

## 수소분리용 $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ 및 $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ 분말 합성 및 분리막 증착

강경민\*, 윤영훈\*<sup>†</sup>

\*동신대학교 수소에너지학과

## Powder Synthesis and Membrane Deposition of $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ and $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ System for Hydrogen Separation Application

KYUNGMIN KANG\*, YOUNGHOON YUN\*<sup>†</sup>

\*Dept. of Hydrogen & Fuel Cell Technology, Dongshin University, Jeonnam 520-714, Korea

### ABSTRACT

Mixed-conducting oxide powders,  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  (BCY) and  $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  (SCY) powders have been prepared by a solid-state reaction method. Xray diffraction patterns of the prepared powders showed the sharp peaks of the  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  and  $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  phases. The oxide powders that were prepared by attrition milling showed rather large particles and severe necking between particles in FE-SEM images as well as residual reactant ( $BaCO_3$ ) and secondary phases ( $SrCeO_3$  and  $CeO_2$ ) in XRD patterns. The oxide powders prepared using ball milling showed particles under approximately 500 nm and typical XRD patterns of the  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  and  $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  phases. Ceramic membranes of the  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  and  $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  phases were fabricated by the aerosol deposition method using the oxide powders synthesized.

**KEY WORDS** : Mixed-conducting oxide(혼합전도성), Hydrogen separation(수소분리막), Membrane(막), Powder synthesis(분말합성), Aerosol deposition(에어로졸 증착)

### 1. 서 론

최근, 전자전도 및 이온전도를 모두 발현하는 혼합전도성(mixed-conducting oxide) 산화물 치밀질 세라믹스는 고체산화물 연료전지의 전극 및 가스 분리용 치밀질 멤브레인 등의 고온 전기 화학적 용

도의 분야에 널리 응용되고 있다<sup>1,2)</sup>. 이러한 이온 및 전자전도성을 나타내는 perovskite 구조를 갖는 산화물에 대한 연구들이 고체산화물 연료전지 및 가스 분리막 분야에서 지속적으로 이루어져오고 있다. 이온 전도성 및 복합 전도성을 나타내는 perovskite 구조를 가지는 산화물로는  $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ,  $SrCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$  ( $\delta=x/2$ ) 등이 연구되어오고 있다<sup>3)</sup>. 첨가제 도입에 따른 양이온 전도성의 향상은 고체 내의 결합반응

<sup>†</sup>Corresponding author : yunemail@naver.com

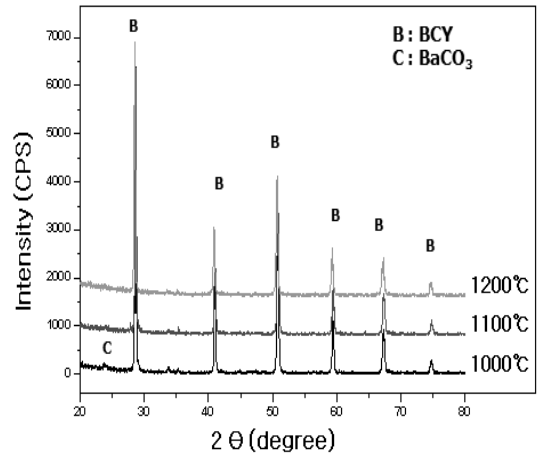
[ 접수일 : 2011.9.30 수정일 : 2011.11.16 게재확정일 : 2011.12.27 ]

에 따른 산소 공공들의 생성과 관련되며, 각각의 산소 공공은 결정구조 내에서 두 개의 양이온의 생성을 유도한다. Perovskite 산화물에 있어서, 양이온의 이동 메카니즘은 Grotthuss type (free proton migration)으로 알려져 있다<sup>4)</sup>. 복합 전도성 산화물 분리막을 활용한 가스 분리 기술은 새로운 석탄-기반 발전기술 및 석탄가스화 공정에서 수소 가스를 분리하는데 있어서 매우 필수적인 기술로서, 점차 관심이 높아지고 있다<sup>5)</sup>. 양이온 및 전자 전도성을 갖는 치밀질 가스 분리막들은 석탄가스화 복합발전 시스템에서 발생하는 혼합 가스로 부터 수소 가스를 분리하는데 있어서, 매우 간단하고 효율적인 수단이 될 수 있으며, 현재 IGCC 시스템의 구성요소로서 고려되고 있다<sup>6)</sup>. Perovskite 구조를 갖는 치밀질 세라믹 멤브레인을 이용한 수소 분리 공정은 멤브레인 표면에서의 수소 기체의 산화반응과 함께 시작되는 것으로 알려져 있으며, 생성된 양이온과 전자들은 멤브레인 격자내로 혼입되어 환원영역의 표면으로 전도된 후, 순수한 수소 기체를 발생시키게 된다. 복합 전도성 멤브레인을 활용한 수소 분리 기술은 간단하며, 경제적인 수단이 될 수 있다. 또한, 치밀질 멤브레인은 기공 clogging 문제를 일으키지 않으며, 단순히 수소이온들만 전달되므로, 고순도의 수소 기체가 얻어질 수 있다는 장점을 가지고 있다.<sup>7-10)</sup>

