

## 에어로졸 증착법(Aerosol Deposition method)에 의한 $Ba(Ce_{0.9}Y_{0.1})O_{3-\delta}$ - Ni 수소분리막 제조

박영수\*,\*\*, 변명섭\*, 최진섭\*\*, 김진호\*, 황광택†

\*한국세라믹기술원 이천분원, \*\*인하대학교 생명화학공학부 나노구조 소재 연구실

## $Ba(Ce_{0.9}Y_{0.1})O_{3-\delta}$ - Ni Composite Membrane for Hydrogen Separation by Aerosol Deposition Method

YOUNGSOO PARK\*,\*\*, MYEONGSEOB BYEON\*, JINSUB CHOI\*\*, JINHO KIM\*,†, KWANGTAEK HWANG\*

\*Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon, Icheon-si,  
Gyeonggi-do, 467-843 Korea

\*\*Nanostructured Materials Research lab, Chemical Engineering and Biotechnology,  
Inha University 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

### ABSTRACT

BCY( $Ba(Ce_{0.9}Y_{0.1})O_{3-\delta}$ ) oxide, shows high protonic conductivity at high temperatures, and are referred to as hydrogen separation membrane. For high efficiency of hydrogen separation ( $H_2$  flux and selectivity) and low fabrication cost, ultimate thin and dense BCY-Ni layer have to be coated on a porous substrate such as  $ZrO_2$ . Aerosol deposition (AD) process is a novel technique to grow ceramic film with high density and nano-crystal structure at room-temperature, and would be applied to the fabrication process of AD integration ceramic layer effectively. XRD and SEM measurements were conducted in order to analyze the characteristics of BCY-Ni membrane fabricated by AD process.

**KEY WORDS :** Aerosol deposition(에어로졸 데포지션),  $Ba(Ce_{0.9}Y_{0.1})O_{3-\delta}$  coating(BCY 코팅), Mixed-conducting ceramics(혼합전도성 세라믹), Hydrogen separation membrane(수소분리막)

### Nomenclature

IGCC : integrated gasification combined cycle  
SEM : scanning electron microscope  
BCY :  $Ba(Ce_{0.9}Y_{0.1})O_{3-\delta}$   
PSA : particle size analyzer

EDS : energy dispersive spectroscopy  
XRD : X-ray diffraction

### 1. 서 론

대체 에너지원으로서 뿐만 아니라 석유 경제공정과 메탄올, 암모니아, 올레핀 등의 석유화학 제품 생산에서 수소의 수요는 날이 증가하고 있다. 현재 사용되고 있는 수소의 상당 부분은 나프타의 개

†Corresponding author : kthwang@kicet.re.kr

[ 접수일 : 2010.2.26 수정일 : 2010.4.12 게재확정일 : 2010.4.20 ]

질 부산물로 생산되고 있으나, 차후에는 석유화학·정제 분야의 수요를 감당하지 못할 위기에 처해 있다. 수소의 수요는 현재 미국 및 유럽에서 매년 10~20% 씩 증가할 것으로 예상되며, 수소원의 보충이 절실히 필요한 실정이다<sup>1)</sup>.

메탄( $\text{CH}_4$ ) 개질 또는 IGCC(integrated gasification combined cycle) 공정을 통해 제조된 합성가스(syngas)에는 대량의 수소가 포함되어 있다.

