

Al/Pd 박막의 수소 흡수 특성

조영신[†]

*강원대학교 과학교육학부

Hydrogen Absorption Characteristics of Al/Pd Film

Youngsin Cho[†]

*Dept. of Science Education Kangwon National University, Chuncheon, Kangwon, 200-701, Korea

ABSTRACT

Al film(135.5 nm thick) with Pd film(39.6 nm thick) on the top of it was made by thermal evaporation method. Hydrogen absorption of Al/Pd film was measured by quartz crystal microbalance(QCM) method at room temperature. The sample was activated by hydrogen absorption and desorption cycling at room temperature. Hydrogen was introduced into the film by increasing hydrogen gas pressure step by step up to 640 torr at room temperature. Hydrogen concentration reached up to 25% at 5~10 torr. But at high pressure the concentration decreased. This strange tendency was not understood yet. Further study is needed to find out the mechanism of hydrogen absorption in Al in Al/Pd film.

주요기술용어 : Quartz Crystal Microbalance(수정 결정 미세 저울), Film(박막), Hydrogen absorption(수소 흡수), desorption(방출), Activation(활성화)

1. 서 론

청정 에너지원인 수소를 잘 이용하기 위하여서는 수소를 안전하게 많이 저장하였다가 손쉽게 꺼내어 사용할 수 있어야 한다. 이러한 조건을 만족하는 방법 중의 하나가 금속에 수소를 저장하는 방법이다^{2,3)}. 금속이 덩어리형태일 때

는 수소의 흡수와 방출에 시간이 걸리는 문제가 있다. 금속을 박막의 형태로 제작하면 표면적이 넓기 때문에 수소 흡수와 방출이 빠르게 진행될 수 있다^{4,5)}.

본 연구의 목적은 수소를 가벼운 금속인 Al에 저장하는 방법을 고안하는 것이다. 그 방법 중의 하나로 Al을 박막으로 제작하고 그 표면의 수소 친화력을 높이기 위하여 Pd 박막을 Al 박막 위에 증착하는 방법을 시도하였다. 이 박

[†]Corresponding author : yscho@kangwon.ac.kr

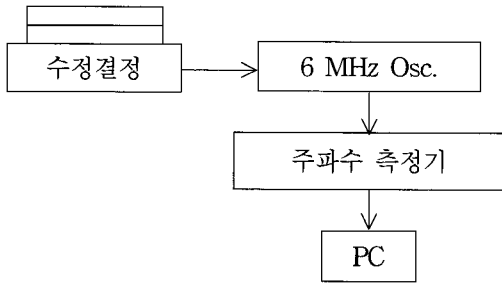


Fig. 3 Schematic diagram of QCM measurement method

막에 기체 상태의 수소를 640 torr 까지 가압시켰다가 다시 감압하면서 수정 결정의 진동수 변화를 측정하여 Al 박막의 수소 흡수 특성을 조사하였다.

2. 연구방법 및 이론

2.1 시료 제작

이 연구에서는 상온에서 수소를 잘 흡수하고 방출하는 Pd⁶⁻⁸⁾을 박막(두께 39.6 nm) 형태로 제작하여 수소의 흡수 방출 특성의 기본 기초를 연구하였다. 수소 저장 합금 방법의 단점인 금속 자체의 무게 문제를 해결하기 위한 시도로써 Al 박막에 수소를 흡수 방출하는 실험을 하였다. Al 은 가벼우며 가격이 저렴한 장점이 있지만 수소의 흡착력이 약하여 수소 흡수에 어려움이 많다. 따라서 Al 박막(두께 135.5 nm)의 표면에 Pd 층(두께 39.6 nm)을 증착시켜서 수소 흡수 방출 특성을 측정하였다. Al 박막과 Pd 박막을 별도로 제작하여 수소 흡수 방출 특성을 측정하고, Al/Pd 박막의 실험 결과에서 Al 만의 변화를 계산하는 데 사용하였다.

