

일반강연 II-4

## Vacuum electrodeposition에 의한 팔라듐 합금 금속막 제조 및 수소 분리에 관한 연구

남승은, 이규호

한국화학연구소 분리소재연구센터

### Fabrication of a palladium alloy composite membrane by vacuum electrodeposition

Seung Eun Nam, Kew Ho Lee

Korea Research Institute of Chemical Technology, Membranes and Separation Center

#### 1. 서 론

팔라듐이나 이의 합금막들은 높은 선택적 투과특성으로 인해 수소 정제나 분리막 반응기와 같은 산업응용 분야에서 매우 높은 관심을 갖고 있다. 상업적으로 이용되고 있는 이러한 막들은 통상적인 metallurgical process에 의해 제조된 self-supported type[1]으로 수소 투과 속도가 낮을 뿐 만 아니라 팔라듐 등은 고가의 귀금속이므로 비경제적이다. 따라서 현재 대부분의 연구자들은 기계적 강도를 유지하기 위한 다공성 지지체 위에 얇은 금속 박막을 코팅함으로써 투과성을 높이는 동시에 경제적인 복합막 형태의 막을 만드는 데 연구의 초점을 맞추고 있다. 이러한 형태의 막을 제조하기 위한 금속 박막 제조법은 무전해 도금법(electroless deposition)[2], 화학증착법(CVD)[3], 스퍼터링(sputtering)[4], 전해도금법(electrodeposition)[5] 등이 시도되었다. 그러나 수소에 대한 우수한 선택적 투과 특성을 갖기 위해서는 대부분 5 $\mu$ m 이상의 두꺼운 막을 제조하였으며 이보다 얇은 막의 제조에 한계가 있기 때문에 이들 막에 대한 기체 투과 특성에 대한 연구결과는 많지 않다.

본 연구에서는 기존의 전기도금법을 응용한 소위 'vacuum electrodeposition'이란 새로운 기술을 도입함으로써 우수한 선택적 투과성을 갖는 2 $\mu$ m 이하의 팔라듐 합금 박막 제조를 가능하게 하였다[6]. 지지체 표면의 거칠음 정도, 평균 기공크기 등의 지지체 성질의 조절에 의한 금속 박막의 핀홀을 최소화함으로써 질소와 같은 inert gas의 투과도는 거의 없게 유지하는 동시에 금속 박막 두께, 결정 구조(e.g. grain size), 합금조성 등을 조절함으로써 수소의 투과도를 높이고자 하였다.

#### 2. 이 론

팔라듐 합금막에서의 수소를 투과 현상은 고압부 측의 막 계면에서 기체분자가 용해되고, 용해된 기체분자가 막 내부를 확산하여, 저압부 측의 반대계면

에서 탈리하여 전달되는 용해 확산 메카니즘이 일반적으로 알려져 있다. 즉, 수소 분자는 팔라듐 표면에서 해리되어 흡착되고 프로톤과 전자로 전리해서 팔라듐내를 확산한다. 막의 저압측에서는 프로톤이 각각의 금속으로부터 전자를 받아들여 흡착 수소 원자로 되고 원자는 분자로서 탈착된다. 따라서 편홀이 없는 팔라듐 합금막에서는 수소 기체만이 투과하게된다. 금속막에서 수소의 이동 현상은 Sievert's 열역학 관계로부터 막의 양쪽면에 해당하는 수소의 압력에 관계한다. 이 때 수소의 투과계수는 다음과 같은 Richardsons 식으로 나타낼 수 있다.

$$N = - [D_M K_S / 2] (P_{up}^{1/2} - P_{dn}^{1/2}) / d_M$$

여기에서  $K_S$ 는 Sivert 상수,  $P$ 는 평형상태에서 수소의 부분 압력을 나타내며 지수  $1/2$ 은 각 수소 분자가 두 개의 독립된 원자로 해리됨으로써 유도된 값이다. 투과 기체의 선택적 투과성(permeability)은 분리계수(separation factor)를 의미하며 이는 특정 온도에서 순수한 기체의 투과 계수의 비로서 정의할 수 있다.

