

## 고체산화물 연료전지용 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 계의 메탄부분산화반응

이승영\* · 이기성† · 이시우 · 김종원 · 우상국

\*충남대학교 대학원 금속공학과

한국에너지기술연구원

(2002년 10월 30일 접수 : 2003년 1월 20일 채택)

## Partial Oxidation of $\text{CH}_4$ Using $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ for Solid Oxide Fuel Cell

Seung Young Lee\*, Kee Sung Lee†, Shiwoo Lee, Jong Won Kim, and Sang Kuk Woo

\*Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea

Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 305-343, Korea

(Received October 30, 2002 : Accepted January 20, 2003)

### 초 록

고상 반응법을 이용하여  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  분말을 합성하고 소결하여 혼합전도성 분리막을 제조하였다. 제조된 분리막들은 페로브스카이트 단일상 결정구조를 나타내었으며, 95% 이상의 상대밀도를 나타내었다. 산소이온 변환 능력을 향상시키기 위해  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 의 양 표면에  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  paste를 스크린 프린팅 방법으로 코팅한 결과, 코팅되지 않은 분리막에 비해 산소투과 유속이 크게 증가하여  $950^\circ\text{C}$ ,  $\Delta P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ 에서 약  $0.5 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$ 의 값을 나타내었다. 이러한 산소투과 유속은 표면 코팅층이 다공성일수록,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 의 결정립 크기가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 제조된 디스크 형상의 소결체를 이용하여  $950^\circ\text{C}$ 에서 메탄부분산화반응을 행한 결과 40% 이상의 메탄전환율과 합성가스의 수율을 얻을 수 있었으며, CO의 선택도는 100%를 나타내었다. 또한,  $950^\circ\text{C}$ 의 메탄 분위기에서 600시간의 장기부분산화반응을 통해 상의 안정성을 확인하였다.

**Abstract:** We fabricated mixed ionic-electronic conducting membranes,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ , by solid state reaction method for solid oxide fuel cell. The membranes consisted of single perovskite phase and exhibited high relative density, >95%. We coated  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  layer using screen printing method in order to improve surface reactivity of the  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ . As a result, the oxygen permeation flux of the coated  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  showed higher value,  $0.5 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$  at  $950^\circ\text{C}$  than the uncoated one. Higher oxygen permeation was observed in the porously coated  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  membranes with larger grain sizes. Syngas,  $\text{CO} + \text{H}_2$ , was successfully obtained from methane gas,  $\text{CH}_4$ , using the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  coated  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ , with over 40% of  $\text{CH}_4$  conversion and syngas yield.  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  membrane was stable even when it was exposed to the reducing environment, methane, for 600 hrs at  $950^\circ\text{C}$ .

**Key words :** Membrane,  $\text{LaGaO}_3$ , Syngas, Perovskite, MIEC

### 1. 서 론

고체 산소이온 전도체들은 여러 가지 형태의 전기화학적 응용이 가능하여 각종 연소 공정을 제어하는 산소 센서, 공기로부터 산소를 분리하는 산소 분리막이나 산소 펌프, 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)의 고체 전해질로서 사용될 수 있다. 최근에는 이러한 고체 산소이온 전도체들의 고체 산화물 연료전지 전해질로서의 이용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 연료전지는 연료기체가 소유하고 있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지

변환장치로서, 특히 고체산화물 연료전지는 연료전지 가운데 가장 효율이 높고, 개질기가 필요 없으며, 귀금속 촉매를 사용하지 않는 등 여러 가지 장점을 가지고 있다. 또한, 연료전지는  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{CH}_4$ , 석탄가스, 메탄올, 나프타 등 다양한 연료를 사용할 수 있다는 장점도 지니고 있다<sup>1)</sup>. 그러나 지금까지 고체산화물 연료전지의 작동온도는  $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 로서 매우 높기 때문에 연결재로서 금속을 사용할 수 없고 주변기기의 열화가 일어나는 등의 문제점이 있다. 따라서 최근 들어 중·저온 작동형 연료전지의 개발필요성이 높아짐에 따라 작동온도의 감소에 따른 효율의 감소를 동시에 해결해야 할 과제가 중요시되고 있으며, 이를 해결하기 위해 페로브스카이트구조의 고체 산소이온 전도체를 전해질이나 전극으로 이용하는 연구가 활발히 이루어지

†E-mail: keeslee@kier.re.kr

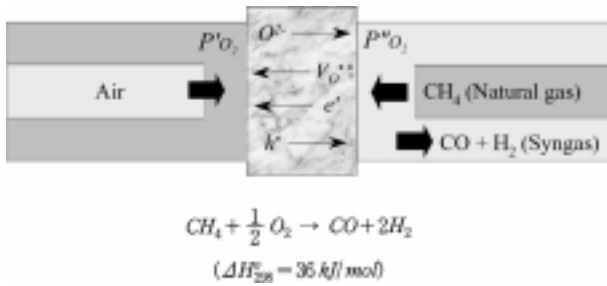


Fig. 1. Schematic diagram of partial oxidation using oxygen ion conductor.

