

수소 흡수 - 방출에 의한 Pd 박막의 광투과도 특성변화

조영신

강원대학교 과학교육학부
강원도 춘천시 효자2동 192-1, 200-701

Optical Transmittance Change of Pd Thin Film by Hydrogen Absorption and Desorption

Young sin Cho

Department of Science Education, Kangwon National University
Chuncheon, Kangwon, 200-701, S. Korea

Abstract

The optical transmittance change of Pd thin film due to hydrogen absorption and desorption was examined at room temperature. Hydrogen absorption and desorption cycling effects on optical transmittance were measured 6 times in the pressure range between 0 and 640 torr. Optical transmittance of Pd film was increasing with increasing hydrogen pressure. Ratio of optical transmittance to the change of pressure at β phase is bigger than that of low hydrogen pressure range.

1. 서론

현재 인류에게는 해결해야 할 여러 가지 문제들이 있다. 그 중에서 가장 심각한 문제중의 하나는 에너지원의 고갈과 대기 오염의 문제이다. 이러한 문제점들을 근원적으로 해결하기 위한 차원에서 수소에너지에 대한 연구가 행해지고 있다. 무궁한 태양에너지원을 이용하여 수소를 생산하고 이 수소를 저장, 운송, 사용하므로써 위에서 지적한 문제점을 해결하려고 한다. 수소는 연소된 후에 부산물로 수증기만을 만들기 때문에 수소 기체는 대기오염원을 줄이기 위한 이상적인 연료라고 할 수 있다. 이러한 수소에너지를 이용하기 위한 공학적인 연구가 진행되고 있으며 일부 국가에서는 실용화하여 시제품들을 생산하고 있다. 수소 기체는 무색, 무취한 상태이기 때문에 인간의 감각기관으로는 수소 기체가 공기중에 누출된 것을 감지하기 어렵다. 공기내의 수소 함유량이 4.0~75 부피%일 때 폭발이 일어날 수 있기 때문에 수소 기체의 누출을 감지하고 폭발을 사전에 예방하는 것은 수소에너지를 안전하게 사용하기 위한 필수 조건이라고 할 수 있다.

수소 가스를 감지하는 몇몇 종류의 센서들이 개발되어 있다. 일반적인 대부분의 수소 센서는 표면을 청결히 하고 감도를 강화시키기 위해 150°C의 높은 온도가 필요하다. 이와 같은 센서들의 문제점은 센서가 비교적 높은 온도에만 작동이 가능하다는 점이다. 이러한 문제점을 해결할 수 있는 실온에서 동작하는 센서가 최근 연구되고 있다¹⁾. 이 센서는 얇은 Pd 박막으로 구성되어 있는데 Pd 박막의 광투과도(Optical transmittance = OT)가 실내 공기 속의 수소 농도에 따라 변화하는 성질을 이용한 것

이다.

Pd에 수소가 흡수 또는 방출되면 Pd의 전자에너지 준위에 변화가 생기게 된다^{2,3)}. 이러한 에너지 준위의 변화에 의하여 Pd의 광투과도에 변화가 생기게 된다. 따라서 시료내에 흡수되는 수소의 양을 광투과도의 변화를 측정함으로써 알아낼 수 있다. 이 연구에서는 진공증착 방법에 의하여 제작된 두께 312Å의 Pd 박막에 수소를 단계적으로 가압-감압하면서, 광투과도 측정장치(RS Spectrophotometer)를 사용하여 광투과도의 변화를 측정하였다.

2. 실험 방법

Pd 박막($2 \times 7.5 \text{ mm}^2$)을 진공내(증착중 진공도= 10^{-5} mb)에서 유리(Corning 2948) 기판 위에 열 증착하였다. 이때 기판을 200°C로 가열하여 박막의 접착성을 향상하도록 하였다. 증착속도는 1 Å/sec이고 증발원과 시료사이의 거리는 약 20 cm 이었다. 박막의 두께는 증착과정에서 두께 측정기를 사용하여 측정하였다.

