

## Pd-Ag무전해도금에서 최적조건탐색에 대한 연구

박철만, 한은철, 박철민

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《기초과학부문들을 발전시켜야 나라의 과학기술수준을 빨리 높일수 있고 인민경제 여러 분야에서 나서는 과학기술적문제들을 원만히 풀수 있으며 과학기술을 주체성있게 발전 시켜나갈수 있습니다.》(《김정일선집》 증보판 제10권 485페이지)

무전해도금으로 Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>복합막을 제조하는데서 기본은 팔라듐과 은의 동시침전을 보장하고 복합막에서 은의 함량(20~25%)을 보장하는것이다.[2] 그래야 막의 안정성을 보장하고 높은 수소투과성을 보장할수 있다. 우리는 금속이온들의 전극포텐셜에 기초하여 동시침전거동과 복합막에서의 금속함량을 이론적으로 최적화하고 무전해도금으로 75% Pd-25% Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>복합막을 제조하였다.

### 1. Pd-Ag무전해도금에서 금속이온들의 전극포텐셜

Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>무전해도금액에서 금속이온들의 농도는 다음과 같이 얻어진다.[1]

$$[M] = \frac{[M]_0}{(1 + \beta'_1[L_1]^{n_1})(1 + \beta'_2[L_2]^{n_2}) \cdots (1 + \beta'_i[L_i]^{n_i})} = \frac{[M]_0}{\prod_i (1 + \beta'_i[L_i]^{n_i})} \quad (1)$$

여기서  $[M]$ ,  $[M]_0$ 은 각각 도금액에 유리된 금속이온의 농도와 금속이온총농도,  $[L_1]$ ,  $[L_2]$ ,  $\cdots [L_i]$ 는 도금액에 유리된 배위자의 농도,  $n_1, n_2, \cdots n_i$ 는 해당 착체의 배위수,  $\beta'_1, \beta'_2, \cdots \beta'_i$ 는 착체의 조건안정상수이다.

식 (1)로부터 팔라듐과 은의 전극포텐셜은 각각

$$E_{Pd} = E_{Pd^{2+}/Pd}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Pd^{2+}]_0}{(1 + \beta'_1[NH_3']^4)(1 + \beta'_2[OH]'^2)(1 + \beta'_3[EDTA']')} \quad (2)$$

$$E_{Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ag^+]_0}{(1 + \beta'_4[EDTA']')(1 + \beta'_5[NH_3']^2)(1 + \beta'_6[OH]'^3)} \quad (3)$$

으로 얻어진다.

식 (2), (3)에 기초하여 도금액에서 금속이온총농도와 Na<sub>2</sub>EDTA의 농도, 도금온도를 각각 10mmol/L, 0.15mol/L, 333K으로 고정하고 각이한 pH의 도금액에서 은이온의 농도에 따르는 팔라듐과 은의 전극포텐셜변화를 보면 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 도금액에서 은이온의 농도가 증가함에 따라 은의 전극포텐셜은 증가하고 반대로 팔라듐의 전극포텐셜은 감소한다는것을 알수 있다. 그것은 금속이온총농도를 고정한것으로 하여 은이온의 농도가 증가하면 팔라듐이온의 농도가 감소되기때문이다. pH를 8로부터 10으로 증가시키면 팔라듐과 은의 동시침전이 일어나는

도금액에서 은이온의 농도 다시말하여 두 전극포텐셜이 같아지는 도금액에서 은이온의 농도는 증가한다.

