

## 스퍼터 증착 방식으로 제조된 Pd-Ni 합금 수소 분리막 연구

김동원<sup>a\*</sup>, 박정원<sup>a</sup>, 김상호<sup>b</sup>, 박종수<sup>c</sup>

<sup>a</sup>경기대학교 신소재공학과, <sup>b</sup>한국기술교육대학교 신소재공학과, <sup>c</sup>한국에너지기술연구원

### A Study on the Pd-Ni Alloy Hydrogen Membrane Using the Sputter Deposition

Dong-Won Kim<sup>a\*</sup>, Jeong-Won Park<sup>a</sup>, Sang-Ho Kim<sup>b</sup>, Jong-Su Park<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Kyonggi University, Yeongtong-gu, Suwon-city, Gyeonggi-do 443-760, Korea

<sup>b</sup>Korea University of Technology and Education, 307 Gajeon-ri Byeongcheon-myeon Cheonan City Chungnam Province 330-708, Korea

<sup>c</sup>Korea Institute of Energy Research, Jang-dong Yusong-ku Daejeon 305-343, Korea

(Received 21 September 2004 ; accepted 20 October 2004)

#### Abstract

A palladium-nickel(Pd-Ni) alloy composite membrane has been fabricated on microporous nickel support formed with nickel powder. Plasma surface treatment process is introduced as pre-treatment process instead of HCl activation. Pd coating layer was prepared by dc magnetron sputtering deposition after H<sub>2</sub> plasma surface treatment. Palladium-nickel alloy composite layer had a fairly uniform and dense surface morphology. The membrane was characterized by permeation experiments with hydrogen and nitrogen gases at temperature of 773 K and pressure of 2.2psi. The hydrogen permeance was 6 ml/min·cm<sup>2</sup>·atm and the selectivity was 120 for hydrogen/nitrogen(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) mixing gases at 773 K.

*Keywords* : Porous nickel metal support, Pd-Ni alloy hydrogen membrane, Plasma surface treatment, Electro plating, Sputtering deposition

## 1. 서 론

최근 연료전지 기술이 발전하고 많은 연구가 이루어짐에 따라 연료전지의 원료인 수소가스를 생성하기 위한 연구 또한 많이 진행되고 있다<sup>1)</sup>. 수소가스 생성에 관한 연구 동향을 살펴보면 태양광을 이용한 수소가스의 생성 및 탄소 나노 튜브를 이용한 수소가스의 분리, 또는 지하의 대륙 간 층에 존재하는 메탄가스에서의 수소가스의 분리 등 많은 분야에서 수소가스를 분리하기 위한 연구가 진행되고 있다<sup>2)</sup>. 그러나 이와 같은 연구는 아직 시작 단계이며, 장치 구성 및 경량화가 어려운 난점이 있다.

따라서 본 연구에서는 수소에 선택적인 투과성을 가지고 있는 팔라듐을 이용함으로써 혼합가스에서 수소를 분리하여 경량화 및 제작이 용이한 고효율

시스템을 구축하고자 하였다. 이때 무다공성 지지체의 팔라듐 막은 수소에 대한 선택성은 우수하나 투과성이 낮기 때문에 다공성 지지체 표면에 얇은 팔라듐 막을 코팅하여 수소의 선택적 투과성을 높이고자 하였다.

그러나 순수한 팔라듐 분리막을 사용할 경우에는 수소 기체의 흡수에 따라 팔라듐 격자가  $\alpha$ 상에서  $\beta$ 상으로 상변태가 일어남으로써 발생하는 수소취성 문제로 인해 팔라듐 합금 분리막을 사용하는 추세이다<sup>3)</sup>. 팔라듐과 합금을 이루는 금속으로는 은, 니켈, 구리, 몰리브덴 등이 고려되고 있으며<sup>4,6)</sup>, 본 연구에서는 그중에서도 팔라듐-니켈 합금 분리막을 형성하여 팔라듐의 수소 취성을 방지하고자 하였다.