시료내의 수소 장입은 기체 상태의 고순도 수소 (순도 = 99.999%)를 사용하여 압력 단계별로 가압하는 방법을 사용하였다. 수소 압력 측정은 압력 변환기(WIKA Model 1290)를 이용하였다. 광투과도 측정을 위한 실험장치는 그림 1과 같다. 광원(할로겐 램프)에서 나온 빛이 파장조절기를 통과하면서 일정 파장으로 조절된다. 파장조절기를 통과한 빛은 첫 번째 볼록렌즈를 만나 평행광으로 유도되고 Pd 박막에 투사된 후 투과된 빛은 다시 두 번째 볼록렌즈를 통과하여 광센서에 도달하게 된다.

광투과도 측정장치는 투과도의 절대적인 값이 아닌 최초상태(진공상태)와 비교하

여 상대적인 값을 산출하기 때문에 광투과도 측정장치를 작동한 후 진공상태의 Pd 박막의 투과도를 기준값으로 Data를 수집하였다. 이때 빛의 파장은 잡신호의 레벨이 낮은 영역의 중간값에 해당하는 700nm로 고정하였다. 시료실내의 수소 압력을 변화시키면서 광투과도를 측정하였다. 각 단계는 수소흡수를 위해 1시간의 시간간격을 두었다. 각 압력 단계에서 1분 동안 빛을 투과시켜 광센서에 도달하는 광량의 변화율을 측정하였다. 그 실험결과는 센서와 연결된 광량실험장치(Optometrics CB-3 Controller)를 통해 PC에 저장된다.

시료의 온도는 PT-100을 DMM(Keithley Model 195A)에 연결하여 측정하였다. 온도 변화에 의한 광센서의 특성변화와 Pd 박막의 광투과도의 변화를 줄이기 위하여 시료 실 온도가 일정하게 유지되도록 하였다. 시료 용기를 두께 5 cm의 스티로폼으로 제작한 보온 상자 속에 설치하고 자동온도 조절장치를 사용하였다. 온도 조절을 효율적으로 하기 위하여 소형 환풍기를 사용하여 보온 상자내의 공기를 강제 순환시켰다.

시료를 활성화시키기 위하여 30℃에서 일정 압력(20 torr)의 수소를 가한 후 30분 후에 배기시키는(30분간 진공시킴) 실험을 총 33회 반복하였다. 수소 흡수 실험은 30℃에서 수소 압력을 5torr에서 640torr까지 단계적으로 변화시키면서 총 6 회 시행하였다. 수소 압력은 수소흡수시 발생하는 반응열로 인한 시료의 손상을 방지하기 위하여 가능한 작은 압력 단계(5, 10, 20, 40, 80, 160, 320, 640torr 등으로)로 조정하였다. 시료내에 수소를 가압하는 데 걸리는 시간은 평균 6시간 소요되었다. 일반적으로 시료내의 수소가 완전히 빠져 나와 원래의 광투과도로 되돌아 오는데 걸리는 시간은 가압 시에 비

하여 훨씬 긴 시간이 소요되므로 수소를 가압하고 감압한 후에는 시료를 진공상태에서 10시간 이상 둔 후 후속 실험을 시행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 실온에서 Pd 박막 시료의 활성화 단계의 끝 부분을 보여 준다. 수소 흡수 방출 반복횟수가 약 26회까지는 시료의 광투과도의 변화가 일관성을 보이지 않았으나 그 이후의 수소 흡수 방출과정에서는 광투과도의 변화의 추세가 포화되는 경향을 나타내고 있다.

실온에서 수소의 압력을 최고 640torr 까지 변화 시켰을 때의 Pd 박막 시료의 광투과도 변화를 측정한 대표적인 결과는 그림 3과 같다. 수소 압력이 증가함에 따라 시료의 광투과도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 수소의 압력이 낮은 영역에서는 그 변화가 작았으나 높은 압력 영역(β 상 영역)에서는 광투과도의 변화율이 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 β 상 영역에서 전자의 에너지 준위 변화량 증가에 의한 광투과도의 변화량 증가로 볼 수 있다.

실온에서 시료실내의 수소 압력을 단계적으로 낮추었을 때의 광투과도의 변화는 수소 가압시와는 전혀 다른 추세를 보이고 있다. 즉, 시료실내의 압력에 무관하게 거의 일정한 광투과도를 나타내고 있다. 이러한 경향은 시료내의 수소가 실온에서는 쉽게 방출되지 않음을 시사하는 것이다. 시료실내의 수소 분압 제거시의 광투과도 신호의 회복 시간이 긴 것은 Pd 박막을 수소 센서로 사용하는데 큰 제약이 될 수 있다.

