

## 에어로졸 증착법(Aerosol Deposition method)에 의한 Ba(Zr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>)O<sub>3-δ</sub> - Ni 수소분리막 제조

박영수<sup>\*,\*\*</sup>, 최진섭<sup>\*\*</sup>, 변명섭<sup>\*</sup>, 김진호<sup>\*</sup>, 황광택<sup>†</sup>

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

## Ba(Zr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>)O<sub>3-δ</sub> - Ni Composite Membrane for Hydrogen Separation by Aerosol Deposition Method

YOUNGSOO PARK<sup>\*,\*\*</sup>, JINSUB CHOI<sup>\*\*</sup>, MYOUNGSUB BYOUN<sup>\*</sup>, JINHO KIM<sup>\*</sup>, KWANGTAEK HWANG<sup>†</sup>

\*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

BZY(Ba(Zr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>)O<sub>3-δ</sub>) oxide, showing high protonic conductivity at high temperatures and good chemical stability with CO<sub>2</sub> are referred to as hydrogen separation membrane. For high efficiency of hydrogen separation (H<sub>2</sub> flux and selectivity) and low fabrication cost, ultimate thin and dense BZY-Ni layer has to be coated on a porous substrate such as ZrO<sub>2</sub>. Aerosol deposition (AD) process is a novel technique to grow ceramic film with high density and nano-crystal structure at room-temperature, and may be applicable to the fabrication process of AD integration ceramic layer effectively. XRD, SEM, X-ray mapping measurements were conducted in order to analyze the characteristics of BZY-Ni membrane fabricated by AD process. It is observed that it is homogeneous distribution for BZY-Ni. The result of H<sub>2</sub> permeation rate suggests that BZY-Ni composite is higher than BZY.

**KEY WORDS** : Aerosol deposition(에어로졸 테포지션), Ba(Zr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>)O<sub>3-δ</sub> coating(BZY 코팅), Mixed-conducting ceramics(혼합전도성세라믹), Hydrogen separation membrane(수소분리막)

### Nomenclature

AD : aerosol deposition  
IGCC : integrated gasification combined cycle

SEM : scanning electron microscope

BZY : Ba(Zr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>)O<sub>3-δ</sub>

BCY : Ba(Ce<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>)O<sub>3-δ</sub>

PSA : particle size analyzer

XRD : X-ray diffraction

GC : gas chromatography

<sup>†</sup>Corresponding author : kthwang@kicet.re.kr

[ 접수일 : 2010.7.29 수정일 : 2010.8.4 게재확정일 : 2010.8.20 ]

## 1. 서 론

메탄( $CH_4$ ) 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 분리공정에 비해 수소 전환효율이 향상 될 뿐만 아니라 에너지 소모 역시 적어진다. 현재 수소분리막은 대표적으로 고분자계가 개발되고 있으며 고분자 지지체에 백금이나 로듐같은 촉매를 코팅한 물질이 쓰인다<sup>1,2)</sup>. 하지만 고분자계 수소분리막은 고온( $>400^\circ C$ )에서 사용이 불가능하고 입자상 물질에 의해 분리막 손상이라는 문제점이 있다. 따라서 최근 고온 안정성이 우수하고, 이온전도성과 전자전도성을 동시에 갖는 혼합 전도성산화물(mixed-conducting oxide)에 대한 관심이 증가하고 있다.

페로브스카이트 산화물인  $Ba(Zr_{0.85}Y_{0.15})O_{3-\delta}$  (BZY)는 혼합 이온-전자 전도성을 갖으며, 우수한 화학적 내구성 및 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 따라서 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 에어로졸 증착방법 반응은 일어나지 않은 것을 확인할 수 있었다. 에어로졸 증착방법(aerosol deposition method)은 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 BZY 분말을 고상반응법(solid state

