



&lt;연구논문&gt;

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

한국표면공학회지  
J. Korean Inst. Surf. Eng.  
Vol. 49, No. 3, 2016.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.3.286>

## 다공성 스테인리스 강 지지체의 표면개질에 따른 팔라듐-은 합금 수소 분리막의 수소 투과 선택도의 변화

김낙천, 김세홍, 이진범, 김현희, 양지혜, 김동원\*

<sup>3</sup>경기대학교 신소재공학과

### Effect of Surface Modification of the Porous Stainless Steel Support on Hydrogen Perm-selectivity of the Pd-Ag Alloy Hydrogen Separation Membranes

Nak-Cheon Kim, Se-Hong Kim, Jin-Beum Lee, Hyun-Hee Kim,  
Ji-Hye Yang, Dong-Won Kim\*

Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University, 94-6, Yui-dong,  
Yeongtong-gu, Suwon 16227, Korea

(Received June 7, 2016 ; revised June 27, 2016 ; accepted June 28, 2016)

#### Abstract

Pd-Ag alloy membranes have attracted a great deal of attention for their use in hydrogen purification and separation due to their high theoretical permeability, infinite selectivity and chemical compatibility with hydrocarbon containing gas streams. For commercial application, Pd-based membranes for hydrogen purification and separation need not only a high perm-selectivity but also a stable long-term durability. However, it has been difficult to fabricate thin, dense Pd-Ag alloy membranes on a porous stainless steel metal support with surface pores free and a stable diffusion barrier for preventing metallic diffusion from the porous stainless steel support. In this study, thin Pd-Ag alloy membranes were prepared by advanced Pd/Ag/Pd/Ag/Pd multi-layer sputter deposition on the modified porous stainless steel support using rough polishing/ZrO<sub>2</sub> powder filling and micro-polishing surface treatment, and following Ag up-filling heat treatment. Because the modified Pd-Ag alloy membranes using rough polishing/ZrO<sub>2</sub> powder filling method demonstrate high hydrogen permeability as well as diffusion barrier efficiency, it leads to the performance improvement in hydrogen perm-selectivity. Our membranes, therefore, are expected to be applicable to industrial fields for hydrogen purification and separation owing to enhanced functionality, durability and metal support/Pd alloy film integration.

*Keywords* : Pd-Ag alloy hydrogen membrane, Perm-selectivity, Porous stainless steel support, Sputter multi-deposition, Surface treatment

## 1. 서 론

원자력을 제외한 모든 에너지원들의 생산 및 소비량은 기록적인 성장세를 보이고 있으며 화석연료의 소비량은 생산량보다 월등히 증가하고 있다.

2013년 기준, 화석에너지의 가채년수는 석유 53.3년, 석탄 113년, 천연가스 55.1년으로 자원의 한계성을 보여준다[1]. 또한, 석유, 석탄, 천연가스 등의 화석에너지는 다른 에너지로 전환된 후에 재생이 불가하고 연소 후 발생하는 온실가스 등의 오염물질들은 환경오염의 원인이 되는 문제점들이 있다. 화석연료의 고갈 및 오염물질 발생에 따른 문제들로 인하여 세계는 대체에너지의 연구개발 필요성을 인지하고 지속적인 노력을 하고 있으며, 무한한 자원을 가지며 청정한 대체에너지 분야에 관심이 집

\*Corresponding Author : Dong-Won Kim

Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University  
Tel : +82-31-249-9763  
E-mail : dwkim@kgu.ac.kr

중되고 있다[2-5].

대체에너지 중 수소에너지는 온실가스 등의 오염 물질을 배출하지 않는 무공해 에너지원으로 연소 시 물만을 생성한다. 따라서, 화석연료의 사용 시 발생하는 온실가스로 인한 대기 오염을 방지할 수 있는 친환경적인 대체에너지원이다. 또한, 수소에너지는 석유 정제, 석유 화학 제품 및 반도체 등의 제조와 수소 연료 자동차 등의 제품 개발로 인해 이전부터 수요가 증가하는 추세이다. 수소의 생산 방식은 태양광, 풍력, 광촉매, 바이오 등과 같은 재생 에너지를 이용하여 물로부터 수소를 생산하는 방법이 이상적이지만 생산비용이 높기 때문에 현재는 천연가스, 석유/잔사유, 석탄 등의 화석 연료로 수증기개질, 열분해, 가스화를 통해 수소를 생산하고 있다[6-8].

수소 분리 및 정제 기술에는 압력 순환 흡착(Pressure swing adsorption), 수성 가스 이동 반응(Water gas shift reaction), 열순환 흡착(Thermal swing adsorption), 액화 증류법(Cryogenic distillation) 및 막 분리법(Membrane separation) 등이 있으며 상용화된 공정으로는 압력 순환 흡착, 수성 가스 이동 반응 및 액화 증류법이 있다. 하지만 이들 공정은 에너지 효율이 낮으며 복잡한 체제로 이루어져 있다. 이러한 복잡한 체제를 대체할 수 있는 기술인 막 분리법은 기존공정에 비해 자본비 절감, 설치 면적의 감소, 높은 수소 회수율 등의 장점이 있으며 수소의 이동, 정제, 개질 과정을 막형 반응기 체제(Membrane reactor system)로 통합시켜 단일, 단순, 간소화할 수 있는 잠재성이 있다[2,6-8].

특히, 팔라듐을 이용한 분리막은 혼합가스에서 선택적 수소 투과도가 높으며, 열적, 화학적, 기계적으로 우수한 성질을 가지고 있다. 하지만 순수한 팔라듐은 수소를 흡수함에 따라  $\alpha$ 상에서  $\beta$ 상으로 상전이가 발생되며 격자변형에 의해 분리막 구조의 파괴가 발생된다. 따라서 팔라듐 분리막은 니켈, 구리, 은 등의 다른 금속과 함께 합금화하여 수소 분리막으로 사용된다. 합금화된 수소 분리막은 순수 팔라듐을 사용한 분리막보다 높은 수소 투과도를 나타내며 분리막의 성능을 향상시킬 수 있다. 하지만 팔라듐은 가격이 비싸기 때문에 경제적 측면을 고려할 때 값싼 막으로 만들어 사용하는 것이 이상적이며 팔라듐 합금 분리막의 제조는 전해도금[9], 무전해도금[10], 화학기상증착[11], 스퍼터[12] 등의 방식으로 제조할 수 있다.

이러한 팔라듐 합금 수소 분리막의 수소 투과 원리는 일반적으로 용해-확산 메커니즘으로 설명될 수 있다. 용해-확산은 양단에 압력차가 존재하고 한

쪽 면이 기체에 접해 있을 때, 고압 측의 분리막 표면에 용해되어 분리막 내부로 확산해 들어간 다음 저압 측 분리막 표면에서 탈착되어 정상류가 생기는 것으로 다음과 같이 1) 고압 측 분리막 표면에서의 수소 흡착, 2) 고압측 분리막 표면으로부터 막 내부로 수소의 용해, 3) 분리막 내에서의 수소 이온의 확산, 4) 저압측 분리막 표면에서의 수소의 재결합, 5) 저압측 분리막 표면에서의 수소가 이탈하는 것으로 나눌 수 있다. 이탈한 수소 기체는 다공성 지지체의 기공들을 통해 이동한다[13,14].

다공성 지지체로 사용되는 소재로는 세라믹 및 금속들이 있으며, 대표적으로  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  등과 같은 다공성 세라믹 지지체는 높은 생산비와 가공의 난점, 낮은 열충격성, 세라믹과 금속의 열팽창계수 차이로 인한 세라믹 지지체층과 팔라듐 합금 분리층간의 접합력이 저하되는 등의 문제점을 가지고 있다[12]. 다공성 금속 지지체의 경우, 대표적으로 스테인리스 강이 사용되고 있는데, 다공성 스테인리스 강 지지체는 분리막의 상용화 온도인 623~873 K에서 우수한 기계적 강도 및 열·화학적 안정성을 가지며, 수소 분리층을 구성하고 있는 팔라듐과 화학적 친화도가 좋기 때문에 고온·고압의 상용화 분위기에서도 안정적으로 수소를 정제 및 분리할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 하지만 다공성 스테인리스 강 지지체는 불균일한 표면과 10  $\mu m$  이상의 거대 기공들이 분포하고 있어 이를 이용하여 수소 분리막을 제조할 경우 우수한 수소 투과 및 선택도를 동시에 달성하기 어렵다. 즉, 수소 분리막의 수소 투과 및 선택도는 다공성 금속 지지체의 표면상태에 크게 의존하기 때문에 수소 분리막의 수소 투과 및 선택도를 동시에 향상시키기 위해서는 먼저 다공성 금속 지지체 표면상의 평탄도, 조도 및 거대 기공 크기를 제어한 후 상부에 얇으면서 균일하고 기공이 없는 치밀한 수소 분리층이 형성될 수 있도록 해야하며, 분리층과 지지체의 계면에서 수소의 이동이 용이하도록 적절한 개기공들을 유지시킬 수 있는 다공성 금속 지지체 표면개질 방법이 요구된다. 또한, 스테인리스 강을 지지체로 사용한 팔라듐 합금 분리막의 단점은 합금화 열처리 및 상용화 온도에서 지지체 성분들인 철, 크롬 및 니켈이 지지체에서 팔라듐 합금 분리층으로 확산하여 이와 같은 성분들에 의해 투과도를 감소시킬 뿐만 아니라 궁극적으로 수소 분리막을 파괴하는 문제점을 지니고 있다. 또한, 수소 팔라듐 합금 분리막을 상용화하기 위해서는 다공성 지지체에 기인한 문제점을 극복하기 위한 개선책과 더불어 분리막의 수소 선택도와 수소 투과도를 동시에 향상시켜야 하며 상

용화 분위기에서 내구성도 우수해야 한다[15-19].