합성가스 중 일산화탄소는 수성가스(water gas shift, WGS) 반응을 통해 수소를 대량으로 생산할 수 있다. 이와 같은 수성가스 전이반응(water-gas shift reaction)에 수소분리막을 적용할 경우 반응-분리 공정이 동시에 이루어진다. 이 때문에 기존 분리 공정에 비해 수소 전환효율이 향상 될 뿐만 아니라 에너지 소모 역시 적어진다. 현재 수소분리막은 대표적으로 고분자계가 개발되고 있으며 고분자 자체에 백금이나 로듐같은 촉매를 코팅한 물질이 쓰인다<sup>2)</sup>. 하지만 고분자계 수소분리막은 고온(>400°C)에서 사용이 불가능하고 입자상 물질에 의해 분리막 손상이라는 문제점이 있다. 따라서 최근 고온 안정성이 우수하고, 이온전도성과 전자전도성을 동시에 갖는 혼합전도성산화물(mixed-conducting oxide)에 대한 관심이 증가하고 있다. 혼합 이온-전자 전도성 물질(mixed ionic-electronic conducting oxides)인 BCY는 고온에서 다른 세라믹 물질보다 이온전도도가 뛰어나기 때문에 이온전도성 수소분리막으로 고순도 수소 생산에 유리하다<sup>3)</sup>.

세라믹 분리막의 단위시간당 수소분리특성은 막 두께에 큰 영향을 받으므로 박막화를 통한 수소분리 특성을 향상시킬 수 있다. 그러나 기존의 용사 및 박막 코팅법은 높은 온도에서 코팅이 진행되어 급속 냉각에 의한 코팅층의 균열이나 상변화가 발생하는 단점을 지니고 있다<sup>4)</sup>. 반면에 최근 이슈가 되고 있는 aerosol deposition method는 상온에서 코팅 공정이 진행이 되고 초음속 분사가 가능하기 때문에 치밀질막 형성에 유리하다. 그리고 고온공정으로 인해 생기는 균열, 상변화 및 화학반응 등의 단점들이 없는 것으로 알려져 있다<sup>5)</sup>.

본 연구에서는 BCY 분말을 고상반응법(solid state

reaction)을 이용하여 제조하고 aerosol deposition method을 사용하여 disk type의  $\text{ZrO}_2$  porous substrate 위에 코팅을 수행하였다. 또한 BCY 치밀질 막의 수소분리특성 향상을 위하여 Ni을 혼합하여 BCY-Ni 혼합 분리막에 대한 제조도 시도하였다. aerosol deposition method 공정을 통한 BCY & BCY-Ni 치밀질 코팅층의 특성 분석은 cross section을 정확하게 보기 위해  $\text{ZrO}_2$  substrate에 증착을 하고 이를 SEM을 이용해 촬영 하였다. 이와 함께 XRD, FE-SEM, mapping 분석을 통하여 코팅층에 대한 결정성, Nickel입자의 균일성 등을 측정하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ - Ni 분말제조

실험에서는 고상반응법(solid-state synthesis)을 이용하여 약 3.6μm 입도를 갖는 BCY 혼합전도성 산화물 분말을 제조하였다. 일정한 비율로  $\text{BaCO}_3$ (barium carbonate),  $\text{CeO}_2$ (cerium oxide),  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (yttrium oxide)을 혼합 후, 혼합된 분말을 6시간 동안 볼밀(ball mill)을 실시하였다. 그리고 100°C 진공건조기(vacuum drying oven)에 5시간 건조 시킨 후 1200°C에서 2시간 동안 하소(calcination)를 하였다. BCY는 proton 전도성이 높은 반면 전자의 이동성은 금속 원소들에 비해 떨어지는 단점을 갖고 있다. 반면에 Nickel을 일정량 섞으면 전자의 이동을 수월하게 할 수 있으므로 BCY분말을 Nickel(100nm, Aldrich Co.)와 90:10wt% 비율로 섞은 후 만들어진 BCY-Ni 분말을 다시 볼밀을 통해 같은 작업을 반복 처리 하였다. 그리고 입도와 XRD 분석을 통하여 입도 및 상 분석 후 진공포장 하여 desiccator에 보관하였다. 입도분석(PSA)에 사용된 장비는 HORIBA(LA-950V2) 레이저 입도분석기이다. 입도 측정 전 고른 분사를 위하여, 분말을 증류수에 희석해 ultra sonic을 1분간 수행 했으며 상온에서 측정을 하였다.