reaction)을 이용하여 제조하고 에어로졸 시스템(aerosol system)을 이용하여 disk type의  $ZrO_2$  다공성 기판 위에 코팅을 수행하였다. 또한 BZY 치밀질 막의 수소분리특성 향상을 위하여 니켈을 혼합하여 BZY-Ni 혼합 분리막에 대한 제조도 시도하였다. 에어로졸 증착공정을 통한 BZY & BZY-Ni 치밀질 코팅층의 특성 분석을 위해  $ZrO_2$  표면의 surface와 cross section의 증착면과 증착층을 SEM을 이용해 촬영 하였다. 이와 함께 XRD, X-ray mapping 분석을 통하여 코팅층에 대한 결정성, 니켈입자의 균일성 등을 측정하였으며  $H_2$  permeation equipment와 GC(gas chromatography)를 통해 수소분리 특성을 평가 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 $Ba(Zr_{0.85}Y_{0.15})O_{3-\delta}$ - Ni 분말제조 및 $ZrO_2$ substrate 제조

실험에서는 고상반응법(solid-state synthesis)을 이용하여 약 700nm 입도를 갖는 BZY 혼합전도성 산화물 분말을 제조하였다. 일정한 비율로  $BaCO_3$  (barium carbonate),  $ZrO_2$  (zirconium oxide),  $Y_2O_3$  (yttrium oxide)을 혼합 후, 혼합된 분말을 4시간 동안 볼밀(ball mill)을 실시하였다. 그리고  $100^\circ C$  진공 건조기(vacuum drying oven)에 5시간 건조 시킨 후  $1400^\circ C$ 에서 6시간 동안 하소(calcination)를 하였다. BZY는 proton 전도성이 높은 반면 전자의 이동성은 금속 원소들에 비해 떨어지는 단점을 갖고 있다. 반면에 니켈을 일정량 섞으면 전자의 이동을 수월하게 할 수 있으므로 BZY분말을 니켈( $< 100$  nm, Aldrich Co.)와 80 : 20 wt% 비율로 섞은 후 만들어진 BZY-Ni 분말을 다시 볼밀을 통해 같은 작업을 반복 처리 하였다. 그리고 입도와 XRD 분석을 통하여 입도 및 상 분석 후 진공포장 하여 건조기에 보관 하였다. 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. 증착에 필요한 기판제작을 위해  $ZrO_2$ (TOSOH, 3.5um)를 가압 성형 하여 pellet으로 만들고  $1280^\circ C$

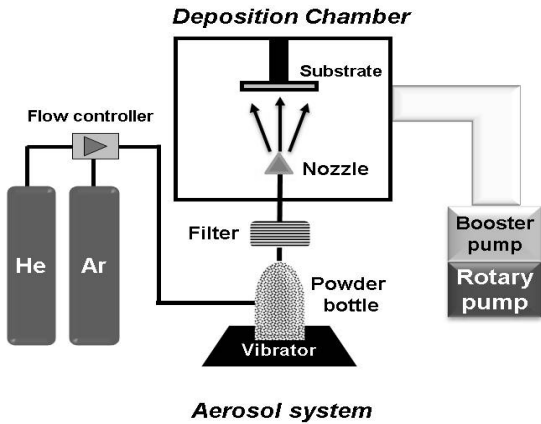


Fig. 1(a) Schematic illustration of aerosol deposition equipment.

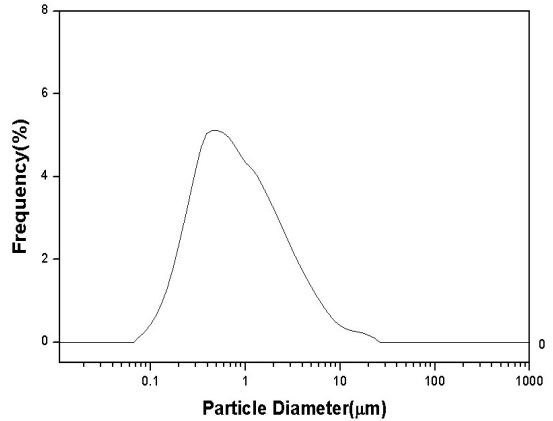


Fig. 2 Particle size of BZY powder by PSA.

