

## Structural properties of Pd-barium zirconate dense membrane synthesized by dual sputtering method

Myeong-Seop Byeon, Eun-Tae Kang, Woo-Seok Cho\*, Jin-Ho Kim\* and Kwang-Taek Hwang\*<sup>†</sup>

School of Nano & Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

\*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea

(Received November 2, 2011)

(Revised December 13, 2011)

(Accepted December 23, 2011)

**Abstract** Barium zirconate exhibits good thermo-chemical stability and proton conduction at high temperatures, but shows poor electron conductivity. Therefore, for high efficiency of hydrogen separation, a very thin and dense Pd-Barium zirconate membrane has to be coated on a porous substrate. A thin and dense Pd-Barium zirconate membrane was successfully synthesized on a porous substrate by means of dual sputtering method. The structural and chemical features of the  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  membranes sputtered at 300°C and 400°C were investigated by X-ray diffractometry, and it was found that a well-crystallized membrane, Pm-3m space group of  $\text{BaZrO}_3$ , was synthesized. The surface and cross-sectional morphologies of membrane were assessed by SEM (scanning electron microscopy) and TEM (transmission electron microscopy) of the surface and of cross sections. The cross sectional observation of Pd- $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  membrane by dual sputtering shows that the coating is quite dense with columnar structure.

**Key words** Barium zirconate, Hydrogen separation, Membranes, Dual sputtering method

## 동시 증착 스퍼터링 공정에 의해 증착된 Pd-barium zirconate membrane의 구조분석

변명섭, 강은태, 조우석\*, 김진호\*, 황광택\*<sup>†</sup>

경상대학교 나노신소재공학부, 진주, 660-701

\*한국세라믹기술원, 이천, 467-843

(2011년 11월 2일 접수)

(2011년 12월 13일 심사완료)

(2011년 12월 23일 게재확정)

**요약** Barium zirconate는 화학적 안정성이 우수하고 고온에서의 프로톤 전도성이 뛰어나지만, 프로톤 전도도에 비해 전자전도도가 현저히 떨어진다. 따라서 본 연구에서는 높은 수소 분리 특성을 위해 다공성 지지체 상에 Pd-Barium zirconate를 얇고 치밀한 박막으로 제조하고자 하였고, dual sputtering법을 이용하여 성공적으로 증착하였다. X-선 회절 분석을 통해 증착된  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  박막은 300 이상에서부터  $\text{BaZrO}_3(\text{Pm-3m})$  결정상으로 결정화됨을 확인할 수 있었으며 표면과 단면에 대한 구조적 형상은 SEM과 TEM을 통해 관찰하였다. 관찰 결과 증착된 박막은 치밀하였고 부채꼴의 주상으로 결정이 성장함을 확인할 수 있었다.

### 1. 서론

프로톤 전도특성과 내열성, 화학안정성이 뛰어나 고온 프로톤 전도체 소재로 사용되고 있는 perovskite 구조의

barium zirconate는 fuel cell, sensor, membrane, steam electrolyzer 등의 여러 분야에서 폭넓게 연구되고 있다 [1-3]. 또한 프로톤 전도체로서 barium zirconate는 프로톤 전도특성의 향상을 위해 Zr 자리에 Y를 일부 치환하여 사용하는 것이 일반적이다[4-6]. 이러한 Y의 치환은 수소가 이동 시에 필요한 활성화 에너지를 감소시켜 프로톤의 이동도를 향상시킨다[7].

해리와 재결합의 과정을 통해 수소를 분리하는 치밀질

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-31-645-1431

Fax: +82-31-645-1488

E-mail: kthwang@kicet.re.kr

분리막은 해리된 프로톤과 전자가 막을 투과해야 하므로 막의 두께가 전체 수소 투과속도에 큰 영향을 미친다. 본 연구는 높은 수소 투과 속도의 고온 치밀질 수소 분리막을 제조하기 위해 프로톤 전도성 재료를 박막화 함으로써 수소 투과량을 극대화 시킨다는 구상으로 출발하였다. 박막화된 분리막은 내구성 문제로 막 양단에 압력차를 줄 수 없으므로 다공성의 내열성 세라믹 지지체를 제조하여 내구성을 확보하고자 하였다. 증착방법은 얇은 박막 제조에 대해 증착 속도의 조절이 용이하고 균일하고 치밀한 미세구조가 가능한 스퍼터링법을 이용하였다.