박막은 진공 열 증착기를 이용하여 제작하였다. QCM(Quartz Crystal Microbalance)용 시료는 Inficon 회사의 6 MHz AC 절단 결정을 기관으로 사용하였다. 열 증착용 Al 은 순도 99.999%, Pd 은 순도 99.99%의 원료를 사용하였다. 고진공 다층막 증착장치로는 대한 진공 엔지니어링 DMC-400BM을 사용하였다. 진공 증착기 내부에 시료

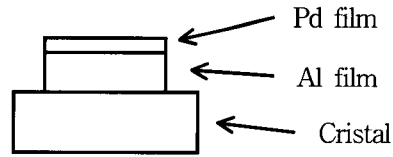


Fig. 1 Schematic diagram of the sample geometry

두께를 측정하는 크리스탈 두께 측정기기는 Edwards FTM5를 사용하여 측정하였다. 증착시 기판의 온도는 300 °C에서 증착했다.

2.2 수소 농도 측정을 위한 박막의 질량 변화 측정

박막에 흡수되는 수소의 양은 극미량이다. 이러한 질량 변화는 일반적인 전자 저울 등으로는 측정이 불가능하다. 수정 결정의 진동수는 수정 결정위에 있는 박막의 질량 변화에 비례한다. 수정 결정의 진동수 변화를 측정하면 단위 면적당 질량의 변화를 계산으로 구할 수 있는 방법이 Quartz Crystal Microbalance(QCM) 이다.

수정 결정위에 있는 시료에 수소가 흡수 또는 방출됨에 따라 질량의 변화가 생기게 되는데, 단위 면적당 질량 변화는 다음 식으로 주어진다.

$$\Delta m/A = K(1/f - 1/f_0) \quad (1)$$

여기서, f_0 는 수소 흡수 전 수정 결정(시료가 있는 상태) 진동수, f 는 수소 흡수 후 진동수, Δm 은 질량 변화량, A 는 시료의 면적이다.

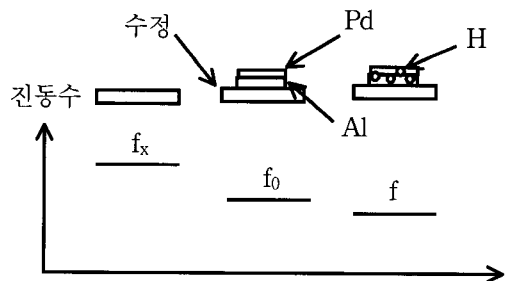


Fig. 2 Quartz crystal frequency change diagram of various samples

Fig. 2는 수정 결정의 공진 주파수의 변화를 보여 준다. 여기서 f_x 는 수정 자체의 공진 진동수이다. 수정 결정의 진동수 변화는 Fig. 3과 같이 장치하여 측정하였다.

2.3 활성화 과정 및 수소 흡수 방출 과정

박막은 제작 후에 박막내의 스트레스를 제거하기 위하여 활성화 과정을 거쳤다. 상온에서 수소를 5 또는 10 torr 로 가압하였다가 진공 펌프로 수소를 뽑아내는 과정을 약 30회 정도 반복하였다. 상온에서 수소를 기체 상태로 640 torr 까지 압력을 증가시켜서 시료에 흡수시켰다가 다시 압력을 0 torr 로 강하시키면서 수소 방출 특성을 측정하였다.

2.4 박막의 상태

박막의 구조적인 모양은 Fig. 4와 같이 샌드위치 형태로 평행한 필름 2개를 같이 붙여 놓은 형식의 샌드위치 모델로 생각하였다.

그러나 전자 현미경으로 미세한 범위로 촬영한 결과 Al은 Pd보다 큰 덩어리 형태였고, Pd 역시 작기는 하였지만, 덩어리 상태였다. 따라서 샌드위치 모델을 약간 변형하여 Fig. 5와 같이 시루떡 모델(SEM모델)을 설정하였다. Fig. 5의 SEM사진들은 10 만 배로 확대해 찍은 것이다.

2.5 수소 농도 계산

QCM 방법에서 수소가 흡수되면서 단위 면적당 증가한 질량 ΔM 은 다음과 같이 나타낸다.