기존의 다공성 지지체로는 세라믹 모재를 주로 사용하였지만 높은 생산비, 지지체인 세라믹과 분리막인 금속과의 접착력 저하, 낮은 열 충격 저항 및 사용 모듈화의 부적합성 문제 때문에 금속 모재

\*Corresponding author. E-mail : dwkim@kyonggi.ac.kr

를 지지체로 이용하기 위한 연구에 관심이 집중되고 있다<sup>7,8)</sup>. 최근에 다공성 스테인레스 금속 지지체에 전해도금공정을 사용한 팔라듐 합금 분리막이 개발되었으나<sup>9)</sup>, 다공성 스테인레스 금속 지지체의 기공크기가 커서 그 위에 팔라듐 분리막을 코팅하기 위해서는 복잡한 전처리 공정을 필요로 한다<sup>10)</sup>. 또한 다공성 스테인레스 스틸 지지체 표면에 전해도금 공정을 사용하여 팔라듐을 코팅 할 경우에 도금 활성화를 위한 전처리 공정의 주성분인 염산에 의해 지지체의 침식이 발생하고, 팔라듐 분리막의 상용온도인 400~500°C 에서 수소가 금속지지체 내부로 침투하여 금속 분자간의 미세한 균열을 발생시키는 수소 취성이 일어난다.

이러한 여러 가지 문제를 극복하기 위하여 본 연구에서는 니켈 분말을 이용해 압축 성형한 다공성 니켈 지지체를 사용하였다. 수소 취성에 강한 니켈을 사용함으로써 수소취성 문제를 해결할 수 있었으며, 표면 활성을 위한 습식 염산 전처리 공정을 건식 플라즈마 표면 처리로 대체하여 코팅 초기의 표면 활성화와 지지체와 분리막의 접착력 증진을 꾀하였다. 또한 표면에 수  $\mu\text{m}$ 이상의 큰 기공들이 없는 다공성 니켈 금속 지지체를 사용함으로써 표면의 기공을 한번의 니켈 전해 도금만으로도 지지체 표면의 기공들을 모두 매립시킬 수 있었다. 팔라듐 합금층 도입방법으로는 수소 플라즈마 표면 개질<sup>11,12)</sup> 및 건식 스퍼터링 코팅을 수행하여 불순물이나 결합이 없는 팔라듐 코팅층을 얻어 치밀하면서도 열적으로 안정된 팔라듐-니켈 합금 분리막을 형성하였다.

이와 같은 개선된 공정을 이용하여 적은 팔라듐 양으로도 수소기체에 대한 선택적 투과성을 향상시키고 동시에 내구성이 우수한 수소기체 분리용 팔라듐-니켈 합금 분리막을 제조 하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 수소 분리막의 다공성 니켈 금속 지지체는 5  $\mu\text{m}$  크기의 니켈 분말 80 wt%와 0.5  $\mu\text{m}$  니켈 분말 20 wt%를 균일하게 교반하여 하중 10 ton/cm<sup>2</sup>로 압축 성형하여 제조하였다. 이와 같이 제조된 다공성 니켈 지지체를 모재로 하여 수소 분위기에서 교류 전원 100 W, 공정 압력 50 mTorr의 조건에서 5분간 수소 플라즈마 표면 개질을 하였다.

전처리된 모재의 표면 기공을 매립하기 위해 염화 니켈용액(NiCl<sub>2</sub>-HCl)을 사용하여 전류밀도 1A/dm<sup>2</sup>에서 3분동안 3  $\mu\text{m}$  두께로 니켈 전해 도금하였다.

이와 같이 일차 코팅 처리된 니켈 도금층 위에 팔라듐도금액(PdCl<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Cl-K<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)을 사용하여 전류밀도 20 mA/dm<sup>2</sup>에서 20분간 전해 도금하여 4  $\mu\text{m}$  두께의 팔라듐 도금 층을 형성한 반면 또 다른 방법으로 스퍼터링 방식을 사용하여 1.0  $\times 10^{-3}$  torr의 압력, DC 전력 40 W의 조건으로 400의 기판온도에서 2  $\mu\text{m}$  두께의 팔라듐을 코팅하였다.

