

산소 분리를 위한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 가 코팅된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 이온전도성 분리막에서 Cr 불순물의 온도 의존성

박유강 · 박정훈[†]

동국대학교 화공생물공학과
04620 서울특별시 중구 필동로 1길 30
(2018년 10월 20일 접수, 2018년 11월 23일 수정본 접수, 2018년 11월 26일 채택)

Temperature Dependence of Cr Impurity in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ Coated $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Ion Conducting Membrane for oxygen Separation

Yu Gang Park and Jung Hoon Park[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk university, 30, Pildong-ro 1-gil, Jung-gu, Seoul, 04620, Korea
(Received 20 October 2018; Received in revised form 23 November 2018; accepted 26 November 2018)

요 약

높은 산소 분리 특성과 CO_2 에 대한 안정성을 보인 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ (LSTF)가 코팅된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 분리막을 bench 규모의 장치에 적용하여 산소 투과 실험을 수행 하였다. 또한 실험실 규모 장치와 bench 규모 장치의 분리막 반응기 내 온도 구배에 따라서 분리막을 3영역으로 나누어 각각 비교 분석하였다. 900 °C까지 온도 범위에서 산소 투과 실험을 진행하면서 Cr 침적의 온도 의존성을 조사하였다. 그 결과 실험실 장치에서 측정된 산소 투과율인 3.79 $\text{ml/min}\cdot\text{cm}^2$ 에 비해 현저히 낮은 2.37 $\text{ml/min}\cdot\text{cm}^2$ 를 확인했다. 이와 같은 산소 투과율의 감소는 XRD와 SEM/EDS 분석을 통하여 분리막 반응기의 합금 재질에서 방출되어 나온 기상 Cr의 분리막 표면 침적에 의한 것임을 밝혀냈다. 특히 중온 영역에서 많은 양의 Cr이 발견되었다.

Abstract – $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ (LSTF) coated $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) membranes which has properties of high oxygen permeability and stability to CO_2 were applied to a bench scale apparatus to conduct oxygen permeation experiments. Also, the membranes of the laboratory and the bench scale device were divided into three regions according to the temperature gradient in the membrane reactor for comparative analysis. While oxygen permeation experiment were conducted up to 900 °C, temperature dependence of Cr deposition was investigated. As a result, it was confirmed that the oxygen permeability was 2.37 $\text{ml/min}\cdot\text{cm}^2$, which was significantly lower than 3.79 $\text{ml/min}\cdot\text{cm}^2$ measured in the laboratory apparatus. It was found through XRD and SEM/EDS analysis that the decrease in oxygen permeability was originated from the deposition of gaseous Cr on the membrane surface released from the alloy material of the housing. In particular, a large amount of Cr was found in the medium temperature region.

Key words: Perovskite, Membrane, Oxygen separation, BSCF, Cr impurity

1. 서 론

지구 온난화를 유발하는 온실가스 중 주된 원인으로 알려진 CO_2 를 포집하기 위한 연구가 전 세계적으로 수행되고 있다. CO_2 를 포집하는 방법 중 순산소 연소(Oxy-fuel combustion)는 고순도의 산소를 연소시켜 고농도의 CO_2 를 별도의 분리과정 없이 포집할 수 있으며, 연소 온도를 높여 연료량을 절약 할 수 있는 획기적인 기술이다

[1,2]. 이러한 순산소 연소의 핵심 과제는 저비용으로 고순도의 산소를 공급하는 것이며, 이를 위해서 전 세계적으로 산소 분리막 기술이 활발하게 연구되고 있다[1-3].

치밀한 세라믹 분리막의 경우 표면에 흡착된 산소 음이온이 vacancy를 통해 이동하기 때문에 99%이상의 고순도 산소 제조가 가능하다. 특히 $\text{ABO}_{3-\delta}$ 구조를 갖는 perovskite형 산화물의 경우 전자가 다른 원소의 부분적인 치환을 통해 산소 vacancy 유도가 가능하며, 이를 통해 높은 전자-이온 전도성을 갖는 뛰어난 산소 투과 분리막을 제조할 수 있다[1,4-6]. 현재 많은 세라믹 분리막 연구는 900 °C 이상의 고온과 10~20 atm의 고압에서 운전되는 혼합 전도성 분리막을 중심으로 수행되고 있다. 고온과 고압에서 운전 가능

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: pjhoon@dongguk.edu

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

한 분리막 반응기의 재질로는 Cr을 포함하는 inconel이나 hastelloy 등의 특수 합금을 이용하는데, 고온에서 장시간 운전 시 특수 합금에서 발생하는 Cr 기체가 분리막 표면에 침적 될 수 있다[7-9].

