



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 48, No. 1, 2015.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2015.48.1.011>

팔라듐 합금 수소분리막의 내구성 향상

김창현^a, 이준형^a, 조성태^b, 김동원^{b*}

^a경기대학교 SDM 전공, ^b경기대학교 신소재공학과

Improvement in Long-term Stability of Pd Alloy Hydrogen Separation Membranes

Chang-Hyun Kim^a, Jun-Hyung Lee^a, Sung-Tae Jo^b, Dong-Won Kim^b

^aDepartment of SDM (Semiconductor Display Mechatronics), Kyonggi University, 94-6, Yui-dong, Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi-do 443-760, Korea

^bDepartment of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University, 94-6, Yui-dong, Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi-do 443-760, Korea

(Received February 10, 2015 ; revised February 23, 2015 ; accepted February 23, 2015)

Abstract

Pd alloy hydrogen membranes for hydrogen purification and separation need thermal stability at high temperature for commercial applications. Intermetallic diffusion between the Pd alloy film and the porous metal support gives rise to serious problems in long-term stability of Pd alloy membranes. Ceramic barriers are widely used to prevent the intermetallic diffusion from the porous metal support. However, these layers result in poor adhesion at the interface between film and barrier because of the fundamentally poor chemical affinity and a large thermal stress. In this study, we developed Pd alloy membranes having a dense microstructure and saturated composition on modified metal supports by advanced DC magnetron sputtering and heat treatment for enhanced thermal stability. Experimental results showed that Pd-Cu and Pd-Ag alloy membranes had considerably enhanced long-term stability owing to stable, dense alloy film microstructure and saturated composition, effective diffusion barrier, and good adhesive interface layer.

Keywords : Pd alloy hydrogen membrane, Porous metal support, Sputtering, Long-term stability, Diffusion barrier

1. 서 론

석유자원의 부족으로 천연가스, 석탄 등의 화석 연료 및 바이오 메스를 이용한 에너지 생산에 관한 많은 연구가 진행되고 있으며, 이러한 화석연료를 에너지원으로서 이용하는 합성가스 제조 및 개질 공정의 중요성이 점차 커지고 있다. 합성가스에 포함되는 수소는 에너지원으로 사용될 경우 공해물질이 생성되지 않고, 기체나 액체로 수송이 용이하게

이루어짐에 따라 고압기체, 액체수소 및 금속 수소 화물 등의 다양한 형태로서 에너지화 할 수 있다. 이에 따라 합성가스에서 수소만을 분리 및 정제하는 기술이 널리 연구되고 있으며, 압력 순환 흡착 (pressure swing adsorption, PSA), 열순환 흡착 (thermal swing adsorption, TSA), 액화 정류법 (cryogenic distillation) 및 막 분리법 (membrane separation) 등의 수소 분리 및 정제 기술이 개발되고 있다. 이 중 압력 순환 흡착 및 액화 정류법 등은 현재 상용화된 공정으로서, 에너지 효율이 낮고 복잡함 시스템 구성을 필요로 하는 단점을 가진다. 반면에 막 분리법은 대규모 생산 방식으로 적용되는 분리 및 정제 공정 시스템을 구축하기 위한 초기투자비용 및 공정유지

*Corresponding Author : Dong-Won Kim

Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University
E-mail : dwkim@kgu.ac.kr

비용이 낮으며, 에너지 효율 또한 우수하기 때문에 수소 제조 및 정제하기 위한 유망한 기술로 평가되고 있다¹⁾. 막 분리법은 유기막을 이용한 막 분리법 및 무기막을 이용한 막 분리법으로 분류되며, 특히 무기막을 이용한 막 분리법은 촉매 반응과 반응물 및 생성물의 분리 기능을 동시에 수행할 수 있어 크게 주목받고 있다²⁾.

이러한 수소 제조 및 정제를 위한 무기막 촉매 기술은 수소에 대한 높은 선택적 투과도 및 우수한 열적, 화학적, 기계적 성질을 가지고 있는 팔라듐계 분리막이 널리 사용된다²⁻⁴⁾. 그러나 순수한 팔라듐은 수소의 흡수에 따른 팔라듐 격자가 α 상에서 β 상으로 상변화가 일어남으로써 발생하는 격자변형으로 인해 분리막의 구조가 파괴된다⁴⁾. 이러한 이유로 팔라듐계 분리막은 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 니켈(Ni) 등과 같은 다른 금속을 이용하여 팔라듐 합금 분리막으로 사용한다^{4,5)}. 이와 같은 합금 분리막은 기계적 안정성을 위한 다공성 지지체 위에 무전해도금⁶⁾, 전해도금⁷⁾, 화학증착법⁸⁾, 그리고 스퍼터 방법⁹⁾ 등의 코팅기술로 박막을 형성하여 제조된다.

이와 같이, 다양한 방법으로 제조된 팔라듐 합금 수소분리막이 고순도 수소 분리, 정제를 위한 상용화 공정에서 고 기능성을 갖기 위해서는 장시간 동안 수소 선택분리능력 및 구조적 안정성이 유지되어야 하며, 수소분리막의 구성요소인 팔라듐 합금층 및 다공성 지지체에서 요구되는 재료적 특성이 필수적으로 만족되어야 한다. 우선적으로, 수소에 대한 선택분리능을 나타내는 팔라듐 합금층은 고 수소 선택도 및 투과도가 요구된다. 이에 따라 팔라듐 합금층이 높은 수소선택 특성을 나타내기 위해서는 분리막의 표면에 기공이 없어야 하며 치밀하고 안정된 미세구조를 나타내어야 한다¹⁰⁾. 또한, 높은 수소투과도를 만족시키기 위해서는 팔라듐 합금층이 얇은 두께를 가져야 하며, 높은 수소투과 특성을 가지는 팔라듐 합금 조성이 표면에서 일정하게 유지되어야 한다¹¹⁾.

이들 분리막 특성과 더불어, 다공성 지지체는 상용화 공정에서 요구되는 열적, 화학적 안정성 및 기계적 강도 등의 요건들을 만족시켜야 한다. 이러한 다공성 지지체로는 세라믹 지지체 및 금속 지지체가 사용된다. 그러나 다공성 세라믹 지지체는 높은 생산비, 낮은 열 충격저항, 금속과의 접합력 저하 및 모듈화의 부적합성 등의 단점들을 나타내기 때문에 수소분리막의 지지체로는 부적합하며, 이에 반해 팔라듐 합금층과 양호한 화학적 친화력, 우수한 열적, 화학적 안정성 및 기계적 강도를 나타내 우수한 계면 접착력을 가지는 다공성 금속 지지체를

사용하는 연구가 많이 이루어지고 있다¹²⁾. 다공성 금속 지지체는 다공성 니켈 지지체(porous nickel support, PNS) 및 다공성 스테인리스 강(porous stainless steel, PSS) 지지체가 주로 사용되고 있으며, 이러한 다공성 금속 지지체는 표면에 다수의 거대 기공 및 불균일하면서 거친 표면조도 등을 나타낸다. 이와 같은 특성을 지니는 지지체 상에 수 마이크로의 두께를 가진 팔라듐 합금층이 코팅될 경우, 다공성 금속 지지체 표면의 수십 마이크로 크기를 가진 거대 기공들에 기인하여 형성된 분리막 표면의 기공들이 다수 존재하게 되어 수소선택도가 저하된다. 반면, 증착된 분리막의 표면 기공들을 매립하기 위하여 증착층을 수 마이크로 두께보다 두껍게 증착하면 분리막 두께에 반비례하는 수소투과도의 기능성이 급격히 저하된다¹¹⁾. 이에 따라 다공성 지지체의 표면에 존재하는 수십 마이크로 이상의 거대 기공들로 인하여 치밀하고 기공이 존재하지 않는 팔라듐 분리막 제조가 어려운 실정이며, 지지체 상에 두께가 얇고 치밀한 구조를 가진 수 마이크로 두께의 팔라듐 합금층을 증착시키기 위해서는 표면 조도 및 거대기공을 서브 마이크로 이하로 제어하기 위한 표면처리 공정이 반드시 필요하다¹³⁻¹⁶⁾.

