

팔라듐-금 합금 수소분리막의 수소 투과-선택성에 관한 연구

A study on the hydrogen perm-selectivity of Pd-Au alloy hydrogen separation membranes

한재윤<sup>a\*</sup>, 김창현<sup>b</sup>, 김낙천<sup>a</sup>, 김동원<sup>a</sup>

<sup>a\*</sup>경기대학교 신소재공학과(E-mail:cyshaor@naver.com), <sup>b</sup>경기대학교 SDM(Semiconductor Display Mechatronics)

**초 록:** 고순도의 수소를 정제 및 분리하기 위한 팔라듐계 합금 수소분리막은 높은 수소 투과-선택 특성이 요구된다. 그러나 종래의 스퍼터 공정 조건으로 팔라듐계 분리막을 제조하면 주상정 구조에 기인하여 표면에 기공이 형성되게 된다. 본 연구에서는 개선된 스퍼터 시스템에서 고진공, 고온 및 높은 직류 전원 공정조건 하에 치밀하고 균일한 팔라듐/금 수소분리층을 제조하였다. 이와 같은 공정 조건에 의해 종래의 제조 공정 조건 보다 얇은 분리막을 제조하여 공정의 경제성을 향상 시켰으며, 기공이 포함되지 않은 수소분리층을 형성하여 수소 선택 특성이 무한대의 값을 가지는 것으로 관찰되었다.

1. 서론

수소는 현재 화석 에너지 중심 구조인 현대 사회에서 지구의 기후 변화, 에너지 안보, 이산화탄소 포집·저장 및 환경오염의 해결 대안이 될 수 있는 청정 에너지로 평가받고 있다<sup>1)2)</sup>. 또한 고순도의 수소는 화학 합성, 화학 수소화, 반도체/액정 디스플레이(LCD)/발광 다이오드(LED), 및 연료전지 등의 여러 산업 공정에서 수요가 급속히 증가하고 있다. 이러한 수소의 제조 공정으로는 액화 증류법(Cryogenic distillation), 흡착(Getter) 및 막 분리 공정(Separation membrane) 등이 있다<sup>3)</sup>. 이중 막 분리 공정은 고순도의 수소를 제조하거나 저비용 및 고효율의 장점을 지닌 수소의 제조법 중 하나이다. 이와 같은 막 분리 공정에 사용되는 재료중 하나인 팔라듐계 합금 수소분리막은 높은 이론적 투과 특성, 무한대의 수소 선택 특성 및 탄화수소를 함유한 가스 기류와의 화학적 안정성이 높아 수소 분리 및 정제 분야에서 많은 주목을 받고 있다<sup>4)</sup>. 이러한 팔라듐계 합금 수소분리막은 높은 수소 투과-선택 특성을 지니는 고밀도의 팔라듐 합금막과 적절한 기계적 강도를 갖는 다공성 금속/세라믹 지지체와 복합 형태를 이루어서 사용되어 진다. 그러나, 종래의 수소분리막은 표면에 기공이 없는 분리층을 제조하기 위해 분리층의 두께를 두껍게 제조해야 하고, 후속 공정인 합금화 및 결정화의 열처리 공정 중 지지체 성분이 분리층으로 확산하여 수소 투과도가 낮은 특성을 지니게 된다.

2. 본론

본 연구에서는 종래 수소분리막의 단점들을 극복하기 위해 개선된 스퍼터 시스템을 이용하여 치밀질의 수소분리막을 제조 및 형성 원리를 규명하였고, 합금화 및 결정화 열처리 공정에서 수소분리층의 구조적 특성에 의한 효과를 관찰하였다.

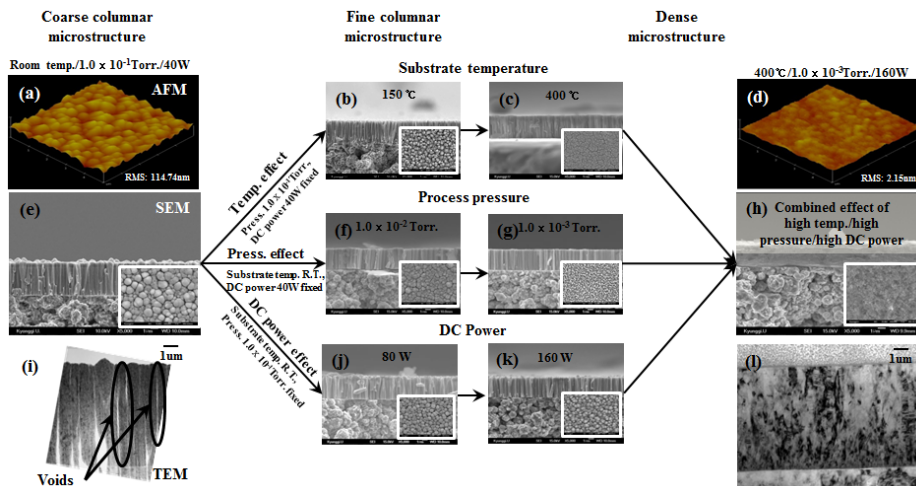


Fig. 1. Process and mechanism for the formation of dense microstructure thin film : (a), (e), (i) coarse columnar microstructure, (b), (f), (j) fine columnar microstructure, (c), (d) (g), (h), (k), (l) dense microstructure.

