$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 중공사 분리막의 제조 및 물성

전성일^{*,**} · 박정훈^{†,*} · 김종표^{**} · 심우중^{*} · 이용택^{**}

*한국에너지기술연구원 온실가스센터

305-343 대전시 유성구 가정로 152

**충남대학교 화학공학과

305-764 대전시 유성구 대학로 99

(2011년 4월 26일 접수, 2011년 5월 15일 채택)

Fabrication and Property of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Hollow Fiber Membranes

Sung Il Jeon^{***}, Jung Hoon Park^{†,*}, Jong Pyo Kim^{**}, Woo Jong Sim^{*} and Yong Taek Lee^{**}

*Green House Gas Center, Climate Change Technology Research Division, Korea Institute of Energy Research,

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

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

(Received 26 April 2011; accepted 15 May 2011)

요 약

외경 1.02 mm, 내경 0.437 mm를 갖는 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 중공사를 상전이 방적기술로 제조하였다. 초기 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 선구 분말은 착체중합법을 이용하여 합성하였고, 900 °C에서 하소하였다. 합성한 분말을 고분자 용액에 분산시킨 후 이중관형 노즐을 통해 중공사를 사출하였다. 최종적으로 산소분리에 사용 가능한 치밀 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 중공사막을 1,080 °C에서 2 시간 동안 소결하여 얻을 수 있었다. 또한 0.58 mm의 매우 얇은 분리막임에도 불구하고, BSCF 중공사 분리막은 602.5 MPa의 적당한 기계적 강도를 유지하였다.

Abstract – $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ hollow fiber with o.d. 1.02 mm and i.d. 0.437 mm were fabricated by a phase-inversion spinning technique. The starting $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ precursor was synthesized by the polymerized complex method and then calcined at 900 °C. As-prepared powder was dispersed in a polymer solution, and extruded as form of hollow fiber through a spinneret. Finally dense $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ hollow fiber membrane was obtained by sintering for 2 h at 1,080 °C for the application of oxygen separation. In addition, despite a very thin membrane with 0.58 mm, the BSCF hollow fiber membrane possessed a proper mechanical strength of 602.5 MPa.

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

1. 서 론

산소는 군수, 우주, 의학 산업과 같은 많은 공정에서 광범위하게 사용되며 인간에게 있어 없어서는 안될 물질이다. 산소를 생산하는 방법은 심냉분별증류법, 압력스윙흡착법(PSA), 고분자 분리막법 등이 있다. 이 중 PSA와 심냉법은 상업화되어 있지만 대용량의 산소 분리 공정에는 설비특성상 많은 투자비와 에너지가 필요한 단점이 있다[1]. 이에 반해 최근에 연구가 활발히 진행되고 있는 세라믹 분리막을 이용한 산소분리 공정은 기존 기체 분리기술과 비교하여 높은 효율과 낮은 공정 비용이 요구되고 있어 향후 기존 공정을 대체할 것으로 기대된다. 더욱이 최근 대두되고 있는 산소연소 이산화탄소 포집 기술에 상기 세라믹 분리막 기술을 적용하면 고온의 배가스를 이용하여 분리막의 조업 온도에 적합한 700 °C를 쉽게 유지할 수

있어 더욱 효과적이다[2-4]. 산소 연소 이산화탄소 포집 기술의 경우 순산소를 이용하여 연소할 때 나오는 배가스 중에 물을 응축시킨 후 고농도의 이산화탄소만 회수하는 기술이지만 순산소 제조 비용이 고가이기 때문에 현재까지 상용화가 되지 않고 있는 실정이다.

혼합 전도성을 갖는 치밀형 세라믹 분리막은 Fig. 1과 같이 전자 전도성과 이온 전도성을 모두 가지고 있는 것으로 산소 이온이 이동하는 반대방향으로 전자가 이동하거나 산소 이온의 이동과 같은 방향으로 공극(vacancy)이 이동함으로써 외부의 인가전압 없이 산소투과가 가능한 분리막을 말한다. 이와 같은 혼합 전도성을 보이는 물질로 가장 많이 사용되는 소재는 페로브스카이트 산화물이며 일반적으로 ABO_3 구조를 가지고 있다. A 자리에는 칼슘, 바륨, 스트론튬, 세륨과 같은 희토류 이온이나 토금속류 이온이 자리하게 되고, B 자리에는 코발트나 철 등의 전이금속이 위치하게 되며, 각 면의 중심에는 산소이온이 위치한다. 적당한 물질을 치환함으로써 분리막 격자 내부에 일정량(δ)의 산소 결핍을 유도할 수 있으며 이 격자 내의 산

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: pjhoon@kier.re.kr

Fig. 1. The schematic diagram of oxygen permeation across mixed ion-electron conducting membranes.