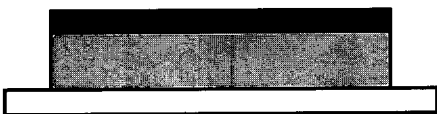


Fig. 4 Sandwich model of the sample

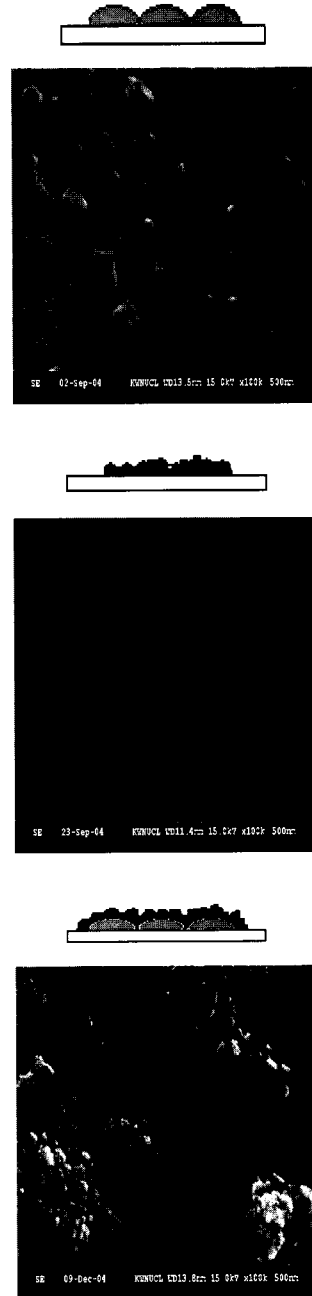


Fig. 5 Final model of the samples and SEM pictures of Al, Pd, Al/Pd samples(from left to right)

Al/Pd 박막의 수소 흡수 특성

$$\Delta M = \frac{1}{2} C_q \times \rho_q \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_0} \right) \quad [g/cm^2] \quad (2)$$

여기서, ΔM 은 Pd의 단위 면적당 수소 질량 변화량, C_q 은 결정판 사이를 수직으로 통과하는 음파의 속도, ρ_q 는 수정의 밀도이다.

$C_q \times \rho_q = 8.834 \times 10^5 \text{ g/sec cm}^2$ 이며, 이에 따라 $1/2 C_q \rho_q = 4.417 \times 10^5 \text{ g/sec cm}^2$ 이다. 위식을 사용하여 PdH_x 의 수소 농도, $C_p dM$ 를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} C_p dM &= \frac{n_H}{n_{Pd}} \\ &= \frac{4.417 \times 10^5 (1/f - 1/f_0) \pi r^2}{\rho_{Pd} \pi r^2 t / 106.4} \\ &= \frac{3.917 \times 10^6}{t} (1/f - 1/f_0) \quad (3) \end{aligned}$$

여기서, n_H 는 수소원자의 개수, n_{Pd} 는 Pd 원자의 개수, t 는 박막의 두께 (cm), f_0 는 임의의 수소 압력에서의 수정 결정의 진동수(Hz), ρ_{Pd} 는 Pd 박막의 밀도 (g/cm^3), r 는 Pd 박막의 반지름이다. 같은 방법으로 Al 박막의 수소 농도는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} C_{AlH} &= \frac{n_H}{n_{Al}} \\ &= \frac{4.417 \times 10^5}{\rho_{Al} t / 26.982} \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_0} \right) \\ &= \frac{4.417 \times 10^5}{\frac{2.70}{26.982} t} \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_0} \right) \\ &= \frac{4.414 \times 10^6}{t} \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_0} \right) \quad (4) \end{aligned}$$

$$(\rho_{Al} = 2.70 \text{ g/cm}^3)$$

Al/Pd 이중 박막의 수소 농도는 다음과 같이 계산 할 수 있다.