고 있다<sup>2)</sup>.

한편, 산소이온만을 선택적으로 투과시킬 수 있는 세라믹 분리막 소재를 활용하여 천연가스(주로  $\text{CH}_4$ )를 합성가스( $\text{H}_2 + \text{CO}$ )로 개질시키는 기술에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있는데 이는 이러한 기술의 개발로 천연가스로부터 유용한 연료를 경제적으로 전환시키는 것이 가능하기 때문이다<sup>3-6)</sup>. Fig. 1은 산소투과 분리막을 이용한 부분산화반응의 모식도와 반응식을 나타낸 것이다. 혼합전도체의 한 면에는 공기를, 다른 면에 메탄 등 환원가스를 흘려주게 되면 산소분압차에 의하여 산소이온이 산소공공(vacancy)을 통해 산소분압이 낮은 쪽으로 자발적으로 산소투과가 일어나게 되며, 투과된 산소는 고온에서 메탄가스와 반응하여  $\text{CO}$ 와  $\text{H}_2$ 의 합성가스를 생산하게 된다. 보다 최근에는 천연가스로부터 합성가스를 얻는 공정으로부터 전력을 동시에 얻고자 하는 연구가 이루어지고 있다<sup>7-9)</sup>. 즉 탄화수소(hydrocarbon)나 알코올 등을 전력과 함께 생산하여 화학반응기와 연료전지의 장점을 모두 얻을 수 있다.

$\text{LaGaO}_3$ 계의 조성은 이와 같이 연료극의 연료로서 이용 가능한 합성가스의 제조에 이용될 뿐만 아니라, 도핑 되는 첨가제에 따라  $1000^\circ\text{C}$  이하의 중, 저온에서 작동하는 고효율 고체산화물 연료전지의 전해질이나 전극으로도 활용될 수 있다. 본 연구에서는 고체산화물형 연료전지에 사용될 수 있는 페로프스카이트구조의 혼합 이온전도체인  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  조성을 합성하여 산소만을 선택적으로 분리 투과시킬 때의 투과율을 가스크로마토그래피를 통해 측정하였으며, 특히 다공성 코팅층 도입여부와 결정립 크기의 영향을 고찰하였다. 마지막으로 이러한 산소투과 특성을 활용하여 메탄의 부분산화반응으로부터 합성가스( $\text{H}_2 + \text{CO}$ )를 생산하는 연구를 수행하였다.

## 2. 실험 방법

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 의 조성을 갖는 산화물은 고상반응법을 통하여 합성하였다. 출발물질로서  $\text{La}_2\text{O}_3$ (99.999%, Aldrich Chemical Co, Inc.),  $\text{SrCO}_3$ (99.9%, Aldrich Chemical Co, Inc.),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ (99.99%, Aldrich Chemical Co, Inc.), 및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (99%, Aldrich Chemical Co, Inc.)을 몰 비율에 따라 칭량한 후, 2-PrOH과 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 동안 습식 ball milling하여 분쇄 및 혼합하였다. 이하  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 의 조성을 'LSGF'라고 표기하기로 한다. 한편, 위의 혼합분말은  $1250^\circ\text{C}$ 에서 5시간동안 하소하여 페로프스카이트 단일상을 합성하였고, 하소 분말은 1 inch 크기의 원통형 금속 몰드에 일축 가압하여 disk 형태로 성형하였다. 또한, 성형 밀도를 높이기 위해 25000 psi(225 MPa)의 압력으로 정수압 성형(Cold Isostatic

Pressing)을 하여 이론 밀도의 약 55~60% 정도인 디스크 형태의 압분체를 제조하였다. 제조된 disk 압분체는 전기로를 이용하여 대기 중에서  $1400^\circ\text{C}$  및  $1500^\circ\text{C}$ 의 온도에서 소결하였다. 산소투과 과정의 표면반응촉매로서  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (이하 'LSC'로 표기함)을, 메탄 부분산화반응의 촉매로서 Ni를 선정하였으며 각각 스크린 프린팅을 통해 분리막의 양 표면에 코팅하였다. 코팅용 paste 제조 시 유기용매로서는 휘발 온도가 높고 용해력이 큰  $\alpha$ -Terpineol을 사용하였고, 유기 바인더는  $\alpha$ -Terpineol에 잘 용해되고 인쇄성이 우수한 것으로 알려진 ethylcellulose를 사용하였다. 코팅층의 서로 다른 미세구조를 얻기 위하여 코팅된 분리막을 각각  $800^\circ\text{C}$ 와  $1250^\circ\text{C}$ 로 후열처리 하였다. 제조된 소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM)을 이용하였으며 X-선회절을 통해 원료분말과 소결체의 상을 분석하였다.

