한국에너지공학회(1999년도)
춘계 학술발표회 논문집 P165~170

팔라듐 무전해 도금을 위한 활성화 처리에 대한 연구

허장은*, 우상국 ,서동수*, 한성옥, 한인섭, 서두원
*충남대학교 재료공학과, 한국에너지기술연구소

Activation Effect on Palladium Electroless Plating of Porous Stainless Steel Support

*Heo Jang Eun, Woo Sang Kuk,*Suhr Dong Soo, Han Seong Ok,
Han In Sub, Seo Doo Won
*Department of Material Science and Engineering, Chungnam Nat'l Univ.
Korea Institute of Energy Research

Abstract

Palladium membranes have high selectivity of separation and removal of hydrogen to chemical process at high temperature. For the development of hydrogen permeable membrane, palladium was deposited on porous stainless steel support by electroless plating method. In this work, the activation effect on the surface of stainless steel support has been investigated for the effective palladium plating. The morphology and microstructure were characterized by SEM and the composition was analyzed by EDX. It is found that the composition of deposited nuclei on the stainless steel support was changed in accordance with activation cycles. It is also observed that Sn-enriched nuclei has been changed to Pd-enriched nuclei over the fifteenth activation. The uniform deposition of the dense palladium layer on porous stainless steel support has been performing with Sn-enriched nuclei and comparing with Pd-enriched nuclei.

1. 서 론

팔라듐은 금속 그 자체가 고온에 강한 성격과 산화 및 수소 취성에 저항이 크고, 특히 선택적 분리 및 탈수소에 대한 고 효율성을 나타내므로, 고온 화학공정에의 적용이 크게 기대되고 있다. 실제로 이러한 특징들을 이용한 수소 분리막의 경우, 천연가스인 에탄이나 프로판을 탈수소화하여 에틸렌이나 프로필렌으로 전환하는 연구가 활발히 진행중에 있다. 그러나 팔라듐 자체만으로는 강도가 떨어지기 때문에 다공성 스테인레스 스틸을 지지체로 하여 얇은 팔라듐막을 담지시켜 사용하고 있다.

무전해 도금법은 전기를 사용하지 않고 선택적인 촉매 환원에 의해 금속염 용액으로부터 금속을 석출, 도금시키는 방법으로서 전기공급이 필요하지 않으므로 장비가 아주 간단하며, 지지체 표면 위에 담지되는 박막이 얇고, 치밀하며, 전반적으로 균일한 특징을 가지고 있다.

무전해도금법을 이용하여 도금을 행할 경우, 먼저 표면을 활성화 처리하여 도금할 지지체의 표면에 환원반응의 촉매가 되는 핵을 담지할 필요가 있다. 본 연구에서는 다공성 스테인레스 스틸 지지체에 팔라듐 박막을 효율적으로 담지시키기 위하여 먼저 지지체의 표면 활성화 처리 횟수에 따른 특성을 조사하고 팔라듐 도금에 대한 기초연구를 수행하였다.

2. 실 험

2.1 세 척

도금하고자 하는 다공성 스테인레스 스틸 지지체(porous 316L stainless steel, Mott Metallurgical Co.U.S.A O.D.: 12.9 mm, I.D.: 9.0 mm, L= 10 mm, 평균 입경: 0.5㎛)의 표면을 세척하기 위하여 CCl_4 용액 내에서 60분 동안 초음파 처리하고 증류수로 씻은 후 건조하였다.

2.2 활성화 처리

다공성 스테인레스 스틸 지지체 표면에 핵 형성을 위하여 활성화 처리를 행하였다. 〈표 1〉 과 같은 조성을 가진 Sn 용액과 Pd 용액을 각각 제조한 후 Sn 용액과 Pd 용액에서 번갈아 각 5분씩(1회) 활성화처리를 하였다. 이 과정을 반복하여 10회, 15회, 20회 25회, 30회 수행한 후 증류수로 세척하여 건조시켰다. 각 시료의 무게변화, 표면분석 및 성분분석(SEM, EDS, Philips, Model XL30,Netherland)을 행하였다.

〈표 1〉 활성화 처리 용액 조성

	Pd solution	Sn solution
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$(g/l-Junsei.Chem..Jp)	-	1
$PdCl_2$(g/l-Junsei.Chem.Jp)	0.5	-
HCl (36.46%, ml-Junsei.Chem.Jp)	1	1
Temperature(℃)	20	20
Nucleation time(min)	5	5

2.3 Pd 도금

〈표 2〉에 표시한 hydrazine을 환원제로 한 팔라듐 도금용액을 제조하고 15회 활성화 처리한 시편을 사용하여 팔라듐을 도금하였다. 금속염으로는 $PdCl_2$,(Showa,Chem.Japan) 착화제로 EDTA 2Na(Showa.Chem.Japan), 완충제로는 NH_3(28%-동양 화학) 사용하였다. 30분동안 반응을 진행한 후 건조시켜 표면분석 등 팔라듐 도금 반응에 대한 특성을 분석하였다.