마지막으로, 팔라듐 합금 수소분리막이 상용화 공정에서 적용되기 위해서는 팔라듐 합금층 및 다공성 금속 지지체의 복합구조체에서 구조적 안정성 및 내구성 등이 요구된다. 온도 및 압력 변화의 사용분위기에서 복합구조체가 금속의 물리적, 화학적 및 기계적 특성을 나타냄에 따라, 합금화 및 안정화를 위한 열처리 공정과 상용화 온도에서 금속원소들 간의 상호확산이 발생하며, 지지체 성분들이 수소분리막 표면으로 확산하게 된다. 이러한 지지체 성분의 표면 확산은 수소분리층의 합금 중량성분비를 변형시켜 분리막의 수소 투과도를 저하시키며, 또한 분리막의 미세구조를 변이시킴에 따라 결과적으로는 수소분리막의 기능을 파괴한다^{17,18)}. 그러므로 지지체 성분의 확산방지 기능은 수소분리막의 장시간 내구성에서 중요한 역할을 하게 된다. 이와 같이 팔라듐 합금 수소분리막의 장시간 내구성에 영향을 미치는 인자로는 지지체 성분의 확산 외에도 분리막 표면의 합금원소간 중량성분비, 합금층 미세구조 및 계면 접착력 등이 있다¹⁹⁾. 이에 따라 팔라듐 합금 수소분리막이 상용화 공정에서 적용되기 위해서는 다공성 금속 지지체의 표면 거대 기공들을 제어하여 그 상부에 형성된 팔라듐 합금층이 일정한 중량성분비 조성 및 치밀한 미세구조를 가져야 하고, 팔라듐 합금층 및 다공성 금속 지지체의 계면에서 접착력을 향상하여 구조적 안정성

을 나타내야 하며, 최종적으로는 계면에서 발생된 상호확산에 기인한 지지체 금속 성분들의 표면 확산을 방지할 수 있어야 한다.

이에 본 연구에서는 표면의 거대 기공들이 제어된 다공성 금속 지지체 상에 새롭게 개발된 고기능성 스퍼터 장비¹¹⁾를 이용하여 고밀도, 고치밀 구조를 나타내면서 얇은 두께의 팔라듐 합금 분리막을 제조하였다. 미세 연마, 금속파우더 매립 및 플라즈마 처리를 통한 다공성 금속 지지체의 표면처리 공정, 고기능성 스퍼터를 사용한 팔라듐 및 합금화에 사용된 금속 원소들(팔라듐, 구리, 실버)의 다중 증착 공정, 합금화 및 안정화를 위한 열처리 공정 등을 순차적으로 적용하여 일정한 표면 중량성분비 및 치밀한 미세구조를 가지는 팔라듐 합금 수소분리막들을 제조하였다. 또한, 지지체 성분의 표면확산을 최소화 및 방지할 수 있는 팔라듐 합금 수소분리막들을 제조하였으며, 상용화 공정 온도인 350~500°C에서의 적용가능성을 확인하기 위해 450°C 온도 조건에서 장시간에 따른 팔라듐 합금 수소분리막의 내구성 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

다공성 금속 지지체의 상부에 코팅된 팔라듐 합금 수소분리막은 기존의 다른 문헌들에서 설명하였듯이, 다공성 금속 지지체의 전처리 공정(미세연마, 분말매립), 플라즈마 표면처리, 고기능성 스퍼터 증착 공정, 합금화 및 안정화 열처리 공정 등의 총 4 단계 공정을 실시하여 제조되었다^{10,11)}.

2.1 팔라듐-구리 합금 분리막의 제조

우선적으로 다공성 금속 지지체 중 많이 연구되고 있는 다공성 니켈 지지체를 팔라듐-구리 합금 수소분리막의 지지체로 사용되었다. 다공성 니켈 지지체는 3 μm 크기의 평균 입자를 갖는 니켈 파우더를 사용하여 1인치 디스크 형태로 압축 성형하여 제조하였다. 1인치 몰드에서 압축 성형법을 이용하여 제조된 다공성 니켈 지지체는 산화 방지를 위하여 수소환원분위기에서 700°C, 2시간 동안 소결하여 열적 안정성 및 기계적 강도를 증진시켰다. 이와 같은 방법으로 제조된 다공성 니켈 지지체의 표면에는 수 마이크로 이하의 기공들이 존재하게 된다. 따라서 이러한 지지체 표면에 치밀한 팔라듐-구리 합금층을 제조하기 위해서 그림 1(a)에 나타난 바와 같이, 미세연마 공정을 통해 우선적으로 다공성 니켈 지지체 표면의 거대 기공들 및 표면조도를 제어하였으며, 이에 따라 표면처리된 다공성 니켈 지지체의 표면 조도는 CLSM (Confocal Laser Scanning Microscope) 분석을 통해 0.055 μm로 측정되었다. 이러한 서브 마이크로의 지지체 표면조도는 수 마이크로 두께를 가지는 치밀한 팔라듐 합금층의 제조에 적합할 것으로 여겨진다. 즉, 미세연마 공정은 auto-polisher(GLP KOREA, GLP S20/25)를 사용하였으며, 400, 1000, 2000, 4000 grit의 SiC paper를 이용하여 지지체 표면의 거대 기공들을 조절하였다. 또한, SiC paper 연마공정에서 생긴 자국을 제거하고, 잔여 미세 기공들을 완벽하게 제어하기 위하여 3 μm, 1 μm 입자 크기의 다이아몬드 슬러리를 이용하였다. 이후 지지체 표면의 불순물들을 제거하기 위하여 아세톤과 이소프로필알콜

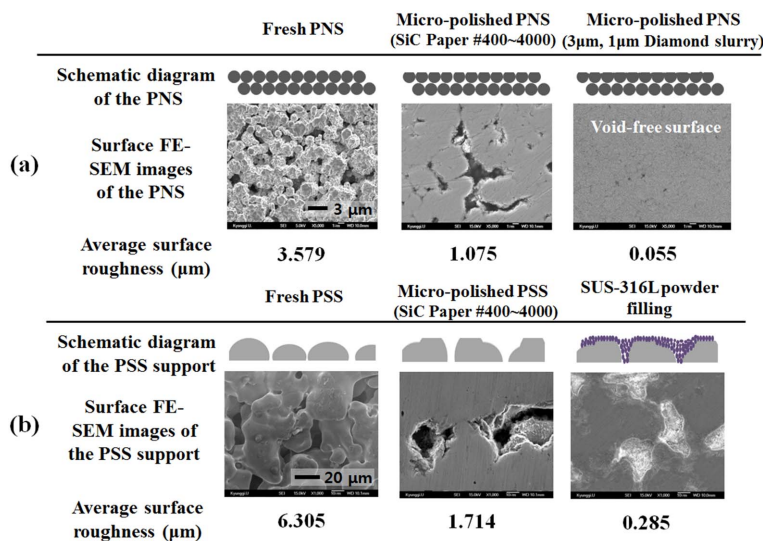


Fig. 1. The surface FE-SEM images and average roughness of modified porous metal supports after surface pretreatment: (a) porous nickel support and (b) porous stainless steel support.

을 이용하여 세척하였으며, 세척 후 수분을 제거하기 위해 60°C의 진공 오븐에서 2시간 동안 건조하였다. 그리고 지지체 표면에 잔존하는 불순물들을 제거시키고 향후의 스퍼터 공정에서 니켈 지지체 및 팔라듐 박막층과의 접착력을 증진시키기 위하여 아르곤 수소 혼합가스(Ar:H₂=9:1) 분위기, 1.0×10^{-1} torr의 공정압력, 100 W의 RF 파워로 10분간 건식 플라즈마 표면 개질 공정을 실시하였다.

플라즈마 표면처리 후 DC Magnetron Sputter를 사용하여 팔라듐(Pd 99.95%)과 구리(Cu 99.99%)를 in-situ 방식으로 연속적으로 6 μm 두께로 증착하였으며, 1.0×10^{-3} torr의 공정압력, 160 W의 DC 파워, 400°C의 기판온도 등으로 공정변수를 최적화하여 팔라듐 및 구리 증착층의 미세구조를 고밀도, 치밀질로 형성하였다. 이후 다공성 니켈 지지체 상에 스퍼터 코팅된 박막층을 진공가열로를 이용하여 수소분위기의 1.0×10^{-3} torr 진공 조건에서 500°C, 2시간 동안 열처리를 하여 최종적으로 치밀질의 팔라듐-구리 합금 수소분리막을 제조하였다.

