



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월08일
(11) 등록번호 10-2359764
(24) 등록일자 2022년02월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/56 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/04 (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01) C25D 5/38 (2006.01)
C25D 7/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C25D 3/567 (2013.01)
B01D 53/228 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7037899
- (22) 출원일자(국제) 2017년06월06일
심사청구일자 2020년04월28일
- (85) 번역문제출일자 2018년12월27일
- (65) 공개번호 10-2019-0015386
- (43) 공개일자 2019년02월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/AU2017/050554
- (87) 국제공개번호 WO 2017/210728
국제공개일자 2017년12월14일
- (30) 우선권주장
2016902188 2016년06월06일 오스트레일리아(AU)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2003320226 A*
JP2008081765 A*
KR100171685 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
커먼웰쓰 사이언티픽 앤드 인더스트리얼 리서치
오가니제이션
오스트레일리아, 에이씨티 2601, 블랙 마운틴, 클
러니즈 로스 스트리트, 빌딩 101
- (72) 발명자
랭글리 매튜
오스트레일리아 4069 퀸즈랜드주 플렌베일 테크놀
러지 코트 1 커먼웰쓰 사이언티픽 앤드 인더스트
리얼 리서치 오가니제이션 내
비아노 데이비드
오스트레일리아 4069 퀸즈랜드주 플렌베일 테크놀
러지 코트 1 커먼웰쓰 사이언티픽 앤드 인더스트
리얼 리서치 오가니제이션 내
돌란 마이클
오스트레일리아 4069 퀸즈랜드주 플렌베일 테크놀
러지 코트 1 커먼웰쓰 사이언티픽 앤드 인더스트
리얼 리서치 오가니제이션 내
- (74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 37 항

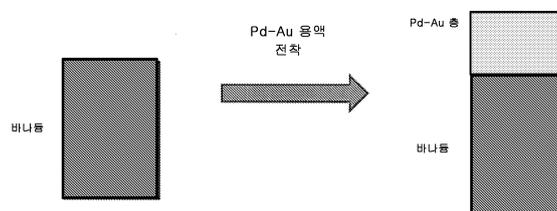
심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 기재 상의 Pd-Au 합금층의 형성 방법

(57) 요약

본 발명은 가용성 팔라듐 화합물의 수용액 및 가용성 금 착물을 포함하는 수성 전기도금 용액으로 코팅 표면을 전착시키는 것에 의한 기재 상의 팔라듐-금 합금층의 제조 방법으로서, 용액 중 팔라듐에 대한 금의 비가 5~40 w/w%인 제조 방법을 제공한다. 팔라듐-금 합금층으로 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 가스 분리막과 같은 기재도 교시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/0069 (2013.01)

B01D 69/04 (2013.01)

B01D 71/022 (2013.01)

C25D 5/38 (2013.01)

C25D 7/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

바나듐 또는 바나듐 합금 가스 분리막 상의 팔라듐-금 합금층의 제조 방법으로서,
코팅 표면을 갖는 바나듐 또는 바나듐 합금 가스 분리막을 제공하는 단계; 및

가용성 팔라듐 화합물 및 가용성 금 착물을 포함하는 수성 전기도금 용액으로 상기 코팅 표면을 전착시키는 단계로서, 여기서 용액 중 팔라듐에 대한 금의 비는 5~40%이고, 여기서 전착은 코팅 표면에 팔라듐-금 합금의 층을 침착시키기에 충분한 시간의 기간 동안 수행하는 단계

를 포함함으로써, 팔라듐-금 합금층으로 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 가스 분리막 상에 팔라듐-금 합금층을 생성하는, 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 용액 중 팔라듐에 대한 금의 비는 용액 중 팔라듐에 대한 금의 w/w% 비이며, 5~40%인 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 팔라듐 화합물은 팔라듐 디아미노 디니트라이트, 팔라듐 설페이트, 팔라듐 포스페이트, 팔라듐 오르가노 설포네이트 또는 팔라듐 오르가노 포스포네이트인 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 금 착물은 칼륨 금 시아나이드 또는 나트륨 금 시아나이드를 포함하는 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 전착 단계는 10~60℃의 도금 온도에서 수행하는 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 전착 단계는 8~9의 pH에서 수행하는 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 전착 단계는 $1 \sim 10 \times 10^{-2}$ A/cm²의 전류 밀도를 이용하여 수행하는 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 팔라듐-금 합금층은, Konica Minolta CR-400 Chroma Meter 또는 HunterLab MiniScan EZ를 이용하여 측정된 명도가 50 미만인 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 침착된 팔라듐-금 합금은 순도가 적어도 99.9%인 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 팔라듐-금 합금층은 구상 및/또는 켈리플라워형 모폴로지를 갖는 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 팔라듐-금 합금은, 바나듐 또는 바나듐 합금 가스 분리막의 외표면 상에서의 두께가 100 nm 내지 5 마이크로인 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 팔라듐-금 합금층은 Pd₆₀Au₄₀ 내지 Pd₉₅Au₅ 원자%의 조성을 갖는 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 코팅 표면에 침착된 Pd-Au 합금 코팅은 ASTM D3359-97에 따른 분류가 5A인 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 코팅된 가스 분리막은 325~350℃의 온도에서 수소 투과도가 $1\sim 5\times 10^{-7}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}인 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 코팅된 가스 분리막은 325~350℃의 온도에서 20 ppm H₂S 중에서의 정상 상태 H₂ 투과도가 $1\sim 50\times 10^{-8}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}인 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 코팅 표면은 전착 단계 전에 세정 절차를 거치는 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 코팅 표면은 용매를 사용하는 세정 처리를 거치는 제조 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 코팅 표면은 하기 중 1 이상을 거치는 제조 방법:

- 기계적 세정; 또는
- 화학적 에칭.

청구항 19

제18항에 있어서, 기계적 세정 단계는 연마 매체로 상기 코팅 표면을 연마하는 것을 포함하는 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 코팅 표면을 연마 매체로 연마하여, 표면 거칠기를 0.8 미크론 초과 2.5 미크론 이하의 평균 표면 거칠기(Sa)로 증가시키는 제조 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 용액과의 접촉 전에, 코팅 표면을 0.85 미크론 내지 1.5 미크론의 평균 표면 거칠기(Sa)로 연마하는 제조 방법.

청구항 22

제20항에 있어서, 코팅 표면을 입도가 1~10 미크론인 연마 매체로 연마하는 제조 방법.

청구항 23

제1항에 있어서, 가스 분리막은, 전기도금 용액 중에서 연속적으로 회전되는 관형 가스 분리막을 포함하는 제조 방법.

청구항 24

관형 막의 제조 방법으로서,

박막 바나듐 합금 관을 형성시키는 단계; 및

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법을 이용하여, 박막 바나듐 합금 판을 Pd-Au 코팅으로 코팅하는 단계

를 포함하는 제조 방법.

청구항 25

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조된 가스 분리막 시스템.

청구항 26

두께가 100 nm 내지 5 마이크로이고 Pd₆₀Au₄₀ 내지 Pd₉₅Au₅의 조성을 갖는 팔라듐-금 합금 코팅을 포함하는, 팔라듐-금 합금 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 가스 분리막.

청구항 27

제26항에 있어서, 팔라듐-금 합금 코팅은, Konica Minolta CR-400 Chroma Meter 또는 HunterLab MiniScan EZ를 이용하여 측정된 명도가 50 미만인 코팅층을 형성하는, 팔라듐-금 합금 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 가스 분리막.

청구항 28

제26항에 있어서, 침착된 팔라듐-금 합금은 순도가 적어도 99.9%인, 팔라듐-금 합금 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 가스 분리막.

청구항 29

제26항에 있어서, 팔라듐-금 합금층은 구상 및/또는 컬리플라워형 모폴로지를 갖는, 팔라듐-금 합금 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 가스 분리막.

청구항 30

제26항에 있어서, 팔라듐-금 합금 코팅은 두께가 100 nm 내지 1 마이크로인, 팔라듐-금 합금 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 가스 분리막.

청구항 31

제26항에 있어서, 팔라듐-금 합금 코팅은 Pd₇₀Au₃₀ 내지 Pd₉₀Au₁₀ 원자%의 조성을 갖는, 팔라듐-금 합금 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 가스 분리막.

청구항 32

제26항에 있어서, Pd-Au 합금 코팅은 ASTM D3359-97에 따른 분류가 5A인, 팔라듐-금 합금 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 가스 분리막.

청구항 33

제26항에 있어서, 325~350℃의 온도에서 수소 투과도가 $1\sim5\times10^{-7}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}인, 팔라듐-금 합금 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 가스 분리막.

청구항 34

제26항에 있어서, 325~350℃의 온도에서 20 ppm H₂S 중에서의 정상 상태 H₂ 투과도가 $1\sim50\times10^{-8}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}인, 팔라듐-금 합금 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 가스 분리막.

청구항 35

제26항에 있어서, 관형 가스 분리막을 포함하는, 팔라듐-금 합금 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 가스 분리막.

청구항 36

제35항에 있어서, 관형 가스 분리막은 외경이 2~25 mm인 관을 포함하는, 팔라듐-금 합금 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 가스 분리막.

청구항 37

제26항 내지 제36항 중 어느 한 항에 따른 팔라듐-금 합금 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 가스 분리막을 포함하는 가스 분리막.

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 기재 상에 Pd-Au 합금층(들)을 형성하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 특히 바나듐 또는 바나듐 합금 막의 표면 상의 촉매 황 내성층의 형성에 적용 가능하며, 이 예시적인 적용과 관련하여 이하에 본 발명을 개시하는 것이 편리할 것이다. 그러나, 본 발명은 상기 적용에 한정되는 것이 아니며 다양한 금속 기재에 합금층으로서 도포될 수 있음이 이해되어야 한다.

배경 기술

[0002] 본 발명에 대한 배경기술의 하기 논의는 본 발명의 이해를 촉진하기 위한 것이다. 그러나, 이 논의는, 언급된 자료 중 어느 것이 본원의 우선일에 공개되었거나, 공지되었거나 또는 보통의 일반적인 상식의 일부인 것이라는 인정 또는 허가는 아님을 이해해야 한다.

[0003] 수소(H₂)는 아주 풍부하게 자연 발생되지 않으며, 산업적 실시에서 이는 석탄, 석유 또는 천연 가스와 같은 탄화 수소 연료의 전환에 의해, 또는 암모니아(NH₃)의 분해를 통해 제조된다. 이들 제조 경로 각각은, H₂ + 미반응 공급 가스(예, CH₄, H₂O, NH₃)를 함유하는 불순한 가스 스트림 및 CO₂, CO 및 N₂과 같은 부산물을 생성시킨다. 다수의 적용에 있어서, 이 혼합 가스 스트림으로부터 H₂를 분리해야 한다.

[0004] 막을 기반으로 하는 분리 기술은 현재 혼합 가스 스트림으로부터 H₂를 분리하기 위해 개발 중에 있다. 넓게 말하면, 막은 하나의 종에 대해 선택적 투과성이 있는 거의 2차원의 구조이다. 가스 분리의 문맥에서, 막은 다른 종(예, CO, CO₂, H₂O, N₂, H₂S 등)을 차단하면서, 하나의 종(보통 H₂)이 선택적으로 투과되게 한다. 수소 선택적 막은 무기, 금속 또는 세라믹 재료로부터 생성시킬 수 있으며, 이들 각각은 특징적인 수소 처리량, 조작 온도 및 선택도를 갖는다.

[0005] 촉매 막 반응기(CMR)는 수소 선택적 막을 수성 가스 전이 촉매와 통합하여, H₂의 생성 및 분리를 가능하게 한다. CMR은 통상적으로 WGS 반응에 대해서는 호의적인 빠른 동역학을 위해 450°C 이하의 온도에서 그리고 메탄 재형성 반응기에 대해서는 600°C 이하의 온도에서 작동한다. 또한, CMR은 평형을 초과하는 전환(greater-than-equilibrium conversion)을 달성하게 하는데, 막을 통한 H₂ 생성물의 연속적 결핍이 WGS 반응을 생성물측으로

떨어내기 때문이다. 인시츄로의 H₂의 연속적 추출이 거의 100%의 CO 전환을 가능하게 할 수 있다.

- [0006] 팔라듐은, CO 및 H₂O와 같은 합성 가스중에 내성이 있으면서 300~600℃에서 수소 투과능을 갖는 가장 잘 알려진 막 재료이다. 그러나, 팔라듐의 높은 비용(온즈당 545 USD(2016))은, 가장 눈에 띄게는 덜 고가의 금속과의 합금을 통한 이의 소비의 최소화, 및 매우 미세한 기공을 갖는 지지체 구조에 매우 얇은(< 5 μm) 층을 침착시키는 것에 의한 두께의 최소화를 향한 연구를 유도하였다.
- [0007] 다수의 다른 금속, 가장 눈에 띄게는 바나듐, 티타늄, 탄탈 및 지르코늄은 매우 높은 수소 투과도를 나타낸다. 350℃에서, 이들 금속의 수소 투과도는 팔라듐보다 대략 2 자리수 정도 크며, 원료 가격은 상당히 더 낮다. 이들 금속 중에서, V는 합금 범위가 가장 넓으며, 이는 수소 분리막의 요구를 충족시키기 위해 합금 특성을 개선하기 위한 범위가 가장 넓음을 의미한다. CMR에 사용되는 바나듐계 막의 일례는 본 출원인의 미국 특허 출원 공개 제US20150368762A1호에 교시되어 있다.
- [0008] 막의 기능성, 예컨대 화학종 선택도를 강화하기 위해, 바나듐 및 바나듐계 막을 팔라듐과 같은 촉매 코팅으로 코팅하는 것이 바람직하다. 그러나, 팔라듐은 불순물의 존재 하에서 화학적 안정성이 불량하며, 특히 황화수소에 의한 중독에 민감하다. 황은 화석 연료 및 바이오매스, 특히 석탄에 있어서 주요한 불순물 중 하나이다. 따라서, H₂S는 탄화수소 유래 가스 스트림에서 흔한 불순물이다. 소량의 H₂S(수 ppm)조차도 Pd 포일의 수소 퍼미언스에 큰 감소를 초래할 수 있다. H₂S는 Pd와 결합하여 Pd 투과도를 억제하는 Pd₄S 층을 형성시킨다.
- [0009] Pd의 황 내성을 강화시키는 하나의 접근법은, 황화수소에 의한 중독에 대해 개선된 내성을 갖는 것으로 밝혀진, 예컨대 미국 특허 제3,350,845호에 개시된 바의 구리, 은 및 금과 같은 다른 원소와 Pd를 합금하는 것이다. 팔라듐-금 합금이 특히 효과적인 것으로 밝혀졌다.
- [0010] Pd-Au 합금층은 종래에는, 팔라듐 및 금 층을 기체에 별도로 침착시키고 그 다음 2층 구조를 열 처리하여 균질한 합금층을 생성시키는 2 단계 침착법을 이용하여 형성시켜 왔다. 이 기술의 예는, 금-팔라듐 합금 막을 금속간 확산을 이용하여 코팅된 다공성 기재 상에 침착시킬 수 있음을 교시하는, 미국 특허 제8,721,773호에 교시되어 있다. 이 방법에서는, 무전해 도금을 이용하여 1층 이상의 팔라듐을 코팅된 다공성 기재 상에 침착시킨다. 이 침착된 팔라듐층을 그 다음 연마하여 팔라듐의 표면 거칠기를 0.8 마이크론 초과 2.5 마이크론 이하의 평균 표면 거칠기(Sa)로 증가시킨 후, 실질적으로 염화금산 및 과산화수소로 이루어진 도금액을 채용하는 무전해 도금에 의해 금을 연마된 팔라듐층 상에 침착시킨다. 그 다음, 이 층을 수소 또는 불활성 가스 분위기에서 500℃ 내지 550℃ 범위의 온도에서 어닐링하여 팔라듐-금 합금 막을 생성시킨다.
- [0011] 그러나, 기존의 어닐링 침착법은 바나듐계 막에 적절하지 않은데, 왜냐하면 팔라듐 및 금 층이 어닐링 단계 동안 실질적으로 바나듐 또는 바나듐 합금 기체에 확산하기 때문이다. 결과로 나온 표면은 팔라듐 표면보다 수소에 상당히 덜 투과된다.
- [0012] 도금액의 성분이 용액에 남도록 안정화시키기 위한 추가의 배위제 또는 착화제를 이용하는 다양한 도금액이 또한 기재 상의 팔라듐-금 합금의 전기도금 또는 전착에 이전에 사용되어 왔다. 이의 예는 하기를 포함한다:
- [0013] 리간드로서의 글리신, 알라닌, 발린, 류신, 세린, 트레오닌, 아스파라긴, 글루타민 및 티로신에서 선택되는 1종 이상의 아미노산 배위제/착화제 및 금속 염 및 팔라듐 착물을 포함하는 팔라듐 합금의 도금액을 교시하는 미국 특허 공개 제2008/0073218A1호.
- [0014] 4~20 g/l의 팔라듐 이온, 0.3~2.0 g/l의 금 이온, 5~100 g/l의 전도성 염, 및 0.5~20 g/l의, 4-옥소펜탄산 및 벤즈알데히드 트리스티릴페네이트에서 선택되는 착화제, 및 임의로 0.3~5 g/l의 합금화 금속 이온을 포함하는 팔라듐 합금 도금 조성물을 교시하는 미국 특허 제5,552,031A호. 착화제는 합금되는 금속의 안정한 착물을 형성하여 안정한 도금 조성물을 제공하도록 선택된다.
- [0015] 그럼에도 불구하고, 착화제 및/또는 배위제 및 다른 추가 성분의 이용은 침착된 Pd-Au 표면에 원하지 않은 불순물 및 오염을 추가할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 따라서, 바나듐계 막과 같은 바나듐계 기재에 팔라듐-금 합금층을 침착시키는 대안적인 방법을 제공하는 것이

요망된다.

과제의 해결 수단

- [0017] 발명의 개요
- [0018] 본 발명의 제1 양태는 기재 상의 팔라듐-금 합금층의 제조 방법으로서,
- [0019] 코팅 표면을 갖는 기재를 제공하는 단계; 및
- [0020] 가용성 팔라듐 화합물 및 가용성 금 착물을 포함하는 수성 전기도금 용액으로 상기 코팅 표면을 전착시키는 단계로서, 여기서 코팅 표면에 팔라듐-금 합금의 층을 침착시키기에 충분한 시간의 기간 동안, 용액 중 팔라듐에 대한 금의 비는 5~40%인 단계를 포함하는 제조 방법을 제공한다.
- [0021] 본 발명의 이 제1 양태는 단일 침착 단계를 이용하여, 기재, 예컨대 바나듐 또는 바나듐 합금 막 상에 황 내성 Pd-Au 합금층(들)을 형성하는 방법을 제공한다. 배경기술에 논의된 바와 같이, 이는 이전에는, 팔라듐 및 금 층을 기재에 별도로 침착시키고 그 다음 2층 구조를 열 처리하여 균질한 합금층을 생성시키는 적어도 2개의 별도의 침착 단계를 이용하여 달성되어 왔다. 본 발명은 이전에 공지된 방법으로부터의 과정을 유의적으로 단순화하는데, 왜냐하면 단일 침착 공정으로 필요한 층을 형성시킬 수 있기 때문이다. 단일 침착 공정의 이용은 또한 침착된 Pd-Au 층의 최종 조성 및 특성의 더 양호한 제어를 제공한다.
- [0023] 또한, 수성 전기도금 용액용의 새로운 전해질액이 팔라듐-금 합금 코팅을 기재 상에 형성시키는 데에 사용되는 데, 여기서 주요 금속 성분은 팔라듐(60 원자% 초과)이고, 합금화 성분은 금이다. 유리하게는, 금 착물의 사용이 용액을 안정하게 하고, 양쪽 수성 금속 성분이 용액에 남게 한다. 또한, 이 조합은 놀랍게도, 단일 전위가 팔라듐 및 금 금속 모두를 동시 침착시켜 합금 침착물을 형성할 수 있도록, 각각의 금속의 도금 전위를 충분히 서로 가깝게 한다.
- [0024] 본 출원인은, 단순화된 공정을 이용하는, 바나듐 또는 바나듐 합금 막과 같은 기재 상의 황 내성 Pd-Au 합금층(들)의 형성이 오랫동안 요구되어 왔음을 고려하였다. 그러나, 당업계의 숙련자들 누구도 단일 침착 단계로 바나듐 또는 바나듐 합금 기재에 황 내성 Pd-Au 합금층(들)을 침착시킬 수 있는 안정한 전기도금 용액을 제조하지 못 했다. 모든 다른 전기도금 용액은, 성분들의 조합을 안정화시키기 위해 사용되는 착화제 또는 배위제와 같은 다수의 원하지 않는 추가의 성분을 포함하거나, 또는 충분한 성분 안정성을 갖지 않았다.
- [0025] 용액 중 Pd 및 Au 전구체의 비율을 변경함으로써, 코팅 표면에 침착된 Pd-Au 합금의 조성을 맞출 수 있다. 용액 중 팔라듐에 대한 금의 w/w% 비는 통상적으로 5~40% 범위로 금보다 팔라듐이 더 많다. 구체예에서, 용액 중 팔라듐에 대한 금의 w/w% 비는 5~40%, 바람직하게는 8~30%, 더욱 바람직하게는 10~30%, 더더욱 바람직하게는 20~23%이다. 하기에서 더욱 상세하게 논의되는 바와 같이, 도금액 온도, pH, 회전 속도, 농도 등을 비롯한 다른 인자가 Pd-Au 합금의 조성에 영향을 미칠 수 있음을 이해해야 한다.
- [0026] 수성 전기도금 용액 중 Au의 농도는 4~30 중량%, 바람직하게는 5~25 중량%, 더욱 바람직하게는 20~25 중량% 범위일 수 있다. 일부 구체예에서, 수성 전기도금 용액 중 Au의 농도는 바람직하게는 10~25 중량%, 바람직하게는 22~23 중량%이다.
- [0027] 팔라듐이 용액에 첨가될 수 있는 형태는 다수의 적절한 팔라듐 화합물 중 1종 이상일 수 있다. 그러나, 팔라듐은 바람직하게는 전기도금 용액 중에서 가용성을 유지해야 하며, 침전을 유발하지 않아야 한다. 용액에 채용될 수 있는 화합물의 예는 팔라듐 디아미노 디니트라이트(P-염), 팔라듐 나이트레이트, 팔라듐 설페이트, 팔라듐 포스페이트, 팔라듐 오르가노 설포네이트 또는 팔라듐 오르가노 포스포네이트를 포함한다.
- [0028] 전기도금 용액에 사용되는 금 화합물은 금 착물일 수 있다. 재차, 금 착물의 사용이 용액을 안정하게 하고, 양쪽 수성 금속 성분이 용액에 남게 한다. 구체예에서, 금 착물은 나트륨 금 시아나이드(NaAu(CN)₂) 또는 칼륨 금 시아나이드(KAu(CN)₂)를 포함할 수 있다. 바람직한 구체예에서, 금 착물은 칼륨 금 시아나이드를 포함한다.
- [0029] 표면적이 크고 표면 마무리가 거칠면 H₂ 투과도는 증가한다. 따라서, Pd-Au 도금된 코팅이 더 높은 표면 질감 및/또는 거칠기를 갖는 것이 바람직하다. 음영 또는 광반사율은 Pd-Au 도금된 코팅의 거칠기의 지표를 제공한다. Pd-Au 도금된 코팅의 명도 파라미터는 Chroma Meter, 예컨대 Konica Minolta CR-400 Chroma Meter 또는 HunterLab MiniScan EZ(45° /0° 기하형태 이용)를 이용하여 측정할 수 있다. 명도 L은 샘플의 명도를 설

명하는 파라미터이며, 여기서 100의 명도를 갖는 것은 백색의 가장 밝은 것을 나타내고 0의 명도를 갖는 것은 검정색의 가장 어두운 것을 나타냄을 이해해야 한다. 도금된 Pd-Au는 바람직하게는 명도 L이 50 미만이다. 바람직한 구체예에서, 명도는 바람직하게는 45 미만, 더욱 바람직하게는 40 미만, 더더욱 바람직하게는 35 미만이다. 일부 구체예에서, 명도는 30 미만이다. 특정 구체예에서, 명도는 15~50, 바람직하게는 20~40이다.

