

## 혼합전도성 산화물을 이용한 산소 분리 특성

정진영, 성부용, 윤여일, 박정훈\*, 김종기, 이상국<sup>1</sup>, 이시우<sup>1</sup>

한국에너지기술연구원 연소후처리기술연구센터  
<sup>1</sup>한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터  
 (pjhoon@kier.re.kr\*)

## Characteristics of Oxygen Separation Using Mixed Conducting Oxides

Jin Young Jung, Bu Yong Sung, Yeo Il Yoon, Jung Hoon Park\*, Jong Ki Kim,  
 Sang Kuk Woo<sup>1</sup> and Shi Woo Lee<sup>1</sup>

Clean Energy Research Department, Energy Material Research Department  
 Korea Institute of Energy Research(KIER), Daejeon, 305-343 Korea<sup>1</sup>  
 (pjhoon@kier.re.kr\*)

### 1. 서 론

이산화탄소는 석유, 석탄, 천연가스 등의 화석 연료 연소 시 발생하며 지구온난화와 기상이변을 일으키는 대표적인 온실가스다. 이것을 분리, 회수, 처리하는 연구가 수십 년간 진행되고 있으며 최근에는 환경오염을 줄이면서 높은 에너지 효율을 얻기 위해 공정개발 초기부터 이산화탄소 배출을 방지하거나 분리하기 쉬운 형태로 설계하는 연구가 대두되고 있다. 그 한 방안으로 고온 순산소 연소 시스템이 제안되었으며 이 공정은 산소만을 사용하여 연소하여 고온의 화염온도를 얻으면서 배열손실을 줄이고 고농도의 이산화탄소만을 분리할 수 있는 장점이 있다. 순산소 연소에서는 고효율의 산소 제조 기술이 요구되며 최근에 이온, 전자 전달 분리막(Ion Transport Membrane, ITM)을 이용한 산소 제조 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 산소이온 전도도와 전자 전도도가 우수한 페롭스카이트형 산화물인  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  계열에 대한 산소 투과 성능을 평가하였다.

### 2. 실험 및 방법

ITM 분말을 제조하기 위해 고상 반응법(Solid state reaction method)을 이용하였다. 본 연구에서 사용한 ITM 소재의 조성은  $\text{LaSrCoO}_3$ 가 코팅된  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGF 7364-LSC)와  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF 6428)를 선택하였다. 출발원료로  $\text{LaO}_3$ ,  $\text{SrCo}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 화학조성비에 맞게 칭량하고 이소프로판 알콜과 지르코니아 불과 함께 24시간 동안 습식으로 혼합하였다. 혼합분말은 각각  $1000^\circ\text{C}$ 에서 12시간 동안 열처리하여 분말을 하소(calcinations) 하였고, 하소된 분말을 다시 이소프로판 알콜을 milling media로 하여 48시간 동안 습식 ball milling 하였다. 제조된 분말을 1인치 직경을 갖는 원통형 금속몰드를 이용하여 일축가압 성형하였으며 이후  $225\text{MPa}$ 의 압력으로 정수압 성형하여 최종성형체를 제조하였다. 제조된 성형체는 대기 중에서 각각  $1300^\circ\text{C}$

에서 소결하였다. 고상반응법으로 제조된 ITM 분말의 입도 및 형상을 관찰하기 위해서 레이저 입도 분석기(Fritsch, Anaysettee 22, Germany) 및 비표면적 분석기(Quantachrom, Quantasorb, U. S. A.)를 이용하였고, 분말의 미세구조와 분리막 소결체의 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절 분석기를 이용하였으며, 또한 산소투과 전후의 막의 표면 변화는 광학현미경을 사용하여 관찰하였다.

Fig.1.은 실험에 사용한 실험장치도이다. 제조된 ITM을 적용하기 위한 산소분리 장치는 장치 중앙에 ITM 산소투과반응기가 위치하고 전열기에 의해 700°C 이상으로 가열되며 공기는 upstream 방향으로 He gas는 downstream 방향으로 유입하여 투과실험을 수행하였다. 공급가스의 유량은 MFC에 의해 조절되고 압력은 back pressure regulator에 의해 원하는 압력으로 고정할 수 있다. 분리막을 통과한 산소는 sweep gas에 의해 운반되어 냉각기를 거쳐 기체크로마토그래피로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

고상반응법으로 제조된 분말의 레이저 입도 분석 및 비표면적 분석결과, LSGF분말의 평균입도는 약 0.93 $\mu$ m, 비표면적은 2.25m<sup>2</sup>/g으로 측정되었다. 분리막 소결체의 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절 분석기를 이용하여 확인하였다. 소결된 LSGF 분리막은 X-선 회절 분석결과를 통해 기본적으로 페롭스카이트형 결정구조를 가지고 있음을 확인하였다.