2.2 팔라듐-실버 합금 분리막의 제조

수소투과특성이 우수한 팔라듐-실버 합금 수소분리막의 지지체로서는 고온 고압에서 기계적 강도와 열적, 화학적 안정성이 우수하며, 가공 및 모듈화가 용이한 다공성 스테인리스 강 지지체를 사용하였다. 다공성 스테인리스 강 지지체는 1인치 디스크 형태로 미국의 Mott metallurgical Corporation에서 구매하였으며, 철, 크롬, 니켈, 몰리브덴 및 실리콘의 중량성분비는 66.7, 19.3, 9.4, 3.0, 1.6으로 구성되었다. 이와 같은 다공성 스테인리스 강 지지체의 표면에는 수십 마이크로 크기의 기공들이 존재한다. 따라서 이러한 거대 기공들을 가지는 다공성 스테인리스 강 지지체의 표면에 치밀한 팔라듐-실버 합금층을 제조하기 위해서는 그림 1(b)에 나타난 바와 같이 미세연마 및 금속분말 매립 공정을 실시해야 한다. 이에 따라 CLSM 분석을 통해 표면처리된 다공성 스테인리스 강 지지체의 표면 조도는 0.285 μm로 측정되었다. 이러한 서브 마이크론의 지지체 표면조도는 수 마이크로 두께를 가지는 치밀한 팔라듐 합금층의 제조에 적합할 것으로 여겨진다. 앞서 설명한 바와 같이 SiC Paper를 사용한 미세연마 공정은 auto-polisher를 이용하여 표면조도 및 거대 기공들을 제어하였다. 다음으로 DI water에 희석된 5 μm, 100 nm 입자 크기의 SUS-316L 금속 분말을 순차적으로 지지체 표면의 기공들에 매립함으로써 표면의 잔여기공들을 제어하였다. 이후 지지체 표면의 불순물들을 제거하기 위하여 아세톤

과 이소프로필알콜을 이용하여 세척하였으며, 세척 후 60°C의 진공 오븐에서 2시간 동안 건조하였다. 그리고 앞서 설명한 바와 같이 건식 플라즈마 표면 개질 공정을 실시하였다. 플라즈마 표면처리 후 DC Magnetron Sputter를 사용하여 팔라듐(Pd 99.95%)과 실버(Ag 99.99%)를 in-situ 방식으로 연속적으로 6 μm 두께로 팔라듐/실버/팔라듐/실버/팔라듐의 다층 구조로 증착하였으며, 1.0×10^{-3} torr의 공정압력, 160 W의 DC 파워, 400°C의 기판온도 등으로 공정변수를 최적화하여 팔라듐 및 실버 다층 증착층의 미세구조를 고밀도, 치밀질로 형성하였다. 이후 팔라듐-실버 다층 증착층을 합금화 하기 위하여 코팅된 시편을 진공가열로를 이용하여 수소분위기의 1.0×10^{-3} torr 진공 조건에서 600°C, 2시간 동안 열처리를 실시하여 치밀질의 팔라듐-실버 합금 수소분리막을 제조하였다.

2.3 팔라듐 합금 분리막의 특성 분석 및 수소 투과, 선택도 측정

위와 같이 제조된 팔라듐-구리 합금 및 팔라듐-실버 합금 수소분리막들은 주사현미경(FE-SEM; JEOL, JSM-6500F)을 이용하여 분리막의 표면 및 단면 미세구조를 관찰하였고, 에너지 분산 분광기(EDS; Oxford, EDS7557)를 이용하여 성분 분석을 하였으며, X선 회절 분석기(XRD; PANalytical, X'Pert PRO MPD)를 통해 분리막의 합금화 여부를 관찰하였다.

팔라듐 합금 수소분리막의 상용화 공정에서 수소 분리 및 정제 특성을 확인하기 위해 2000시간 동안 수소와 질소의 1:1 혼합가스를 주입시키면서 6.8 atm의 압력을 가하여 상온부터 분리막의 상용 온도인 450°C까지 승온 시킨 후 수소 분리도 및 수소 투과도를 측정하였다. 수소 분리도 및 투과도 측정 시스템은 분리막 셀, 열처리로, 온도조절기, 압력게이지, 조절기 등으로 구성되어 있으며, 수소선택도 및 투과도 측정 방법은 비눗방울 유량미터와 Gas Chromatograph(GC)를 사용하여 분석하였다¹¹⁾. 또한, 열적 피로 및 열 충격에 의한 팔라듐 합금 수소분리막의 특성변화를 측정하기 위해 반복적으로 450°C/RT로 열처리하여 2000시간 동안 실시하였고¹⁹⁾, 250 시간 마다 FE-SEM, EDS, XRD 분석을 통해 팔라듐 합금 수소분리막의 장시간 내구성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

기존에 제조된 팔라듐 합금 수소분리막의 내구성

특성을 관찰하기 위하여 팔라듐계 수소분리막들을 상용화 온도인 450°C, 1000시간 동안 열처리를 실시하여 내구성 특성을 확인하였다. 이들 결과들을 그림 2에 나타내었다. 팔라듐 합금 수소분리막의 내구성에 영향을 미치는 인자로는 앞서 설명한 바와 같이 분리막의 합금원소간 중량성분비, 합금층 미세구조, 계면 접착력 및 지지체 성분의 확산 등이 있다. 이러한 인자들 중 분리막의 합금원소간 중량성분비, 계면 접착력 및 지지체 성분의 확산에 의한 내구성 특성변화를 확인하기 위하여 그림 2(a)와 그림 2(b)에 나타난 바와 같이 600°C 온도에서 2시간 열처리하여 6 μm두께의 치밀한 팔라듐 및 팔라듐-금 합금 수소분리막을 제조하였다. 먼저 그림 2(a)와 2(c)에 나타난 바와 같이, 다공성 스테인리스 강 지지체 상에 스퍼터 코팅된 치밀한 팔라듐 수소분리막은 열처리 전 치밀한 표면구조를 나타내었으며, 표면 중량성분비는 팔라듐, 철, 니켈 및 크롬들이 100, 0, 0, 0을 나타내었다. 그러나 450°C, 1000시간 열처리를 실시한 후에는 그림 2(e)에서 관찰된 바와 같이 분리막 표면에 기공이 발생하고 표면 조도가 거칠어 지는 등 표면 미세구조가 변형되었으며, 지지체 성분인 철, 니켈 및 크롬들이 분리막 표면으로 심하게 확산하여 팔라듐, 철, 니켈 및 크롬들의 중량성분비가 84, 12, 2, 2로 변화하였다. 이와 같은 결과는 팔라듐만을 증착한 수소분리막은 지지체 성분 확산 방지 기능이 없기 때문에 열처리 온도와 장시간의 상용화 온도의 열적 분위기에 의해 지지체 성분들이 표면으로 확산하여 분리막의

중량성분비가 변화하였으며, 이들 변화에 의해 상변태가 발생하여 분리막의 미세구조가 파괴됨에 따라 수소분리막의 내구성이 저하되었음을 나타낸다. 이에 따라 팔라듐 합금 수소분리막의 내구성을 향상시키기 위해서는 지지체 성분의 표면 확산을 방지할 수 있는 확산방지막이 필요하게 된다. 따라서 최근에는 다공성 금속 지지체 성분의 표면 확산을 방지하기 위하여 Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ 및 SiO₂ 등으로 구성된 세라믹 확산방지막을 사용하고 있다²⁰⁾. 그림 2(b)와 2(d)는 다공성 니켈 지지체 상에 지르코니아 산화물의 확산방지막 및 팔라듐 및 금 박막층을 스퍼터 코팅하고 600°C, 2시간동안 열처리하여 제조한 치밀질의 팔라듐-금 합금 수소분리막의 표면 구조를 나타내었다. 이러한 치밀질의 팔라듐-금 합금 수소분리막은 450°C, 1000 시간 열처리 전에는 분리막 표면에 존재하는 팔라듐, 금 및 니켈들의 중량성분비가 95, 5, 0으로 측정되었다. 그러나 그림 2(f)에 확인되듯이 열처리를 실시한 후에는 확산방지막을 사용했음에도 불구하고 지지체 성분인 니켈이 표면으로 확산함에 따라 팔라듐-금 합금 수소분리막의 표면 중량성분비는 팔라듐, 금 및 니켈들이 92, 3, 5로 변화하였으며, 또한 표면의 미세구조가 불안정하였고 계면에서 균열이 발생하였다. 이와 같은 결과는 그림 2(f)에서 알 수 있듯이 다공성 니켈 지지체와 팔라듐-금 합금층 사이에 화학적 친화력이 나쁜 세라믹 확산방지막에 의해 계면에서 열 충격에 의한 균열이 발생함에 따라 계면 사이의 접착력 저하를 가져왔으며 궁극적으로 수소분리막