그림 4는 수소 흡수 방출 횟수의 증가에 따른 광투과도의 변화를 나타낸다. 수소 흡수에 의한 광투과도 변화량과 수소 흡수 방출

횟수사이에 비례적인 관계를 찾기는 힘들지만 실험 결과의 전반적인 경향으로 보아 광투과도가 증가하는 추세라는 것은 알 수 있다. 수소 흡수 방출의 횟수를 증가시켰을 때 광투과도 특성 곡선의 변화를 수소 압력의 영역별로 살펴보면 그림 5에서 볼 수 있듯이 저압영역에서는 압력 변화에 대한 광투과 곡선의 기울기($\Delta T/\Delta(\ln p)$)가 증가하다가 0.02 정도의 값에 접근할수록 그 증가율이 감소하는 추세를 나타내었다.

β 상영역에서는 광투과도 곡선의 기울기의 변화가 초반에는 커으나 후반부에 가서는 0.08 정도의 값에 접근함을 보여 주고 있다(그림 6). β 상 영역에서의 기울기 값들은 저압영역에서의 값보다 큰 값을 가짐을 알 수 있다. 이러한 경향은 수소 압력 변화에 의한 Pd 박막의 광투과도의 변화가 β 상 영역에서 더 민감함을 알 수 있다. 수소 압력 영역별 광투과도 특성곡선의 변화추세에 대한 분석을 위하여 광투과도 특성곡선에 재현성이 나타날 때까지 수소 흡수 방출 실험을 더 많이 반복하여야 할 것이다.

이 실험에서는 시료의 활성화를 위한 최고 수소 압력을 20torr로 하였으나, 고압 영역의 실험 결과를 보면 수소 흡수 방출 횟수에 따라 광투과도가 변화하므로, 시료 활성화를 위한 압력을 β 영역까지 증가시켜야 할 것으로 본다. 전체 압력 영역에서 고른 민감도를 나타내는 수소 감지 센서를 개발을 위하여서는 저압 영역에서의 민감도를 증가시키는 방법에 대한 연구가 필요하다고 본다.

4. 결론

진공 증착한 Pd 박막(312A 두께)에 실온에서 수소를 기체 상태로 가압, 감압하면

서 광투과도 변화를 측정하였다. 수소 압력을 최고 640 torr 까지 변화시키면서 광투과도의 변화를 총 6회 반복하여 측정하였다. 수소 압력을 증가시킬 때 시료의 광투과도는 저압 영역에서는 서서히 증가하는 반면 고압영역에서는 급격히 변화하는 경향을 보였다. 고압영역에서의 광투과도의 변화율은 저압에서의 변화율보다 큰 값을 가진다. Pd 박막을 수소 감지 센서로 사용하기 위해서는 수소 분압이 제거 된 상태에서의 시료의 광투과도의 회복시간을 짧게 하고, 저압 영역에서의 수소 감지 민감도를 증가시키는 방법에 대한 연구가 필요하다.

후기

저자는 이 실험의 시료제작을 위하여 수고한 김창원, 광투과도 실험과 분석을 위하여 수고한 조승연, 이훈희, 광투과도 실험에 대한 자문을 해 주신 신승호교수님에게 감사드린다.

참고 문헌

1. Yong-su Oh, J. Hamagami, Y. Wadanabe, M. Tanaka and H. Yanagida, J. of the ceramic society of Japan, **101** (1993) 618-620
2. F. Antomamgeli, A. Balsarotti, A. Bianconi, E. Burattini, P. Pergetti, and N. Nistoco, Physics letters, **55A** (1975) 309-310
3. D. E. Eastman, J. K. Cashion and A. C. Switendick, Physical Review Letters, **27** (1971) 35-38

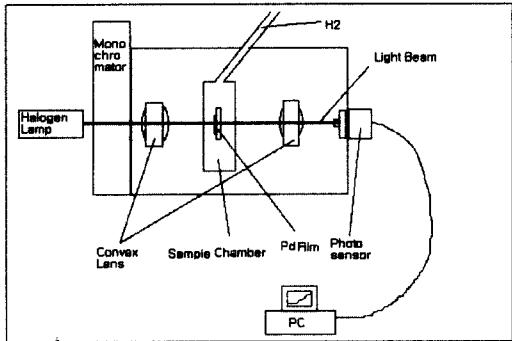


Figure 1. Experimental set up for optical transmittance measurement of Pd film(312 Å thick) due to hydrogen absorption and desorption at room temperature.