[0030] Pd-Au 도금된 코팅의 모폴로지는 또한 이 코팅의 표면 질감 또는 거칠기에 영향을 미칠 수 있다. 일부 구체예에서, 팔라듐-금 합금층은 구상 및/또는 컬리플라워형 모폴로지를 갖는다. 이 컬리플라워형 모폴로지의 형성은 예상 밖이었고, Pd-Au 도금된 코팅의 표면 질감 및/또는 거칠기를 유리하게 향상시킨다.

[0031] 기재는 Pd-Au 층이 도금되기 요구되는 임의의 적절한 기재를 포함할 수 있다. 구체예에서, 기재는 바람직하게는 금속이다. 일부 구체예에서, 기재는 바나듐 또는 바나듐 합금 기재를 포함한다. 바나듐 또는 바나듐 합금 기재는 Pd-Au 코팅이 도포될 수 있는 임의의 소정 기재를 포함할 수 있다. 구체예에서, 바나듐 또는 바나듐 합금 기재는 바나듐 또는 바나듐 합금 기반 가스 분리막을 포함한다. 재차, 적절한 바나듐 합금 기재의 일세트가 본 출원인의 특허 공개 제US20150368762A1호에서 교시되는 바나듐 합금으로부터 형성될 수 있으며, 이의 내용은 재차 이 인용에 의해 본 명세서에 인용되는 것으로 이해되어야 한다.

[0032] 기재는 임의의 적절한 형태를 취할 수 있다. 일부 구체예에서, 기재는 평면형 본체를 포함한다. 다른 구체예에서, 기재는 관형 기재를 포함한다. 기재가 관형일 경우, 관형 본체가 바람직하게는 일정한 속도로 전기도금 용액 중에서 연속적으로 회전되는 것이 바람직하다. 이는 합금 코팅조차도 코팅 표면에 침착될 수 있게 한다. 임의의 적절한 회전 속도를 이용할 수 있다. 일부 구체예에서, 회전 속도는 20~200 RPM, 바람직하게는 30~150 RPM, 더욱 바람직하게는 50~125 RPM, 더더욱 바람직하게는 50~100 RPM이다.

[0033] 상기 서술된 바와 같이, 도금욕 온도, pH, 전류 밀도 등을 비롯한 다른 인자가 Pd-Au 합금의 조성 및/또는 모폴로지에 영향을 미칠 수 있다. 일부 구체예에서, 전착 단계는 10~60°C, 바람직하게는 20~50°C, 더욱 바람직하게는 25~50°C, 더더욱 바람직하게는 30~50°C, 더더욱 바람직하게는 약 50°C의 도금 온도에서 수행한다. 일부 구체예에서, 전착 단계는 8~9, 바람직하게는 8~8.7, 더욱 바람직하게는 8.4~8.7의 pH에서 수행한다. 일부 구체예에서, 전착 단계는 대략 8.5의 pH에서 수행한다. 일부 구체예에서, 전착 단계는 $1\sim 10\times 10^{-2}$ A/cm², 바람직하게는 $3\sim 7\times 10^{-2}$ A/cm², 더욱 바람직하게는 $3\sim 5\times 10^{-2}$ A/cm²의 전류 밀도를 이용하여 수행한다. 일부 구체예에서, 전착 단계는 $4\sim 10\times 10^{-2}$ A/cm², 바람직하게는 $4\sim 5\times 10^{-2}$ A/cm²의 전류 밀도를 이용하여 수행한다.

[0034] 본 발명의 이점 중 하나는, Pd-Au 합금의 박층이 코팅 표면에 침착될 수 있다는 것이다. 예컨대, 일부 구체예에서, 팔라듐-금 합금은 두께가 100 nm 내지 5 마이크로미터이다. 일부 구체예에서, 팔라듐-금 합금은 두께가 100 nm 내지 1 마이크로미터이다. 구체예에서, 팔라듐-금 합금은, 바나듐 또는 바나듐 합금 기재의 외표면 상에서의 두께가 200~500 nm, 바람직하게는 250~500 nm이다. Pd-Au 합금층의 두께는 일부 부분에서는 Pd-Au 합금이 침착되는 코팅 표면의 표면 거칠기에 따라 달라짐을 이해해야 한다. 표면 거칠기가 높을수록, 층의 덮임률의 완전성을 확보하는 데에 필요한 Pd-Au 합금층이 두꺼워진다.

[0035] 침착된 Pd-Au 합금은 바람직하게는 높은 순도를 갖는다. 일부 구체예에서, 팔라듐-금 합금은 순도가 적어도 99.9%, 더욱 바람직하게는 적어도 99.99%이다.

[0036] 코팅 표면에 팔라듐-금 합금의 층을 침착시키기에 충분한 시간의 기간은 소정의 팔라듐-금 합금 두께를 갖는 코팅 표면의 표면 덮임률에 관한 것임을 알아야 한다. 상기 시간은 코팅 표면의 크기, 및 전류 밀도, 온도, 농도 및 전기도금 용액 중 팔라듐에 대한 금의 w/w% 비를 비롯한 전착 인자에 따라 달라짐을 이해해야 한다. 그러나, 소정 두께의 전체 코팅 표면의 완전한 표면 코팅을 제공하기 위해서는 충분한 시간을 소비해야 함을 이해해야 한다.

[0037] 상기 논의된 바와 같이, 용액 중 Pd 및 Au 전구체의 비율을 변경함으로써 코팅 표면에 침착된 Pd-Au 합금의 조성을 맞출 수 있다. 구체예에서, 팔라듐-금 합금층은 Pd₆₀Au₄₀ 내지 Pd₉₅Au₅, 바람직하게는 Pd₇₀Au₃₀ 내지 Pd₉₀Au₁₀, 더욱 바람직하게는 Pd₇₀Au₃₀ 내지 Pd₇₅Au₂₅, 더더욱 바람직하게는 약 Pd₇₀Au₃₀ 원자%의 조성을 갖는다.

[0038] 코팅 표면에 침착된 Pd-Au 합금 코팅의 시각적 외관은 바람직하게는 표면적이 작고 표면 거칠기가 낮음을 시사하는 광택있는/거울같은 외관을 갖거나, 또는 코팅이 표면적이 큰 거친 층임을 시사하는 암색의 무광 외관을 갖는 코팅을 갖는다. 비교에 있어서, 무광의 가루같은 외관을 갖는 코팅은 따라서 코팅 표면에 정확히 도금되거나 부착되지 않은 것이다.

- [0039] 코팅 표면에 침착된 Pd-Au 합금 코팅은 바람직하게는 코팅 표면에 대한 부착력이 양호하다. 구체예에서, 코팅 표면의 부착력은 ASTM D3359-97: 테이프 시험에 의한 부착력의 측정을 위한 표준 시험 방법에 따라 시험할 수 있다. 코팅 표면에 침착된 Pd-Au 합금 코팅은 바람직하게는 ASTM D3359-97에 따른 분류가 5A이다.
- [0040] 기체가 바나듐 또는 바나듐 합금 기체를 포함하는 경우, 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 기체는 바람직하게는 수소 투과도가 325~350℃의 온도에서 $1\sim 2.5\times 10^{-7}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 바람직하게는 325~350℃의 온도에서 $1\sim 2.5\times 10^{-7}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 더욱 바람직하게는 325~350℃의 온도에서 $2\sim 2.5\times 10^{-7}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}이다. 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 기체는 바람직하게는 20 ppm H₂S에서의(즉, 가스 스트림이 20 ppm H₂S를 포함함) 정상 상태 H₂ 투과도가 325~350℃의 온도에서 $1\sim 50\times 10^{-8}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 바람직하게는 325~350℃의 온도에서 $1\sim 20\times 10^{-8}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 더욱 바람직하게는 325~350℃의 온도에서 $1\sim 15\times 10^{-7}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}이다. 구체예에서, 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 기체는 바람직하게는 20 ppm H₂S에서의(즉, 가스 스트림이 20 ppm H₂S를 포함함) 정상 상태 H₂ 투과도가 325~350℃의 온도에서 $5\sim 50\times 10^{-8}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 바람직하게는 325~350℃의 온도에서 $15\sim 50\times 10^{-8}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 더욱 바람직하게는 325~350℃의 온도에서 $1\sim 5\times 10^{-7}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}이다.
- [0041] 코팅 표면은 바람직하게는 전착 단계 전에 세정 절차를 거친다. 이에 관하여, 전기도금 동안의 합금층의 양호한 부착을 가능하게 하기 위해, 표면에는 임의의 오일 및 산화물층이 없어야 한다. 구체예에서, 코팅 표면은 하기 중 적어도 하나, 바람직하게는 전부를 거친다:
 - [0042] · 이소프로판올과 같은 적절한 용매와, 바람직하게는 이 용매 중에서의 초음파 교반을 사용하는 세정;
 - [0043] · 연마 접촉, 기계적 버프연마, 브러싱, 스크레이핑, 샌딩 등을 비롯한 것들과 같은 기계적 세정; 또는
 - [0044] · 화학적 에칭, 바람직하게는 산 에칭, 더욱 바람직하게는 캐소드 산 에칭, 예컨대 플루오르화수소산을 사용하는 캐소드 에칭.
- [0045] 세정 단계를 1 이상의 세정 절차 사이에 또는 1 이상의 세정 절차와 함께 배치할 수 있으며, 여기서 용매 또는 다른 세정액, 예컨대 물, 바람직하게는 탈이온수 및/또는 알콜, 예컨대 이소프로판올을 사용하여 세정 절차 사이에서 기체의 코팅 표면을 세척함을 이해해야 한다.
- [0046] 기계적 세정 단계는 임의의 수의 공정을 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 코팅 표면은 바람직하게는 탈이온수와 같은 유체 플러싱을 이용하여, 연마 기구, 예컨대 브러쉬 또는 스크러버로 세정하거나 또는 아니면 이와 접촉시킬 수 있다.
- [0047] 일부 구체예에서, 기계적 세정 단계는 상기 코팅 표면을 연마 매체로 연마하는 것을 포함한다. 사포 또는 다른 그릿 페이퍼(gritted paper)와 같은 연마체와 같은 다양한 연마 매체를 이용할 수 있다. 일부 구체예에서, 코팅 표면은 입도가 1~10 마이크론인 연마 매체로 연마한다. 연마 공정으로 바람직하게는 코팅 표면의 표면 거칠기가 증가한다. 예컨대, 일부 형태에서는, 코팅 표면이 연마 단계 또는 공정 전에 0.8 마이크론 미만의 평균 표면 거칠기(Sa)를 갖는다. 일부 구체예에서, 코팅 표면은 표면 거칠기를 0.8 마이크론 초과 2.5 마이크론 이하의 평균 표면 거칠기(Sa)로 증가시키기 위해 연마 매체로 연마된다. 일부 구체예에서, 코팅 표면은 상기 용액과의 접촉 전에, 0.85 마이크론 내지 1.5 마이크론, 바람직하게는 0.9 마이크론 내지 1.2 마이크론의 평균 표면 거칠기(Sa)로 연마된다. 평균 표면 거칠기는 몇 가지 기술을 이용하여 측정될 수 있음을 이해해야 한다. 본 명세서에서, 평균 표면 거칠기(Sa)는 조면계, 예컨대 Nanovea Profilometer를 이용하여 측정된 평균 표면 거칠기를 지칭한다.
- [0048] 화학적 에칭은 통상적으로 묽은 산성 용액을 이용하는 전해 세정 방법을 수반하며, 예컨대 5~15%, 바람직하게는 약 10%의 수성 산 용액을 표면에 도포할 수 있다. 산의 농도는 사용되는 산의 유형에 따라 달라짐을 이해해야 한다. 또한, 산의 선택은 기재 표면의 구성에 따라 달라질 것이다. 구체예에서, 산은 황산 또는 플루오르화수소산에서 선택될 수 있다. 바나듐 및 바나듐 합금 표면에 대해서는, 플루오르화수소산이 바람직하게 사용된다.
- [0049] 본 발명의 제2 양태는 팔라듐-금 합금 가스 분리막 시스템의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법을 하기를 포함한다:
- [0050] 코팅 표면을 갖는 바나듐 또는 바나듐 합금 기체를 제공하는 단계;
- [0051] 상기 코팅 표면을 0.8 마이크론 초과 2.5 마이크론 이하의 평균 표면 거칠기(Sa)로 연마하는 단계; 및

- [0052] 상기 코팅 표면을, 가용성 팔라듐 화합물 및 가용성 금 착물을 포함하는 수성 전기도금 용액으로 전착시키는 단계로서, 여기서 코팅 표면에 팔라듐-금 합금의 층을 침착시키기에 충분한 시간의 기간 동안, 용액 중 팔라듐에 대한 금의 비는 5~40 w/w%인 단계.
- [0053] Pd-Au 코팅 또는 층은 바람직하게는 깨끗하고 비산화된 표면 상에 코팅을 침착시키기 위해, 짧은 세정 시간 내에 바나듐계 기재에 침착되어야 한다. 통상적으로, Pd-Au 코팅 또는 층은 5 분 미만, 바람직하게는 2 분 미만, 더욱 바람직하게는 1 분 미만의 세정으로 기재의 코팅 표면에 침착될 것이다. 이는 표면 처리/코팅 침착 전에, 코팅 표면의 유의적인 산화를 방지한다.
- [0054] 바나듐계 기재를 세정한 후 이를 전기도금 용액에 침지한다. 기재가 관형 기재를 포함하는 경우, 관형 기재는 그 위에 균일한 코팅이 생성되도록 전기도금 용액 중에서 연속적으로 회전시킨다. 바람직하게는, 상기 회전은 일정한 또는 동일한 속도로 이루어진다. 바람직하게는, 도금 전구체의 어떤 농도 구배를 최소화하기 위해, 전기도금 용액을 교반한다. 관형 기재의 회전이 요구되는 교반을 제공할 수 있음을 이해해야 한다.
- [0055] 본 발명은 또한 본 발명의 제1 또는 제2 양태에 따른 방법에 의해 제조된 가스 분리막 시스템에 관한 것이다.
- [0056] 본 발명의 제3 양태는, Pd₆₀Au₄₀ 내지 Pd₉₅Au₅의 조성을 갖는, 두께가 100 nm 내지 5 마이크로인 팔라듐-금 합금 코팅을 포함하는, 팔라듐-금 합금 코팅 기재를 제공한다.
- [0057] 구체예에서, 팔라듐-금 합금 코팅은 두께가 100 nm 내지 1 마이크로, 바람직하게는 200~500 nm이다. 또한, 팔라듐-금 합금 코팅은 바람직하게는 Pd₆₀Au₄₀ 내지 Pd₉₅Au₅, 더욱 바람직하게는 Pd₇₀Au₃₀ 내지 Pd₉₀Au₁₀, 더더욱 바람직하게는 Pd₇₀Au₃₀ 내지 Pd₇₅Au₂₅, 더더욱 바람직하게는 약 Pd₇₀Au₃₀ 원자%의 조성을 갖는다.
- [0058] 구체예에서, Pd-Au 합금 코팅은 ASTM D3359-97에 따른 분류가 5A이다.
- [0059] 따라서, Pd-Au 도금된 코팅은 더 높은 표면 질감 및/또는 거칠기를 갖는 것이 바람직하다. 음영 또는 광반사율은 Pd-Au 도금된 코팅의 거칠기의 지표를 제공한다. Pd-Au 도금된 코팅의 그 명도는 Konica Minolta CR-400 Chroma Meter 또는 HunterLab MiniScan EZ(45° /0° 기하형태 이용)와 같은 Chroma Meter를 이용하여 측정할 수 있다. 도금된 Pd-Au는 바람직하게는 명도 L이 50 미만이다. 바람직한 구체예에서, 명도는 바람직하게는 45 미만, 더욱 바람직하게는 40 미만, 더더욱 바람직하게는 35 미만이다. 일부 구체예에서, 명도는 30 미만이다. 특정 구체예에서, 명도는 15~50, 바람직하게는 20~40이다.
- [0060] Pd-Au 합금 코팅은 바람직하게는 높은 순도를 갖는다. 일부 구체예에서, 팔라듐-금 합금은 순도가 적어도 99.9%, 더욱 바람직하게는 적어도 99.99%이다.
- [0061] Pd-Au 도금된 코팅의 모폴로지는 또한 그 코팅의 표면 질감 또는 거칠기에 영향을 미칠 수 있다. 일부 구체예에서, 팔라듐-금 합금층은 구상 및/또는 컬리플라워형 모폴로지를 갖는다. 이 모폴로지가 Pd-Au 도금된 코팅의 표면 질감 및/또는 거칠기를 향상시킨다.
- [0062] 임의의 적절한 기재, 바람직하게는 금속 기재를 사용할 수 있다. 구체예에서, 기재는 바나듐 또는 바나듐 합금 기재를 포함한다. 바람직한 구체예에서, 기재는 바나듐 또는 바나듐 합금 막, 바람직하게는 바나듐 또는 바나듐 합금 기반 가스 분리막을 포함한다. 구체예에서, 바나듐 또는 바나듐 합금 기재는 관형 기재를 포함한다.
- [0063] 기재가 가스 분리막을 포함할 경우, 그 가스 분리막은 바람직하게는 수소 투과도가 325~350°C의 온도에서 $1 \sim 2.5 \times 10^{-7}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 바람직하게는 325~350°C의 온도에서 $1.5 \sim 2.5 \times 10^{-7}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 더욱 바람직하게는 325~350°C의 온도에서 $2 \sim 2.5 \times 10^{-7}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}이다. 가스 분리막은 또한 바람직하게는 20 ppm H₂S에서의(즉, 가스 스트림이 20 ppm H₂S를 포함함) 정상 상태 H₂ 투과도가 325~350°C의 온도에서 $1 \sim 50 \times 10^{-8}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 바람직하게는 325~350°C의 온도에서 $1 \sim 20 \times 10^{-8}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 더욱 바람직하게는 325~350°C의 온도에서 $1 \sim 15 \times 10^{-7}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}일 수 있다. 구체예에서, 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 기재는 바람직하게는 20 ppm H₂S에서의(즉, 가스 스트림이 20 ppm H₂S를 포함함) 정상 상태 H₂ 투과도가 325~350°C의 온도에서 $5 \sim 50 \times 10^{-8}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 바람직하게는 325~350°C의 온도에서 $15 \sim 50 \times 10^{-8}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 더욱 바람직하게는 325~350°C의 온도에서 $1 \sim 5 \times 10^{-7}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}이다.