선행 연구에서 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ (LSTF)가 코팅된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 관형 분리막을 제조하여 높은 산소 투과 특성과 CO_2 에 대한 안정성을 갖는 것을 확인하였다[10-14]. 또한 온도 900 °C, retentate 유량 1000 mL/min, 압력 9 atm의 조건에서 분리막을 400 h 동안 실험실 장치의 장기 안정성 실험을 진행한 결과 분리막에 침적된 Cr은 1.05%였으나 산소 투과율의 감소는 없음을 확인하였다.

본 연구에서는 LSTF가 코팅된 BSCF 관형 분리막을 bench 규모의 장치에 적용시켜 산소 투과 실험을 수행하였으며, 실험 후 분리막의 구조적, 형태학적 변화를 확인해 보았다. 이를 실험실 규모 장치에서 측정된 분리막의 산소 투과 특성과 구조적 및 형태학적 변화와 비교하여 Cr 침적이 perovskite형 세라믹 분리막의 성능에 미치는 영향을 분석하였다. 또한 bench 규모와 실험실 규모 장치 반응기 내부의 온도 구배에 따라 분리막을 세 개의 영역으로 나누어 각각의 특성 비교와 승온 및 감온에 따른 산소 투과율 결과를 통하여 Cr 불순물의 perovskite형 세라믹 분리막에 대한 온도 의존성에 대해 살펴보았다.

2. 실험

2-1. LSTF가 코팅된 BSCF 관형 분리막의 제조

선행 연구에서 보고된 것과 같이 고상 반응법으로 제조된 BSCF-5582 상용분말을 이용하여 BSCF 관형 분리막을 압출 성형법으로 제조하였다[13,14]. Close end type으로 만들어진 BSCF 관형 분리막을 1주일 간 자연건조 시키고, 승온율을 0.2 °C/min으로 1080 °C까지 가열하여 2시간 동안 소결하였다. 그리고 착체중합법(polymerized complex method)으로 합성된 LSTF 분말로 코팅층을 제조하였으며, dip coating 방법으로 BSCF 관형 분리막에 코팅하였다. LSTF가 코팅된 BSCF 관형 분리막은 1시간 동안 자연건조 시키고, BSCF 분리막과 동일한 온도, 시간 조건으로 소결하여 분리막을 완성하였다 (OD = 4.4 mm, ID = 2.8 mm, Length = 400 mm) [10-14].

2-2. 실험실 규모 산소 투과 실험

실험실 규모에서 산소 투과에 사용된 분리막의 특성을 정확히 알

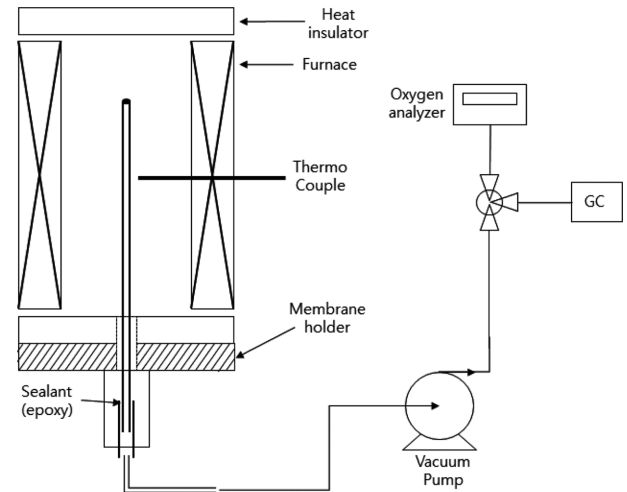


Fig. 1. The schematic diagram of permeation test equipment with laboratory scale.

아보기 위해 Fig. 1와 같은 실험실 규모의 산소 투과 장치에서 실험을 수행했다. 분리막 반응기에는 관형 분리막 하나가 들어가며, 길이 260 mm, 내경 50 mm의 전기 가열로에 관형 분리막을 삽입하여 분석을 실시하였다. 고온으로부터 epoxy를 보호하기 위해 밀봉 부분은 수냉하였으며 분리막 홀더를 이용하여 지지했다. 대기 중의 공기를 주입가스로 사용했으며, 진공펌프를 이용하여 산소 분압차를 일정하게 유지했다[15]. 또한 Scanning electron microscope and Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (SEM & EDS, Model 1530, LEO Co., Germany)을 이용하여 분리막의 표면과 단면 상태를 관찰했다. 또한 $\text{CuK}\alpha$ 파장의 X-ray diffraction measurements (XRD, Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimplus, Japan)를 사용하여 2θ 를 기준으로 20~80° 범위에서 0.02°의 간격으로 시료를 분석하였다.

