

LaSrCoFeO₃ 및 LaSrGaFeO₃ 분리막의 산소투과특성

박기배, 김종원, 명광식, 이기성, 우상국
에너지신소재응용연구부 한국에너지기술연구원

Oxygen Permeation Characteristic of LaSrCoFeO₃ and LaSrGaFeO₃ Membrane

Kee-Bae Park, Jong-Won Kim, Kwang-Sik Myoung, Kee-Sung Lee, Sang-Kuk Woo
Advanced Energy Materials & Application Research Dept., KIER, Daejeon, 305-343

서론

현대 문명은 막대한 에너지를 소비함으로써 유지되고 있다. 에너지와 환경문제는 이제 불가분의 관계로 분리하여 생각할 수 없는 과제이다. 에너지를 얻기 위해서 화석연료를 사용하게 되는데 부산물로 환경 오염물질이 배출된다. 이들 물질은 지구온난화 및 토양의 산성화 등에 심각한 영향을 미치고 있으며 규제 대상이 되고 있는 실정이다. 이를 해결하기 위해서 연구자들은 환경오염을 줄이고 보다 높은 효율의 에너지를 얻기 위한 수많은 노력을 기울여 왔다. 그 결과 여러 가지의 대안 기술들이 도출되었으며 그 중 한가지 기술이 세라믹 산소분리막이다. 산소의 선택적 투과막 중 세라믹 막은 고온에서 견딜 수 있기 때문에, 천연가스의 부분산화로 합성가스를 만드는데 이용할 수 있으며, 이에 대한 시도는 미국을 중심으로 활발하게 진행되고 있다.

부분산화반응에는 고순도 산소를 필요하게 되는데, 세라믹 분리막을 이용하여 공기 중에서 산소만을 선택적으로 분리하게 되면 별도의 고순도 산소제조공정이 필요 없게 된다. 따라서 기존의 Steam reforming과 달리 산소 생산공정과 반응공정을 일원화시킬 수 있으므로 전체공정을 약 1/3정도 줄일 수 있을 것으로 예상하고 있으며[1], 생성되는 합성가스는 에틸렌, 에탄올 등의 고부가가치의 액상연료를 위한 기초물질로 사용할 수 있고, 수소만을 별도로 정제하여 수소생산 목적으로 사용할 수도 있다.

치밀한 구조를 갖고 있는 세라믹 소재의 분리막은 산소를 선택적으로 투과시킴으로 기체분리, 고체산화물 연료전지, 순산소 부하연소, 메탄의 부분산화공정을 위한 반응기 등에 응용될 수 있다[2]. 산소투과 분리막은 양단의 산소분압 차이가 투과 구동력이 되는데 표면에서 산소분자와 이온간의 교환 반응 속도와 분리막 내부에서의 산소이온 확산 속도에 의해 결정되며[3] 이를 충족시키기 위해서는 산소이온의 전도도가 커야하고 표면 교환반응 또한 원활하게 일어나야 한다. 분리막 내부에서 전하중성(charge neutrality)에 의해 전자가 공기쪽으로 되돌아와서 산소를 이온화시키기 때문에 외부회로 없이 유지된다. 따라서 세라믹 분리막은 전자전도도 우수해야한다. 이러한 특성을 만족시키는 재료가 근래에 페롭스카이트계 산화물로 알려지고 있으며 널리 연구되고 있다.

본 연구에서는 페롭스카이트계에서 우수한 것으로 알려져 있는 LaSrCoFeO₃(이하 LSCF), 내부에서의 산소이온전도도가 우수한 것으로 알려져있으나 표면에서의 산소분자와 이온 교환이 활발하지 못한 LaSrGaFeO₃(이하 LSGF)[4] 화학조성을 갖는 각각의 세라믹 분리막과 표면에서의 산소분자와 이온교환이 활발한 것으로 알려진 LaSrCoO₃(이하LSC)[5]를 LSGF에 코팅한 분리막의 산소투과 특성에 관하여 고찰하였다.

실험방법

1. 분리막의 제조

분리막 제조용 분말 합성 산화물은 고상반응법을 통하여 제조하였다. 출발물질로서 La_2O_3 , SrCO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 또는 Ga_2O_3 , 및 Fe_2O_3 을 물 비율에 따라 칭량한 후, 24 시간 습식 ball milling하여 분쇄 및 혼합하였다. LSCF와 LSGF의 혼합분말을 각각 100 °C와 1250 °C에서 5시간동안 하소하여 페롭스카이트 단일상을 합성하였으며, 일축가압과 냉간정수압을 통해 디스크평판형태로 성형한 후, LSCF에 대해서는 1300 °C에서, LSGF에 대해서는 1500 °C에서 소결하여 디스크 시편을 제작하였다. Fig. 1에 제조공정 개략도를 나타내었다.