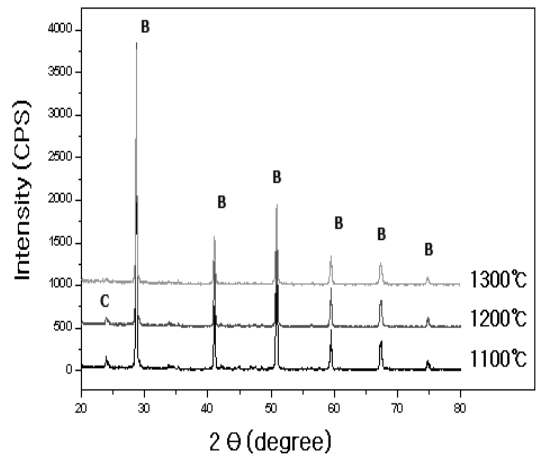
## 2. 실험방법

본 논문에서는 BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>, SrCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> 분말들이 고상반응에 의해 합성되었다. BCY 분말 및 SCY 분말합성은 BaCO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, SrCO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich ≥99.9%)의 시약들을 에탄올, 지르코니아 분쇄볼과 함께 어트리션 밀링, 볼 밀링하여 1시간 동안 혼합하였다. 건조된 분말들은 100 mesh sieve 처리를 행한 후, 지르코니아 보트 내에서, 1100°C에서 1시간 동안 공기 중에서 하소하였으며, 1100~1300°C에서 2시간 동안 대기 중에서 열처리를 행하였다.

고상반응과정에 의해 합성된 BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>과 SrCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> 분말들에 대해서, X-ray diffraction



(a) BCY attrition milling



(b) BCY ball milling

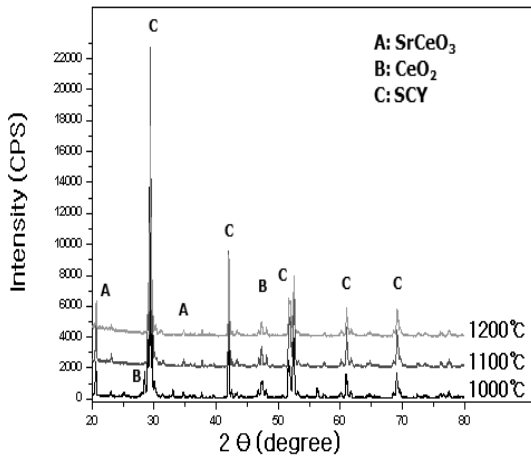
Fig. 1 XRD patterns of BCY powders prepared in temperature range of 1000 - 1300°C for 2 h after (a) attrition milling and (b) ball milling

pattern을 조사하여 결정상들을 확인하고 FE-SEM을 통해 미세구조를 관찰하였다.

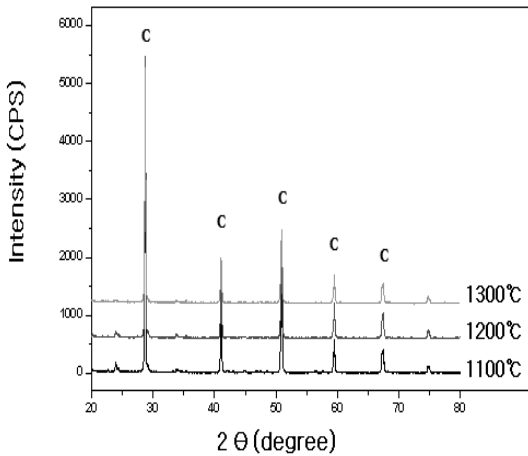
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 고상반응으로 합성된 BCY, SCY 분말의 X-선 회절 분석