팔라듐-은 합금 수소 분리막은 합금화에 의해 수소 흡수에 따른 순수 팔라듐의 상전이에 의한 부피 팽창을 효과적으로 억제할 수 있으며, CO 및 H<sub>2</sub>S 등의 물질들이 분리막 표면에 흡착되어 수소 투과도를 감소시키고 부식에 의해 내구성을 저하시키는 피독 물질에 대한 저항성이 높고, 팔라듐과 은의 화학적 친화도가 양호하여 합금화가 용이하기 때문에 팔라듐-구리 합금과 더불어 팔라듐 수소 분리막의 합금 금속으로 많이 사용되고 있다[20-22]. 특히, 팔라듐과 적절한 합금 조성비(77 wt% Pd, 23 wt% Ag)를 이룰 때 팔라듐과 금, 팔라듐과 구리, 팔라듐과 니켈 등 다른 팔라듐 합금 수소 분리막들에 비해 높은 수소 투과 특성을 나타내기 때문에 이를 이용한 수소 분리막의 연구가 활발히 진행 중이다[23].

따라서 본 연구에서는 기존의 다공성 스테인리스 강 지지체와 팔라듐 합금 분리층들이 가지고 있는 문제점들을 보완하여 수소 투과-선택성 및 내구성 등의 기능성들이 개선된 수소 분리막을 제조하고자 한다. 우선적으로, 다공성 스테인리스 강의 표면에 존재하는 거대 기공 및 평탄도를 제어하기 위해 미세 연마 및 단순 연마/ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더 매립 표면처리를 실시하였다. ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더를 매립하는 이유는 다공성 스테인리스 강 지지체의 표면 평탄도, 조도를 제어하고, 거대 기공들의 크기를 작게 제어함과 동시에 스테인리스 강 지지체 및 팔라듐 분리층과의 화학적 친화도가 좋지 않아 고온에서도 서로 고용되지 않으므로 계면에서 다공성을 유지할 수 있기 때문이다. 또한, 기계적 강도 및 열-화학적 안정성이 우수하고, 팔라듐 및 스테인리스 강과의 열팽창계수 차이가 작기 때문에 고온-고압의 상용화 분위기에서도 수소 분리층의 박리없이 안정적으로 미세구조를 유지할 수 있다. 이와 같이 개질된 다공성 스테인리스 강의 표면에 스퍼터 공정을 사용하여 팔라듐과 은을 팔라듐/은/팔라듐/은/팔라듐 순으로 다중 증착한 후 Ag up-filling 열처리 공정을 통해 팔라듐-은 합금 수소 분리층 및 확산방지 기능들을 겸비하는 수소 분리막을 제조하였다. 다공성 스테인리스 강 지지체의 표면개질 공정, 스퍼터를 이용한 팔라듐과 은 다중 증착 공정 및 Ag up-filling 열처리 공정 조건의 최적화를 규명하였으며, 이들에 따른 팔라듐-은 합금 수소 분리막 미세구조의 안정성, 분리층 표면으로 지지체 성분의 확산 차폐 특성, 수소 투과 및 선택성에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 균일하고 치밀한 수소 분리막을 제조하기 위해 미세 연마(Micro polishing) 방법과 단순 연마(Rough polishing)/ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더 매립(Ceramic powder filling) 방법을 실시하여 다공성 스테인리스 강 지지체 표면의 불균일한 평탄도, 조도 및 거대 기공들의 크기를 제어하기 위해 표면개질하였다. 또한, 수소 분리막의 확산방지 기능과 미세구조의 안정성, 수소 투과 및 선택 특성과 내구성을 동시에 향상시키기 위해 표면개질된 지지체 상부에 팔라듐과 은을 스퍼터를 이용하여 다중 증착하고 분리층의 합금화 및 안정화를 위한 Ag up-filling 열처리를 실시하였다.

### 2.1. 다공성 스테인리스 강 지지체의 표면개질

본 연구에서는 수소 분리막용 지지체로 수소 분리층의 주성분인 팔라듐과 화학적 친화도가 높고, 상용화 분위기에서 기계적 강도와 열-화학적 안정성이 높으며, 가공이 쉽고 모듈화가 용이한 2인치 디스크 형태의 다공성 스테인리스 강 지지체(Mott metallurgical Corporation, 0.5 μm grade)를 사용하였으며, 다공성 스테인리스 강 지지체 표면개질에 따른 팔라듐-은 합금 수소 분리막의 수소 투과 및 선택도의 변화를 알아보기 위하여 표면개질을 미세 연마 방법 및 단순 연마/ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더 매립의 방법으로 각각 실시하였다.

표면 연마는 연마 장비인 Auto-polisher (GLP Korea, GLP-S20/25), SiC paper (400, 800, 1200, 1500, 2000, 4000 grit), Diamond suspension (3 μm, 1 μm) 및 Alumina 파우더(BUEHLER Micropolish Alumina 1.0 μm)를 사용하였으며, 파우더 매립은 프레스 매립 방법(Press filling)과 진공 매립 방법(Vacuum filling)을 이용하였다.

먼저, 연구된 표면개질 방법 중 하나인, 미세 연마 방법은 SiC paper를 이용한 단계와 Diamond suspension을 이용한 단계로 구성되며 SiC paper (400 ~ 4000 grit)를 이용하여 100 rpm 과 3 bar 의 공정 조건으로 연마를 실시하여 지지체 표면의 불균일한 평탄도 및 조도와 거대 기공들의 크기를 제어하고 Diamond suspension (3 μm, 1 μm)과 Micro suspension pad를 이용하여 100 rpm 과 3 bar 의 공정 조건으로 연마하여 스크래치 및 잔여 기공들을 제거하여 거의 기공이 없는 표면을 형성하였다. 미세 연마 후 지지체 표면의 불순물들을 제거하기 위해 아세톤으로 세척하였으며, 343 K 의 진공 오븐에서 1 시간 건조하였다.

다음으로, 연구된 표면개질 방법으로써, 단순 연마/ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더 매립 방법은 1 μm 크기의 Alumina 파우더를 증류수에 분산시켜 Suspension을 제조한 후 1 μm 크기의 Micro suspension pad를 이용해 100 rpm 과 3 bar 의 공정 조건으로 연마를 실시하여 불균일한 표면 평탄도 및 조도만 제어하고 표면에 거대 기공들은 유지하였다. 건조 후, 남아있는 거대 기공들에 기인한 거칠음과 표면과의 큰 단차 및 기공 크기를 제어하기 위해 5 μm, 100 nm 입도의 ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더(Sigma Aldrich Corporation)를 이용하여 각 입도별로 증류수에 분산시켜 Slurry를 제조한 후 파우더 매립을 실시하였다.

거대 기공에 ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더를 매립하기 위한 방법으로는 프레스 매립 방법과 진공 매립 방법이 있다. 프레스 매립 방법은 다공성 스테인리스 강 지지체 표면에 큰 입도순으로 순차적으로 ZrO<sub>2</sub> slurry를 도포한 후 30 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 눌러 매립하는 방식으로 프레스 압력에 의해 파우더들이 거대 기공들로 매립된다. 매립 후 지지체 표면에 남아있는 Slurry를 와이퍼로 닦아 제거한 후 343 K의 진공 오븐에서 1 시간 건조하였다.

진공 매립 방법은 진공 펌프를 이용하여 펌프와 연결된 모듈에 지지체를 장착하여 지지체 표면에 연결된 거대 기공들로 ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더 Slurry를 흡입시키는 방법으로 큰 입도부터 순차적으로 매립하는 방식이다. 이를 통해 지지체 표면에 있는 거대 기공들의 크기 및 기공과 표면 사이의 단차를 감소시켰으며, 매립 후 지지체 표면에 남아있는 Slurry를 와이퍼로 닦아 제거한 후 343 K의 진공 오븐에서 1시간 건조하였다.

건조 후 지지체 표면의 산화막 및 잔여 불순물을 제거하고 수소 분리층과의 접합력을 향상시키기 위해 건식 플라즈마 표면처리를 실시하였다. 건식 플라즈마 표면처리는 고순도의 질소를 사용하여 질소 퍼징을 실시한 후 수소와 아르곤 혼합가스(H<sub>2</sub>:Ar = 1:9) 분위기에서 2.4 × 10<sup>-1</sup> torr의 압력, RF power 100 W의 공정 조건으로 10 분간 실시하였다. 이와 같은 다공성 지지체의 표면개질을 통하여 향후에 균일한 팔라듐 합금 분리층을 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

**2.2. 팔라듐-은 합금 분리막의 제조**

팔라듐과 은의 수소 분리층을 증착하기 위해 DC magnetron sputter와 팔라듐(Pd 99.95%) 및 은(Ag 99.99%) 스퍼터 타겟을 이용하여 120 W의 DC power, 1.0 × 10<sup>-3</sup> torr의 공정압력, 상온의 기판온도 공정 조건으로 총 6 μm 두께의 증착층을 증착하였다. 팔라

듐 1.5 μm/은 0.5 μm/팔라듐 3.0 μm/은 0.5 μm/팔라듐 0.5 μm 로 두께를 조절하여 팔라듐 및 은의 합금 조성을 조절하였으며, in-situ 방식으로 이와 같이 팔라듐과 은을 다중 증착하였다. 이후 팔라듐과 은 다중 증착층을 합금화 하기 위하여 수소와 아르곤 혼합가스(H<sub>2</sub>:Ar = 1:9) 분위기에서 1.0 × 10<sup>-3</sup> torr의 압력으로 진공 소결로를 이용하여 873 K의 온도로 2 시간 동안 Ag up-filling 열처리를 실시하였다.