Fig. 2에 모식적으로 나타낸 측정 장치에서, 메탄분압, 산소분압, 반응온도 등을 조절하면서 산소투과 유속 및 메탄의 부분산화반응을 통해 생성된 가스의 양을 측정하였다. 측정을 위한 시편은 지름 20 mm, 두께 1.7 mm의 디스크 형태로 표면을  $10\mu\text{m}$ 까지 미세연마 하였고, 링형태의 Ag을 실링재로 이용하였다. 또한, 산소투과 유속 측정 시 시편 윗부분에서는 He를 115 ml/min의 유속으로, 시편 아랫부분에서는 공기를 100 ml/min의 유속으로 흘려주었다. 선택적으로 투과된 산소의 양은 기체크로마토그래피(GC)를 이용하여 측정하였고 산소의 투과율은 다음과 같은 계산식에 의하여 측정하였다.

$\text{O}_2$  flux

$$= \frac{\text{He 유량 (ml/min)} \times \text{O}_2 \text{ 분율 (ppm)}}{1 - \text{O}_2 \text{ 분율 (ppm)}} \times \frac{1}{\text{membrane area (cm}^2\text{)}} \quad (1)$$

상기 계산식에서 He의 유량은 측정온도에 도달한 후, 시편의

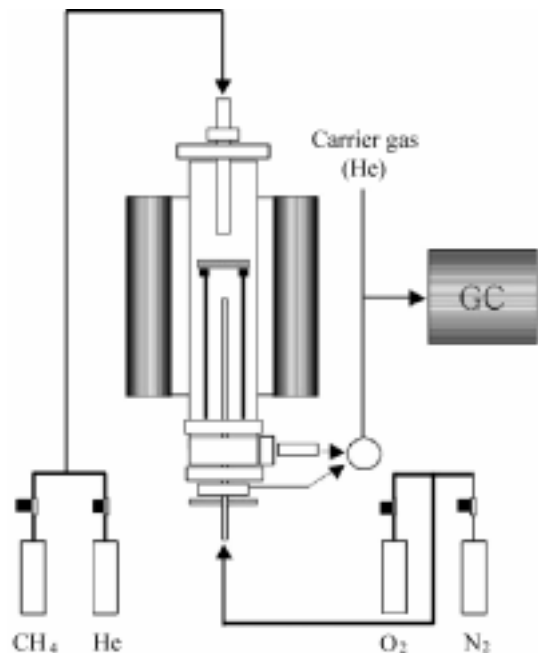


Fig. 2. Schematic diagram of oxygen permeation flux measuring system.

윗부분에 He만을 흘려 측정하였고, 가스크로마토그래피로부터 산소의 분율을 구해 위의 계산식으로부터 투과된 산소의 flux를 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

LSC를 LSGF에 코팅한 후 800°C~1250°C에서 열처리한 시편의 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 800°C에서 열처리한 경우는 Fig. 3(a)와 (b)에서 보는 것처럼 다공성구조의 코팅층을 얻었고, 1250°C에서 열처리한 경우는 Fig. 3(c)와 (d)에서 보는 것처럼 치밀한 구조를 얻었다. 치밀한 층의 경우 코팅층의 두께는 사진 상(Fig. 3(d))으로 정확히 알 수 없으나 다공층의 경우(Fig. 3(b)) 그 두께는 약 2~3  $\mu\text{m}$  정도임을 알 수 있다.

LSC 코팅층이 없는 LSGF와 800°C와 1250°C로 LSC를 코팅한 LSGF의 세 가지 시편들로부터 온도에 따른 산소투과율을 Fig. 4에 나타내었고, Fig. 4(a)로부터 세 가지 시편 모두 온도가 증가함에 따라 산소투과 유속이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 코팅층이 없는 LSGF의 경우 반응온도 950°C,  $\Delta P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ 에서도 0.1  $\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$  이하의 낮은 산소투과 유속을 보였으나, 표면에서의 산소분자-이온 간의 교환반응이 우수한 것으로 알려진 LSC 코팅층을 도입한 경우, 산소투과 유속이 상당히 증가하였음을 알 수 있었다. 특히, 다공성의 LSC 코팅층을 도입한 시편의 경우, 950°C,  $\Delta P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ 에서 최고 0.48  $\text{ml}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ 의 유속으로 코팅하지 않거나 치밀하게 코팅된 경우보다 전 온도범위에서 상대적으로 매우 높은 산소투과 유속을 나타내었는데, 이러한 결과는 LSGF의 표면활성에 의한 산소투과 조절이 매우 중요함을 시사한다. 즉, 코팅층의 유효 비표면적이 증가할수록 산소투과 유속 또한 증가함을 알 수 있었다. 온도에 따른 투과유속의 변화로부터 산소투과에 대한 활성화 에너지를 구하기 위하여 Fig. 4(a)의 데이터에서 산소투과 유속을 기체물수로 환산하고 이를 온도의 역수의 함수로 재도시하