수소분리층의 미세구조는 스퍼터 공정 변수인 공정 온도, 공정 압력 및 직류 전원의 세기에 의해 결정된다. 종래 수소분리막의 구조인 거대 주상정 구조(Coarse columnar structure)에서는 상온의 공정온도,  $1.0 \times 10^{-1}$  torr의 공정압력 및 40W의 직

류 전원 세기에 의해 팔라듐의 불균일한 핵생성에 의해 기관상의 돌출된 부분으로 더욱 많은 팔라듐 증착 현상이 발생하게 되고, 스퍼터링된 팔라듐 원자 또는 클러스터들이 충분한 에너지를 갖지 못하기 때문에 증착 공정이 진행되는 동안 팔라듐 원자의 확산현상이 발생할 확률이 감소하게 된다. 이러한 공정조건 하에 형성된 팔라듐 수소분리층은 그림 1에서 관찰할 수 있듯이 조대한 주상정 구조로 성장하게 된다.

반면에 400°C의 공정온도,  $1.0 \times 10^{-3}$  torr의 공정압력 및 160W의 직류 전원의 세기의 공정 조건 하에 제조된 치밀질의 수소 분리막은 팔라듐 증착이 매우 미세해지며, 충분한 열적 에너지를 가진 adatom들의 이동도 및 표면 확산도가 증진되어 더욱 치밀한 조직(Dense structure)을 형성하게 된다. 이와 같은 공정 온도, 공정 압력 및 직류 전원 효과에 의해 형성된 치밀질의 수소분리층은 그림 1에서 관찰할 수 있듯이 팔라듐 박막 표면의 미세구조가 조밀하고 기공을 포함하지 않은 치밀한 구조를 이루며, 박막층을 이루는 팔라듐 금속 입자들이 매우 미세하게 형성됨을 알 수 있었다.

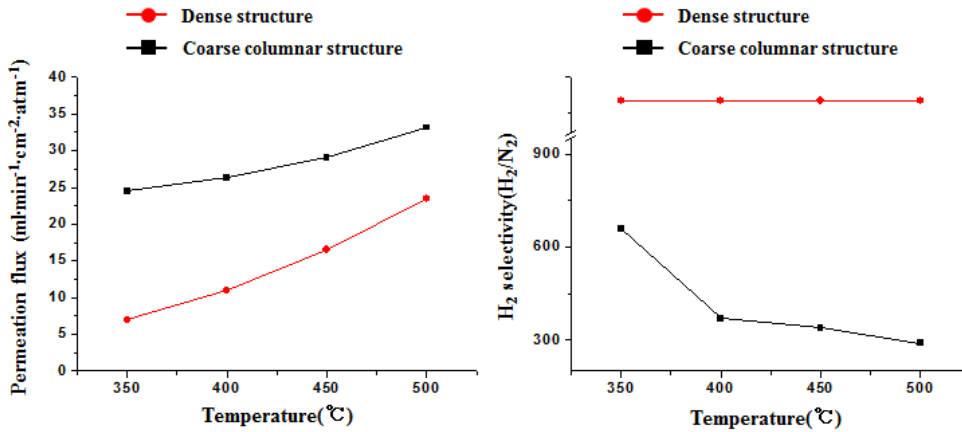


Fig. 2. Hydrogen perm-selectivity of dense and coarse columnar structure Pd-Au alloy hydrogen membranes at various operation temperatures.

최종적으로 팔라듐-금 수소분리막의 미세구조별 수소 투과-선택 특성을 측정하였다. 이는 그림 2에서 관찰할 수 있듯이, 거대 주상정 구조의 팔라듐-금 합금 수소분리막은 수소분리층 내부에 포함된 기공들로 인해 기체 투과에 대한 저항이 감소하여 500°C의 분위기 온도에서  $33.14 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ 로 치밀질 수소분리막의  $23.48 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ 에 비해 1.4배 가량 높게 측정되었다. 그러나 온도가 증가함에 따라 기공들의 간극이 넓어져 수소 선택비( $\text{H}_2/\text{N}_2$ )가 낮아졌다. 반면에 치밀질 구조의 팔라듐-금 합금 수소분리막은 수소분리층이 미세하고 균일하게 결정화되어 수소 선택 특성이 측정장비의 한계에 가깝게 측정되어 수소 선택비( $\text{H}_2/\text{N}_2$ )가 무한대에 가깝게 측정이 되었다.

### 3. 결론

다공성 니켈 지지체 제조, 미세연마 및 플라즈마 표면처리를 통한 다공성지지체의 표면개질, 스퍼터를 사용한 팔라듐 및 합금화에 사용되는 금속(구리, 은, 금)들의 다층 증착 및 합금화 열처리 공정들을 사용하여 치밀질의 팔라듐 합금 수소분리막을 제조하였다. 그리고 스퍼터의 공정 변수인 공정 온도, 공정 압력 및 직류 전원의 세기들을 조절하여 증착된 팔라듐 층의 미세구조 변화를 관찰하였다. 또한 팔라듐 합금 박막의 미세구조와 분리막의 수소 투과-선택도 특성 간의 상관관계를 규명하여 고순도 수소 생산에 적합한 구조의 수소분리막 제조 공정 조건을 확립하였다.

### 4. 감사의 글

이 논문은 2014년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2012R1A1A2007010).

### 참고문헌

1. S. Uemiyama, N. Sato, H. Ando, T. Matsuda, E. Kikuchi, Appl. Catal., 97 (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. S. K. Ryi, Thesis for the degree of doctor, Korea University (2007).
4. Y. S. Cheng, K. L. Yeung, J. Membr. Sci., 158 (1999) 127.