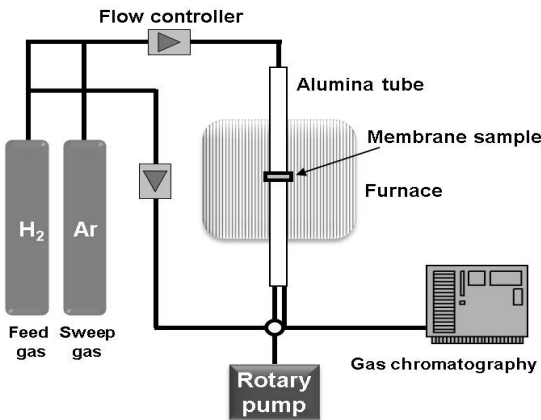


Fig. 1(b) set-up to measure H<sub>2</sub> permeation flux.

에서 하소를 하였다. 만들어진 ZrO<sub>2</sub> 기판의 지름은 20mm 이며 두께는 2mm로서 폴리싱 작업을 실행하여 표면을 부드럽게 하였다. ZrO<sub>2</sub> 기판을 선정한 이유는 porous 특성을 부여할 수 있어 수소투과에 유리하고, 수소 분리공정 시의 온도인 500°C~800°C 에서 안정성을 가지고 있기 때문이다<sup>6)</sup>.

## 2.2 Aerosol Deposition를 이용한 BZY-Ni COATING

Fig. 1(a)와 Fig. 1(b)는 각각 aerosol deposition 장비와 H<sub>2</sub> Flux 측정 장치의 개략도 이다. AD장치

는 고진공 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 10 torr 이하를 유지 하였다. 에어로졸 기기의 노즐 사이즈는 0.4×10mm 이며 carrier gas는 헬륨가스(99.999%)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 BZY 분말에 대한 입도분석(PSA) 결과 이다. 그림에 나타낸 바와 같이 BZY 평균 입도 사이즈는 약 700nm 정도임을 알 수가 있다. Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)는 각각 BZY와 BZY-Ni분말의 XRD패턴을 나타내고 있다. 주 상(phase)으로 BZY와 니켈 상이 형성되었음을 알 수 있으며, 혼합에 따른 제 2 상의 형성은 관찰되지 않았다. XRD 분석결과에서 BaCO<sub>3</sub>가 일부 검출이 되었는데, 이전 논문에서 BCY의 바륨이 공기 중 H<sub>2</sub>O과 반응을 일으켜 Ba(OH)<sub>2</sub>를 형성되고, 이때 CO<sub>2</sub>와 반응이 일어나 BaCO<sub>3</sub>가 형성되는 것으로 판단된다고 서술했는데 이와 같은 현상으로 여겨진다<sup>7)</sup>. 하지만 BCY에 비해 적은 양

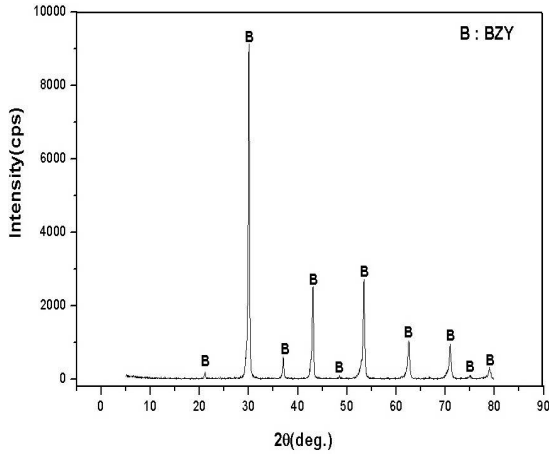


Fig. 3(a) XRD pattern of BZY powder.

