

## Pd 박막 시료의 제작 조건이 수소 흡수-방출 동역학에 미치는 영향에 관한 연구

엄대현, 유정국, 조영신

강원대학교 과학교육과

### The effect of Pd film evaporation condition on the kinetics of hydrogen absorption-desorption

Dae-hyun Um, Joung-gouk Yoo, Young-sin Cho

Department of science education, Kangwon national university

#### Abstract

This study was conducted to know to the effect of Pd film(180Å thick) evaporation condition on the kinetics of hydrogen absorption-desorption.

The activation energy of the forward reaction, the activation energy of the backward reaction, and the enthalpy were calculated by hydrogen absorption-desorption in  $\alpha$ -phase.(25~50°C temperature)

The activation energy of the forward reaction of Pd film, which is made at room temperature, is  $6.4 \pm 0.4$  kcal/mol H and of the backward reaction  $8.4 \pm 1.5$  kcal/mol H, which yields the reaction enthalpy  $-2$ kcal/mol H.

The activation energy of forward reaction of Pd film, which is made at 300°C, is  $-0.18 \pm 0.61$  kcal/mol H and of the backward reaction  $-0.17 \pm 2.3$  kcal/mol H.

The sample of 300°C is more stable than the sample of room temperature in its structural compactness and resistance value but standard error of result of 300°C sample is higher than sample of room temperature do.

## 초록

각각 다른 기판온도에서 진공 증착법으로 제작된 Pd 박막들의(두께 180Å) 수소 흡수-방출 동역학을 실험하였다.  $\alpha$  상, 25~50°C 온도영역에서 수소기체를 흡수-방출 시키면서 정방향과 역방향 활성화에너지를 구하고 반응엔탈피를 구하였다.

기판의 온도가 상온인 시료는 정반응 활성화에너지가  $6.4 \pm 0.4$  kcal/mol H이고 역방향은  $8.4 \pm 1.5$  kcal/mol H, 반응엔탈피는  $-2$  kcal/mol H였다. 기판의 온도가 300°C인 시료는 정방향 활성화에너지  $-0.18 \pm 0.61$  kcal/mol H이고 역방향 활성화에너지  $-0.17 \pm 2.3$  kcal/mol H였다.

기판의 온도가 300°C인 시료의 구조적 치밀성, 온도변화에 따른 비저항 값의 변화율 등을 측정해 보았을 때 기판의 온도가 상온인 시료에 비하여 더 안정된 상태였지만 활성화에너지의 오차값이 크게 얻어졌다.

## 1. 서론

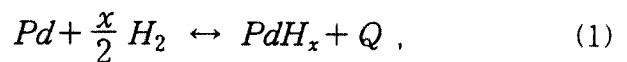
많은 양의 수소가 금속내부에 흡수되기도 하고 방출되기도 한다. 그러나 덩어리(bulk) 시료의 경우 수소의 흡수와 방출 과정을 거치면서 분말화 되어 수소 흡수, 방출 동역학에 변화를 주게 된다. 이는 분말화에 의한 표면적 증가와 입자 사이의 접촉 면적 변화에 의한 열전달 계수의 변화에 따른 효과이다. 박막형태의 수소저장금속은 덩어리 시료에 비해 분말화 현상이 적고 수소 흡수시 박막의 두께 변화에 따른 크기효과(size effect)를 관찰할 수 있다.

이 실험에서는 수소 흡수 금속의 대표적인 금속인 Pd박막(180Å)를 사용하였다. 시료제작시 기판의 온도 조건에 따른 현상을 관찰하기 위하여 상온의 기판에서 제작한 것(Pd4a, 180Å)과 300°C의 온도의 기판에서 제작한 것(Pd934b, 180Å)을 같은 조건에서 실험하여 25~50°C로 0~5torr까지 수소를 흡수, 방출 시키면서 그 동역학을 관찰하였다. 또한  $\alpha'$  상에서의 실험을 하여 수소농도의 변화를 알아보았다. 그리고 각각의 정방향과 역방향 활성화에너지를 구하고

엔탈피를 구하여 선행실험의 시료두께 800Å, 180Å, bulk와 비교분석하였다.