- [0064] 본 발명의 제4 양태는 그 위에 팔라듐-금 합금 코팅을 가지며 두께가 100 nm 내지 5 마이크로이고 Pd₆₀Au₄₀ 내지 Pd₉₅Au₅의 조성을 갖는 바나듐 또는 바나듐 합금 기재를 포함하는 가스 분리막을 제공한다.
- [0065] 구체예에서, 팔라듐-금 합금 코팅은 두께가 100 nm 내지 1 마이크로, 바람직하게는 200~500 nm이다. 또한, 팔라듐-금 합금 코팅은 바람직하게는 Pd₆₀Au₄₀ 내지 Pd₉₅Au₅, 더욱 바람직하게는 Pd₇₀Au₃₀ 내지 Pd₉₀Au₁₀, 더더욱 바람직하게는 Pd₇₀Au₃₀ 내지 Pd₇₅Au₂₅, 더더욱 바람직하게는 약 Pd₇₀Au₃₀ 원자%의 조성을 갖는다.
- [0066] 구체예에서, Pd-Au 합금 코팅은 ASTM D3359-97에 따른 분류가 5A이다.
- [0067] H₂ 투과도는 표면적이 커지고 표면 마무리가 거칠수록 증가한다. 따라서, Pd-Au 도금된 코팅은 더 높은 표면 질감 및/또는 거칠기를 갖는 것이 바람직하다. 음영 또는 광반사율은 Pd-Au 도금된 코팅의 거칠기의 지표를 제공한다. Pd-Au 도금된 코팅의 그 명도는 Konica Minolta CR-400 Chroma Meter 또는 HunterLab MiniScan EZ(45°/0° 기하형태 이용)와 같은 Chroma Meter를 이용하여 측정할 수 있다. 도금된 Pd-Au는 바람직하게는 명도 L이 50 미만이다. 바람직한 구체예에서, 명도는 바람직하게는 45 미만, 더욱 바람직하게는 40 미만, 더더욱 바람직하게는 35 미만이다. 일부 구체예에서, 명도는 30 미만이다. 특정 구체예에서, 명도는 15~50, 바람직하게는 20~40이다.
- [0068] Pd-Au 합금 코팅은 바람직하게는 높은 순도를 갖는다. 일부 구체예에서, 팔라듐-금 합금은 순도가 적어도 99.9%, 더욱 바람직하게는 적어도 99.99%이다.
- [0069] Pd-Au 도금된 코팅의 모폴로지는 또한 그 코팅의 표면 질감 또는 거칠기에 영향을 미칠 수 있다. 일부 구체예에서, 팔라듐-금 합금층은 구상 및/또는 컬리플라워형 모폴로지를 갖는다. 이 모폴로지가 Pd-Au 도금된 코팅의 표면 질감 및/또는 거칠기를 향상시킨다.
- [0070] 가스 분리막은 바람직하게는 수소 투과도가 325~350°C의 온도에서 $1 \sim 2.5 \times 10^{-7}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 바람직하게는 325~350°C의 온도에서 $1.5 \sim 2.5 \times 10^{-7}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 더욱 바람직하게는 325~350°C의 온도에서 $2 \sim 2.5 \times 10^{-7}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}이다.
- [0071] 가스 분리막은 바람직하게는 20 ppm H₂S에서의(즉, 가스 스트림이 20 ppm H₂S를 포함함) 정상 상태 H₂ 투과도가 325~350°C의 온도에서 $1 \sim 50 \times 10^{-8}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 바람직하게는 325~350°C의 온도에서 $1 \sim 20 \times 10^{-8}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 더욱 바람직하게는 325~350°C의 온도에서 $1 \sim 15 \times 10^{-7}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}이다. 구체예에서, 코팅된 바나듐 또는 바나듐 합금 기재는 바람직하게는 20 ppm H₂S에서의(즉, 가스 스트림이 20 ppm H₂S를 포함함) 정상 상태 H₂ 투과도가 325~350°C의 온도에서 $5 \sim 50 \times 10^{-8}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 바람직하게는 325~350°C의 온도에서 $15 \sim 50 \times 10^{-8}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}, 더욱 바람직하게는 325~350°C의 온도에서 $1 \sim 5 \times 10^{-7}$ 몰/m/s/Pa^{0.5}이다.
- [0072] 바나듐 또는 바나듐 합금 기재는 임의의 적절한 형상 및 구조를 가질 수 있다. 구체예에서, 바나듐 또는 바나듐 합금 기재는 관형 기재를 포함한다.
- [0073] 본 발명의 제5 양태는 하기를 포함하는 관형 막의 제조 방법을 제공한다:
- [0074] 박벽 바나듐 합금 관을 형성시키는 단계; 및
- [0075] 본 발명의 제2 양태의 방법을 이용하여, 박벽 바나듐 합금 관을 Pd-Au 코팅으로 코팅하는 방법.
- [0076] 관형 막은 상기 서술된 바의 임의의 적절한 치수를 가질 수 있다. 일부 구체예에서, 박벽 관은 하기에서 더욱 상세히 논의되는 바와 같이, 외경이 2~25 mm, 바람직하게는 3~20 mm이고 벽 두께가 0.05~1 mm, 바람직하게는 0.1~0.5 mm인 관을 포함한다.
- [0077] 관 제조는 다단계 공정이며, 우선 소정 조성, 미세 구조 및 치수를 갖는 막대를 제조한 후, 이 막대를 소정의 최종 형상으로 변형시키는 것을 수반한다. 인발, 롤링, 압출 캐스팅, 로드 캐스팅 또는 이들의 조합을 비롯한 임의의 적절한 변형 공정을 이용하여 관을 형성시킬 수 있다.
- [0078] 본 발명의 제6 양태는 본 발명의 제5 양태에 따른 공정으로부터 형성된 촉매 막 반응기용 관형 막을 제공한다.
- [0079] 다른 구체예에서, 관형 막은 분리 단독 또는 촉매 막 반응기 용도를 비롯한 임의의 수소 분리 용도에 사용될 수

있음을 이해해야 한다.

- [0080] 본 발명의 제7 양태는 본 발명의 제5 양태에 따른 공정으로부터 형성된 적어도 하나의 관형 막을 포함하는 촉매 막 반응기(CMR)를 제공한다.
- [0081] 본 발명의 막은 구성이 특정 CMR 구성을 제공할 수 있는 특정 이점에 기초하여 선택된 임의의 적절한 구성을 가질 수 있다.
- [0082] CMR은 막에 인접한 촉매층을 통한 하나의 치수를 따라 합성 가스를 채널링하는 실질적으로 2차원의 장치이다. 관형 막보다는 편평한 막이 제조가 더 용이하고 저렴하지만, 막의 외부 가장자리 주위가 밀봉되므로, 더 큰 밀봉 면적을 갖는다. 이 밀봉 구성은 큰 밀봉 면적을 제공하고, 이에 따라 라피메이트와 투과액 가스 스트림 사이에서 누출되기 쉬울 수 있다. 관형 기체는 관형 CMR의 사용을 가능하게 하여, 밀봉 면적을 감소시킬 수 있다. 관형 반응기에 있어서는, 관의 각 말단에서만 밀봉(압축 밀봉 또는 다른 밀봉 기술)이 요구된다.
- [0083] 일부 구체예에서, 본 발명의 막은 바람직하게는 관을 포함하는 관형 구성을 갖는다. 상기 관은 임의의 소정 치수를 가질 수 있다. 일부 구체예에서, 외경은 2~25 mm, 바람직하게는 3~24 mm, 바람직하게는 5~15 mm, 바람직하게는 6~13 mm, 더욱 바람직하게는 8~12 mm이다. 일부 구체예에서, 관의 벽 두께는 1 mm 이하, 바람직하게는 0.1~1.5 mm, 바람직하게는 0.05~1 mm, 더욱 바람직하게는 0.5 mm 미만, 더욱 바람직하게는 0.2 mm 이하이다. 하나의 예시적인 구체예에서, 관형 막은 하기 규격을 갖는다:
 - [0084] · 길이: ≥ 300 mm
 - [0085] · 외경: 9.52 mm(3/8")
 - [0086] · 벽 두께: ≤ 0.25 mm
- [0087] 예시적인 본체에서, 촉매 막 반응기용 관형 막은 하기를 포함하는 바나듐 합금을 포함하는 박벽 관을 포함한다: 바나듐; 연성이 10% 연신율을 초과하고, 바람직하게는 11% 연신율을 초과하며, Ta 함량이 0.01 원자% 미만이고 0~10 원자%의 함량을 갖는 알루미늄.
- [0088] 일부 구체예에서, 상기 막은 함량이 0~5 원자%, 바람직하게는 0.2~4.5 원자%인, Ti, Cr, Fe, Ni 또는 B에서 선택되는 결정립 미세화 원소(grain refining element)를 더 포함한다. 일부 구체예에서, 결정립 미세화 원소는 함량이 0.1~2 원자%, 바람직하게는 0.1~2 원자%, 더욱 바람직하게는 0.1~1 원자%이다.
- [0089] 일부 구체예에서, 바나듐 합금은 결정립 선 절편(grain linear intercept)이 모두 6개 결정립, 바람직하게는 8개 결정립의 최소 샘플 크기를 기준으로 하여, 5.0 mm 미만, 바람직하게는 5.5 mm 미만, 바람직하게는 4.0 mm 미만, 바람직하게는 4.5 mm 미만, 더더욱 바람직하게는 3.0 mm 미만, 더더욱 바람직하게는 2.0 mm 미만, 가장 바람직하게는 1.0 mm 미만이다.
- [0090] 특정 구체예에서, 미세 구조는 수지상정을 포함한다. 이들 구체예에서, 결정립 선 절편 값은, 6개 결정립, 바람직하게는 8개 결정립의 최소 샘플 크기를 기준으로 하여, 바람직하게는 500 μm 미만, 바람직하게는 450 μm 미만, 더욱 바람직하게는 50~450 μm , 더욱 바람직하게는 50~400 μm , 더더욱 바람직하게는 50~300 μm , 더욱 바람직하게는 100~350 μm , 더더욱 바람직하게는 100~200 μm 이다.
- [0091] 또한, 제련된 바나듐 합금은 평균 크기가 0.5 mm 초과하는 임의의 공극을 포함하지 않으며, 이 크기는 바람직하게는 0.4 mm를 초과하지 않고, 바람직하게는 0.3 mm를 초과하지 않는다. 결정립 선 절편은 Olympus "Stream Essential" 이미지 분석 소프트웨어를 채용하여 방법 ASTM E112-113을 이용하여 측정할 수 있다. 달리 서술되지 않는 한, 결정립 선 절편은 결정립이 등축이 아닌 상황에서(예컨대 원주형) 결정립의 성장 방향에 수직인 폭을 측정한다.
- [0092] 관형 막은 상기 서술된 바의 임의의 적절한 치수를 가질 수 있다. 일부 구체예에서, 박벽 관은 하기에서 더욱 상세히 논의되는 바와 같이, 외경이 2~25 mm, 바람직하게는 3~20 mm이고 벽 두께가 0.05~1 mm, 바람직하게는 0.1~0.5 mm인 관을 포함한다.
- [0093] 구체예에서, 본 발명에 사용되는 바나듐 또는 바나듐 합금 기체의 구성에 사용되는 바나듐 합금은, 800~1500°C의 온도 및 50~500 MPa의 압력에서 열 처리된 제련된 바나듐 합금이다. 구체예에서, 열 처리는 1000~1400°C, 바람직하게는 1050~1380°C의 온도, 더욱 바람직하게는 1400°C, 더더욱 바람직하게는 약 1200°C까지의 온도에 바나듐 합금을 처하게 하는 것을 포함한다. 구체예에서, 열 처리는 50~400 MPa, 바람직하게는 75~350 MPa, 더욱 바람직하게는 약 200 MPa의 압력에 바나듐 합금을 처하게 하는 것을 포함한다.

- [0094] 구체예에서, 제련된 바나듐 합금은 연성이 10% 연신을 초과, 바람직하게는 11% 연신을 이상, 더욱 바람직하게는 13% 연신을 이상, 더더욱 바람직하게는 14% 연신을 이상이다. 이들은 신장력에 대한 주위 온도 값임을 주지해야 한다.
- [0095] 본 발명의 추가의 양태는, 가용성 팔라듐 화합물 및 가용성 금 착물을 포함하는, 기재의 표면에 팔라듐-금 합금을 전착시키기 위한 수성 전기도금 용액으로서, 용액 중 팔라듐에 대한 금의 비가 5~40 w/w인 수성 전기도금 용액을 제공한다.
- [0096] 이 전해질액은 예컨대 본 발명의 제1 및 제2 양태에서 사용되는 바의 기재의 표면에 팔라듐-금 합금을 전착시키기 위한 수성 전기도금 용액에 사용된다. 전해질액은 팔라듐-금 합금을 형성시키기 위한 것이며, 여기서 주요 금속 성분은 팔라듐(60 원자% 초과)이고 합금 성분은 금이다. 유리하게는, 금 착물의 사용이 용액을 안정하게 하고, 양쪽 수성 금속 성분이 용액에 남게 한다. 또한, 이 조합은 놀랍게도, 단일 전위가 팔라듐 및 금 금속 모두를 동시 침착시켜 합금 침착물을 형성할 수 있도록, 각각의 금속의 도금 전위를 충분히 서로 가깝게 한다.
- [0097] 코팅 표면에 침착된 Pd-Au 합금의 조성은 용액 중 Pd 및 Au 전구체의 비율을 변경함으로써 맞출 수 있다. 용액 중 팔라듐에 대한 금의 w/w% 비는 통상적으로 5~40% 범위로 금보다 팔라듐이 더 많다. 용액 중 팔라듐에 대한 금의 w/w% 비는 금보다 통상적으로 5~40% 범위의 더 많은 팔라듐을 갖는다. 구체예에서, 용액 중 팔라듐에 대한 금의 w/w% 비는 5~40%, 바람직하게는 8~30%, 더욱 바람직하게는 10~30%, 더더욱 바람직하게는 20~23%이다. 하기에 더욱 상세하게 논의되는 바와 같이, 도금속 온도, pH, 회전 속도, 농도 등을 비롯한 다른 인자가 Pd-Au 합금의 조성에 영향을 미칠 수 있음을 이해해야 한다.
- [0098] 수성 전기도금 용액 중 Au의 농도는 4~30 중량%, 바람직하게는 5~25 중량%, 더욱 바람직하게는 20~25 중량% 범위일 수 있다. 일부 구체예에서, 수성 전기도금 용액 중 Au의 농도는 바람직하게는 10~25 중량%, 바람직하게는 22~23 중량%이다.
- [0099] 팔라듐이 용액에 첨가될 수 있는 형태는 다수의 적절한 팔라듐 화합물 중 1종 이상일 수 있다. 그러나, 팔라듐은 바람직하게는 전기도금 용액 중에서 가용성을 유지해야 하며, 침전을 유발하지 않아야 한다. 용액에 채용될 수 있는 화합물의 예는 팔라듐 디아미노 디니트라이트(P-염), 팔라듐 나이트레이트, 팔라듐 설페이트, 팔라듐 포스페이트, 팔라듐 오르가노 설포네이트 또는 팔라듐 오르가노 포스포네이트를 포함한다.
- [0100] 금 화합물은 금 착물이어야 한다. 재차, 금 착물의 사용이 용액을 안정하게 하고, 양쪽 수성 금속 성분이 용액에 남게 한다. 구체예에서, 금 착물은 나트륨 금 시아나이드(NaAu(CN)₂) 또는 칼륨 금 시아나이드(KAu(CN)₂)를 포함할 수 있다. 바람직한 구체예에서, 금 착물은 칼륨 금 시아나이드를 포함한다.
- [0101] 기재는 상기 합금 층이 도금되는 것이 바람직한 임의의 적절한 금속 기재를 포함할 수 있다. 바람직한 구체예에서, 기재는 바나듐 또는 바나듐 합금계 기재를 포함한다. 예시적인 구체예에서, 기재는 바나듐 또는 바나듐 합금 기반 가스 분리막을 포함한다. 적절한 바나듐 합금 기재의 일세트가 본 출원인의 특허 공개 제 US20150368762A1호에서 교시되는 바나듐 합금으로부터 형성될 수 있으며, 재차 이의 내용은 이 인용에 의해 본 명세서에 인용되는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0102] 본 발명을 이제 본 발명의 특정한 바람직한 구체예를 예시하는 첨부 도면을 참조로 하여 설명하는데, 여기서
 - 도 1은 본 발명의 구체예에 따른 Pd-Au 합금 침착 방법이 개략적 도시를 제공한다.
 - 도 2는 본 발명의 구체예를 이용하여 제조된 Pd-Au 합금 침착 코팅을 포함하는 바나듐 합금 막을 포함할 수 있는 촉매 막 반응기(CMR)의 개략도를 도시한다.
 - 도 3은 본 발명의 구체예를 이용하여 제조된 Pd-Au 합금 침착 코팅을 포함하는 바나듐 합금 막을 포함할 수 있는 프로토타입(prototype) 관형 CMR의 사진을 제공한다.
 - 도 4 및 5는 Pd-Au 코팅의 도포 전의, 바나듐계 합금에 대한 특정 세정 단계를 도시한다.
 - 도 6은 본 발명의 일구체예에 따른 바나듐 합금 관 상에 Pd-Au 코팅을 전착시키기 위한 하나의 전착 셋업을 도시한다.
 - 도 7은 본 발명의 구체예에 따른 연속적이고 균일한 Pd-Au 합금 코팅으로 도금된 2개의 바나듐 합금 관을 도시

하는데, 여기서 (a)는 Pd₈₀Au₂₀ 코팅이고; (b)는 비코팅된 바나듐 관과 도금된 관의 외관의 차이를 예시하기 위한 관의 좌측 1/2 상의 Pd₇₀Au₃₀ 코팅이다.

도 8은 실험 절차에서 평판 스테인리스강 기재의 도금에 사용되는 소형 쿠폰시험편 도금 장치 실험 셋업의 사진을 제공한다.

도 9는 실험 절차에서 기재의 전류 밀도의 브로드한 스펙트럼을 시험하는 데에 사용되는 Kocour 자동 헐셀(hull cell) 실험 셋업을 도시한다.

도 10은 실험 절차에서 관형 바나듐 기재의 도금에 사용되는 내부 관 도금 장치 실험 셋업을 도시한다.

도 11은 실험 절차에서 관형 바나듐 기재의 도금에 사용되는 외부 관 도금 장치 실험 셋업을 도시한다.

도 12는 (A) 관형 바나듐 기재의 내관을 세정하기 위한 실험 셋업; 및 (B) (a) Bore Mop; (b) Nylon 브러쉬; (c) Flexhone; 및 (d) Spingrit을 포함하는 내관 세정 브러쉬의 선택을 도시한다.

도 13은 기계적 세정, 즉 SiC 연마지를 이용하여 산화물을 제거하기 위한 연마를 이용하여 관형 바나듐 기재의 외부를 세정하기 위한 실험 셋업을 도시한다.

도 14는 (a) 관 내부의 HF 세정; (b) 관 외부의 HF 세정; 및 (c) 전반적인 셋업을 도시하는 플루오르화수소산 (HF) 세정 셋업을 도시한다.

도 15는 (a) 유리 슬라이드 상의 Au 표준; (b) 갈색의 유리 슬라이드 상의 Pd 표준; 및 (c) 샘플 PGA_009(Pd-Au 도금된 합금)의 XRD 스펙트럼의 비교를 제공한다.

도 16은 (a) 금 표준; 및 (b) 미공지 침전물의 XRD 스펙트럼의 비교를 제공한다. 이들 이미지는, 비착화된 금과 Pd의 블렌딩의 접근법이 용액으로부터 금 침전으로서 작용하지 않음을 보여준다.

도 17은 도 9에 도시된 헐셀을 이용하여 Pd-Au 합금으로 도금된 2개의 도금된 구리 기재를 도시한다.

도 18은 49°C에서 Legor Pd 도금액으로 도금된 구리 헐셀 패널을 도시한다.

도 19는 표 4에 개략 설명된, 욕 c 중에서 도금된 4개의 실험 관 샘플 PGA_043 내지 PGA_046(위에서 아래로)을 도시한다. 암색 영역은 층이 점착성 테이프 시험을 이용하여 탈라미네이트화된 곳이다.

도 20은 표 4에 개략 설명된, 욕 c 중에서 도금된 3개의 실험 관 샘플 PGA_047 내지 PGA_048을 도시한다.

도 21은 표 4에 개략 설명된, 모두 욕 d 중에서 도금된 3개의 실험 관 샘플 PGA_050 내지 PGA_052를 도시한다.

도 22는 구리 및 스테인리스강 기재 상의 Pd-Au 도금된 합금의 4개의 이미지를 도시하며, (A) 샘플 CC_001, 구리 상의 저표면적 도금; (B) 샘플 SC_001, 스테인리스강 상의 저전류, 고표면적 도금; (C) 샘플 SC_002, 스테인리스강 상의 중전류, 고표면적 도금; 및 (D) 샘플 SC_003, 스테인리스강 상의 고전류, 고표면적 도금을 나타낸다.

도 23은 (A) 코팅층을 도시하는 단면도; 및 (B) 도금된 합금의 구상 또는 컬리플라워형 모폴로지를 보여주는, Pd-Au 도금된 합금으로 도금된 표면의 상면도를 도시하는 2개의 SEM 이미지를 제공한다.

도 24는 도금된 합금의 매끈한 층 모폴로지를 도시하는, Pd-Au 도금된 합금으로 도금된 표면을 도시하는 SEM 이미지를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0103] 본 발명은 일반적으로 기재 상에 Pd-Au 합금층(들)을 형성하는 방법에 관한 것이다. 하나의 예시적인 형태에서, 본 발명은 단일 침착 단계로 새로운 수성 Pd-Au 전해질액을 사용하여, 바나듐 또는 바나듐 합금 기재, 예컨대 막 상에 황 내성 팔라듐-금 합금층(들)을 형성하는 방법에 관한 것이다.

[0104] 본 발명의 전해질액은 기재 상에, 통상적으로 바나듐 또는 바나듐 합금 기재와 같은 금속 기재 상에 팔라듐-금 합금 코팅을 형성하는 데에 사용되며, 상기 기재에서 금속 성분은 팔라듐(60 원자% 초과)이고 합금 성분은 금이다. 유리하게는, 금 착물의 사용이 용액을 안정하게 하고, 양쪽 수성 금속 성분이 용액에 남게 한다.

[0105] 팔라듐 및 금 함유 화학종이 전기도금 용액 중에 용해되고 침전을 유발하지 않는 한, 팔라듐 및 금은 다양한 형태로 용액에 첨가할 수 있다. 용액에 채용될 수 있는 화합물의 예는 팔라듐 디아미노 디니트라이트(P-염), 팔라

뿔 닌트레이트, 팔라뿔 설페이트 및 팔라뿔의 유기 설폰산 염을 포함한다. 안정성을 목적으로 금은 착물로서 첨가되어야 한다. 적절한 금 착물은 칼륨 금 시아나이드 및 나트륨 금 시아나이드를 포함한다.

[0106] 욱의 온도는 욱액 중 팔라뿔 및/또는 금의 양, 소정 표면 마무리, 사용되는 특정 팔라뿔 염 및/또는 금 착물 등에 따라 달라지며, 루틴한 실험에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 일반적으로 10~60℃, 바람직하게는 20~50℃의 욱 온도가 대부분의 경우에 충분한 것으로 밝혀졌다. 전착 욱액의 pH는 동일한 효과를 가질 수 있으며, 침착 욱의 전착 욱액이 8~9, 바람직하게는 8.4~9의 욱 pH를 갖기 바람직한 것으로 밝혀졌다. 전류 밀도도 코팅 품질에 영향을 미친다. 전착 단계는 $1\sim 10\times 10^{-2}$ A/cm², 바람직하게는 $3\sim 5\times 10^{-2}$ A/cm²의 전류 밀도를 이용하여 수행되는 것이 바람직한 것으로 밝혀졌다. 예컨대, 가용성 팔라뿔 내용물, 예컨대 대략 팔라뿔 닌트레이트를 갖는 칼륨 금 시아나이드의 전해질액에 대해, 전착 단계는 대략 $4.14\sim 10\times 10^{-2}$ A/cm²에서 수행되는 것이 바람직한 것으로 밝혀졌다.

[0107] 본 발명자들은 본 발명의 전기도금 욱액을 사용시에 하기 농도 의존성을 갖는 것을 밝혔다: 전기도금 욱액을 사용시에 욱액 중 5 중량% Au는 침착된 층에 18-19 몰% Au를 제공하고; 욱액 중 10 중량% Au는 상기 층에 24~25 몰% Au를 제공하고; 욱액 중 15 중량% Au는 상기 층에 30~32 몰% Au를 제공한다. 기존의 문헌은, 20-25 몰% Au 황 내성이 이상적이라고 시사한다. 수성 전기도금 욱액 중 Au의 농도는 따라서 5~30 중량%, 바람직하게는 5~25 중량%, 더욱 바람직하게는 20~25 중량% 범위일 수 있다.