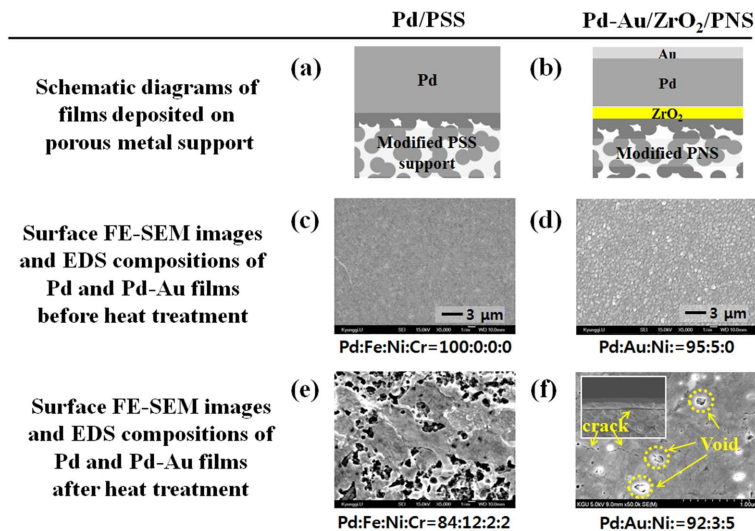


Fig. 2. Thermal stability of Pd/PSS and Pd-Au/ZrO₂/PNS hydrogen separation membranes after heat treatment at 450 °C for 1000 h: (a), (b) schematic diagrams of sputter deposited films, (c), (d) surface FE-SEM images and EDS composition before heat treatment, and (e), (f) surface FE-SEM images and EDS composition after heat treatment.

파괴를 가져온 것으로 여겨진다. 이러한 계면간의 접착력 저하는 최종적으로 팔라듐-금 합금 수소분리막의 장시간 내구성을 감소시키는 결과를 가져왔다. 이와 같은 기존에 연구된 세라믹 확산방지막의 내구성 한계 때문에 계면간의 접착력을 향상시킬 수 있는 새로운 물질의 확산방지층이 팔라듐 합금 수소분리막에 적용되어야 한다. 따라서, 장시간 내구성이 우수한 팔라듐 합금 수소분리막을 제조하기 위해서는 계면간의 접착력을 향상시키는 금속 확산방지막이 필요하며, 금속 확산방지막의 적용이 불가능할 경우에는 지지체 성분의 표면 확산을 최소화 할 수 있는 방안이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 지지체 성분들의 표면을 확산을 억제하기 위하여 낮은 합금화 및 안정화 열처리 온도의 적용, 치밀한 미세구조 및 상용화 온도에서 분리층 표면의 포화조성 유지 등을 통해 지지체 성분들의 표면 확산을 최소화하는 팔라듐-구리 합금 수소분리막을 제조하였으며, 또한 팔라듐-실버 다중 증착에 의한 확산방지기능을 사용하여²¹⁾ 지지체 성분들의 표면 확산을 방지한 팔라듐-실버 합금 수소분리막을 제조하였다.

3.1 팔라듐-구리 합금 수소분리막의 내구성

팔라듐-구리 합금 수소분리막은 수소 분리 및 정제 등의 상용화 공정에서 황화수소 등의 피독성 가스에 대한 내식성이 우수한 이점을 나타내지만, 팔라듐 합금 수소분리막 중에서는 비교적 낮은 수소투과특성을 나타낸다²²⁾. 이러한 장단점을 가진 팔라듐-구리 합금 수소분리막은 주로 선택적 촉매기능이 양호한 다공성 니켈 지지체 상에 형성된다. 이

렇게 제조된 팔라듐-구리 합금 수소분리막에서는 지지체 성분의 표면확산을 방지하기 위하여 주로 세라믹 확산방지막을 사용하였지만, 앞서 그림 2에서 설명한 바와 같이 계면의 접착력 저하 등의 문제점 때문에 불안정한 내구성 특성을 나타낸다. 이에 따라 본 연구에서는 수소분리층의 치밀질 및 다공질 복합구조를 통해 수소투과도가 향상된 팔라듐-구리 합금 수소분리막을 제조하였으며¹⁰⁾, 500°C의 낮은 합금화 및 안정화 열처리 온도, 상용화 온도에서 합금층 표면의 포화조성 유지 등을 통해 지지체 성분들이 분리막 표면으로의 확산을 최소화하였다.

표면처리 공정에 의해 표면 거대 기공들이 제어된 다공성 니켈 지지체 상에 팔라듐-구리 박막층을 증착하고, 500°C 온도에서 2시간 동안 합금화 및 안정화 열처리 공정을 실시한 6 μm 두께의 팔라듐-구리 합금 수소분리막의 미세구조적 특성을 그림 3에 나타내었다. 이렇게 제조된 팔라듐-구리 합금 수소분리막은 그림 3(a)에서 나타난 바와 같이, 구리 리플로우 공정³⁾에 의해 표면기공이 존재하지 않는 치밀한 표면 구조를 나타내었으며, 지지체 성분인 니켈들이 분리막으로 열적 확산하여 분리막 표면에 존재하는 팔라듐, 구리 및 니켈들의 중량성분비는 각각 90, 6, 4를 나타내었다. 이러한 지지체 성분인 니켈의 표면 확산은 팔라듐-구리 합금 수소분리막의 수소투과도를 저하시킬 것으로 사료된다. 이에 따라 저하된 투과도를 증진시키기 위하여 그림 3(a)에 나타난 분리막 단면의 미세구조에서 확인되듯이 치밀질 및 다공질 구조(열린구조)가 복합된 구조로 형성하여 분리층과 지지체 층의 계면 근처에서 야기되는 수소투과의 저항효과를 근본적으로 제거하

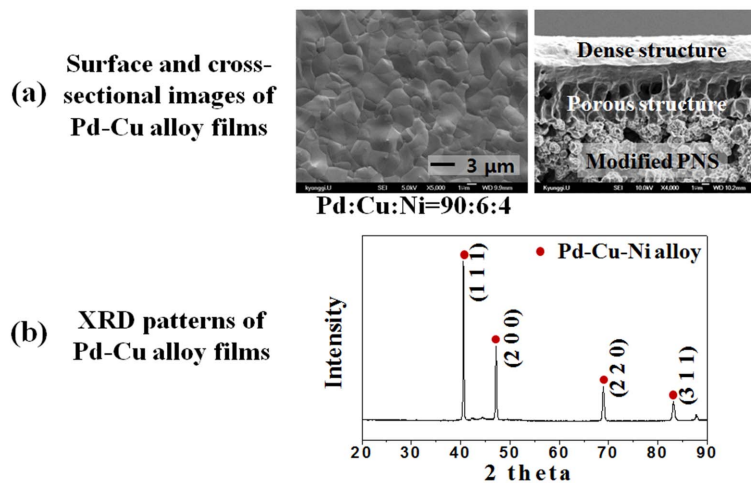


Fig. 3. FE-SEM images and XRD patterns of Pd-Cu alloy hydrogen separation membrane after heat treatment 500°C for 2 h: (a) surface and cross-sectional FE-SEM images of Pd alloy films, and (b) XRD patterns of Pd alloy films.

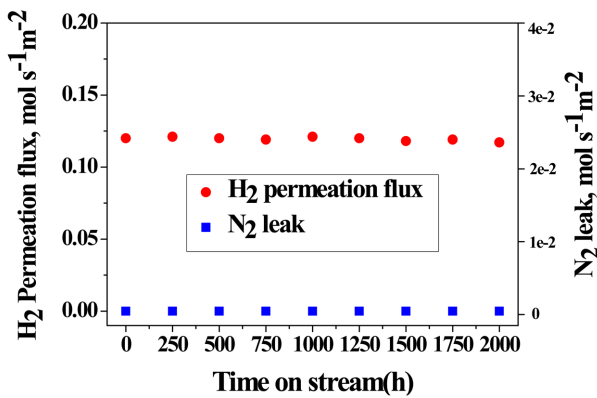


Fig. 4. Hydrogen permeation flux and nitrogen leakage of Pd-Cu alloy hydrogen separation membrane as a function of time at a pressure difference of 6.8 atm and 450°C.