한편 barium zirconate는 비교적 높은 프로톤 전도특성을 보이는 프로톤 전도성 산화물로서 전자전도도가 프로톤의 전도도에 비해 현저히 낮다. 그러므로 막 전단에서 해리된 수소가 치밀막을 지날 때 프로톤의 이동도에 비해 전자의 이동도가 현저히 떨어져 전체의 수소 투과량을 저하시키는 요인이 된다. 따라서 barium zirconate로 제작되는 치밀질 프로톤 전도성 분리막은 전자전도도의 보완이 필요하다.

본 연구에서는 낮은 전자 전도도를 보완하기 위해 전자전도성 금속 물질과 프로톤 전도성 산화물의 복합 전도성 구조를 구상하였다. 전자전도성 금속 물질로는 화학적으로 안정하며 Pt에 비해 저렴한 Pd를 선택하였으며, 균일한 분포의 복합전도성 구조를 위해 두 가지 재료를 동시에 증착하는 dual sputtering의 개념을 도입하였다. K.D. Kreuer에 따르면 perovskite 구조의 프로톤 전도성 산화물은 결정상의 대칭성이 높을수록 프로톤 전도특성이 향상되므로 증착 후 barium zirconate의 미세구조의 높은 결정화도가 요구된다[8]. 또한 Pd는 균일하게 분포해야 하며 프로톤의 이동을 방해하지 않기 위해선 낮은 분율로 존재해야 한다. 이를 확인하기 위해 주사전자현미경, 투과전자현미경 관찰 및 EDS 분석을 시행하였다.

## 2. 실험방법

분리막을 지지하는 다공성 지지체는 Tosoh사의 TZ-8Y 분말을 사용하여 제조되었다. 분말은 일축가압성형하여

1310°C에 1시간 열처리 하였다. 아르케메데스법을 이용한 측정결과 기공율은 14.7%였으며 분리막을 투과하는 가스의 흐름을 저하하지 않으며 압력 차에 대한 내구성을 확보하기에 적합한 기공율이라 판단하였다. 또한 얻어진 지지체는 스퍼터링 증착 특성 향상을 위해 표면 연마를 시행하였다.

복합전도성 분리막의 제조는 자체적으로 고안한 듀얼 스퍼터링법(dual sputtering method)을 이용하였다. 듀얼 스퍼터링법에 대한 구조 및 개념은 Fig. 1에 나와있으며 강한 자장을 형성하여 스퍼터링 효율을 높힐 수 있는 마그네트론 스퍼터링법을 이용하였다.

프로톤 전도성 산화물의 스퍼터링 타겟은  $BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-8}$  (99.9%, 태원과학)이었으며 전자 전도성 금속의 스퍼터링 타겟은 Pd(99.999%, 희성금속)으로 하였다.  $BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-8}$  타겟은 RF 전력에 의해 스퍼터링 되었으며 스퍼터링 출력은 600 W으로 하였고, 아르곤 가스 100 sccm 공급하였다. 또한 Pd 타겟은 DC 전력에 의해 스퍼터링 되었으며 스퍼터링 전력은 150 W으로 하였고 아르곤 가스를 30 sccm 공급하였다. 공정 전 chamber 내부는  $2 \times 10^{-5}$  Torr까지 감압하였으며 공정 시 chamber 내부 압력은 10 mTorr로 유지하였다.

증착 시 chamber 내부의 온도를 각각 100°C, 200°C, 300°C, 400°C로 하여 온도에 따른 프로톤 전도성 산화물의 결정성을 X선 회절 분석으로 관찰하였다.

Pd-barium zirconate 동시 증착 분리막은 300°C 조건에서 제조되었다. SEM(scanning electron microscope) 분석을 통해 제조된 분리막의 표면 및 단면을 관찰하였으며 SEM 이미지 상의 EDS 분석을 통해 각 원소들의 분포를 관찰하였다. 또한 상세한 구조적 특성을 관찰하기 위해 TEM(transmission electron microscope) 분석을 시행하였으며 TEM 이미지 상의 EDS 분석을 통해 미세 구조에서의 Pd의 분포를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-8}$  증착 시 chamber 온도를 각각 100°C,

