



수소 정제용 팔라듐 합금 분리막 연구

우병일, 김동원*

경기대학교 재료공학과

A Study on the Palladium Alloy Membrane for Hydrogen Separation

Byung-il Woo, Dong-Won Kim*

Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University, 94-6, Yui-dong,
 Yeongtong-gu, SuWon, Gyeonggi-do 443-760, Korea

(Received August 7, 2009 ; revised August 31, 2009 ; accepted October 30, 2009)

Abstract

This study presented the effect of membrane thickness on hydrogen permeability. Microvoids on the surface of the membrane should not exist for the exact values of hydrogen permeability. Pd-Cu-Ni hydrogen alloy membranes were fabricated by Ni powder sintering, substrate plasma pretreatment, sputtering and Cu reflow process. And this led to void-free surface and dense film of Pd-Cu-Ni hydrogen alloy membrane. Hydrogen permeation test showed that hydrogen permeability increased from 2.7 to 15.2 ml/cm²·min·atm^{0.5} as membrane thickness decreased from 12 to 4 μm. This represented the similar trend as a hydrogen permeability of pure palladium membrane based on solution-diffusion mechanism.

Keywords: Hydrogen permeation, Cu Reflow, Palladium alloy membrane, Void free hydrogen membrane, Sputtering deposition

1. 서 론

1970년대 두 차례의 오일쇼크를 겪고 화석연료가 고갈된다는 사실이 알려지면서, 세계는 대체에너지의 필요성을 절감하고 이에 대한 연구개발을 진행해 왔다. 그러나 원자력·수력을 주 에너지원으로 이용하는 일부 국가를 제외하고는 아직까지 에너지 공급의 대부분을 화석연료에 의존하고 있는 실정이다. 현재 사용되는 석유, 석탄, 천연가스 등과 같은 화석연료는 사용 후 재생이 불가능하고 매장량이 한정되어 있으며, 연소 시 발생하는 각종 공해물질로 인해 환경문제를 야기하고 있기 때문에 향후에는 미래의 에너지를 개발하여 화석연료의 의존에서 벗어나 자원이 무한하고, 깨끗하며 안전한 대체 에너지에 대한 개발로 새로운 에너지 시스템을 구축하여 이를 사회 전반에 정착시켜야 한다.

화석연료를 대체할 친환경성 에너지로서 수소에너지, 태양에너지, 풍력 발전, 수력 발전 등이 있으나, 태양에너지는 지리적 여건 및 전지효율과 가용 시간대의 제약이 있으며 풍력 발전은 장소 제약 및 소음 등의 환경 문제를 야기하고 수력 발전은 생태계를 파괴하는 등의 문제점들을 가지고 있다. 그에 반해 수소에너지는 지구에서 가장 흔한 에너지원으로 질량당 에너지양 또한 가솔린 4배의 크기를 가지고 있다. 또한 수소에너지는 사용 후에 물만을 배출하는 무공해 에너지원으로 화석연료 사용에 따른 CO₂ 배출로 인한 대기 오염을 방지하는 효과를 가져 올 수 있다¹⁻³⁾.

이렇듯 대체 에너지로서 많은 연구와 관심이 집중되고 있는 수소의 제조는 현재 물을 가수분해하여 수소를 생산하는 방식과 개질된 천연 메탄가스에서 수소를 분리해 내어 제조하는 방식이 가장 많이 쓰이고 있다. 그러나 물을 가수분해하는 방식은 가수분해를 위한 에너지 소비가 70%를 차지하여

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

효율이 크게 떨어진다. 따라서 무한에 가까운 양이 있는 천연 메탄가스 개질을 통한 수소의 제조가 많이 이루어지고 있으며 현재 세계 수소 제조의 50%가 메탄을 수소로 전환하여 제조되고 있다. 이러한 메탄의 촉매반응을 통해 수소가 포함된 혼합가스에서 수소만을 분리해 내기 위한 수소 가스 분리막 연구가 많이 진행되고 있다^{4,6)}.

수소 원자는 팔라듐에서의 높은 용해도와 이동도로 인해 팔라듐 분리막의 치밀한 표면을 통해 흡착, 확산 및 탈착이 연속적으로 발생하므로 선택적 분리가 뛰어나고⁷⁾, 우수한 열적, 화학적, 기계적인 성질을 가지고 있어 탈수소반응, 탈수소산화반응, 수소화반응 및 수증기개질 반응, 이산화탄소 저감을 위한 연소전 공정에서 이산화탄소와 수소의 분리 등 다양한 분야에서 팔라듐이 사용되고 있다^{8,9)}.

하지만 순수한 팔라듐은 임계온도 293°C, 임계압력 2 MPa에서 수소의 흡수에 따른 팔라듐 격자가 α상에서 β으로 상변화가 일어남으로써 발생하는 3.4%의 격자변형으로 인해 분리막의 파괴원인이 된다¹⁰⁾. 이러한 상변화를 막기 위해 팔라듐 분리막은 구리(Cu), 은(Ag), 니켈(Ni) 등과 같은 다른 금속과 함께 팔라듐 합금 분리막으로 사용한다¹¹⁾. 이와 같은 합금 분리막의 경우 순수 팔라듐을 사용한 분리막보다 팔라듐 양이 적기 때문에 본질적으로 투과량이 적으므로 이를 상용화하기 위해서는 투과량을 최대한으로 얻을 수 있음과 동시에 높은 선택성을 유지할 수 있는 분리막을 제조하여야 한다^{12,13)}. 수소 투과량을 증가시키기 위해서는 분리막 상용온도를 높이고, 분리막 전 후의 압력 차이를 크게 하며, 분리막의 두께는 감소해야 한다. 상용온도와 압력 차이는 공정 조건에서 고정시키는 변수이기 때문에 실질적으로 투과도에 영향을 주는 가장 큰 요소는 분리막의 두께이다. 이에 대해 순수한 팔라듐 분리막의 두께 감소에 대한 투과도 연구는 국·내외적으로 이루어졌으나, 팔라듐 합금 분리막의 두께 감소에 따른 투과량의 관계는 이론적인 값만 유추할 뿐 실험적인 값을 얻지 못하고 있다. 이는 정확한 투과량 값을 얻기 위해서는 팔라듐 합금 분리막 표면의 미세 기공들이 존재하지 않아야 하나 기존의 방식으로는 제조하기 어려워 정확한 투과량 값을 만족시킨 연구가 국·내외적으로 없었기 때문이다^{14,15)}.