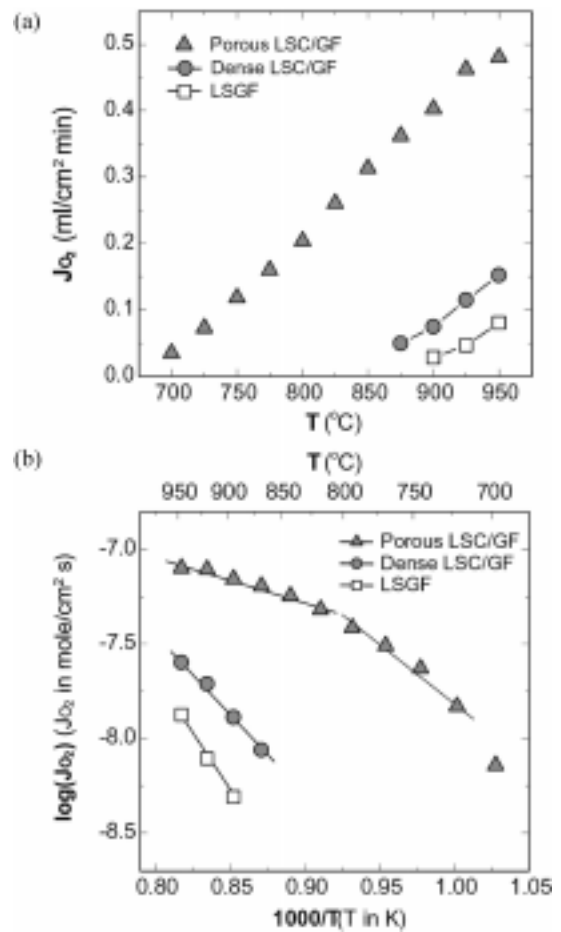


Fig. 4. (a) Oxygen permeation fluxes of uncoated, densely coated, and porously coated LSGF, and (b) corresponding Arrhenius plots.

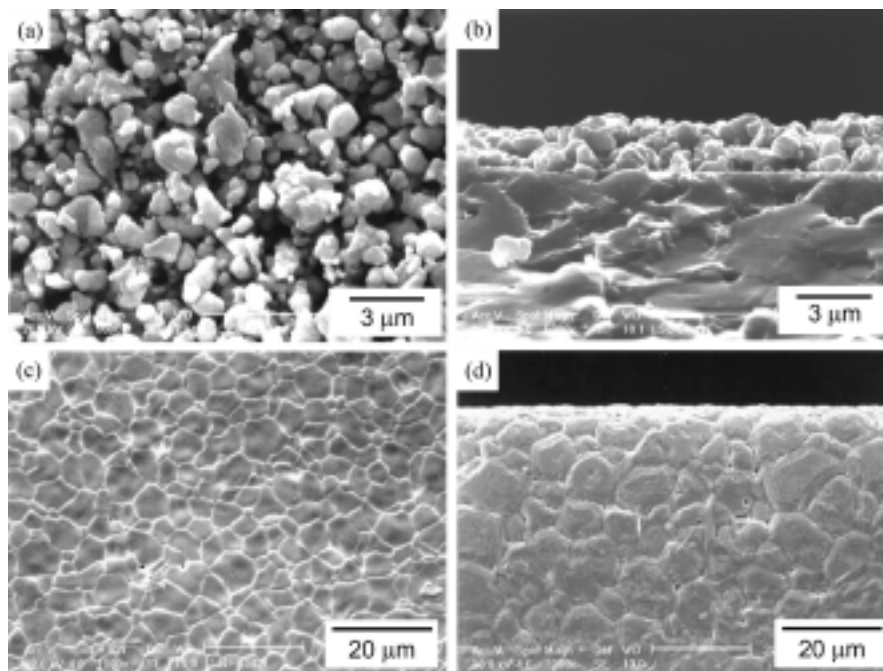


Fig. 3. The microstructure of porously and densely LSC coated LSGF membrane : (a) top -view of porously coated LSGF, (b) side-view of porously coated LSGF, (c) top-view of densely coated LSGF and (d) side-view of densely coated LSGF.

