

## 산소분리를 위한 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 관형 분리막 제조 및 투과 특성

김종표 · 손수환\* · 박정훈\*<sup>†</sup> · 이용택<sup>†</sup>

충남대학교 화학공학과

305-764 대전시 유성구 대학로 99

\*한국에너지기술연구원 온실가스연구단

305-343 대전시 유성구 가정로 152

(2011년 1월 25일 접수, 2011년 2월 18일 채택)

## Fabrication and Permeation Properties of Tubular $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Membranes for Oxygen Separation

Jong Pyo Kim, Sou Hwan Son\*, Jung Hoon Park\*<sup>†</sup> and Yongtaek Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*Greenhouse Gas Research Center, Climate Change Technology Research Division, Korea Institute of Energy Research,

152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 25 January 2011; accepted 18 February 2011)

### 요 약

$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  조성의 관형 분리막을 압출 성형 방법으로 제조하였다. 압출성형 직후 분리막의 TGA 분석결과 3단계의 무게감소로 첨가제와 탄산염이 분해되었고, 건조 수축율은 68 h 경과 후 변화가 없었으며 외경이 큰 분리막에서 높게 나타났다. 소결 후 분리막의 XRD 및 SEM 분석결과, 분리막은 단일상의 페로프스카이트 구조를 갖는 치밀한 막을 보였고, EDS 분석을 통해  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 와 유사한 성분함량을 가짐을 확인하였다. 두께 0.95 mm  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  관형 분리막의 압환강도(radial crushing strength)는  $5.7 \text{ kg/mm}^2$ 이었으며,  $950^\circ\text{C}$ 에서 산소투과량은  $146.85 \text{ mL/min}$  ( $\text{J}_{\text{O}_2}=2.33 \text{ mL/min}\cdot\text{cm}^2$ )를 나타냈었다. 투과 측의 진공펌프 사용이 쓸개 가스를 활용한 것보다 산소 투과량 증진에 효과가 있음을 알 수 있었다.

**Abstract** – Tubular  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes were prepared by extrusion. TGA results of green body membrane after extrusion showed three successive weight losses due to decomposition of organic additives and carbonate. Drying shrinkage rate of tubular  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes was no change after 68 h and higher in the membrane with large outer diameter. XRD and SEM results showed the sintered membranes were the single phase structure and dense. The stoichiometric molar ratio agreed well with composition ratio calculated by EDS results for  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membrane. Radial crushing strength of tubular  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membrane with 0.95 mm thickness was  $5.7 \text{ kg/mm}^2$  and the oxygen permeation rate of same membrane was  $146.85 \text{ mL/min}$  ( $\text{J}_{\text{O}_2}=2.33 \text{ mL/min}\cdot\text{cm}^2$ ) at  $950^\circ\text{C}$ . Therefore, it was known that use of vacuum pump was more effective than that of sweep gas to obtain higher oxygen permeation flux.

Key words: Perovskite, Oxygen Separation, Tubular Membrane,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

### 1. 서 론

산소제조 공정, 철강산업 및 발전분야 등에 적용하기 위해 산소투과 세라믹 분리막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 최근에는 이산화탄소 분리를 위한 기술로 순산소 연소 포집(oxyfuel combustion) 공정에 산소제조용 세라믹 막을 활용하고자 기술개발이 추진되고 있다[1-4]. 산소투과 분리막은 산소투과 증진 및 안정성 향상을 위해 분리막 조성, 두께, 형태 등의 특성에 대해 연구가 20년 이상 진행되고

있으며, 지금까지 알려진 산소투과 세라믹 분리막의 재료로는 페로프스카이트형( $\text{ABO}_3$ ) 산화물이 가장 널리 사용되고 있다[5].  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  조성의 페로프스카이트 산화물은 우수한 전자-이온 전도성을 가지고 있으며, 고온에서 산소 빈자리(vacancy)의 증가에 의해 높은 산소투과 성능을 보임에 따라 산소투과 분리막 재료로 높은 활용이 기대되고 있다[6-8]. 특히  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  조성은  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 A-자리에 이온반경이 큰  $\text{Ba}^{2+}$ 를 doping하여  $\text{Sr}^{2+}$ 의 부분적 치환에 의해 개발되었으며, 치환을 통해 물질의 구조적 안정성 및 산소투과 특성이 증가되었다[6,9]. 초기 대부분의 산소투과 세라믹 분리막의 형태는 전체 부피 중 차지하는 반응면적이 작은 평

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: pjhoon@kier.re.kr or ytllee@cnu.ac.kr