**2.3. 지지체 표면개질 특성 분석 및 팔라듐-은 합금 분리막의 수소 투과 및 선택도 측정**

다공성 스테인리스 강 지지체의 표면개질에 대한 특성 평가는 주사전자현미경(FE-SEM; JEOL, JSM-6500F)을 이용하여 표면개질된 지지체 표면을 관찰하고 공초점 레이저 현미경(CLSM; Olympus, OLS 3000-300 mm autostage)으로 표면 평균 조도를 관찰하였으며, 지지체의 기체 투과 저항을 알아보기 위해 Air leak test 시스템을 이용하여 지지체의 기체 투과 저항을 측정하였다. Air leak test 시스템은 표면개질된 지지체의 투과 특성을 알아보는 장치로, 진공 펌프와 연결된 모듈을 이용하여 진공도의 변화가 없을 때까지 펌프를 작동하고 진공 펌프와 연결된 밸브를 닫고 1 분간 진공 누설을 측정하여 표면개질된 지지체의 진공 누설 특성을 평가하였다. 또한, 최종적으로 다공성 스테인리스 강 지지체의 수소 투과 저항을 측정하기 위해 수소 분리막의 수소 투과 및 선택도 측정 시스템[24]을 이용하여 상온과 0.2~1 bar의 압력(del-P) 범위에서 고순도 수소와 질소들을 사용하여 지지체의 수소 투과도와 수소 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)를 측정하였다.

표면개질된 다공성 스테인리스 강 지지체 표면에 팔라듐과 은을 다중 증착한 후 Ag up-filling 열처리로 제조된 팔라듐-은 합금 수소 분리막들은 주사전자현미경(FE-SEM; JEOL, JSM-6500F)으로 분리막의 미세구조를 분석하였으며, 에너지 분산 분광기(EDS; Oxford, EDS7557)로 표면 조성 분석을 하였으며, X선 회절 분석기(XRD; PANalytical, X'Pert PRO MPD)를 통해 분리막의 합금화 여부를 분석하였다.

팔라듐-은 합금 수소 분리막의 수소 투과 및 선택도를 평가하기 위한 방법으로는 수소 분리막 모듈, 가열로, 온도 조절기, 압력 조절기 및 게이지로 구성된 수소 투과 및 선택도 측정 시스템을 이용하였으며[24], 팔라듐-은 합금 수소 분리막을 모듈에 장착하여 623~873 K의 온도 범위와 1 bar의 압력(del-P)에서 고순도 수소와 질소들을 사용하여 분리막의 수소 투과도 및 수소 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)를 측정

하였다. 수소와 질소의 투과량은 Bubble flow meter 를 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

다공성 스테인리스 강 지지체는 구조 특성상 표면이 매우 거칠기 때문에 평탄도 및 조도가 좋지 않으며, 수십  $\mu\text{m}$  크기의 거대 기공들이 다량 분포하고 있기 때문에 표면에 수소 분리층을 코팅할 경우 균일하고 치밀하면서 얇은 수소 분리층을 형성하기 매우 어렵다.

이러한 문제를 해결하고자 기존 선행 연구에서는 SiC paper와 Diamond suspension을 사용한 미세 연마 공정을 도입하여 다공성 스테인리스 강 지지체 표면을 기공 없이 균일한 평탄도 및 조도를 갖도록 표면개질 한 후 그 위에 팔라듐 및 팔라듐 합금 금속을 증착하여 수소 분리막을 제조하였다[25].

하지만 이와 같은 지지체 표면개질 방법은 수소 투과 경로로 이용되는 지지체의 표면 개기공들을 매립하여 수소 투과 저항을 증가시킨다. 이처럼 수소 투과 및 선택도는 지지체 표면 상태에 의존하기 때문에, 수소의 투과 및 선택도를 동시에 향상시키기 위해서는 우선적으로 지지체의 평탄도와 조도, 표면 기공 크기를 제어하여 균일한 분리층 증착이 이루어져야 하며, 또한 분리층과 지지체의 계면에서 원활한 수소 투과가 가능한 적절한 개기공을 유지시킬 수 있는 지지체 표면개질 방법이 요구된다.

그림 1은 연마 공정 조건에 따른 다공성 스테인리스 강 지지체들의 구조적 표면 특성 및 연마된 지지체 상에 형성된 팔라듐-은 합금 수소 분리막 표면상태를 관찰한 결과들이다. 그림 1(a)의 표면개질 전 다공성 스테인리스 강 지지체 표면 미세구조 사진에서 볼 수 있듯이, 지지체의 표면 거칠기를 공초점 레이저 현미경으로 측정한 결과에 의하면 평균 조도가  $5.44 \mu\text{m}$  정도로 표면이 매우 거칠고 평탄도 및 조도가 좋지 않았으며 불균일한  $10 \mu\text{m}$  이상의 거대 기공들이 많이 분포하고 있었음을 확인할 수 있었다.

또한 최대 진공이  $3.0 \times 10^{-3}$  torr 인 진공 펌프가 연결된 진공 누설 시험기에 표면개질 전 다공성 스테인리스 강 지지체를 모듈에 장착하여 진공도의 변화가 없을 때까지 펌프를 가동하고, 이 후 밸브를 닫고 1분간 진공 누설을 측정하여 지지체 표면개질에 따른 기체 투과 특성을 알아보았다. 진공 누설 시험 결과 최대 진공이  $2.6 \times 10^2$  torr 이며 밸브를 닫자마자  $7.6 \times 10^2$  torr 으로 측정되었다. 이는 기체 분자들이 지지체의 거대 기공들을 통하여 큰 저항없이 모듈 내부로 유입되었기 때문으로 사료된다. 이와 같은 지지체 표면에 팔라듐 합금의 수소 분리층을 형성할 경우에는 균일하고 치밀한 수소 분리층을 형성시키기 어렵고, 또한 안정화 합금과 박막 조밀화를 형성하기 위한 열처리 후에도 지지체의 거대 기공들과 거친 표면 상태에 기인하여 수소 분리막에  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  크기의 거대 기공들이 여

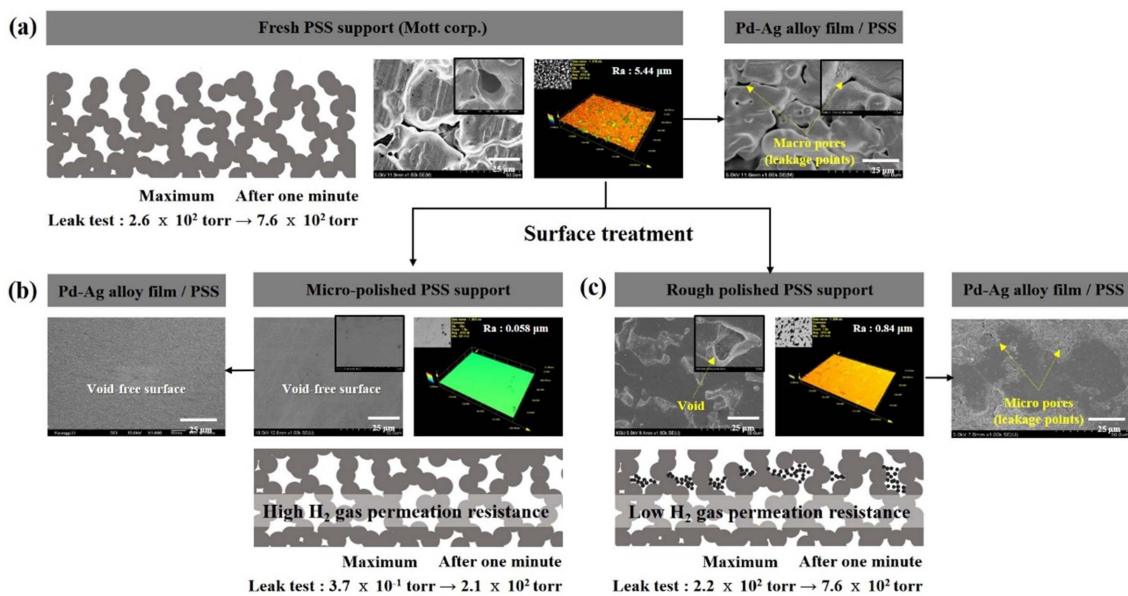


Fig. 1. Surface FE-SEM and CLSM images of porous stainless steel supports after surface treatment and Pd-Ag alloy hydrogen separation membranes on modified PSS supports: (a) fresh PSS support, (b) micro-polished PSS support, and (c) rough polished PSS support.

전히 생성되었다. 이와 같은 결과는 수소 분리 및 투과의 상용화 공정에 적용시에는 분리막의 거대 기공들을 통해 수소뿐만 아니라 다른 기체들까지 함께 투과되기 때문에 수소 선택도를 크게 저하시키고 고순도의 수소를 정제할 수 없게 된다.