2-3. Bench 규모의 산소 투과 실험

제조한 LSTF가 코팅된 BSCF 분리막을 Fig. 2과 같은 bench 규모 장치에 설치하여 산소 투과 실험을 진행했다. 분리막 반응기에는 관형 분리막 14개로 된 하나의 모듈이 들어가 있고, 고온에서 운전되기 때문에 덮개는 incoloy 재질을 사용하였다. 분리막 반응기 외부에 위치한 boiler는 84시간에 걸쳐 1140 °C까지 가열되고, 열

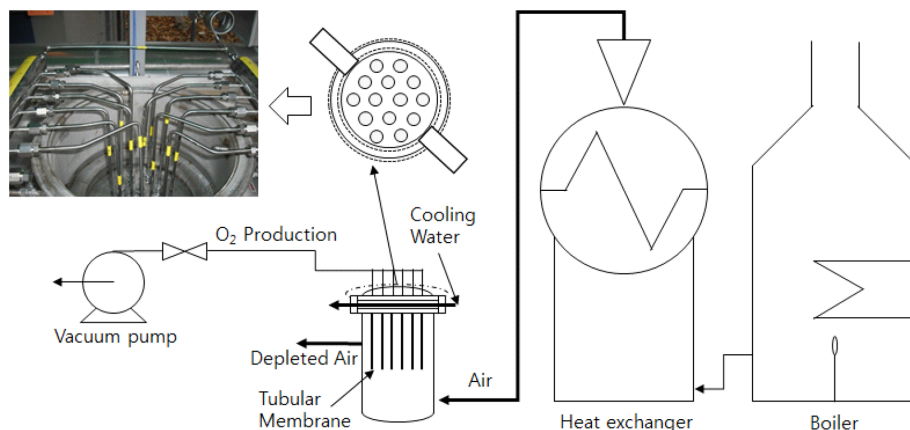


Fig. 2. The schematic diagram of permeation test equipment with bench scale.

교환 방식으로 분리막 반응기에 뜨거운 공기를 공급하였다. 열 교환기의 공기는 $77 \text{ Nm}^3/\text{hr}$, 2 atm 으로 주입되며, 열 교환기 출구 온도는 850°C 이다. 분리막의 열된 한쪽 끝을 epoxy 접착제를 사용하여 밀봉하고 진공펌프에 연결하여 압력차를 유지하였다. 고온으로부터 epoxy를 보호하기 위해 밀봉 부분은 수냉하였다.

실험실, 벤치 규모 실험 모두 반응기 온도를 850°C 로 조절하여 산소 투과 실험을 수행하였고, 투과된 산소는 1.8 m 의 5\AA 분자체 (molecular sieve)가 장착된 GC-TCD (Agilent 6890, Hewlett-Packard, U.S.A)로 분석하였다. 기공이나 균열을 통한 질소와 산소의 누출은 Knudsen 확산 메커니즘에 의해 $J_{\text{N}_2}^{\text{leak}}$, $J_{\text{O}_2}^{\text{leak}} = (32/28)^{1/2} \times 0.79 : 0.21$ 로 표현할 수 있으며, 산소투과율은 식 (1)을 이용하여 구하였다[2].

$$J_{\text{O}_2} (\text{mL}/\text{min} \cdot \text{cm}^2) = [C_o - C_n \times 0.21/0.79 \times (28/32)^{1/2}] \times F/S \quad (1)$$

여기서 C_o 와 C_n 는 각각 투과 측에서 GC로 분석한 산소와 질소의 농도이며, F 는 투과된 유체의 전체 유량(mL/min), S 는 분리막의 유효 단면적(cm^2)이다. 여기서 분리막의 유효단면적 S 는 식 (2)에 의해 계산되었다[16].

$$S = \frac{\pi L(d_o - d_i)}{\ln(d_o/d_i)} \quad (2)$$

여기서 L 은 분리막의 길이(cm)이며, $d_o(\text{cm})$ 는 분리막의 외경, $d_i(\text{cm})$ 는 분리막의 내경이다.

또한 식 (3)을 통하여 산소회수율을 구하였다[15].

$$\text{Recovery ratio (\%)} = \frac{\text{O}_2 \text{ flow rate (mL/min) at permeate side}}{\text{O}_2 \text{ flow rate (mL/min) at feed side}} \times 100 \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. Bench 규모 장치에서 산소 투과 특성

실험실, bench 규모의 장치에서 얻은 산소 투과 특성 결과를 Table 1에 나타내었다. 실험실, 벤치 규모의 실험에서 장치 내부에 들어가는 분리막의 개수 차이로 인하여 유효단면적은 약 1.6배 차이가 발생하지만, 온도와 압력이 동일한 조건에서 수행될 수 있도록 제어하였다. 산소 투과율은 bench 규모에서 $2.37 \text{ mL}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ 으로 실험실 규모의 $3.79 \text{ mL}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ 에 비해 현저히 낮은 결과를 보였다.