### 2.2 Aerosol Deposition을 이용한 BCY-Ni COATING

Aerosol deposition 기기의 노즐 사이즈는 0.4×

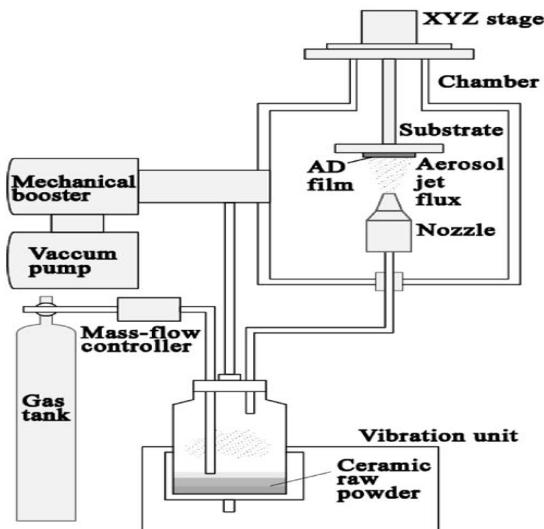


Fig. 1 Schematic of equipment used for AD method.

10mm이며 본 실험에 사용한  $ZrO_2$  substrate의 두께는 2mm이다.  $ZrO_2$  substrate를 선정한 이유는 porous 특성을 부여할 수 있어 수소투과에 유리하고, 900°C ~ 1000°C 고온 안정성을 가지고 있기 때문이다<sup>6)</sup>.

Fig. 1은 aerosol deposition 장비의 개략도이다<sup>7)</sup>. 고전공 펌프를 사용하여 에어로졸 chamber 와 분말병을 진공상태로 만든 후 가스를 분사시킬 때 생기는 압력차에 의해 분말이 분사되는 원리이다.

공정 전 chamber 진공도는 50~100mTorr 이고, 증착 공정 시 진공도는 10torr 이하를 유지 하였다. Carrier gas는 helium gas(99.99%)를 사용하였으며, gas flow는 8~10L/min이다. 급격한 분사로 인한 분말통의 파손을 막기 위해 1L/min부터 차례로 속도를 증가시켰다.

### 3. 평가 및 결과

Fig. 2는 BCY-Ni 분말에 대한 입도분석(PSA) 결과이다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 BCY 평균 입도 사이즈는 약 3.4μm 정도임을 알 수가 있다. 입도 분석에서 100nm 크기의 Nickel 분말은 관찰되지 않았다<sup>8)</sup>. Fig. 3은 BCY-Ni 분말의 XRD 패턴을 나타내고 있다. 주상(phase)으로 BCY와 Nickel상이 형

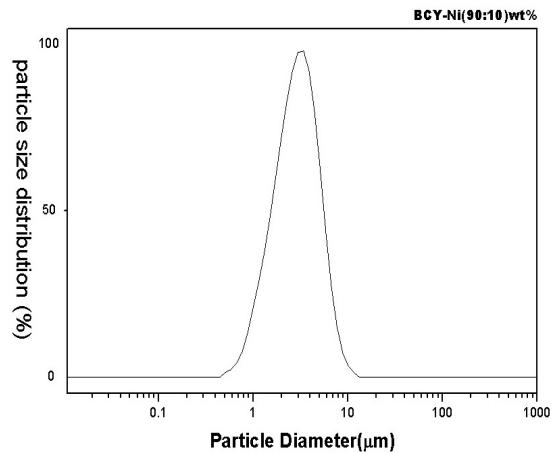


Fig. 2 Particle size of BCY-Ni powder by PSA.