Fig. 1은 혼합된 BCY 조성의 분말에 대해 각각 볼밀링과 어트리션 밀링 이후 열처리만 행한 합성



(a) SCY attrition milling



(b) SCY ball milling

Fig. 2 XRD patterns of SCY powders prepared in temperature range of 1000 - 1300°C for 2 h after (a) attrition milling and (b) ball milling

된 분말들의 XRD 패턴의 결과이다. XRD 패턴에서 두 조성의 분말들은 모두 orthorhombic structure의 결정상의 피크를 나타낸 것이다.

출발시료들을 볼밀링으로 혼합한 경우, 고상반응 이후, 잔류하는 미반응 BaCO<sub>3</sub> phase의 피크는 비교적 저온(1100°C)에서 열처리된 BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> 분말의 XRD 패턴에서 관찰되었다. 어트리션 밀링을

통해 출발 시료들을 혼합하여 열처리 한 경우에는, 낮은 열처리(1100°C) 온도에서도 reactant phase (BaCO<sub>3</sub>)의 분해반응이 원활하게 이루어짐으로서, 잔류하는 미반응 BaCO<sub>3</sub> phase의 피크는 XRD 패턴에서 관찰되지 않았다. 어트리션 밀링은 출발물질의 균일한 혼합과 응집된 분말의 부분적인 분쇄로 인해 저온에서도 확산 및 물질이동의 과정이 원활하게 이루어짐으로서, 결정상의 형성이 용이할 것으로 판단되었다.

한편, BCY 분말의 합성에서는 2차상으로서 BaCeO<sub>3</sub> 또는 미반응 CeO<sub>2</sub> 상의 피크는 합성된 XRD 패턴의 결과에서 관찰되지 않았다.

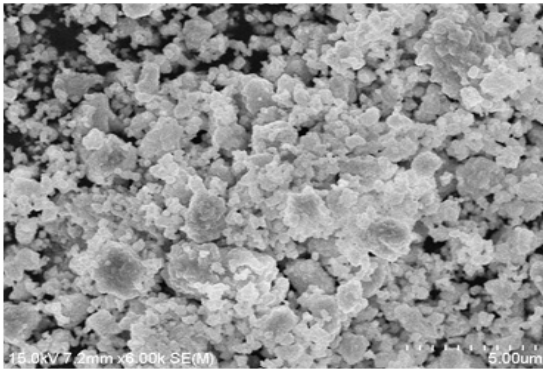
Fig. 2는 혼합된 SCY 조성의 분말에 대해 각각 볼밀링 과 어트리션 밀링 이후 열처리만 행한 합성된 분말들의 XRD 패턴의 결과이다.

SrCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> 분말에서는 어트리션 밀링을 통해 출발물질을 혼합하여, 합성된 분말들의 XRD 패턴들은 매우 강한 주피크가 관찰되었으나, 약간의 2차상으로써 SrCeO<sub>3</sub>, 미반응 반응물질 CeO<sub>2</sub> 등의 피크가 관찰되었다. 어트리션 밀링을 이용한 출발물질의 강한 혼합효과는 오히려 미반응 물질 및 2차상의 생성을 초래하는 결과를 나타냈다.

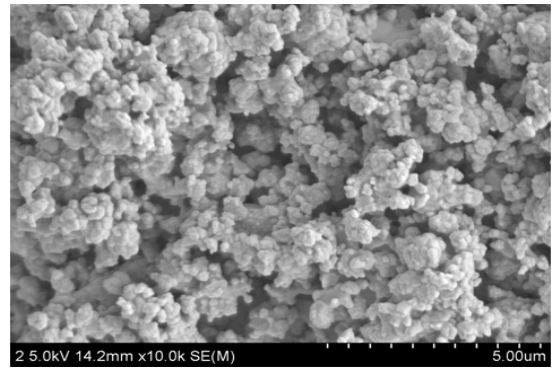
이러한 현상은 SrCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> 입자 결정상의 형성을 위한 미세영역의 region에서는 확산과 물질이동이 활발한 것이 결정상의 형성 속도에는 장점으로 기여하지만, 출발물질들이 모두 참여하여 완전한 고상반응을 행하는데 요구되는 물질이동 및 반응시간보다 더 빠르게 입자형성이 이루어지므로, 결정 입자상 주변에 잔류 미반응상이 존재하는 것으로 추정된다.