3-2. 세라믹 분리막에서 Cr 불순물의 영향과 온도 의존성

Bench 규모 장치에서 분리막 반응기 내부는 Fig. 3처럼 열교환기를 통해 가열된 공기가 반응기의 하부로 850°C 의 온도로 들어와 반응기의 상부로 750°C 의 온도로 나간다. 따라서 반응기 내부에 온도 구배가 생성되는데 산소 투과 후 분리막의 색상 변화와 열전대 (Thermocouple)의 온도로 고온영역(High Temperature Region, HTR),

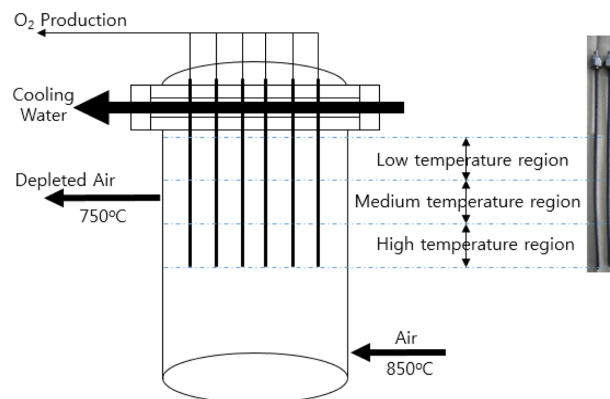


Fig. 3. The temperature region of tubular membrane in the bench scale equipment.

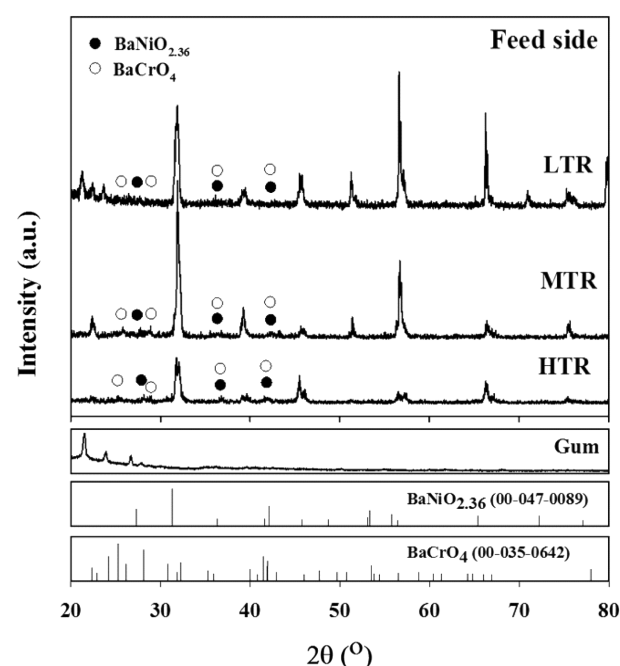


Fig. 4. XRD patterns of membrane at bench scale equipment after permeation test according to temperature region.

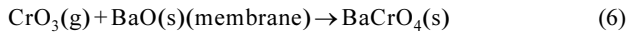
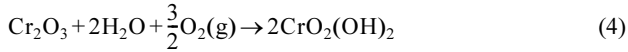
중온영역(Medium Temperature Region, MTR), 저온영역(Low Temperature Region, LTR)의 세 영역으로 구분 하였다. 이 중 저온영역은 수냉 지역으로 산소 투과가 일어나지 않았다.

Bench 규모 장치에서 산소 투과 실험 후 분리막의 feed 면을 XRD (X-ray diffraction)로 분석하여 Fig. 4와 같이 나타냈다. 모든 영역의 XRD 분석결과에서 BSCF 또는 LSTF perovskite 결정 구조 및 분리막을 장치에 고정하기 위해 사용된 gum에 대한 peak 이외에도 불순물이 발견되었다. 또한 저온영역에서는 이 불순물에 의한 peak가 약하게 나타났고, 고온영역에서는 perovskite의 결정 구

Table 1. Comparison of oxygen permeation of membrane at laboratory and bench scale equipment

	Operating Temperature ($^\circ\text{C}$)	Pressure (atm)	Effective area (cm^2)	Oxygen permeation (mL/min)	Oxygen flux ($\text{mL}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$)	Recovery ratio (%)
Lab	850	2	22.5	94	3.79	40.9
Bench	850	2	36.7	87	2.37	0.7

조가 약하고 불순물 피크가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이 불순물과 표준피크를 비교한 결과 BaNiO와 BaCrO₄에 의해 생긴 peak임을 확인 했으며, 이는 특수 합금 재질의 반응기에서 방출된 Ni와 Cr이 다음과 같은 메커니즘에 의해 분리막의 Ba와 반응하여 생긴 화합물임을 알 수 있다[17].