성되었음을 알 수 있으며, 혼합에 따른 제 2상의 형성은 관찰되지 않았다. XRD 분석결과에서  $BaCO_3$ 가 일부 검출이 되었는데, BCY가 공기 중  $H_2O$ 과 반응을 일으켜  $Ba(OH)_2$ 를 형성되고, 이때  $CO_2$  와 반응이 일어나  $BaCO_3$  가 형성되는 것으로 판단된다.<sup>9)</sup>

Fig. 4는 aerosol deposition method을 이용하여  $ZrO_2$  porous substrate에 증착시킨 BCY-Ni 수소분리막의 XRD 패턴이다. Fig. 3의 BCY-Ni 분말의 XRD 패턴과 동일한 peak와 substrate인  $ZrO_2$  peak이 주로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 aerosol deposition 증착 공정을 통해 BCY 코팅층

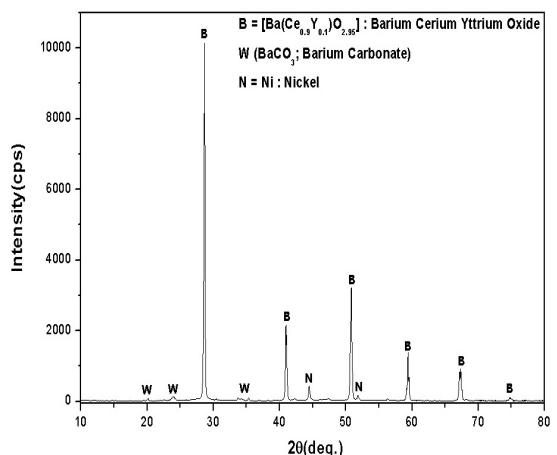


Fig. 3 XRD pattern of BCY-Ni powder.

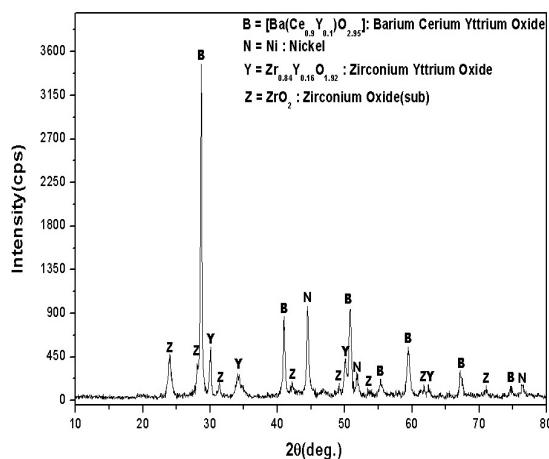


Fig. 4 XRD pattern of BCY-Ni coating layer.

과 substrate 사이의 반응이 일어나지 않은 것을 확인할 수 있었다. Aerosol deposition method는 분말을 음속으로 이동시켜 기계적 증착을 유도하는 방식이기 때문에, 준비된 시료와 증착된 코팅층의 상이 거의 동일한 장점을 갖고 있음을 알 수 있다. XRD 분석에서 BCY-Ni 분말 peak과 비교해 상대적으로 insensity가 떨어지는 것을 확인 할 수 있다.

따라서 상의 결정성을 향상시키기 위하여 후처리의 필요성이 있는 것으로 판단된다<sup>10-12)</sup>. XRD 정량분석 결과 BCY(50.1%), Nickel(49.9%)로 약 1:1 비율로 구성되었는데 이는 Nickel의 입도 및 원소의 무게가 BCY에 비해 상대적으로 작기 때문에 초기 분말의 혼합양에 비하여 많은 Nickel이 코팅층에 포함된 것으로 판단된다<sup>13)</sup>. 따라서 Nickel 입도의 변화와 증착조건에 대한 연구가 진행되어야한다.