Fig.2(a)는 LSGF 7364-LSC 분리막 두께변화에 따른 산소 투과량 변화를 나타낸 그림이다. 산소 투과량은 온도 증가에 비례하여 증가하고 있으며, 분리막 두께증가에 따라 감소되는 결과를 보여주고 있었다. 특히 1.05mm와 1.65mm에서 온도변화에 따른 산소 투과량을 비교하여 보면, 950°C에서 0.4718 ml/min·cm<sup>2</sup>에서 0.3042 ml/min·cm<sup>2</sup>으로 35% 감소하였고 750°C에서 0.1320 ml/min·cm<sup>2</sup>에서 0.0683 ml/min·cm<sup>2</sup>으로 48% 감소하였다. 즉 반응온도가 증가할수록 산소투과량은 분리막 두께에 지배적인 영향을 받는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 분리막을 구성하는 산화물 내부에서 산소이온 전도의 장애요소가 분리막 두께증가에 의존하고 있음을 알 수 있었다.

Fig.2(b)는 반응온도와 산소투과량의 관계를 Arrhenius plots으로 나타낸 그림이다. 각각의 plot 자료를  $J_{O_2} = k_0 \exp(E_a/RT)$  식에 적용하여 분리막 두께변화에 따른 활성화 에너지를 계산하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

$$\begin{array}{ll} 1.05\text{mm} & ; \quad J_{O_2} = 0.032\exp(-2.20 \times 10^4/RT) \\ 1.46\text{mm} & ; \quad J_{O_2} = 0.027\exp(-2.42 \times 10^4/RT) \\ 1.65\text{mm} & ; \quad J_{O_2} = 0.018\exp(-2.98 \times 10^4/RT) \end{array}$$

각각의 분리막에서 산소 투과가 가능한 최소에너지  $E_a$ 값이 분리막 두께증가에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 반응의 활성화 에너지를 낮출 수 있으면, 원하는 반응만의 속도를 증진시켜 수율을 높일 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 분리막의 산소 투과량을 증가시키기 위해서는 활성화 에너지를 낮추어야 하며, 이를 위해서는 분리막의 두께를 감소시켜야 할 것으로 판단된다.

Fig.3 는 산소투과 전후의 분리막 상태를 XRD와 광학현미경으로 나타낸 그림이다. Fig.3(a)에 나타난 것은 반응 전후의 XRD결과로써 산소 투과 전 시료는 페롭스카이트형 결정구조를 명확하게 나타나고 있으나 산소 투과 후 분리막 표면은 페롭스카이트형 결정구조에서 점차 벗어나고 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 산소의 이온화와 재결합과정이 분리막 내부의 페롭스카이트형 결정구조를 변화시킨 것으로 추정된다. Fig.3(b)는 산소 투과 후 분리막 단면을 광학현미경으로 촬영한 것이다. 분리막은

아치형으로 경계가 구분되어 있다. 아치형의 아래부분은 공급되는 air가 직접 접촉되는 영역으로 산소의 이온화가 일어나는 곳이다. 윗부분은 투과된 산소이온이 재결합되는 부분이다. 그림에서 볼 수 있듯이 산소투과 과정을 통해 분리막 내부의 변화가 진행됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

고상반응법으로 제조된 LSGF 7364 분말은 페롭스카이트 결정구조를 나타내었으며 입도분석과 비표면적 분석결과  $0.93 \mu\text{m}$ 와  $2.25 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 값을 가졌다. LSGF 7364 분리막은  $750\sim 950^\circ\text{C}$ 의 온도 범위와  $1.05\sim 1.65\text{mm}$ 의 두께 범위에서 산소 투과도를 측정할 결과, 온도에 따른 산소 투과도는 온도 증가에 따라 증가하였으며, 두께에 따라서는 반비례하였다.  $950^\circ\text{C}$ ,  $1.05\text{mm}$  두께의  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  분리막을 이용한 산소 투과량은  $950^\circ\text{C}$ ,  $1.65\text{mm}$  두께를 갖는 분리막에 비해 약 55%가 증가되었으며 같은 두께의  $750^\circ\text{C}$  결과에 비해서는 약 93%의 증가율을 보였다.

#### 감 사

이 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 사업(이산화탄소 저감 및 처리기술개발)의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. Paul N. Dyer, R. E. Richards, S. L. Russ, D. M. Taylor, "Ion Transport Membrane Technology for Oxygen Separation and syngas Production." *Solid state Ionics* 134, 21 (2000).
2. A. C. Bose, R. E. Richards, a.F. Sammells, M. Schwarts, "Beyond State-of-the art Gas Separation Processes using Ion-Transport Membranes", *Desalination* 144, 91 (2002)
3. 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
4. B. Steele, *Mater. Sci. and Eng.*, B13 (1992) 79
5. "The CRC handbook of solid state electrochemistry", edited by P.J.Gellings, CRC press Inc. Ch. 7