어트리션 밀링을 행한 경우, 고상반응 단계에서의 미반응 및 2차상의 생성은 응집된 구성입자들의 분쇄가 불균일하게 이루어져서 입자크기의 차이가 커짐에 따른 것으로 추정된다.

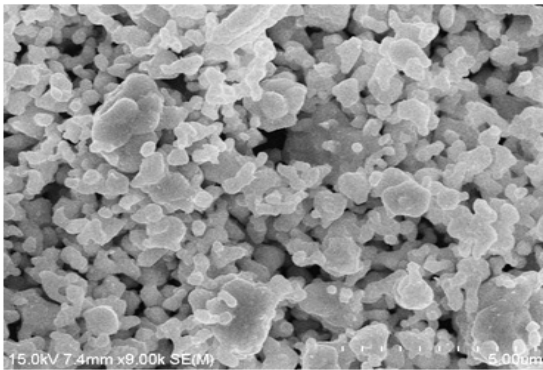
이러한 미반응 잔류 입자들은 혼합전도성 특성 시험에서 전자 및 이온전도의 특성을 저해하는 것으로 알려져 있다. 볼밀링의 출발물질 혼합에 의한 SrCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> 분말합성에서는 잔류 결정상 없이 일반적인 분말의 결정상을 가진 XRD 패턴이 관찰되었다.



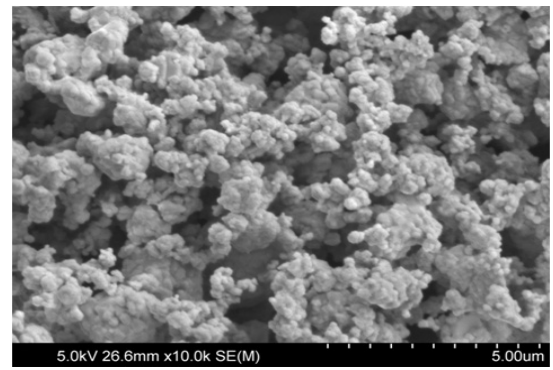
(a) BCY attrition milling (1300°C, 2hr)



(a) BCY ball milling (1300°C, 2hr)



(b) SCY attrition milling (1300°C, 2hr)



(b) SCY ball milling (1300°C, 2hr)

Fig. 3 FE-SEM morphologies of (a) BCY and (b) SCY oxide powders prepared at 1300°C for 2 h after attrition milling

Fig. 4 FE-SEM morphologies of (a) BCY and (b) SCY oxide powders prepared at 1300°C for 2 h after ball milling

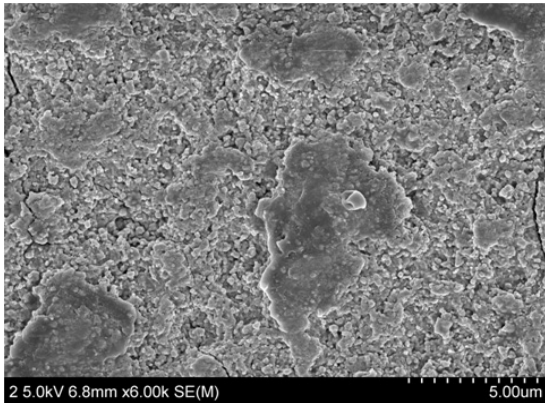
### 3.2 BCY, SCY 분말의 각각의 밀링 이후 FE-SEM 미세구조 관찰

Fig. 3은 어트리션 밀링에 의해 혼합 이후, 열처리 (1100°C, 2hr)로만 합성된  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ ,  $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  분말의 FE-SEM 미세구조 형상을 나타낸다. 합성된 모든 산화물 분말들은 비교적 큰 입자 크기와 응집 현상이 두드러지게 나타났고, FE-SEM 미세구조 관찰에서 입자들간 결합 또는 neck 형성이 두드러지게 나타났다. 어트리션 밀링에 의한 혼합과정은 고상반응에 의한 분말합성에 있어서 neck 형성 및 coarsening 현상을 초래하는 것으로 관찰되었다.