관형으로 제조하여 연구가 진행되었으나, 유효면적의 제한성 때문에 관형으로 제조하는 연구가 주목 받기 시작했다[10]. Balachandran 등 [11,12]은 처음으로  $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 의 조성을 이용하여 압출성형 방법으로 외경 6.5 mm, 두께 0.25~1.20 mm, 길이 300 mm의 치밀한 관형 세라믹 분리막을 제조하였고, 메탄을 합성가스로 전환하는 연구를 수행하였다. 이후 많은 연구가 진행되었으며, Li 등[10]은 성형 방법에 따른 관형 분리막 특성을 보고하였고, 압출성형의 경우 정수압 성형(isostatic pressing) 방법에 비해 crack의 영향은 작으나 낮은 밀도와 산소 투과량을 가진다고 설명하였다. 그러나 압출성형으로 분리막을 제조할 경우 정수압 성형에 비해 길이, 외경, 내경을 쉽게 조절할 수 있고 한번의 압출로 다량의 분리막을 제조할 수 있는 장점을 가지고 있어 대용량 적용에 유용하다. 또한, 분리막 외경을 쉽게 줄임으로써 동일 분리막 반응기 부피에 유효투과면적을 증가시킬 수 있는 특징이 있다. 따라서 기계적 강도와 산소 투과량 증진을 위한 운전조건이 보완된다면 상용화 공정에 쉽게 적용시킬 수 있다.

본 연구는  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 조성의 관형 분리막 제조 및 산소투과량 분석에 관한 것으로, 관형 분리막은 압출성형 방법으로 제조되었고 제조된 분리막의 구조적, 형태학적 및 기계적 특성을 분석하였다. 또한, 산소투과량 증진을 위해 원료 공급 측(Feed side)에는 대기 중 공기를 공급하였고, 투과 측(permeate side)에는 진공펌프를 사용하여 고온에서의 산소투과 특성을 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2-1. 관형 분리막 제조

$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 관형 분리막 제조를 위한 초기분말은 BSCF 산화물 조성비대로 산화물과 탄화물을 혼합하여 고상반응법으로 880 °C에서 하소한 상용 분말(Grand Chemical & Material Co., LTD., Korea)을 사용하였다. 관형 분리막 성형을 위한 첨가제로는 바인더로서 YB-131D(Yuken Industry Co., LTD., Japan), 윤활제로 polyethylene glycol 400(PEG 400, SAMCHUN, Korea), 가소제로는 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP-95, Dow Chemical, U.S.A.)를 사용하였으며, 혼합비는 Table 1과 같다. BSCF 분말과 첨가제의 충분한 혼합을 위해, 먼저 BSCF 분말과 바인더를 혼련기를 이용하여 약 4 h 동안 건식혼합하였고, PEG-400은 증류수와 1:10의 혼합비로 혼합 후 AMP-95를 첨가하여 교반기에서 약 1 h 동안 액상 혼합하였다. 액상 혼합물은 건식 혼합된 분말에 증류수와 함께 첨가되어 약 2 h 동안 혼련기에서 다시 혼합되었으며, 최종 혼합물을 압출기를 이용하여 탈포한 후 관형 분리막을 성형하였다. 성형된 분리막은 롤링 건조기에서 약 7일 동안 자연건조시킨 후 소결하였으며, 관형 분리막 소결 조건은 Fig. 1과 같다. 소결된 최종 관형 분리막은 끝이 막힌 형태(close-end type)로 2개의 다른 크기로 제조하였고, 하나는 외경 4.4 mm, 두께 1.0 mm이고, 다른 하나는 외경 6.8 mm, 두께 0.95

Table 1. Composition for the tubular BSCF membrane fabrication

Composition	Composition ratio (wt.%)
BSCF powder	76.90
YB-131D(binder)	7.71
PEG aqueous solution(lubricant)	5.78 (PEG 0.53, water 5.25)
AMP-95(plasticizer)	1.93
H <sub>2</sub> O	9.61

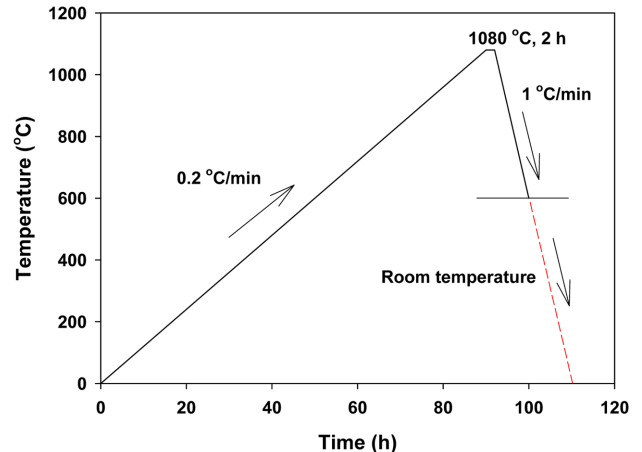


Fig. 1. Heating pattern for sintering the tubular BSCF membrane.

mm였다. 그리고 관형 분리막의 길이는 약 40 cm였으며 이 중 26 cm 만 가열로 안에 위치시켜 투과 실험을 수행하였다.