[0108] 애노드는 바람직하게는 순수한 팔라뿔의 도금에 통상 사용되는 혼합 금속 산화물로 도금된 티타늄을 포함한다. 캐소드는 대부분의 임의의 베이스 금속일 수 있지만, 베이스 금속 캐소드 상에 침지(무전해 도금)에 의해 욱액 중 금 및/또는 팔라뿔 내용물이 도금되는 것을 방지하기 위해, 귀금속 또는 귀금속 합금, 바람직하게는 은 또는 금 또는 팔라뿔의 얇은 코팅으로 베이스 금속 캐소드를 초기에 도금하는 것이 바람직하다.

[0109] 전해질액의 금에 대한 팔라뿔의 비는 물론 원하는 합금의 조성에 따라 달라진다. 침착되는 합금의 조성은, 주로 전해질액 중 금에 대한 팔라뿔의 비를 변화시켜 변경할 수 있다, 그러나, 욱 온도, 욱 pH, 전류 밀도, 농도(욕액 및 구성성분) 등과 같은 다른 인자도 침착된 합금의 최종 조성 및/또는 모폴로지에 영향을 미칠 수 있다.

[0110] Pd-Au 층의 도포는 일반적으로 일련의 세정 절차를 이용하여, 기재의 코팅 표면 상의 임의의 산화물 층 또는 오염물(먼지, 오일, 입자 및 임의의 다른 부스러기)을 제거할 것을 요구한다. 대부분의 경우, 이들 세정 절차는 전기도금을 이용하여 그 표면 상에 Pd-Au 합금을 침착시키기 전에 수행되는 기계적 및 화학적 세정 단계의 조합을 포함한다. 이에 관하여, 전기도금 동안 합금층의 양호한 부착을 가능하게 하기 위해, 표면에는 바람직하게는 임의의 오일 및 산화물층이 없어야 한다. 구체예에서, 바나뿔 표면은 하기를 거친다:

- [0111] · 이소프로판올과 같은 적절한 용매 층에의 기재의 침지 및 초음파 교반에 의한 세정 또는 탈지;
- [0112] · 연마 접촉, 예컨대 기계적 버프연마, 샌딩, 브러싱 등을 비롯한 것과 같은 기계적 세정; 및
- [0113] · 화학적 에칭, 바람직하게는 산 에칭, 더욱 바람직하게는 캐소드 산 에칭, 예컨대 플루오르화수소산을 사용하는 캐소드 에칭.
- [0114] 세정 단계를 1 이상의 추가의 세정 절차 사이에 또는 1 이상의 추가의 세정 절차와 함께 배치할 수 있으며, 여기서 용매 또는 다른 세정액, 예컨대 물, 바람직하게는 탈이온수 및/또는 알콜, 예컨대 이소프로판올을 사용하여 세정 절차 사이에 기재의 코팅 표면을 세척함을 이해해야 한다.
- [0115] 다양한 특정 세정 계획이 사용될 수 있다. 하나의 특정한 세정 계획을 하기에 상세 설명된 실시예에서 상세히 개략 설명한다. 그러나, 다수의 세정 계획은 하기의 일반적인 단계를 포함한다:
- [0116] · **표면 준비 및 세정:** 여기서는, 기재의 표면을 물, 바람직하게는 탈이온수, 알콜, 예컨대 이소프로판올 중 적어도 하나로 세정한다.
- [0117] · **기계적 세정:** 여기서는, 기재의 표면을 세정 브러쉬 또는 연마 본체, 예컨대 그릿 표면을 이용하는 연마 작용에 의해 세정한다. 기재가 다수의 표면, 예컨대 관을 포함할 수 있는 경우, 모든 표면이 세정되어야 한다. 예컨대, 바나뿔 관에 있어서, 관의 내부를 브러쉬 또는 스크리버와 같은 연마 도구를 이용하여, 탈이온수와 같은 유체 플러싱으로 세정할 수 있다. 외부 표면을 또한 동일한 연마 도구를 이용하여 세정할 수 있지만, 더욱 바람직하게는, 균일한 코팅 표면을 보장하기 위해 바람직하게는 선반에 지지된 사포 또는 다른 그릿 페이퍼와 같은 연마 본체를 이용하여 세정한다.
- [0118] · **전해 세정:** 일부 세정 계획에서는, 기계적 세정과 도금 사이에 형성된 임의의 산화물을 제거하기 위해, 묽은

산 용액, 예컨대 5~15%, 바람직하게는 약 10%의 H₂SO₄ 또는 플루오르화수소산을 표면에 도포할 수 있다. 산의 선택은 기재 표면의 조성에 따라 달라질 것이다. 바나듐 표면에 대해서는, 플루오르화수소산이 바람직하게 사용된다.

- [0119] 제차, 세정 단계를 상기 서술된 바의 1 이상의 세정 절차 사이에 또는 1 이상의 세정 절차와 함께 배치할 수 있음을 이해해야 한다.
- [0120] 세정 후, 바나듐계 기재를 전기도금 용액에 침지한다. 기재가 관형 기재를 포함하는 경우, 관형 기재는 그 위에 균일한 코팅이 생성되도록 전기도금 용액 중에서 일정한 또는 동일한 속도로 연속적으로 회전시킨다.
- [0121] 코팅 표면에 침착된 Pd-Au 합금 코팅은 코팅 표면에 양호한 부착력을 가져야 한다. 구체예에서, 코팅 표면에 대한 부착력은 ASTM D3359-97: 테이프 시험에 의한 부착력을 측정하기 위한 표준 시험 방법에 따라 시험할 수 있다. 이 표준은 상이한 기재 또는 표면 처리에 대한 코팅의 부착력, 또는 동일한 기재 및 처리에 대한 상이한 코팅의 부착력을, 0A 내지 5A의 스케일을 이용하여 평가하기 위한 방법을 제공한다. 상기 시험은 기재에 대한 코팅의 부착력이 일반적으로 적당한 수준에 있는지에 대한 지표를 제공한다. 이 표준에 따른 시험은 더 복잡한 측정 방법이 요구되는 더 높은 수준의 부착력 사이를 구별하지 못 한다. 금속 표면에 대해, 상기 시험 방법은 필름에 생긴 절단부 위에 감압 테이프를 도포하고 떼어내어서 금속 기재에 대한 코팅 필름의 부착력을 평가하기 위한 절차를 커버한다. 코팅 표면에 침착된 Pd-Au 합금 코팅은 바람직하게는 ASTM D3359-97에 따른 분류가 5A이다.
- [0122] Pd-Au 합금 코팅의 시각적 외관은 침착된 Pd-Au 층의 품질의 양호한 지표이기도 하다. 코팅 표면에 침착된 Pd-Au 합금 코팅은 바람직하게는 하기를 갖는다:
 - [0123] · 저표면적 및 낮은 표면 거칠기를 시사하는 광택있는/거울같은 외관; 또는
 - [0124] · 코팅이 고표면적을 갖는 거친 층임을 시사하는 암색의 무광 외관을 갖는 코팅.
- [0125] 비교에서, 무광의 거울같은 외관을 갖는 코팅은 따라서 코팅 표면에 도금되지 않거나 또는 정확히 부착되지 않은 것이다.
- [0126] 더 거친 표면은 광택있는/거울같은 외관에 비해 증가된 투과도를 가짐을 이해해야 한다. 표면 거칠기가 양호하며, 단, 코팅 표면에 대한 부착력이 손상되지 않는다. 거칠기 = 더 높은 표면적 = H₂ 해리에 대한 더 많은 부위. 이상적으로는, Pd-Au 코팅의 거칠기는 등급이 매겨질 수 있으며, 즉, V계 기재의 양호한 덮임률을 확보하기 위해 고밀도 Pd 합금으로부터 출발한 후, 더 거친 외부 표면을 생성시키고 이에 따라 H₂ 해리에 대한 더 많은 부위를 생성시키기 위해, 온도, 전류 밀도 또는 회전 속도를 통해 점진적으로 층을 조작한다.
- [0127] 표면에 침착된 Pd-Au 합금 코팅은 순도가 적어도 99.9%, 더욱 바람직하게는 적어도 99.99%이다.
- [0128] 본 발명의 Pd-Au 코팅은 촉매 막 반응기(CMR)의 촉매 합금 막의 H₂ 해리 촉매 코팅으로서 사용하기에 특히 적절하다. 조성 및 결과로 나오는 특성의 합금을 CMR용 관형 막의 형성에 사용하기 위한 바나듐 합금계 막 상에 침착시킬 수 있다.
- [0129] 합금 막은 용액-확산 기전을 거쳐 조작하며, 이에 의해:
 - [0130] · 분자 H₂가 고압 표면에 흡착하여 원자 수소로 분할되고;
 - [0131] · 원자 수소가 금속에 용해되고, 농도 구배에 의해 유도된 금속 격자 내 침입 부위(interstitial site) 사이를 점핑하여 이동하고;
 - [0132] · 원자 수소가 저압 표면 상에서 H₂에 재결합하여 탈착된다.
- [0133] 바나듐은, 촉매성이 약하고 수소 용해에 대한 장벽으로서 작용하는 치밀하게 유지된 산화물 층을 형성한다. 막 공급 표면에서 수소 분자를 분할하는 충분한 반응 속도를 달성하기 위해, 촉매 표면은 바람직하게는 합금 막에 도포된다.
- [0134] 막으로서 기능하기 위해, 산화물은 제거되어야 하고, Pd-Au 합금의 박층 및 Pd-Au 합금층(H₂ 해리 촉매층으로서 기능함)이 본 발명에 따라 도포된다. Pd-Au이 선택된 관의 내부 표면에 도포된 후, 막관을 다수의 분리 용도에, 예컨대 막 분리기(분리만 하는 장치)로서 또는 촉매 막 반응기(CMR) 내 H₂ 선택적 막으로서 사용할 수 있다.

- [0135] Pd-Au 합금층을 포함하는 막관의 하나의 비제한적인 용도는 CMR이다. 통상적인 CMR(100)이, 물-가스 전이 전환 촉매(106)와 H₂ 선택적 막(108)의 친밀한 커플링을 도시하는 도 2에 도시되어 있다. 도시된 CMR(100)은, 그 사이에 촉매(106) 및 막(108)이 위치하는, 반응기 셀(104)에 공급되는 CO+H₂+H₂O 공급물(101)을 갖는 플레이트 막을 개략 도시한다. 공급물(101)은 촉매(106) 중에서의 상기 물-가스 전이(WGS)를 거쳐서 라피네이트(110)(H₂ 결핍 합성 가스) 및 H₂ 투과액(112)을 생성시킨다. 임의의 질소 스위프(102)도 막에서 나오는 H₂에 사용될 수 있다. 발열성이므로, 저온에서는 WGS 반응이 선호되지만, 고온에서는 반응 역학이 선호된다. 이 한계를 극복하기 위해서, 상업적인 WSG 공정은 고온 스테이지(요구되는 반응기 크기를 감소시키는, 빠른 역학을 위한 ~450°C) 및 저온 스테이지(고온 스테이지로부터 잔류 CO의 전환을 최대화하기 위한 ~200°C)를 포함한다. CMR은 고온에서의 높은 WGS 전환을 가능하게 함으로써 저온 반응기를 제거하게 한다. 석탄 유도 합성 가스의 가공에 적용하면, CMR는 거의 완전한 CO에서 H₂로의 전환, H₂ 정제 및 예비 연소 CO₂ 포착을 단일 장치에서 달성할 수 있다.
- [0136] 본 발명의 Pd-Au 코팅된 바나듐 관형 막을 포함할 수 있는 프로토타입 관형 CMR(200)이 도 3에 도시되어 있다. 관형 CMR(200)은 관형 셀(204) 내에 관형 막(208)을 포함하며, 촉매는 셀(204) 내 환형 공간을 차지한다. CMR 또는 임의의 막 모듈은 동일한 관형 셀 내에 단일의 또는 다수의 관을 포함할 수 있으며, 예컨대 4, 6 또는 12 개의 관이 동일한 관형 셀 내에 밀봉될 수 있음을 주지하라. 이 구성의 최대 이점은 감소된 밀봉 면적이데, 관의 각각의 말단에서만 밀봉부(예컨대 214)가 요구된다. 제차, CMR(200)은 라피네이트(210)(H₂ 결핍 합성 가스) 및 H₂ 투과액(212)을 생성시킨다. 관형 CMR은 또한 용이하게 이용가능한 튜빙 및 압축 핏팅의 더 큰 이용을 가능하게 하여, 간단하고 신뢰성 있는 어셈블리를 제조하게 한다.
- [0137] 막의 관형 구성은 크게 감소된 밀봉 면적, 증가된 표면적 및 더 간단한 구성의 관점에서 평면 구성에 비해 유의적인 이점을 제공한다. 바나듐계 합금 막은 팔라듐 합금 막에 비해 제조에서 추가의 이점을 제공한다. Pd계 막은 비용을 최소화하고 수소 퍼미언스를 최대화하기 위해 매우 얇아야 한다. 이는 종종 다공성 지지체 구조의 사용을 필요하게 한다. V계 합금의 더 높은 퍼미언스가, 자기 지지성일 수 있는, 얇은 촉매 외층 및 내층을 갖는 더 두꺼운 막을 가능하게 한다. 이것이 제조 공정의 복잡성 및 비용을 크게 감소시킨다.
- [0138] 소정의 합금 튜빙은 하기 치수를 갖게 한다:
- [0139] · 직경(2~25 mm); 및
- [0140] · 벽 두께(0.05~1.00 mm).
- [0141] **실시예**
- [0142] **비교예 1**
- [0143] Pd-Au 도금액에 대한 조합 및 화합물의 적절한 혼합물을 결정하기 위해, 다수의 도금액 조성물을 조사하였다.
- [0144] 디아미노 질산제일팔라듐 용액과 금 설파이트 용액의 혼합물로부터 용액을 형성시켰다. 전구체 용액 각각은 독일 우싱겐 소재 Metakem GmbH로부터 얻었다.
- [0145] 혼합 후, 용액은 1 시간 내에 용액으로부터 침전하는 금으로 인해 불안정한 것으로 밝혀졌다. 인시튜 산화환원 반응, 아마도 설파이트의 설페이트로의 산화가 Au⁺ 이온의 Au 금속으로의 환원을 유발한 것으로 추측되었다. 더 안정한 Au 전구체 화합물이 (도 16에 도시된 바와 같이) 산화환원 반응에 대항하여 금을 안정화시키기 위해 필요한 것으로 결론지었다.
- [0146] **실시예 1 - 착화된 금 전구체**
- [0147] 80:20~70:30의 팔라듐:금의 비로 혼합된 디아미노 질산제일팔라듐 용액과 칼륨 금 시아나이드 용액의 혼합물로부터 전기도금 용액을 형성시켰다. 전구체 용액 각각은 독일 우싱겐 소재 Metakem GmbH로부터 얻었다.
- [0148] 혼합 후, 용액은 2 개월 내에 용액으로부터의 금의 침전 없이 안정한 것으로 밝혀졌다.
- [0149] 전기도금을 위해 2개의 바나듐 관을 제공하였다. 전기도금 전에, 전기도금 동안 합금층의 양호한 부착을 가능하게 하기 위해, 바나듐 관의 외부 표면을 세정하여 임의의 오일 및 산화물층을 제거하였다. 도 4 및 5에 도시된 바와 같이, 관이 기계적 세정, 더욱 상세하게는 연마 매체를 이용하는 기계적 버프 연마(도 4); 및 플루오르화

수소산을 사용하는 캐소드 산 에칭(도 5)을 거치게 하였다. 도 5는 관 내부를 세정하기 위한 세정 단계를 도시한다. 이 구체예에서, 관의 내부는 순수한 Pd로 도금되어 있는데, 이 통로가 사용시에는 임의의 H₂S가 존재하지 않게 할 것이다. 이 세정 방법론의 추가의 상세는 하기 실시예 2에 개략 설명되어 있다.

[0150] ~30°C의 도금 온도 및 8~8.5의 pH에서 전기도금 용액을 각각의 세정된 바나듐 합금 관의 외부 표면에 도금하였다. 바나듐 합금 관을 도 6에 도시된 오버헤드 교반기 셋업을 이용하여 전기도금 용액 중에서 연속적으로 회전시켰다. 이로서 도 7a 및 7b에 도시된 연속적이고 균일한 합금 코팅이 생성되었다.

[0151] 코팅된 바나듐 합금 표면에서의, 도 7a 및 7b에 도시된 합금 코팅의 부착력을, ASTM D3359-97: 테이프 시험에 의한 부착력의 측정을 위한 표준 시험 방법에 서술된 점착성 테이프 시험을 이용하여 시험하였다. 양쪽 합금 코팅은 시험 하에서 높은 부착력을 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0152] **실시예 2 - 팔라듐-금 합금 필름**

[0153] 이 실시예에 상세히 설명된 실험 시도에서는, 팔라듐-금 합금 필름을 하기 위에 침착시켰다:

[0154] A) 평판 기재; 및

[0155] B) 황 내성의 실험실 시험을 위한, 10 mm 직경 x 100 mm 길이 바나듐 관.

[0156] 안정성을 증가시키는 것과 도금된 합금 조성에 영향을 미칠 변수를 결정하기 위한 것 모두를 하기 위해, 도금액의 화학적 특성을 변경하였다. 침착된 합금층의 조성을 x선 회절(XRD) 분석에 의해 정량하였다.

[0157] **방법론**

[0158] 하기 실험 장치를 시도 실험에 이용하였다:

[0159] 작은 평면형 쿠펜시험편 도금 장치: 도 8은 평면형 기재의 도금에 사용된 작은 쿠펜시험편 도금 장치(300)를 도시한다. 65 x 20 mm의 혼합 금속 산화물 코팅된 티타늄 애노드(302)를, 도금될 기재(304)와 함께 가열된 욕에 넣었다. 욕을 자기 교반기(미도시) 위에 놓은 후, 헤드 분산 및 열 안정성을 돕기 위해 물에 잠긴 코일 구리 열교환기(306)를 통해 52~55°C로 가열하였다. 전원 공급부(308)가 가변 전압과 함께 고정 전류를 제공하였다.

[0160] 혈셀: 도 9는 하나의 실험에서 전류 밀도의 브로드한 스펙트럼을 시험하기 위해 사용된 Kocour 자동 혈셀(320)의 셋업을 도시하며, 애노드(322)로부터의 거리가 증가할수록 전류 밀도는 감소한다. 이는 비교적 알려지지 않은 도금액을 시험시에 유리하다. 금속 염을 함유하는 시아나이드를 시험하였으므로, 이 실험은 일정하게 pH를 측정하면서 통기월(fume cupboard)에서 실시하였다. pH 감소의 경우, 소량의 30 w/w% 수산화암모늄을 첨가하여 pH를 8.5 초과로 증가시켰다. pH가 7.5보다 낮은 환경에서는 HCN 방출의 위험이 있어서, 이는 중요하다.

[0161] 내부 관 도금 장치: 도 10은 관형 기재(332)의 내부 표면의 도금에 사용된 내부 관 도금 장치(330)를 도시한다. 도시된 장치는 도금액이 외부와 접촉되지 않고, 관형 기재(332)의 내부에 펌핑되도록 하는 상부(334) 및 하부(335) 밀봉 글랜드로 이루어져 있다. 애노드(336)는 글랜드의 중심을 통해 나있는 3 mm의 혼합 금속 산화물 코팅된 티타늄 막대이다. 도금액을 수욕(미도시)에서 가열하고, 연동 펌프(338)에 의해 일정한 흐름을 공급하였으며, 이는 필요에 따라 조절할 수 있다. 관형 기재(332)와의 접촉 면적을 증가시키기 위해, 구리 크레이들에 납땀된 클램프(340)를 통해 기재를 전원 공급부(339)에 연결하였다.

[0162] 외부 관 도금 장치: 도 11은 관 도금 장치(350)를 도시한다. 직경이 59 mm인 1L 측정 실린더를 600 mL에서 절단하여 도금 용기(352)를 형성시키고, 가열된 수욕(354)에 넣었다. 이에 500 mL의 도금액을 넣을 수 있었다. 가열된 수욕(354)은 증발로 인한 물 손실을 회피하기 위해 폴리카보네이트 뚜껑을 가졌다. 85 x 20 mm의 혼합 금속 산화물로 코팅된 티타늄 애노드(355)를 도금 용기(352) 내부의 전원 공급부 위치의 포지티브 말단에 부착시켜, 기재(356)과 동일한 깊이가 되는 것을 보장하였다. 오버헤드 교반기(358)를 도금 용기(352) 위에 놓고, 50 rpm으로 예비 설정하였는데, 이는 양쪽 가변 교반을 제공하고 기재(356)의 관형 표면 상의 균질한 도금을 보장하기 위한 것이다. 한쪽 말단에 M6 수나사(male thread)를 그리고 다른 쪽에 4 mm 직경 구멍을 갖는 막대(359)를 오버헤드 교반기(358)의 척(360)에 놓아, 관 홀더가 유체 높이 바로 아래에 있는 것을 보장하였다. 척(360)은 오버헤드 교반기(358)로부터 전류를 분리하기 위해 히트 쉬링크에 클램핑되어야 한다. 네거티브 말단을 바나나 플러그(362)로 막대(359)의 상부에 부착하였다. 관에 대해 밀봉하는 2개의 원뿔형 말단을 갖도록 관 홀더(상세히 도시하지 않음)를 설계하였다. 한쪽 말단은 황동으로 제조하고 막대로부터의 전류 흐름을 보장하기 위해 M6 나사를 가졌다. 다른 말단은 전류 흐름을 방지하기 위해 나일론으로 제조되었다. 양쪽을 M5 스테인리스강 나사형 막대와 연결시켰다. 관/관형 기재를 전해 세정한 후, 이를 교반조에 나사로 잇고, 도금액만큼 낮췄다.

