

Pd-Ag무전해도금액에서 금속이온들의 농도와 합금막의 금속함량변화에 미치는 몇가지 인자들의 영향

박철만, 리창봉, 김진성

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《정보기술, 나노기술, 생물공학을 비롯한 핵심기초기술과 새 재료기술, 새 에너지기기술, 우주기술, 핵기술과 같은 중심적이고 견인력이 강한 과학기술분야를 주라격방향으로 정하고 힘을 집중하여야 합니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 39페이지)

수소에너르기개발의 한 고리로 진행되고있는 수소분리막제조에 관한 연구는 무전해도금법에 의한 막제조를 기본[1, 2]으로 하여 심화되고있다. 지금까지는 무전해도금에서 한가지 착체만을 고려한 금속이온들의 농도를 해석하고 도금과정을 이론적으로 해석하였다.[3]

우리는 도금액에 두가지이상의 착체가 존재할 때 금속이온들의 농도를 해석하고 Pd-Ag 무전해도금과정을 열역학적으로 해석하였다.

1. 무전해도금에서 금속이온의 농도

일반적으로 무전해도금에서는 도금액을 안정화시키고 치밀한 도금막을 제조하기 위하여 여러가지 착형성제를 첨가한다. 만일 도금액에 두가지 종류의 착형성제가 존재한다면 안정상수가 보다 큰 착형성제가 먼저 금속이온과 착체를 형성하게 된다.



따라서 도금액에 유리된 금속이온의 농도는 다음과 같다.

$$[M_1] = [M_1 L_{n_1}] / \beta'_1 [L_1]^{n_1} \quad (2)$$

여기서 β'_1 는 안정상수가 보다 큰 착체의 조건안정상수이다.

도금액에서 금속이온의 총농도를 $[M]_0$ 이라고 하면

$$[M_1 L_{n_1}] = [M]_0 - [M_1]. \quad (3)$$

식 (3)을 식 (2)에 넣으면

$$[M_1] = [M]_0 / (1 + \beta'_1 [L_1]^{n_1}). \quad (4)$$

다음으로 안정상수가 작은 착형성제가 금속이온과 착체를 형성한다.



이때 도금액에 유리된 금속이온의 농도는 다음과 같다.

$$[M] = \frac{[M L_{n_2}]}{\beta'_2 [L_2]^{n_2}} = \frac{[M_1] - [M]}{\beta'_2 [L_2]^{n_2}} = \frac{[M]_0}{(1 + \beta'_1 [L_1]^{n_1})(1 + \beta'_2 [L_2]^{n_2})} \quad (6)$$

마찬가지로 도금액에 여러가지 착체가 존재할 때 유리된 금속이온의 농도는 다음과 같다.

$$[M] = \frac{[M]_0}{(1 + \beta'_1[L_1]^{n_1})(1 + \beta'_2[L_2]^{n_2}) \cdots (1 + \beta'_n[L_n]^{n_n})} \quad (7)$$

2. 실험 방법

지지체로는 직경이 20mm이고 두께가 2mm인 α -알루미나(평균기공직경 300nm)를 이용하였다. 도금하기 전에 지지체를 염화석과 염화팔라듐용액으로 활성화처리하였다.

무전해도금액의 조성은 표와 같다.

표. Pd-Ag무전해도금액의 조성

시약	염화팔라듐	질산은	EDTA	암모니아	히드라진
농도/(mmol·L ⁻¹)	7.8	2.2	150	2 000	5~30

Pd-Ag도금액에 지지체를 잠그고 60°C에서 10h동안 도금한 다음 도금막의 금속함량변화에 미치는 암모니아의 영향을 평가하였다.

순수한 Pd막을 Pd-Ag도금액에 잠그고 10min동안 도금한 다음 EDTA의 농도와 도금온도의 영향을 평가하였다.

Pd-Ag/Al₂O₃복합막의 구조를 X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》)로 분석하였다.

3. 실험결과 및 해석

Pd-Ag무전해도금액에서 EDTA와 NH₃의 농도를 고려한 금속이온들의 농도 도금액에서 금속이온들인 Pd²⁺, Ag⁺은 EDTA, NH₃과 반응하여 착체를 형성하며 이때 착체와 평형상태에 있는 금속이온들이 환원제인 히드라진에 의하여 지지체에 입혀진다.

식 (7)에 의하여 팔라듐과 은이온의 농도는 다음과 같이 주어진다.

$$[Pd^{2+}] = \frac{[Pd^{2+}]_0}{(1 + \beta'_1[EDTA']) (1 + \beta'_3[NH_3']^4)} \quad (8)$$

$$[Ag^+] = \frac{[Ag^+]_0}{(1 + \beta'_2[EDTA']) (1 + \beta'_4[NH_3']^2)} \quad (9)$$

조건안정상수를 고려한 금속이온의 농도를 전극포텐셜식에 대입하면 다음과 같다.