P기압에서 Pd 과 Al 에는 C_{Pd} 과 C_{Al} 의 농도로 수소가 들어가게 된다. Pd 과 Al 은 똑같이 FCC 구조이며, C_{Pd} 은 Pd 에 들어간 수소농도이고 C_{Al} 은 Al 에 들어간 수소의 농도이다. Pd 과 Al 에 들어있는 원자의 몰수는 다음과 같다.

$$\text{Pd 층에 있는 Pd 의 원자 몰수} = \frac{m_{Pd}}{106.4}$$

여기서, m_{Pd} 는 Pd 층의 총 질량이다.

$$\text{Al 층에 있는 Al의 원자 몰수} = \frac{m_{Al}}{26.982}$$

여기서, m_{Al} 은 Al 층의 총 질량이다.

또한 각각의 총 질량은 다음과 같다.

$$m_{Pd} = \rho_{Pd} V_{Pd} = \rho_{Pd} A t_{Pd} \quad (5)$$

$$m_{Al} = \rho_{Al} V_{Al} = \rho_{Al} A t_{Al} \quad (6)$$

여기서, ρ_{Pd} 는 Pd의 밀도, V_{Pd} 는 Pd층의 부피, A 는 Pd층의 단면적, t_{Pd} 는 Pd층의 높이, ρ_{Al} 는 Al의 밀도, V_{Al} 는 Al층의 부피, A 는 Al층의 단면적, t_{Al} 는 Al층의 높이이다.

따라서 수소를 가압했을 때 증가된 질량을 구하면 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta m_{Pd} = C_{Pd} \left(\frac{\rho_{Pd} A t_{Pd}}{106.4} \right) \quad (7)$$

여기서, Δm_{Pd} 는 수소 흡수 시 증가된 Pd의 질량이다.

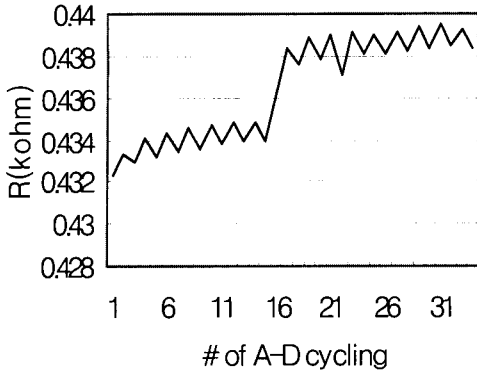


Fig. 6 Resistance change of Al/Pd sample in hydrogen absorption and desorption cycling

$$\Delta m_{Al} = C_{Al} \left(\frac{\rho_{Al} A t_{Al}}{26.982} \right) \quad (8)$$

여기서, Δm_{Al} 는 수소 흡수 시 증가된 Al의 질량이다.

전체 질량 증가와 단위 면적당 질량증가량은 다음과 같다.

$$\text{전체 질량 증가 } (\Delta m) = \Delta m_{Pd} + \Delta m_{Al}$$

평균 단위 면적당 질량 증가량은

$$\left(\frac{\Delta m}{A} \right) = (\Delta m_{Pd} + \Delta m_{Al})/A \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta m}{A} &= \left(\frac{C_{Pd} \rho_{Pd} t_{Pd}}{106.4} + \frac{C_{Al} \rho_{Al} t_{Al}}{26.982} \right) \\ &= \frac{1}{2} C_q \rho_q \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_o} \right) \\ &= 4.417 \times 10^5 \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_o} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

여기서, C_q 는 수정 단면을 수평으로 지나는 음속, ρ_q 는 밀도, f 는 나중 진동수, f_o 는 처음 진동수이다.

수소 가압 시 Al/Pd 시료 내의 Pd에 들어가는

수소 농도가 Pd 만 있을 때의 수소농도와 같다고 가정하면 Al/Pd 시료내의 Al에 들어가는 수소 농도를 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} &\frac{C_{Al} \rho_{Al} t_{Al}}{26.982} \\ &= 4.417 \times 10^5 \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_o} \right) - \frac{C_{Pd} \rho_{Pd} t_{Pd}}{106.4} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} &C_{Al} \\ &= \frac{26.982}{\rho_{Al} t_{Al}} \times \left[4.417 \times 10^5 \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_o} \right) - \frac{C_{Pd} \rho_{Pd} t_{Pd}}{106.4} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