Table 1(a)와 Table 1(b)는  $\text{ZrO}_2$  substrate 위에 aerosol deposition method를 통하여 제조한 BCY-Ni 코팅층에 대한 표면(surface) 및 단층(cross section)의 EDS 분석 결과이다. 분석결과를 보면 BCY 구성원소인 바륨(Barium), 세륨(Cerium)이 관찰되었으며, 반면 Y(Yttrium)은 양이 적어서 검출이 안된 것으로 판단된다. 또한 XRD 정량결과에서 예측할 수 있었던 것처럼 Nickel이 분말제작 시 들어간 비율(10wt%)보다 많이 검출이 되었다. 단층에서의 EDS 결과에서 표면과 비슷한 원소분석이 관찰되며, 이

Table 1 (a) EDS result for cross section of BCY-Ni layer

Element	Weight%	Atomic%	compd%
Ni	33.86	29.62	43.09
Ba	29.33	10.96	32.75
Ce	20.62	7.55	24.16
O	16.18	51.89	
Totals	100.00		

Table 1 (b) EDS result for surface of BCY-Ni layer

Element	Weight%	Atomic%	compd%
Ni	21.72	12.17	37.63
Ba	24.17	5.79	36.76
Ce	16.05	3.77	25.61
O	38.06	78.27	
Totals	100.00		

는 aerosol deposition method 을 통한 균일한 코팅 층 형성을 의미한다.

Fig. 5는  $\text{ZrO}_2$  substrate에 증착된 BCY-Ni 표면에 대한 SEM 사진을 나타낸 것이다. helium gas의 속도는 8~10L/min 조건에서, 노즐의 X축 왕복운동으로 약 5분 동안 공정을 진행하였다. 초기 BCY-Ni 분말의 입도는 3.6  $\mu\text{m}$ 지만 코팅층의 BCY 입도는 수십~수백 nm 인 것으로 관찰되었다. 이러한 현상은 BCY-Ni 분말들이 초음속으로 substrate에 충돌하면서 충격에너지에 의해 분쇄되면서 치밀한 코팅 층을 형성하는 것으로 판단된다<sup>14)</sup>.

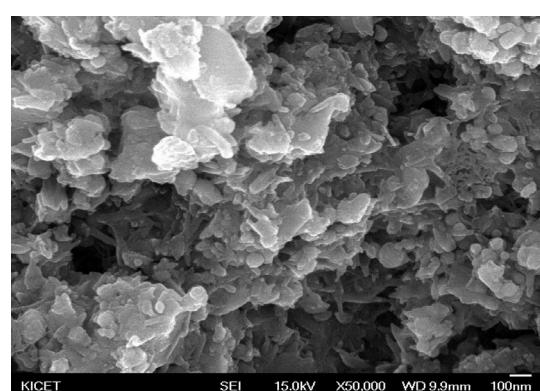


Fig. 5 SEM micrograph for surface of BCY-Ni on  $\text{ZrO}_2$  substrate.

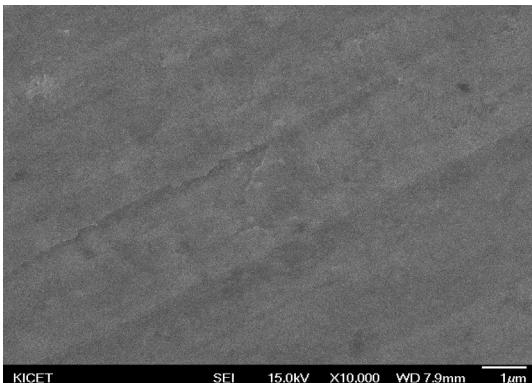


Fig. 6 SEM micrograph for polished surface of BCY-Ni on  $\text{ZrO}_2$  substrate.

Fig. 6는  $\text{ZrO}_2$  porous substrate에 증착된 BCY-Ni 코팅층 표면을 polishing한 후 관찰한 SEM 사진이다. Fig. 5에서 관찰 되었던 기공들이 aerosol deposition method 공정 중에 생긴 기공일 가능성이 있기 때문에 정확히 확인하고자 polishing작업을 실행 후 SEM 사진을 통해 관찰 하였다. 예상과 달리 치밀한 막으로 형성 되고 있다는 것을 확인 하였다. 사진에서 나타낸 바와 같이 균열의 형성 없이 균일한 코팅층이 형성된 것을 확인할 수 있으며 다른 부산물의 형성 역시 관찰되지 않았다.