메탄의 부분산화반응을 목적으로 하고 있으므로, 표면반응촉매로서 LSC를 산소투과쪽에, 메탄 부분산화반응의 촉매로서 Ni을 유기물이 함유된 paste로 제조하여 LSCF와 LSGF 분리막 소결체의 표면에 screen printing법으로 코팅하여 LSC/LSGF/Ni 디스크 시편을 제작하여 산소투과도를 측정하였다.

또한, XRD를 이용하여 투과실험 전후의 정성적 상분석을 행하였으며, 주사전자현미경으로 소결체의 미세구조를 관찰하였다.

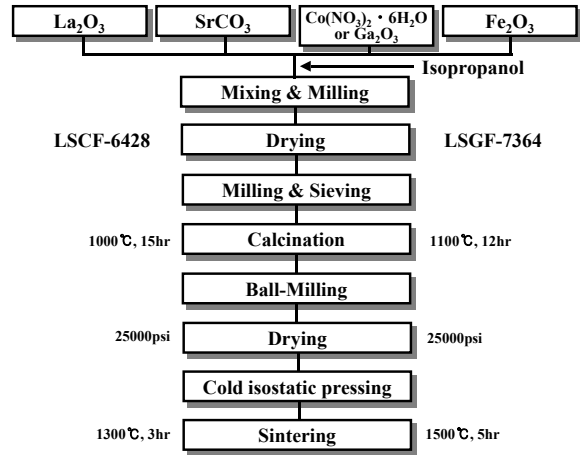


Fig. 1 Flow diagram of LSCF-6428 & LSGF-7364 membranes using solid state reaction.

2. 산소투과 측정 장치

Fig. 2에 보인 바와 같이, 산소유량과 반응 온도를 조절할 수 있도록 하였으며 기체크로마토그래피(GC)를 이용 투과된 산소의 양을 측정할 수 있도록 하였다. 적절한 두께로 제작된 디스크 시편을 지름 20mm 및 두께 1.7mm의 디스크 형태이며, 표면을 10µm까지 미세연마하여 알루미나 튜브에 장착을 하였으며 이때 분리막과 분리막의 사이 기체 흐름을 분리할 수 있도록 Ag 링을 사용하여 sealing 하였다. 유속 및 유량은 flow meter를 이용하여 시편 윗부분에 He을 115ml/min으로 조절하였으며 공기는 시편 아랫부분에 100ml/min으로 조절 하였다. 압력은 BPR을 각각의 후단에 설치하여 조절할 수 있도록 하였다. 반응온도는 온도 조절기를 설치하여

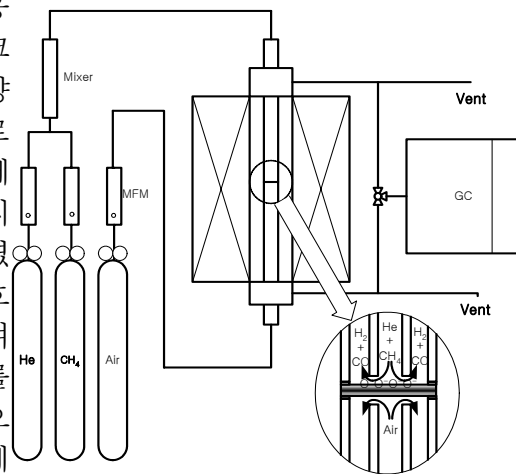


Fig. 2 Schematic diagram of oxygen permeability measuring system

결과 및 고찰

초기 제조분말의 입도 분석 결과 LSCF의 평균입도는 0.93µm로 나타났으며 LSGF의 경우 1.18µm로 나타났다. 비표면적의 경우 LSCF는 2.25m²/g으로 LSGF는 1.863m²/g으

로 나타나 LSCF가 LSGF보다 미세하게 제조된 것을 알 수가 있는데 이는 하소 온도에서 LSCF가 LSGF보다 낮은 온도에서의 열처리에 의한 것으로 판단되어진다. Fig. 3.에서 SEM 사진의 관찰결과에서도 LSCF의 분말이 LSGF보다 입자의 크기가 작은 것을 알 수가 있었다.

그리고 모두 단일상의 페롭스카이트 구조로 형성되어 있음을 X-선 회절분석을 통해 알 수가 있었다. 한편, 두 가지 조성은 양이온의 구성비율이 상이하고 B-site 양이온이 치환된 경우이므로, 각각의 특성의 X-선 회절 피크로부터 면간거리 및 이론 밀도를 계산할 수 있었다. 밀도는 97% 이상의 값을 나타내었다.