이와 같은 두 가지 방식으로 제작된 시편을 600°C 온도에서 5시간동안 질소 분위기에서 열처리 하여 팔라듐-니켈 합금 분리막을 제조하였다. 본 연구에서 제조된 팔라듐-니켈 합금 분리막의 표면 미세구조 변화는 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰하고 표면의 성분 분석은 에너지 분산 분광기(EDS)를 통해 분석하였다. 또한 본 연구에서 제조한 분리막의 특성은 팔라듐-니켈 합금 수소가스 분리막에 0.5H<sub>2</sub>-0.5N<sub>2</sub>의 혼합가스를 2.2psi의 압력으로 가하여 투과되는 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 가스의 양을 상용온도인 500°C까지 승온 시키면서 측정하여 수소 분리도 특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 자체 제조된 수소 분리막용 다공성 니켈 금속 지지체의 주사전자현미경(SEM) 사진을 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 보는 바와 같이 표면에 수  $\mu\text{m}$  이상의 큰 기공은 없고 미세 기공들만이 존재하는 평탄한 표면을 얻을 수 있었다. 이와 같은 표면 형태는 세라믹지지체와 유사한 미세구조로서 조밀한 미세구조의 팔라듐 코팅층을 형성하기 위해 적합한 지지체 구조로 여겨진다.

다공성 니켈 지지체에 기존의 습식 도금 활성화 공정을 개선시킨 건식 플라즈마 표면처리를 한 후

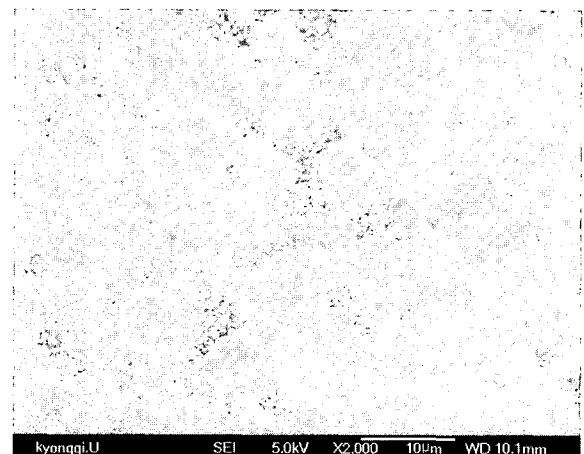


Fig. 1. SEM micrographs of porous Ni support formed with 5  $\mu\text{m}$  (80 wt%)-0.5  $\mu\text{m}$  (20 wt%).

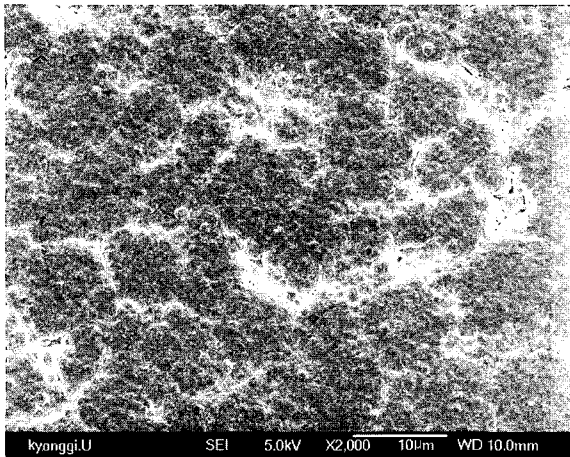


Fig. 2. SEM micrographs of Ni electro plating.

전해 도금방식으로 3 µm 니켈을 일차 코팅함으로써 그림 2에서 보이는 것과 같이 표면의 미세 기공들이 완전히 매립된 평탄한 코팅층을 얻을 수 있었다. 이와 같이 니켈 전해 도금을 통해 표면의 미세 기공들이 완전히 매립된 지지체에 팔라듐을 전해 도금하여 코팅하였다.

이와 같은 방식으로 코팅된 팔라듐-니켈 층을 600, 5시간 동안 질소분위기에서 열처리 하여 그림 3에서 보이는 것과 같은 불순물이 없는 조밀하고 균일한 팔라듐(4 µm)-니켈(3 µm)의 도금 코팅층을 얻을 수 있었다. 이때 표면에 불순물이 존재 하는지를 알아보기 위하여 EDS를 통해 분리막 표면의 성분 분석을 한 결과에 의하면 그림 4에서와 같이 팔라듐과 니켈 두 성분만이 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.