따라서 다른 기체들의 투과 없이 수소만을 선택적으로 투과시키기 위해서는 지지체의 표면개질 공정을 통해 지지체 표면의 평탄도, 조도 및 거대 기공 크기를 제어하고 그 후 분리층 증착 및 열처리 공정을 통해 균일하고 치밀한 수소 분리층의 제조가 가능하도록 해야한다.

그림 1(b)는 미세 연마 방법(SiC paper 400~4000 grit, Diamond suspension 3 μm, 1 μm)으로 표면개질한 다공성 스테인리스 강 지지체의 표면 미세구조 및 모식도와 표면개질된 지지체 상에 팔라듐과 은을 증착 및 열처리하여 제조한 팔라듐-은 합금 수소 분리막의 표면 미세구조를 나타낸 결과들이다. 이와 같이 표면개질된 지지체의 표면상태의 경우에는 평균 조도가 0.058 μm 로 매우 우수한 표면 평탄도 및 조도를 보였으며, 표면 기공 없이 균일하고 치밀한 팔라듐-은 합금 수소 분리막이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

진공 누설 측정 결과에 의하면 최대 진공 3.7 × 10<sup>-1</sup> torr 이며 밸브를 닫고 1 분 유지후 2.1 × 10<sup>2</sup> torr 로 측정되었다. 이러한 결과는 Fresh 지지체와는 달리 지지체 표면상에 존재하는 거대 기공들이 미세 연마 처리에 의해 거의 제거되었기 때문에 지지체의 기체 투과 저항이 높게 발생하였다. 이로 인해 미세 연마 표면개질된 지지체 상에 치밀한 팔라듐-은 합금 수소 분리막을 형성할 경우에는 수소 선택도는 향상되지만 수소 투과도는 낮을 것으로 예측된다. 따라서, 수소 분리막을 상용화 하기 위해서는 수소 선택도 뿐만 아니라 수소 투과도도 동시에 향상되어야 함으로 지지체 표면개질 시에는 거대 표면기공의 크기를 작게 제어하여 균일한 수소 분리층이 형성시킬 수 있어야 하며 또한, 수소 분리층과 지지체 표면 사이의 계면에서 수소 투과 저항이 발생하지 않도록 적절한 미세 기공 크기로 제어하여 계면에서 수소 투과가 원활하게 진행할 수 있도록 해야한다.

그림 1(c)는 단순 연마 방법으로 표면개질한 다공성 스테인리스 강 지지체의 표면 미세구조 및 모식도와 표면개질된 지지체 상에 팔라듐과 은을 증착 및 열처리하여 제조한 팔라듐-은 합금 수소 분리막의 표면 미세구조를 나타낸 결과이다. 이와 같이 표면개질된 지지체의 표면상태의 경우에는 평균 조도가 0.84 μm 로 우수한 표면 평탄도 및 조도를

보였지만 표면에 거대 기공들이 잔존하고 있으며, 진공 누설 측정 결과에 의하면 최대 진공이 2.2 × 10<sup>2</sup> torr 이며 밸브를 닫아주는 동시에 7.6 × 10<sup>2</sup> torr 로 변하였다. 이는 앞의 결과들과 비교하여 기체 분자들이 지지체의 거대 기공들을 통해 큰 저항 없이 빠르게 모듈 내부로 유입되기 때문이다. 그러나 이와 같은 거대 기공들로 인해 균일하고 치밀한 팔라듐-은 합금 수소 분리막이 형성되지 못하였다. 따라서, 지지체 표면의 거대 기공들의 크기 및 기공과 표면 사이의 단차를 감소시키기 위해 지지체 및 수소 분리층과 반응하지 않는 ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더 매립 공정을 수행하였다.

그림 2는 ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더 매립 방법에 따른 다공성 스테인리스 강 지지체 및 매립된 지지체 상에 형성된 팔라듐-은 합금 수소 분리막의 구조적 표면특성을 나타낸 결과이다. 그림 2(a)의 프레스를 이용하여 매립한 경우에는 평균 조도가 0.41 μm 로 향상된 평탄도 및 조도를 보였지만 일부 매립된 부분에 함몰부들이 존재하여 거대 기공들을 완벽히 매립하지 못하였으며, 이에 따라 진공 누설 측정결과 최대 진공이 1.3 × 10<sup>2</sup> torr 이며 밸브를 잠그자마자 급하게 7.6 × 10<sup>2</sup> torr로 변하였다.

또한, 지지체 표면부에도 ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더들이 덮혀 있어 팔라듐-은 합금 수소 분리막 제조시에도 이들 입자들에 의한 불균일 증착 및 낮은 화학적 친화도에 의해 분리막의 박리가 발생할 것으로 사료된다. 이러한 결과는 프레스 매립 방법에 의해 거대 기공 내부로 파우더들이 깊숙이 매립되지 못할 뿐만 아니라 지지체 표면상에 도포된 ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더들이 프레스 압력에 의해 박혀 제거되지 않기 때문이다. 따라서, 수소 분리층 증착 및 열처리 후에도 표면에 미세 기공들이 형성되어 수소 선택도를 크게 저하시킬 것으로 사료된다.

진공 펌프를 이용하여 매립한 경우에는 그림 2(b)의 알 수 있듯이 평균 조도가 0.25 μm로 프레스 매립 방법보다 우수한 평탄도 및 조도를 나타내었으며, 거대 기공들의 크기가 평균 100 nm로 제어되었다. 이에 따라 진공 누설 측정결과 최대 진공이 5.1 × 10<sup>1</sup> torr 로 프레스 매립 방법의 최대 진공도보다 약간 기체 투과 저항이 증가한 것을 알 수 있다. 또한, 밸브를 잠그자마자 급하게 7.6 × 10<sup>2</sup> torr 로 변하였으며, 이후 진공 매립된 지지체 상부에 형성된 팔라듐-은 합금 수소 분리막은 표면 기공이 거의 없이 균일하고 치밀한 표면 상태를 유지하였다.

결과적으로 진공 펌프로 ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더를 매립한 표면개질 방법을 통해 다공성 스테인리스 강 지지체의 표면 평탄도, 조도 및 거대 기공 크기를

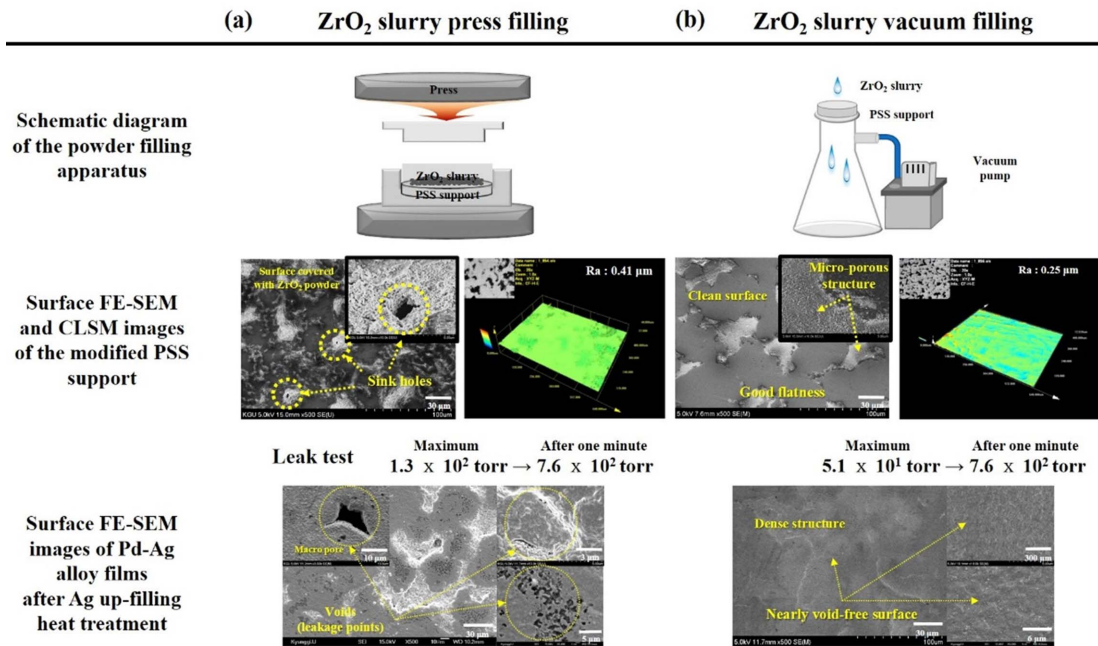


Fig. 2. Surface FE-SEM and CLSM images of porous stainless steel supports after ZrO<sub>2</sub> powder filling and Pd-Ag alloy hydrogen separation membranes on modified PSS supports: (a) press filling, (b) vacuum filling.