여 Fig. 4(b)에 나타내었다. 그래프의 기울기 값으로부터 산소투과에 대한 활성화 에너지 값을 구할 수 있는데 코팅을 하지 않은 경우는 103.6 kJ/mol, 치밀하게 코팅된 경우 73.3 kJ/mol, 다공층으로 코팅된 경우 20.0 kJ/mol의 활성화 에너지 값을 나타내었다. 위의 결과로부터 치밀하게 코팅된 경우나 LSC를 코팅하지 않은 경우들보다 다공층으로 코팅한 경우, 산소투과가 매우 쉽게 일어난다는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 LaGaO<sub>3</sub>계에 있어서 그 자체로서 재료 내부에서의 산소이온 확산속도는 크나, 특성 분리막의 두께이상의 재료에서는 그 율속반응이 표면에서의 교환반응속도의 지배를 받게 된다. 본 실험에서 사용된 시편의 두께는 1.7 mm로서 특성 분리막 두께이상의 값을 갖기 때문에 표면에서의 교환반응속도는 매우 낮다. 따라서 분리막 표면을 LSC로 코팅함으로써 산소의 교환반응 속도가 증가되었고<sup>10)</sup> 산소투과 율속 또한 증가하였다. 다시 말하면, LSGF계의 산소투과 메커니즘에 의한 율속반응은 결정립내의 체적확산이 아닌 분리막 표면 반응으로 산소투과량을 결정하기 때문이다.

Fig. 5는 소결온도에 따른 LSGF의 미세구조의 주사전자현미경 사진이다. Fig. 5(a)는 1400°C에서 소결한 시편의 미세구조 사진을 나타내며, Fig. 5(b)는 1500°C에서 소결한 시편의 사진을 나타낸다. 1400°C에서 소결한 시편의 상대밀도는 98.2%, 1500°C에서 소결한 시편의 경우는 97.5%로 모두 치밀하고 상호 유사한 상대밀도를 나타내었으나, 결정립의 크기는 크게 차이가 있음을 알 수 있다. 1400°C에서 소결된 시편의 평균 결

정립크기는 2.07  $\mu\text{m}$ 이고, 1500°C에서 소결된 경우 평균 결정립크기는 약 5.54  $\mu\text{m}$ 으로 측정되었다. 1400°C와 1500°C의 소결시편에 대해 온도의 함수로써 산소투과 율속을 측정하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 평균결정립이 크고 상대적으로 입계의 분율이 적은 1500°C 소결시편이 1400°C 소결시편에 비해 전 온도범위에서 상대적으로 높은 산소투과 율속을 나타내고 있고, 투과율속으로부터 재도시한 Fig. 6(b)의 그래프의 기울기로부터 산소투과에 대한 활성화 에너지를 계산해보면, 800°C를 임계점으로 활성화 에너지의 값이 높은 온도영역과 낮은 온도영역으로 나뉘게 된다. 이와 같이 두 영역으로 분리되는 이유는 아직도 논란의 여지는 있지만 온도에 따른 율속단계의 변화 때문으로 사료된다. 1400°C시편의 경우 활성화 에너지 값은  $E_H = 26.1$  kJ/mol(고온영역),  $E_L = 80.5$  kJ/mol(저온영역)으로 계산되어졌고, 1500°C시편의 경우의 활성화 에너지 값은 각각  $E_H = 20.0$  kJ/mol,  $E_L = 48.8$  kJ/mol이다. 이러한 결과로부터 상대적으로 입계분율이 적은 1500°C의 시편에서 보다 쉽게 산소투과가 일어나고 있음을 알 수 있었다. 이러한 이유는 산화물 내부에서 이온의 형태로 전도되는 이온전도성 산화물의 경우, 산소이온의 이동은 주로 결정립 내부가 쉽게 확산되어질 것이므로 산소이온전도의 장애물이 될 수 있는 입계의 분율이 상대적으로 적은 경우에 투과율속이 높게 측정되는 것으로 생각된다<sup>11)</sup>.