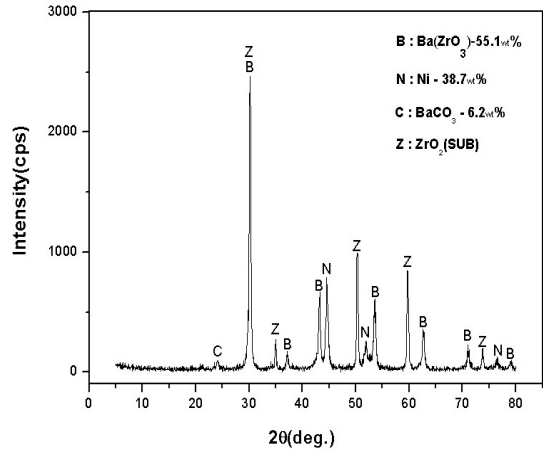


Fig. 4 XRD pattern of AD-deposited BZY-Ni composite coating layer on Zr<sub>2</sub> substrate.

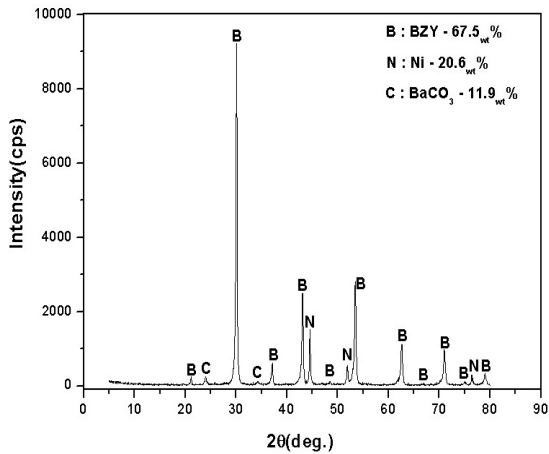


Fig. 3(b) XRD pattern of BZY-Ni composite powder.

이 검출된 것을 확인 할 수 있는데 이는 BZY가 BCY에 비해 H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub>와의 화학적 안정성이 높다는 것을 의미한다.

Fig. 4은 에어로졸 증착방법(aerosol deposition method)을 이용하여 ZrO<sub>2</sub> 다공성 기판에 증착시킨 BZY-Ni 수소분리막의 XRD 패턴이다. Fig. 5(b)의 BZY-Ni 분말의 XRD 패턴과 동일한 peak와 기판인 ZrO<sub>2</sub> peak이 주로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 에어로졸 증착 공정으로 인한 BZY 코팅층과 기판 사이의 반응은 일어나지 않은 것을 확인할 수 있었다. 에어로졸 증착방법(aerosol deposition

method)은 분말을 음속으로 이동시켜 기계적 증착을 유도하는 방식이기 때문에, 준비된 시료와 증착된 코팅층의 상이 거의 동일한 장점을 갖고 있음을 알 수 있다. XRD 분석에서 BZY-Ni 분말 peak과 비교해 상대적으로 intensity가 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

따라서 상의 결정성을 향상시키기 위하여 후처리 of 필요성이 있는 것으로 판단된다<sup>8-10</sup>. XRD 정량 분석 결과 BZY(55.1%), 니켈(38.7%)로 구성되었는데 분말 제조 할 때의 비율보다 니켈의 양이 약 18.7%가 더 검출되었다. 이는 니켈의 입도 및 원소의 무게가 BZY에 비해 상대적으로 작기 때문에 초기 분말의 혼합양에 비하여 많은 니켈이 코팅층에 포함된 것으로 판단된다<sup>11</sup>. 따라서 니켈 입도의 변화와 증착조건에 대한 연구가 진행되어야 한다.