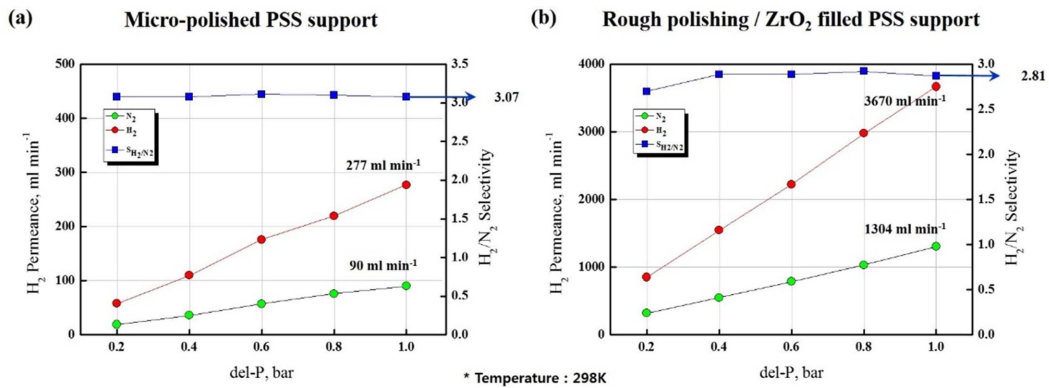


Fig. 3. Hydrogen permeance and H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of porous stainless steel supports according to surface treatment: (a) micro-polished PSS support, (b) rough polishing / ZrO<sub>2</sub> filled PSS support.

효과적으로 제어할 수 있었으며, 이에 따라 향후 균일하고 치밀한 수소 분리막의 제조가 가능하여 수소 선택도를 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다. 또한, 다공성 스테인리스 강 지지체의 거대 기공 크기를 줄이기 위해 ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더를 매립 물질로 사용함으로써 고온에서도 안정적으로 계면에서 다공성 상태를 유지하여 우수한 수소 투과도를 나타낼 것으로 예상된다.

그림 3은 미세 연마 방법과 단순 연마/ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더 진공 매립 방법으로 표면개질한 다공성 스테인리스 강 지지체의 수소 투과 및 선택도를 나타낸 결과이다. 고순도의 수소 및 질소들을 사용하여 표면개질된 다공성 스테인리스 강 지지체를 모듈에 장착한 후 상온과 0.2~1.0 bar의 압력(del-P)

범위에서 지지체 수소 투과 및 선택도를 측정하였다.

그림 3(a)의 미세 연마의 경우에는 1 bar의 압력(del-P)과 상온에서 277 ml/min의 수소 투과 및 90 ml/min의 질소가 투과되었으며 3.07 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 수소 선택도를 나타내었다. 이는 미세 연마를 통해 지지체 표면의 거대 기공들이 제거되어 기공이 없는 표면 상태를 유지하여 기체 투과 저항이 높게 나타난 것으로 사료된다.

그림 3(b)의 단순 연마/ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더 진공 매립의 경우에는 모듈 장착 후 상온과 0.2~1.0 bar의 압력(del-P)에서 지지체 수소 투과 및 선택도를 측정한 결과 1 bar의 압력(del-P)과 상온에서 3670 ml/min의 수소 투과 및 1304 ml/min의 질소가 투과되었으며 2.81 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 수소 선택도를 나타내었다. 이

와 같이 수소 투과도의 증가는 거대 기공들에 순차적으로 5 μm 와 100 nm 의 ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더들이 매립되어 지지체의 거대 기공들에 100 nm 의 미세 기공들이 다수 형성됨으로써 분리층과 지지체의 계면에서 수소가 투과하기에는 큰 저항이 없는 것으로 사료된다. 따라서 이와 같은 표면개질 방법은 수소 분리막 형성 후에도 비교적 수소 투과 특성이 우수할 것으로 예상된다.

이상과 같은 표면개질된 다공성 스테인리스 강 지지체들의 수소 투과 및 선택 특성들은 그림 1 및 2에서 설명된 진공 누설 측정 결과와 비교적 일치하였다. 또한, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 의 수소 선택도는 유사하지만 미세 연마 표면개질된 지지체의 경우에는 진공 매립에 비해 상대적으로 질소 누설의 절대량이 매우 작으므로 고순도의 수소 정제로서는 바람직한 표면개질 방법으로 사료된다.

기존에 연구된 팔라듐-은 합금 수소 분리막들은 고온에서 금속 지지체 성분들이 분리층의 표면으로 확산되는 것에 대한 불완전한 차폐 특성을 지니고 있다. 또한, 균일한 표면 미세구조 및 조성제어의 어려움 등의 문제점들이 존재한다. 표면개질된 다공성 스테인리스 강 지지체 상에 팔라듐 합금 분리막을 제조할 경우에는 스테인리스 강의 주요 금속 성분(Fe 66.7 wt%, Cr 19.3 wt%, Ni 9.4 wt% 등)들이 팔라듐 합금 분리막으로 확산한다. 이와 같은 지지체 성분들의 표면 확산은 수소 분리층의 합금 조성을 변형시켜 수소 투과도를 저하시키고, 또한 분리층의 미세구조 변이를 야기시켜 결과적으로 분리막의 파괴로 이어져 수소 분리막의 기능성을 상실하게 된다[19,26].

이에 따라 지지체 성분의 표면 확산을 방지하기 위하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 및 SiO<sub>2</sub> 등으로 구성된 세라믹 확산방지막을 사용하고 있다[27]. 그러나 이와 같은 세라믹 확산방지막들은 금속 지지체와 팔라듐 합금층과의 화학적 친화도가 나쁘기 때문에 계면에서 접합력 저하를 일으켜 수소 분리막의 내구성을 감소시키며, 합금화 및 수소 분리막의 상용화 온도에서 수소 분리층과 세라믹 확산방지막의 계면에서 열충격에 의해 균열이 발생하여 궁극적으로 수소 분리막의 파괴를 일으킨다[28].

따라서 수소 투과도 및 내구성이 우수한 팔라듐 합금 수소 분리막을 제조하기 위해서는 계면간의 접합력을 향상시키는 금속 확산방지막을 사용하거나 또는 지지체 성분의 표면 확산을 최소화 할 수 있는 방법들이 연구되고 있다. 따라서 본 연구자들에 의해 개발된 팔라듐과 은 다중 증착에 의한 효과적인 확산방지가 이루어지도록 하여 지지체 성분들의 표면 확산을 방지하였다[29].

기존에 연구된 바와 같이, 팔라듐 합금 수소 분리막의 두께에 따른 수소 투과도와 수소 선택도는 서로 반비례적인 관계이기 때문에 수소 투과도 및 선택도를 동시에 상승시키기 위해서는 수 μm 의 얇은 분리층 두께에서 조밀한 구조를 갖는 분리층을 제조하여야 한다[24]. 이에 따라 수소 분리 및 확산방지의 동시 기능성을 유지하기 위해 이준형 외 연구자들에 의한 개선된 공정을 사용하여[30] 표면개질된 다공성 스테인리스 강 지지체 상에 팔라듐과 은을 다중 증착하여 팔라듐/은 수소 분리층을 제조하였으며, 그림 4에 결과를 요약하여 확산방지막 효과를 설명하였다.

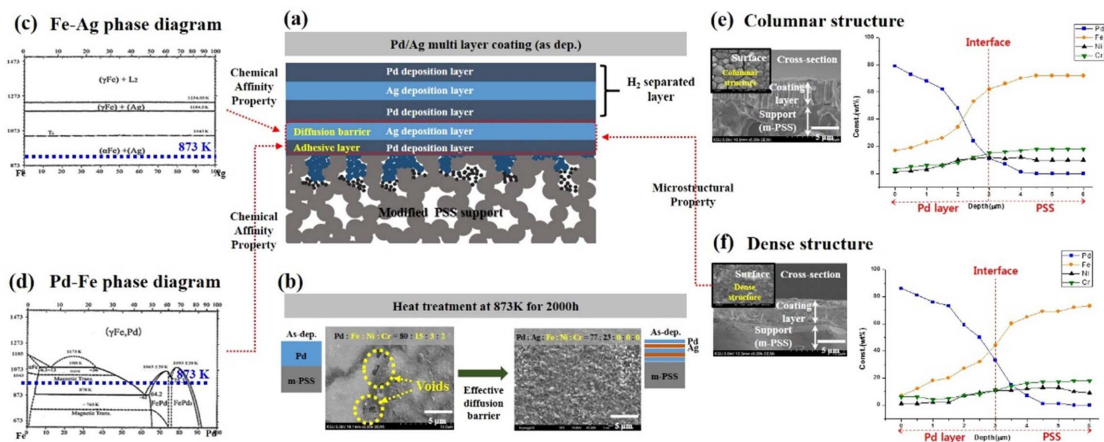


Fig. 4. Schematic illustration of Pd/Ag sputter multi-deposition diffusion barrier: (a) Characteristics of Pd/Ag multi-layer on the modified PSS support for H<sub>2</sub> separation and intermetallic diffusion barrier, (b) surface FE-SEM images and EDS composition of Pd-Ag alloy films after heat treatment at 873K for 2000h, (c) Fe-Ag phase diagram, (d) Pd-Fe phase diagram, FE-SEM images and EDS composition line scan profiles of (e) columnar and (f) dense Pd structure, respectively, after 873K for 100 h.



그림 4(a)는 표면개질된 다공성 스테인리스 강 지지체 상에 팔라듐 1.5  $\mu\text{m}$ /은 0.5  $\mu\text{m}$ /팔라듐 3.0  $\mu\text{m}$ /은 0.5  $\mu\text{m}$ /팔라듐 0.5  $\mu\text{m}$ /표면개질된 다공성 스테인리스 강 지지체 순서로 스퍼터 다중 증착한 결과를 나타낸 모식도이다. 지지체 표면 바로 위에 증착된 은 0.5  $\mu\text{m}$  /팔라듐 0.5  $\mu\text{m}$  층은 확산방지 기능을 가지며, 그 상부의 팔라듐 1.5  $\mu\text{m}$ /은 0.5  $\mu\text{m}$ /팔라듐 3.0  $\mu\text{m}$  층은 수소 분리 기능을 나타내도록 5중으로 연속적으로 증착을 하였다.