## 2. 이론

수소분자는 정방형계(face-centered-cubic)의 결정구조를 가지고 있는 Pd금속 표면에 흡착한 후 수소원자로 분해된 다음 Pd 내부로 확산되어 octahedral site로 들어가게 된다. Pd금속 내에 들어간 수소는 Pd금속과 반응하여 새로운 화합물을 만들고 압력을 조정하면 다시 Pd금속 밖으로 나오게 된다. 그리고 이 과정에서 반응열의 출입이 있게 된다.



여기서 Q는 수소흡수, 방출시 발생하는 반응열이다.

박막의 경우 시료의 비저항은 다음과 같이 표현된다.

$$\rho_{film} = \rho_{ph} + \rho_g + \rho_s, \quad (2)$$

여기서  $\rho_{ph}$ 는 결정격자의 진동에 의한 것이고,  $\rho_g$ 는 기하학적 구조결합에 의한 산란에 의한 것이다.  $\rho_s$ 는 박막의 표면 산란과 시료제작시의 온도 조건, 온도변화 등에 영향을 받는 항이다. 시료제작시 온도 조건에 의한 영향은 시료의 성장과정과 관련되며 온도가 높을수록 결정의 구조가 더 치밀해져 비저항 값이 작아진다는 것을 알 수 있다.<sup>3)</sup>

수소가 Pd 금속에 들어가면 불순물 역할을 하여 비저항은 증가하게 된다. 상온에서 수소 흡수시 수소농도(H/Pd) 약 70%까지 전기 비저항은 선형적으로 증가한다.<sup>4)</sup> 따라서 수소농도와 금속내 전기 비저항은 비례한다는 사실로부터 수소농도를 구한다.

수소 흡수시 정방향 반응과 역방향 반응이 동시에 일어나게 된다. 따라서 수소 흡수시와 방출시의 실험자료를 이용하여 정방향 반응과 역방향 반응을 따로 분리하여 분석하였다. 수소의 반응율은 다음과 같이 주어진다.

$$V = \frac{1}{A} \frac{dn_H}{dt}, \quad (3)$$

여기서 A는 표면적,  $n_H$ 는 수소의 몰수이다. 수소화율은 정방향과 역방향 수소화율(rate of the forward and backward reaction)의 차이로 주어진다.<sup>7)</sup>

$$V = \vec{V}(P_{H_2}, X_H) - V(X_H), \quad (4)$$

여기서  $X_H$ 는 수소농도,  $P_{H_2}$ 는 수소압력

으로 정방향 반응율은  $X_H, P_{H_2}$ 의 함수이고 역방향 반응율은  $X_H$ 의 함수이다. 정방향 반응율은 다음과 같다.

$$\vec{V} = kP_{H_2} \frac{1}{1 + KX_H}, \quad (5)$$

여기서  $k$ 는 속도상수, K는 흡착평형상수이다. 활성화 에너지는 다음 식을 이용한다.

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right), \quad (6)$$

여기서  $k_B$ 는 볼츠만 상수, T는 절대온도이다.

역반응 반응율은 다음식으로 구할 수 있다.

$$V = k' K \frac{X_H^2}{1 + KX_H} \quad (7)$$

반응 엔탈피는 정방향 활성화 에너지와 역방향 활성화 에너지의 차이로부터 구할 수 있다.

$$\Delta H = \vec{E}_a - E_a \quad (8)$$

### 3. 실험

실험에 쓰인 시료는 두께 180Å으로 시료가 성장하는 기판의 온도를 상온(Pd4a)과 300°C(Pd934b)로 하였다.