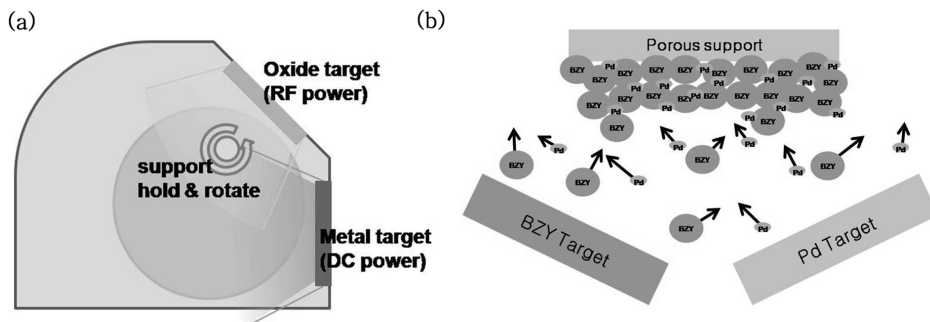


Fig. 1. (a)Schematic of Dual sputtering system (b) dual sputter principal.

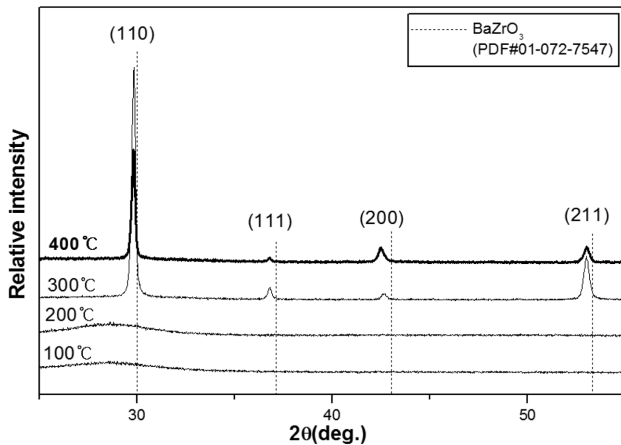


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of deposited  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  films as function of sputtering temperature.

200°C, 300°C, 400°C로 하여 얻어진 시편에 대해 X-선 회절 패턴을 측정하였고, Fig. 2는 그 분석 결과이다. 100°C, 200°C에서는 보이지 않던  $\text{BaZrO}_3$  결정 패턴이 300°C, 400°C에서 나타났다. 고상반응법에서  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  상이 결정화 되는 온도인 1000에 비하면 낮은 온도에서 결정화를 보이는데 이는 스퍼터링을 이용한 증착 시에 흔히 보이는 현상이다[9-11].  $\text{BaZrO}_3$ 상의 reference인 PDF#01-072-7547[12]에서 3 strong line의  $2\theta$  및  $d$ 값은 first peak인 (110)에 대해  $2\theta = 30.107^\circ$ ,  $d = 2.9658 \text{ \AA}$ , second peak인 (211)에 대해  $2\theta = 53.469^\circ$ ,  $d = 1.7123 \text{ \AA}$ , third peak인 (200)에 대해  $2\theta = 43.099^\circ$ ,  $d = 2.0972 \text{ \AA}$ 이며 Fig. 2에 dash선으로 표시되어있다. 300°C와 400°C에서 관찰되는 barium zirconate peak의  $2\theta$  값은 PDF#01-072-7547에 비해 left shift 되어있다. 하지만 300°C와 400°C 증착 조건 사이에서는 큰 차이를 보이지 않는다. 이는 스퍼터링 증착과 열팽창 계수에 대한 기존의 연구 [13]를 참고로 얇은 증착층이 높은 온도에서 냉각됨에 따라 지지체와의 열팽창 계수 차에 의해 열응력이 작용하기 때문으로 판단된다.

Table 1의 Peak height, Peak area, FWHM 및 Crystal size 값은 Jade 7(Materials Data Incorporated) 프로그램에 의해 분석된 값이다. 300°C 증착 조건의 경