여 수소투과도를 향상시켰다¹⁰⁾. 다음으로 그림 3(b)의 XRD 결과에 나타난 바와 같이, 팔라듐 합금 분리막의 표면에서 팔라듐-구리-니켈 3상의 단일피크가 나타나 3원계 합금화가 안정적으로 형성되었음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 팔라듐, 구리 및 니켈들이 500°C의 열처리 온도에서 균일 고용체를 형성한 것에 의해 기인한 것으로 여겨진다.

치밀질 및 다공질 복합구조로 제조된 팔라듐-구리 합금 수소분리막의 장기간에 따른 수소투과선택 특성을 확인하기 위해 앞서 설명한 바와 같이 수소와 질소의 1:1 혼합가스를 주입시키면서 6.8 atm, 450°C의 상용화 공정 조건에서 수소투과도 및 질소투과도를 2000시간 동안 측정하였다. 그림 4는 2000시간 동안 측정된 팔라듐-구리 합금 수소분리막의 수소투과도 및 질소투과도를 나타내었으며, 초기 측정된 수소투과도는 0.120 mol m⁻²s⁻¹로 측정되었고, 질소는 측정장비의 오차범위 내에서는 감지되지 않아 수소선택도는 매우 우수한 것으로 판명되었다. 2000시간 후 측정된 수소투과도 및 질소투과도는 초기 측정값과 비교해 보면 아주 약간의 변화를 나타내었으며, 2000시간 후에 측정된 수소투과도는 0.117 mol m⁻²s⁻¹이었으며 질소는 감지되지 않았다. 이에 따라 팔라듐-구리 합금 수소분리막의 표면 미세구조가 치밀하여 질소가 전혀 투과하지 못하며, 팔라듐 합금의 촉매성질에 의해 선택적으로 수소만을 투과시키므로 수소선택도(H₂/N₂)는 무한대를 나타내었다. 이와 같은 결과는 치밀질 및 다공질 복합 구조를 가지는 팔라듐-구리 합금 수소분리막이 450°C의 온도에서 2000시간 동안 수소투과선택 특성이 일정하게 유지되었음을 알 수 있으며 이들 결과들을 토대로 하여 분리막의 내구성의 우수할 것으로 사료된다.

장시간 동안의 상용화 공정 조건에서 일정한 수소선택투과 특성을 나타내는 팔라듐-구리 합금 수소분리막의 내구성 특성을 관찰하기 위하여 그림 5에 나타난 바와 같이 450°C의 열처리 온도에서 2000시간 동안 열적 내구성 실험을 실시하였다. 수소분리막의 열적 내구성 실험을 위하여 그림 5(a)에 나타난 바와 같이 250시간마다 반복적 450°C/RT 열적 피로 및 심한 열 충격을 가해주었으며, 각 사이클 구간마다 팔라듐-구리 합금 수소분리막의 표면, 단면 중량성분비 및 미세구조 특성을 관찰하기 위해 EDS 및 XRD 분석을 실시하였다. 그림 5(b)에 나타난 바와 같이 열적 내구성 실험을 실시하기 전의 팔라듐-구리 합금 수소분리막의 표면 중량성분비는 팔라듐, 구리 및 니켈들이 90, 6, 4이었으며, 1000시간 동안 열 충격 후에는 90, 5, 5로 나타났으며, 2000시간 동안 후에는 89, 6, 5로 측정되어 조성변화가 거의 발생하지 않았으며, 또한 안정적인 치밀질의 표면 미세구조를 나타내었다. 이렇게 형성된 치밀질 구조의 분리막 표면은 그림 5(c)에서 알 수 있듯이 2000시간 동안 XRD의 피크값들이 열적 내구성 실험을 실시하기 전과 동일하게 팔라듐-구리-니켈 단일 피크로 나타남에 따라 팔라듐-구리-니켈의 3원계 합금화가 안정적으로 형성되었음을 알 수 있었다. 그림 5(d)는 앞서 나타난 표면 중량성분비 결과를 열적 내구성 실험의 경과 시간에 따라 나타내었다. 팔라듐-구리 합금 수소분리막의 표면 중량성분비는 2000시간 동안 일정한 성분비를 유지함에 따라 지지체 성분의 표면 확산이 추가적으로 발생하지 않았음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 팔라듐, 구리 및 니켈 원소가 합금화 및 안정화 열처리 공정의 온도인 500°C에서 균일 고용체를 형성하였고, 수소분리막 표면에서 안정적인 치밀질 구조 및 포화 조성 등이 형성되었기 때문인 것으로 여겨진다. 이러한 팔라듐-구리 수소분리막과 다공성 니켈 지지체 간의 접착력 특성을 확인하기 위해 그림 5(e)에서는 2000시간 동안 열적 내구성 실험을 실시한 후 EDS 분석에 의해 측정된 팔라듐-구리 합금 수소분리막 단면의 중량성분비를 나타내었다. 다공성 니켈 지지체 및 팔라듐-구리 증착층에서 각각의 팔라듐, 구리, 니켈 성분들은 표 1에서 알 수 있는 바와 같이 서로 상호간에 Hume-Rothery 법칙을 만족함으로써 계면에서 상호 확산하여 합금화함에 따라 구성 재료간의 기계적 강도를 증진시키고, 열적, 화학적 안정성을 향상시키는 경사기능적 재료 특성을 나타내었다²²⁾. 이러한 경사기능적 재료 특성으로 인하여 다공성 니켈 지지체 및 팔라듐-구리 합금층 간의 접착력이 향상되었