이에 본 연구에서는 1인치 다공성 지지체 제조/지지체 전처리 공정/스퍼터 증착 공정/구리 리플로우 공정 등을 통해 분리막의 두께가 다양하면서 표면기공이 존재하지 않는 조밀한 수소분리용 팔라듐-구리-니켈 3원계 합금 분리막을 제조하였다. 이와 같이 제조한 팔라듐-구리-니켈 3원계 팔라듐 합금

분리막에서 두께 변화에 따른 수소 투과도 변화를 관찰하였으며, 순수한 팔라듐 분리막의 두께 변화에 따른 이론적인 수소 투과도와 비교하였다.

2. 실험방법

다공성 니켈 금속 지지체의 상부에 팔라듐 합금 코팅막은 그림 1에서 알 수 있는 바와 같이 다공성 니켈 금속지지체 제작, 지지체 전처리 공정, 스퍼터 증착 공정, 구리 리플로우 공정 총 4단계의 공정을 연속적으로 실시해 제조하였다.

먼저 다공성 니켈 지지체는 나노크기의 니켈 파우더를 혼합 후 단축프레스기를 사용하여 1인치 디스크형태로 압축성형 제조하였다. 압축 성형된 다공성 니켈 지지체는 산화방지를 위해 환원분위에서 700°C 1시간동안 소결하여 열적 안정성 및 기계적 강도를 증가시켰다.

제조된 다공성 니켈 지지체의 표면의 큰 사이즈의 표면 기공과 표면조도를 제어하기 위해 SiC Paper와 Al₂O₃ Powder를 이용하여 폴리싱 공정을 실시하였다.

폴리싱 공정을 실시한 다음, 다공성 니켈 지지체 표면에 존재하는 불순물을 제거하고, 코팅층과의 접착력을 향상하기 위해 수소가스를 사용하여 10 mm torr 공정압력과 RF 100 W의 파워로 5분간 건식 플라즈마 표면처리공정을 실시하였다^{15,16)}.

플라즈마 표면처리를 한 후, 직류 마그네트론 스퍼터를 사용하여 팔라듐(Pd 99.95%/Kurt J. Lesker 社)과 구리(Cu 99.99%/Kurt J. Lesker 社)를 연속적으로 증착하였다. 증착조건은 팔라듐은 40 W(350 V, 120 mA)의 파워, 아르곤가스 30 sccm, 공정압력 5.0 × 10⁻² torr에서 증착하였으며, 연속적으로 코팅된 팔

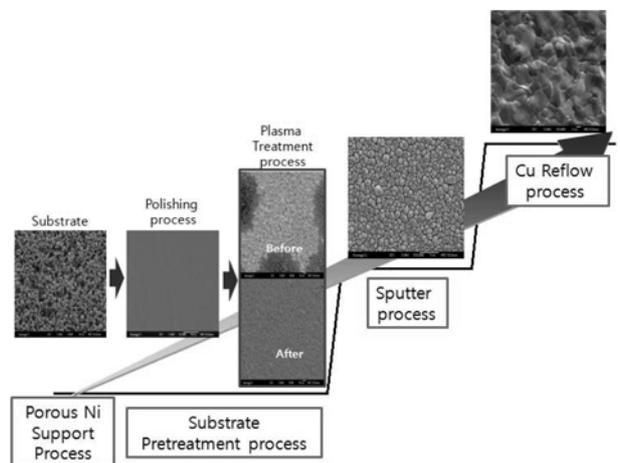


Fig. 1. Process diagram of Palladium-Copper-Nickel alloy hydrogen membrane.

라듐 위에 구리를 20 W(500 V, 40 mA)의 파워로, 아르곤가스 30 sccm, 공정압력 5.0×10^{-2} torr에서 증착하였다. 일반적으로 팔라듐과 구리를 증착하기 위해 전해도금을 많이 사용하지만 복잡한 전처리과정과 불순물에 의해 치밀한 분리막을 만들 수 없기 때문에 본 연구에서는 스퍼터 방식을 이용해 팔라듐과 구리를 증착하였다.

무한대의 수소 분리도를 얻기 위해 팔라듐 합금 분리막 표면에 미세기공이 없는 치밀한 분리막을 제조하기 위해 다공성 니켈 지지체위에 팔라듐과 구리를 순차적으로 스퍼터 코팅한 시편을 진공가열로를 이용하여 수소분위기의 10^{-1} torr 진공 조건하에서 700°C, 1시간 동안 구리 리플로우 공정을 실시하였다.