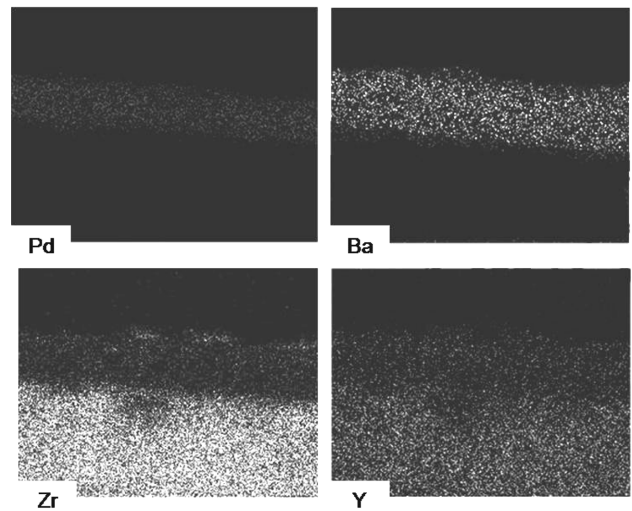
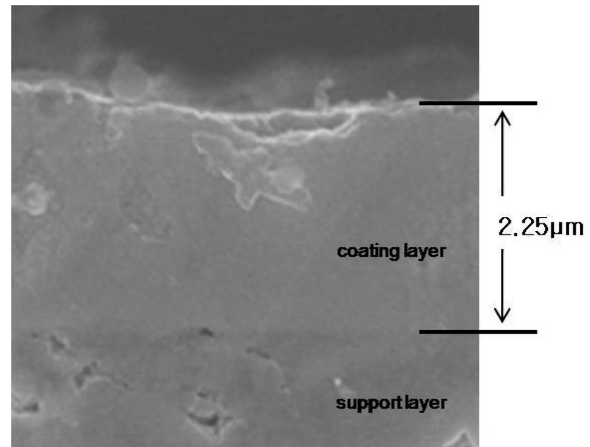


Fig. 3. Pd- $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  membrane by dual sputtering (a) SEM image (b) EDS mapping images.

우 (110), (211) peak 비해 (200) peak의 Peak height가 두드러지게 낮다. 하지만 FWHM은 (211) peak과 (200) peak가 큰 차이를 보이지 않으며 400°C 조건의 (211) peak과 (200) peak에 비해 두드러지게 낮다. 하지만 (110) peak은 300°C 조건에 비해 400°C 조건의 FWHM이 더 낮고 결정사이즈는 더 크다. 이 결과로부터 증착 시 chamber 온도의 증가는 (110) 방향으로의 두드러진 결정화 및 결정성장이 일어난 것으로 판단된다.

Table 1  
Analyzed X-ray pattern for sputtering temperature

3 strong lines Temperature/°C	(110)		(200)		(211)	
	300	400	300	400	300	400
$2\theta/^\circ$	29.826	29.817	42.581	42.440	52.969	53.000
$D/\text{\AA}$	2.9932	2.9941	2.1215	2.1282	1.7273	1.7264
Peak height	4071	2040	106	250	796	264
Peak area	51634	26861	1780	5916	14535	4904
FWHM	0.199	0.168	0.254	0.308	0.271	0.305
Crystal size/ $\text{\AA}$	618	842	440	339	419	357

300°C 조건에서 Pd와 barium zirconate를 동시 증착하여 제조된 분리막에 대해 SEM 분석과 함께 EDS 분석을 시행하였으며 Fig. 3는 그 분석 결과이다. EDS를 이용한 증착층의 원소분석 결과 바륨의 원자 분율(atomic percent)은 19.00%, Pd의 원자 분율은 1.25%로 Pd 대비  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 의 몰비가 1:15.4였으며 Pd의 몰분율은 6.1%였다. 또한 Fig. 3(a)에서 보듯이 상단의 증착층은 치밀한 구조이며 아래의 지지층에는 부분적으로 기공이 관찰된다. EDS의 mapping tool 이미지인 Fig. 3(b)을 보면 각 원소들은 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있으며, 지지체가 이트리아 안정화 지르코니아이므로 Zr과 Y에 대해서는 지지체 층이 더 진하게 표시되어 있다. 증착층의 표면 이미지인 Fig. 4를 보면 증착층은 균열이 없이 치밀하며 깃털모양의 패턴을 보임을 확인할 수 있다. 이는 Yazdi 등의 perovskite 산화물 증착에 관한 연구[9]에서 보이는 것과 비슷한 모양이다. 금속을 스퍼터링한 표면[14-16]은 둥근 모양을 가지는 것에 비해 perovskite 산화물의 표면은 각지고 복잡한