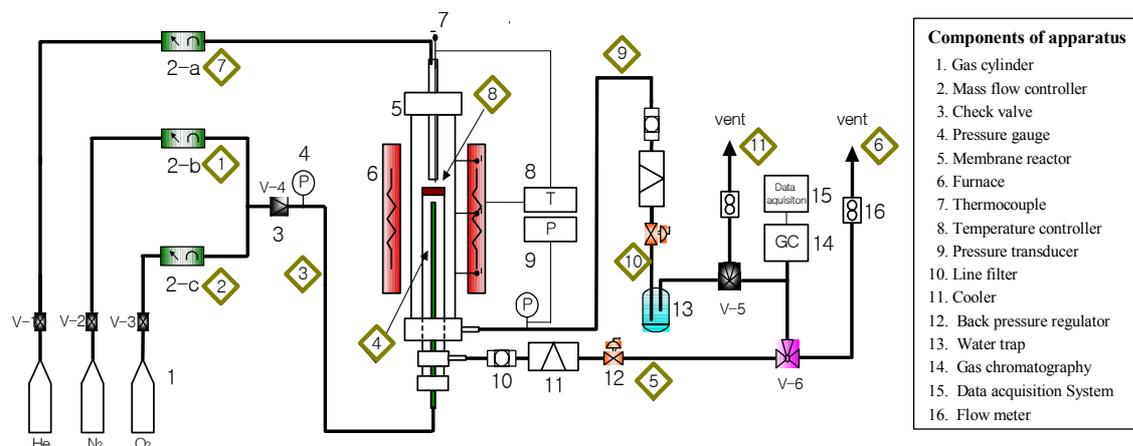


Fig. 1. Schematic diagram of ITM experimental equipment.

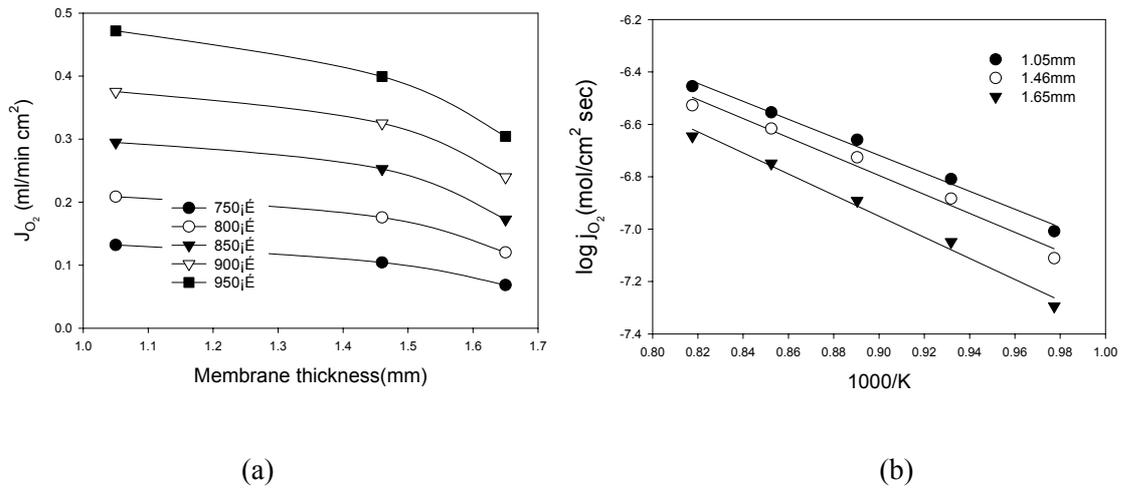


Fig. 2. The characteristic of membranes on oxygen permeation.  
 (a) The effect of sample thickness  
 (b) Arrhenius plot of oxygen permeation

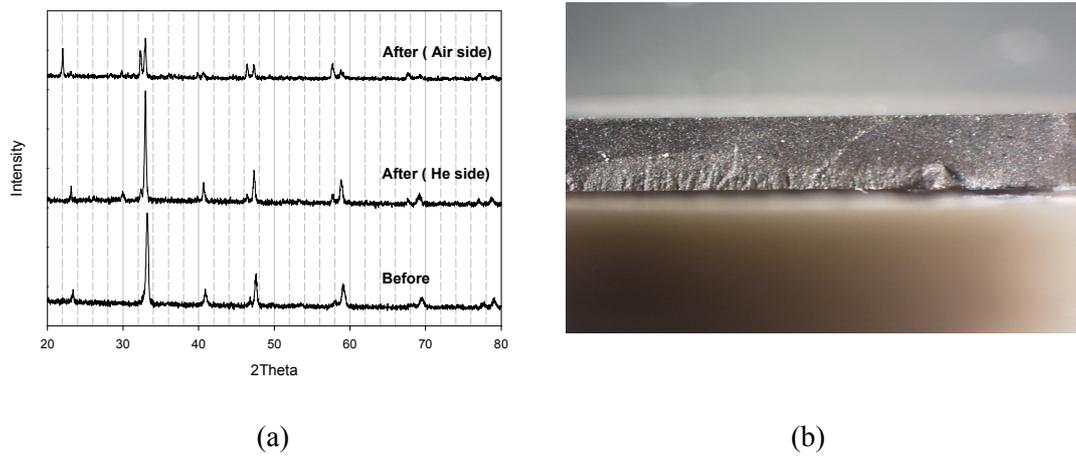


Fig. 3. The characteristic of membranes after experiment.  
 (a) XRD (b) Photograph