### 2-2. 관형 분리막의 특성 분석

압출 후 성형된 분리막의 최적 소결온도 조건을 정하기 위해 열중량 분석(TGA, Thermal Analyzer-SDT600, TA instrument, U.S.A)을 하였으며, BSCF 분말과 제조된 관형 분리막의 구조적 특성은 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimaplus, Japan)를 사용하여 결정성 및 순도를 판단하였다. 이때 X-선은 CuK $\alpha$ 선으로 주사범위 20° < 2 $\theta$  < 80°로 하였으며, 분석을 위한 관형 분리막 시료는 고무질의 점성물질(gum)을 이용하여 고정시켰다. 또한, 전자 주사 현미경(SEM, Model 1530, LEO Co., Germany)을 이용하여 관형 분리막의 형태학적 특성을 확인하였고, 조성비 및 성분분석을 살펴보기 위해 에너지 분산형 X-선 측정기(EDS, 7002-H, Horiba, Japan)을 사용하였다. 제조된 관형 분리막의 기계적 특성은 만능재료시험기(H10K, Tinius Olsen, U.K.)를 이용하여 분리막 크기 및 두께에 따른 압환강도(radial crushing strength)를 살펴보았으며, 표준식(JIS Z 2057)은 아래의 식 (1)과 같다.

$$\sigma_r = P(d_o - t)/lt^2 \quad (1)$$

여기서  $\sigma_r$ (kgf/mm<sup>2</sup>)와  $P$ (kg)는 압환강도와 파단시 최대하중이며  $d_o$ (mm),  $t$ (mm),  $l$ (mm)은 각각 시편의 외경, 두께 및 길이를 나타낸다.

### 2-3. 산소투과량 분석

BSCF 관형 분리막의 산소 투과량 분석을 위한 실험장치는 Fig. 2와 같다. 관형 분리막은 금속 피팅과 연결되며 가스누출을 방지하기 위해 밀봉재료로 에폭시를 사용하였다. 가스 누출 여부를 판단하기 위해 상온에서 헬륨(순도 99.999%)을 3 atm으로 관형 분리막 내부로 가압해 분리막 표면에서의 누출 여부를 헬륨 검출기로 확인하였다. 수직형 산소투과 장치의 위, 아래에는 각각 열 방출을 방지하기 위한 단열재를 설치하였으며, 진공펌프(IDP3, VARIAN Inc., U.S.A.)는 밀봉된 관형 분리막 피팅에 연결시켰다. 산소투과량 분석을 측정온도 범위 750~950 °C에서 수행하였으며, 원료가스는 대기 중 공기를 사용하였고, 진공펌프(진공도:  $2.5 \times 10^{-1}$  mmHg)를 이용하여 공급 측(feed side)과 투과 측(permeate side)의 산소 분압차를 유

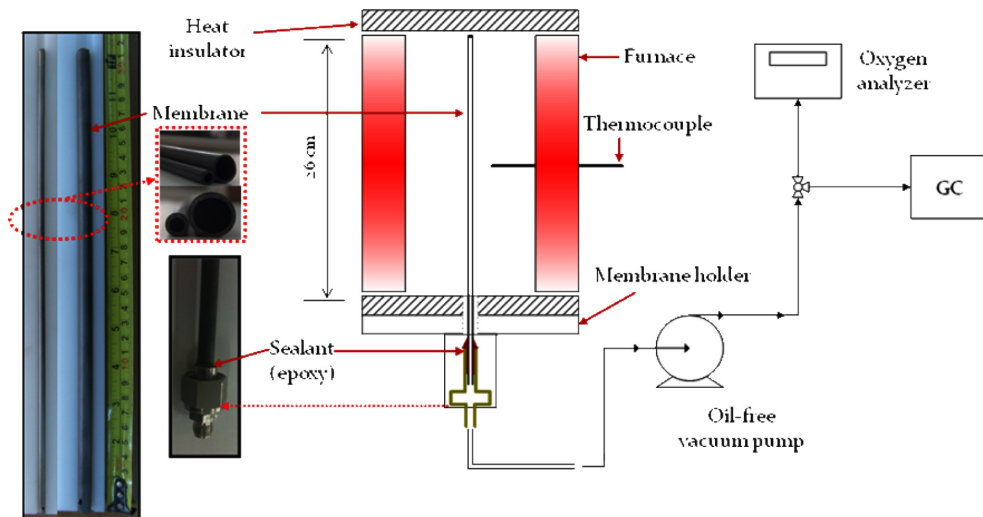


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus for oxygen permeation.