그러나 이와 같이 불순물이 없고 조밀한 분리막을 얻었다 하여도 7 µm의 두꺼운 팔라듐-니켈 도금층은 가격이 높은 귀금속 팔라듐의 영향으로 경제

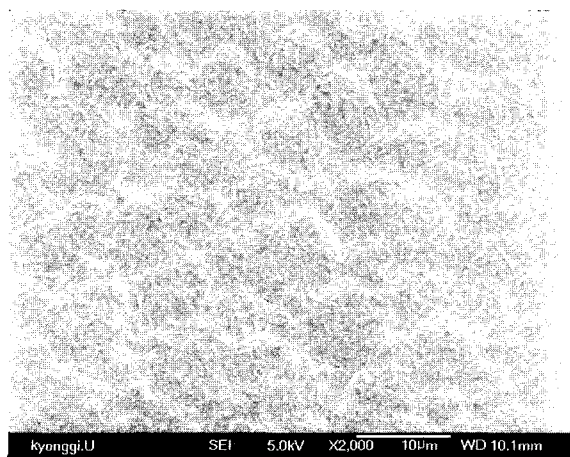


Fig. 3. SEM micrograph of annealed Pd-Ni electro plating layer at 600°C for 5hr.

성이 떨어질 뿐만 아니라 수소가스의 투과도 역시 저하 시키는 요인으로 작용한다. 또한 600°C, 5시간 열처리를 하였을 경우에는 그림 3에서 보는 것과 같은 조밀한 미세구조를 가지고 있으나, 분리막의 내구성을 확인하기 위한 600°C, 198시간 동안의 장시간 열처리 후에는 그림 5에서 보듯이 분리막 표면에 미세구조의 파괴로 인한 균열이 발생하여 수소 분리막으로서의 내구성이 크게 저하 될 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 얇으면서도 열적으로 안정한 팔라듐 합금 분리막을 제조하기 위하여 습식 코팅 방식이 아닌 두께 조절이 용이한 건식 플라즈마 스퍼터링 코팅 방식을 사용하고자 하였다. 그림 2에서 보이는 것과 같이 일차 코팅층인 니켈 코팅층이 균일하고 평탄한 표면을 유지함에 따라 습식 도금 방식을 대체하여 건식 플라즈마 스퍼터링 방식으로 팔라듐을 코팅 할 수 있는 적합한 표면 미세구조를 갖추고 있으며, 팔라듐 도금 방식에 비해 코팅층이 얇으면서도 불순물이 없고 열적으로 안정한 팔라듐 스퍼터링 코팅층을 얻을 수 있었다.

이러한 스퍼터링 방식에 의해 제조된 균일한 팔

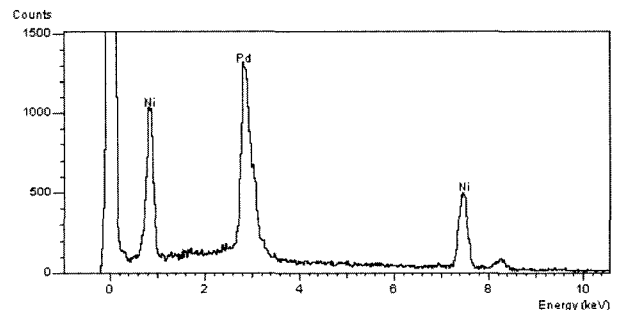


Fig. 4. EDS profile of annealed Pd-Ni electro plating coating layer.

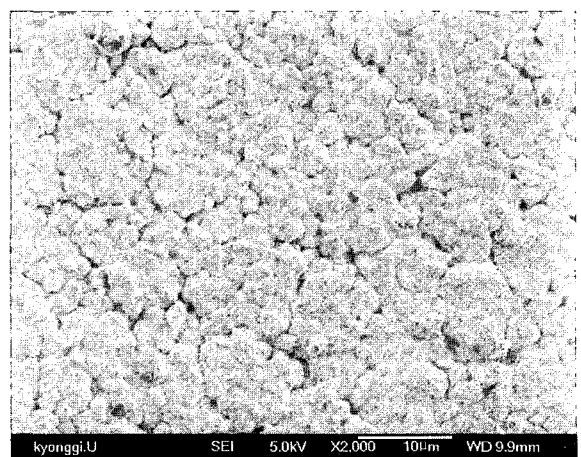
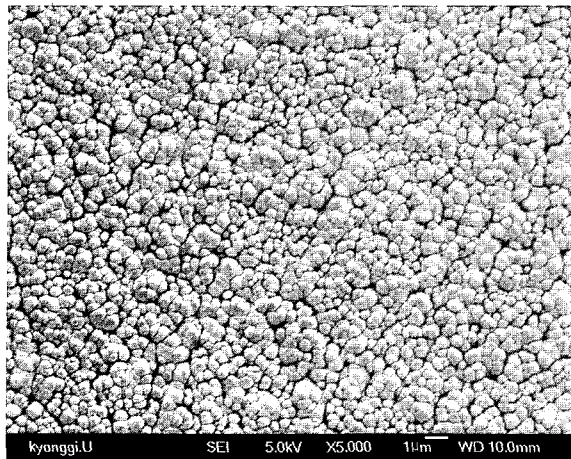
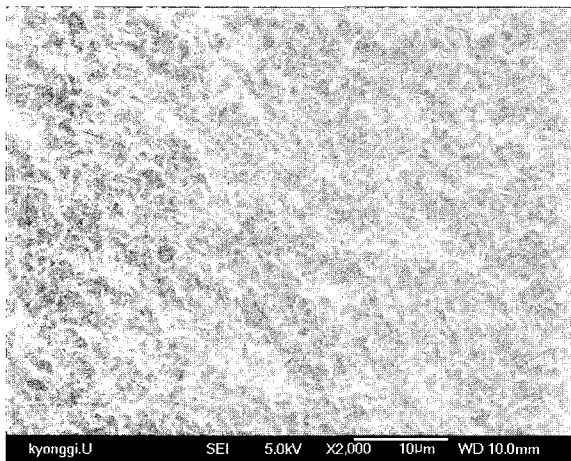