Fig. 5(a)와 Fig. 5(b)는 ZrO<sub>2</sub> 기판에 증착된 BZY-Ni 표면에 대한 SEM 사진을 나타낸 것이다. 헬륨가스 속도는 8~10 L/min 조건에서, 노즐의 X축 왕복운동으로 약 10분 동안 공정을 진행하였다. 저 배율 사진에서 보는 것과 같이 빈틈이나 균열 및 엉김 현상이 관찰 되지 않는다. 또한 고배율 사진(Fig. 5(b))을 보면 초기 BZY 분말의 입도는 700nm지만 코팅층의 BZY 입도는 수십~수백 nm 인 것으로 관찰되었다. 이러한 현상은 BZY 분말들이 초음

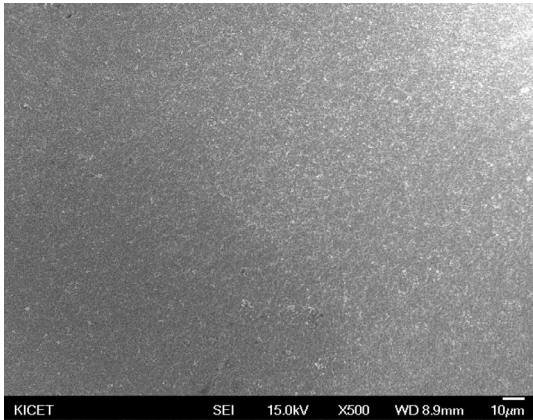


Fig. 5(a) SEM micrograph for surface of AD-deposited BZY-Ni on  $ZrO_2$  substrate.

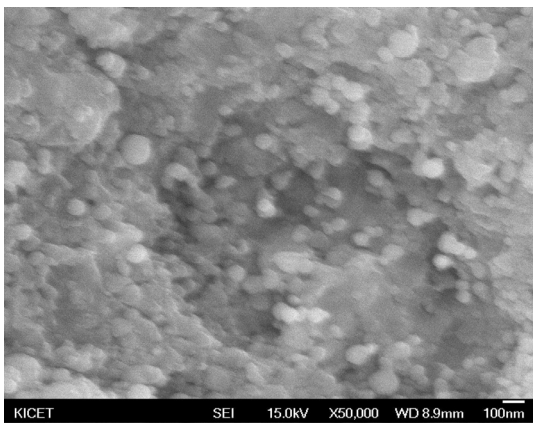


Fig. 5(b) SEM micrograph for surface of AD-deposited BZY-Ni on  $ZrO_2$  substrate.

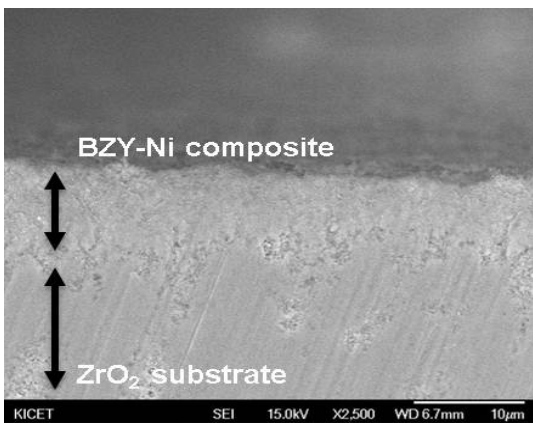


Fig. 5(c) SEM micrograph for cross section of AD-deposited BZY-Ni on  $ZrO_2$  substrate.

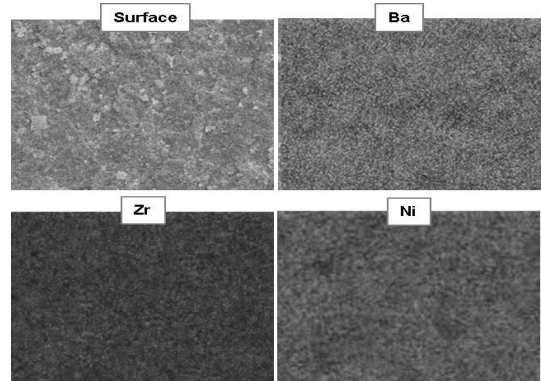


Fig. 6(a) X-ray mapping images for surface of AD-deposited BZY-Ni on  $ZrO_2$  substrate.