소 빈 공간을 통해 산소가 분리될 수 있어 이론적으로 무한대의 선택도를 보인다. 따라서 본 세라믹 소재는 100%에 가까운 순산소가 필요한 순산소 연소, 연소전 가스화 기술에 적용하여 산소를 공급하는 공정으로 활용 가능하다[1,2,5-7]. 이러한 세라믹 소재의 분리막은 평판형, 튜브형, 중공사막 형태로 제조할 수 있으며 현재까지 효율 및 안정성 증대를 위해 연구가 활발히 이루어지고 있다. 최근에는 분리막 반응기 부피당 유효 투과 막면적이 가장 크다는 장점을 가지고 있는 중공사막에 대해 많은 연구가 진행 중에 있다. 하지만 산소연소 이산화탄소 포집 공정에서 고온, 고압의 가스공급 조건을 견디기 위해서는 기계적 강도 및 화학적 안정성을 유지하여야 하는데 이에 관련된 연구는 미흡한 실정이다. 또한 최종 소결 이후 제조되는 중공사막의 두께는 약 1 mm 이하 수준이기 때문에 분리막의 기계적 강도는 분리막 수명과 직결되는 중요한 요소다. 최근 PESf이나 PSf를 이용한 중공사막 제조 시 황에 의한 분리막 오염 및 성능저하 문제가 보고되었고 이를 극복하기 위해 황이 없는 고분자를 이용한 분리막 제조 연구가 진행 중에 있다[8]. 그러나 화학적 안정성을 높이는 연구와 더불어 상기 분리막의 기계적 강도를 평가하는 것은 매우 중요하며 현재까지 이에 대한 연구는 진행된 바 없다.

본 연구에서 페롭스카이트 구조를 갖는 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 조성의 치밀 중공사막을 기존의 고분자 방사 기법을 적용하여 사출한 후 고온 소결을 통해 고분자를 분해·제거하는 방법으로 제조되었다. 상전이 시 고분자가 용해되면서 생성될 수 있는 기공 구조에 대해 검토하였으며, 최종 소결 후 분리막의 치밀화 수준을 조사하였다. 건조, 소결 후 분리막의 치밀성 여부를 헬륨 검출기와 전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope) 분석을 통해 확인하였고, 기계적 강도를 알아보기 위해 휨 강도를 측정하였으며 원하는 페롭스카이트 구조가 형성되었는지 여부를 X-선회절기(XRD, X-ray diffraction)로 분석하였다.

2. 실험

2-1. BSCF 분말 제조

$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 분말은 착체중합법을 이용하여 합성하였다. 합성 시 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (98.5%, Junsei, Japan), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99%,

Fig. 2. The schematic diagram of BSCF powder preparation.

Aldrich, USA), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Aldrich, USA), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich, USA)와 같은 질산염들을 시작물질로 사용하였다. 각 물질을 화학양론비에 맞추어 칭량하고 금속이온 몰수의 6배의 구연산(순도 99.5%, SAMCHUN, Korea)과 금속이온 몰수의 40배의 에틸렌글리콜(99.5%, DC chemical, Korea)을 함께 섞어서 80 °C의 자력교반기 위에서 용해시켰다. 상기의 용액을 약 2시간 동안 130 °C로 가열하여 에스테르화 반응이 일어나도록 한 후, 200 °C로 승온하여 검은색의 겔이 되도록 용액을 응축시켰다. 응축된 검은색의 겔은 450 °C에서 열분해시켜 검은색의 전구체 분말을 얻었다. BSCF 전구체 분말은 900 °C로 하소하여 선구 분말을 얻었다. 이상의 합성과정을 도식화하여 Fig. 2에 나타내었다. 합성된 분말이 페롭스카이트 구조를 갖는지를 여부를 확인하기 위하여 X선 회절기(XRD, Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimplus, Japan)로 결정 구조를 분석하였다.