위와 같은 BSCF와 Cr₂O₃ 분말의 반응은 약 700~750 °C에서 활발하게 일어나며 반응기 용기 재질의 Cr 성분이 고온에서 기상으로 배출되어 위 (4), (5) 그리고 (6)의 반응 단계를 거쳐 BaCrO₄가 생성되는 것을 알 수 있다[18]. 생성된 BaCrO₄는 XRD분석을 통해 그 조성을 확인하였고, 그 결과를 Fig. 4에 제시하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 저온영역에서는 탄소 침적에 대한 피크가 페롭스카이트 피크에 비해 상대적으로 작은 것을 알 수 있으나. 고온 영역에서는 BaCrO₄ 피크가 페롭스카이트 피크만큼 발달한 것을 알 수 있다. 이는 고온 영역일수록 더 많은 Cr이 기상으로 배출되어 분리막 표면을 오염시킨다는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

Fig. 5(a-c)는 동일한 분리막을 고온, 중온, 저온 영역에서 샘플링하여 SEM을 이용하여 표면 분석한 결과이다. Fig. 5(a-c)에서 볼 수 있듯이, 표면의 형상이 다른 것을 확인할 수 있었다. EDS를 이용한 원소 분석 결과 중온과 고온영역에서는 LSTF를 코팅한 BSCF 분리막에서 존재하지 않는 Cr 원소가 발견되었다.

Table 2의 EDS 분석결과를 보면 중온영역에서의 Cr 원소의 양이 고온영역의 Cr 원소의 양보다 많이 발견 되었고, 수냉지역인 저온영역에서는 Cr이 발견되지 않았다. 열교환기를 거쳐 분리막 반응기로 유입되는 공기의 온도는 850 °C (고온 영역)이고 반응 후 나가는 공기의 온도는 750 °C (중온 영역)이다. 저온 영역의 온도를 따로 측정하지는 못하였으나 냉각 시스템과 인접한 부분이므로 중온 영역의 온도인 500 °C보다 낮을 것으로 보인다. 반응기 합금에서 방출된 Cr이 산소와 반응하고, 분리막의 Ba과 결합하여 불순물을 형성하는 식 (4)~(6)의 메커니즘은 700~750 °C에서 활발하게 이루어지는 것으로 알려져 있으며[17,18], 이는 중온영역에서 Cr이 많이 발견되는 Table 2의 결과와 잘 부합한다. 그리고 너무 고온에서는 Cr 함유 가스의 에너지가 높아 분리막 표면에 증착되는 양이 작고, 중온 영역에서 많은 양의 Cr이 흡착된 것으로 생각된다.

Table 2. EDS atomic analysis of membrane at bench scale equipment after oxygen permeation test

Element	Atomic %		
	HTR	MTR	LTR
Ba	5.16	5.57	6.48
Sr	10.14	4.33	3.34
Co	7.28	8.53	10.28
Fe	1.23	2.36	2.98
La	-0.01	0.53	0.67
Ti	0.45	0.37	0.15
O	31.71	56.61	44.31
C	10.05	14.05	31.78
Cr	3.96	7.22	-
S	-	0.44	-

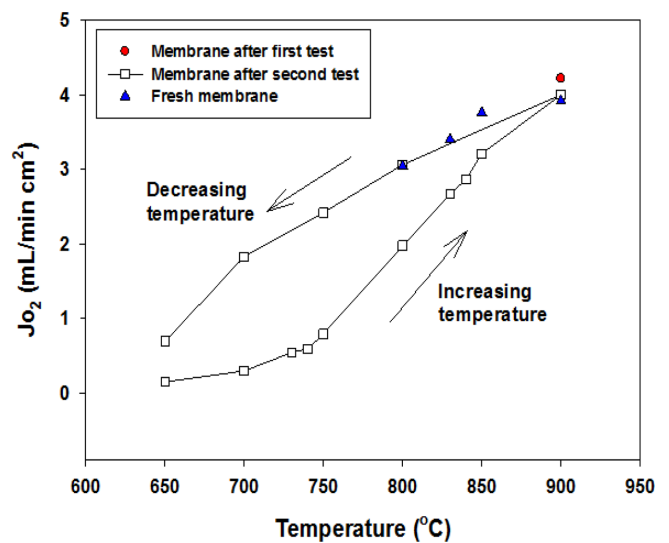


Fig. 6. Temperature dependence on oxygen permeation flux of membrane performed by oxygen permeation test in bench scale apparatus.