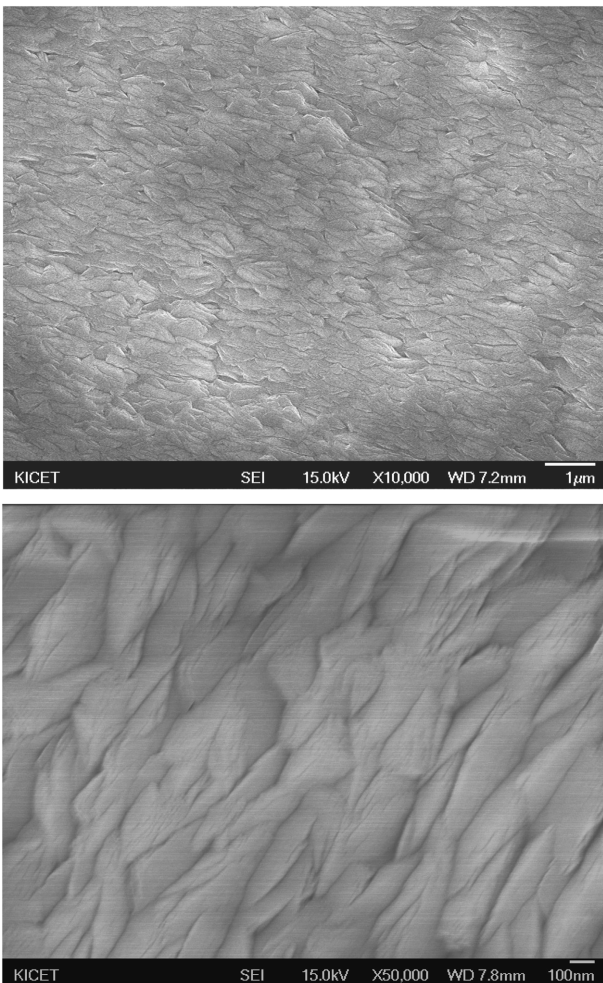


Fig. 4. SEM images of Pd-BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> surface deposited by dual sputtering.

형상을 보인다.

더욱 상세한 막의 구조와 Pd의 분포를 확인하기 위해 FIB(Focus Ion Beam) 식각하여 시편을 준비하고 TEM 분석을 시행하였다. 시료는 증착면과 수직하게 절단되었고, 양쪽 단면을 식각하여 매우 얇은 단면을 얻을 수 있었다. Fig. 5는 YSZ 지지체의 큰 기공 위에 스퍼터로 증착한 증착층을 TEM으로 관찰한 이미지이다. 지지체 위의  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 는 증착될수록 좌우로 벌어지는 부채꼴의 주상 성장을 보인다. 이러한 결정성장은 수백 nm 내에서 서로 접합하여 기공을 막고 결과적으로 치밀한 구조의 증착막이 형성된다. 한편 증착층과 지지체 사이의 긴밀함을 확인하기 위해 고분해능 관찰(high resolution electron microscopy)을 하였다. Fig. 6에서 보이듯 Pd와 barium zirconate 증착층과 YSZ 지지체 사이에는 40~

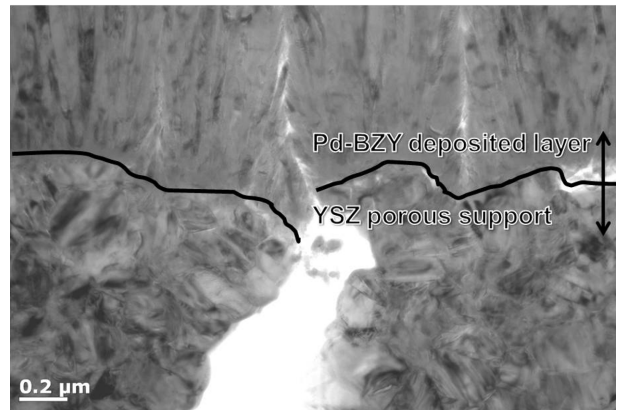


Fig. 5. TEM image of intermediate area between the deposited Pd-BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> layer and YSZ porous support.