$(\rho_{Al} = 2.70 \text{ g/cm}^3 \quad t_{Al} = 135.5 \times 10^{-7} \text{ cm}$
 $\rho_{Pd} = 12.0 \text{ g/cm}^3 \quad t_{Pd} = 39.6 \times 10^{-7} \text{ cm})$

$$\begin{aligned} &C_{Al} \\ &= \frac{26.982}{2.70 \times 135.5 \times 10^{-7}} \times \left[4.417 \times 10^5 \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_o} \right) - \frac{C_{Pd} \times 12.0 \times 39.6 \times 10^{-7}}{106.4} \right] \end{aligned} \quad (13)$$

따라서 Al/Pd 시료내의 Al 에 들어가는 수소 농도는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} C_{Al} &= 7.375 \times 10^5 \times \left[4.417 \times 10^5 \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_o} \right) - 4.466 \times 10^{-7} \times C_{Pd} \right] \end{aligned} \quad (14)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 활성화 과정

시료를 증착하고 나면 팔라듐과 알루미늄 분자 안의 수소가 들어갈 자리에 있는 불순물 -각종 기체나 이물질들을 제거하기 위해 시료에 수소 (0~5~0 torr)를 넣었다 빼냈다 하며 활성화를 시켰다. 시료의 활성화 정도는 수정 결정 시료를

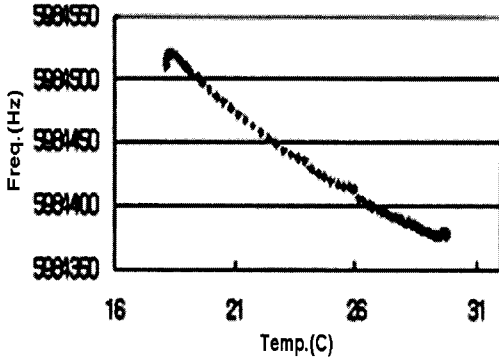


Fig. 7 Frequency change of Al film(135.5 nm thick) vs. temperature

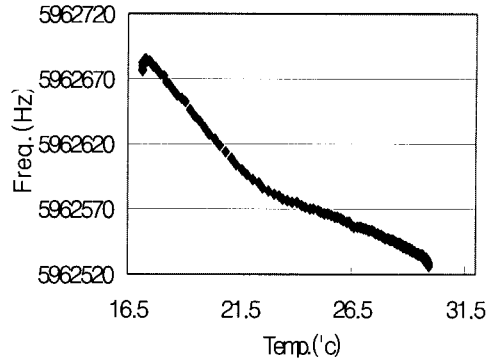


Fig. 8 Frequency change of Al/Pd film(Al 135.5 nm, Pd 39.6 nm thick) vs. temperature

제작 할 때 증착 장치에 같은 조건으로 설치한 유리 기관위에 재작된 전기저항 시료의 전기 저항의 변화를 측정하여 가능하였다. Al/Pd 박막에 수소를 넣을 때 전기 저항이 증가하고, 수소를 빼낼 때는 전기 저항이 감소하게 된다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 활성화 초반에는 저항이 조금씩 증가하였으나 약 20회 이후에는 저항의 변화가 거의 나타나지 않음을 알 수 있다.

3.2 온도 변화에 의한 공진 진동수 변화

3.2.1 Al 시료의 진동수 변화

수정결정은 온도의 변화에 의하여 공진 주파수가 변하게 되므로 본 실험 앞서서 수정 결정의 온도 변화 상수를 결정하고 그 변화 상수를 이용하여 실험 결과를 보정하는 것이 매우 중요하다. Fig. 7은 시료의 온도를 상온 근방에서 변화시켰을 때의 결과이다. 전기저항과는 다르게 온도가 상승하면 공진 주파수가 감소하는 것을 볼 수 있다.

3.2.2 Al/Pd 시료의 진동수 변화

Fig. 8은 Al/Pd 시료의 온도 변화에 대한 주파수 변화의 그림이다. Al 시료의 온도 변화 계수보다 큰 값을 가짐을 볼 수 있다.