지하였다. 산소투과량은 산소분석기(LC-300, Toray Engineering Co., Ltd., Japan)를 이용하여 분석하였고, 질소 누출량은 1.8 m의 5 Å 분자체가 장착된 GC-TCD(Acme 6000, YoungLin)로 분석하였다. 산소투과량은 아래의 식 (2)로 결정하였다.

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

여기서  $F_{\text{permeation}}$ 은 전체 투과된 유체의 유속이고  $y_{O_2}$ 는 산소농도,  $A$ 는 분리막 단면적 그리고 가스 누출에 대한 보정은 GC 분석결과 투과된 질소로부터 주입된 질소에 대한 산소의 비로 환산하여 결정하였다. 또한, 분리막의 단면적  $A$ 는 식 (3)에 의해 계산되었다.

$$A = \frac{\pi L(d_o - d_i)}{\ln(d_o/d_i)} \quad (3)$$

여기서  $L$ 은 관형 분리막의 길이(cm)이며,  $d_o$ 와  $d_i$ 는 각각 분리막의 외경과 내경이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 분리막 제조 특성

Fig. 3은 압출 직후 성형된 BSCF 관형 분리막의 TGA 분석결과이며, 열분석 결과 3단계의 무게감소를 보였다. 1단계인 200 °C 이하에서는 수분증발 및 액상 첨가제인 PEG 400과 AMP-95 분해에 의해 약 18.1% 무게 감소를 보였고, 2단계인 254 °C에서는 큰 발열피크를 보였는데, 이것은 바인더가 분해 및 연소된 것으로 무게감소는 약 6.9%를 나타내었다. 이러한 결과는 초기 혼합시 첨가제의 조성비와 거의 유사하게 나타났으며, 마지막으로 800 °C 이상에서의 무게감소는 BSCF 분말 제조 시 배출된  $\text{CO}_2$ 가 금속이온과 반응하여 생성된  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  등의 탄산염이나 2성분계 산화물이 분해되어 나타난 것으로 판단된다[13]. 6 mm와 12 mm 외경의 tip을 사용하여 관형 분리막을 제조한 후 rolling 건조기를 이용하여 건조할 때 시간에 따른 수축을 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 건조 시간이 증가함에 따라 6 mm와 12 mm 분리막 외경은 점차 줄어들어 초기 48 h까지는 수

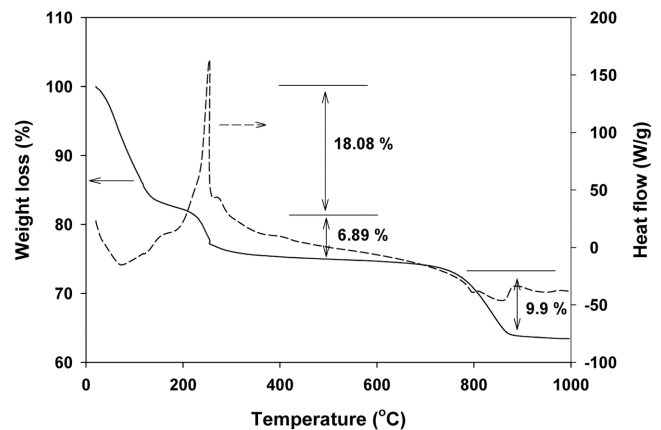


Fig. 3. TGA result of tubular BSCF green membrane after extruding.

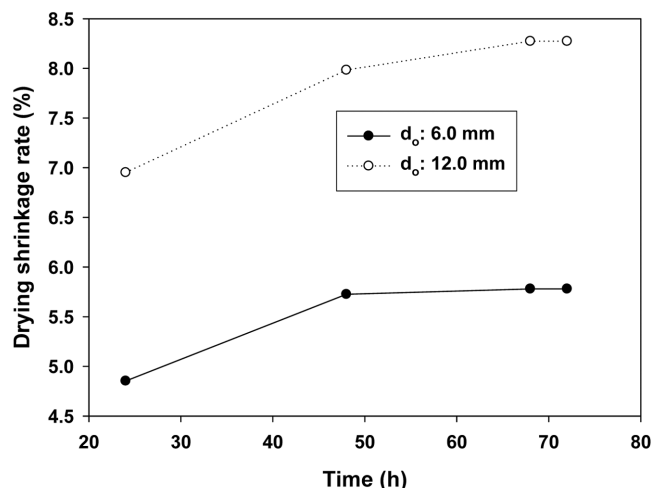


Fig. 4. Drying shrinkage rate of tubular BSCF green membranes.