Fig. 5. SEM micrograph of annealed Pd-Ni electro plating layer at 600°C for 198hr.



(a)



(b)

Fig. 6. SEM micrographs of (a) Pd-Ni sputtering coating on nickel porous support (b) annealed Pd-Ni sputtering coating layer at 600°C for 5hr.

라듐 코팅층은 그림 6(a)에서 보여지는 니켈 일차 코팅층 위에 스퍼터링 방식으로 코팅한 팔라듐의 표면 미세구조사진으로부터 확인할 수 있었다. 또한 그림 6(b)는 팔라듐층을 600°C, 5시간 동안 질소 분위기에서 열처리한 표면 미세구조 사진으로 균일하고 조밀한 표면 미세구조를 보여 주고 있다. 이와 같은 코팅층의 두께 조절이 용이한 스퍼터링 방식으로 분리막을 제조함으로써 2µm 두께의 팔라듐 이차 코팅층을 얻어 습식 도금방식에 의해 형성된 분리막 보다 팔라듐 코팅층의 두께를 줄임으로써 수소 분리막의 수소 투과도를 개선시키고 분리막의 경제성 또한 높일 수 있을 것으로 여겨진다.

스퍼터링 방식으로 제조된 분리막의 표면 성분 분석 결과를 그림 7에 나타내었으며 이를 통해 분리막 표면에 불순물이 없는 순수한 팔라듐(78%)-니켈(22%)만이 존재하고 있음을 알 수 있었다.

서론부에서 언급한 팔라듐이 수소와 접촉 시 발

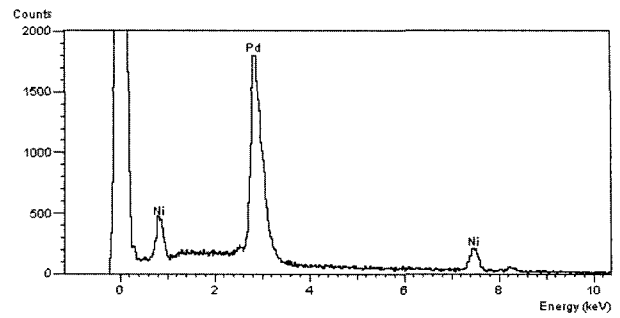


Fig. 7. EDS profile of annealed Pd-Ni sputtering coating layer.

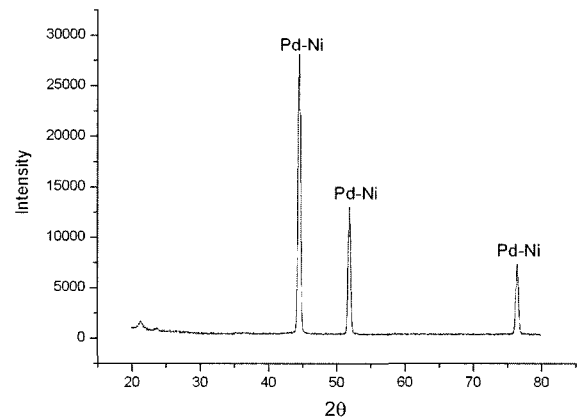


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of annealed Pd-Ni alloy composite layer.