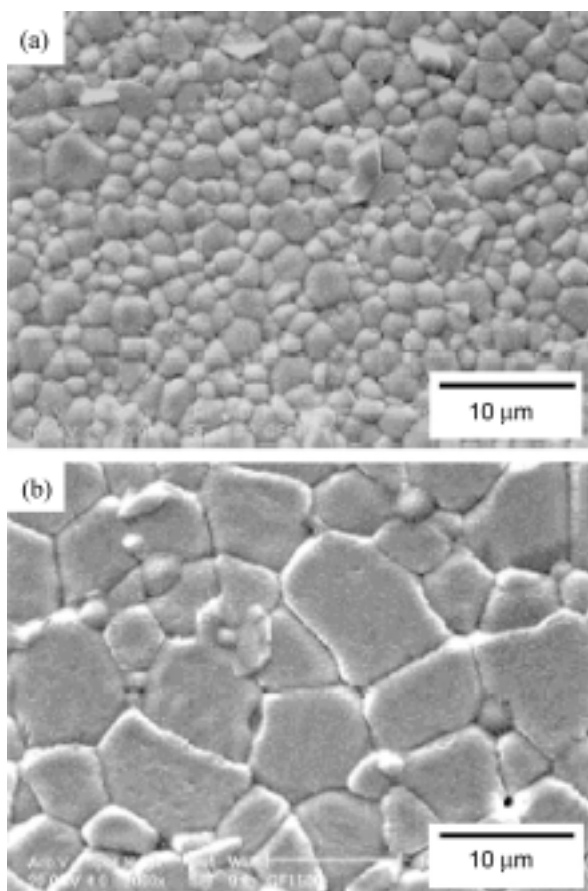


Fig. 5. SEM micrographs of LSGF showing different grain sizes sintered at (a) 1400°C and (b) 1500°C.

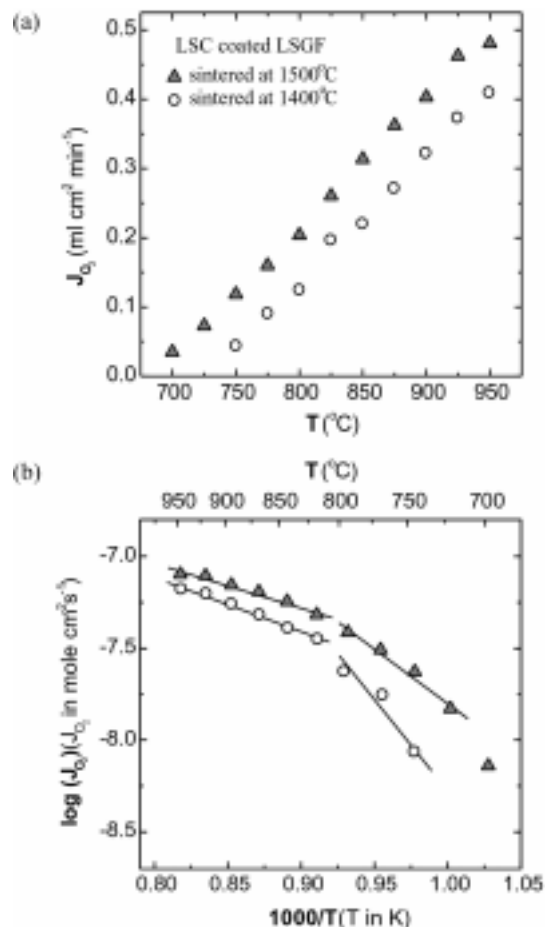


Fig. 6. (a) Oxygen permeation flux of LSGF with different microstructure sintered at 1400°C and 1500°C, and (b) corresponding Arrhenius plots.

이상의 결과로부터 높은 산소투과 유속을 나타낸, 1500°C에서 소결된 LSGF위에 LSC를 코팅하고, 800°C에서 후열처리 과정을 거쳐 다공층을 갖는 시편을 준비한 후 메탄부분산화반응을 수행하였다. 단, 메탄이 흐르는 환원분위기 측엔 부분산화반응의 촉매<sup>12)</sup>로 알려진 Ni 금속을 도포한 후 메탄의 부분산화반응을 행하고 생성된 가스의 양을 측정하였다. 메탄의 부분산화반응의 정도를 나타내는 지표로써 평가되는 메탄 전환율(Conversion of CH<sub>4</sub>)과 합성가스의 수율(yield)은 각각 다음과 같은 계산식으로부터 구하였다.

$$\text{Conversion of CH}_4(\%) = \frac{\text{CH}_4(\text{in}) - \text{CH}_4(\text{out})}{\text{CH}_4(\text{in})} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Selectivity of CO}(\%) = \frac{\text{CO}(\text{out})}{\text{CO}_2(\text{out}) + \text{CO}(\text{out})} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Yield of H}_2(\%) = \frac{\text{H}_2(\text{out})}{2\text{CH}_4(\text{in})} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Yield of CO}(\%) = \frac{\text{CO}(\text{out})}{\text{CH}_4(\text{in})} \times 100 \quad (5)$$