Fig. 7은 BCY-Ni 분말을  $\text{ZrO}_2$  substrate에 증착한 코팅층의 단층 사진이다. 코팅층의 두께는 약 5~6 $\mu\text{m}$  정도이며 substrate와 코팅층간의 균열이 보

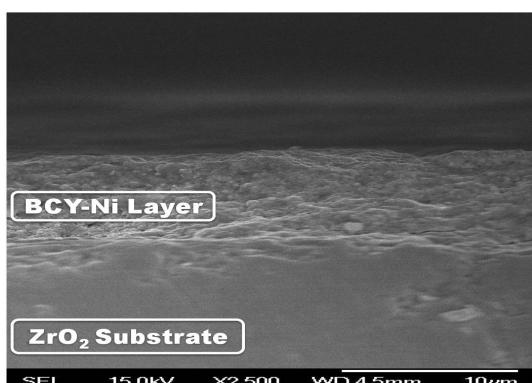


Fig. 7 SEM micrograph for cross section of BCY-Ni on  $\text{ZrO}_2$  substrate.

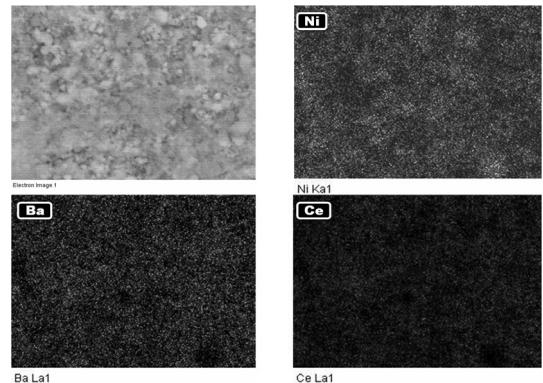


Fig. 8 EDS mapping images for surface of BCY-Ni on  $\text{ZrO}_2$  substrate.

이지 않고 우수한 접합특성을 나타내고 있다. 또한 기공이나 균열과 같은 결함이 관찰되지 않으며, 이러한 결과는 치밀질 막이 형성되었음을 의미한다.

Fig. 8은 BCY-Ni를  $\text{ZrO}_2$  substrate에 증착한 코팅층의 표면 mapping 사진이다. 그림에서 nickel, barium, cerium 원소들이 각각 밝은 색으로 표시된다. 그림에서 나타낸 바와 같이 3종류의 원소 모두 코팅층 전반에 걸쳐서 균일하게 분산되어 있는 것을 알 수가 있었다. 특히 입도가 작은 nickel의 경우에도 응집현상(agglutination) 없이 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다.

따라서 BCY의 취약점으로 지적되고 있는 낮은 전자전도성에 대한 단점을 금속분말(Ni, Pd, etc.)을 혼합하여 aerosol deposition method를 통한 증착공정이 이루어지면 해결이 가능할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

고장반응법을 이용하여 BCY-Ni 분말을 제조하였으며, 입도분석을 통하여 3.4 $\mu\text{m}$  정도의 평균입도를 갖는 것을 확인하였다. 제조된 BCY-Ni 혼합분말은 aerosol deposition method을 이용하여  $\text{ZrO}_2$  substrate 위에 균일한 수소분리막 층을 코팅하였다. BCY-Ni 코팅층은 FE-SEM을 이용하여 수십~수백 nm 사이즈의 입도로 분쇄되어 증착되었으며, 균일한 코팅층 형성을 확인하였다. 또한 EDS, XRD,

mapping 분석을 통하여 상 변화 및 기공없이 치밀하고 균일한 결정질 BCY-Ni 코팅층이 형성되었으며, 이러한 결과는 aerosol deposition method 상온 공정의 장점이라 할 수 있다. 따라서 수소 분리막 제조 시 aerosol deposition method를 이용한 코팅법의 가능성을 알 수가 있었으며, 향후 수소분리막 성능 평가를 통한 심도 있는 연구를 진행할 계획이다.