위와 같이 제조된 팔라듐-구리-니켈 3원계 합금 수소 분리막은 주사전자현미경(FE-SEM; Jeol, JSM-6500F)을 이용하여 분리막의 표면 미세구조를 관찰하였고, 에너지 분산 분광기(EDS; Oxford, EDS 7557)를 이용하여 성분분석을 하였으며, X선 회절 분석기(XRD; PANalytical, X'Pert PRO MPD)를 통해 분리막의 합금화 여부를 관찰하였다.

수소 분리막의 수소 분리도 및 투과도 특성을 확인하기 위해 그림 2의 측정시스템을 사용하여 수소와 질소의 1:1 혼합가스를 주입시키면서 6.8 atm의 압력을 가하여 상온부터 분리막의 25°C~500°C 온도 범위에서 수소 분리도 및 내구성 특성을 측정하였다. 분리도(H₂ 50%/N₂ 50% 기체 중 순수한 수소가 투과한 상대적인 양) 및 투과도(단위 면적당 수소가 투과한 값) 측정 시스템은 멤브레인 셀, 열처리로, 온도조절기, 압력게이지, 조절기 등으로 구성되어 있으며, 분리도 및 투과도 측정 방법은 비눗방울 유량미터(Soap-Bubble Meter)와 GC(Gas

Chromatograph)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

팔라듐과 같은 금속막에서의 수소 투과는 용해-확산 메커니즘이 적용되며 그림 3에 나타난 바와 같이 기체가 이온 또는 원자 형태로 분해되어 이동하기 때문에 다른 기체는 금속막을 투과하지 못하게 된다. 즉 수소분자는 팔라듐 표면에서 해리되어 흡착되고 프로톤(H⁺)과 전자로 해리되어 팔라듐 내를 확산한다. 팔라듐 합금 분리막의 저압 측에서는 프로톤이 각각의 금속으로부터 전자를 받아들여 흡착수소 원자로 되고 원자는 분자로서 탈착된다. 따라서 미세기공이 없는 팔라듐 합금 분리막에서는 수소 기체만이 투과할 수 있으므로 무한대의 수소 분리도를 갖게 되어 수소분리 및 정제분야에 활용되며 이 들 분야에서 활용하기 위해서는 수소 투과도를 높이는 것이 중요하다.

팔라듐 합금 분리막에서 수소의 이동현상은 식 (1)에서 볼 수 있듯이 확산계수와 막내부에서의 농도구배로부터 예상할 수 있다.

$$N_H = -D_M(\Delta C_H/d_M) \tag{1}$$

여기에서 N_H는 수소 투과량, D_M은 팔라듐 합금막 내부에서의 확산계수, ΔC_H은 팔라듐 합금 분리막을 투과하는 수소 원자의 유입부측 막 표면과 투과부측 분리막 표면에서의 수소 농도차이고 d_M은 팔라듐 합금 분리막의 두께를 나타낸다¹⁷⁾. 만약 용해된 수소 원자가 수소 분자와 함께 빠르게 평형상태에 도달하게 되면 식 (2)에서와 같이 C_H는 Siever's 열역학 관계로부터 막의 양쪽 면에 해당하는 수소의 압력에 관계한다¹⁸⁾.

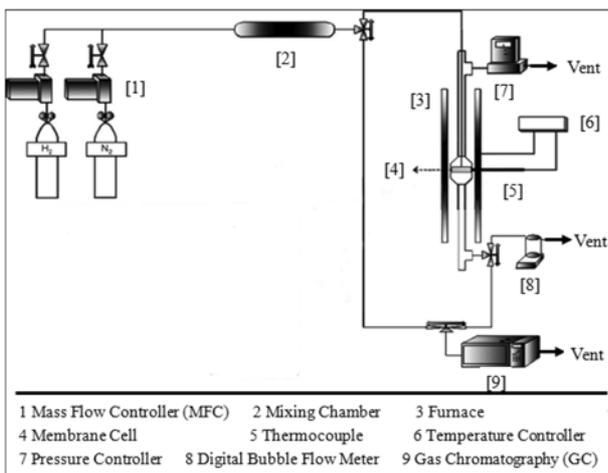


Fig. 2. Schematic diagram of test equipment for gas permeation.

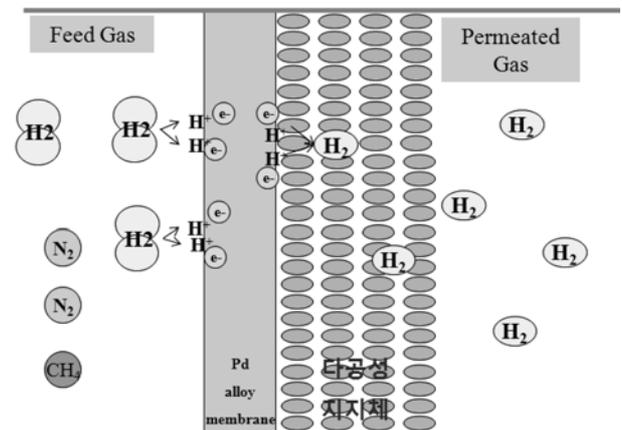


Fig. 3. Mechanism of hydrogen permeation for Palladium alloyed membrane.

$$C_H = K_S(P^{1/2}) \tag{2}$$

여기에서 K_S 는 Sievert 상수, P 는 평형상태에서의 수소의 부분 압력을 나타내며 지수 1/2는 각 수소 분자가 두 개의 독립된 원자로 해리됨으로써 유도된 값이다. 위의 두 식을 합쳐 다시 나타내면 Richardsons 식으로 알려진 다음과 같은 식으로 표현되며 대괄호 안의 형태는 수소의 투과계수를 나타낸다¹⁹⁾.

$$N_H = -[D_M K_S / 2](P_{up}^{1/2} - P_{dn}^{1/2}) / d_M \tag{3}$$

식 (3)에서 보면 $D_M K_S / 2$ 는 수소 투과계수로 온도에 의존하며, 수소 정제시 일정한 온도에서 정제공정을 실시하기 때문에 상수값을 갖게 된다. 또한 $(P_{up}^{1/2} - P_{dn}^{1/2})$ 도 수소 정제시 고정시키는 변수로

써 상수값임을 알 수 있다. 따라서 수소 정제 공정시 수소 투과량은 분리막의 두께와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다.