〈표 2〉 팔라듐 무전해 도금용액 조성

Composition	Pd solution (A)	Pd solution (B)
$PdCl_2$(g/l)	4.53	4.53
28% NH_4OH(ml/l)	198	198
EDTA 2Na(g/l)	40.1	40.1
N_2H_4(ml/l)	5.6	5.6
Temperature(℃)	55 ~65	60~62
pH	9.5 ~ 9.7	10.2~10.4

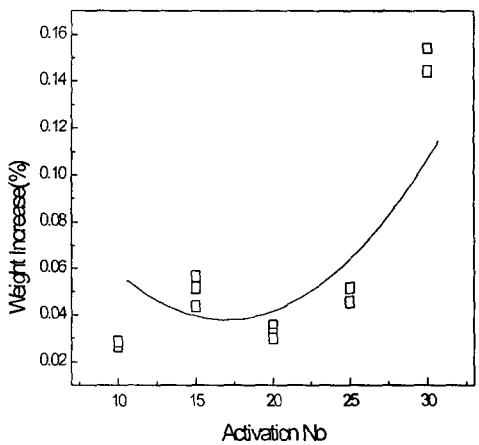
3.실험결과 및 고찰

3.1 활성화 처리 횟수에 의한 영향

10회부터 30회까지 활성화 처리 횟수에 대한 무게 변화를 [그림 1] 에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 초기 15회까지는 시편의 무게가 증가하다가, 그후 20회까지는 감소하며 20회 이후부터 다시 무게가 증가하는 경향을 보인다. 활성화 처리 15회까지 나타나는 무게 증가는 지지체 표면에 Sn 핵의 생성에 의한 것으로, 15회에서 20회 사이에서 무게가 감소하는 것은 원자량이 큰 Sn(원자량: 118.7)이 원자량이 작은 Pd(원자량: 106.4)로 바뀌기 때문에 나타나는 결과로 해석할 수 있다. 활성화 처리 20회 이후부터의 무게 증가는 Pd 핵의 성장과정에 의한 것으로 해석할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 10회, 15회 및 20회 활성화 처리된 스테인레스 스틸 지지체의 표면을 SEM과 EDS로 분석하였으며 그 결과는 [그림 2], [그림 3], [그림 4]와 같다.

[그림2]는 다공성 스테인레스 스틸 지지체에 10회 활성화 처리된 시료의 표면 미세구조 및 EDS 분석결과이다. 미세구조 분석을 통하여 스테인레스 스틸 지지체의 기공 경계면에 흰색의 핵이 먼저 생성되고 있음을 알 수 있다. 이는 EDS 분석 결과에서 알 수 있듯이 지지체(A)에는 Sn과 Pd가 거의 나타나지 않으나 핵 생성부분(B)에는 Sn과 Pd가 약 50% 존재하는 것을 알 수 있다. [그림 3]은 다공성 스테인레스 스틸 지지체에 15회 활성화 처리된 시료의 표면 미세구조 및 EDS 분석결과이다. [그림 3]의 미세구조에서 흰색의 핵이 10회 활성화 처리되었을 경우보다 증가한 것을 알 수 있다. 반면에 [그림 4]에 나타난 바와 같이 활성화 처리를 20회 한 시료의 경우에는 Sn이 전혀 존재하지 않음을 알 수 있다. 25회 이상 활성화 처리를 한 시료의 경우에는 모두 Pd 핵만이 존재하고 활성화 횟수가 증가함에 따라 Pd 핵이 불균일하게 점차 성장해 나가는 것이 관찰되었다. 이상의 결과로부터 Sn 용액과 Pd 용액, 두 용액을 이용한 다공성 스테인레스 스틸 지지체의 활성화 처리에 의하여 먼저 Sn 이온이 지지체 표면에 부착되어 Sn 핵이 형성된 후에 식(1)의 반응에 의하여 Pd 핵으로 환원되는 것으로 해석할 수 있다.