## 후 기

이 연구는 교육과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)과 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환(2008-C-CD11-P-10-0-0000)으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) J.H. Hong, S.J. Kang, S.J. Choi, S.Y. Park, J.W. Kim, "An analysis on CO<sub>2</sub> emission and cost effects of hydrogen energy in sedan sector", Transactions of the korean hydrogen and new energy society, 2009.02, pp. 9.
- 2) K. T. Hwang, Ho Cheong, "Filtering characterization of dense ceramic membrane for hydrogen separation", New & Renewable Energy, 2005, pp. 19-24.
- 3) T. Hibino, K Mizutani, T. Yajima and H. iwahara "Evaluation of proton conductivity in SrCeO<sub>3</sub>, BaCeO<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub> and SrZrO<sub>3</sub> by temperature programmed desorption method", Solid State Ionics 57 (3-4), 1992, pp. 303-306.
- 4) D. S. Park, B. D. Han, J. J Choi, U. H. Yun, J. H. RUI, "Nano structure ceramics coating process by aerosol deposition", Journal of The Korea Ceramic Society, 2007, pp. 7-21.
- 5) J. Akedo, M. Lebedev, A. Iwata, H. Ogiso, and S. Nakano, "Aerosol deposition method (ADM) for nano-crystal ceramics coating without firing", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2003, pp. 778, 289-299.
- 6) J. Schoonman, J. P. Dekker, J. W. Broers, "electrochemical vapor deposition of stabilized zirconia and interconnection materials for solid oxide fuel cells", Solid State Ionics, 46, 1991, pp. 299-308.
- 7) Y. Imanaka, M. Takenouchi, J. Akedo, "Ceramic dielectric film for microwave filter deposited at room temperature", Journal of Crystal Growth 275, 2005, pp. 1313-1319.
- 8) S. H. Ahn, C. S. Park, "Particle Size and Reaction Temperature Effects on the Hydrolysis Reaction of Zinc in TGA (Thermo Gravimetric Analyzer)", Transactions of the Korean hydrogen and new energy society v.19, no.4, 2008, pp. 305-312.
- 9) A. L. Bail and Y. Laligant, "Rietveld microstructural study of BaCO<sub>3</sub> from natural carbonation of Ba(OH)<sub>2</sub>·8(H<sub>2</sub>O)", SIZE-STRAIN III, 2001, pp. 2-8.
- 10) M. Lebedev, J. Akedo, T. Ito, "Substrate heating effects on hardness of an α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick film formed by aerosol deposition method", Journal of Crystal Growth 275, 2005, pp. 1301-1306.
- 11) J. Akedo, M. Lebedev, Jpn. J. Appl. Phys., "Microstructure and electrical properties of lead zirconate titanate (Pb(Zr<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub>)O<sub>3</sub>) thick films deposited by aerosol deposition method", Japanese Journal of Applied Physics, part1, 1999, pp. 5397-5401.
- 12) J. Akedo, "Aerosol deposition of ceramic thick films at room temperature", densification mechanism of ceramic layers. J. Am. Ceram. Soc. 2006, pp. 1834-1839.
- 13) M. Lebedev, J. Akedo, T. Ito, "Substrate heating effects on hardness of an α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick film formed by aerosol deposition method", Journal of Crystal Growth 275, 2005, pp. 1301-1306.
- 14) J. Akedo, M. Lebedev, A. Iwata, S. Nakano, and H.Ogiso, "Aerosol deposition for nanocomposite materials synthesis-a novel method of ceramics processing without firing", Ceram. Eng. Sci. Proc., 2003, pp. 9-14.