3.2.3 Al/Pd 시료의 수소 흡수

이중 박막인 Al/Pd 시료의 주파수 변화를 측정하고 이전 실험에서 측정된 Pd 시료의 수소 농도 측정값을 이용하여 Al/Pd 시료에서 Al 자체가 흡수한 수소량을 앞의 방정식을 이용하여 계산한 결과는 그림에서 볼 수 있다.

Al 박막 자체의 수소 흡수량은 거의 측정되지 않았으나 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 Pd 을 표면에 입힌 Al/Pd 시료내의 Al 에는 수소 흡수량은 최대 약 25% 이었다가 5%로 감소하는 추세를 보였

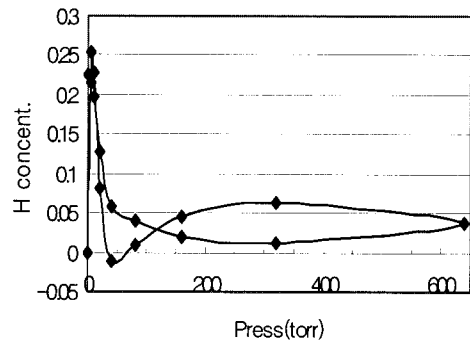


Fig. 9 Hydrogen concentration change of Al film in Al/Pd film(Al 135.5 nm, Pd 39.6 nm thick) vs. hydrogen pressure at room temperature

다. 수소 압력이 증가 할 때 수소 흡수량이 감소하는 경향은 일반적인 추세와 다른 경향을 보인다. 이에 대한 구체적인 원인은 추후 규명할 계획이다.

4. 결 론

유리 기판위에 두께 135.5 nm Al 박막을 증착하고 그 위에 두께 39.6 nm Pd 박막을 증착한 시료는 수소를 흡수·방출하는 특성을 보였다. 상온에서 Al 시료는 수소 5~10 torr에서 최대 수소 농도 25%에 달하였다. 그러나 고압 영역에서는 수소 농도가 감소하는 추세를 보였다. 다른 연구자들의 결과⁹⁾를 보면 Al/Pd 이중박막에서 박막들의 두께를 여러 가지로 나누어서 수소 흡수에 가장 효율이 높은 두께를 제시하였다. Pd 박막의 두께가 Al 박막의 수소 흡수에 미치는 영향과 Al 시료내의 수소 흡수에 따른 물리적인 변화의 원인을 규명할 계획이다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 지원(2004년도 과학고 영재교육 내실화 지원 사업 R&E 프로그램)으로 수행되었다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 김길환, 수소에너지, 현대과학신서 113, 전파과학사, 1981.
- 2) J. Volkl and G. Alefeld, Topics in Applied Physics, G. Alefeld and J. volkl ed., Springer, New York, Vol 28, 1978
- 3) J. Volkl and G. Alefeld, Topics in Applied Physics, G. Alefeld and J. volkl ed., Springer, New York, Vol 29, 1978
- 4) D. E. Azofeifa and N. Clark, "Hall coefficient and resistivity of hydrogenated Pd in thin films", Zeitschrift fur Phys. Chem. NF, Bd. 163, 1989, pp. 621-626.
- 5) C. Nylander, M. Armgarth, and C. Svensson, "Hydrogen induced drift in palladium gate metal-oxide-semiconductor structure", J. Appl. Phys. Vol. 56, No. 4, 1984, pp. 1177-1188.
- 6) F. A. Lewis, The Palladium Hydrogen System, Academic Press, London and New York, 1967.
- 7) Young-sin Cho, J. S. Lee and C. W. Kim, "The hydrogen absorption kinetics in very thin Pd film(α phase)", 수소에너지, Vol. 9, No. 1, 1998, pp. 25-30.
- 8) 조영신, "PdHx 박막의 광투과도", 수소에너지, Vol. 12, No. 3, 2001, pp. 201-209.
- 9) D. E. Azofeifa, N. Clark, A. Amador and A. Saenz, "Determination of hydrogen absorption in Pd coated Al thin films", Thin Solid Film, Vol. 300, No. 1-2, 1997, pp. 295-298.