Pd4a 박막은 99.99% 순도의 Pd를 가지고, 가열하지 않은 상온의 유리(Corning 2948) 기판위에 열증착하였다. 증착전 압력은  $5 \sim 10 \times 10^{-7}$  torr 이고 증착중 압력은

1~2×10<sup>-6</sup> torr 를 유지하였다. 증착속도는 1Å/sec이고 증발원과 시료사이의 거리는 약 20cm이었다. 박막들의 두께는 증착과정에서 thickness monitor를 사용하여 측정하였다.

Pd934b 박막은 300°C 사파이어 기판위에 열 증착 방법으로 제작되었다. 증착전 압력은 1×10<sup>-7</sup> torr 였으며 증착중의 압력은 2~3×10<sup>-6</sup> torr 이었다. 증착속도는 1Å/sec이고 증발원과 시료사이의 거리는 20cm 이었다. Pd증발원은 순도 99.99%의 Pd리본 (50×15×0.5mm<sup>3</sup>)에 전류를 흘려 보내서 가열하여 사용하였다.

표준 DC-4극 전기 비저항 측정법을 사용하기 위하여 시료의 양쪽 끝에 직경 25μm의 알루미늄선을 초음파 용접하였다. Pd4a시료에서 측정에 사용된 부분의 크기는 3.7×1mm<sup>2</sup>이고 Pd934b시료는 2.35×0.9mm<sup>2</sup>이다.

제작된 시료는 스테인레스강으로 제작한 시료걸이(sample holder)내에 장치하고 진공시켰다. 온도의 조절을 위하여 온도조절기(temperature controller)와 냉각수를 이용하였다.

수소의 압력 조절은 압력트랜듀서(Pressure transducer=PT)(WIKA Model 1390)를 이용하였다. 시료의 저항값의 변화는 DMM(Keithley Model 196)으로 측정하고, 온도는 Pt-100을 DMM(Keithley Model 195A)에 연결하여 측정하였다. DMM으로 읽은 값들은 HPIB카드(HP Model 82335 HP-IB interface card)를 통하여 PC(IBM AT)에 기록하였다.

Pd4a시료는 활성화를 위해 0→2→0torr 를 30°C에서 수소를 흡수-방출시키면서 비저항값의 변화가 평형에 도달할 때까지 총32회 반복하였다. α상 영역의 수소 압력 0~5torr 범위에서 25~50°C 까지 총 31회

시행하였다. 또한 α'상에서의 저항변화를 알아보기 위해 60→640→60torr 의 실험을 시행하였다. Pd934b시료는 Pd4a시료와 동일한 방법으로 실험을 하였으며 시료 활성화 과정이 13회에 끝났으며 α상 영역 0~5torr 범위에서 25~50°C 까지 총 37회 시행하였다.

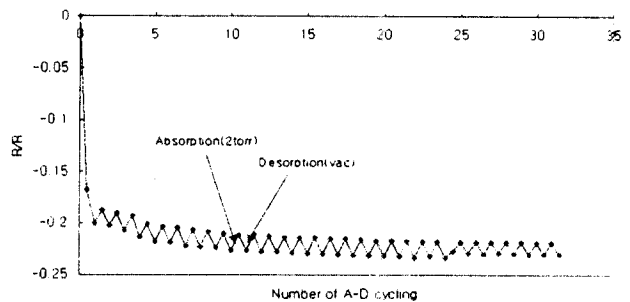


Fig.1 The hydrogen concentration vs. hydrogen A-D. cycling for PdHx film Pd4a(180 Å thick) at 30°C

#### 4. 실험결과 및 분석

진공 열증착시 기판이 상온일 때 제작된 Pd4a(180 Å)의 비저항값은 74.7 μΩcm이고 기판이 300°C 온도에서 만들어진 Pd934b(180 Å)의 비저항값은 20.7 μΩcm이었다. 선행 실험의 Pd4c(180 Å)의 열처리 전 비저항값 85 μΩcm과 3회에 걸친 열처리 후 비저항값 40 μΩcm와 비교해 보면 열처리 전의 비저항값은 제작조건이 동일한 Pd4a의 값과 비슷하며 열처리 후의 값은 Pd934b보다 약 2배 정도 크다는 것을 알 수 있다. 시료제작시 기판의 온도가 300°C일 때 상온에서 만들 때 보다 시료의 성장시 결정 구조가 더 치밀해 지기 때문에 비저항값이 작게 나타나고, 시료 제작 후 열처리한 것보다 작은 값을 나타냈다. 하지만 덩어리시료에 비하여 비저항 값이 큰 것은 시료의 두께가