이에 막의 두께와 투과도 사이의 상관관계를 확인하기 위해 기존의 전해도금 방법을 이용해 팔라듐 합금 수소 분리막을 제조하여 투과도를 측정하였다. 전해도금 공정을 실시할 때 팔라듐 전해도금의 활성화를 위한 전처리 공정 중 주성분인 염산에 의한 불순물이 발생해 그림 4와 같이 팔라듐 합금 분리막 표면에 미세기공이 발생하게 된다. 팔라듐 분리막 표면에 미세기공이 존재하면 그림 5와 같이 수소 분리도는 매우 낮은 값을 가지게 된다. 또한 두께가 12 μm 에서 8 μm 로 감소함에도 수소 투과도는 두꺼운 12 μm 에서 가장 높은 값을 나타내고 있다. 그 이유는 팔라듐 합금 분리막 표면에 미세기

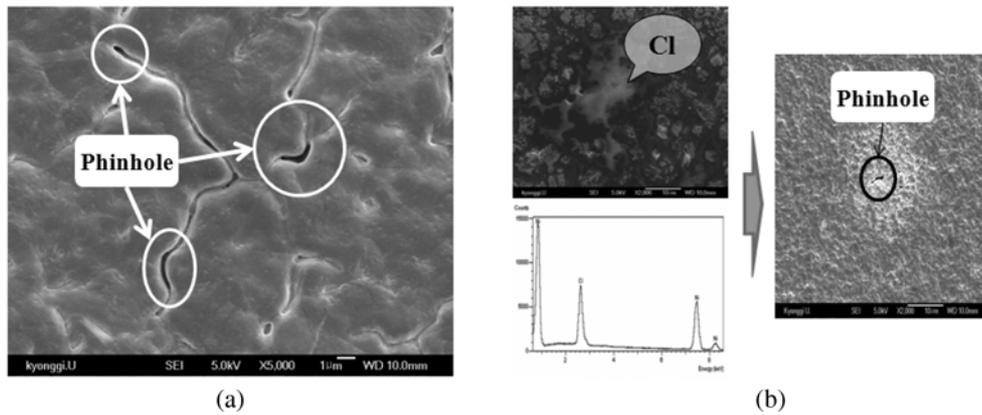


Fig. 4. SEM micrographs (a,b) and EDS concentrations (b) of Pd membrane manufactured by electroplating process.

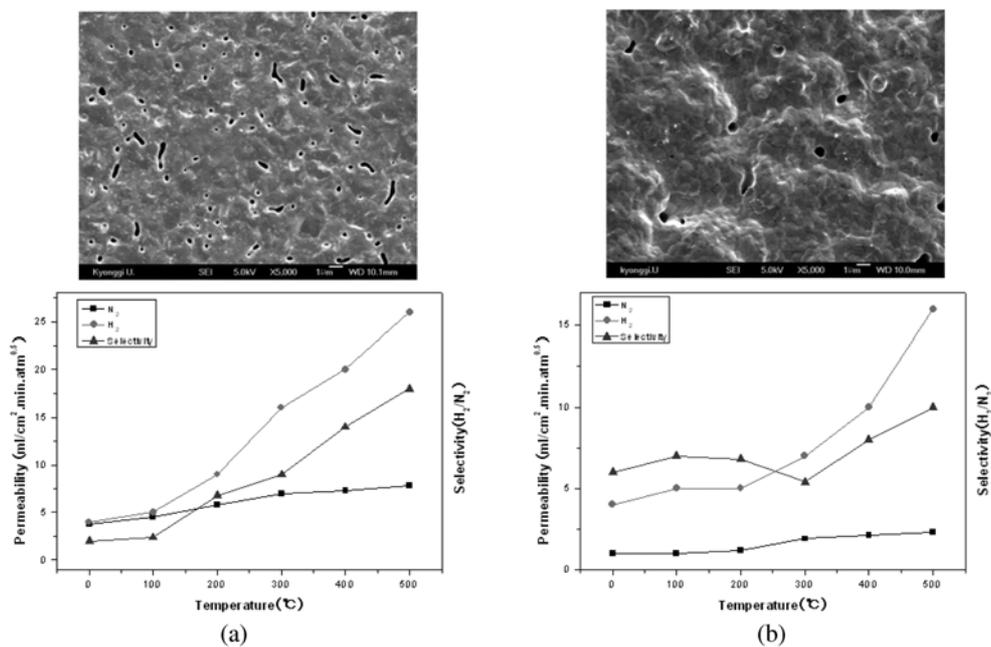


Fig. 5. Hydrogen permeability and selectivity of Pd alloy membrane with different coating thickness ($\Delta p = 5.6 \text{ atm}$, Inlet: 50% $\text{H}_2 + 50\% \text{N}_2$) (a) 12 μm , (b) 8 μm .