1080 °C에서 2 hr 동안 소결한 LSTF가 코팅된 BSCF 관형분리막으로 800~900 °C 범위에서 산소 투과 테스트를 수행한 경우 900 °C에서 최대 3.92 ml/min·cm²의 산소투과율을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통하여 bench 규모의 장치에서 산소 투과 실험을 수행하고 난 뒤 표면에 Cr이 침적된 분리막을 이용하여 650~900 °C까지 승온하며 산소투과율을 측정하였다. Fig. 6의 온도에 따른 산소투

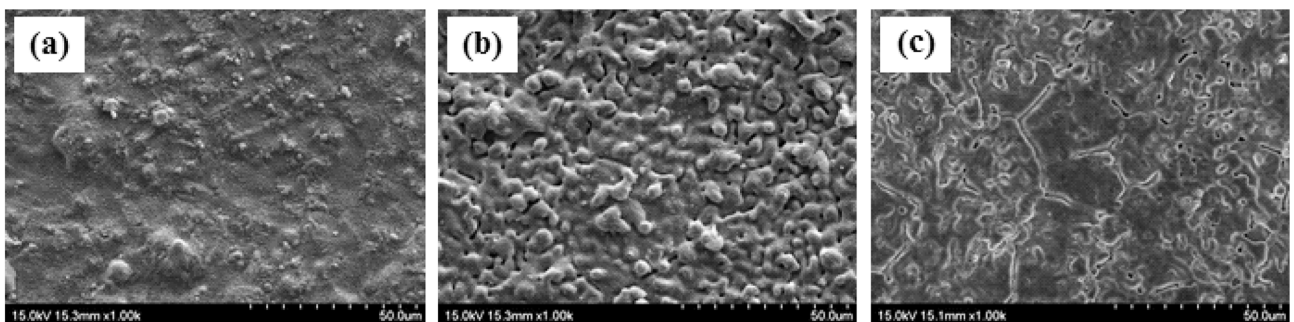


Fig. 5. SEM and EDS results of membrane surface at bench scale equipment after permeation test: (a) High temperature region (b) Medium temperature region (c) low temperature region.

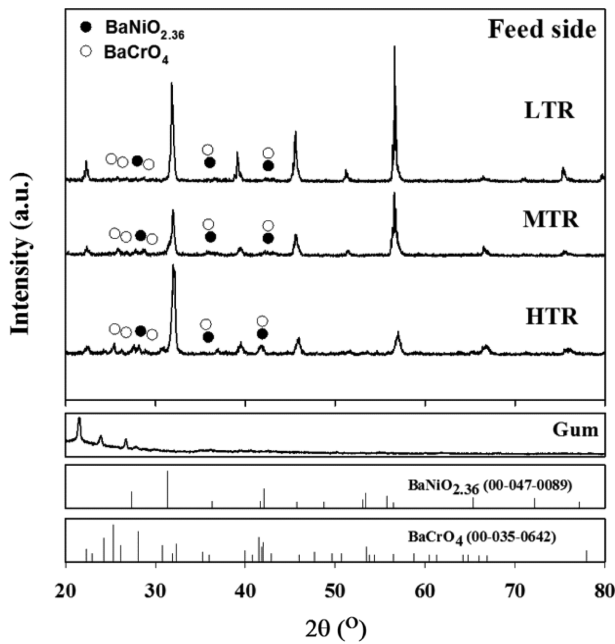


Fig. 7. XRD patterns of membrane conducted permeation test at laboratory scale equipment (This membrane was tested at bench scale equipment before laboratory test).

과를 결과에서 Cr이 침적되지 않은 분리막의 산소투과율과 비교하여 낮은 온도에서는 현저히 낮은 수준의 값이 나왔으나 900 °C에서의 산소투과율은 4.00 ml/min·cm²로 거의 같은 결과를 얻었다. 900 °C까지 승온하며 산소투과율 측정을 마친 분리막을 다시 650 °C까지 감온하면서 산소투과율을 측정하였다. 그 결과 Cr이 침적되지 않은 분리막의 산소투과율과 비슷한 결과를 나타냈다.