생하는 팔라듐 상변태에 의한 수소취성과의 방지를 위한 팔라듐과 니켈의 합금화를 알아보기 위하여 XRD 분석을 하였으며 그 결과를 그림 8에 나타내었다. 그림 7의 EDS 표면성분분석에서는 팔라듐과 니켈 두 성분이 존재해 있으며 그림 8에서 보듯이 XRD분석에는 하나의 패턴만이 존재하고 있다. 이것은 팔라듐과 니켈이 완전히 합금화 되어 두 성분의 패턴이 중첩되어 나타나고 있으므로 이를 통해 일차 니켈도금 층과 스퍼터링을 이용한 이차 팔라듐 코팅층이 열처리를 통해 완전한 팔라듐-니켈 합금화가 이루어 졌음을 알 수 있었다<sup>10)</sup>.

이와 같이 팔라듐과 니켈의 합금화가 확인된 분리막의 열적 안정성인 내구성 실험을 위하여 그림 6(b)에서 보여 지는 팔라듐-니켈 합금 분리막을 600°C, 질소 분위기에서 198시간 동안 추가 열처리 한 후의 표면 미세구조를 관찰 하였다. 분석 결과에 의하면 그림 9에서 보는 것과 같이 그림 5의 전해도금 코팅에서 발생된 분리막 표면 미세구조가 파괴되는 현상이 전혀 일어나지 않음을 알 수 있었다. 또한 팔라듐-니켈층의 표면 미세구조가 치밀하여 미세기공이나 결함들이 존재하지 않으므로 열적 안정성이 우수하여 수소 분리막으로 상용시에도 상당

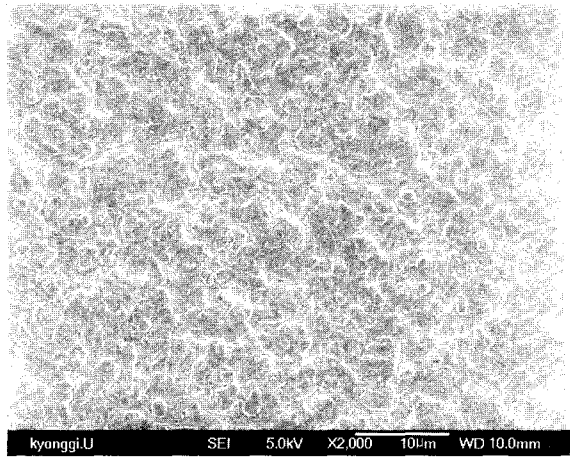


Fig. 9. SEM micrograph of annealed Pd-Ni sputtering coating layer at 600°C for 198hr.

한 내구성을 가질 수 있을 것으로 사료된다.

본 연구를 통해 자체 제조된 전해 도금 방식을 이용한 팔라듐-니켈 합금 수소 분리막과 스퍼터 방식을 이용하여 코팅된 팔라듐-니켈 합금 수소 분리막을 질소와 수소의 1:1 혼합가스를 2.2psi의 압력에서 상용온도인 500°C까지 승온 시키면서 분리도(selectivity) 및 투과도(permeance)를 측정하였다. 그림 10에서 관찰 되듯이 온도가 300°C 이상으로 증가함에 따라 수소분리도 값은 급격하게 증가하는 용해 확산 현상(solution-diffusion mechanism)을 보이고 있으며, 상용온도 500°C에서 전해 도금 방식을 이용한 팔라듐-니켈 합금 분리막의 분리도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 27를 나타내는데 비해 스퍼터링 방식으로 제조된 팔라듐-니켈 수소 합금 분리막은 분리도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) 120과 투과도 6 ml/min·cm<sup>2</sup>·atm의 값을 나타내고 있다.