공이 존재하며, 미세기공을 통해 수소 이외의 타 가스들이 투과하기 때문에 두께가 가장 두꺼우면서 투과도는 두께가 낮은 분리막의 투과도에 비해 높은 값이 나온 것이다. 이는 표면에 미세기공이 존재하는 팔라듐 합금 분리막에서의 수소 투과 메커니즘의 구동력이 팔라듐에 의해 수소의 용해-확산하는 구동력보다 미세기공에 의해 수소가 투과하는 구동력이 더 클 수 있는 것이다. 이와 같이 팔라듐 합금 분리막 표면에 미세기공이 존재하면, 분리막 두께에 따른 수소 투과도 경향이 일정하지 않기 때문에 수소 투과도의 정확한 경향성을 파악하기 힘들다. 이와 같이 팔라듐 합금 분리막 두께에 따른 투과도 관계를 확인하기 위해서는 제일 중요한 전제조건으로 표면에 미세기공이 없는 팔라듐 합금 수소 분리막을 제조해야 한다. 팔라듐 합금 분리막의 용해-확산 수소 투과 메커니즘에서는 이 전제조건을 만족해야만 팔라듐 합금 분리막 두께와 수소 투과도의 정확한 상관관계를 파악할 수 있다.

이에 표면 미세기공이 없는 치밀한 팔라듐 합금 분리막을 제조하기 위해 본 연구에서는 전처리/스퍼터 증착/구리 리플로우 공정들을 실시하였다.

통상적으로 스퍼터 방법으로 팔라듐-구리를 증착한 후 합금화를 위해 열처리를 하여 팔라듐 합금 수소 분리막을 제조하게 되면 미세기공이 존재한다. 이는 스퍼터 방법을 이용해 증착하게 되면 증착물질은 주상형 골짜기구조로 증착이 되며 열처리 후에도 골짜기 사이의 기공을 완전히 메우지 못해 미

세기공이 존재하게 된다. 이에 분리막 표면의 미세기공들을 완전히 매립하기 위해 구리 리플로우 진공열처리 공정을 도입하였다^{20,21}. 그림 6(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 구리를 증착하면 패턴을 따라 구리가 증착이 되지만 패턴 내부를 완벽하게 채워지는 못하고 패턴 사이에 기공들이 형성되게 된다. 구리 리플로우 공정에 의해 구리 입자들의 상호 작용으로 패턴을 완전히 매립할 수가 있음을 그림 6(b)를 통해 알 수 있다¹⁶. 이와 같은 구리 리플로우에 의한 패턴 매립현상은 구리 입자 표면에서는 구리입자의 비 이상입자 성장에 의한 응집 현상이 일어나며, 패턴 내부에서는 표면 에너지와 위치 에너지의 차에 의한 우선적인 리플로우가 발생하여 패턴 내부가 구리입자들에 의해 완전히 채워지게 된다. 이를 수소 분리막 제조에 응용하게 되면, 기존 스퍼터 방법으로 증착할 때 그림 6(a)처럼 발생하는 주상형 골짜기구조를 구리 리플로우 공정을 도입함으로써 그림 6(b)에서 보듯이 표면에 미세기공이 없는 치밀한 팔라듐 합금막을 제조할 수 있었다^{15,22}.

수소 투과도와 팔라듐 합금 분리막 두께와의 상관관계를 확인하기 위해 위의 방식을 이용해 두께가 각각 12 μm , 10 μm , 8 μm , 6 μm , 4 μm 인 표면에 미세기공이 없는 치밀한 팔라듐 수소 합금 분리막을 제작하였다. 그림 7(a)처럼 두께에 상관없이 모두 표면에 미세기공이 없는 치밀한 팔라듐 합금 분리막을 제작하였으며, 모두 주상형 골짜기 구조가 아닌 치밀한 팔라듐 합금막을 형성했음을 알 수 있다. 그림 7(b)는 두께에 상관없이 모두 팔라듐-구리-니켈 3원계 합금의 결정으로 안정한 박막 구조임을 X선 회절 분석결과를 통해 알 수 있다.

두께가 각각 다른 팔라듐 합금 분리막은 그림 2의 시스템을 이용해 분리도 및 투과도를 측정하였다. 분리막의 두께가 다름에도 불구하고 표면에 미세기공이 존재하지 않는 치밀한 분리막이기 때문에 수소와 질소 가스를 이용한 수소 분리도 측정 결과에서 순수한 수소만 분리해 무한대의 수소 분리도를 나타내었다.

무한대의 수소 분리도라는 전제 조건을 만족한 팔라듐 합금 분리막의 두께에 따른 투과도는 팔라듐 수소 분리막 전/후 압력차는 6.8 atm으로 고정하였으며 온도는 상온에서부터 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C 온도에서 측정하였으며, 온도가 증가함에 따라 투과도는 지수적으로 증가하며, 최종적으로 측정된 500°C에서 투과도 값은 그림 8에서 보듯이 12 μm 는 2.7 $\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}^{0.5}$, 10 μm 는 4.75 $\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}^{0.5}$, 8 μm 는 9.2 $\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}^{0.5}$

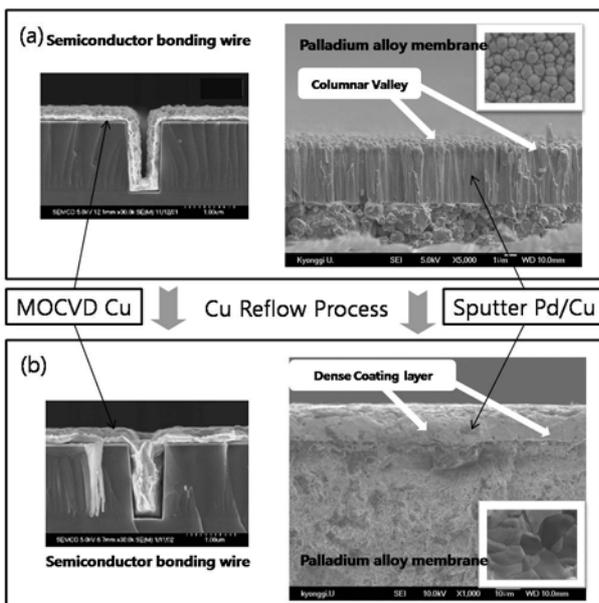


Fig. 6. Complete filling characteristics of reflowed MOCVD-Cu films for 1 Giga DRAM pattern and void-free filling of sputtered Pd-Cu membrane (a) as deposited, (b) after reflow.