실험실 규모 장치에서 900 °C까지 승온 조건에서 재실험을 수행한 분리막을 고온, 중온, 저온의 3영역으로 나누어 XRD 분석을 수행하였다. Fig. 7의 XRD peak에서 Cr 불순물이 그대로 남아있는 것을 볼 수 있다. 또한 Fig. 7의 실험실 규모에서 산소 투과 재 실험을 수행한 후 분리막 표면과 SEM/EDS 결과를 보면, Cr 침적의 큰 변화 없이 Fig. 5와 유사한 것을 확인할 수 있다.

Table 3의 EDS 분석 결과와 Table 2의 결과를 비교하면 고온영역의 Cr 침적량은 감소하였고, 중온 및 저온영역의 Cr 침적량은 증가한 것을 볼 수 있다. 아직 더 정확한 실험이 필요하지만, 900 °C

Table 3. EDS atomic analysis of membrane at laboratory scale equipment after oxygen permeation (This membrane was tested at bench scale equipment before laboratory test)

Element	Atomic %		
	HTR	MTR	LTR
Ba	7.56	4.90	7.05
Sr	3.44	3.09	2.83
Co	7.51	6.54	12.84
Fe	1.94	1.73	3.21
La	0.06	0.38	0.50
Ti	0.49	0.22	0.37
O	59.12	50.3	44.33
C	16.93	24.28	25.55
Cr	2.95	8.03	2.98
S	-	0.54	-

이상의 온도에서 LSTF 코팅 BSCF 분리막의 고온영역 부분에 침적되어 있던 Cr이 가스로 날아가거나, 혹은 장기간의 열확산으로 저온영역으로 이동하여 산소 투과 특성이 회복된 것으로 판단된다.

4. 결 론

LSTF가 코팅된 BSCF 분리막을 bench 규모의 장치에 적용하여 산소 투과 실험을 수행한 결과 산소 투과율이 2.37 ml/min·cm²로, 실험실 규모 장치에서의 산소 투과율 3.79 ml/min·cm²와 비교하여 낮은 결과를 얻었다. bench 규모 장치의 분리막 반응기 내부 온도 구배에 따라 분리막을 3영역으로 나누어 XRD와 SEM/EDS를 이용하여 분석한 결과 산소 투과율의 감소가 Cr 불순물에 의한 것임을 확인했다. 700~750 °C에서 Cr과 분리막의 성분이 반응하여 불순물을 생성시키는 반응 (1)~(3)은 중온 영역에서 Cr이 많이 생성된 EDS 실험 결과와 일치하였다. 또한 이 3영역의 분석 결과를 비교하고, Cr에 피독되어 산소 투과율이 감소한 분리막을 이용하여 900 °C까지 승온 후 감온하면서 산소 투과 실험을 진행하였다. 약 850~900 °C 사이에서 고온영역 분리막 표면에 침적된 Cr이 다시 공기 중으로 방출되거나 열확산으로 중온, 저온영역으로 이동하면서 투과량이 증가하는 것을 확인하였다. 그러나 이에 대한 보다 명확한 메커니즘 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

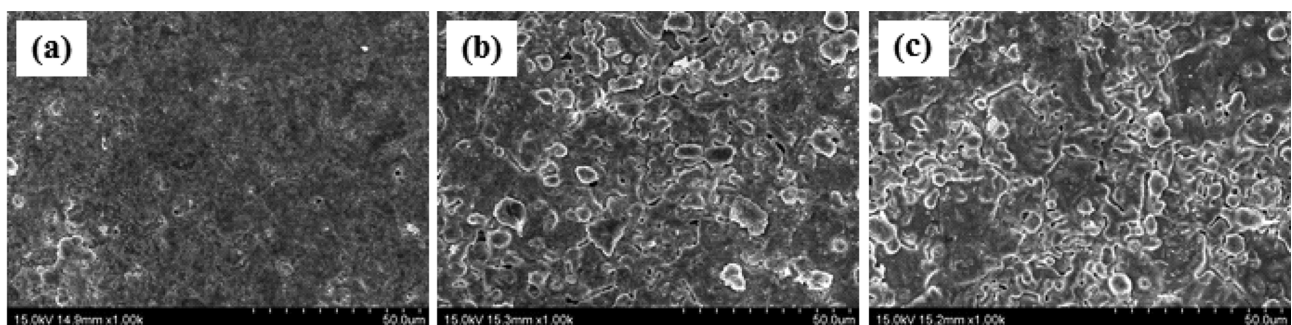


Fig. 8. SEM images of membrane conducted permeation test at laboratory scale equipment (This membrane was tested at bench scale equipment before laboratory test): (a) High temperature region (b) Medium temperature region (c) low temperature region.

감 사

본 연구는 환경부 글로벌 환경기술개발사업 중 Non-CO₂ 온실가스 저감기술개발 사업단의 지원으로 수행되었습니다(2017002410012).