### 3. 실험

복합막을 제조하기 위한 다공성 지지체로 316L SUS(Mott Metallurgical Co.)를 사용하였으며 도금전에 지지체의 표면을 활성화시키기 위해 5 wt% 황산용액으로 처리하였다. 도금층의 반대편에서 약 600 Torr정도의 진공을 걸어 준 상태에서 일정시간동안 전류의 크기를 변화시키면서 도금을 실시하였다.

제조된 도금층의 조성과 상구조(phase structure)를 알아보기 위해 energy dispersive spectroscopic analysis(EDS) 와 X-ray diffraction(Diano XRD 8200)에 의해 수행되었다. 또한 도금된 층의 표면 및 단면의 모폴로지는 주사 전자 현미경(SEM, JEOL, JSM-840A)을 사용하여 관찰하였다. 막을 투과하는 기체의 투과도는 mass flow meter(Matheson Co.)로 측정하였으며 그라파이트 링을 사용하여 실링하였다. 측정된 플럭스로부터 수소 기체의 투과도를 계산하였으며 분리계수(selectivity)는 수소에 대한 질소 기체의 투과도로 부터 계산하였다.

### 4. 결과 및 토론

표면의 거칠음 정도, 평균기공크기 등의 지지체 표면의 성질을 조절함으로써 도금층의 defect를 최소화하여 편홀이 없는 치밀한 박막을 얻을 수 있었다. 팔라듐 합금 도금을 하기 전에 지지체의 표면의 거칠음 정도를 줄이기 위한 전처리 공정이 반드시 필요했으며 이를 위해 니켈 파우더 충전법과 구리도금법을 사용하였다. 이러한 방법은 효과적으로 지지체 표면의 거칠음 정도를 조절해 줄 뿐만 아니라 니켈파우더가 지지체 표면에 끌고루 분산됨으로써 기체

분리막의 지지체로 적절한 기공크기를 갖게 해 주었다. 자세한 내용은 참고문헌 [6]에 나타나 있다. 전기도금법에 의해 형성된 도금층의 상태는 실험조건에 의존하며 특히 전류밀도는 도금층의 도금 속도, 조성 및 구조에 상당히 중요한 영향을 미쳤다. 전류밀도가 작을수록 도금층의 두께가 얇고 도금층의 팔라듐 조성이 증가함에 따라 수소 기체의 투과도가 증가하였으며 치밀한 도금층의 형성으로 인해 선택도가 큰 값을 보였다. 또한 2  $\mu\text{m}$  이하의 팔라듐 합금 박막을 투과하는 수소 투과 메카니즘은 결정구조에도 의존하며 20  $\mu\text{m}$  이상의 두꺼운 금속막에서 측정된 수소 투과도와는 꽤 다른 경향을 보였다.

## 5. 참고문헌

1. R.Goto, Purification of hydrogen by selective osmosis with palladium alloy membranes, Kagaku Kogaku, 34 (1970) 381.
2. Collins, J.P. and way, J.D., Preparation and Characterization of a composite palladium-ceramic membrane, Ind. Eng. Chem. Res., 32, (1993) 3006-3013.
3. Yan, S., Maeda, H., Kusakabe, K. and Morooka, S., Thin palladium membrane formed in support pores by metal organic chemical vapor deposition method and application to hydrogen separation, Ind. Eng. Chem. Res., 33, (1994) 616-622.
4. V.Jayaraman, Y.S.Lin, M.Pakala, R.Y.Lin, Fabrication of ultrathin metallic membranes on ceramic supports by sputter deposition, J. Membrane Sci., 99 (1995) 89.
5. H. Kikuchi, Alloy plated membranes for Hydrogen separation and their manufacture, Japanese Patent 88,294,925 (1988).
6. Seung-Eun Nam, Sang-Hak Lee, Kew-Ho Lee, Preparation of a palladium alloy composite membrane supported in a porous stainless steel by vacuum electrodeposition, J. Membrane Sci., (1998) (in printed).