그림 4(b)는 표면개질된 다공성 스테인리스 강 지지체 표면 상에 스퍼터 장비를 사용하여 팔라듐 박막을 증착한 시편과 팔라듐과 은을 5중 증착한 박막층의 시편들을 873 K 에서 2000 시간동안 열처리한 후에 박막층들의 내구성 결과를 나타내었다. 팔라듐만 증착한 수소 분리막은 지지체 성분의 확산방지 기능이 없기 때문에 장시간의 상용화 온도의 열적 분위기에서 팔라듐, 철, 니켈 및 크롬들의 중량 성분비가 80, 15, 3, 2로 지지체 성분들의 상당한 양이 분리막의 표면으로 확산하였으며, 이들 조성 변화에 의해 박막층의 상전이가 발생하여 기공들이 과다하게 형성되어 분리막의 미세구조가 심하게 변형되었다. 이에 반해 팔라듐과 은을 5중 증착한 수소 분리막은 장시간의 상용화 온도의 열적 분위기에서도 치밀질의 미세구조가 일정하게 유지되었으며 지지체 성분들이 분리층으로 표면 확산없이 일정한 팔라듐과 은의 포화 조성을 이루어 효과적인 지지체 성분들의 확산방지 기능을 함을 알 수 있었다.

이와 같은 결과는 그림 4(c)의 철과 은의 상태도[31]에서 나타낸 바와 같이, 873 K 에서 철과 은이 서로 상분리되는 특성을 가지고 있어 서로 고용되지 않기 때문에 합금화 및 상용화 온도의 열적 분위기에서 지지체 성분인 철의 표면으로의 확산을 차폐하여 팔라듐과 은이 안정된 결정화 및 합금화가 가능하다. 결과적으로 장시간의 상용화 온도의 열적 분위기에서도 안정적으로 치밀질의 미세구조를 유지할 수 있으며, 분리막 표면에서 철 성분의 검출없이 균일한 포화 합금 조성(77 wt% Pd : 23 wt% Ag)을 이룸을 알 수 있었다.

그림 4(d)는 철과 팔라듐의 상태도[32]를 나타낸 것으로 873 K 에서 서로 약 63 wt% 까지의 Pd 또는 90 wt% Pd 이상에서 상호 고용이 가능하기 때문에 표면개질된 다공성 스테인리스 강 지지체 표면에 0.5  $\mu\text{m}$  의 팔라듐을 증착함으로써 지지체의 주요 성분인 철과 팔라듐이 고용되어 합금의 안정된 계면구조를 형성해 분리층과 지지체 계면간의 접합력이 향상되어 분리막의 내구성이 2000 시간

동안 우수한 것으로 나타났다.

그림 4(e)와 4(f)는 표면개질된 다공성 스테인리스 강 지지체 상에 팔라듐만 사용하여 주상정 구조 및 치밀질 구조로 각각 3  $\mu\text{m}$  의 수소 분리층을 증착한 후, 상용화 온도인 873 K 에서 100 시간동안 열처리한 팔라듐 박막의 표면 및 단면 FE-SEM 미세구조와 EDS line scan profile의 조성 변화를 관찰한 결과들이다. 그림 4(a)의 주상정 구조의 팔라듐 박막의 표면 미세구조 및 조성을 관찰해보면, 주상정 구조의 기공들에 기인하여 팔라듐 결정립들이 매우 거대하고 불균일하게 형성되었으며, 17 wt% 철 성분이 분리층 표면으로 확산되었다. 반면에 그림 4(b)의 치밀질 구조의 팔라듐 수소 분리막은 팔라듐 결정립들이 미세하고 균일하게 형성되었으며, 표면에서 검출된 철 성분은 9 wt%로 주상정 구조의 팔라듐 수소 분리막보다 약 1/2배 적게 검출되었다. 이와 같은 결과는 다량의 기공들을 포함하고 있는 주상정 구조의 경우에는 박막 구조가 덜 충전되어 있기 때문에 충전률이 높은 치밀질 구조의 수소 분리막보다 철 성분의 확산 속도가 빠르게 나타나기 때문이다[33].

따라서 주상정 구조보다는 치밀질 구조로 수소 분리층을 제조하였을 경우에는 지지체 성분의 표면 확산을 상당히 억제할 수 있으므로 수소 분리층을 치밀질 구조로 제조하는 것이 바람직하다. 따라서 위와 같은 복합적인 미세구조적 및 화학 친화력 특성을 겸비한 팔라듐/은 다중 증착한 수소 분리막은 873 K 온도에서 2000 시간동안에 다공성 스테인리스 강 지지체 성분들의 표면 확산을 효과적으로 방지할 수 있는 확산방지 기능뿐만 아니라 내구성이 우수함을 확인할 수 있었다.

그림 5는 표면개질된 지지체 상에 스퍼터 다중 팔라듐/은 증착된 분리막의 우수한 수소 투과-선택성 특성의 결과를 도시적으로 나타낸 것이다.

이와 같이 균일하고 치밀한 증착을 위해 단순 연마/진공 매립 방식으로 표면개질한 지지체 상에 고기능성 DC magnetron sputter와 팔라듐(Pd 99.95%) 및 은(Ag 99.99%) 스퍼터 타겟을 이용하여 총 6  $\mu\text{m}$  두께(팔라듐 1.5  $\mu\text{m}$ /은 0.5  $\mu\text{m}$ /팔라듐 3  $\mu\text{m}$ /은 0.5  $\mu\text{m}$ /팔라듐 0.5  $\mu\text{m}$ )의 얇은 막을 표면개질된 다공성 스테인리스 강 지지체 상부에 in-situ 방식으로 5중 증착하였으며, 120 W의 DC power,  $1.0 \times 10^{-3}$  torr 의 공정압력, 상온의 기판온도 공정 조건으로 팔라듐 및 은 다중 증착층의 미세구조를 고밀도, 치밀질로 형성하였다. 이후 팔라듐과 은 다중 증착층을 합금화 하기 위하여 진공 소결로를 이용하여 수소와 아르곤 혼합가스( $\text{H}_2:\text{Ar} = 1:9$ ) 분위기와  $1.0 \times 10^{-3}$  torr

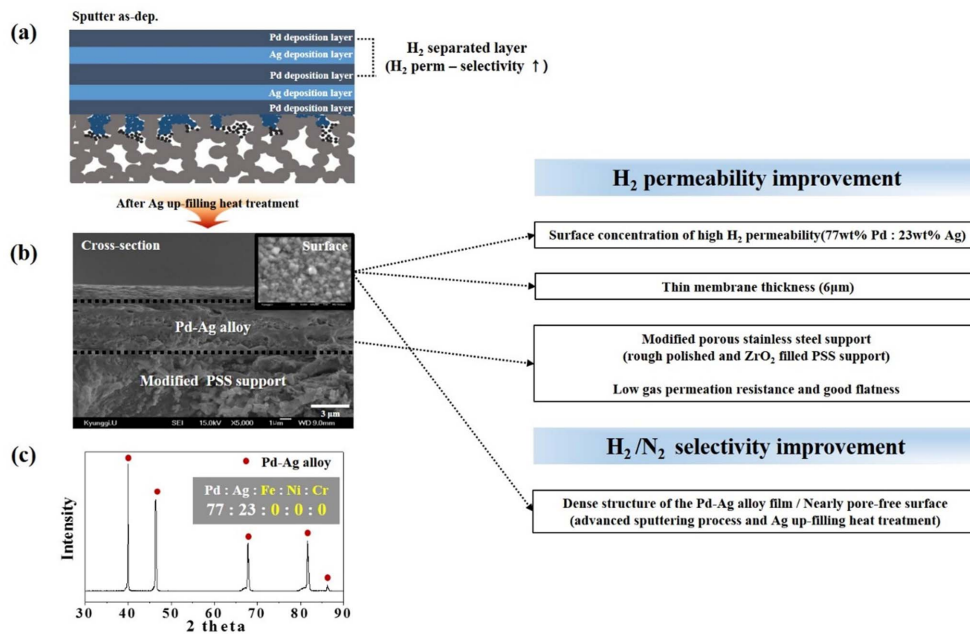


Fig. 5. Schematic illustration of Pd/Ag sputter multi-deposition on the modified PSS support for high H<sub>2</sub> perm-selectivity: (a) Pd/Ag multi-layer, (b) surface and cross-sectional FE-SEM images, (c) XRD patterns and surface concentration of Pd-Ag alloy films after heat treatment at 873 K for 2 h.

의 압력에서 상용화 온도를 고려하여 873 K의 온도를 설정하고, 2 시간 동안 Ag up-filling 열처리를 실시하여 치밀한 팔라듐-은 합금 수소 분리막을 제조하였다.

상부의 균일하고 치밀한 팔라듐 1.5 µm/은 0.5 µm/팔라듐 3.0 µm 층은 수소 분리기능을 갖는 증착막들로 이와 같은 적층 순서와 두께를 조절함으로써 Ag up-filling 열처리 후에 팔라듐 77 wt%와 은 23 wt%의 최적 수소 투과 조성[23]과 안정된 팔라듐-은 합금을 유지하고 치밀한 미세구조 갖도록 하는데 목적이 있다.