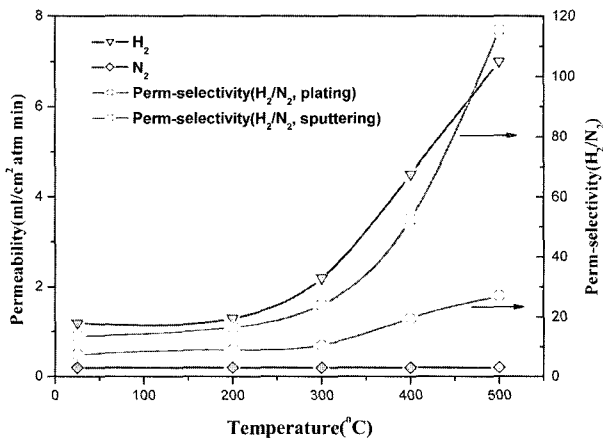


Fig. 10. Variation of permeability and selectivity of Pd-Ni sputtering alloy composite membrane with the temperature (Inlet : 0.5N<sub>2</sub>-0.5H<sub>2</sub>, Del-p:2.2psi Sweep gas(Ar) : 100 ml/min).

이와 같은 측정값을 통해 스퍼터링 방식으로 제조된 수소분리막이 도금 방식으로 제조된 분리막들 보다 적은 양의 팔라듐으로 분리도 특성이 훨씬 우수하며 내구성이 강한 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 과

1) 기존에 사용된 스테인레스 스틸 지지체나 세라믹 지지체의 문제점을 인식하고 니켈 분말을 이용하여 수소가스 분리막용 다공성 니켈 지지체를 제조하였다. 또한 표면 활성을 위한 전처리를 플라즈마 표면처리로 실행함으로써 불순물 및 표면의 균열을 방지하여 조밀하고 균일한 코팅층을 얻을 수 있었다.

2) 다공성 니켈 지지체의 표면 기공을 매립하기 위하여 플라즈마 표면 처리 후 전해 도금 방식을 이용하여 표면에 니켈을 일차 코팅 하였다. 일차 코팅으로 평탄하게 기공이 매립된 표면에 팔라듐을 전해 도금 방식으로 이차 코팅 후 열처리를 하여 조밀하고 균일한 표면을 가지는 코팅층을 얻을 수 있었다. 그러나 장시간의 열처리 시 표면 미세구조가 변형되고 균열이 발생하는 내구성이 취약한 분리막 특성을 나타내었다.

3) 다공성 니켈 지지체의 표면에 일차 니켈 도금 코팅을 한 후 건식 스퍼터링 방식으로 팔라듐을 이차 코팅하였다. 스퍼터링 방식을 이용한 얇은 두께의 팔라듐 코팅으로 장시간의 열처리 후에도 균열이 발생하지 않는 내구성이 우수하면서 조밀한 표면 미세구조를 갖는 팔라듐-니켈 합금 수소 분리막을 얻을 수 있었다.

4) 본 연구에서 제조된 팔라듐-니켈 합금 수소분리막의 분리도 특성을 측정한 결과에 의하면 수소-질소 혼합가스 분위기에서 분리도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 120, 투과도는 6 ml/min·cm<sup>2</sup>·atm을 나타내어 도금 방식으로 제조된 분리막 보다 우수한 수소 분리막 특성을 얻을 수 있었다.

## 후 기

이 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 사업(이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업)의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. Y. M. Lin, M. H. Rei, Catalysis Today., 67(1-3) (2001) 77.
2. Y. S. Cheng, K. L. Yeung, J. Membr. Sci., 158

- (1999) 127.
3. M. Van Swaay, C. E. Birchenall, *Trans. Metall. Soc. AIME.*, 218 (1960) 285.
  4. Kaihu Hou, Ronald Hughes, *J. Membr. Sci.*, 214 (2003) 43.
  5. F. L. Chen, Y. Kianri, F. Sakamoto, Y. Nakayama, Y. Sakamoto. *J. Hydrogen Energy.*, 21 (1996) 555.
  6. A. G. Knapton, *Plat. Met. Rev.*, 21 (1977) 44.
  7. J. Shu, B. P. A. Grandjeann, E. Ghali, S. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.*, 77 (1993) 181.
  8. Seung-Eun Nam, Sang-Hak Lee, Kew-Ho Lee, *J. Membr. Sci.*, 153 (1990) 163.
  9. Razima S. Souleimanova, Alexander S. Mukasyan, Arvind Varma, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 3369.
  10. Seung-Eun Nam, Kew-Ho Lee, *J. Membr. Sci.*, 170 (2000) 91.
  11. Dong-Won Kim, Jun-Kyu Park, Sang-Ho Kim, *Korean J. Mater. Res.*, 12 (2002) 740.
  12. D. W. Kim, D. G. Kim, E. J. Lee, W. J. Lee, Y. S. Lee, United States Patent, (2002) US 6,406,601 B1.