LSCF와 LSGF의 온도에 따른 산소투과 유속의 변화를 나타낸다. 시간에 따라 투과되는 산소의 유속이 증가하며, LSCF의 경우 950°C에서 0.26 ml/min · cm²의 유속을 보였으며 LSGF는 0.07 ml/min · cm²의 유속을 나타내었다. 성능 개선을 위해서 분리막 표면에서의 산소분자-이온간의 교환반응이 우수한 것으로 알려진 LSC를 LSCF 및 LSGF의 양 표면에 코팅하여 측정된 산소투과 유속의 온도에 따른 변화를 Fig. 4에 나타내었다. LSCF의 경우에는 LSC를 이용하여 표면을 개질하여도 투과 유속의 변화가 거의 없는 반면에, LSGF의 경우에는 투과 유속이 상당히 증가하여, 950°C에서 0.48 ml/min · cm²의 값을 나타내었다. 투과유속의 증가 경향은 표면 코팅층의 다공성, 즉 표면적이 증가할수록 커짐을 알 수가 있었다. 따라서 LSGF 분리막은 그 자체로서 재료 내부에서의 산소이온의 확산속도는 크나, 표면 교환반응속도는 매우 낮기 때문에 표면을 LSC로 코팅함으로써 산소투과 유속의 증진을 가져온 것으로 볼 수 있다. 반면, LSCF의 경우에는 벌크를 통한 산소이온의 확산속도가 산소투과 유속을 결정하는 단계임을 알 수가 있었다.

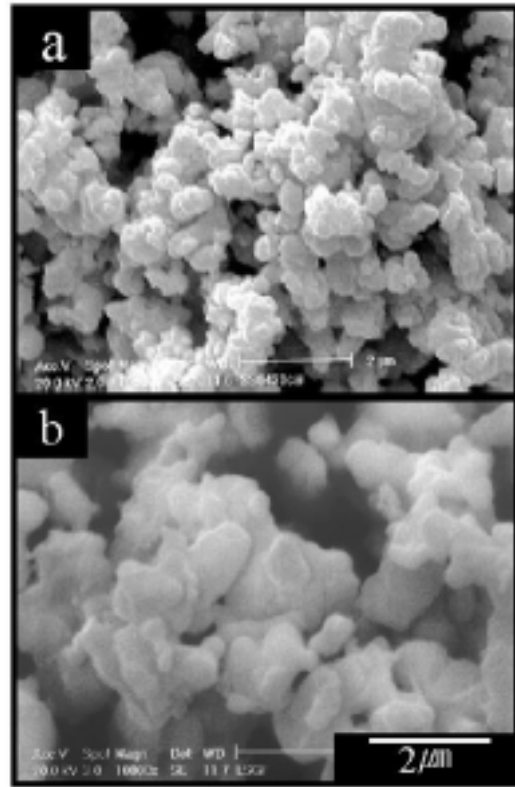


Fig. 3 SEM micrographs of powders :
(a) LSCF (b) LSGF

결론

고상 반응법으로 제조된 La_{1-x}Sr_xB_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (B=Co, Ga) 분리막은 모두 페롭스카이트 결정구조를 나타내었고 또한 97% 이상의 높은 소결밀도를 나타냄으로서 산소 이온 전도체로서 적합함을 알 수가 있었다. 제조된 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} 분리막은 고온에서 산소 분압차에 의한 원활한 이동에 의해 950°C에서 최고 0.26ml/min.cm²의 높은 산소투과유속을 보였다.

반면 La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} 분리막은 상대적으로 미미한 산소 투과량을 나타내었다. LSGF 분리막의 산소투과유속을 높이기 위해 분리막 표면에서의 산소분자-이온간의 교환반응이 우수한 LSC 분말을 코팅하였다. LSC 분말로 제조된 paste는 코팅 소결 후에도 비교적 치밀한 미세구조를 보였으며 2회 프린팅 된 후막의 두께는 대략 5µm 안팎의 막

두께를 보였다. 코팅된 LSC/LSFG 분리막은 동일한 온도(950°C)에서 코팅된 LSC/LSCF나 코팅되지 않은 LSCF 분리막보다 높은 약 48ml/min.cm² 정도의 산소 투과 유속을 나타내었다.

참고문헌

- [1] 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
- [2] B. Steele, Mater. Sci. and Eng., B13 (1992) 79
- [3] "The CRC handbook of solid state electrochemistry", edited by P.J.Gellings, CRC press Inc. Ch. 7
- [4] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3801 (1994).
- [5] 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, C. A. Udovich, A. C. Bose, *Am. Cerm. Soc., Bull.*, **74**, 71(1995).

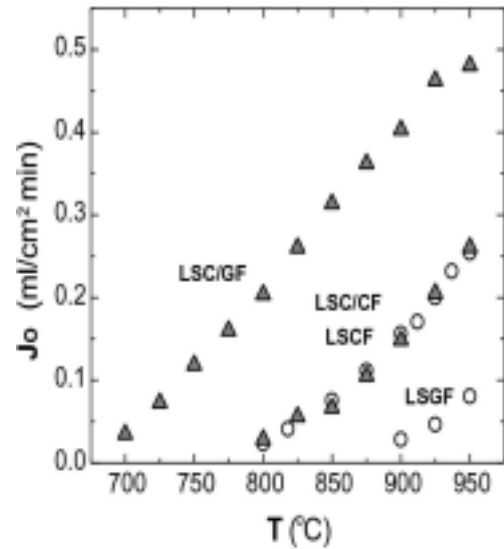


Fig. 4 Oxygen permeability of LSCF, LSC/CF, LSGF, and LSC/GF as a function of temperature