그림 5(a)는 표면개질된 다공성 스테인리스 강 지지체 상부에 5중 증착된 구조를 나타낸 모식도이다. 표면개질된 다공성 스테인리스 강 지지체 상부에 균일하고 치밀 구조를 갖는 팔라듐과 은을 5중 증착하여 Ag up-filling 열처리를 한 분리막의 미세구조 결과를 그림 5(b)의 표면과 단면 주사전자현미경 사진에 나타내었다. 치밀한 구조와 거의 기공이 없는 분리막 표면을 나타내었으며, 이는 앞에서 설명한 바와 같이 지지체 단순 연마/ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파워 더 진공 매립 방식의 표면개질을 통해서 불균일한 평탄도와 조도를 서브 마이크론의 조도로 제어하고, 또한 거대 기공들을 평균 100 nm로 제어하고 평탄도가 우수함으로써 수 µm의 얇은 두께에서도 균일하고 치밀한 팔라듐-은 합금 분리층 제조가 가능하였다.

또한, 그림 5(c) XRD 분석결과에서 보이듯이 확산방지 기능에 의한 지지체의 금속 성분들이 분리층으로 확산하는 것을 방지하여 안정된 결정화 및 합금화에 의해 팔라듐과 은이 안정적으로 합금화를 이루고 있음을 확인할 수 있었다.

따라서 고 수소투과의 팔라듐-은 합금 조성(77 wt% Pd : 23 wt% Ag)을 유지하여 6 µm의 얇은 두께와 열린 계면 구조를 형성함으로써 수소 투과도가 증진될 것으로 예측되며, 또한 표면 기공이 거의 없는 치밀한 박막층을 제조함으로써 수소 선택도도 향상될 것으로 기대된다.

즉, 그림 4와 5의 결과에서 알 수 있듯이 팔라듐과 은의 적층 순서 및 두께 조절을 통한 스퍼터 다중 증착과 Ag up-filling 열처리를 함으로써, 상부에 형성된 팔라듐 1.5 µm/은 0.5 µm/팔라듐 3.0 µm 층은 팔라듐 77 wt%와 은 23 wt%의 수소 최적 투과 조성과 아울러 얇은 분리막 두께에서 치밀한 박막층을 형성하여 우수한 수소 투과 및 분리 기능을 갖도록 하였고, 하부에 은 0.5 µm/팔라듐 0.5 µm 층은 확산방지와 지지체와의 접합력을 향상시키는 기능을 겸비하도록 하였으며, 이와 같은 방법에 의해 수소 분리막을 상용화할 수 있도록 수소 분리막의 기능성들을 효과적으로 개선하였다.

그림 6은 팔라듐-은 합금 분리막을 제조하기 위한 공정순서들을 나타낸 것으로 다공성 스테인리스 강 지지체의 표면개질 방식과 스퍼터 다중 증착 및

**Process flow chart of Pd-Ag alloy membrane fabrication**

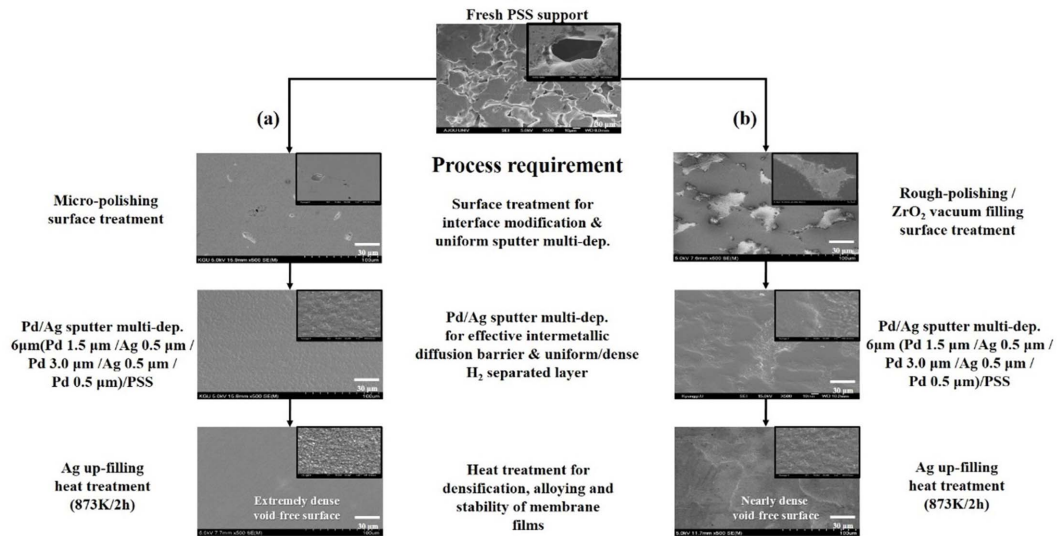


Fig. 6. Process flow chart and requirement of Pd-Ag alloy membrane fabrication according to surface treatment, sputter multi-layer deposition, and Ag up-filling heat treatment: (a) micro-polishing surface treatment, (b) rough polishing / ZrO<sub>2</sub> vacuum filling surface treatment.

Ag up-filling 열처리에 따른 팔라듐-은 합금 수소 분리막의 표면 미세구조 상태 및 각 공정들에서 필요로 하는 요건을 나타낸 결과이다.

표면개질 공정은 앞에서 언급한 바와 같이 지지체 표면의 불균일한 평탄도와 조도, 및 거대 기공들을 제어하여 균일한 스퍼터 다중 증착이 가능하도록 할 수 있어야 될 뿐만 아니라 분리층과 지지체의 계면에서 기체 투과가 용이하도록 미세 다공성 구조를 형성하여야 한다. 또한 스퍼터 다중 증착 공정은 균일하고 치밀한 분리층을 증착할 수 있어야 하며 다중 증착층의 두께를 조절하여 조성을 제어하고, 효과적인 지지체 금속 성분의 확산방지 기능을 하기 위해 팔라듐과 은을 다중 증착해야 한다. 또한, Ag up-filling 열처리 공정에 의한 분리막의 치밀화 및 합금화를 통해 안정된 팔라듐-은의 합금 및 수소 최적 투과 조성을 유지할 수 있도록 해야 한다.

그림 6(a)의 미세 연마 표면개질 방법은 지지체 표면의 거대 기공들을 거의 모두 제거함으로써 매우 우수한 평탄도와 조도를 나타내었다. 따라서 균일하고 치밀한 팔라듐과 은의 스퍼터 다중 증착이 가능하고, Ag up-filling 열처리에 의해 균일하고 기공이 없는 매우 치밀한 팔라듐-은 합금 수소 분리막을 형성할 수 있지만 기체 투과 경로인 지지체의 표면 기공들이 거의 제거되어 표면개질된 지지체 상부에 형성된 팔라듐-은 합금 분리층과 지지체의 계면에서 높은 수소 투과 저항이 발생할 것으로 예상된다.

그림 6(b)는 단순 연마 공정 후 잔존한 거대 기공들에 선택적으로 ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더들을 진공 매립함으로써 양호한 평탄도와 조도를 나타내었다. 따라서 지지체 상부에 균일하고 치밀한 팔라듐과 은의 다중 증착이 가능하고 Ag up-filling 열처리에 의해 균일하고 기공이 거의 없는 치밀한 팔라듐-은 합금 수소 분리막을 형성하여 수소 선택도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 거대 기공들의 크기를 100 nm 크기의 다수의 미세 기공들로 제어함으로써 팔라듐-은 합금 분리층과 지지체의 계면에서 기체 투과 저항을 낮추어 수소 투과도를 동시에 개선시킬 수 있을 것으로 예상된다.

그림 7은 지지체 표면개질 공정 방법에 따라 제조된 팔라듐-은 합금 수소 분리막의 수소 투과도 (ml·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup>) 및 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)를 비교한 결과들이다.

수소 투과 및 선택도 측정 시스템을 이용하여 1 bar의 압력(del-P)과 623~873 K의 온도 범위에서 수소 투과 및 선택도를 측정하였다. 수소 투과도 측정 결과 873 K의 온도와 1 bar의 압력(del-P)에서 미세 연마로 표면개질한 다공성 스테인리스 강 지지체 표면 상에 제조한 팔라듐과 은 합금 수소 분리막의 경우에는 9.5 ml·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup>의 수소 투과도를 나타내었다. 또한 지지체의 표면 평탄도 및 조도가 매우 우수하여 치밀한 팔라듐-은 합금 수소 분리막이 형성되어 이로 인해 질소가 전혀 투과할 수 없게 되어 수소만을 선택적으로 투과시키기 때문에 873 K와 1 bar(del-P)의 수소투과 조

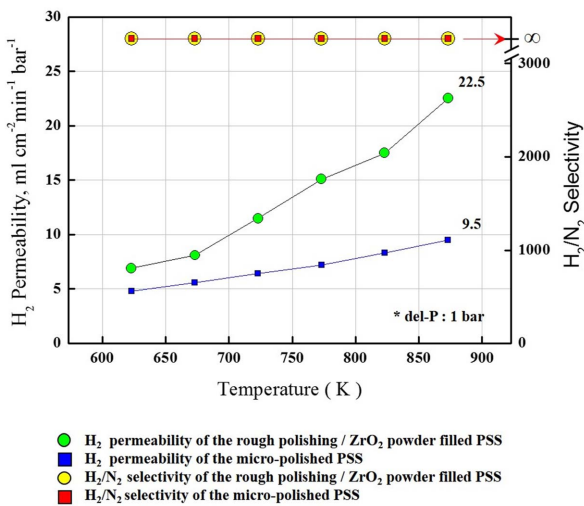


Fig. 7. Hydrogen perm-selectivity of Pd-Ag alloy hydrogen membranes on micro-polished and rough polishing/ ZrO<sub>2</sub> powder filled PSS supports at various operation temperatures.