메탄전환율, 수소의 수율, 일산화탄소의 수율에 미치는 메탄 유속의 영향을 고찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 시편의 위 부분에서는 메탄을 각각 22.4, 43.4, 67.7 ml/min의 유속으로 흘려주었고, He의 유속은 36.9 ml/min로 고정하였다. 한편, 시편의 아래부분에서는 공기를 100 ml/min의 유속으로 흘려주었으며, 생성되는 합성가스를 측정하였다. He에 비해 상대적으로 메탄의 유속이 작은 22.4 ml/min의 경우 45% 이상의 높은 메탄 전환율을 보였고, CO가스와 H<sub>2</sub>가스의 yield는 40% 이상의 값을 나타내었다. 반면에 He에 비해 상대적으로 메탄의 유속이 큰 67.7 ml/min의 경우에 있어서는 메탄의 전환율 및 CO가스와 H<sub>2</sub>가스의 yield값이 20% 이하로 매우 작은 값을 나타내었다. 또한 본 실험조건 내에서 메탄의 전환율이 최대 50%이라는 점으로 미루어 메탄의 모두가 부분산화반응에 참여하지 않고 다른 반응에도 참여하였음을 알 수 있었다.

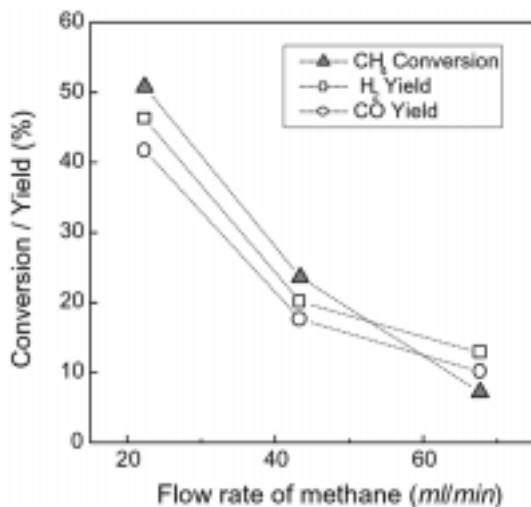


Fig. 7. Methane conversion and syngas yield of LSGF as a function of CH<sub>4</sub>/He ratio.

Fig. 8은 메탄과 헬륨의 유속비를 각각 22.4 ml/min와 36.9 ml/min으로 고정한 후 작동온도를 변화시켜가면서 실험한 결과이다. 반응온도가 825°C에서 950°C로 증가함에 따라 메탄의 전환율, CO 및 H<sub>2</sub>의 수율 값은 각각 선형적으로 증가하며, 반응온도 950°C에서 메탄전환율은 거의 50%에 이르고 합성가스의 수율은 40% 이상의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 Fig. 4(a)에서 알 수 있는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 산소투과 유속이 증가한 영향이 기여했기 때문으로 생각된다. 즉 메탄의 부분산화반응의 중요한 요인으로 반응온도가 중요한 변수이며 기체의 전환율과 합성가스의 수율이 투과되는 산소량에 의존하고 있음을 보여준다.

다공층으로 코팅한 LSGF분리막을 950°C의 반응온도에서 그리고 메탄과 헬륨의 비율을 22.4 : 36.9로 고정한 후, 작동시간에 따른 메탄전환율과 합성가스의 수율을 Fig. 9에 나타내었다. 최대 600시간동안 장기 안정성 테스트를 행하였으며, 그 결과 메탄전환율과 합성가스의 수율 모두 600시간까지 안정한 값을 보

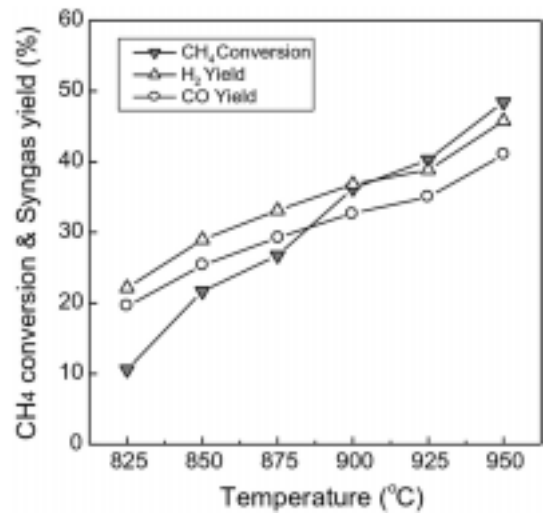


Fig. 8. Methane conversion and syngas yield of LSGF as a function of temperature.