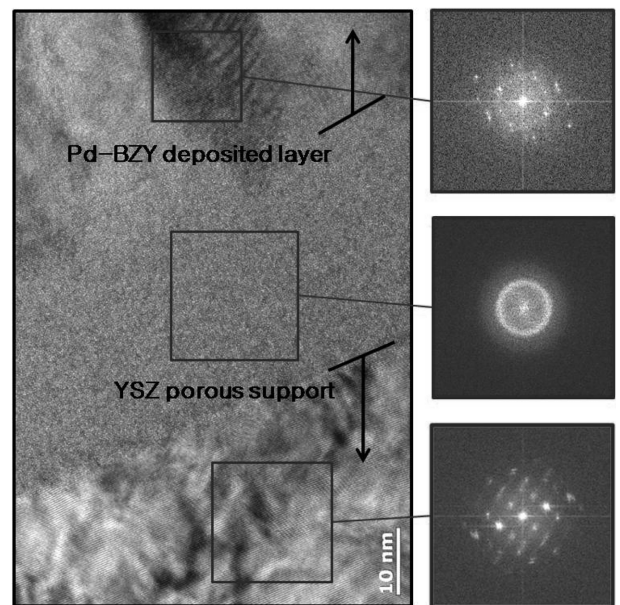


Fig. 6. TEM and FFT images of intermediate area between the deposited Pd-BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> layer and YSZ porous support.

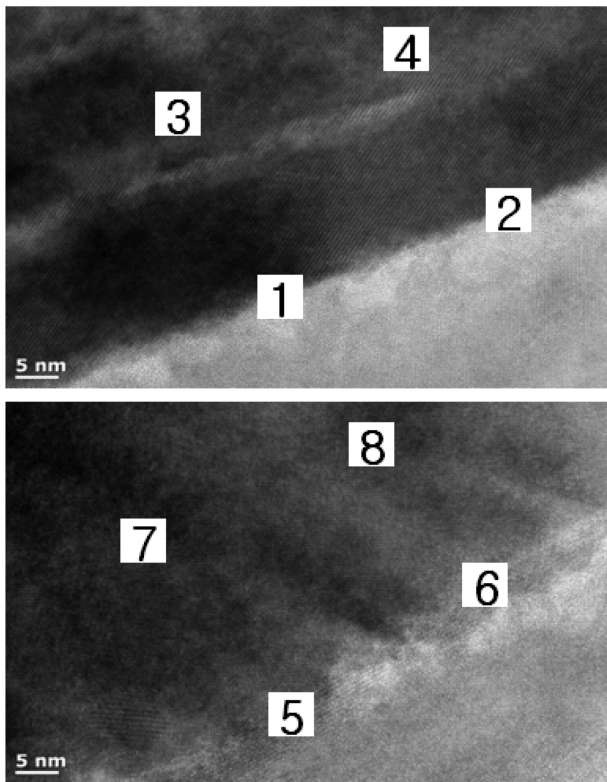


Fig. 7. TEM images of the deposited Pd-BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> layer.

50 nm 가량의 중간층을 형성하고 있다. 중간층의 결정화 특성을 알아보기 위해 FFT(Fast Fourier transformation) 분석을 실시하였다. 지지체층은 또렷한 spot pattern을 보였으며 중간층은 faint pattern을 보였다. 또한 지지체층과 중간층의 경계가 뚜렷한 반면 중간층으로부터 증착층으로의 변화는 faint pattern으로부터 서서히 spot pattern으로 변했다. 따라서 중간층은 Pd-barium zirconate가 비정질의 상태로 존재하며 비정질의 중간층으로부터 서서히 결정화되며 증착층이 성장하는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 증착층의 주상결정 사이에서의 고분해능 관찰 이미지이다. 각각 결정 내부인 3, 4, 7, 8과 결정과 결정 사이의 경계인 1, 2, 5, 6에 대해 EDS 분석을 시행한 하였고 결과는 Table 2와 같다. Pd는 grain의 내부

Table 2  
EDS results of Pd-BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> deposited layer at various positions (marked to Fig. 7)

Spectrum	O	Y	Zr	Pd	Ba
1	53.62	4.32	20.63	1.78	19.64
2	55.18	2.94	20.86	-	21.01
3	54.97	3.03	18.26	2.00	21.73
4	57.74	2.71	18.89	-	20.66
5	55.91	3.96	22.17	-	17.97
6	61.06	2.97	17.94	1.24	16.79
7	51.16	2.88	16.83	1.16	27.96
8	50.27	3.65	19.78	1.40	24.91

와 boundary에 관계없이 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 따라서 목표한 복합전도 구조의 증착을 통한 얇은 분리막은 균일한 Pd의 분포를 가진 치밀구조로 성공적으로 제조되었음을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구는 프로톤 전도성 산화물 수소 분리막 제조에 있어 분리효율을 높이고자 증착공정을 통해 박막화와 복합전도성 구조를 적용하고자 하였고 dual sputtering method 공정을 채택하였다. Barium zirconate는 증착 시 300°C 이상의 온도에서 결정화되며 증착된 Barium zirconate상은 left shift하는 경향을 보였다. Pd-barium zirconate 동시 증착 분리막은 300에서 제조되었다. SEM 및 TEM 분석결과 분리막의 구조는 치밀하며 지지체의 기공은 Barium zirconate 결정이 부채꼴의 주상 성장을 함에 따라 분리막이 형성된다. 지지체층과 분리막층 사이에는 비정질의 중간 영역이 존재하였으며 구조 내의 Pd는 grain의 내부와 boundary에 관계없이 균일하게 분포하였다.