Table 1. The values of activation and enthalpy of  $PdH_x$

sample name	thickness	forward reaction (kcal/mol H)	backward reaction (kcal/mol H)	enthalpy (kcal/mol H)	ref.
foil	2.5~5 $\mu$ m	6.8	11.5	-4.7	7
Pd933b	800 Å	3.6 $\pm$ 5.6	-	-	8
Pd4c	180 Å	4.6 $\pm$ 0.7	8.4 $\pm$ 5.3	-3.8	8
Pd4a	180 Å	6.4 $\pm$ 0.4	8.4 $\pm$ 1.5	-2	present work
Pd934b	180 Å	-0.18 $\pm$ 0.61	-0.17 $\pm$ 2.3	-0.01	present work

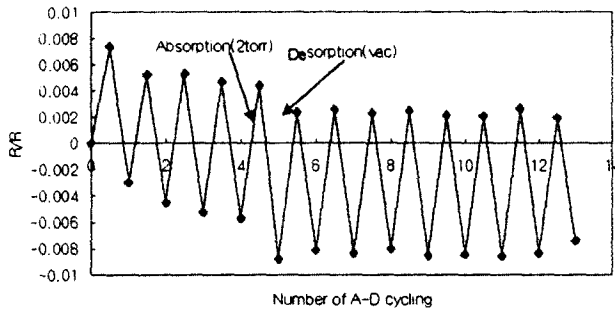


Fig. 2 The hydrogen concentration vs. hydrogen A-D. cycling for  $PdH_x$  Pd934b(180 Å thick) at 30 °C

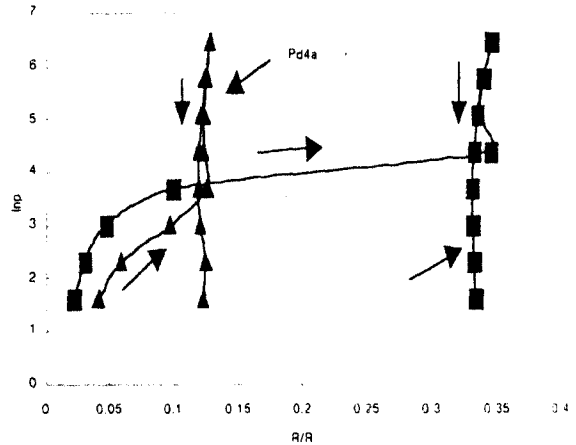


Fig. 3  $\ln P$  vs. fractional change in resistance of Pd film at 30 °C

얇기 때문에 구조적 결함에서 기인된 것으로 보인다.

시료Pd4a와 Pd934b의 수소 흡수, 방출시 열 출입에 의한 비저항값의 변화를 알아보기 위하여 30 °C에서 0-2-0torr를 반복실험하였다. Pd4a의 경우 32회의 반복실험을 하였다. 비저항값이 74.7 $\mu\Omega$ cm에서 57.5 $\mu\Omega$ cm로 23%의 감소를 나타내었다. 1회 수소의 흡수와 방출시 비저항값은 급격한 변화를 보이고 23회까지는 조금씩 감소한 후 평형에 도달하였다.(Fig.1) Pd934b시료는 13회 반복하였다. 비저항값은 20.7 $\mu\Omega$ cm에서 20.5 $\mu\Omega$ cm로 1% 감소하였다.(Fig.2)

이 결과 시료 제작시 기판이 상온을 유지했던 Pd4a 시료가 열출입에 의해 비저항값이 크게 감소하였다. Pd934b시료에 비해 Pd4a

시료의 1회 수소의 흡수, 방출시 전기 비저항값이 급격하게 감소하는 것은 수소와 시료의 반응시 열출입을 통해 시료의 구조적 결함들이 제거되었다는 것을 알 수 있다.