분증발에 의해 빠른 수축을 보였으나 이후 점차 수축율이 감소하였다. 68 h 이후에는 거의 일정한 수축율을 보였으며 6 mm 외경의 tip을 사용한 분리막의 경우 최종 5.76 mm로 감소하여 5.78%의 수축율을 보이며 12 mm 외경의 tip을 사용한 분리막의 경우 최종 11.57

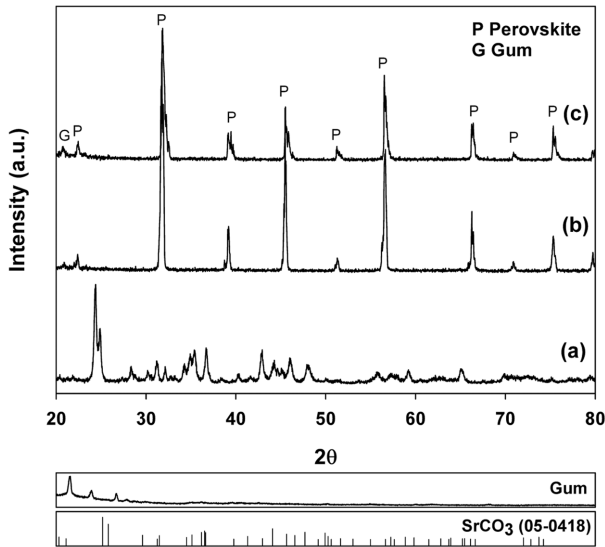


Fig. 5. XRD patterns of BSCF commercial powder calcined at 880 °C and tubular membrane sintered at 1080: (a) powder; (b) feed side; (c) permeate side of membrane.

mm로 감소하여 8.27%의 수축율을 보였다. 또한, 건조된 BSCF 관형 분리막을 1,080 °C에서 소결하였으며, 건조 후 측정 값(외경 4.4 mm와 8.7 mm)을 기준으로 계산한 소결 수축율은 외경이 작은 분리막과 큰 분리막이 각각 23.6, 24.8%의 값을 보였다.

Fig. 5는 880 °C에서 하소된 BSCF 분말과 1,080 °C에서 소결된 관형 분리막의 XRD 분석 결과이다. Fig. 5(a)에서와 같이 BSCF 분말의 경우 페로프스카이트 구조를 형성하지 못했으며,  $\text{SrCO}_3$  등의 탄산염이 다량으로 존재함을 확인하였다. 반면에 Fig. 5(b)와 (c)는 관형 분리막 소결체의 XRD 분석결과로 공급 측(Fig. 5(b))과 투과 측(Fig. 5(c))에서 단일상의 페로프스카이트 구조를 보였다. 이러한 결과는 Fig. 3과 비교하여 설명할 수 있는데, 탄산염은 약 780~900 °C 범위에서 분해되기 때문에 1,080 °C에서 소결된 분리막에서는 탄산염이 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 또한, 2θ 각이 30° 이하에서의 불순물 피크는 XRD 분석을 위해 분리막 시편을 고정시키는데 사용한 gum 피크이다. 한가지 특이한 점은 본 분리막 제조를 위해 페로프스카이트 조성을 보이지 않는 선구물질을 이용하여도 1,080 °C에서 소결된 분리막에서는 단일 상의 페로프스카이트 구조를 가진다는 것이다.

Fig. 6은 1,080 °C에서 소결한 BSCF 관형 분리막의 SEM 분석 결과이다. 관형 분리막 표면인 Fig. 6(a)에서 알 수 있듯이 결정계면(grain boundary)이 뚜렷하게 확인되었고, crack이나 개기공(open pore)은 나타나지 않았으며, 전체적으로 치밀한 구조를 보였다. 또한, Fig. 6(b)는 분리막 단면을 나타낸 것으로 내부에 약간의 기공이 존

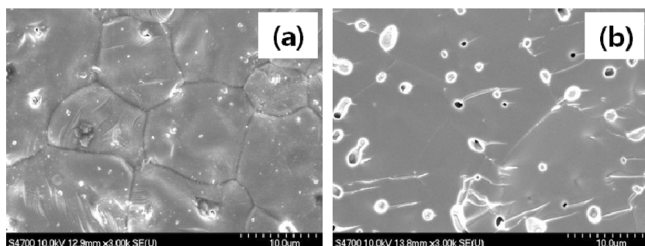


Fig. 6. SEM images of the tubular BSCF membrane: (a) surface; (b) cross-section.

Table 2. EDS results of a tubular BSCF membrane sintered at 1080 °C

Elements	Atomic ratio (%)		Composition ratio	
	Surface	Cross-section	Surface	Cross-section
Ba	25.79	26.09	0.50	0.53
Sr	25.91	22.92	0.50	0.47
Co	38.69	40.15	0.80	0.79
Fe	9.62	10.84	0.20	0.21

Table 3. Mechanical strength of tubular BSCF membranes after sintering

Outer diameter (mm)	Thickness (mm)	Length (mm)	P (kg)	$\sigma_r$ (kg/mm <sup>2</sup> )
4.4	1.0	5	9.91	6.74
8.7	0.95	10	6.65	5.71

재하지만 폐기공(close pore)의 형태임을 알 수 있었다.