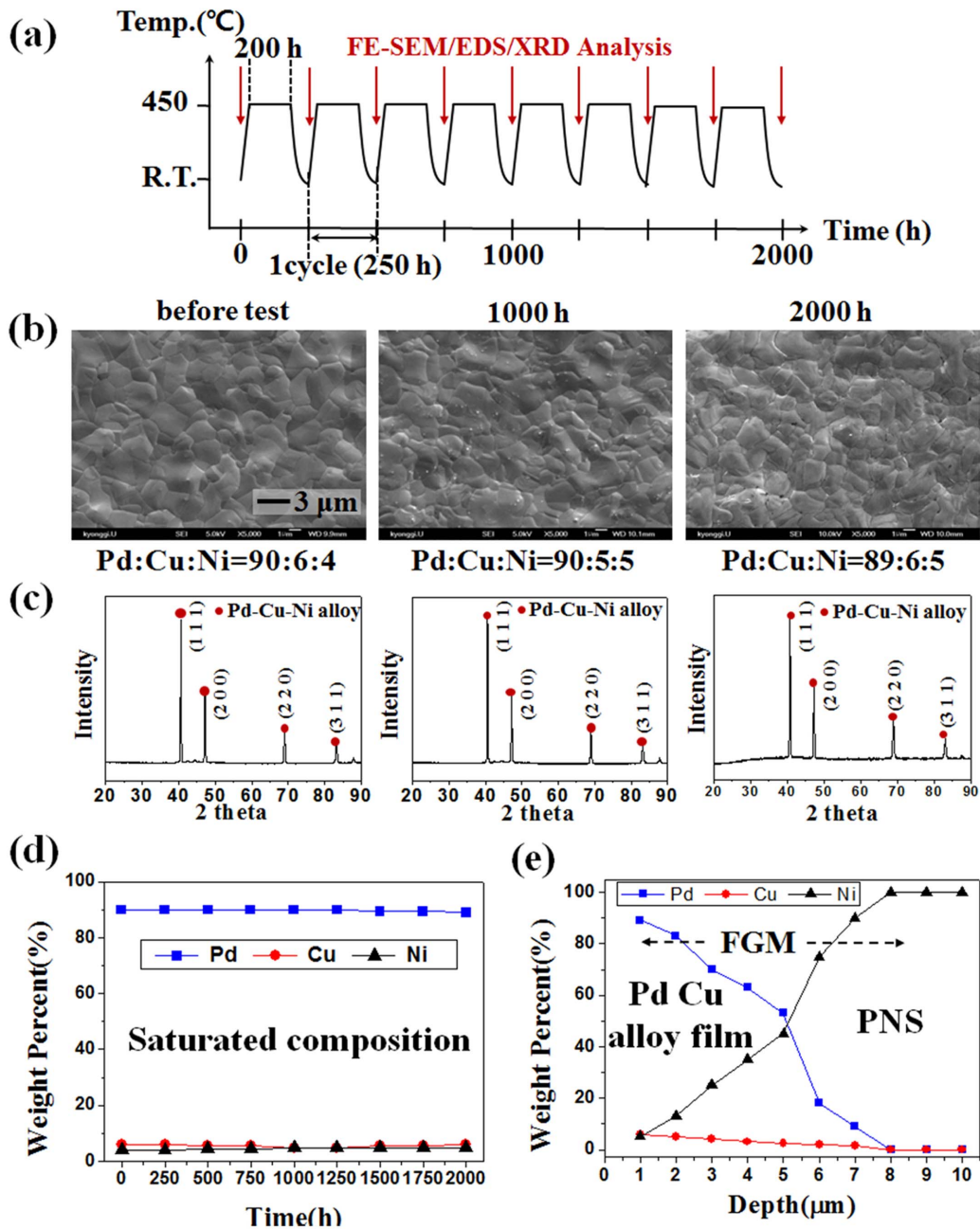


Fig. 5. Thermal stability of the Pd-Cu alloy hydrogen separation membrane after 450 °C/RT cyclic thermal fatigue for 2000 h: (a) process of test, (b) change in Pd, Cu, and Ni compositions and surface FE-SEM images, (c) XRD patterns, (d) surface EDS composition profiles, and (e) cross-sectional EDS composition line scan profiles after 2000 h.

Table 1. Physical and chemical properties of Palladium, Copper, Silver, Nickel, Iron, and Chrome

	Type of structure	Group	Valence	Electro-negativity	Atomic radius (nm)	Melting point (°C)	Self-diffusion coefficient		Surface energy (J m ⁻²)
							D ₀ (cm ² /sec)	Q (KJ/mol)	
Pd	FCC	10	+2	2.20	0.137	1,552	0.205	266.2	2.043
Cu	FCC	11	+1, +2	1.90	0.128	1,085	0.31	200.3	2.166
Ag	FCC	11	+2	1.93	0.144	961	0.055	171.1	1.302
Ni	FCC	10	+2	1.91	0.125	1,453	0.85	276.7	2.364
Fe	FCC/BCC	8	+2, +3	1.83	0.124	1,538	0.49	284.1	2.939
Cr	BCC	8	+3, +6	1.66	0.125	1,863	1,280	441.9	2.056

음을 알 수 있었다.

따라서, 본 연구에서 제조된 팔라듐-구리 합금 수소분리막은 2000시간 동안 진행된 상용화 공정 조건에서 안정적인 치밀질의 미세구조가 형성되었고, 표면의 중량성분비가 포화조성을 가짐으로써 지지체 성분의 표면 확산이 더 이상 발생하지 않았으며, 분리막 단면에 걸쳐 경사기능적 특성이 나타남에 따라 분리막과 지지체의 접착력이 향상되었으며, 이로 인해 팔라듐-구리 합금 수소분리막의 수소투과 선택 특성이 장시간 동안 일정하게 유지되는 등의 수소분리막의 내구성 특성이 매우 우수한 것으로 판명되었다.

3.2 팔라듐-실버 합금 수소분리막의 내구성

팔라듐-실버 합금 수소분리막은 수소 분리 및 정제 등의 상용화 공정에서 다른 팔라듐계 합금 수소분리막보다 우수한 수소투과특성을 나타낸다. 이러한 팔라듐-실버 합금 수소분리막은 수소투과특성을 더욱 향상시키기 위하여 기체 투과가 용이한 거대 기공들을 가진 다공성 스테인리스 강 지지체를 주로 이용하여 제조된다. 이렇게 제조된 팔라듐-실버 합금 수소분리막에서는 지지체 성분의 표면확산을 방지하기 위하여 주로 세라믹 확산방지막을 사용하였지만, 앞서 그림 2에서 설명한 바와 같이 계면의 접착력 저하 등의 문제가 발생한다. 또한 우수한 수소투과특성을 나타내는 팔라듐-실버 합금 수소분리막이 계면에 증착된 세라믹 확산방지막의 기체투과 저항 때문에 수소투과특성이 상당히 저하될 수 있다. 이에 본 연구에서는 기존에 개발된 치밀질로 다중 증착된 팔라듐/실버 박막층에 의한 금속 확산방

지막을 이용하였다²¹⁾. 다중 증착된 팔라듐/실버 박막층은 다공성 스테인리스 강 지지체의 주성분인 철이 실버와 600°C 열처리 온도에서 나타나는 상 분리 특성을 이용하여 지지체 성분인 철의 표면 확산을 방지하며²³⁾, 치밀한 미세구조 또한 지지체 성분의 표면 확산을 억제한다¹⁰⁾. 이에 따라 지지체 성분들의 표면 확산을 방지할 수 있는 다중 증착된 팔라듐/실버 박막층을 이용하여 팔라듐-실버 합금 수소분리막을 제조하였다.

표면처리 공정을 통해 표면 거대 기공들이 제어된 다공성 스테인리스 강 지지체 상에 팔라듐/실버 박막층을 다중으로 증착하고, 600°C에서 2시간 동안 합금화 및 안정화 열처리 공정을 실시한 6 μm 두께를 가진 팔라듐-실버 합금 수소분리막의 미세구조적 특성을 그림 6에 나타내었다. 표 1에서 확인되듯이, 실버 금속은 다른 금속들에 비해 열적 확산속도가 빠르며 또한 낮은 표면에너지를 갖기 때문에 분리막 표면으로의 확산이 우선적으로 발생한다. 따라서 표면에서의 실버 편석 방지와 분리막의 치밀화를 위해 스퍼터 장비를 사용하여 다중 팔라듐/실버 박막층을 연속적으로 증착하였다. 그림 6(a)에서 관찰할 수 있듯이, 팔라듐-실버 합금 수소분리막 표면 및 단면의 미세구조들은 기공들이 존재하지 않는 치밀한 미세구조를 나타내었으며, 표면의 중량성분비는 팔라듐, 실버, 철, 니켈 및 크롬들이 각각 72, 28, 0, 0, 0을 나타내었다. 이와 같은 결과는 다중 증착된 팔라듐/실버 박막층으로 구성된 확산방지막이 지지체 성분들의 표면 확산을 억제함에 따라 나타난 것으로 여겨진다. 다음으로 그림 6(b)의 XRD 분석 결과에서 알 수 있듯이, 팔라

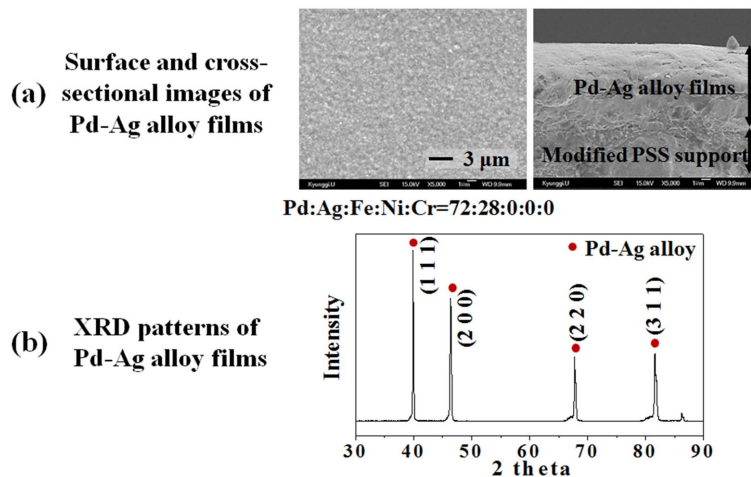


Fig. 6. FE-SEM images and XRD patterns of Pd-Ag alloy hydrogen separation membrane after heat treatment at 600 °C for 2 h: (a) surface and cross-sectional FE-SEM images of Pd-Ag alloy films and (b) XRD patterns of Pd-Ag alloy films.