2-2. BSCF 중공사막 제조

도프용액(dope solution)을 제조하기 위하여 polyethersulfone(PESf, Ultrason® E6020P, BASF, Germany)과 N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP 99.5%, Newel, Korea)을 각각 6.12, 23.57 wt% 첨가하고 상온에서 교반기를 이용하여 150 rpm 속도로 약 12 시간 교반하였다. PESf가 용해된 후 70.20 wt%의 BSCF 선구 분말, 0.11 wt% Polyvinylpyrrolidone(PVP, Newel, Korea)를 혼합하여 300 rpm 속도로 약

Table 1. Parameters for Fabrication of the BSCF Hollow Fiber Membranes

Parameter	Value
Starting suspension composition (wt%)	
BSCF powder	70.20
NMP	23.57
PESf	6.12
PVP (dispersant)	0.11
Dope temperature (°C)	20
Internal coagulant temperature	20
Flow rate of internal coagulant (ml/min)	5
Extrusion pressure (atm)	5
Air gap (cm)	1
Sintering temperature (°C)	1080
Sintering time (h)	2

Fig. 3. The schematic diagram of hollow fiber spinning process.

- a. Dope reservoir
- b. Inner coagulant reservoir
- c. Vacuum pump
- d. HPLC pump
- e. Spinneret
- f. Coagulation bath

24 시간 교반하였다. 교반 과정에서 생성된 기포를 탈기하기 위하여 저장탱크에 넣고 진공상태로 6 시간 방치하였다. 그 외 방사 조건은 Table 1에 나타내었다.

중공사막은 상전이법[9-13]을 이용하여 제조하였으며 제조 공정도를 Fig. 3에 도식화하였다. 도프용액은 질소가스를 5 bar로 유지하며 공급하고, 내부 응고제는 증류수를 사용하여 맥동이 없는 HPLC 정량 펌프(P-1100, Chrom Tech, Inc., Taiwan)를 통하여 공급하였다. 중공사막 방사를 위해 0.4/1.75 mm의 내/외부 직경을 갖는 이중관형 노즐을 이용하였으며, 방사속도는 약 30 cm/min로 정하였다. 노즐과 응고조 사이의 간격(air gap)은 1 cm로 하였다. 노즐을 통하여 방사된 중공사막은 응고조로 침적되어 상전이 과정을 거친 후 잔여 용매 제거를 위해 여러 번 세척하였다. 세척 후 중공사막은 100 °C 오븐에서 3일간 건조하였으며 건조된 막은 수직 소결로를 이용하여 0.1 °C/min로 승온한 후 1,080 °C에서 2 시간 소결하였다.

2-3. BSCF 중공사막 특성 분석

BSCF 중공사막이 페로프스카이트 구조를 형성하고 있는지 알아보기 위해 X선 회절기(XRD)로 분석하였으며, 분리막의 미세구조는 전자 주사 현미경(SEM, Model 1530, LEO Co., Germany)을 이용하였다. 분리막의 치밀함을 알아보기 위해 헬륨을 이용하여 가스 누출 실험을 수행하였다. 이 때 분리막의 한 쪽 끝은 에폭시 수지를 이용하여 밀봉하였으며 다른 한 쪽은 스테인레스틸 피팅과 연결하였다. 헬륨은 4 bar로 흘렸으며 치밀함의 여부는 기포형성 테스트를 이용하여 관찰하였다.

분리막의 기계적 강도는 만능시험 재료기(Tensile tester, Benchtop testers, Tinius Olsen Co., USA)를 이용하여 휨 강도를 측정하였다. 하중은 5 kN을 주었으며 승강 속도는 1 mm/min으로 하였다.

3. 실험결과 및 토론

3-1. BSCF 분말특성

Fig. 4는 착체중합법을 이용하여 합성한 전구체를 900, 1,000, 1,080 °C에서 각각 하소한 후 X-ray 회절 분석한 결과이다. 900, 1,000 °C에서 하소한 경우에는 페로프스카이트 구조의 피크는 확인되지 않았고 SrCO₃(JCPDS No=05-0418)와 BaCO₃(JCPDS No=05-0378)의 혼합물이 생성된 것으로 사료된다. 이는 대기 중에 있는 이산화탄소가 하소조건에서 전구체의 금속과 반응하여 생성된 것이다. 전구체를

Fig. 4. XRD patterns of BSCF precursors according to sintering temperatures.