BSCF 관형 분리막의 표면과 단면에 대한 EDS 분석결과는 Table 2와 같으며, 표면과 단면에서 초기 BSCF 분말 조성인  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 와 거의 유사한 성분함량을 보였다. 또한 관형 분리막은 750 °C 이상의 고온에서 장시간 사용되기 때문에 기계적 내구성과 안정성은 더욱 중요하게 고려된다. 따라서 압환경도를 측정을 통해 분리막의 기계적 내구성 및 안정성을 확인하였으며, 그 결과는 Table 3과 같다. 사용된 분리막의 두께는 1.0, 0.95 mm로 거의 차이가 없으나, 외경의 경우는 각각 4.4, 8.7 mm의 크기를 가진다. 분석결과 외경이 작은(4.4 mm) 분리막에서 압환경도는 6.74 kg/mm<sup>2</sup>이고 외경이 큰(8.7 mm) 관형 분리막의 경우 5.71 kg/mm<sup>2</sup>를 보였다. 유사한 두께를 갖지만 압환경도가 크게 차이가 나는 이유는 소결 후 분리막의 길보기 밀도가 다르기 때문으로 사료된다. 즉 외경이 작은(4.4 mm) 분리막은 5.38 g/cm<sup>3</sup>를 보이고, 8.7 mm 외경의 분리막의 경우 4.75 g/cm<sup>3</sup>의 밀도 값을 보이기 때문에 밀도가 작은 분리막의 압환경도가 낮을 것으로 사료된다.

### 3-2. 산소투과 특성

산소투과 분석은 1,080 °C에서 2 h 소결된 BSCF 관형 분리막을 이용하였으며, 분리막의 외경, 내경 및 길이는 각각 8.7, 6.8, 260 mm 이고 유효단면적은 62.98 cm<sup>2</sup>이다. 관형 분리막은 에폭시를 사용하여 밀봉하였으며, 고온에서 산소투과량 분석 시 밀봉지점의 온도를 낮추기 위해 가열 전기로 외부로 약 5cm 거리를 두어 공기 중 자연 냉각되도록 하였다. 분석은 750~950 °C 범위에서 실시하였으며, 각 온도에서 70 min 동안 분석하였다.

온도 및 시간에 따른 BSCF 관형 분리막의 질소 누출량 분석결과는 Fig. 7과 같다. 초기 750 °C에서의 질소 누출량은 관형 분리막 및 가스라인에 존재했던 질소가 진공펌프에 의해 제거되면서 나타난 것으로 약 100 min 후 0.03 mL/min의 유량을 보였다. 이후 780 °C 이상의 온도에서는 질소가 검출되지 않았는데, 이것은 산소 투과량 증가(750→800 °C, 42% 증가) 대비 누출된 질소량이 작기 때문이다. 또한 약간의 질소누출은 밀봉재료로 사용한 에폭시보다는 가스라인의 피팅 연결 부위에서 누출된 것으로 판단되며, 누출된 질소를 고려하더라도 투과된 산소의 순도는 99.9% 이상임을 확인하였다.

Fig. 8은 온도에 따른 BSCF 관형 분리막의 산소 투과량과 활성화 에너지 측정 결과를 보여준다. Fig. 8(a)는 투과된 산소 생산량을 나타낸 것으로 온도가 증가함에 따라 산소 투과량은 증가하였으며,

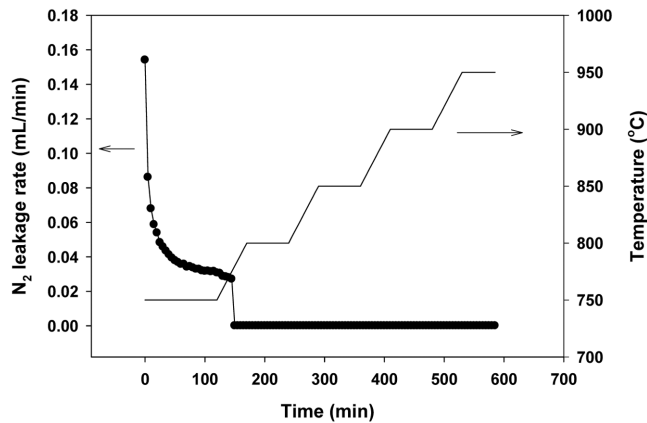


Fig. 7. Nitrogen leakage rate according to times and temperatures.