시료의 온도 변화에 따른 비저항 값의 변화를 알아보기 위하여 수소의 출입이 없는 상태에서 25 °C~50 °C까지 온도를 변화 시키면서 비저항 값의 변화를 알아보았다. Pd934b 시료는 0.041 $\mu\Omega$ cm/°C이고 Pd4a시료는 0.066 $\mu\Omega$ cm/°C였다. 온도변화에 따른 비저항 값의 변화가 Pd934b시료가 더 작은 것을 알 수 있다.

시료 내의 전기 저항값의 변화는 흡수되는 수소의 농도에 비례한다. 시료 Pd4a와

Pd934b에 0-640-0torr까지 단계적으로 수소를 가압과 감압하면서 전기 저항값의 변화를 측정하였다. 각 수소 압력당 평형 저항값을 취하여 변화된 저항값  $\frac{\Delta R}{R_0}$  와  $\ln P$  값을 이용하여 그래프를 그렸다.(Fig.3) 시료의 두께가 얇을 수록  $\alpha'$  상에 도달하는 전기 저항값의 변화율이 작다는 것을 알 수 있다.(Fig.4) 그러나 같은 두께의 시료에서 기판의 온도가 300°C에서 성장된 Pd934b(180Å)의 경우  $\alpha'$  상에 도달하는 전기 저항값의 변화율은 상온에서 만들어진 같은 두께의 시료 Pd4a(180Å)보다 큰 값을 가지는 것을 알 수 있다.

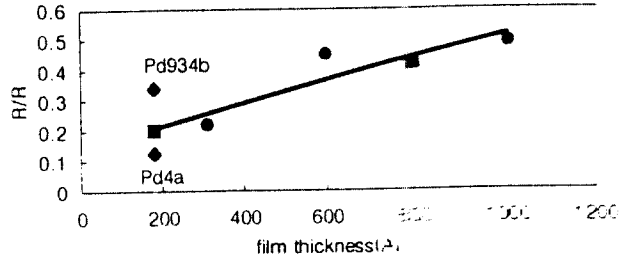


Fig.4 Thickness vs. fractional change of resistance of Pd film  
(◆: present work, ●: ref. 7, ■: ref. 8)

시간에 따른 수소농도의 변화 부터 정방향 활성화에너지를 구하는 분석과정의 그림은 선행연구<sup>11)</sup>와 동일한 방법으로 하였다. 역방향 활성화에너지는 방출시의 수소농도와 반응속도를 구하고 식(7)을 변형하여 Fig.5를 그린 후 선행연구<sup>11)</sup>와 동일한 방법으로 분석하였다. Fig.6은 선행실험의 시료와 본 실험에 쓰인 시료의 정방향 활성화에너지를 구하는 그래프를 함께 그린 것이다. 그리고 다음 Table 1.은 정방향과 역방향 활성화에너지, 반응엔탈피를 나타낸 것이다.

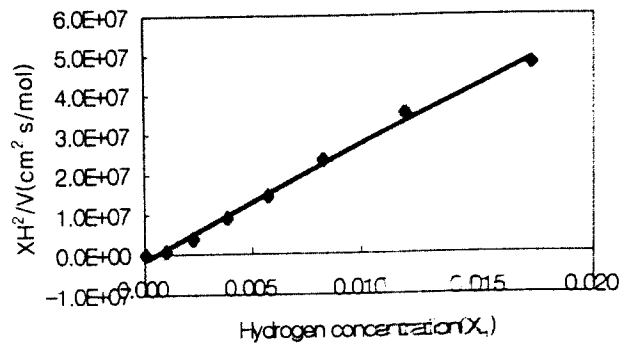


Fig. 5. Plot of  $\frac{X_H^2}{V}$

Pd4a시료와 선행연구에서 구한 Pd4c(180Å, 시료 제작 후 3번 열처리), foil의 엔탈피 값을 비교해 볼 때 각각 -2kcal/mol H, -3.8kcal/mol H, -4.7kcal/mol H로 점점 커짐을 알 수 있었다.