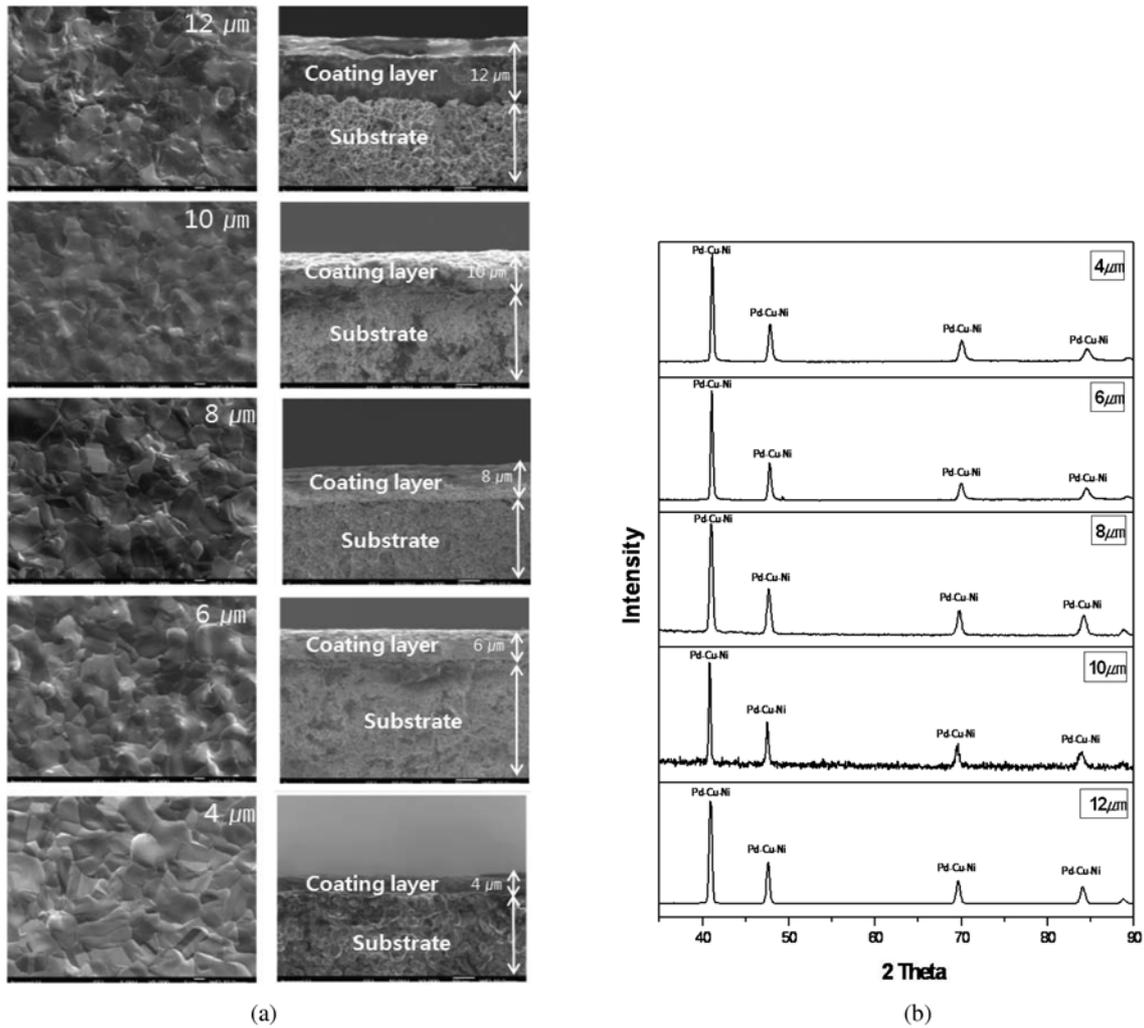


Fig. 7. SEM photographs (a) and XRD patterns (b) of Pd-Cu-Ni alloyed hydrogen membrane with different of thickness.

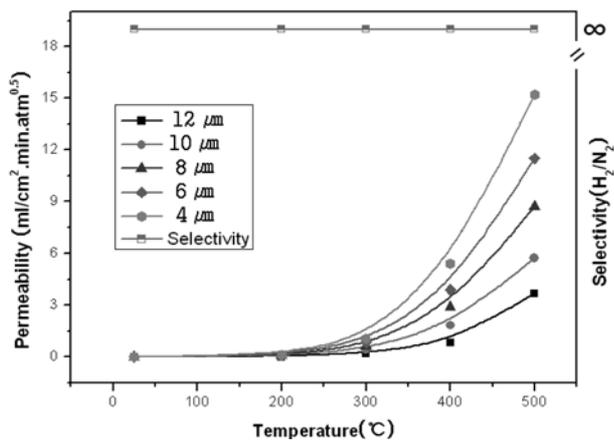


Fig. 8. Dependence of permeability and selectivity on temperature for Pd-Cu-Ni alloyed hydrogen membrane with different of thickness ($\Delta p = 5.6$ atm, Inlet: 50% H₂ + 50% N₂).