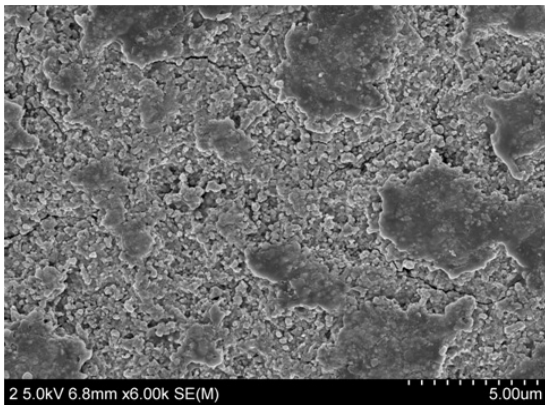
Fig. 4는 볼 밀링에 의해 혼합된 출발물질 혼합물

을 열처리 하여 합성된 두 조성의 분말들은 대략 500nm 크기의 에어로졸 증착 공정에 비교적 적절한 입자 형상을 나타내었다. 본 논문에서는 하소 및 열처리 온도를 낮추어 보다 저온에서 고상반응을 효과적으로 이루어지도록 도입한 어트리션 밀링 공정이 균일한 조성의 분말을 합성하는데 기여하지 못하였다.

따라서, 본 논문에서는 일반적인 볼밀링 공정을 통해 출발물질을 혼합하였고, 단일 열처리로만 합성된 분말을 활용하여 에어로졸 증착을 통해  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ ,  $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  분말의 세라믹 멤브레인을 형성하였다.



(a) BCY



(b) SCY

Fig. 5 FE-SEM surface morphologies of (a) BCY and (b) SCY ceramic membranes formed on glass substrate. (Oxide powders, heated at 1300 °C for 2 h after ball milling, were used for aerosol deposition)

### 3.3 에어로졸 증착을 통해 합성된 BCY, SCY FE-SEM 미세구조 관찰

Fig. 5는 Aerosol deposition 장비를 활용한  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ ,  $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  분리막 증착 후 분리막의 미세구조이다. 기존 AD공정을 이용한 다른 Powder film에 비해서 치밀하지 못함을 알 수 있다. 에어로졸 증착과정에서의 응력구조가 불균일하게 분포됨에 따라 경계영역이 결합되지 못한 결과를 나타내었다. 두 가지 조성 분말들을 에어로졸 증착 과정을 통해 기판 위에 멤브레인을 형성하는 과정에서 기판과의 결합상태는 매우 다르게 나타났다.

세라믹 멤브레인과 기판과의 경계에서 큰 공극의 존재는 고속 분사되는 분말이 기판과의 충돌 및 결합과정에서 형성되는 멤브레인의 뒤틀림 및 변형 등의 미세 형상 변화에 기인하는 것으로 추정된다.  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ ,  $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  세라믹 멤브레인은 FE-SEM의 표면 형상에서 다소 rough하고 dense 형상을 나타냈다.

에어로졸 증착을 통해 얻어진 두 가지 조성의  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ ,  $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  세라믹 멤브레인은 합성된 분말의 입자 크기보다 다소 작은 300nm-400nm 수준의 비교적 미세한 미세구조 형상을 나타내었다. 에어로졸 증착공정에 의해 얻어진 세라믹 멤브레인의 비교적 미세한 입자들과 치밀화 형상은 기판에 충돌된 출발 입자들의 충돌 및 결합 현상으로 설명될 수 있다. 기판에 대한 입자들의 강한 충돌과 결합 과정에서 수 많은 입자들과 응집체들이 더 많은 다수의 미세 입자들로 분쇄되면서 결합을 이루면서 멤브레인을 형성하였을 것으로 추정된다. 에어로졸 성막 증착 단계에서, 기판과 세라믹 멤브레인의 상호작용은 분말 또는 기판의 물리적 특성들의 인자들이 관련되는 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

혼합전도성  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ ,  $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  분말의 합성은 산화물 출발원료,  $BaCO_3$ ,  $CeO_2$ ,  $SrCO_3$  and  $Y_2O_3$  들을 활용하여, 고상반응을 통해 합성되었다. 출발물질의 혼합과정은 비교적 저온 열처리를 유도하기 위해 어트리션 밀링을 시도하였으나, 미반응 물질의 존재로 인해 secondary phases( $SrCeO_3$ )와 미반응 시약 ( $CeO_2$ )등의 결과를 초래하였으며, 열처리 단계에서도 입자들 간의 neck 형성과 coarsening 현상을 나타내었다.