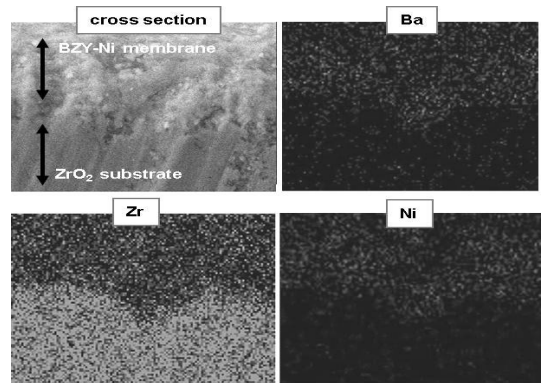


Fig. 6(b) X-ray mapping images for cross section of AD-deposited BZY-Ni on  $ZrO_2$  substrate.

속으로 표면에 충돌하면서 충격에너지에 의해 분쇄되면서 치밀한 코팅층을 형성하는 것으로 판단된다<sup>12)</sup>. Fig. 5(c)는 BZY-Ni 분말을  $ZrO_2$  기판에 증착한 코팅층의 단층 사진이다. 코팅층의 두께는 약 5~6 $\mu m$  정도이며 기판과 코팅층간의 균열이 보이지 않고 우수한 접합특성을 나타내고 있다. 또한 기공이나 균열과 같은 결함이 관찰되지 않으며, 이러한 결과는 치밀질 막이 형성되었음을 의미한다.

Fig. 6(a)와 Fig. 6(b)는 BZY-Ni를  $ZrO_2$  기판에 증착한 코팅층 surface와 cross section의 X-ray mapping 사진들이다. 그림에서 니켈, 바륨, 지르코늄 원소들이 각각 밝은 색으로 표시된다. 그림에서 나타낸 바와 같이 3종류의 원소 모두 코팅층 전반에 걸쳐서 균

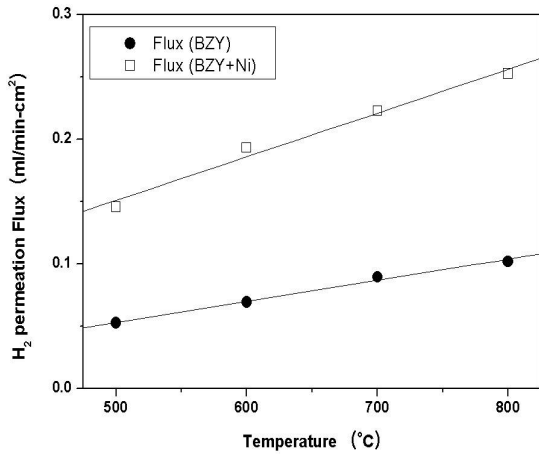


Fig. 7 H<sub>2</sub> permeation flux for AD coated (●)BZY and (□)BZY-Ni composite membranes as a function of temperature under dry H<sub>2</sub> condition.

일하게 분산되어 있는 것을 알 수가 있었다. 특히 입도가 작은 니켈의 경우에도 응집현상(agglutination) 없이 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 따라서 BZY의 취약점으로 지적되고 있는 낮은 전자전도성에 대한 단점을 금속분말(Ni, Pd, etc.)을 혼합하여 에어로졸 증착방법 반응은 일어나지 않은 것을 확인할 수 있었다. 에어로졸 증착방법(aerosol deposition method)을 통한 증착공정이 이루어지면 해결이 가능할 것으로 판단된다.