Table 2. EDS Result of BSCF Membrane after Sintering at 1080 °C

Element	Atomic ratio (%)	Component ratio
Ba	11.74	0.5
Sr	10.53	0.45
Co	18.32	0.78
Fe	4.49	0.19
O	54.93	2.34

1,080 °C에서 하소할 경우 Fig. 4에서와 같이 페로프스카이트 구조를 가지나 고온에서 하소할 경우 분말 크기가 커지기 때문에 본 연구에서는 최종 중공사막을 제조할 때 치밀성을 높이기 위해 900 °C에서 하소한 선구 분말을 중공사막을 제조하는 재료로 사용하였다. 또한 1,080 °C에서 제조한 분리막 내에 선구물질의 카본이 존재하는 지를 확인하기 위해 평판형으로 분리막을 제조하여 EDS 분석을 수행하였다. Table 2는 1,080 °C에서 제조한 분리막의 EDS 분석 결과이다. 원자의 비율로부터 계산한 각 금속의 비는 처음 칭량한 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 조성과 거의 유사하게 유지 됨을 알 수 있다. 따라서 착체중합법으로 제조한 BSCF 선구분말은 1,080 °C에서 분리막으로 제조 시 다른 불순물이 없는 페로프스카이트 구조를 가지며 이 때 조성은 초기 칭량한 조성과의 일치함을 알 수 있다.

3-2. BSCF 중공사막의 특성

Fig. 5는 상전이 방적기술을 통해 만들어진 BSCF 중공사막을 1,080 °C에서 소결 후 파쇄하여 X-ray 회절 분석한 결과이다. Fig. 5에 보여지듯이 소결 후 중공사막의 XRD 결과는 페로프스카이트 산화물이 주 피크이지만 동시에 BaSO₄와 같은 미량의 불순물 피크와 Fe₂O₃

Fig. 5. XRD patterns of BSCF HFM after sintering at 1080 °C.

혹은 Co_3O_4 피크가 존재함을 알 수 있다. BaSO_4 같은 불순물은 방사를 위해도프용액 제조시 혼합한 PESf이 고온에서 분해될 때 이산화황을 발생시키고, 이 이산화황과 BSCF의 바륨이 반응하여 BaSO_4 가 생성된 것으로 판단된다[14,15]. BaSO_4 와 같은 불순물이 분리막에 많이 생성되면 산소투과를 방해해서 산소의 투과량은 감소한다고 보고되고 있다[16]. A. Leo[8]등은 이러한 문제점을 해결하기 위해 PESf 대신 PEI를 사용하여 중공사막을 만든 결과 위와 같은 불순물이 생성되지 않았다고 보고하였다. 따라서 향후 황이 존재하지 않는 고분자 도프용액을 제조하여 중공사막을 제조하는 것이 중요하다고 판단된다.

Fig. 6은 1,080 °C에서 소결한 후 BSCF 중공사막의 SEM 사진을 보여준다. Fig. 6(a)에서 보는 바와 같이 외경과 내경이 각각 1.02,

Fig. 6. SEM images of the dense BSCF hollow fiber membranes sintered at 1080 °C for 2 h; (a, b) cross-section, (c) outside surface, (d) inside surface.

Table 3. Mechanical strength of the BSCF hollow fiber membranes

Sample	F_m (N)	L (m)	D_o (m)	D_i (m)	σ_F (MPa)
1	10.9956				682.97
2	9.3296				579.49
3	8.8298	0.025	0.00102	0.000437	548.45
4	9.6334				598.36
5	9.7118				603.23

0.437 mm인 중공사막을 얻을 수 있었다. 소결 전의 중공사막의 외/내부 직경이 1.8/0.7 mm이므로 외경과 내경 각각의 수축률은 43%와 37%였다. Fig. 6(b)는 Fig. 6(a)의 중공사 분리막 단면을 확대한 SEM 사진이다. 내경에 가까운 분리막 영역에 기공이 보이지만, 이 기공들은 모두 폐기공(close pore)이며 분리막이 치밀도에는 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다. Fig. 6(c, d)는 중공사막의 외/내부 표면을 보여준다. 소결 후 분리막 외/내부 표면은 기공이나 pin hole이 없는 치밀 구조를 이루고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 1,080 °C 소결을 통해 치밀한 구조의 중공사 BSCF 분리막을 제조할 수 있었다.