Reference

1. Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J. M., Meulenberg, W. A., Liu, S., Lin, Y. S. and Diniz da Costa, J. C., "Mixed Ionic-electronic Conducting (MIEC) Ceramic-based Membranes for Oxygen Separation," *Journal of Membrane Science*, **320**, 13-41(2008).
2. Shao, Z., Yang, W., Cong, Y., Dong, H., Tong, J. and Xiong, G., "Investigation of the Permeation Behavior and Stability of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Oxygen Membrane," *Journal of Membrane Science*, **172**, 177-188(2000).
3. Park, J. H., Magnone, E., Kim, J. P. and Choi, S. H., "Oxygen Permeation Performance of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Membrane After Surface Modification," *Korean Journal of Chemical Engineering*, **29**(2), 235-242(2012).
4. Wang, H., Cong, Y. and Yang, W., "Oxygen Permeation Study in a Tubular Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Oxygen Permeable Membrane," *Journal of Membrane Science*, **210**, 259-271(2002).
5. Kharton, V. V., Yaremchenko, A. A., Kovalevsky, A. V., Viskup, A. P., Naumovich, E. N. and Kerko, P. F., "Perovskite-type Oxides for High-temperature Oxygen Separation Membranes," *Journal of Membrane Science*, **163**, 307-317(1999).
6. Lee, S. W., Kim, E. J., Lee, H. J. and Park, J. H., "Preparation of the Hollow Fiber Type Perovskite Catalyst for Methane Complete Oxidation," *Korean Chemical Engineering Research*, **56**(3), 297-302(2018).
7. Gindorf, C., Singheiser, L. and Hilpert, K., "Vaporisation of Chromia in Humid Air," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66**, 384-387(2005).
8. Stanislawski, M., Froitzheim, J., Niewolak, L., Quadackers, W. J., Hilpert, K., Markus, T. and Singheiser, L., "Reduction of Chromium Vaporization from SOFC Interconnectors by Highly Effective Coatings," *Journal of Power Sources*, **164**, 578-589(2007).
9. Kim, Y. M., Chen, X., Jiang, S. P. and Bae, J., "Effect of Strontium Content on Chromium Deposit and Poisoning in Ba_{1-x}Sr_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (0.3≤x≤0.7) Cathodes of Solid Oxide Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, **159**, B185-B194(2012).
10. Yang, Z., Harvey, A. S. and Gauckler, L. J., "Influence of CO₂ on Ba_{0.2}Sr_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} at Elevated Temperatures," *Scripta Materialia*, **61**, 1083-1086(2009).
11. Park, J. H., Kim, J. P. and Son, S. H., "Oxygen Permeation and Stability of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Membrane According to Trace Elements and Oxygen Partial Pressure in Synthetic Air," *Energy Procedia*, **1**, 369-374(2009).
12. Park, J. H., Kim, K. Y. and Park, S. D., "Oxygen Permeation and Stability of La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_xFe_{1-x}O_{3-δ} (x=0.2 and 0.3) Membrane," *Desalination*, **245**, 559-569(2009).
13. Kim, J. P., Magnone, E., Park, J. H. and Lee, Y., "Oxygen Production of Tubular Module with La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} Coated Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Membrane," *Journal of Membrane Science*, **403**, 188-195(2012).
14. Kim, J. P., Park, J. H., Magnone, E. and Lee, Y., "Significant Improvement of the Oxygen Permeation Flux of Tubular Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Membrane Covered by a thin La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} Layer," *Materials Letters*, **65**, 2168-2170(2011).
15. Kim, J. P., Park, J. H., Lee, Y. and Choi, Y. J., "Oxygen Permeation Properties of Tubular Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) Membranes Under Different Condition of Feed Side and Permeate Side," *Membrane Journal*, **21**, 155-162(2011).
16. Tan, X., Pang, Z. and Li, K., "Oxygen Production Using La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-α} (LSCF) Perovskite Hollow Fibre Membrane Modules," *Journal of Membrane Science*, **310**, 550-556(2008).
17. Al-Hajji, L. A., Hasan, M. A. and Zaki, M. I., "Characterization Studies of Physicochemical Modifications Conceded by Equimolar-mixed Chromia and Barium Carbonate Powders as a Function of Temperature," *Thermochimica Acta*, **483**, 8-14(2009).
18. Kim, J. P., Magnone, E., Seo, M. J. and Park, J. H., "Development of Novel Chromium-tolerant Barium-chromium Oxide Coated BSCF Membrane for Oxygen Separation," *Materials Letters*, **93**, 383-385(2013).