Fig. 7은 AD 공정으로 제작한 BZY와 BZY-Ni composite 분리막의 온도에 따른 수소분리 특성 결과이다. 분리된 수소는 H<sub>2</sub> permeation equipment에 연결된 GC(gas chromatography)로 공급되어 분석되었으며 수소가스의 이외의 다른 가스는 검출되지 않았다. 따라서 AD 공정으로 제작된 BZY 세라믹 분리막은 우수한 선택도(selectivity)를 갖는 것을 확인하였다. Fig. 7의 결과에서 BZY와 BZY-Ni composite 분리막 모두 온도가 증가함에 따라 H<sub>2</sub> flux가 증가하고 있으며, 모든 온도영역에서 BZY-Ni composite이 더욱 높은 H<sub>2</sub> flux를 나타내는 것을 확인하였다. H<sub>2</sub> flux는 800°C서 최대 0.253ml/min·cm<sup>2</sup>(BZY-Ni composite)를 나타내었다. 이러한 거동은 분리막내 균일하게 분포되어 있는 니켈이 효과적인 전자전도

경로를 제공하여 상대적으로 낮은 전자전도성을 향상시킴으로써 H<sub>2</sub> flux를 증가시킨 것을 판단된다.

#### 4. 결 론

고상반응법을 이용하여 BZY 분말을 제조하였으며, 입도분석을 통하여 700nm 정도의 평균입도를 갖는 것을 확인하였다. 제조한 BZY분말에 전자전도성의 향상을 목적으로 니켈을 20%섞어 BZY-Ni 혼합물질을 만들었다. 제조된 BZY-Ni 혼합분말은 에어로졸 증착방법 반응은 일어나지 않은 것을 확인할 수 있었다. 에어로졸 증착방법(aerosol deposition method)을 이용하여 ZrO<sub>2</sub> 표면위에 균일한 수소분리막 층을 코팅하였다. BZY-Ni 코팅층은 SEM을 이용하여 수십-수백 nm 사이즈의 입도로 분쇄되어 증착되었으며, 균일한 코팅층 형성을 확인하였다. 또한 XRD, X-ray mapping 분석을 통하여 상 변화 및 기공없이 치밀하고 균일한 결정질 코팅층이 형성되었으며, 이러한 결과는 에어로졸 증착방법(aerosol deposition method)중 하나인 상온공정의 장점이라 할 수 있다. 따라서 수소 분리막 제조 시 에어로졸 증착방법(aerosol deposition method)을 이용한 코팅법의 가능성을 알 수가 있다.

수소투과 실험에서는 BZY보다 BZY-Ni 혼합물질의 수소 투과율이 높게 측정되었는데 이는 BZY의 부족한 전자 전도성을 니켈이 보완 해줬다는 것을 의미한다.

#### 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) K. T. Hwang, Ho Cheong, "Filtering characterization of dense ceramic membrane for hydrogen separation", *New & Renewable Energy*, 2005, pp.

- 19-24.
- 2) H. S. JE, K. S. CHA, H. S. KIM, Y. S. LEE, C. S. PARK, Y. H. KIM, "Stepwise Production of Syngas and Hydrogen from Methane on Ferrite Based Media Added with YSZ", Transactions of the Korean hydrogen and new energy society, 2010.02, pp. 50-57.
  - 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) S. Kasahara, G. J. Hwang, H. Nakajima, H. S. Choi, K. Onuki, and M. Nomura, "Effects of the process parameters of the IS process on total thermal efficiency to produce hydrogen from water", J. Chem. Eng. Jpn., Vol. 36, No. 7, 2003, p. 887.
  - 7) K. D. Kreuer, "On the development of proton conducting materials for technological applications", solid state ionics, 97, 1 1997.
  - 8) M. Lebedev, J. Akedo, T. Ito, "Substrate heating effects on hardness of an  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick film formed by aerosol deposition method", Journal of Crystal Growth 275, 2005, pp. 1301-1306.
  - 9) 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.
  - 10) J. Akedo, "Aerosol deposition of ceramic thick films at room temperature", densification mechanism of ceramic layers. J. Am. Ceram. Soc. 2006, pp. 1834-1839.
  - 11) M. Lebedev, J. Akedo, T. Ito, "Substrate heating effects on hardness of an  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick film formed by aerosol deposition method", Journal of Crystal Growth 275, 2005, pp. 1301-1306.
  - 12) 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.