분리막의 기계적 강도는 만능시험 재료를 이용하여 휨 강도를 측정하였다. SEM 분석을 통해 분리막의 내경 및 외경을 실측하였고 이를 통해 분리막의 휨 강도(σ_F)는 아래 식으로 계산할 수 있다[17].

$$\sigma_F = \frac{8 \cdot F_m \cdot L \cdot D_o}{\pi(D_o^4 - D_i^4)} \quad (1)$$

식 (1)에서 F_m 은 분리막이 하중에 의해 부서지는 순간의 힘(N)이며, L은 분리막의 측정시 길이(m), D_o 와 D_i 는 각각 외부 직경(m), 내부 직경(m)을 나타낸다. Table 3 분리막을 2.5 cm의 길이로 자른 후 식 (1)에 의해 계산된 휨 강도의 값을 보여준다. 분리막의 두께가 얇지만 소결 후의 휨 강도는 약 602.5 MPa로서 우수한 기계적 강도를 가지고 있었다.

Fig. 7은 중공사 분리막의 치밀성 여부를 검사하는 과정을 보여준다. 고압 헬륨가스를 가압해 공급할 때 가스의 누출 여부로부터 분리막에 crack이나 pin hole이 있는지 여부를 확인할 수 있다. Fig. 7은 압출기로 제조한 관형 분리막의 헬륨가스 누출 사진(b)과 상전이 방적기술을 이용해 제조한 중공사막의 치밀성 테스트 사진(a)을 보여준다. 작은 pin hole이 있는 경우 Fig. 7(b)와 같이 기포가 발생하지만 중공사막의 경우 치밀분리막을 형성하여 4bar의 테스트 조건에서 기포가 생성되지 않는 것을 알 수 있다. 중공사막을 이용한 온도, 압력별 산소투과 실험 결과는 다음 논문을 통해 발표할 예정이다. 여기서 한가지 주목할 것은 압출방법이 아닌 방적기술을 이용하여 이와 같이 치밀한 중공사막의 제조가 가능하며 이를 모듈로 만들 경우 보다 높은 투과량을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 7. The pictures of hollow fiber membrane dense test; (a) dense membrane, (b) porous membrane.

중공사막을 이용한 모듈 제조 시 유효 투과면적 증가에 대해 압출기로 제조한 분리막과 비교하여 계산해 보았다. SEM 분석을 통해 분리막의 내경 및 외경을 실측하였고 이를 통해 분리막의 유효 투과면적(S) 값을 아래 식으로 계산할 수 있다[14].

$$S = \frac{\pi L(D_o - D_i)}{\ln\left(\frac{D_o}{D_i}\right)} \quad (2)$$

식 (2)에서 L, D_o, D_i는 각각 길이(cm), 외부 직경(cm), 내부 직경(cm)을 나타낸다.

예를 들어 길이가 5 cm이고 외경과 내경이 Fig. 6의 BSCF 중공사막과 같을 때 분리막의 유효 막 면적은 1.08 cm²이다. 한편 1 cm의 외경을 갖는 동일한 길이, 두께의 관형 분리막을 만들었다고 가정하면 이 때 분리막의 유효 막 면적은 15.48 cm²이다. 이 두 분리막을 비교할 때 1 cm의 직경을 갖는 관형 분리막 안에 1 mm의 외경을 갖는 중공사막은 약 43개가 들어갈 수 있으므로 동일한 부피를 차지하는 중공사 분리막의 유효 막 면적은 46 cm²이며 동일 부피당 약 세 배의 투과 면적을 확보할 수 있다. 따라서 중공사막으로 분리막을 제조할 경우 유효투과면적을 높일 수 있는 장점이 있어 모듈 제조에 유리하다는 것을 알 수 있다. 또한 압출기로 제조하는 관형 분리막과 비교할 때 중공사막으로 분리막을 제조하면, 막 두께를 쉽게 낮출 수 있어 보다 높은 투과량을 얻을 수 있다.

4. 결 론

상전이방정기술을 적용하여 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 중공사분리막을 성공적으로 사출하였으며 소결을 통해 치밀구조를 갖는 중공사막을 제조하였다. Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 선구 분말은 분말 크기를 줄이기 위해 900 °C의 온도에서 하소하여 제조하였고, SrCO₃, BaCO₃ 혼합물 형태의 결정구조를 보이지만 1,080 °C에서 소결하면 탄산염이 없는 페롭스카이트 단일상을 얻을 수 있었다. 그러나 중공사분리막을 제조할 때는, 1,080 °C에서 소결 후에도 BaSO₄가 존재하며 이는 도프용액 제조 시 혼합된 PES의 황이 바륨과 반응하여 생성된 불순물로 생각된다. 분리막의 수축률은 평균 약 40%이며 헬륨을 이용하여 가스 누출 실험 결과 치밀한 분리막임을 확인하였다. 소결 후의 분리막의 휨 강도는 약 602.5 MPa로서 비교적 우수한 기계적 강도를 가지고 있었다. 또한 압출기로 제작된 관형 분리막 대비 유효 투과 면적을 높일 수 있어 향후 중공사막 제조 기술 최적화와 모듈화 연구를 통해 투과량을 높일 수 있을 것으로 기대된다.