$$Sn^{+2} + Pd^{+2} \rightarrow Sn^{+4} + Pd^{0} \qquad (1)$$

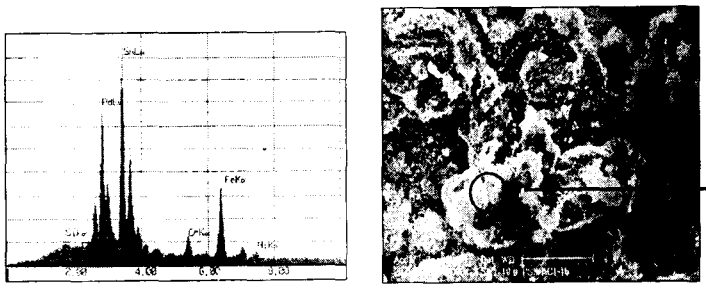


[그림 1] 활성화 횟수에 따른 무게 변화

Element	at%
Si	2.04
Mo	1.17
Pd	0
Sn	0.15
Cr	18.06
Fe	67.79
Ni	10.79

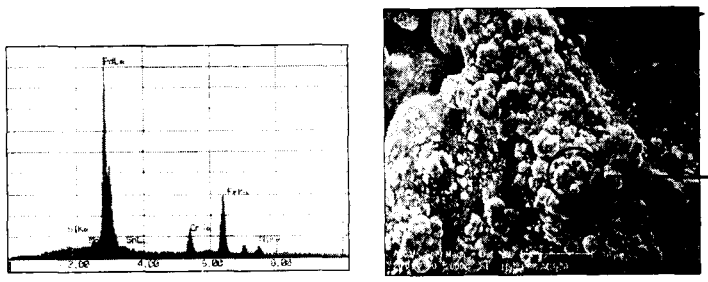
Element	at%
Si	1.04
Mo	0.62
Pd	15.07
Sn	38.40
Cr	9.67
Fe	31.30
Ni	3.90

[그림 2] 10회 활성화 처리한 시료의 SEM 및 EDS 분석 결과
왼쪽 지시 부분(A), 오른쪽 지시 부분(B)



Element	at%
Si	1.82
Mo	0.12
Pd	22.94
Sn	42.57
Cr	5.20
Fe	25.15
Ni	2.21

[그림 3] 15회 활성화 처리한 시료의 SEM 및 EDS 분석 결과



Element	at%
Si	0
Mo	0
Pd	48.33
Sn	0
Cr	10.68
Fe	34.93
Ni	6.07

[그림 4] 20회 활성화 처리한 시료의 SEM 및 EDS 분석 결과

3.2 Pd 무전해 도금

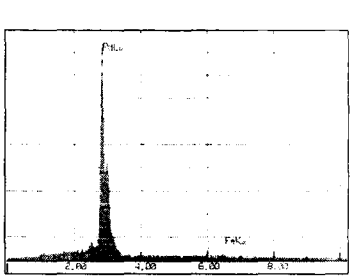
Pd 석출 속도는 도금액의 온도, pH, Pd 농도, 환원제 농도 또는 안정제 등의 농도에 민감하게 반응한다. 본 연구에서 사용한 N_2H_4 환원제의 경우, 산성용액에서는 환원력이 약하기 때문에 일반적으로 알칼리 용액에서 사용한다. 알칼리성 도금용액 중에서는 식(2)와 같은 반응에 의하여 금속이 석출되는 것으로 알려져 있다.

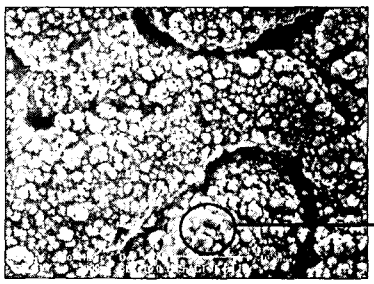
$$
\begin{aligned}
&\text{양극반응 :} \quad N_2H_4 + 4\,OH \rightarrow N_2 + 4\,H_2 + 4\,e \\
&\text{음극반응 :} \quad 2\,M^{2+} + 4\,e \rightarrow 2\,M^{0} \qquad (2) \\
&\text{전체반응 :} \quad 2\,M^{2+} + N_2H_4 + 4\,OH \rightarrow 2\,M^{0} + N_2 + 4\,H_2
\end{aligned}
$$

N_2H_4의 환원반응의 구동력 또는 반응속도는 다른 환원제에 비하여 매우 작다. 짧은 시간에 팔라듐을 많이 석출시키기 위하여 석출속도를 지나치게 크게 하면 팔라듐의 석출이 스폰지 상으로 되기도 하고 용액 중에서 금속 미립자가 석출되고 도금액은 자연분해를 일으키게 되어 효과적인 팔라듐 도금이 일어나지 않게 된다. 따라서 밀착력이 좋은 팔라듐이 석출되고 도금액이 자연분해되지 않는 정도로 도금용액을 안정화하는 것이 필요하다.