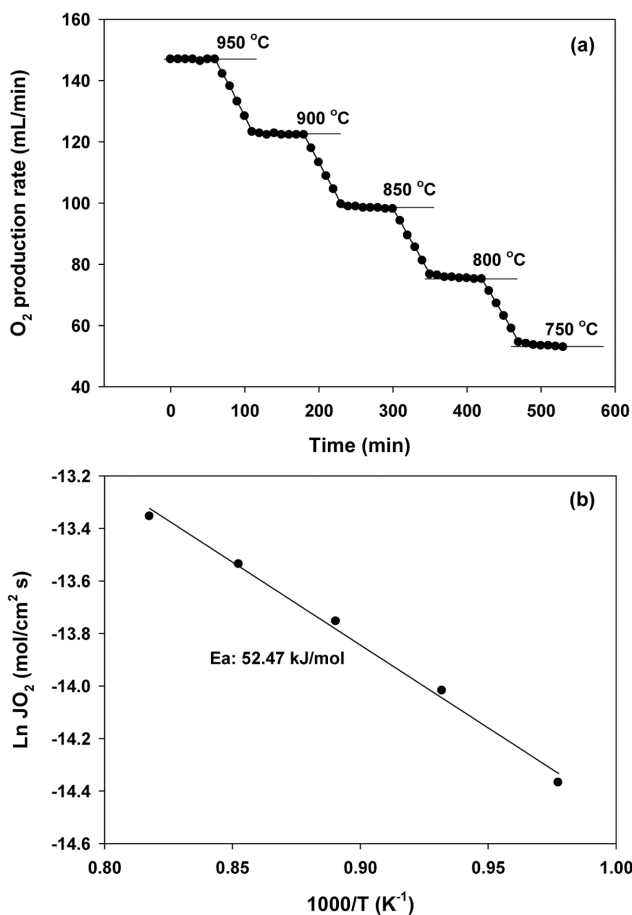


Fig. 8. Temperature dependence of the oxygen production rate (a) and Arrhenius plot of the oxygen permeation flux (b).

950 °C에서 146.85 mL/min( $JO_2=2.33$  mL/min·cm<sup>2</sup>)로 높은 값을 보였다. 본 연구진은 동일한 두께를 보이는 1.0 mm의 BSCF 평판형 분리막을 이용하여 공급가스로 이산화탄소가 300 ppm이 포함된 혼합 공기와 쓸개가스로 헬륨을 각각 20 mL/min으로 주입하여 산소 투과량을 분석하였으며, 950 °C에서 0.83 mL/min·cm<sup>2</sup>의 산소 투과량을 보인다고 보고하였다[14]. 이 두 결과를 비교하면 진공 펌프를 이용한 산소투과 실험을 수행한 본 연구의 산소 투과량은 쓸개가스를 사용한 것에 비해 1.8 배가 증가한 것이다. Wang 등[15]은 두께 1.7 mm

의 BSCF 관형 분리막을 이용하여 공급 측의 유량(모사공기) 변화 및 투과 측에서의 쓸개가스 유량(헬륨) 변화와 진공펌프 사용에 따른 산소 투과량을 살펴 보았다. 산소 투과량은 공급유량 및 쓸개가스 유량이 증가할수록, 그리고 쓸개가스 사용보다는 진공펌프를 이용할 경우 산소 투과량이 증진되었다고 보고하였다. 따라서 본 실험의 경우도 진공펌프의 사용이 쓸개가스를 이용하는 것보다 산소분압차를 증가시키는 요인으로 작용함으로써 산소 투과량이 증가된 것으로 판단된다. Fig. 8(b)는 BSCF 관형 분리막의 산소투과량을 Arrhenius plot으로 하여 활성화 에너지( $E_a$ )를 산출한 것이며 52.47 kJ/mol의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 본 연구진에 의해 보고된 BSCF 평판형 분리막(두께 1.0 mm)의 활성화 에너지 48.9 kJ/mol과 유사한 값으로, 활성화 에너지의 경우 분리막의 형태 및 합성방법보다는 물질 특성에 영향을 받을 수 있었다[4].

#### 4. 결 론

본 연구는 Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>(BSCF) 조성을 갖는 치밀한 관형 분리막을 압출 성형 방법으로 제조하여 분리막의 구조적, 형태학적 및 기계적 특성과 온도에 따른 산소투과 특성을 살펴보았으며 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) 압출성형 직후 분리막의 TGA 분석결과 3단계의 무게 감소를 보였고, 각각의 무게감소는 차례로 수분 증발 및 액상 첨가제의 분해, 바인더와 탄산염 분해였다. 압출 후 분리막의 건조수축율은 68 h 경과 후 거의 일정하였고 외경이 큰 분리막에서 높은 건조수축율을 보였다. 건조된 분리막을 1,080 °C에서 2 h 소결한 결과 큰 분리막의 소결수축율은 24.8%였다.