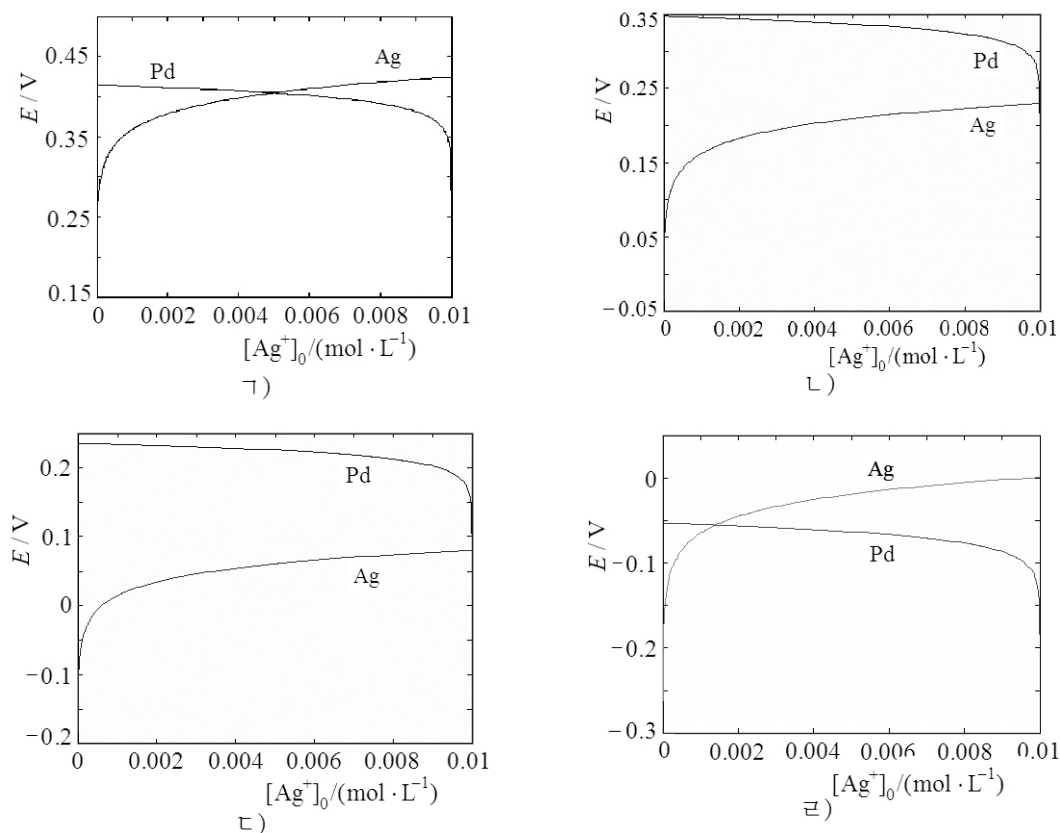
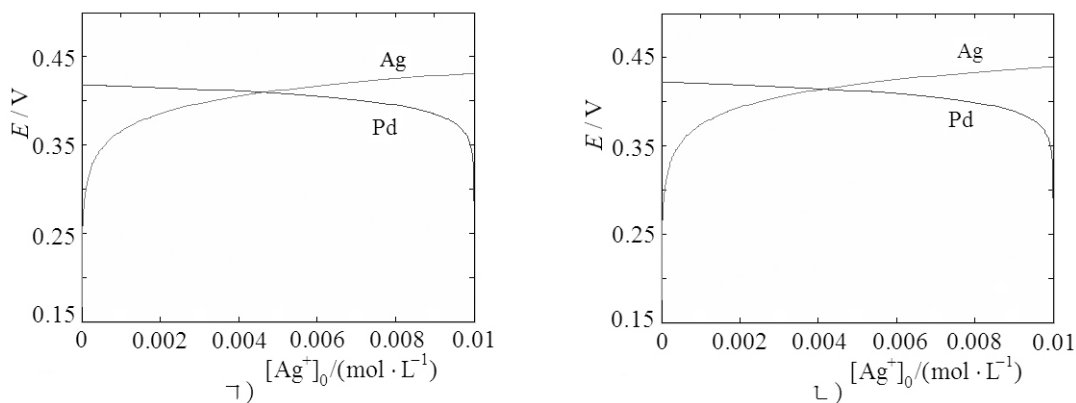


그림 1. 각이한 pH의 도금액에서 은이온의 농도에 따르는 팔라듐과 은의 전극포텐셜변화  
㉠)~㉤)는 pH가 각각 8, 9, 10, 11인 경우

이것은 동시침전으로 도금을 진행할 때 복합막에서 은의 함량이 증가한다는것을 의미한다. pH 11일 때 은이온의 농도가 적은 도금액에서 동시침전이 일어난다.

도금액의 pH와 도금온도(8, 333K)를 고정하고  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ 의 농도를 변화시킬 때 은이온



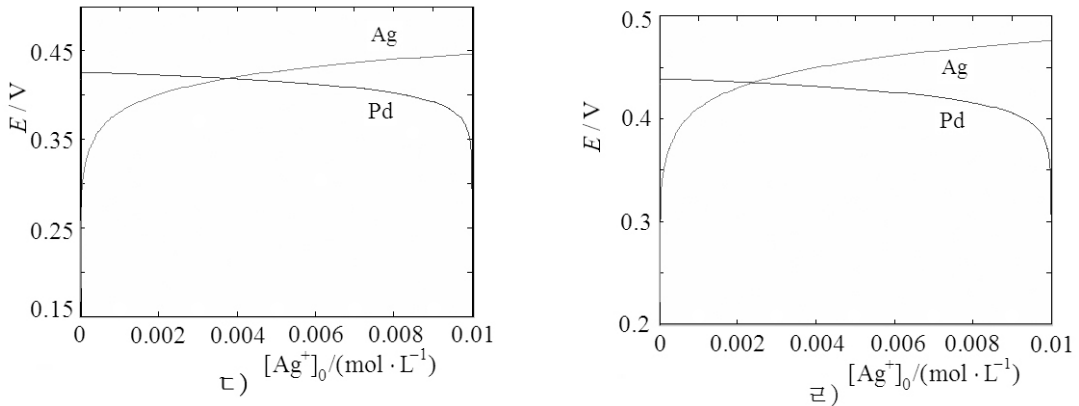


그림 2. 도금액의 pH와 도금온도(8, 333K)를 고정하고 Na<sub>2</sub>EDTA의 농도를 변화시킬 때 은이온의 농도에 따르는 팔라듐과 은의 전극포텐셜변화