듐-실버 합금의 단일 피크가 나타나 팔라듐과 실버의 합금화가 안정적으로 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 팔라듐과 실버가 600°C의 열처리 온도에서 전을 고용체를 형성한 것에 의해 기인한 것으로 여겨진다²⁴⁾.

위와 같은 특성을 가진 치밀질 구조의 팔라듐-실버 합금 수소분리막은 앞서 설명한 바와 같이 장기간에 따른 수소투과선택 특성을 알아보기 위해 수소와 질소의 1:1 혼합가스를 주입시키면서 6.8 atm, 450°C의 상용화 공정 조건에서 수소투과도 및 질소투과도를 2000시간 동안 측정하였다. 그림 7은 2000시간 동안 측정된 팔라듐-실버 합금 수소분리막의 수소투과도 및 질소투과도를 나타내었으며, 초기 측정된 수소투과도는 $0.17 \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 가 측정되었고, 질소는 측정장비의 오차범위 내에서는 감지되지 않았다. 2000시간 동안 측정된 팔라듐-실버 합금 수소분리막의 수소투과도는 시간에 따라 미미한 변화를 나타냈으며, 2000시간 후에 측정된 수소투과도는 각각 $0.172 \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 로 나타났으며, 질소는 감지되지 않았다. 이에 따라 팔라듐-실버 합금 수소분리막의 표면 미세구조가 치밀하여 질소가 전혀 투과하지 못하였으며, 팔라듐 합금의 촉매성질에 의해 선택적으로 수소만을 투과시키므로 수소선택도 (H_2/N_2)는 무한대로 매우 우수하였다. 이와 같은 결과는 치밀한 구조를 가지는 팔라듐-실버 합금 수소분리막은 2000시간 동안 상용화 조건에서도 미세구조적 및 화학적 특성이 우수하여 수소투과선택 특성이 일정하게 유지되었음을 나타내고 있다.

450°C, 6.8 atm의 상용화 공정 조건에서 장시간 동안 일정한 수소선택투과 특성을 나타내는 팔라듐-실버 합금 수소분리막의 내구성 특성을 관찰하기 위하여 그림 8에 나타난 바와 같이 450°C의 열처

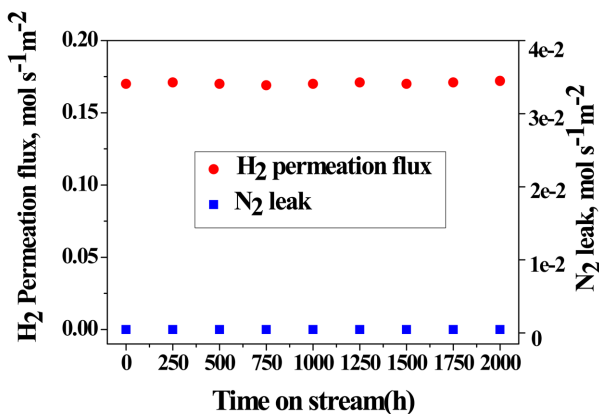


Fig. 7. Hydrogen permeation flux and nitrogen leakage of Pd-Ag alloy hydrogen separation membrane as a function of time at pressure difference of 6.8 atm and 450°C.

리 온도에서 2000 시간 동안 열적 내구성 실험을 실시하였다. 열적 내구성 실험을 위하여 그림 8(a)에 나타난 바와 같이 반복적 450°C/RT 열적 피로 및 심한 열 충격을 가해주었으며, 250시간 구간마다 팔라듐-실버 합금 수소분리막의 표면, 단면 중량성분비 및 미세구조 특성을 관찰하기 위해 EDS 및 XRD 분석을 하였다. 그림 8(b)에 나타난 바와 같이 열적 안정성 실험을 실시하기 전의 팔라듐-실버 합금 수소분리막의 표면 중량성분비는 팔라듐, 실버, 철, 니켈 및 크롬들이 72, 28, 0, 0, 0로 나타났으며, 1000시간이 경과된 이후에는 중량성분비가 팔라듐, 실버, 철, 니켈 및 크롬들이 77, 23, 0, 0, 0로 일정하게 유지되었으며, 안정적인 치밀질의 표면 미세구조를 나타내었다. 이렇게 형성된 치밀질 구조의 분리막 표면은 그림 8(c)의 XRD 분석결과에서 관찰할 수 있듯이 팔라듐-실버 단일 피크를 나타냄에 따라 팔라듐-실버의 합금화가 안정적으로 형성되었음을 알 수 있었다. 그림 8(d)에서는 앞서 나타난 표면 중량성분비 결과를 열적 내구성 경과 시간에 따라 나타내었으며, 팔라듐-실버 합금 수소분리막의 표면 중량성분비가 1000시간 이후부터는 팔라듐, 실버, 철, 니켈 및 크롬들이 77, 23, 0, 0, 0로 일정하게 유지되었으며, 철, 니켈 및 크롬들의 지지체 성분이 분리막 표면에서 측정되지 않았으므로 다중 증착된 팔라듐/실버 박막층에 의해 지지체 성분들의 표면 확산이 효과적으로 억제되었음을 알 수 있었다. 1000 시간 열적 내구성 실험 후에 분리막의 조성이 일정하게 유지된 이유는 합금화 및 안정화 열처리 공정의 온도인 600°C에서 팔라듐과 실버 성분들이 전을 고용체를 형성하였고, 장시간 실시된 450°C의 열적 안정성 실험에 의해 수소분리막 표면에서 포화조성 및 안정적인 치밀질 구조가 형성되었기 때문인 것으로 여겨진다. 또한 팔라듐과 실버의 중량성분비가 77과 23으로 최대투과조성을 만족함에 따라 수소투과 특성이 우수할 것으로 사료된다²⁵⁾. 이러한 팔라듐-실버 수소분리막과 다공성 스테인리스 강 지지체 간의 접합력 특성을 알아보기 위해 그림 8(e)에서는 2000시간 동안 열적 안정성 실험을 실시한 후 EDS 분석에 의해 측정된 팔라듐-실버 합금 수소분리막 단면의 중량성분비를 나타내었다. 다공성 스테인리스 강 지지체 및 팔라듐-실버 증착층의 계면에서 각각의 팔라듐, 실버, 철, 니켈 및 크롬 성분들이 상호 확산하여 고용체를 형성하였고, 특히 팔라듐과 철(지지체의 주요 성분)의 상호 확산하여 팔라듐 조성이 65%이하일 때 팔라듐과 철의 고용체가 형성되어 합금의 계면 구조를 구성하였으며²⁴⁾, 이에 따라 다공성 스테