- [0163] **기재 준비**
- [0164] *스테인리스강 쿠폰시험편*: 스테인리스강 시트를 75 x 25 x 1.6 mm 쿠폰시험편으로 절단하고, 하기와 같이 준비하였다:
- [0165] · 초음파 교반을 이용한 이소프로판올 중에의 2 분 침지;
 - [0166] · 증류수(탈이온수) 린스;
 - [0167] · 초음파 교반을 이용한, 1 w/w% Alconox 세정 세제 중에의 10 분 침지;
 - [0168] · 탈이온수 린스;
 - [0169] · p500 그릿 탄화규소 페이퍼로 사포질한, 도금될 표면;
 - [0170] · 아세톤으로 린스되고 70℃에서 건조된 쿠폰시험편;
 - [0171] · 도금액의 불필요한 결핍을 회피하기 위해, 접착성 비전도성 테이프로 덮은 쿠폰시험편의 이면.
- [0172] *구리 혈셀 패널*: 구리 시트를 1.6 x 125 x 80 mm 구리 쿠폰시험편으로 절단하고, 하기와 같이 준비하였다:
- [0173] · p500 그릿 탄화규소 페이퍼로 사포질한 양면;
 - [0174] · 아세톤으로 린스되고 70℃에서 건조된 패널;
 - [0175] · 접착성 비전도성 테이프로 덮은 이면;
 - [0176] · 초음파 교반을 이용한 이소프로판올 중에서의 5 분 침지;
 - [0177] · 탈이온수 린스;
 - [0178] · 초음파 교반을 이용한, 1% Alconox 세정제 중에의 5 분 침지;
 - [0179] · 탈이온수 린스;
 - [0180] · 초음파 교반을 이용한 탈이온수 중에서의 5 분 침지;
 - [0181] · 탈이온수 린스;
 - [0182] · 10% H₂SO₄ 중에서의 10 초 광휘 침지;
 - [0183] · 30 초 동안의 8.6 V에서의 ZFF 세정제 중에서의 전해 세정(셋업에 대해서는 상기 참조); 및
 - [0184] · 탈이온수 린스 2 회.
- [0185] *바나듐 관 준비*: 저속 다이아몬드 톱을 이용하여 바나듐 관을 소정 길이로 절단하고, 하기와 같이 준비하였다:
- [0186] · 초음파 교반을 이용한 이소프로판올 중에서의 15 분 침지;
 - [0187] · 보푸라기 없는 페이퍼 타월을 이용한 닦아내기 건조;
 - [0188] · 탈이온수 린스;
 - [0189] · 초음파 교반을 이용한, 1% Alconox 세정제 중에서의 15 분 침지;
 - [0190] · 필요할 때까지 벌크 관을 Alconox에 저장; 및
 - [0191] · 탈이온수 린스.
- [0192] *바나듐 관 내부의 세정*: 물 및 1% Alconox를 ¼에 핏팅에 펌핑하여, 3/8 - 3/8 - ¼ 티 압축 핏팅(tee compression fitting)을 셋업하였다. 각각은 분리 가능해야 한다. 한쪽 3/8 접속부를 캡핑하고, 세정해야 할 관을 다른 쪽에 삽입하였으며, 이를 도 12(A)에 도시한다:
- [0193] · Spingrit 브러시를 배터리 드릴에 삽입하고, 탈이온수를 흘리면서, 브러시를 고속으로 6 회 관에 통과시킴. 브러쉬 유형에 대해서는, a) Bore Mop 브러쉬; (b) 나일론 브러쉬; (c) Flexhone 브러쉬; 및 (d) Spingrit 브러쉬를 도시하는 도 12(B)를 참조;
 - [0194] · Flexhone 브러쉬를 사용하여 반복;

- [0195] · 탈이온수를 1 w/w% Alconox로 바꿈;
- [0196] · 나일론 브러쉬로 단계 2를 반복;
- [0197] · 다시 탈이온수로 바꿈;
- [0198] · 나일론 브러쉬로 단계 2를 반복;
- [0199] · Bore Mop을 탈이온수로 적시고, 관을 6 회 통과시킴;
- [0200] · 깨끗해질 때까지, 탈이온수에 침지되어 있던 면봉을 관을 통해 밟; 및
- [0201] · 산화바나듐을 제거하기 위해 10% HF에 전해 세정하고, 즉시 도금함.
- [0202] *바나듐 관 외부의 세정:* 실험 바나듐 관을 도 13에 도시된 선반에 놓았다. 그 다음 외부 표면을 하기와 같이 처리하였다:
- [0203] · 표면이 항상 젖어 있는 것을 보장하도록 500 그릿 탄화규소 페이퍼로 균일하고 철저하게 그라인딩하고, 탈이온수로 정기적으로 린스;
- [0204] · 표면에 결함이 없고 균일하게 보이면, 탈이온수로 린스;
- [0205] · 면봉을 1 w/w% Alconox에 담궈서 관의 길이 방향을 따라 이동시킴. 면봉에 검정색 잔류물이 남지 않을 때까지 반복;
- [0206] · 탈이온수로 린스하고, 면봉 탈이온수로 이전 단계를 반복;
- [0207] · 표면에 단지 않도록 하면서, 핀셋으로 선반으로부터 관을 꺼냄; 및
- [0208] · 관을 관 홀더에 넣고, 말단이 벌어지지 않으면서 액체가 단단히 밀봉되도록, 관을 조임.
- [0209] *ZFM 전해 세정:* 샘플 구리 패널을 10% H₂SO₄의 용액에 담갔다. 그라인딩 및 도금 사이에 형성된 산화구리를 제거하기 위해 이를 수행하였다. 그 다음, 패널을 탈이온수에 담궈서 세정하였다. 그 다음, 패널을 ZFM 세정제(시판 수산화나트륨 베이스 전해 세정제) 중에서 전해 세정하였다. 패널을 악어입 클립에 부착하고, 스테인리스강 애노드와 평행하게 그리고 이로부터 대략 40 mm 떨어지게 두었다. 8.6 V에서 30 초 동안 실온에서 패널을 캐소드에칭하였다. 그 다음, 세정 잔류물을 순차적으로 탈이온수의 2개의 별도 비이커에 담궈서 린스하였다. 그 다음, 구리의 재산화를 회피하기 위해, 패널을 즉시 도금하였다.
- [0210] **플루오르화수소산 전해 세정:**
- [0211] 도 14는 실험 바나듐 관의 플루오르화수소산(HF)을 베이스로 하는 전기 세정에 사용되는 장치를 도시한다. 도 14(c)는 실험 바나듐 관의 내부 및 외부 세정 모두에 사용되는 HF 욕(400) 및 2개의 탈이온수 린스 용기(402)를 도시한다. HF 욕 용기(400)가 40℃로 가열된 가열욕에 담겨 있었다. 산(400) 및 제1 린스 용기(402) 모두 잠재적 유출물을 담기 위한 플라스틱 통(405)에 담겨 있었다.
- [0212] 도 14(a)는 바나듐 관(415)의 내부를 세정하기 위한 지지대 브래킷(410)을 도시한다. 3 mm 스테인리스강 애노드(412)가 2개의 나일론 브러쉬(411)를 갖는 관의 중간에 고정되어 있고, 전원 공급부(미도시)에 부착되어 있었다. 관 연결 브래킷(414)도 애노드(412)와의 전기적 접촉을 방지하기 위해 나일론 브러쉬에 위치되어 있었다. 이 브래킷(414)도 관(415)과 전원 공급부 사이에 전기적 연결을 제공한다.
- [0213] 일단 기계적으로 세정한 후, 관(415)을 지지대 브래킷(410)에 넣어 10 w/w% HF에 잠기게 하였다. 이를 60 초 동안 관 1 m²당 333 A로 캐소드 에칭한 후, 산에 30 초 동안 침지시켰다. 그 다음, 도금 전에 모든 산이 제거되는 것을 보장하기 위해, 이를 각각의 탈이온수 린스에 2 회 담궈다. 관의 표면이 절대 마르지 않고 도금이 60 초 내에 개시되어 산화바나듐층의 과도한 재생을 방지하는 것이 중요하다.
- [0214] 도 14(b)는 동일한 관의 외부를 HF 세정하기 위한 셋업(420)을 도시한다. 여기서는, 동일한 관 홀더(422)를 외부 도금 및 전해 세정에 사용하였다. 도 13(b)에 도시된 바와 같이, 관 홀더(422)의 황동 말단이 악어입 클립(424)에 연결되어 있고, 10 w/w% HF에 잠겨 있다. 전체 관이 산과 접촉하고 관이 스테인리스강 애노드(426)와 평행하게 유지되는 것이 중요하였다. 이를 60 초 동안 관 1 m²당 333 A로 캐소드 에칭한 후, 30 초 침지시켰다. 그 다음, 도금 전에 모든 산이 제거되는 것을 보장하기 위해, 이를 각각의 탈이온수 린스에 2 회 담궈다. 관의 표면이 절대 마르지 않고 도금이 60 초 내에 개시되어 산화바나듐층의 과도한 재생을 방지하는 것이 중요하다.

[0215] 기재 분석

[0216] *시각적 외관*: 도금 품질 분석을 위한 제1 시험은 시각에 의한 것이었다. 표면이 광택있고/거울같이 보이면, 코팅은 저표면적의 부드러운 층이다. 표면이 암색이고 무광이면, 코팅은 고표면적의 거친 층이다. 층이 무광이고 가루같으면, 표면 준비에 무엇인가 잘못이 있는 것이고, 시도를 반복해야 한다.

[0217] *부착력 시험*: 부착력 시험은 '테이프 시험에 의한 부착력의 측정을 위한 표준 시험 방법' - ASTM D3359-97: 테이프 시험에 의한 부착력의 측정, 1997에 따라 실시해야 한다. 흠이 없는 영역을 시험해야 하고, 표 1의 스케일에 따라 등급을 매겼다.

표 1

[0218] ("ASTM D3359-97: 테이프 시험에 의한 부착력의 측정", 1997로부터의) D 3359-97: 테이프 시험에 의한 부착력의 측정을 위한 표준 시험 방법에서 발췌한 부착력 시험 스케일

등급	관찰
5A	제거 박리 없음
4A	절개부를 따라 또는 이의 교차부에서 박리 또는 제거 흔적 있음
3A	어느 한 쪽에 1/16 인치(1.6 mm)까지의, 절개부를 따르는 들쭉날쭉한 제거
2A	어느 한 쪽에 1/8 인치(3.2 mm)까지의, 절개부의 대부분을 따르는 들쭉날쭉한 제거
1A	테이프 아래의 X 영역의 대부분으로부터의 제거
0A	X 영역 위쪽의 제거

[0219] *X선 회절*: 모든 X선 회절(XRD) 분석은 Bragg-Brentano 기하형태 및 Cu-Kalpha 방사선을 구비한 Panalytical Empyrean X선 회절계를 이용하여 완료하였다. 소프트웨어 Topas(bruker AXS)를 이용하는 완전 패턴 정밀화에 의해 격자 파라미터를 결정하였다. 팔라듐 및 금 표준 모두의 격자 파라미터를, 적용 가능한 경우 백그라운드 측정과 함께 측정하였다. 표준 및 합금 코팅의 격자 파라미터를 산출하는 데에 Topas를 이용하였다. Vegard 법칙은, 합금 및 이의 원소 구성성분의 격자 파라미터 사이의 관계가 선형이고 따라서 합금 조성의 산출이 이용될 수 있다고 기술한다. 이 관계를 이용하여, 하기 식 (1)을 이용하여 코팅의 조성을 산출할 수 있다.

[0220]
$$\% Au - Pd = \frac{\text{\AA} \text{합금} - \text{\AA} Pd}{\text{\AA} Au - \text{\AA} Pd} \times 100 \quad (1)$$

[0221] *평면형 기재*: 방법을 체크하기 위해, 우선 스테인리스강 상의 Pd 및 스테인리스강 쿠폰시험편 상의 Au를 측정하였다. 팔라듐 표준에 대해 측정된 격자 파라미터는 $3.8496 \pm 0.00033 \text{ \AA}$ 였고, 금 표준에 대해 측정된 격자 파라미터는 $4.0802 \pm 0.00013 \text{ \AA}$ 였다. 개질되지 않은 시판 Pd 및 Au 도금액을 이용하여, 상기 논의된 방법론에 개략 설명된 대로, 양쪽 표준을 준비하고 도금하였다.

[0222] *관형 기재*: 방법을 체크하기 위해, 우선 바나듐 표준 상의 500 nm Pd를 측정하였다. 측정된 Pd 격자 파라미터는 $3.8495761 \pm 0.0003254 \text{ \AA}$ 였다. Pd에 대한 이론적 격자 파라미터는 3.8907 \AA 였다("팔라듐에 대한 기술적 데이터," n.d.). 이 값은 V 샘플 상의 Pd의 측정값의 에러의 범위 밖에 있다. 이 분석 기술은 각각의 순수한 물질의 격자 파라미터가 상이하므로, 바나듐 관 상에서 표준을 준비할 경우, 데이터는 합금에 대한 참값의 대표가 될 것이다.

[0223] *투과도*: 막 표면을 일단 분석한 후, 도 3에 도시되고 이전에 설명된 바와 같이, 막 시험 반응기에 관을 탑재하여 코팅층의 투과도를 최종 시험하였다. 도 3에 도시된 바와 같이, H₂를 반응기의 좌측 말단에 도입하였다. 우측으로부터 똑바로 나오는 관은 투과액 라인이었다. 플럭스 산출을 위해 이를 측정하였다. 우측에서 반응기에 대해 수직으로 나오는 관은 라피네이트 라인이었다. 이는 막을 통과하지 않는 가스에 대한 폐기물 라인이었다.

[0224] 그 다음, 반응기를 노 내부에 놓았다. H₂의 제어된 흐름을 반응기에 공급하고, 이를 질량 유량계를 이용하여 측정하였다. 어떤 소정의 스트림의 순도를 측정하는 데에 가스 크로마토그래프를 이용할 수 있다. 막을 질소의 연속 흐름 하에서 노 안에서 325~350°C로 가열하였다. 안정화되면, 수소를 도입하고, 질소를 제거하고, 반응기를 가압하고, 막을 통한 H₂의 유량을 측정하였다. 투과가 수 시간에 걸쳐 안정화될 때까지, 보통은 대략 24 시간 동안, 이를 연속적으로 측정하였다.

[0225] 시판 도금액

[0226] 도금: 2가지의 상업적으로 입수된 도금액을 혼합하여 제1 합금 시도를 완료하였다. 75 mL의 Metakem Palladium-AS-3을 25 mL의 Metakem Gold-SF욕과 혼합하였다. 용액 조성은 62.5 w/w% Au-Pd였고, 이를 54℃로 가열하였다. 상기 논의된 방법론에 개략 서술된 대로, 스테인리스강 쿠폰시험편을 준비하고 도금하였다. PGA_009 및 PGA_010으로 지칭되는 2개의 샘플을 준비하였다.

[0227] 대략 2 시간의 욕 후에 , 도금액에 침전 형성에 의해 유발되는 색의 변화가 생김이 보였다. 이를 밤새 침강시켰고, 용액 상부를 디켄팅하였다. 나머지 용액을 건조시키고, 이소프로판올에 분산시키고, 그라인딩하고, 유리 슬라이드에 도포하고, XRD 분석을 위해 건조시켰다.

[0228] 그 다음 Au의 첨가량을 감소시키면서 이 시도를 반복하였다. 95 mL의 Metakem Palladium-AS-3을 5 mL의 Metakem Gold-SF욕과 혼합하였다. 용액 조성은 20.8 w/w% Au-Pd였고, 이를 54℃로 가열하였다. 상기 논의된 방법론에 개략 서술된 대로, 스테인리스강 쿠폰시험편을 준비하고 도금하였다. 이 더 낮은 금 농도에서, 용액은 훨씬 덜 안정하였고, 침전이 20 분 이내에 형성되었다. PGA_015 내지 PGA_017로 지칭되는 3개의 샘플을 준비하였다.

[0229] 시각적 분석: 표 2는 시각적 관찰 및 부착력 시험 결과를 나타낸다. 중요한 것은, 이것이, 전류 밀도가 샘플 PGA_015에서 PGA_017로 증가하면서, 도금된 층의 부착력이 감소함을 보여준다는 것이다.

표 2

시각적 관찰 및 부착 시험 결과

샘플 ID	도금 전류 (A/cm ²)	외관	색	박리 시험 등급
PGA_009	0.010	무광	짙은 회색	4A
PGA_010	0.010	무광	짙은 회색	4A
PGA_015	0.012	무광	짙은 회색	5A
PGA_016	0.015	무광	짙은 회색	4A
PGA_017	0.025	무광	짙은 회색	3A

[0230]

[0231] X선 회절(XRD): 상기 논의된 바와 같이 XRD에 의해 표 3에 나타난 결과를 분석하였다. 표 3에 나타난 바와 같이, 샘플 PGA_009 및 PGA_010은 모두 ~70 원자% Au-Pd 합금이었다. 이는 또한, 샘플 PGA_015 내지 PGA_017이 20~30 원자% Au-Pd 합금임을 보여준다. 용액은 매우 불안정하였지만, 이는, 단일 단계로 Au-Pd 합금층을 공 침착시킬 수 있고 도금액 중 Pd에 대한 Au:1 비율에 따라 합금 조성이 변경됨을 보여준다.

표 3

XRD 분석으로부터의 결과

샘플 ID	측정된 격자 파라미터 (Å)	Au 격자 파라미터 (Å)	Pd 격자 파라미터 (Å)	%Au-Pd	에러 (Å)
PGA_009	4.011988	4.080165	3.849576	70.4	0.000258
PGA_010	4.011695	4.080165	3.849576	70.3	0.000273
PGA_015	3.915338	4.080165	3.849576	28.5	0.000653
PGA_016	3.897389	4.080165	3.849576	20.7	0.000564
PGA_017	3.895478	4.080165	3.849576	19.9	0.000416

[0232]

[0233] 도 15는 청색의 유리 슬라이드 상의 Au 표준의 XRD 스펙트럼, 갈색의 유리 슬라이드 상의 Pd 표준의 XRD 스펙트럼, 및 녹색의 샘플 PGA_009(도금된 합금)의 XRD 스펙트럼을 보여준다. 이는, 각각의 개별 스펙트럼에 대해 피

크 형상 및 간격이 유사하지만 2째타 값이 다름을 보여준다. 합금의 금 함량이 증가하면서, 피크에 대한 2째타 값은 순수한 Au의 값을 향해 이동한다. 이들 샘플은 금속 기재 상에의 도금 후 도금된 층의 탈라미네이트 및 XRD 측정을 위한 이의 편평한 기재에의 부착에 의해 준비하였다. 이 경우, 양호한 부착을 방지하여 층이 제거되도록 하기 위해, 기재 표면을 조작하였다.

[0234] 도 16은 2가지 시판 도금액을 혼합시 형성되는 미공지 침전의 XRD 스펙트럼을 도시한다. 이는 금 표준 오버레이드의 스펙트럼을 갖는다. 이는 설명되지 않는 피크 없이 양호한 매치를 보이며, 이것은 형성된 침전이 순수한 Au임을 시사한다. 이는 아마 Metakem Pd 용액 및 Metakem Au 용액 중의 이들 첨가제 사이의 인시츄 산화환원 반응에 의해 유발된 것 같았다. Metakem Pd 용액은 설피아이트계이므로, 설피아이트의 설피아이트로의 산화가 일어나서 Au⁺ 이온의 Au 금속으로의 환원을 일으킨 것 같다. 용액을 도금 2 일 전에 제조하였는데 침전이 수 시간 내에 형성되었으므로, 이는 더욱 명백하다. 이 실험은, 용액으로부터 Au-Pd 합금을 도금할 수 있지만 금이 더욱 안정한 형태로 존재할 필요가 있음을 보여준다.

[0235] **구리 상의 Au-Pd의 도금**

[0236] **도금:** 이 시도에서는, 99.99% KAu(CN)₂(Sigma Aldrich로부터 입수)를 Legor Pd 도금액에 첨가하였다. 도금액은 표 4의 12.3 w/w% Au-Pd-옥 a였다. 헬셀을 셋업하고, 상기 논의된 방법론에 개략 서술된 바와 같이, 1.6 x 125 x 80 mm 구리 패널을 준비하고 도금하였다.

[0237] **분석:** 도 17은 헬셀에 도금된 2개의 도금된 구리 기재를 도시한다. 상부 샘플 CCA_004는 37°C에서 도금하였고, 하부 샘플 CCA_005는 55°C에서 도금하였다. 샘플 CCA_004에서, 37°C에서는 도금이 전체 패널을 가로질러 부드러움(은색)을 알 수 있었고, 이는 전류 밀도가 37°C에서의 표면 마무리에 영향을 거의 미치지 않음을 시사한다. 그러나, 샘플 CCA_005에 대해서는, 55°C에서 코팅은 쿠폰시험편의 좌측으로부터 우측으로 부드러움에서 딱딱함(은색으로부터 검정색)으로 간다. 이 더 높은 온도에서, 본 발명자들은 전류 밀도를 변화시켜 표면 마무리 특성을 조정할 수 있었다.

[0238] 도 17에서 수직선으로 표시된, 샘플 CCA_004를 가로지르는 3개의 간격에서 XRD 분석을 수행하였다. 좌측으로부터 우측으로, 측정된 격자 파라미터는 3.911±0.001, 3.913±0.001 및 3.912±0.001 Å였다. 이는, 전류 밀도가 합금 조성에 영향을 미치지 않음을 시사한다. XRD 데이터의 리트벨트 정밀화를 수행함으로써, 층 두께의 정성적 측정을 달성할 수 있다. 좌측으로부터 우측으로, 구리의 상대적 중량%는 41.00, 36.12 및 30.00%였으며, 이는 도금된 층의 두께가 전류 밀도와 함께 증가함을 시사하며, 이것은 문헌과 일치한다. 샘플 CCA_005는 격자 파라미터가 3.919 Å였으며, 이는 더 높은 온도에서 합금 중에 약간 더 많은 금이 있음을 시사한다. 도 18 상의 청색 선에서 이것이 측정되었다. 이는 또한 구리에 대한 상대 두께가 73.8%였는데, 이것은 전류 밀도보다 온도가 도금 속도에 훨씬 더 유의적인 영향을 미침을 시사한다.

[0239] 도 18은 Legor Pd 도금액으로 49°C에서 도금된 구리 헬셀 패널을 도시한다. 샘플 CCA_003은 그 전체 시험 패널을 가로질러 표면 마무리의 편차가 거의 없거나 없었다. 도 18에 도시된 대로 샘플 CCA_005를 유사한 온도에서 Au-Pd 합금으로 도금하였지만, 시험 패널을 가로질러 표면 마무리에 큰 편차를 보였다. 이는, 상기 조건 하에서는, Au 염이 표면 마무리를 결정하는 데에 있어서 중요한 역할을 함을 시사한다.

[0240] **바나듐 상의 Au-Pd의 도금**

[0241] **도금:** 막의 내부를 우선 도금하였는데, 이들 시도에 이용되는 실험 셋업에서 에칭 동안 HF로부터 관의 외부 표면을 분리할 수 없었기 때문이다. PGA_033 내지 PGA_052로 라벨링된 시도 샘플의 관의 내부를 7.5 분 동안 4.43E-02 A/cm³에서 Metakem Pd 도금액으로 도금하였다. 이로써 수소 이온의 재결합을 촉매하는 500 nm 두께의 Pd 층이 제공되었다. 상기 논의된 방법론에 개략 서술된 바와 같이, 외부 표면을 준비하고 도금하였다. 표 5에 나타난 대로, 시도 전체에서 온도 및 회전 속도 모두를 변경하였다. 욕 조성도 변경하였다. 시험한 용액을 표 4에 나타낸다.