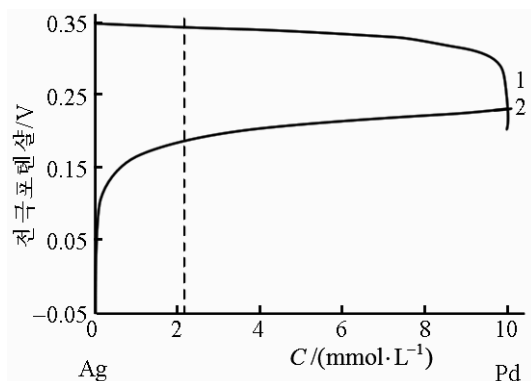
$$E_{Pd} = E_{Pd^{2+}/Pd}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Pd^{2+}]_0}{(1 + \beta'_1[EDTA']) (1 + \beta'_3[NH_3']^4)} \quad (10)$$

$$E_{Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ag^+]_0}{(1 + \beta'_2[EDTA']) (1 + \beta'_4[NH_3']^2)} \quad (11)$$

여기서 $E_{Ag^+/Ag}^0$, $E_{Pd^{2+}/Pd}^0$ 는 은 및 팔라듐전극의 표준전극포텐셜이다.

막에서의 금속함량변화에 미치는 인자들의 영향 암모니아농도에 따라 도금액의 pH가 달라진다. 도금액의 pH는 다음의 식으로 계산하였다.

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_{\text{염기}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{염기}} \quad (12)$$



L)

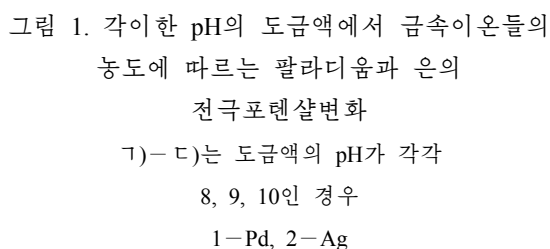


그림 2. Pd-Ag막시편의 XRD도형
1, 2는 pH가 각각 9, 10인 경우

질 때 팔라듐의 회절세기는 세지고 은의 회절세기는 약해진다. 즉 pH가 커짐에 따라 막에서 팔라듐의 함량이 증가한다는것을 알수 있다.

이 실험결과는 열력학적계산결과와 같은 경향성을 보여준다.

도금액의 조성을 Pd 7.8mmol/L, Ag 2.2mmol/L, pH=9, 히드라진의 농도를 5mmol/L, 도금온도를 333K, 도금시간을 10min으로 고정하고 EDTA의 농도를 변화시킬 때 얻어진 Pd-Ag막시편들의 XRD도형은 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 EDTA농도가 증가할 때 팔라듐의 회절세기는 세지고 은의 회절세기는 약해진다.

도금액의 조성을 Pd 7.8mmol/L, Ag 2.2mmol/L, pH=9, EDTA의 농도를 0.15mol/L, 히드라진의 농도를 5mmol/L로 고정하고 도금온도를 변화시킬 때 얻어진 Pd-Ag막시편들의 XRD도형은 그림 4와 같다.

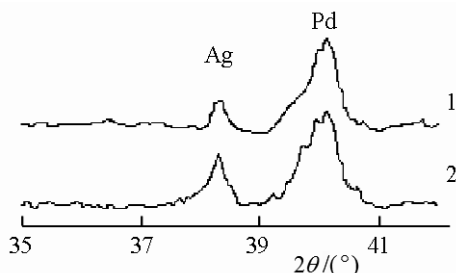


그림 3. Pd-Ag막시편의 XRD도형
1, 2는 EDTA농도가 각각 0.25,
0.15mol/L인 경우

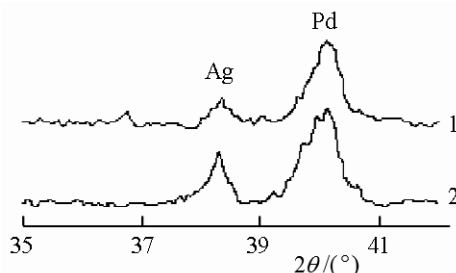


그림 4. Pd-Ag막시편의 XRD도형
1, 2는 도금온도가 각각 313,
333K인 경우

그림 4에서 보는바와 같이 도금온도가 높아짐에 따라 은의 회절세기는 세지고 팔라듐의 회절세기는 약해진다. 이것은 도금온도가 높아짐에 따라 막에서 은의 함량이 증가한다는것을 보여준다.

맺 는 말

도금액에서 EDTA농도뿐만아니라 암모니아농도까지 고려한 금속이온들의 농도관계식을 유도하였다. 식으로부터 여러가지 인자들의 영향을 이론적으로 계산한 결과는 실험자료가 같은 경향성을 가진다.

참 고 문 헌

- [1] Ekain Fernandez et al.; International Journal of Hydrogen Energy, **40**, 3506, 2015.
- [2] Thawatchai Maneerung et al.; J. Membrane Sci., **452**, 127, 2014.
- [3] J. Shu et al.; J. Membrane Sci., **77**, 181, 1993.

**Effect of Some Factors on the Changes of the Concentration
of Metallic Ions in the Pd-Ag Electroless Plating
Solution and the Contents of Metals
in the Alloy Membrane**

Pak Chol Man, Ri Chang Bong and Kim Jin Song

We considered the concentration of palladium and silver ions in the electroless plating solution theoretically. The electrode potential of palladium ions increased with increasing pH and the concentration of EDTA, and with decreasing the temperature, it is more favorable to the deposition of palladium metals. The experimental result was in good agreement with the calculation value.

Key words: electroless plating, Pd-Ag alloy membrane