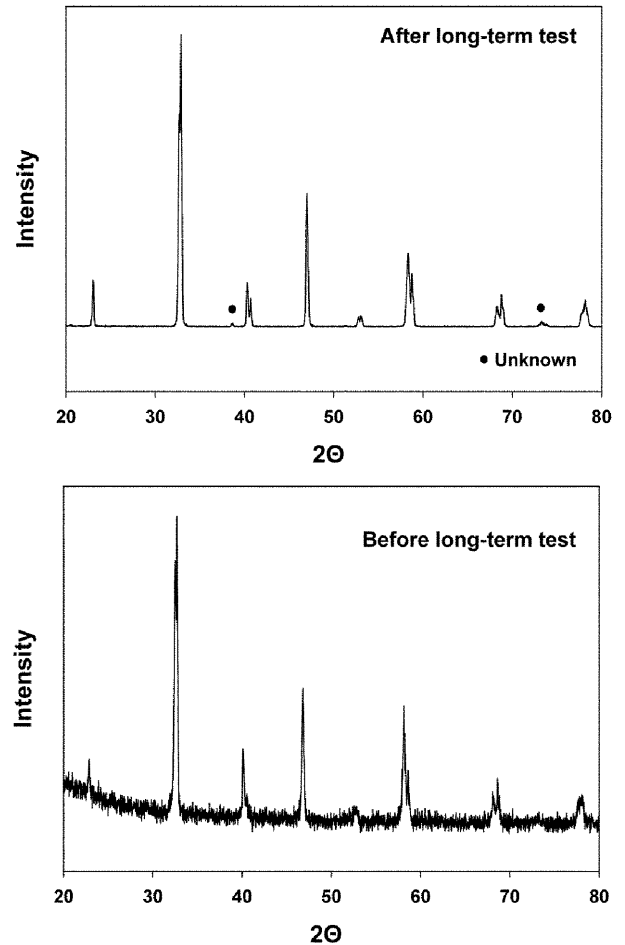


Fig. 9. Arrhenius plot of the oxygen permeation flux.

는 전도도 측정값으로부터 확인한 온도에 따른 산소 vacancy 증가 경향과 잘 일치한다.

산소투과도는 온도가 증가할수록 지수함수처럼 증가하였고, 950 °C에서 0.41 ml/cm²·min의 최대값을 나타내었다. 산소투과도와 온도 사이의 관계는 Fig. 9의 Arrhenius plot으로 활성화에너지(E_a)를 계산하여 다음의 식 (2)로 나타낼 수 있다. 여기서 R은 기체상수, T는 절대온도이며, LSCF-7337의 활성화에너지는 89.2 kJ/mol이다.

화학공학 제47권 제3호 2009년 6월

Fig. 10. XRD analysis of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ membrane after long-term phase stability test in He atmosphere at 950 °C.

$$J_{O_2} = 1.997 \times 10^{-3} \exp(-8.92 \times 10^4 / RT) \quad (2)$$

Fig. 10은 LSCF-7337 분리막을 He(100 ml/min) 분위기에서 50 h 유지한 후 분석한 XRD 결과이다. 장시간 안정성 검사 진행 전의 LSCF-7337 분리막은 페로브스카이트 구조를 유지하고 있었으나, He 분위기에서 50 h 유지한 후 얻은 분리막에서는 불순물 피크가 확인되었다. 따라서 He 가스 분위기에서 장시간 유지된다면 분리막은 페로브스카이트 구조에서 벗어나게 된다는 것을 의미하며, 이에 의해 분리막 반응기의 장기 운전 시 투과도가 감소하는 문제가 발생할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

페로브스카이트 구조의 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 분말을 구연산법으로 합성하였으며, 합성한 분말을 이용하여 분리막을 제조하여 전기 전도도, 산소투과 및 안전성 실험을 수행하였다. 분말 및 분리막 특성 분석을 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 조성의 페로브스카이트 산화물을 합성 시 800 °C 이하에서는 SrCO_3 불순물이 생성되는 반면 1,000 °C 이상의 조건에서만 순수한 페로브스카이트 구조를 얻을 수 있었다.

(2) LSCF-7337의 전기전도도는 600 °C까지는 증가하다가 그 이상의 온도에선 점차 감소하는 경향을 보였으며, 온도가 증가하고 산소농도가 낮아질수록 분리막의 산소 투과가 높아질 것으로 생각된다.

(3) 온도가 증가할수록 산소투과량은 점차 증가하였으며, 950 °C에서 약 0.41 ml/cm²·min의 최대값을 나타내었다. 또한 산소투과에 대한 활성화에너지는 약 89.17 kJ/mol이었다.

(4) 분리막이 낮은 산소분압 상태로 50 h 이상 유지될 경우 분리막에 불순물이 생겨 반응기의 장기 운전 시 투과도가 감소하는 문제가 발생할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 교육과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(16-2008-04-001-00)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Rubin, E., MeYer, L. and Coninck, H. D., *IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage*, CAMBRIDGE UNIVERSITY

PRESS, New York(2005).

2. Park, J. H., Kim, J.-P. and Baek, I. H., "Preparation and Oxygen Permeation Properties of La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Membrane," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(5), 477-483(2008).
3. Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J. M., Meulenbergh, 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**(1-2), 13-41(2008).
4. Iguchi, F., Sata, N., Yugami, H. and Takamura, H., "Oxygen Permeation Properties and the Stability of La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ Studied by Raman Spectroscopy," *Solid State Ionics*, **177**(26-32), 2281-2284(2006).
5. Ge, L., Zhou, W., Ran, R., Liu, S., Shao, Z., Jin, W. and Xu, N., "Properties and Performance of A-site Deficient (Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} for Oxygen Permeating Membrane," *J. Membr. Sci.*, **306**(1-2), 318-328(2007).
6. 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 Ionics*, **104**(1-2), 57-65(1997).