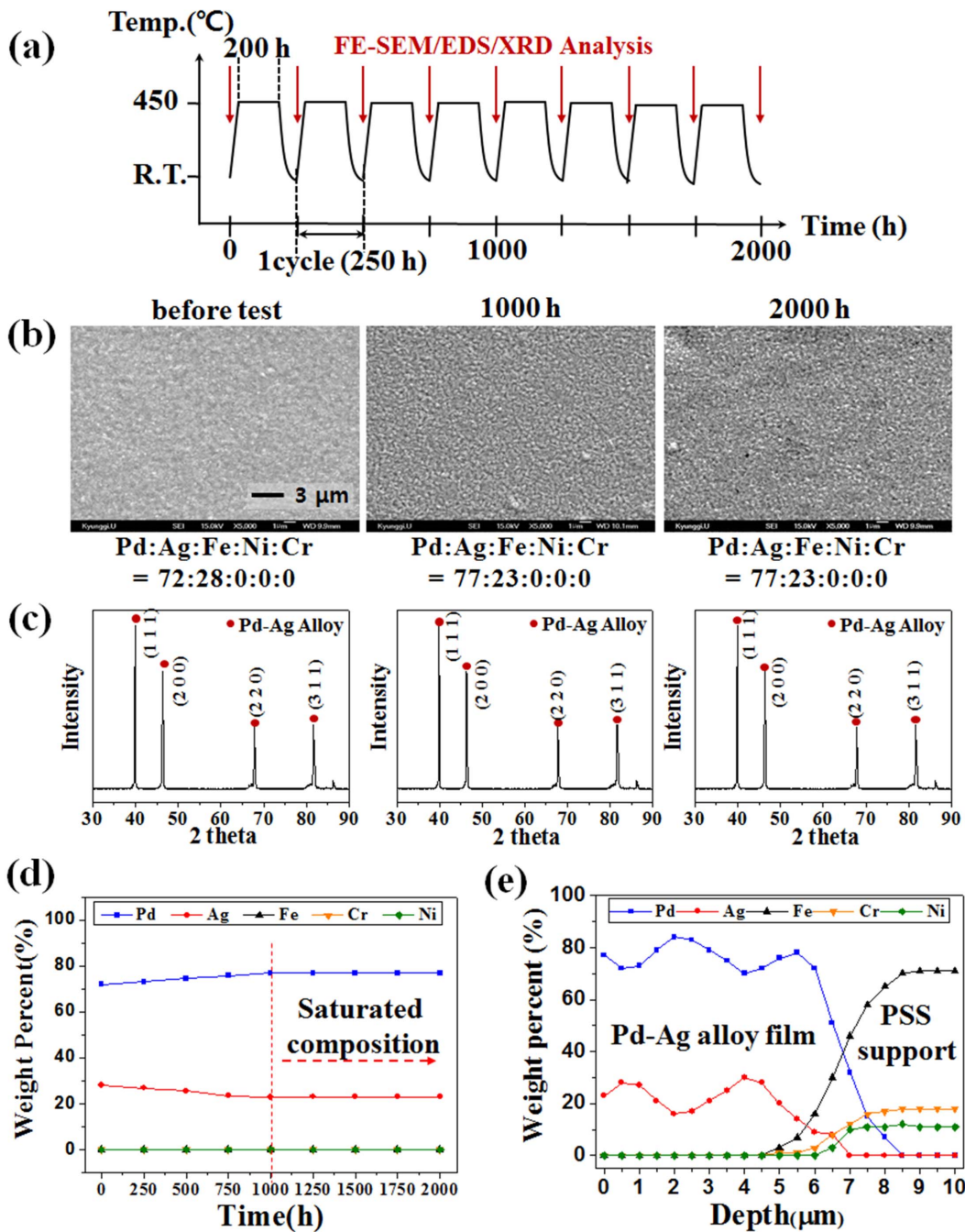


Fig. 8. Thermal stability of the Pd-Ag alloy hydrogen separation membrane after 450 °C/RT cyclic thermal fatigue for 2000 h: (a) process of test, (b) change in Pd, Ag, Fe, Cr, and Ni compositions and surface FE-SEM images, (c) XRD patterns, (d) surface EDS composition profiles, and (e) cross-sectional EDS composition line scan profiles after 2000 h.

인리스 강 지지체 및 팔라듐-실버 합금층 간의 계면의 접착력이 향상된 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서 제조된 수소분리막과 확산방지 기능성을 동시에 갖는 팔라듐-실버 합금 수소분리막은 2000시간 동안 열적 내구성 실험을 통하여 상용화 공정 조건에서 치밀질의 미세구조가 일정하게 유지되었고, 지지체 성분들의 표면확산이 효과적으로 방지되어 표면의 중량성분비가 포화조성을 이루

었으며, 계면간의 접착력이 향상되었으며 또한 수소투과선택 특성이 일정하게 유지되는 등의 팔라듐-실버 합금 수소분리막이 우수한 내구성 특성을 나타내었다.

위와 같은 우수한 내구성을 갖는 팔라듐 합금 수소분리막은 현재 적용되고 있는 고순도 수소 정제 및 분리 공정뿐만 아니라 앞으로 발전가능성이 큰 연료전지, 수소스테이션 및 연료가스 복합발전 등

에서도 폭넓게 응용되어 큰 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

표면개질된 다공성 금속 지지체상에 고기능성 스퍼터를 사용하여 치밀질 구조를 가지는 팔라듐 합금 수소분리막을 제조하여 상용화 공정 조건인 6.8 atm, 450°C에서 2000시간 동안 수소선택투과 특성을 관찰하였다. 또한, 2000시간 동안 실시된 열적 안정성 실험을 통해 제조된 팔라듐 합금 수소분리막의 내구성 특성을 고찰하였다.

팔라듐-구리 합금 수소분리막은 2000시간 동안 상용화 공정조건에서 무한대의 수소선택도와 0.117 mol m⁻²s⁻¹의 수소투과도 값을 일정하게 유지하였다. 또한 팔라듐-구리 합금 수소분리막은 치밀질 미세구조의 안정적인 박막, 포화 합금조성에 의한 지지체 성분의 표면 확산 최소화 및 팔라듐-구리-니켈의 경사기능적 특성에 의한 계면 접착력의 향상 등으로 우수한 내구성 특성을 나타내었다.

팔라듐-실버 합금 수소분리막은 2000시간 동안 상용화 공정조건에서 무한대의 수소선택도와 0.172 mol m⁻²s⁻¹의 수소투과도 값을 일정하게 유지하였다. 또한, 팔라듐-실버 합금 수소분리막은 치밀질의 안정적인 미세구조, 팔라듐(77 wt%) - 실버(23 wt%)의 표면 포화 조성, 효과적인 확산방지막 및 양호한 계면접착력 등으로 우수한 내구성 특성을 나타내었다.

후 기

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

References

1. S. N. Paglieri and J. D. Way, *Sep. Purif. Rev.*, 31(1) (2002) 68.
2. Y. S. Cheng, K. L. Yeung, *J. Membr. Sci.*, 158 (1999) 127.
3. S. K. Ryi, J. S. Park, S. H. Kim, D. W. Kim, K. I. Cho, *J. Membr. Sci.*, 318 (2008) 346.
4. O. Hatlevik, S. K. Gade, M. K. Keeling, P. M. Thoen, J. D. Way, *Sep. Purif. Technol.*, 73 (2010) 59.
5. H. T. Hoang, H. D. Tong, F. C. Gielens, H. V. Jansen, M. C. Elwenspoek, *Mat. Lett.*, 58 (2004) 525.
6. H. B. Zhao, G. X. Xiong, G. V. Baron, *Catalysis Today*, 56 (2000) 89.
7. S. E. Nam, K. H. Lee, *J. Membr. Sci.*, 170 (2000) 91.
8. C. S. Jun, K. H. Lee, *J. Membr. Sci.*, 176 (2000) 121.
9. T. A. Peters, M. Stange, H. Klette, R. Bredesen, *J. Membr. Sci.*, 316 (2008) 119.
10. J. Y. Han, C. H. Kim, S. H. Kim, D. W. Kim, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 438216 (2014) 10.
11. J. Y. Han, S. R. Joo, J. H. Lee, D. G. Park, D. W. Kim, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 46 (2013) 6.
12. D. Wang, J. Tong, H. Xu, Y. Matsumura, *Catal. Today*, 93 (2004) 689.
13. Y. M. Lin, M. H. Rei, *Sep. Purif. Tech.*, 25 (2001) 87.
14. Y. She, J. Han, Y. H. Ma, *Catal. Today*, 67 (2001) 43.
15. J. Shu, A. Adnot, B. P. A. Grandjean, S. Kaliaguine, *Thin Solid Films*, 286 (1996) 72.
16. S. E. Nam, S. H. Lee, K. H. Lee, *J. Membr. Sci.*, 153 (1999) 163.
17. N. Jemaa, J. Shu, S. Kaliaguine, B. P. A. Grandjean, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 973.
18. R. S. A. De lange, K. Keizer, A. J. Buurggraaf, *J. Membr. Sci.*, 104 (1995) 81.
19. D. W. Kim, Y. J. Park, S. M. Kang, H. S. An, J. S. Park, *Jap. J. App. Phys.*, 49 (2010) 100208.
20. S. K. Ryi, N. Xu, A. Li, C. J. Lim, J. R. Grace, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 2328.
21. J. S. Park, D. W. Kim, K. R. Whang, C. B. Lee, S. M. Kang, B. I. Woo, H. S. An, B. C. Sim, *Manufacturing Method for Palladium-Silver Alloy Diffusion Barrier Layer*, Korea patent, 1012713940000 (2013).
22. D. W. Kim, Y. J. Park, J. W. Moon, S. K. Ryi, J. S. Park, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 3036.
23. M. E. Ayturk, E. E. Engwall, Y. H. Ma, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 4295.
24. M. Park, *Metals Handbook 10th ed.*, Amer. Soc. Met., 3 (1992) 173.
25. A. G. Knapton, *Plat. Met. Rev.*, 21 (1997) 46.