표 4

도금욕 조성

욕	질량 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (g)	질량 Au (g)	부피 Legor Pd (mL)	질량 Pd (g)	Au-Pd (w/w%)
a	0.312	0.213	870	1.74	12.3
b	0.175	0.120	200	0.4	29.9
c	0.330	0.226	500	1	22.6
d	0.139	0.095	500	1	9.5

[0242]

표 5

도금욕 조건

관 ID	욕	온도 (°C)	회전 속도 (RPM)	전류 밀도 (A/cm^2)	pH
PGA_038	b	30	50	5.51E-02	>8.5
PGA_043	c	40	50	8.27E-02	8.48
PGA_044	c	40	50	1.65E-01	>8.5
PGA_045	c	40	50	8.27E-02	8.48
PGA_046	c	29	50	4.14E-02	>8.5
PGA_047	c	28	50	4.14E-02	8.52
PGA_048	c	48	50	4.14E-02	8.54
PGA_049	c	47	100	4.14E-02	8.62
PGA_050	d	30	50	4.55E-02	8.64
PGA_051	d	47	50	4.14E-02	8.43
PGA_052	d	47	100	4.14E-02	8.45

[0243]

[0244]

표 5는 분석된 도금욕 조건을 나타낸다. 욕 pH는 ~8.5에서 비교적 일정하게 유지되었다. 산의 존재 하에서 시안화물계 염과 관련된 시안화수소 생성의 위험 증가로 인해, pH를 변경한 시도는 수행하지 않았다. 일단 적당한 전류 밀도가 결정된 후, 샘플 PGA_043 내지 PGA_046을 제조하는 실시에서, 이를 하나의 시도를 제외한 모든 시도에 이용하였다. 욕 c 및 d에 대해서는, 합금 조성 및 표면 특성에 대한 이의 효과에 대해, 2가지 온도 및 2가지 회전 속도를 분석하였다.

[0245]

시각적 분석: 도 19는 4개의 관, PGA_043 내지 PGA_046(위에서 아래로)을 도시한다. 이들 관을 모두 표 4에 나타낸 욕 c에서 도금하였다. 모든 4개의 관을 ~18 시간 동안 350°C에서 어닐링하고, 투과 시험을 수행하였다. 도 19에 도시된 바와 같이, 샘플 PGA_043, PGA_044 및 적은 정도로 샘플 PGA_045는 보라색 얼룩을 나타냈고, 이는 어닐링시 노출된 바나듐이 있었음을 시사한다. 따라서, 도금은 불완전/불균일하였다. 이들 4가지 시험에서 변화시킨 유일한 변수는 전류 밀도였으므로, 이들 욕 조건 하에서의 가장 효과적인 전류 밀도는 $4.1\text{E-}02\text{-A}/\text{cm}^2$ 였다고 결론지을 수 있다.

표 6

시각적 관찰 및 부착력 시험 결과

샘플 ID	외관	색	박리 시험 등급
PGA_038	약간 무광	열은 회색	4A
PGA_043	약간 무광	열은 회색	5A
PGA_044	약간 무광	열은 회색	2A
PGA_045	약간 무광	열은 회색	4A
PGA_046	약간 광택 있음	회색	5A

[0246]

[0247]

표 6은 샘플 PGA_038 및 PGA_043 - PGA_049의 시각적 분석을 보여준다. 상기 개략 서술된 바와 같이 샘플에 대해 부착력 시험을 수행하였다. 샘플을 ~18 시간 동안 350℃에서 어닐링하고 투과 시험을 수행한 후에, 부착력 시험을 완료하였다. 표 6은 부착력 시험으로부터의 결과를 나타낸다. 도금 전류가 증가하면서, 부착력이 감소하였다. PGA_043 내지 PGA_046은 모두 5A 등급이었다. PGA_046도 최선의 표면 마무리 및 합금 커버링을 가졌으므로, 추가의 시도에 대해서 4.14E-02-A/cm²가 가장 적당한 전류 밀도인 것으로 여겨졌다.

[0248]

도 20은 3개의 관, PGA_047 내지 PGA_048(위에서 아래로)을 도시한다. 이들 관을 모두 표 4에 나타난 욱 c에서 도금하였다. 온도를 28℃에서 48℃로 증가시키면(PGA_047 내지 PGA_048), 표면 마무리가 더 암색이고 더 거칠어지며 더 무광이 됨을 알 수 있으며, 이는 더 고표면적의 코팅임을 시사한다. 고표면적 도금 및 저표면적 도금이 일어날 수 있는 조건을 결정하기 위해 혈셀 패넬을 이용하였는데, 왜냐하면 양쪽에 대해 이의 투과도를 시험하는 것이 중요하기 때문이다.

표 7

시각적 관찰 및 부착 시험 결과

샘플 ID	외관	색	박리 시험 등급
PGA_047	광택 있음	열은 회색	5A
PGA_048	무광	질은 회색	3A
PGA_049	무광	검정색	3A

[0249]

[0250]

표 7은 샘플 PGA_047 내지 PGA_049의 시각적 분석을 나타낸다. 혈셀 시험과 유사하게, 도금욕의 온도가 28℃(PGA_047)로부터 48℃(PGA_048 및 PGA_049)로 증가하면서, 표면 마무리가 무광이 되기도 하고 더 암색이 되기도 했다. 회전 속도의 증가에 의해 용액의 교반을 증가시키면, 또한 더 암색이고 더 거친 표면 마무리가 생겼다. 샘플을 ~18 시간 동안 350℃에서 어닐링하고 투과 시험을 수행한 후에, 샘플 PGA_047 내지 PGA_049에 대해 부착력 시험을 수행하였다. 표 7은 부착력 시험 결과를 나타낸다. 욱의 온도가 증가하면서, 표면 부착력이 감소하였다.

[0251]

도 21은 3개의 관, PGA_050 내지 PGA_052(위에서 아래로)를 도시한다. 이들 관을 모두 표 4에 나타난 욱 d에서 도금하였다. 온도를 28℃에서 48℃로 증가시키면(PGA_047 내지 PGA_048), 표면 마무리가 더 암색이 되고 더 무광이 됨을 알 수 있으며, 이는 더 고표면적의 코팅임을 시사한다. PGA_047 내지 PGA_049 및 PGA_050 내지 PGA_052에 대해 동일한 세트의 시도를 완료하였다. 변경된 변수는 도금액 중 Pd에 대한 Au의 비였다. 도 20 및 21과 비교시, 표면 거칠기 및 암색의 경향은 동일하였으나, 도금액 중 Au 함량이 더 높은 PGA_047 내지 PGA_049에서는, 변화가 훨씬 더 극적이었다. 이는 Au가 표면 마무리에 대한 주요 기여자라고 가정되는 혈셀 결과와 일치하였다. 교반 정도도 양쪽 시도에서 일치하여서, 회전 속도의 증가는 더 암색이고 더 거친 도금을 생성시켰다.

표 8

시각적 관찰 및 부착 시험 결과

샘플 ID	외관	색	박리 시험 등급
PGA_050	광택 있음	열은 회색	5A
PGA_051	무광	열은 회색	5A
PGA_052	무광	약간 짙은 회색	5A

[0252]

[0253]

표 8은 샘플 PGA_50 내지 PGA_052의 시각적 분석을 나타낸다. 상기 개략 설명된 방법론에 따라 샘플에 대해 부착력 시험을 수행하였다. 샘플을 ~18 시간 동안 350℃에서 어닐링하고 투과 시험을 수행한 후에, 부착력 시험을 수행하였다. 표 8은 부착력 시험 결과를 나타낸다. 욕의 온도가 증가하면서, 표면 부착력은 영향을 받지 않았다. 이는, Au가 표면 마무리 뿐 아니라 부착력에 대한 가장 유의적으로 영향을 미침을 시사하였다.

[0254]

X선 회절(XRD): 이전에 서술된 방법론에 따라 XRD에 의해 표 9에 나타난 결과를 분석하였다. 예러는 샘플 PGA_043 내지 PGA_052에 대한 Au-Pd 합금 조성물의 ±0.5% 미만에 상등한다. 표 9 및 표 5의 비교에서, 최종 합금 조성물에 대한 온도 및 교반에 대한 영향이 거의 없다. 샘플 PGA_043 내지 PGA_046의 XRD 결과는, 도금된 합금 조성물에 대해 예러 밖에서 전류 밀도의 뚜렷한 영향이 없음을 보여준다. 이는 상기 개략 설명된 헬셀 시험과 일치한다.

표 9

X선 회절 측정의 리트벨트 정밀화에 의해 결정된 침착된 층의 격자 파라미터

샘플 ID	측정된 격자 파라미터 (Å)	Au 격자 파라미터 (Å)	Pd 격자 파라미터 (Å)	%Au-Pd	에러 (Å)
PGA_038	3.9422	4.0802	3.8496	40.2	
PGA_043	3.9222	4.0802	3.8496	31.5	5.14E-04
PGA_044	3.9202	4.0802	3.8496	30.6	4.44E-04
PGA_045	3.9172	4.0802	3.8496	29.3	5.61E-04
PGA_046	3.9164	4.0802	3.8496	29.0	5.60E-04
PGA_047	3.9197	4.0802	3.8496	30.4	6.41E-04
PGA_048	3.9194	4.0802	3.8496	30.3	6.49E-04
PGA_049	3.9239	4.0802	3.8496	32.2	5.43E-04
PGA_050	3.9095	4.0802	3.8496	26.0	1.43E-04
PGA_051	3.9067	4.0802	3.8496	24.8	2.98E-04
PGA_052	3.9081	4.0802	3.8496	25.4	2.99E-04

[0255]

[0256]

투과도: 표 10은 표 10에 열거된 샘플에 대해 수행된, 상기 개략 설명된 투과도 실험으로부터의 H₂ 투과도 결과를 나타낸다. 샘플 PGA_047 내지 PGA_049는 ~30 원자% Au-Pd 합금이었고, PGA_050 내지 PGA_052는 ~25 원자% Au-Pd 합금이었다(표 9 참조). 30 원자% Au-Pd 합금은 25 원자% Au-Pd 합금보다 거의 2 배 높은 투과도를 나타냈다. 표 10은 또한, 더 고표면적의 거친 표면 마무리일수록, H₂ 투과도가 증가함을 보여준다.

표 10

투과도 결과

샘플 ID	온도 (°C)	압력 (bar)	H ₂ 중에서의 피크 투과도 (몰/m/s/Pa ^{0.5})	1 시간 후 20ppm H ₂ S 중에서의 정상 상태 H ₂ 투과도 (몰/m/s/Pa ^{0.5})
PGA_047	325	4.44	1.39E-07	2.22E-08
PGA_048	325	3.97	2.07E-07	n/a
PGA_049	326	4.53	1.80E-07	4.82E-08
PGA_050	326	4.75	1.04E-07	3.26E-08
PGA_051	326	4.75	1.23E-07	4.34E-08
PGA_052	325	4.91	1.27E-07	5.11E-08

[0257]

[0258]

30 원자% Au-Pd 합금도, 400°C에서 1.5 E-07 몰/m/s/Pa^{0.5}의 투과도 및 350°C에서 7.9 E-08 몰/m/s/Pa^{0.5}의 투과도를 달성한, 이전에 제조된 Pd 코팅된 바나듐 막보다 H₂ 중에서의 더 높은 피크 투과도를 나타냈다. 이들은 또한 400°C에서 1.7 E-08 몰/m/s/Pa^{0.5} 및 400°C에서 6.5 E-09 몰/m/s/Pa^{0.5} 및 350°C에서 4.2 E-09 몰/m/s/Pa^{0.5}까지의 투과도를 갖는 이전 연구에서 보고된 세라믹 막에 대해 Pd보다 더 높은 투과도를 달성하였다.

[0259]

두께가 5.5 μm이고 스퍼터링된 10 질량% Au-Pd 합금 코팅을 갖는 세라믹 막에 대해서는 400°C에서 1.82E-08 몰/m/s/Pa^{0.5}까지의 투과도가 보고되었다. 15 원자% Au-Pd 코팅을 갖는 유사한 막에 대해서는 400°C에서 7.6E-09 몰/m/s/Pa^{0.5}까지의 투과도가 보고되었다[문헌(Peters et al., 2012)]. 바나듐 막 상의 30 원자% Au-Pd가 325°C에서 2.07E-07 몰/m/s/Pa^{0.5}까지의 투과도를 달성하므로, 바나듐 상의 Au-Pd 합금의 전착은 경쟁적인 기술일 수 있었다.

[0260]

바나듐 상의 Au-Pd의 추가의 도금

[0261]

상기와 같이, 막의 내부를 먼저 도금하였는데, 이들 시도에 이용되는 실험 셋업에서 에칭 동안 HF로부터 관의 외부 표면을 분리할 수 없었기 때문이다. PGA_054 내지 PGA_061로 라벨링된 시도 샘플의 관의 내부를 7.5 분 동안 4.43E-02 A/cm³에서 Metakem Pd 도금액으로 도금하였다. 이로써 수소 이온의 재결합을 촉매하는 500 nm 두께의 Pd 층이 제공되었다. 상기 논의된 방법론에 개략 서술된 바와 같이, 외부 표면을 준비하고 도금하였다. 도금 조건을 표 11에 개략 서술한다:

표 11

도금욕 조건

샘플	전구체 용액	용액 중 Au-Pd [wt/wt%]	도금 조건	합금 중 Au-Pd [원자%]
PGA 54	Metakem	10.1	46 °C, 0.1 A, 50 rpm	24
PGA 56	Metakem	5.1	48 °C, 0.1 A, 50 rpm	18.5
PGA 57	Metakem	20.2	48 °C, 0.1 A, 50 rpm	31.8
PGA 58	Metakem	20.2	47 °C, 0.1 A, 50 rpm	28.8
PGA 61	Metakem	5.1	46 °C, 0.1 A, 50 rpm	19
#253C	Metakem	0		0

[0262]

[0263]

투과도: 표 12는 표 11에 개략 서술된 샘플 PGA_054 내지 PGA_061 대해 수행된, 상기 개략 서술된 바의 투과도 실험으로부터의 H₂ 투과도 결과를 나타낸다. H₂ 하에서의 피크 투과도는 샘플 PGA_47 내지 PGA_52에 대한 결과(표 10 참조)에 필적하는 것으로 밝혀졌고, 유사한 20 ppm H₂S 중에서의 정상 상태 투과도를 가졌다(표 10 및 12 참조).

[0264]

팔라듐 표준 코팅 관에 대해서 H₂ 투과도도 측정하였는데, 샘플 #253c로 지칭된 코팅 내에 Au 함량이 없는 것은, 순수한 팔라듐 코팅 막에 대한 H₂S의 비교 효과를 보여준다. 20 ppm H₂S를 함유하는 가스 흐름 이용시의 정상 상태 투과도는 Au-Pd 코팅 샘플보다 상당히 작았음도 주지하라. 사실상, Pd₄S 층의 축적으로 인해 H₂S 함량이 연속적으로 감소하였고, 층 두께가 경시적으로 증가하면서 H₂ 투과도가 감소함이 밝혀졌다.

표 12

투과도 결과

샘플	H ₂ 하에서의 피크 투과도 [몰/m/s/Pa ^{0.5}]	투과도 시험 온도 [°C]	1 시간 후 20ppm H ₂ S 중에서의 정상 상태 H ₂ 투과도 [몰/m/s/Pa ^{0.5}]
PGA 54	1.01E-07	320	3.73E-08
PGA 56	1.00E-07	325	3.60E-08
PGA 57	9.28E-08	325	1.79E-08
PGA 58	7.03E-08	327	1.99E-08
PGA 61	1.18E-07	320	n/a
#253C	1.48E-07	330	8.71E-09

[0265]

[0266]

결론

[0267]

소정 조성, 20~30 원자% Au-Pd의 Au-Pd 합금의 전착을 위한 안정한 용액이 개발되었다. 이는 용액 중 Pd-Au 비를 조정하여 맞추었고, X선 회절(XRD) 분석에 의한 도금된 관의 직접 측정에 의해 정량하였다. 이는, 반응기에

설치하기 전에, 도금 후 관의 비파괴적인 분석을 가능하게 한다.

[0268]

실시예 3 - 고표면적 도금

[0269]

표면적이 더 거칠수록, 상이한 각에서 더 많은 표면적이 포집되고 및/또는 더 많은 광을 반사한다. 표면 질감 또는 거칠기는 더 많은 표면적을 제공하므로 중요하다. 더 고표면적의 거친 표면 마무리일수록, H₂ 투과도는 증가한다. 음영 또는 광반사율은 Pd-Au 도금된 코팅의 거칠기의 지표를 제공한다. 이것과 표면 거칠기를 관련시키기 위해, 4개의 샘플의 명도(음영/광반사율)를 측정하였다.

[0270]

혈셀 장치를 실시예 2에 서술된 방법론에 따라 셋업하였다. 실시예 2 - 기재 준비에 서술된 방법론에 따라 쿠폰 시험편을 준비하되, 10% H₂SO₄ 중에 10 초 광휘 침지하고, 30 초 동안 8.6 V에서 Legor SGRIP 세정제(100 g/L) 중에 전해 세정하고, 탈이온수 린스하는 것을 추가하였다. 쿠폰시험편을 혈셀의 높은 전류 밀도 말단에 부착시키고, 5 분 동안 도금하였고, KAu(CN)₂/Legor Pd 도금액 혼합물 중에서의 교반은 하지 않았다.

[0271]

용액 온도, 도금 동안의 전류 밀도 및 교반 수준을 조정하여, 도금된 합금의 표면 모폴로지를 맞출 수 있다. 이들 파라미터 중 어느 것의 수준을 증가시키면, 합금의 거칠기 및 표면적이 증가할 것이다. 도금액 중 Au-Pd 비를 증가시키면 합금의 거칠기가 증가함도 밝혀졌다.

[0272]

5 amp의 전류를 SC_001 및 SC_002용 혈셀에 인가하고, 18 amp를 SC_003용 혈셀에 인가하였다.

[0273]

샘플 각각의 표면 거칠기를 샘플의 명도에 의해 간접적으로 측정하였다. Konica Minolta CR-400 Chroma Meter를 이용하여 평면형 샘플을 측정하였다. 이 미터는 규소 포토셀 검출기 및 펄스형 크세논 램프 광원을 이용한다. 1 초 동안 샘플을 가로질러 3개의 상이한 8 mm 영역을 측정하고, 평균을 내서 평균 명도를 얻었다. 백색 보정 플레이트, CR-A43 상에서 미터를 보정하였다.

[0274]

명도 L은 샘플의 명도를 설명하는 데에 사용되는 파라미터이며, 여기서 100의 명도를 갖는 것은 가장 밝은 백색을 나타내고 0의 명도는 가장 어두운 검정색을 나타냄을 이해해야 한다.

[0275]

결과를 표 13에 나타낸다:

표 13

샘플의 명도 측정

샘플	이미지	명도 (L*)	주
CC_001	도 22(A) 참조	56.58	구리 상의 저표면적 도금
SC_001	도 22(B) 참조	39.82	스테인리스강 상의 저전류, 고표면적 도금
SC_002	도 22(C) 참조	35.79	스테인리스강 상의 중전류, 고표면적 도금
SC_003	도 22(D) 참조	26.01	스테인리스강 상의 고전류, 고표면적 도금

[0276]

[0277]

하기 표(표 14)는 2개의 상이한 미터로부터의 데이터를 나타낸다. 미터 1은 상기 언급된 바의 Konica Meter이다. 미터 2는 질감의 효과 및 색 모두를 측정하는, 45° /0° 기하형태를 이용하는 HunterLab MiniScan EZ를 지칭한다. 중요한 것은, 스테인리스강 샘플 상의 최저 표면적 합금으로부터의 % 차이로서 측정된 강도와 비교시, 미터 사이의 값이 유사하다는 것이다.

표 14

샘플의 명도 측정

샘플	명도 미터 1 L*	SC 001의 %	명도 미터 2 L*	SC 001의 %
CP_007	56.58		72.8	
SC-001	39.82	100.0	42.9	100.0
SC-002	35.79	89.9	38.2	89.1
SC-003	26.01	65.3	27.3	63.7

[0278]

[0279] 결과는, 도금된 Pd-Au 층의 측정된 명도가 낮을수록, 표면 거칠기가 더 높음을 보여준다. 유리하게는, 고표면적의 거칠 표면 마무리일수록, H₂ 투과도가 증가한다.

[0280] **실시예 4 - 도금된 모폴로지**

[0281] 코팅 후 기재에 대해 샘플 SC-001 및 SC-003의 도금된 표면의 SEM 이미지를 찍었다. 결과를, SC-003의 모폴로지 - 거친 코팅의 모폴로지를 도시하는 도 23, 및 매끈한 코팅 표면을 갖는 비교를 도시하는 도 24에 제공한다.

[0282] 도 23(A) 및 도 23(B)에 도시된 바와 같이, 도포된 Pd-Au 도금된 합금의 표면 거칠기는 예상치 못한 구상 또는 컬리플라워형 모폴로지를 가졌다. 이 모폴로지는 H₂ 투과도를 향상시키는 표면 질감을 유리하게 추가한다.

[0283] **적용**

[0284] 1차 적용은 고온의 수소 선택적 합금 막으로서 사용되는 바나듐 합금 관에 대한 코팅으로서이다. 이들 장치는, 또한 H₂O, CO, CO₂, CH₄ 및 H₂S를 포함할 수 있는 혼합 가스 스트림으로부터 수소를 분리한다. 하나의 특정한 적용은, 가스화된 석탄 및 바이오매스로부터 H₂의 제조 및 CO₂의 포집을 위한 수소 선택적 합금 막의 용도이다.

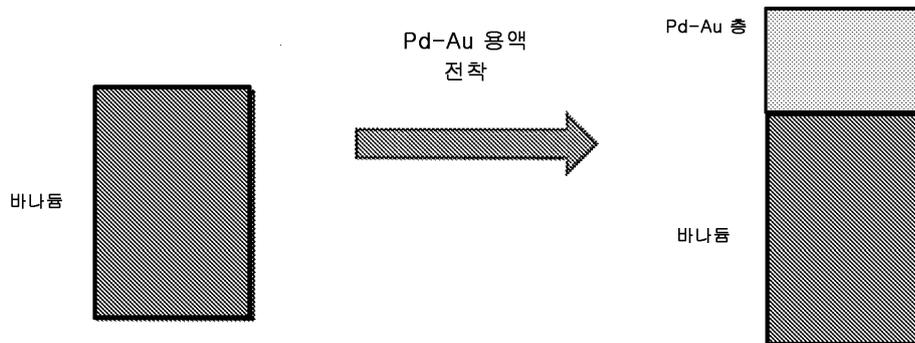
[0285] 다른 가능한 적용은, 이동하는 또는 분산된 전기 생성을 위해 연료 전지에 사용하기 위한 고순도 수소 가스의 저장을 위한 매체, 항공우주 적용을 위한 이온화 방사선의 차폐, 및 열 에너지 저장 매체로서를 포함한다.