ㄱ)~ㄴ)는 Na<sub>2</sub>EDTA의 농도가 각각 0.12, 0.09, 0.07, 0.025mol/L인 경우

의 농도에 따르는 팔라듐과 은의 전극포텐셜변화를 그림 2에 보여주었다. 그림 2에서 보는바와 같이 Na<sub>2</sub>EDTA의 농도를 점차적으로 감소시킬 때 팔라듐과 은의 동시침전이 일어나는 도금액에서 은이온의 농도가 작아진다. Na<sub>2</sub>EDTA=0.025mol/L일 때 은의 함량이 20~25%인 복합막을 얻을수 있다는것을 알수 있다.(그림 2의 ㄴ))

## 2. 75% Pd-25% Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>복합막의 제조

Pd-Ag무전해도금시약의 농도를 표에 주었다. 지지체로서 평균기공크기가 300nm인  $\alpha$ -알루미나를 리용하였다. 도금에 앞서 지지체를 활성화하였다. 활성화처리는 선행연구[2]의 방법으로 하였다.

표. Pd-Ag무전해도금시약의 농도

화학시약	농도/(mol·L <sup>-1</sup> )
염화팔라듐	$7.8 \cdot 10^{-3}$
질산은	$2.2 \cdot 10^{-3}$
EDTA	0.025
암모니아	0.5
히드라진	$10 \cdot 10^{-3}$

주어진 도금액에 지지체를 잠그고 333K에서 8h동안 도금하였다. 다음 얻어진 도금막을 증류수로 세척하고 120°C에서 1h동안 건조하였다. 도금막에서의 금속함량은 주어진 시편들에 대한 XRD도형에 기초하여 다음의 식으로 계산하였다.[2]

$$C_{Pd} = \left[ 1 + \frac{I_{Ag}}{I_{Pd}} \left( \frac{V_{Ag}}{V_{Pd}} \right)^2 \times \frac{(1 + \cos^2 2\theta_{Pd})(\sin^2 \theta_{Ag} \cos \theta_{Ag})}{(1 + \cos^2 2\theta_{Ag})(\sin^2 \theta_{Pd} \cos \theta_{Pd})} \right]^{-1} \quad (4)$$

여기서  $C_{Pd}$ 는 결정상에 존재하는 팔라듐의 함량(질량%),  $I_{Pd}$ ,  $I_{Ag}$ 는 센 회절선을 기준으로 할 때 은과 팔라듐의 상대적회절세기,  $V$ 는 단위살창체적(nm<sup>3</sup>),  $\theta$ 는 브래그각이다. Pd

와 Ag의 단위살창체적은 각각  $57.83, 67.78\text{nm}^3$ 이며 센 회절선이 나타나는  $2\theta$ 는 팔라듐과 은에 관하여 각각  $40.01, 38.20^\circ$ 이다.

그림 3에 Pd-Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합막의 XRD도형을 보여주었다.

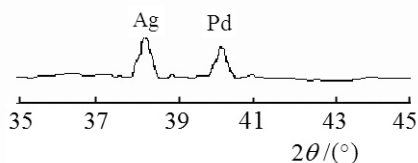


그림 3. Pd-Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합막의 XRD도형

주어진 XRD도형과 식 (4)에 기초하여 금속함량을 계산하면 Pd-Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합막에서의 Pd, Ag함량은 각각 75, 25%로 얻어졌다.

## 맺 는 말

Pd-Ag무전해도금에서 금속이온들의 동시 침전거동과 복합막에서의 금속함량을 이론적으로 최적화하고 75% Pd-25% Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합막을 제조하였다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 63, 6, 113, 주체106(2017).
- [2] J. Shu et al.; J. Membrane Sci., 77, 181, 1993.

주체108(2019)년 1월 5일 원고접수

## On the Optimal Condition Investigation in the Pd-Ag Electroless Plating

*Pak Chol Man, Han Un Chol and Pak Chol Min*

We theoretically investigated the optimal condition in the Pd-Ag electroless plating and prepared 75% Pd-25% Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite membrane.

Key words: electroless plating, composite membrane, Pd-Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$