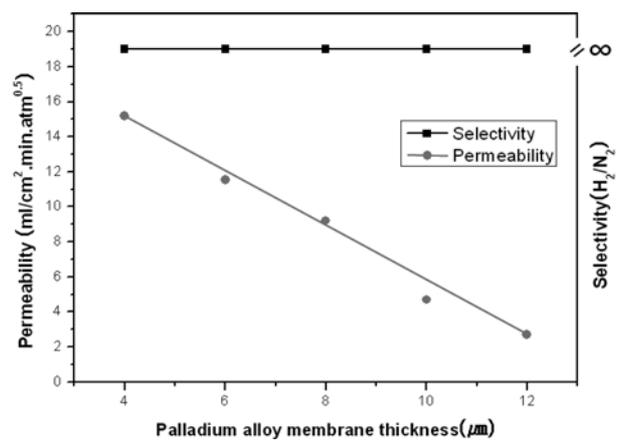


Fig. 9. Dependence of permeability and selectivity on different thickness for Pd-Cu-Ni alloyed hydrogen membrane (Temperature : 500°C, $\Delta p = 5.6$ atm, Inlet: 50% H₂ + 50% N₂).

min · atm^{0.5}, 6 μm는 11.5 ml/cm² · min · atm^{0.5}, 4 μm는 15.2 ml/cm² · min · atm^{0.5}의 투과도를 나타내었다. 온도와 압력에 대한 변수를 고정시키고 두께에

다른 투과도의 상관관계를 알기 위해 그림 9와 같이 정리하면, 팔라듐 합금 분리막의 두께가 일정하게 감소함에 따라 수소 투과도는 일정하게 증가하

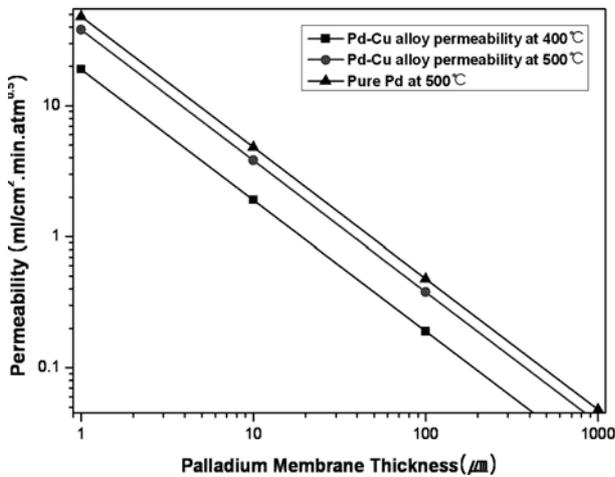


Fig. 10. Dependence of permeability on thickness for pure Pd membrane and Pd-Cu-Ni alloyed hydrogen membrane at 400-500°C.

는 것을 알 수 있다. 이는 식 (3)에 의해 두께가 감소함에 따라 수소 투과도는 선형적으로 증가하는 것을 증명하는 것이다.

순수한 팔라듐 분리막의 두께에 따른 투과도 데이터와 팔라듐 합금 분리막의 두께에 따른 투과도 데이터를 비교한 그림 10을 보게 되면, 순수한 팔라듐 분리막과 팔라듐 합금 분리막 모두 두께가 일정하게 줄어들면 수소 투과도는 일정한 비율로 증가하는 동일한 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 단지 이론적인 값²³⁻²⁶⁾과 본 연구의 실험값을 비교하여 볼 때 팔라듐 합금 분리막의 투과도가 순수한 팔라듐보다 수소를 해리할 수 있는 팔라듐의 양이 적어지기 때문에 투과도가 낮음을 확인할 수 있었다. 이는 팔라듐 합금 분리막 표면에 미세기공이 존재하지 않아 미세기공에 의한 수소 투과의 구동력보다는 팔라듐에 의해 용해-확산 메커니즘이 수소 투과의 구동력이라는 것을 보여주는 것이다. 이것은 순수한 팔라듐 분리막에서의 수소 투과 메커니즘과 동일하다는 것을 증명한 것이다.

본 연구는 스퍼터를 이용해 팔라듐과 구리를 순차적으로 증착한 후 구리 리플로우 공정을 도입해 표면에 미세기공이 없는 치밀한 분리막을 제조해, 수소 분리도가 무한대를 지닌 두께가 다양한 수소 분리막을 제조해 투과도에 관한 온도와 압력변수는 고정시키고, 오직 분리막 두께 변화에 따른 투과도와와의 관계를 측정해 이론적인 값과 경향성을 비교한 최초의 연구로 이론적인 값보다 낮은 투과도를 얻었지만 팔라듐 합금 분리막 두께 감소에 따른 투과도 값 변화는 동일한 경향성을 보임을 확인하였다.

이를 바탕으로 무한대의 수소 분리도를 유지한 채 수소 투과도를 증가시키는 연구가 꾸준히 이루

어진다면 탈수소반응, 탈수소산화반응, 수소화반응 및 수증기개질 반응, 이산화탄소 저감을 위한 연소 전 공정에서 이산화탄소와 수소의 분리 등에서 팔라듐 합금 수소 분리막의 상용화의 핵심기술을 확보할 수 있을 것이다.