#### 감사의 글

“본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환(2008-C-CD11-P-10-0-0000)으로 수행되었습니다.”

#### 참 고 문 헌

- [1] H. Iwahara, “Technological challenges in the application of proton conducting ceramics”, Solid State Ionics 77 (1995) 289.
- [2] W.G. Coors, “Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane”, J. Pow. Sour. 118 (2003) 150.
- [3] G. Zhang, S.E. Dorris, U. Balachandran and M. Liu, “Interfacial resistances of Ni-BCY mixed-conducting membranes for hydrogen separation”, Solid State Ionics 159 (2003) 121.
- [4] Z. Zhong, “Stability and conductivity study of the BaCe<sub>0.9-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> systems”, Solid State Ionics 178 (2007) 213.
- [5] F. Iguchi, N. Sata, T. Takao and H. Yugami, “Microstructures and grain boundary conductivity of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (X = 0.05, 0.10, 0.15) ceramics”, Solid State Ionics 178(7-10) (2007) 691.
- [6] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura and H. Iwahara, “Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO<sub>3</sub>”, Solid State Ionics 138(1-2) (2000) 91.
- [7] D.H. Kim, Y.C. Jeong, J.S. Park, B.K. Kim and Y.C.

- Kim "Transfer of Oxygen Vacancy and Proton in Y-doped BaZrO<sub>3</sub>", *J. Kor. Ceram. Soc.* 46(6) (2009) 695.
- [ 8 ] K.D. Kreuer, "Proton-conducting oxides", *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 333.
- [ 9 ] M.A.P. Yazdi, P. Briois, S. Georges and A. Billard, "Electrical and structural investigations of perovskite structure reactively sputter deposited coatings", *Solid State Ionics* 180 (2009) 1246.
- [10] H. Limage, F.D. Tichelaar, R. Closset, S. Delvaux, R. Cloots and S. Lucas, "Study of the effect of a silver nanoparticle seeding layer on the crystallisation temperature, photoinduced hydrophilic and catalytic properties of TiO<sub>2</sub> thin films deposited on glass by magnetron sputtering", *Surf. Coat. Tech.* 205(13-14) (2011) 3774.
- [11] R. Thomas, S. Mochizuki, T. Mihara and T. Ishida, "Effect of substrate temperature on the crystallization of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films on Pt/Ti/Si substrates prepared by radio frequency magnetron sputtering with a stoichiometric oxide target", *Mat. Sci. Eng., B* 95(1) (2002) 36.
- [12] I. Levin, T.G. Amos, S.M. Bell, L. Farber, T.A. Vanderah, R.S. Roth and B.H. Toby, "Phase equilibria, crystal structures, and dielectric anomaly in the BaZrO<sub>3</sub>-CaZrO<sub>3</sub> system", *J. Solid State Chem.* 175(2) (2003) 170.
- [13] Y. Kuru, M. Wohlschlögel, U. Welzel and E.J. Mittemeijer, "Coefficients of thermal expansion of thin metal films investigated by non-ambient X-ray diffraction stress analysis", *Surf. Coat. Tech.* 202 (2008) 2306.
- [14] W. Chen, X. Hu, R. Wang and Y. Huang, "On the assembling of Pd/ceramic composite membranes for hydrogen separation", *Sep. Puri. Tech.* 72 (2010) 92.
- [15] S.K. Ryi, J.S. Parka, S.H. Kim, D.W. Kim and K.I. Cho, "Formation of a defect-free Pd-Cu-Ni ternary alloy membrane on a polished porous nickel support (PNS)", *J. Memb. Sci.* 318(1-2) (2008) 346.
- [16] J. O'Brien, R. Hughes and J. Hisek, "Pd/Ag membranes on porous alumina substrates by unbalanced magnetron sputtering", *Surf. Coat. Tech.* 142-144 (2001) 253.