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. Luyten, J., Buekenhoudt, A., Adriansens, W., Coymans, J., Weyten, H., Servaes, F. and Leysen, R., "Preparation of LaSrCoFeO_{3-x}

Membranes," *Solid State Ion.*, **135**, 637 (2000).
 2. Bredesen, R., Jordal, K. and Bolland, O., "High-temperature Membranes in Power Generation with CO₂ Capture," *Chem. Eng. Process.*, **43**, 1129(2004).
 3. Kvamsdal, H. M., Jordal, K. and Bolland, O., "A Quantitative Comparison of Gas Turbine Cycles with CO₂ Capture," *Energy*, **32**, 10(2007).
 4. Stiegel, G. J. and Maxwell, R. C., "Gasification Technologies: the Path to Clean, Affordable Energy in the 21st Century," *Fuel Process. Technol.*, **71**, 79(2001).
 5. 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," *J. Membr. Sci.*, **320**, 13(2008).
 6. Dyer, P. N., Richards, R. E., Russek, S. L. and Taylor, D. M., "Ion Transport Membrane Technology for Oxygen Separation and Syngas Production," *Solid State Ion.*, **134**, 21(2000).
 7. Bouwmeester, H. J. M., "Dense Ceramic Membranes for Methane Conversion," *Catal. Today*, **82**, 141(2003).
 8. Leo, A., Smart, S., Liu, S., Costa, J. C. D. D., "High Performance Perovskite Hollow Fibres for Oxygen Separation," *J. Membr. Sci.*, **368**, 64(2011).
 9. Kim, D. H., Kim, G. L., Jo, H. D., Park, J. S. and Lee, H. K., "Study on the Separation of N₂/SF₆ Mixture Gas Using Polyimide Hollow Fiber Membrane," *Korean Chem. Eng. Res.(HWA-HAK KONGHAK)*, **48**, 660 (2010).
 10. Kim, D. H., An, Y. M., Jo, H. D., Park, J. S. and Lee, H. K., "Studies on the N₂/SF₆ Permeation Behavior Using the Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes," *Membr. J.*, **19**, 244(2009).
 11. Park, H. H., Deshwal, B. R., Jo, H. D., Choi, W. K., Kim, I. W. and Lee, H. K., "Absorption of Nitrogen Dioxide by PVDF Hollow Fiber Membranes in a G-L Contactor," *Desalination*, **243**, 52(2009).
 12. Park, H. H., Deshwal, B. R., Kim, I. W. and Lee, H. K., "Absorption of SO₂ From Flue Gas Using PVDF Hollow Fiber Membranes in a Gas-liquid Contactor," *Membr. J.*, **319**, 29(2008).
 13. An, Y. M., Kim, D. H., Jo, H. D., Seo, Y. S., Park, Y. S. and Lee, H. K., "The Permeation Behaviors of H₂S/CH₄ Using Polyimide Hollow Fiber Membranes," *Membr. J.*, **19**, 261(2009).
 14. Liu, S. and Gavalas, G. R., "Preparation of Oxygen Ion Conducting Ceramic Hollow-fiber Membranes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 7633(2005).
 15. Liu, S., Tan, X., Shao, Z. and Diniz da Costa, J. C., "Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Ceramic Hollow-fiber Membranes for Oxygen Permeation," *AIChE J.*, **52**, 3452(2006).
 16. Wang, H., Schiestel, T., Tablet, C., Schroeder, M. and Caro, J., "Mixed Oxygen ion and Electron Conducting Hollow Fiber Membranes for Oxygen Separation," *Solid State Ion.*, **177**, 2255(2006).
 17. Zydorczak, B., Wu, Z. and Li, K., "Fabrication of Ultrathin La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Hollow Fibre Membranes for Oxygen Permeation," *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 4383(2009).