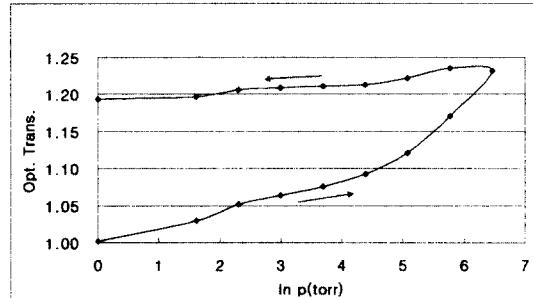


Figure 3. Optical transmittance vs. pressure of Pd film(312 Å thick) plot of 6th hydrogen absorption(solid line)-desorption(broken line) process.

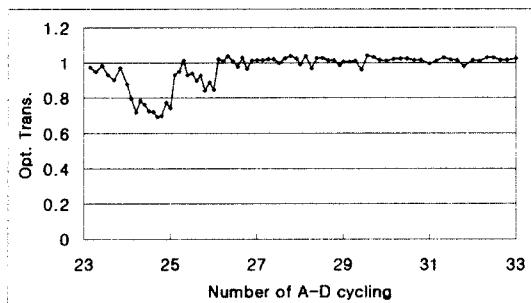


Figure 2. Optical transmittance change of Pd film(312 Å thick) vs. number of hydrogen absorption desorption cycling for activation of the sample at room temperature. First half of each A-D cycling is absorption(hydrogen pressure=20torr) and last half of each A-D cycling is desorption(in vacuum) process. Each process takes 30 minutes.

Figure Captions.

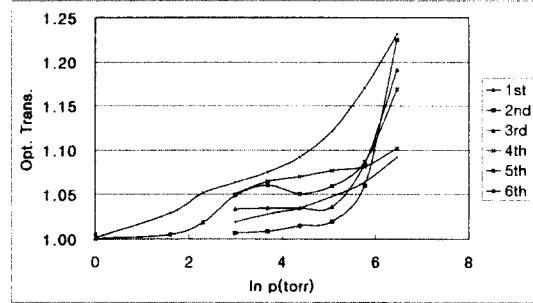


Figure 4. Optical transmittance vs. pressure of Pd film(312 Å thick) plot upto 6th hydrogen absorption-desorption process. Only absorption data are shown in this plot for clarity.

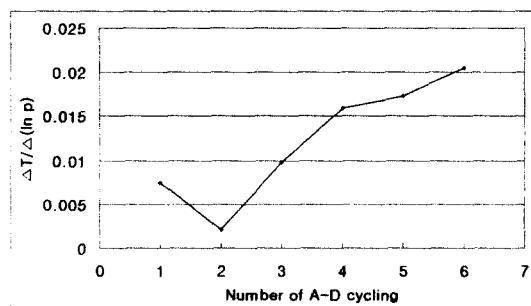


Figure 5. Ratio of the change of optical transmittance to the change of pressure of Pd film(312Å thick) vs. the number of hydrogen absorption desorption cycling at low hydrogen pressure(from 0 to 40 torr) at room temperature.

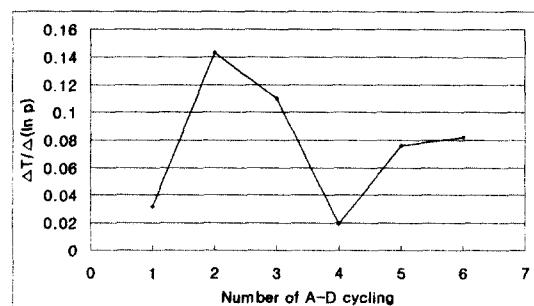


Figure 6. Ratio of the change of optical transmittance to the change of pressure of Pd film(312Å thick) vs. the number of hydrogen absorption desorption cycling at β phase(from 160 to 640 torr) at room temperature.