[0286] 당업계의 숙련가들은, 본원에 서술된 발명이 특정하게 서술된 것 외의 변경 및 변형을 받을 수 있음을 이해할 것이다. 본 발명은 본 발명의 사상 및 범위에 들어가는 모든 이러한 변경 및 변형을 포함함이 이해된다.

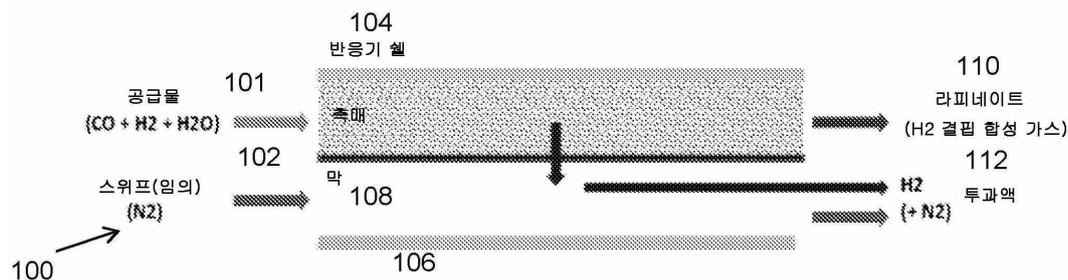
[0287] 용어 "포함한다", "포함된다" 및 "포함한"이 (청구범위를 포함하여) 본 명세서에서 사용되는 경우, 이들은 기술된 특징, 정수, 단계 또는 성분의 존재를 특기하는 것으로 해석되어야 하지만, 1 이상의 다른 특징, 정수, 단계, 성분 및 이의 군의 존재를 불가능하게 하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