[그림 5]에는 지지체의 표면을 15회 활성화 처리한 시편을 60분 동안 55~65℃, pH 9.5~9.7에서 팔라듐 도금한 결과(A)와 61~62℃, pH 10.2~10.4로 안정화시킨 도금용액에서 30분간 도금한 결과(B)를 비교하였다. 그림에서 보는 바와 같이 지지체 표면에 핵생성 되어 있던 Pd가 팔라듐 도금용액으로부터 공급된 Pd 이온에 의하여 성장되어 전반적으로 시료의 표면을 밀집하게 덮어 가는 모습을 관찰할 수 있다.

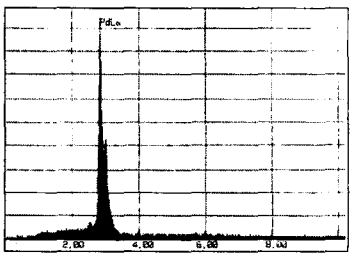
(A)

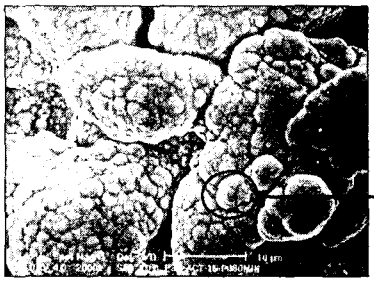




Element	at%
Si	0
Mo	0
Pd	98.57
Sn	0
Cr	0
Fe	1.43
Ni	0

(B)





Element	at%
Si	0
Mo	0
Pd	100
Sn	0
Cr	0
Fe	0
Ni	0

[그림 5] 15회 활성화 처리한 시료의 Pd 도금 결과

팔라듐 도금은 도금용액의 온도, pH 및 환원제 첨가시기 및 방법에 매우 민감하게 반응하였으며 60~62℃의 온도, pH 10.2~10.4에서 가장 안정한 용액을 형성하였다. [그림 5]에서 알 수 있는 바와 같이 불안정한 용액의 조건(A)에서 60분간 도금시킨 시료와 비교시 안정화된 용액 조건(B)에서 팔라듐을 도금시킨 경우에는 30분 동안에 팔라듐 도금이 훨씬 더 진행된 것을 알 수 있다. 도금된 부분의 성분 분석 결과 Sn은 전혀 존재하지 않았으며, 팔라듐 도금의 진행은 주로 생성된 핵 주위에서 방사상으로 성장하고 있으므로 pH, 온도, 용액 조성의 조절과 함께 삼투압을 이용한 도금기술 등 새로운 방법이 적용되면 균일한 두께 및 밀도가 높은 팔라듐 도금이 효율적으로 이루어질 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

(1) 팔라듐 도금을 위한 활성화 처리에서 Sn 용액과 Pd 용액, 두 용액을 사용하였을 때 Sn 핵이 먼저 생성된 후 환원반응에 의하여 Pd 핵으로 성장된다.

(2) 활성화 처리에 의한 핵 형성은 다공성 스테인레스 스틸의 기공 부위에서 주로 이루어지며 방사상으로 핵성장이 이루어진다.

(3) Sn 핵이 Pd 핵으로 변화되는 과정에서 Sn과 Pd의 원자량 차이에 의한 무게 감소 현상을 보인다.

(4) 팔라듐 도금은 도금용액의 온도, pH 및 환원제 첨가시기 및 방법에 매우 민감하며 온도는 60-62℃, pH는 10.2-10.4에서 가장 안정한 용액을 형성하였다.

(5) Hydrazine의 첨가시기는 도금용액이 안정된 후에 첨가하여야 팔라듐 금속이 석출되지 않고 시편에 우수한 팔라듐 도금 결과를 얻을 수 있었다.

참고 문헌

1. Anwu Li, Weiqiang Liang, Ronald Hughes, "Chacterisation and permeation of palladium/stainless", J. of Membrane Science, Vol.149, pp.259-268, 1998.
2. Peter P. Mardilovich, Ying She, and Yi Hua Ma, Min-Hon Rei, "DeFect-Free Palladium Membranes on Porous Stainless-steel Support, AIChe J., Vol.44, No.2, pp.310-322, 1998.
3. 上官成之외 3인, "無電解 도금법에 의한 Palladium 薄膜 調製", 日本化學學會誌, no.6, pp.669-675, 1990.
4. S.N. Athavable and M.K. Totlani "Electroless Plating of Palladium", Metal Finishing, pp.23-27, 1989.
5. H.Ocken, B.G.Pound, D.H.Lister, "Depositoin and Characterization of Electroless Palladium on Austenic Stainless Steel", Thin Solid Films, Vol.171, pp.313-322, 1989.