### 5. 결론

$\alpha$  상의 매우 낮은 농도 영역에서는 수소의 반응률을 식(5)로 나타낼 수 있다. 하지만 높은 농도에서는 맞지 않게 된다. 따라서 실험값과 식(5)에  $\vec{V}$  와  $X_H$  를 넣어 함께 그림을 그려 그 유효 범위를 알아보았다.(Fig.7) 약 4%의 수소농도까지는 실험값과 분석값이 일치함을 알 수 있다.

시료 제작시 기판의 온도가 300°C였던 Pd934b시료는 Pd4a시료에 비해 시료활성화 전 비저항 값이 약 1/4에 해당하는 것으로 더 치밀한 구조를 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

시료 활성화 후의 비저항 값을 보면 Pd934b시료는 약 1%가 감소하였고 Pd4a시료는 약 23% 감소하여 1/3로 되었다. Pd4a 시료의 결함들이 활성화 과정의 열출입으로 많이 감소하였지만 여전히 비저항 값의 차이는 많이 나는 것을 알 수 있다.

시료의 온도 변화에 따른 비저항 값의 변화는 Pd934b시료 0.041  $\mu\Omega$  cm/°C 이고 Pd4a시

료는  $0.066 \mu \Omega \text{ cm}/^\circ\text{C}$ 였다. 온도변화에 따른 비저항 값의 변화가 Pd934b시료가 더 작은 것을 알 수 있다.

Pd4a 시료는 정방향과 역방향의 활성화 에너지는  $6.4 \pm 0.4 \text{ kcal/mol H}$ ,  $8.4 \pm 1.5 \text{ kcal/mol H}$ 였고, Pd934b시료는  $-0.18 \pm 0.61 \text{ kcal/mol H}$ ,  $-0.17 \pm 2.3 \text{ kcal/mol H}$ 였다. Pd4a 시료의 활성화 에너지 값은 오차  $\sigma_b$  값이 비교적 작으나 Pd934b시료는 큰 값이 나왔다. 시료의 구조적 치밀성, 온도변화에 따른 비저항 값의 변화율 등을 보았을 때 Pd934b시료가 더 안정된 상태였지만 오차는 훨씬 크게 나왔다. 그 원인에 대해서는 후속 연구가 더 진행 되어야 하겠다.

영역)에 관한 연구, 강원대학교 교육대학원 석사학위 논문(1998)

9. 김창원, 전기저항 측정법을 이용한 Pd박막( $180 \text{ \AA}$ ,  $\alpha$ 상영역)의 수소 흡수·방출 동역학에 관한 연구, 강원대학교 과학교육과 졸업논문(1997)
10. Philips R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw-Hill(1969) 92-99
11. Young-sin Cho, Jong-suk Lee, Chang-won Kim, 수소에너지 Vol. 9. No. 1(1998) 25-30.

## 참고문헌

1. Ming-may Lee and R. Glosser, Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge, Bd.147, S. 27-32(1986) 665-670
2. R. Feenstra, G J de Bruin-Hordijk, H L M Bakker, R Griessen and D G de Groot, J. Phys. F13,L13(1983) 71-76
3. Ludmila Eckertova, Physics of Thin Films, Plenum Press, New York and London(1986), 129-228
4. F. A. Lewis, The Palladium Hydrogen System, Academic Press, London and New York(1967), 53-67
5. J. C. Barton, F. A. Lewis and I. Woodward, Trans, Faraday Soc, 59(1962)1201-1207
6. R Feenstra, Private Communication
7. W. Auer and H. J. Grake, Berichte der Bunsen-Gesellschaft, Bd. 78. Nr.1(1974) 58-67
8. 이종숙, Pd박막의 수소 흡수 동역학( $\alpha$ 상