도면

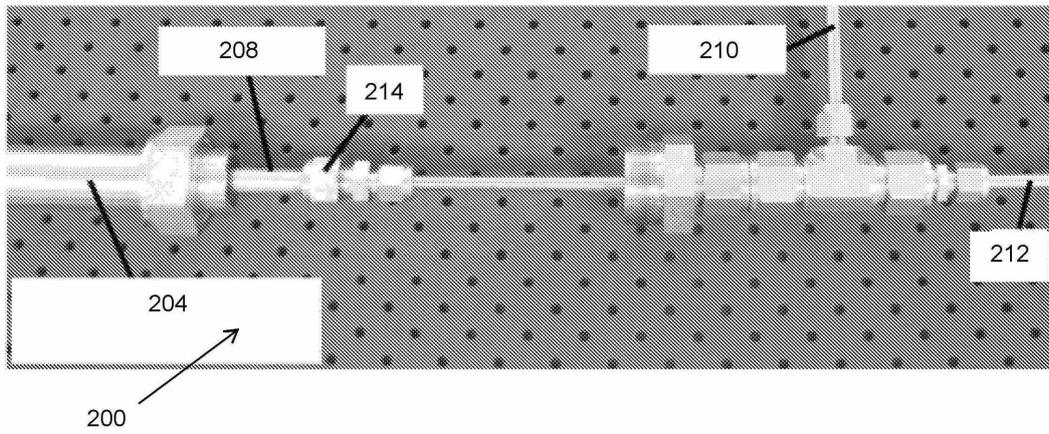
도면1



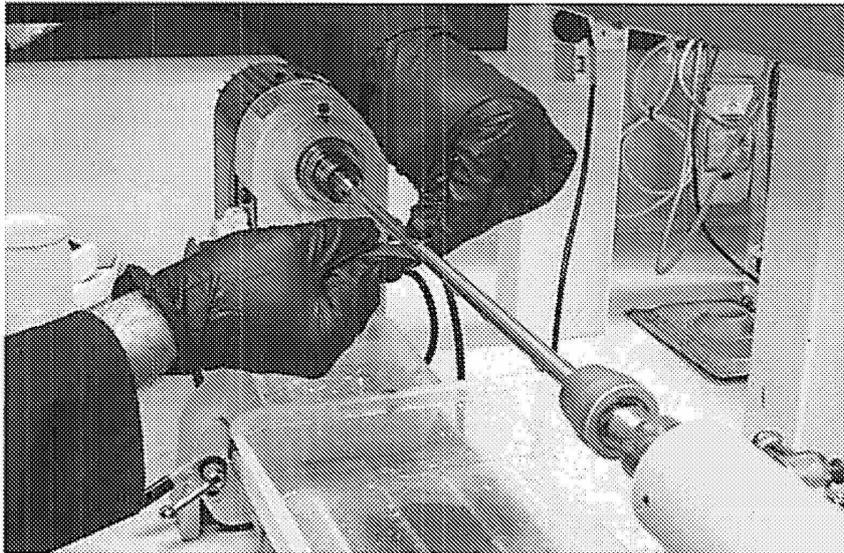
도면2



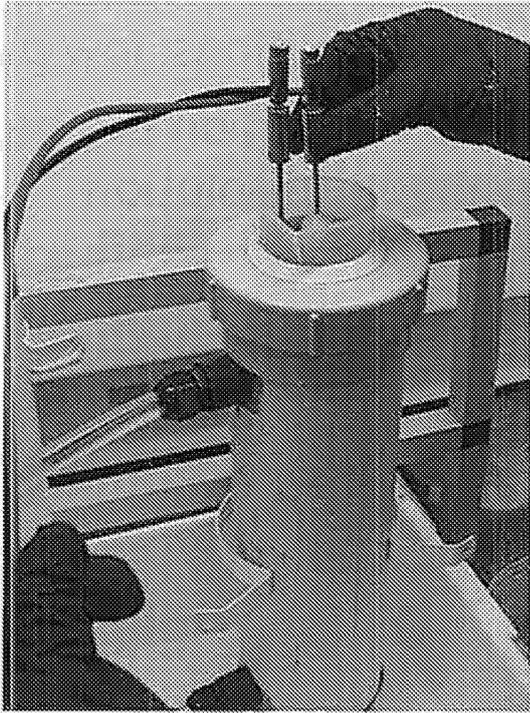
도면3



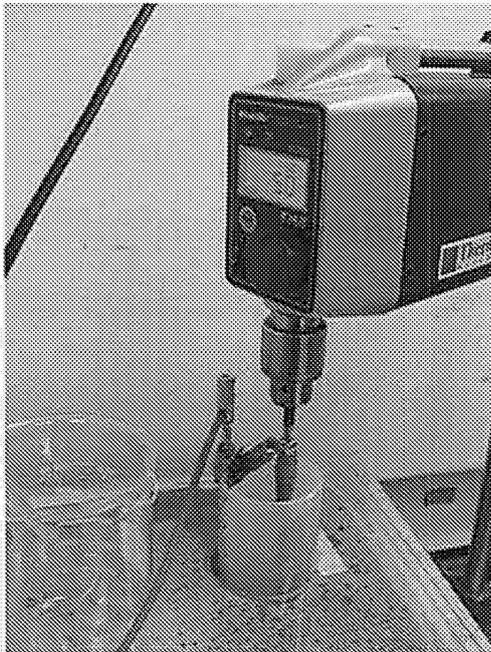
도면4



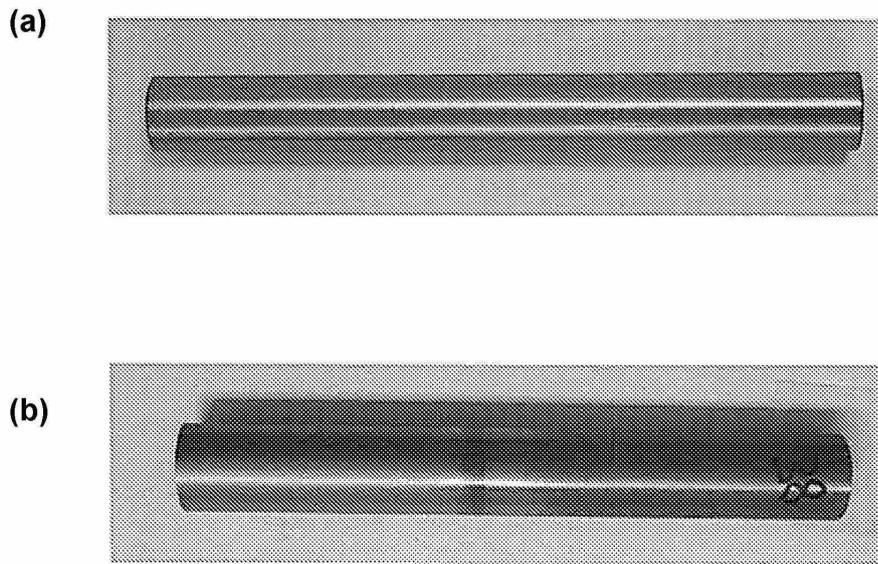
도면5



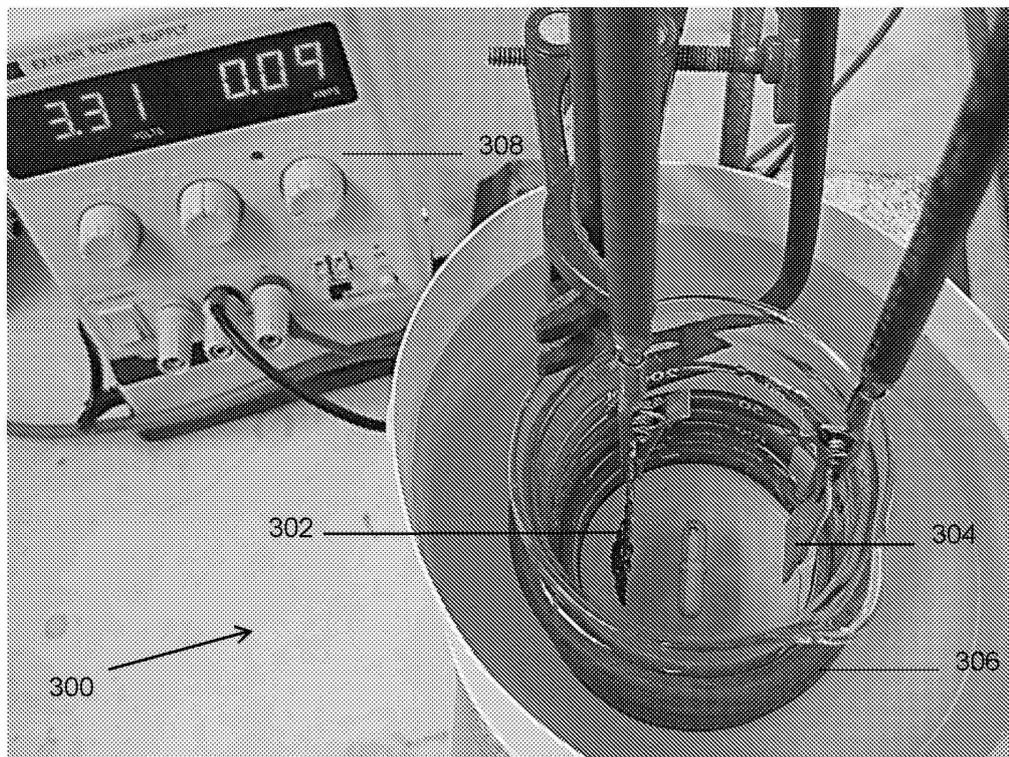
도면6



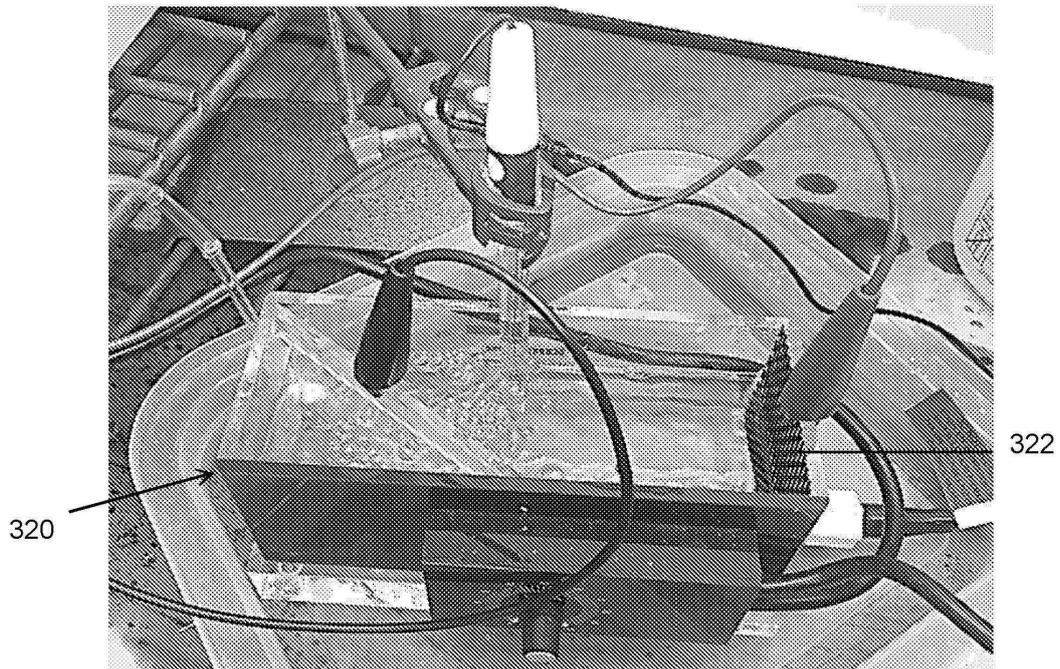
도면7



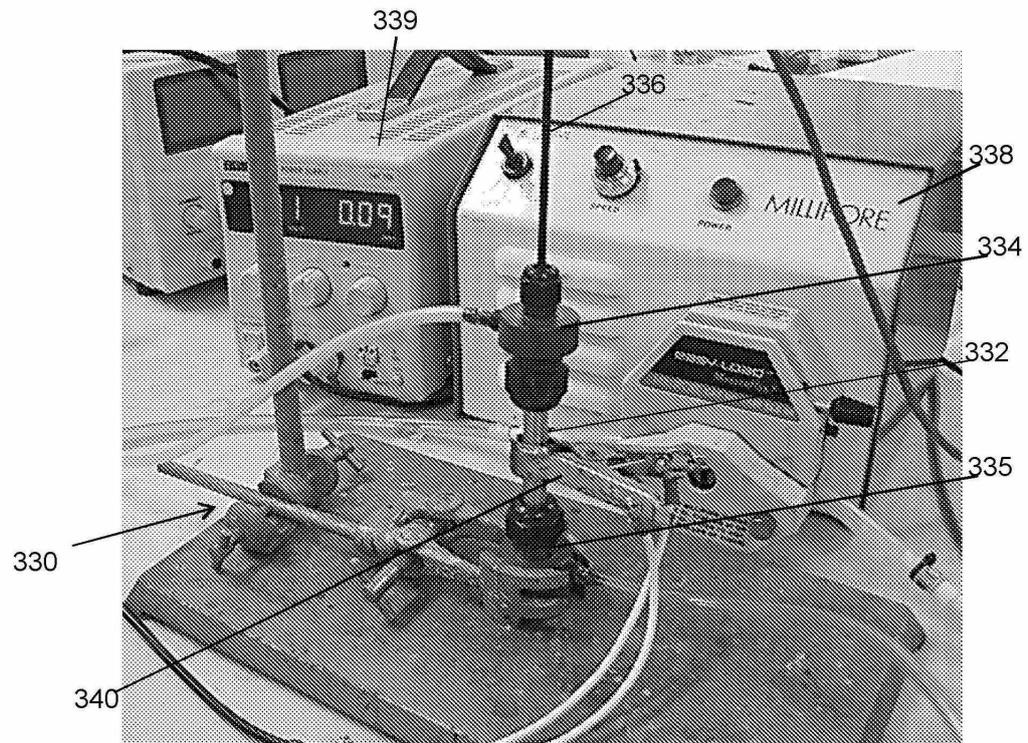
도면8



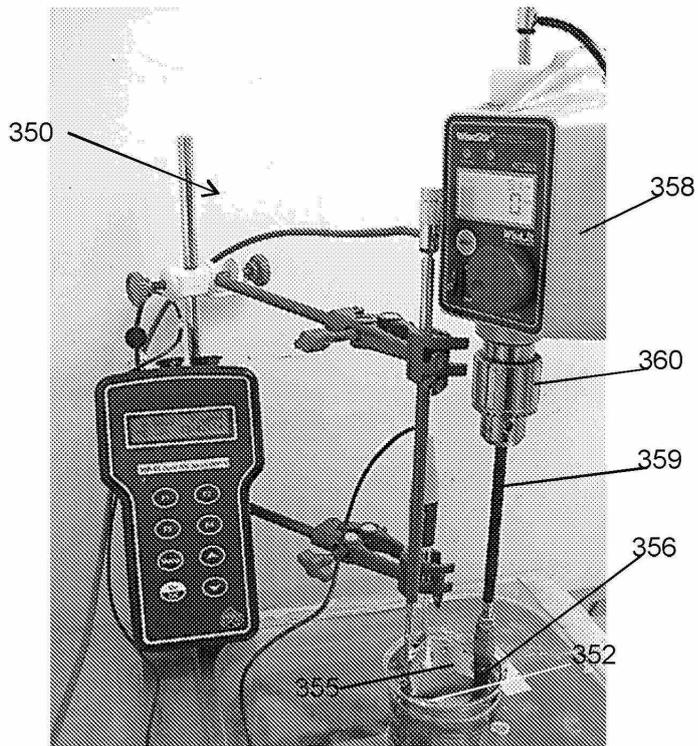
도면9



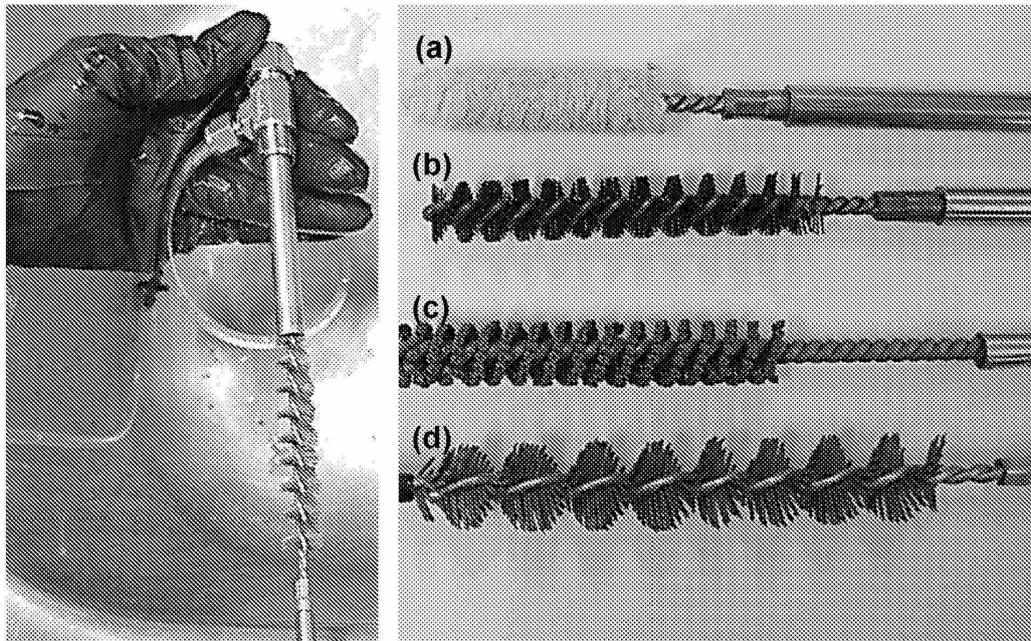
도면10



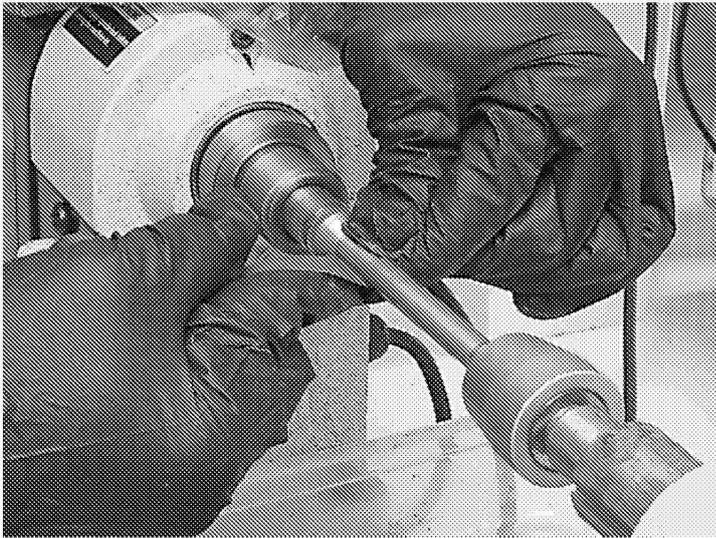
도면11



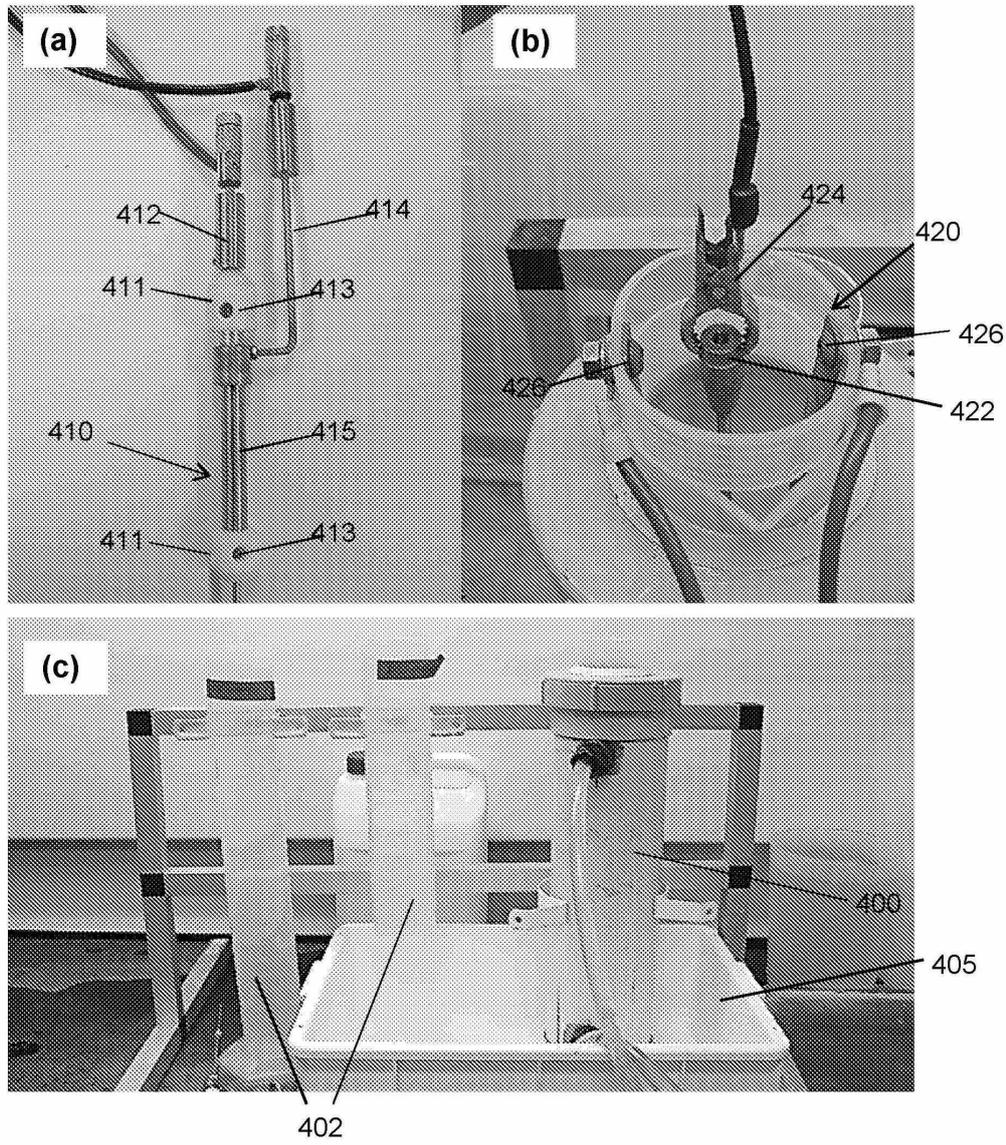
도면12



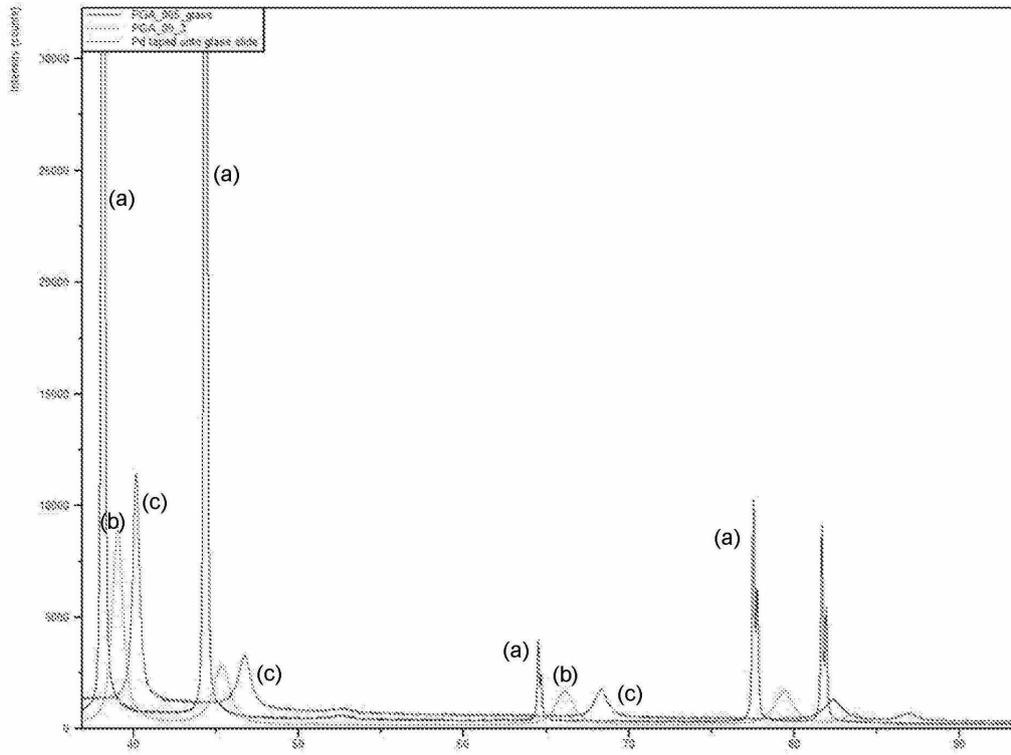
도면13



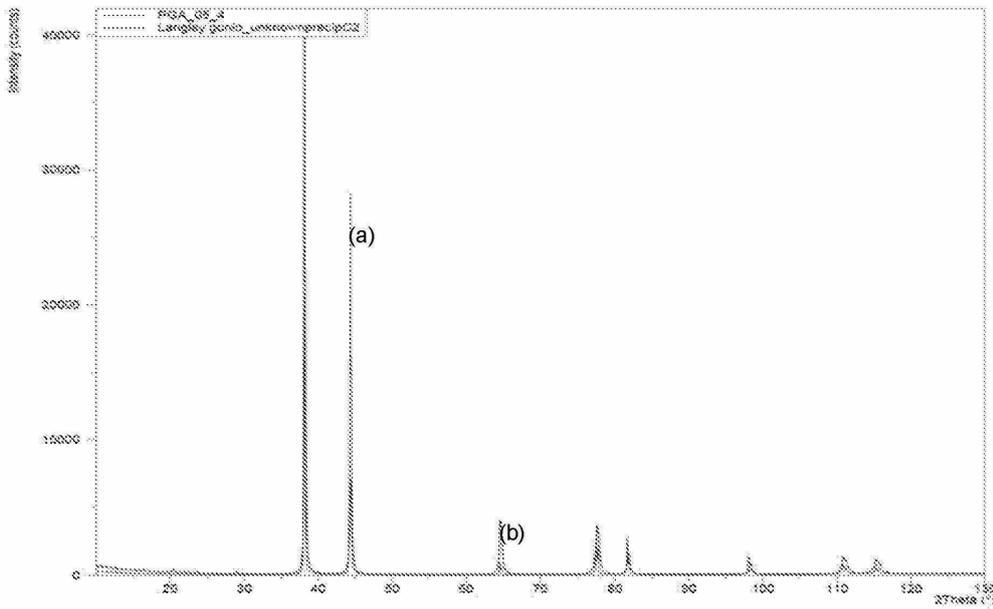
도면14



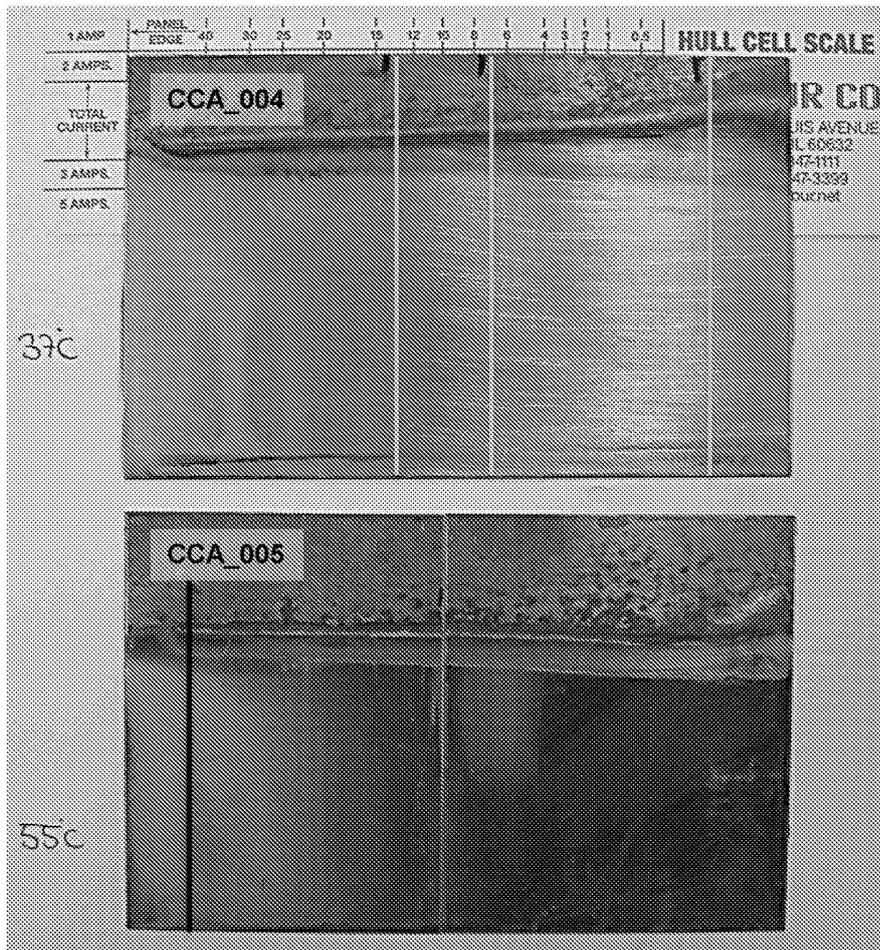
도면15



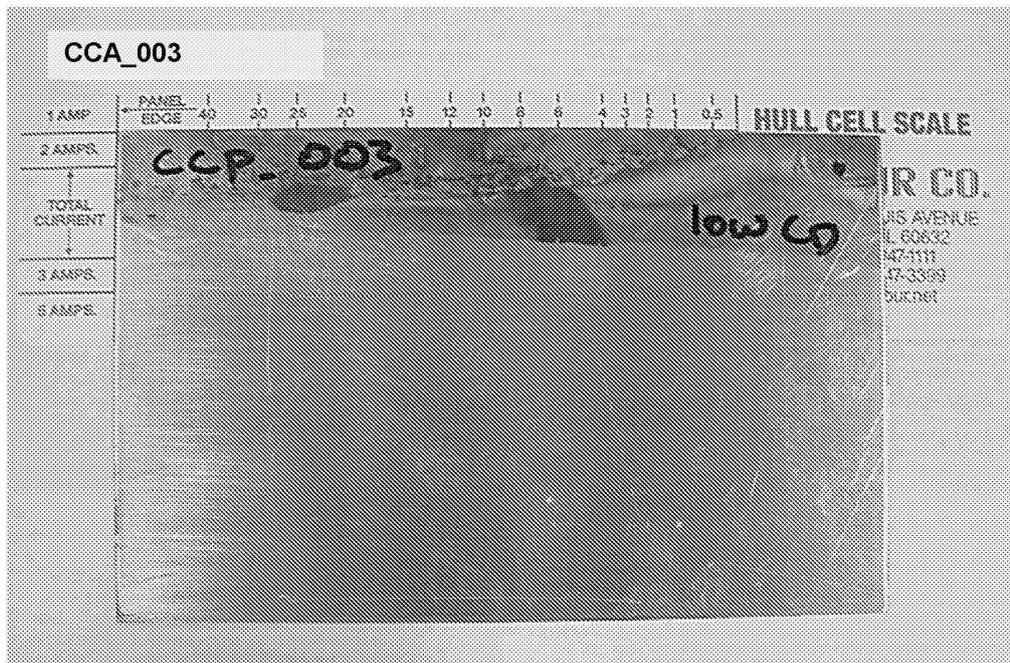
도면16



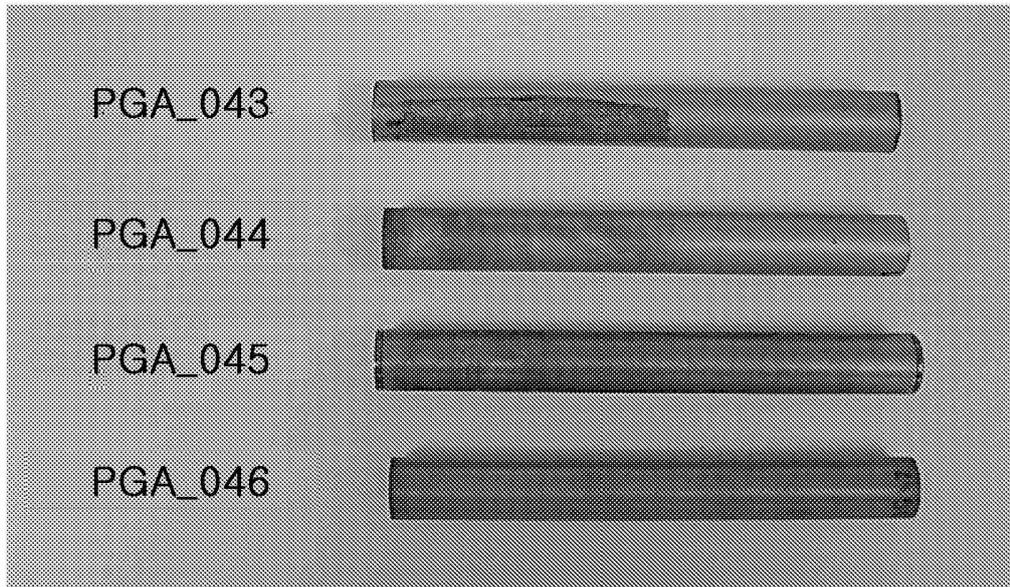
도면17



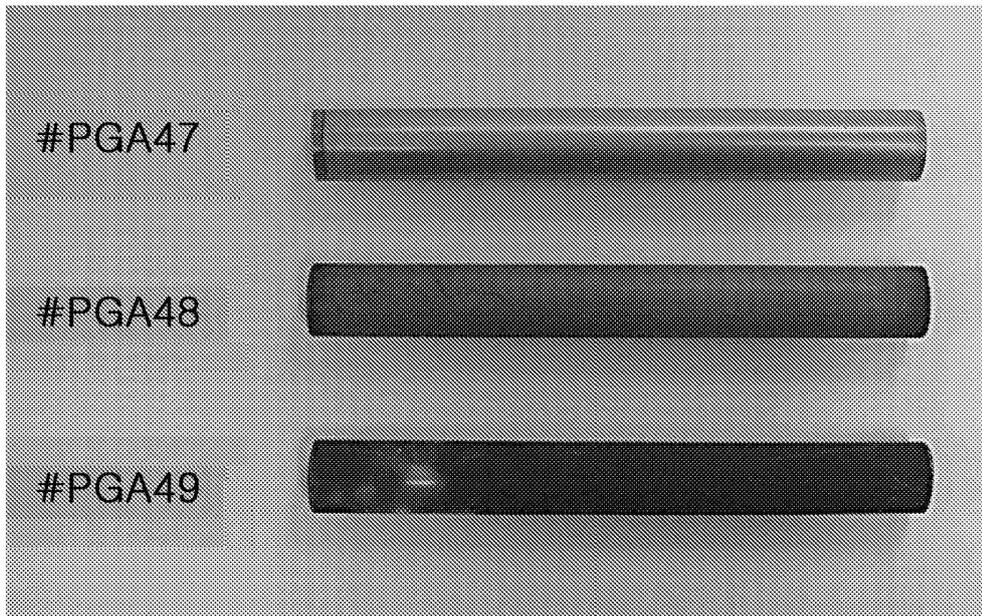
도면18



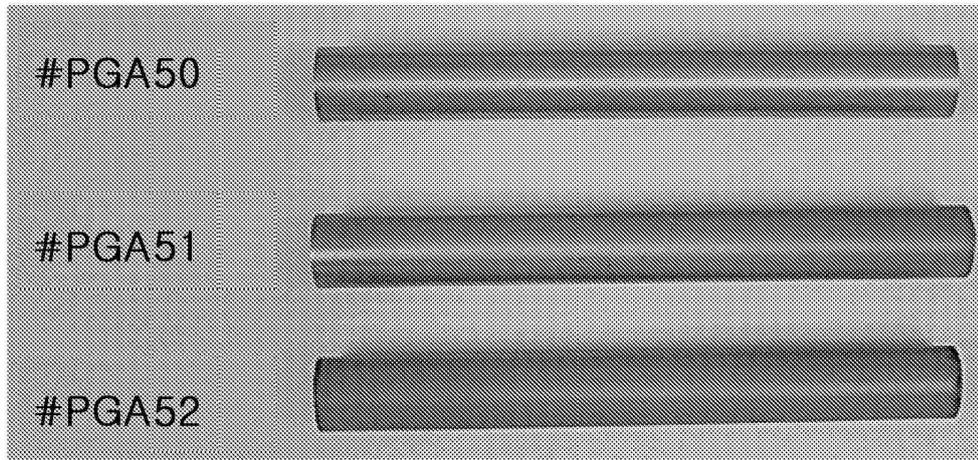
도면19



도면20

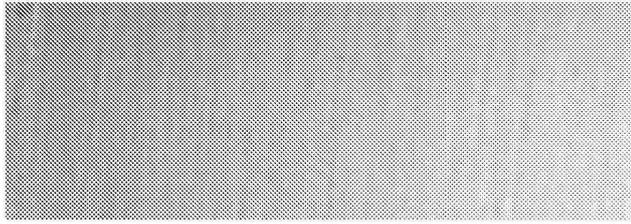


도면21

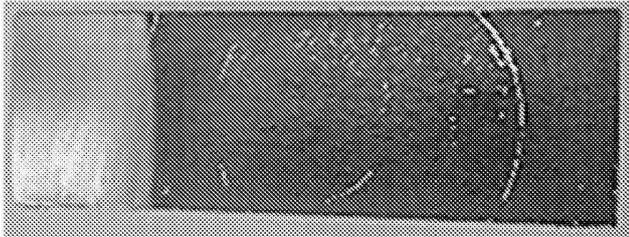


도면22

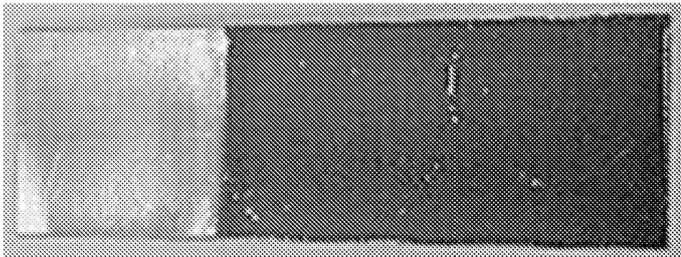
(A)



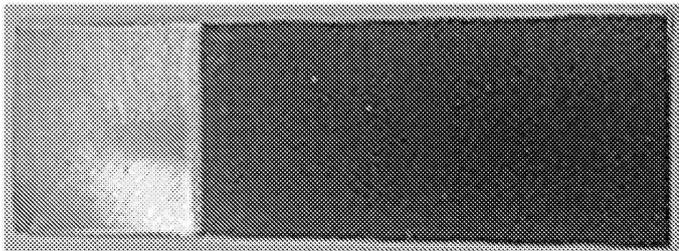
(B)



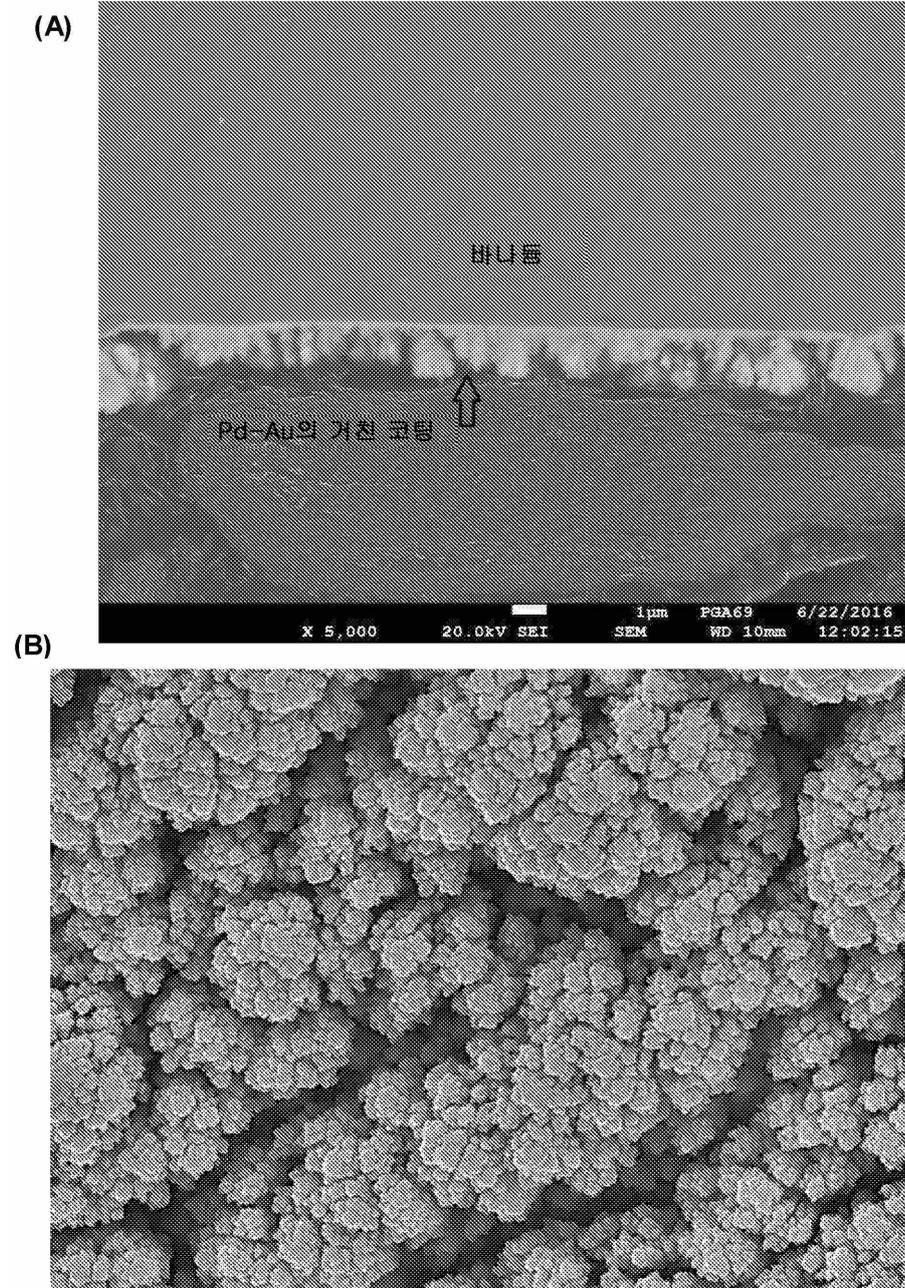
(C)



(D)



도면23



도면24