일반적인 볼 밀링 혼합 이후, 단일 열처리 과정 이후 얻어진  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ ,  $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  분말들은 FE-SEM 미세구조 형상 관찰에서 500nm 수준의 비교적 작은 입자크기를 나타내었으며, XRD 패턴 결과에서도  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ ,  $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ 의 단일 결정상들만을 나타내었다. 출발물질의 볼

밀링에 의한 혼합 이후, 열처리된 두 가지 조성의 BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>, SrCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> 분말들이 에어로졸 증착 공정을 위해 합성되었다. BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>, SrCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> 세라믹 멤브레인은 FE-SEM의 표면 형상에서 다소 거칠고 치밀한 형상을 나타냈다. 에어로졸 증착을 통해 얻어진 두 가지 조성의 BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>, SrCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> 세라믹 멤브레인은 합성된 분말의 입자 크기보다 다소 작은 300nm~400nm 수준의 비교적 미세한 미세구조 형상을 나타내었다. BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> 멤브레인의 단면 미세구조는 비교적 치밀하지만, 기판과의 경계에서 큰 공극을 나타내고 있다. 에어로졸 증착과정에서의 응력구조가 불균일하게 분포됨에 따라 경계영역이 결합되지 못한 결과를 나타내었다. SrCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> 세라믹 멤브레인의 단면 미세구조는 기판과 결합을 나타내었다.

고상반응 공정과 에어로졸 증착 공정을 통한 분리막 제작 공정은 비교적 저온에서 세라믹 지지체 기판의 분리막을 형성하기 위한 이상적인 공정으로 판단되지만, 재현성 및 결합 및 박리 등의 공정상의 문제점들을 해소하기 위해 지속적인 연구가 필요한 것으로 판단되었다.

## 후 기

이 논문은 2011년 교육과학기술부로부터 지원받아 수행된 연구임(지역거점연구단육성사업/바이오하우징연구사업단)

## 참 고 문 헌

- 1) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production, Solid State Ionics 3-4 Vol. 10, 1981, pp. 359-363.
- 2) J. Guan, S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu, The effects of dopants and A:B site nonstoichiometry on properties of perovskite-type

- proton conductors, J. Electrochem. Soc. Vol. 5, 1998, pp. 1780-1786.
- 3) G. Chiodelli, L. Malavasi, C. Tealdi, S. Barison, M. Battagliarin, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalo, R. Gerbasi, Role of synthetic route on the transport properties of BaCe<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3</sub> proton conductor, J. Alloys Compd. 470 Vol. 2, 2009, pp. 477-485.
- 4) J. Akedo, M. Lebedev, A. Iwata, H. Ogiso, S. Nakano, Aerosol deposition method (ADM) for nano-crystal ceramics coating without firing, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 779 2003, pp. 289-299.
- 5) J. Akedo, Aerosol deposition method for fabrication of nano crystal ceramic layer, Mater. Sci. Forum 2004, pp. 43-48.
- 6) J. Akedo, Aerosol deposition of ceramic thick films at room temperature: densification mechanism of ceramic layers, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 89, 2006, pp. 1834-1839.
- 7) JIHO KIM, DUCKKYUN CHOI, JINHO KIM, WOOSEOK CHO, KWANGTAEK HWANG, “복합전도성 세라믹 분리막의 탄화수소 직접분해에 의한 고순도 수소와 탄소 제조” 한국수소 및 신에너지 학회, Vol. 22, 2011, No. 5, pp. 649-655.
- 8) 박영수, 최진섭, 변명섭, 김진호, 황광택, “Aerosol Deposition Method)에 의한 Ba(Zr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>)O<sub>3-δ</sub> - Ni 수소분리막 제조” 한국수소 및 신에너지 학회, Vol. 21, No. 4, 2010, pp. 271-277.
- 9) H. G. Bohn and T. Schober, “Electrical Conductivity of the High Temperature Proton Conductor BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>,” J. Am. Ceram. Soc. Vol. 83, 2002, pp. 768-772.
- 10) 변명섭, 강은태, 조우석, 김진호, 황광택, “BaCeO<sub>3</sub>계 프로톤 전도 산화물의 화학적 불안정성.” 한국수소 및 신에너지 학회, Vol. 22, 2011, No. 1, pp. 92-99.