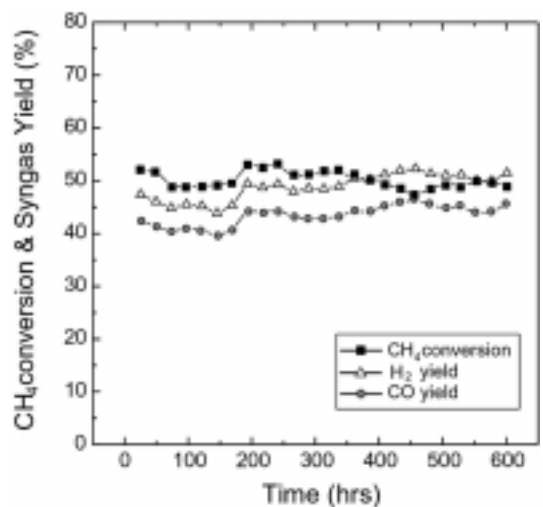


Fig. 9. Methane conversion and syngas yield of LSGF as a function of long-time duration.

이고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 LSGF계는 900°C 이상의 고온과 공기 및 메탄간의 큰 산소분압 차에서도, 600시간 이상 안정하게 산소가 투과되어 메탄가스로부터 일정한 양의 합성가스로 전환시킬 수 있는 우수한 재료임이 밝혀져, 향후 고온 연료전지용 재료로서 폭넓게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

고상반응법을 통해  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  페로프스카이트 분말을 제조하여 디스크 형태의 소결체를 제조하였다. 소결온도에 따라 결정립의 크기는 증가하는 경향을 나타내었으며, 상대밀도 95% 이상으로 치밀한 소결체를 제조하였다. 제조한 소결체에 대하여 산소투과 유속을 측정하고 합성가스 생성실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. LSGF는 950°C의 높은 온도 및  $\Delta P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ 의 산소분압 차에서  $0.1 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ 의 낮은 산소투과 유속을 나타낸 반면 LSC의 표면활성 코팅층을 표면에 도입한 경우, 산소투과 유속이 증가 하였다. 특히 다공질로 코팅된 경우 표면적의 증가에 의하여 산소투과 유속이 크게 증가하여 950°C,  $\Delta P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ 에서 약  $0.5 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ 의 산소가 투과되었다.

2. LSGF의 결정립의 크기 및 입계분율은 산소투과 유속에도 영향을 끼쳐서, 높은 상대밀도를 갖는 조건 하에서 결정립이 크고 입계의 분율이 적은 경우에 높은 투과유속을 나타냄을 알 수 있었다.

3. 다공질의 LSC 및 Ni로 코팅된 LSGF에 대하여 메탄의 부분산화반응 실험을 수행한 결과, 메탄의 유속이  $20 \text{ ml/min}$ 인 경우에서 45% 이상의 메탄전환율과 40% 이상의 CO 및  $\text{H}_2$  기체

를 얻을 수 있었고 CO의 선택도는 100%를 나타내었다.

4. Ni 및 LSC를 코팅한 LSGF에 대하여 600시간동안의 장기 부분산화반응을 행한 결과 600 시간의 테스트 동안  $\text{CH}_4$ 의 전환율이 감소되지 않음을 알 수 있으며,  $\text{H}_2$ 와 CO의 수율도 큰 변화를 나타내지 않았다.

#### 참고문헌

1. N. Q. Minh and T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell", Elsevier Science, (1995).
2. T. Ishihara, Y. Hiei, and Y. Takita, *Solid State Ionics*, **79**, 371 (1995).
3. S. Cavallaro and S. Freni, *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**, 465 (1996).
4. Y. S. Lin and Y. Zeng, *J. Catalysis*, **164**, 220 (1996).
5. W. Jin, S. Li, P. Huang, N. Xu, J. Shi, and Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.*, **166**, 13 (2000).
6. Y. Lu, A. G. Dixon, W. R. Moser, Y. H. Ma, and U. Balachandran, *Catalysis Today*, **56**, 297 (2000).
7. T. Ishihara, Y. Hiei, and Y. Takita, *Proc., 2nd Inter. Fuel Cell Conference*, 303 (1996).
8. T. Yamada, Y. Hiei, T. Akbay, T. Ishihara, and Y. Takita, *Solid State Ionics*, **113**, 253 (1998).
9. 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. NREL/C570-26938, (1999).
10. S. Kim, Y. L. Yang, A. J. Jacobson, and B. Abeles, *Solid State Ionics*, **106**, 189, (1998).
11. A. Tschöpe, E. Sommer, and R. Birringer, *Solid State Ionics*, **139**, 255 (2001).
12. T. Ishihara et al, *Solid state Ionics*, **135**, 631 (2000).