4. 결 론

1. 수소 투과도는 식 $N_H = -[D_M K_S / 2](P_{up}^{1/2} - P_{dn}^{1/2}) / d_M$ 을 통해 구할 수 있으며, 투과도 식에서 상용화 경우에는 $[D_M K_S / 2](P_{up}^{1/2} - P_{dn}^{1/2})$ 는 상수이기 때문에 수소 분리막의 두께가 감소함에 따라 수소 투과도는 증가한다.

2. 수소 투과도를 측정하기 위해서는 수소 분리막 표면에 미세기공이 존재하면 미세기공을 통해 수소 이외의 타 가스가 투과하기 때문에 순수하게 수소만 투과되었다고 할 수 없으며, 두께에 따른 수소 투과도를 측정할 시 신뢰할 수 없는 데이터를 얻게 된다. 또한 수소 투과도의 구동력이 팔라듐에 의한 용해-확산보다는 미세기공에 의해 수소가 투과되는 구동력이 더 크다는 것을 알 수 있다.

3. 본 연구에서는 팔라듐과 구리를 연속적으로 스퍼터로 증착한 후 구리 리플로우 진공열처리 공정을 도입해 치밀하면서 표면기공이 없는 합금화된 팔라듐 합금 분리막을 제조하였으며 타 연구에 비해 상당히 정확한 수소 투과도 측정값을 얻었다.

4. 제조된 팔라듐 합금 수소 분리막의 수소 투과도 결과는 12 μm 두께에서 4 μm로 팔라듐 합금 분리막의 두께가 감소함에 따라 수소 투과도는 2.7 ml/cm²·min·atm^{0.5}에서 15.2 ml/cm²·min·atm^{0.5}으로 증가하는 것을 알 수 있으며, 이는 이론적인 수소 투과도 값보다는 적지만 팔라듐 합금 분리막 두께에 따른 수소 투과도 변화는 동일한 경향성을 나타내었다. 또한 순수한 팔라듐 분리막 뿐만 아니라 팔라듐 합금 분리막에서도 수소 투과의 구동력은 용해-확산 메커니즘이란 것을 증명하였다.

후 기

본 연구는 2008년도 경기대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, T. Matsuda, E. Kikuchi, Appl. Catal., 67 (1990) 223.
2. J. C. Amphlett, K. A. M. Cerber, J. M. Davis, R.

- F. Mann, B. A. Peppley, O. M. Stokes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 19 (1994) 131.
3. K. A. Petersenn, C. S. Nielsen, S. L. Jorgensen, *Catal. Today*, 46 (1998) 193.
 4. Z. D. Ziaka, R. G. Minet, T. T. Tsotsis, J. M. Davis, R. F. Mann, B. A. Peppley, O. M. Stokes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 19 (1994) 131.
 5. J. Shu, B. P. A. Grandjean, S. Kaliaguine, *Catal. Today*, 25 (1995) 327.
 6. J. Han, I. Kim, K. Choi, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 1043.
 7. B. D. Morreale, M. V. Ciocco, R. M. Enick, B. I. Morsi, B. H. Howard, A. V. Cugini, K. S. Rothenberger, *J. Membr. Sci.*, 212 (2003) 87.
 8. I. B. Elkina, J. H. Meldon, *Desalination*, 147 (2002) 445.
 9. H. Klette, R. Bredesen, 47th Annual Technical Conference Proceedings, 2004, ISSN 0737-5921.
 10. A. A. Katsnel'son, M. A. Knyazeva, G. P. Revkevich, *Phys. Solid State*, 39 (1997) 1132.
 11. H. T. Hoang, H. D. Tong, F. C. Gielens, H. V. Jansen, M. C. Elwenspoek, *Mater. Letter*, 58 (2004) 525.
 12. Saracco, G. Versteeg, G. F. van Swaaij, *J. Membr. Sci.*, 95 (1994) 105.
 13. S. Uemiya, *Sep. Purif. Tech.*, 28 (1999) 51.
 14. D. W. Kim, K. Y. Um, H. G. Kim, I. S. Lee, S. H. Kim, J. S. Park, S. K. Ryi, S. H. Cho, *Jpn. J. Appl. Phys. Letter*, 44 (2005) 233.
 15. D. W. Kim, Y. J. Park, J. W. Moon, S. K. Ryi, J. S. Park, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 3036.
 16. D. W. Kim, K. Y. Um, H. G. Kim, S. H. Kim, I. S. Lee, J. S. Park, S. K. Ryi, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 37 (2004) 289.
 17. A. L. Athayde, M. Kuczynski, *J. Membr. Sci.*, 113 (1996) 285.
 18. A. Siverts, W. Krumbhaar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 43 (1910) 893.
 19. T. N. Kompaniets, A. A. Kurdyumov, *Prog. Surf. Sci.*, 17 (1984) 75.
 20. D. W. Kim, H. M. Kim, Korea Patent, KR 0058667, 1999.
 21. D. W. Kim, S. H. Kim, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 38 (2005) 35.
 22. D. W. Kim, S. K. Ryi, J. S. Park, S. H. Kim, S. H. Cho, *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 883.
 23. Graham T. Pill, *Trans. R. Soc. Lond. Ser. B*, 156 (1866) 415.
 24. S. Uemiya, Y. Kude, K. Sugino, T. Matsuda, E. Kikuchi, *Chem. Letter*, 10 (1988) 1687.
 25. M. L. Doyle, *Int. J. Hydrogen Energy*, 15 (1990) 54.
 26. J. Shu, B. P. A. Grandjean, A. Van Neste, S. Kaliaguine, *Canadian J. Chem. Eng.*, 69 (1996) 187.