(2) XRD 및 SEM 분석결과 제조된 관형 분리막은 단일상의 페로 스카이트 구조를 갖는 치밀한 형태로 나타났고, EDS 분석을 통해 Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>와 거의 동일한 성분함량을 가졌다.

(3) 관형 분리막의 기계적 강도를 확인하기 위해 압환강도(radial crushing strength)를 측정하였으며, 분석결과 외경 4.4 mm 및 8.7 mm에서 각각 6.8, 5.7 kg<sub>f</sub>/mm<sup>2</sup>의 강도를 보였고 이는 분리막의 겉보기 밀도와 잘 일치하였다.

(4) 산소 투과량 실험 시 진공펌프 사용은 쓸개가스의 사용보다 산소투과 구동력(driving force)을 증가시켰으며, 950 °C에서 146.85 mL/min( $JO_2=2.33$  mL/min·cm<sup>2</sup>)의 산소 투과량을 나타내었다.

#### 감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리기술 개발 사업단의 연구비 지원(16-2008-04-001-00)으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. G. T. M., Belzner, A. and Huggins, R. A., "A New Class of Oxygen Selective Chemically Driven Nonporous Ceramic Membranes. Part I. A-site Doped Perovskites," *J. Membr. Sci.*, **75**(1-2), 151-162(1992).
2. Qiu, L., Lee, T. H., Liu, L. M., Yang, Y. L. and Jacobson, A. J., "Oxygen Permeation Studies of SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>," *Solid State*

- Ionics*, **76**(3-4), 321-329(1995).
3. Teraoka, Y., Shimokawa, H., Kang, C. Y., Kusaba, H. and Sasaki, K., "Fe-based Perovskite-type Oxides as Excellent Oxygen-permeable and Reduction-tolerant Materials," *Solid State Ionics*, **177**(26-32), 2245-2248(2006).
  4. Kim, J. P., Park, J. H. and Yoon, Y., "Effect of Sealant Materials on Oxygen Permeation in Perovskite Oxide Membrane," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(4), 382(2008).
  5. Park, J. H., Kim, K. Y. and Park, S. D., "Oxygen Permeation and Stability of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.2$  and  $0.3$ ) Membrane," *Desalination*, **245**(1-3), 559-569(2009).
  6. Shao, Z., Yang, W., Cong, Y., Dong, H., Tong, J. and Xiong, G., "Investigation of the Permeation Behavior and Stability of a  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Oxygen Membrane," *J. Membr. Sci.*, **172**(1-2), 177-188(2000).
  7. Shao, Z., Xiong, G., Tong, J., Dong, H. and Yang, W., "Ba Effect in Doped  $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  on the Phase Structure and Oxygen Permeation Properties of the Dense Ceramic Membranes," *Sep. Purif. Technol.*, **25**(1-3), 419-429(2001).
  8. Svarcova, S., Wiik, K., Tolchard, J., Bouwmeester, H. J. M. and Grande, T., "Structural Instability of Cubic Perovskite  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ," *Solid State Ionics*, **178**(35-36), 1787-1791(2008).
  9. Hong, W. K. and Choi, G. M., "Oxygen Permeation of BSCF Membrane with Varying Thickness and Surface Coating," *J. Membr. Sci.*, **346**(2), 353-360(2010).
  10. Li, S., Qi, H., Xu, N. and Shi, J., "Tubular Dense Perovskite Type Membranes. Preparation, Sealing and Oxygen Permeation Properties," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 5028(1999).
  11. Balachandran, U., Dusek, J. T., Mieville, R. L., Poeppel, R. B., Kleefisch, M. S., Pei, S., Kobylinski, T. P., Udovich, C. A. and Bose, A. C., "Dense Ceramic Membranes for Partial Oxidation of Methane to Syngas," *Applied Catalysis A: General*, **133**(1), 19-29(1995).
  12. Balachandran, U., Dusek, J. T., Maiya, P. S., Ma, B., Mieville, R. L., Kleefisch, M. S. and Udovich, C. A., "Ceramic Membrane Reactor for Converting Methane to Syngas," *Catal. Today*, **36**(3), 265-272(1997).
  13. Park, J. H., Kim, J. P. and Baek, I. H., "Preparation and Oxygen Permeation Properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  Membrane," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(5), 477-483(2008).
  14. Park, J. H., Kim, J. P. and Son, S. H., "Oxygen Permeation and Stability of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Membrane According to Trace Elements and Oxygen Partial Pressure in Synthetic Air," *Energy Procedia*, **1**(1), 369-374(2009).
  15. Wang, H., Wang, R., Liang, D. T. and Yang, W., "Experimental and Modeling Studies on  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) Tubular Membranes for Air Separation," *J. Membr. Sci.*, **243**(1-2), 405-415(2004).