건에서 질소가 측정장비의 오차범위 내에서 감지되지 않아 수소의 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)가 무한대로 매우 우수하게 나타났다.

반면에 단순 연마와 ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더를 진공 매립으로 표면개질한 다공성 스테인리스 강 지지체

표면 상에 제조한 팔라듐과 은 합금 수소 분리막의 경우 22.5 ml·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup>의 우수한 수소 투과도를 나타내었으며, 양호한 표면 조도 및 평탄도를 나타냄과 동시에 거대 기공을 100 nm의 다수의 미세 기공들로 제어함으로써 치밀한 팔라듐-은 합금 수소 분리막을 제조하여 873 K와 1 bar(del-P)의 수소 투과조건에서 질소가 측정장비의 오차범위 내에서 감지되지 않아 수소의 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)가 무한대로 매우 우수하게 나타났다.

이와 같이 분리층과 지지체 사이의 계면의 기체 투과 저항을 낮추기 위해 ZrO<sub>2</sub> 세라믹 파우더를 진공 매립한 경우에는 기존의 미세 연마 표면개질된 팔라듐-은 합금 수소 분리막보다 약 2.3배 가량 향상된 우수한 수소 투과도를 나타내었으며, 873 K와 1 bar(del-P)의 수소 투과조건에서 측정장비의 오차 범위 내에서 질소가 감지되지 않아 무한대의 우수한 수소 선택도를 나타내었다. 이와 같은 수소 투과도와 수소 선택도 측정 결과는 표 1에서 알 수 있는 바와 같이 기존 보고된 논문들과 비교하였을 때 수소 선택도는 무한대이면서 수소 투과도가 약 2.1배[24], 약 1.7배[25] 향상되었으며, 수소 투과 및 선택도가 모두 우수하여 수소 투과 및 선택 특성을 동시에 만족하였다[9,34-41]. 이러한 결과는 지지체

Table 1. Comparison of different Pd-based membranes reported in the literature.

Support Material	Membrane		Temp (K)	Pressure ΔP (bar)	Permeance (ml cm <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> )	Selectivity	Ref.
	Material	Thick (μm)					
PNS	Pd / Cu	6	773	6.89	10.6	Infinity (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	[24]
PNS	Pd / Cu	4	773	6.89	13	Infinity (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	[25]
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd / Ag	0.35	523	-	20.16	5.7 (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	[34]
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd / Ag	0.4	573	-	13.44	80 (H <sub>2</sub> /He)	[35]
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd / Ag	1	684	1	21.50	1000 (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	[9]
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd / Ag	0.18	573	-	10.35	3845 (H <sub>2</sub> /He)	[36]
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd / Ag	1	623	2	26.88	80 (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	[37]
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd / Ag	1	473	-	470.4	3.6 (H <sub>2</sub> /Ar)	[38]
YSZ - γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd / Ag	0.71	278	3	9.54	10 (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	[39]
PSS	Pd / Ag	4	623~723	19.6	40.66	500 (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	[40]
PSS	Pd / Au	12	673	1	16.12	>10,000 (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	[41]
PSS	Pd / Ag	6	873	1	22.5	Infinity (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	This work

의 표면 평탄도와 조도를 제어하고 거대 기공들에 선택적으로  $ZrO_2$  세라믹 파우더를 진공 매립하여 거대 기공을 100 nm 크기의 다수의 미세 기공들로 조절함으로써 분리층과 지지체 사이의 계면에서 기체 투과가 용이하도록 하여 향상된 수소 투과도를 나타낸 것으로 사료된다. 또한, 단순 연마로 불균일한 평탄도 및 조도를 제어하고 거대 기공들에  $ZrO_2$  세라믹 파우더를 진공 매립 방법으로 매립함으로써 양호한 표면 평탄도를 나타내어 거의 균일하고 치밀한 팔라듐-은 합금 수소 분리층을 형성하여 질소가 전혀 투과할 수 없어 수소의 선택도 또한 동시에 향상된 것으로 사료된다. 이와 아울러 지지체 표면개질 방법에 따른 수소 투과 및 선택도의 최적화를 위해 고온-고압의 가혹한 상용화 분위기에서도 수소 분리막의 기능성 및 내구성 특성들의 추가적인 연구가 더 필요할 것으로 사료된다.

결과적으로 단순 연마/ $ZrO_2$  세라믹 파우더의 진공 매립을 사용한 표면개질 방법은 다공성 스테인리스 강 지지체의 표면 평탄도, 조도 및 거대 기공 크기를 효과적으로 제어함으로써 기존의 미세 연마 방법으로 표면개질한 팔라듐-은 합금 수소 분리막에 비해 수소 투과 및 선택도 동시에 향상시킬 수 있었으며, 또한 분리막의 내구성도 우수하였다. 따라서 단순 연마/ $ZrO_2$  세라믹 파우더 진공 매립의 표면개질 방법을 이용하여 수소 분리막을 제조할 경우, 마이크로 연료전지, 석탄이용 연료전지 발전(Integrated coal gasification fuel cell combined cycle), 석탄가스화 복합발전(Integrated gasification combined cycle), 수소 스테이션 및 이산화탄소 포획 및 저장(Carbon capture and storage), IT 등의 고순도 수소를 필요로 하는 첨단산업 뿐만 아니라 다양한 수소 정제 및 분리 분야에서 폭넓게 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

수소 분리막이 수소 정제 및 분리 분야에서 폭넓게 응용되기 위한 상용화 요건으로는 수소 분리막의 우수한 수소 투과 및 선택도 뿐만 아니라 내구성을 동시에 필요로 한다. 상용화 요건들을 만족시키기 위해 다공성 스테인리스 강 지지체를 사용하여 미세 연마와 단순 연마/ $ZrO_2$  세라믹 파우더 매립(프레스 매립, 진공 매립)의 표면개질 방법들을 사용하였으며, 팔라듐과 은의 스퍼터 다중 증착과 Ag up-filling 열처리를 통하여 팔라듐-은 합금 수소 분리막을 제조하였다. 제조된 팔라듐-은 합금 수소

분리막의 미세구조적 및 열적 특성을 고찰하였으며, 또한 지지체 표면개질 방법에 따른 수소 분리막의 수소 투과 및 선택 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

미세 연마 표면개질 방법은 우수한 표면 평탄도 및 조도를 나타내었으나 기체 투과 저항이 높아서 상대적으로 낮은 지지체 수소 투과도를 나타낸 반면, 단순 연마/ $ZrO_2$  세라믹 파우더 진공 매립의 표면개질 방법은 상대적으로 높지 않은 표면 평탄도 및 조도를 나타내었지만 기체 투과 저항을 현저하게 감소시켜 높은 지지체 수소 투과 특성을 나타내었다.

프레스 매립 방법은 불균일한 매립으로 인해 함몰부가 발생하여 상대적으로 높지 않은 표면 평탄도 및 조도를 나타낼 뿐만 아니라  $ZrO_2$  세라믹 파우더들이 금속 표면부에 잔존하여 불균일한 증착이 발생한 반면, 진공 매립 방법은 균일하게 매립되어 상대적으로 높은 표면 평탄도 및 조도를 나타내어 균일한 증착이 가능하였다.

단순 연마/ $ZrO_2$  세라믹 파우더 진공 매립의 표면개질된 다공성 스테인리스 강 지지체 표면상에 팔라듐과 은을 스퍼터 5중 증착 및 Ag up-filling 열처리를 실시하여 제조된 수소 분리막은 또한 팔라듐-은 박막층의 안정된 결정화 및 합금화를 통해 수소 투과 최적 조성을 유지하고 균일하고 치밀한 막을 형성하여 수소 투과 및 선택도를 동시에 향상시킬 수 있었다.

단순 연마/ $ZrO_2$  세라믹 파우더 진공 매립의 표면개질된 다공성 스테인리스 강 지지체 표면상에 팔라듐과 은을 스퍼터 5중 증착 및 Ag up-filling 열처리를 통하여 팔라듐-은 합금 분리막을 제조함으로써, 확산방지 기능뿐만 아니라 분리층과 지지체의 계면 접합력을 향상시킴에 따라 873 K의 온도에서 2000 시간 동안 장시간 고온 열처리 후에도 안정한 미세구조와 조성을 갖는 내구성이 우수한 수소 분리막 특성을 나타내었다.

미세 연마 표면개질된 팔라듐-은 합금 수소 분리막의 경우에는 지지체의 높은 기체 투과 저항으로 인해 분리막의 낮은 수소 투과도를 나타내지만 지지체의 질소 Leak가 적어 고순도의 수소 정제에 적합할 것으로 사료된다. 이에 반해 단순 연마/ $ZrO_2$  세라믹 파우더 진공 매립으로 표면개질된 팔라듐-은 합금 수소 분리막의 경우에는 수소 투과 및 선택도가 동시에 향상될 뿐만 아니라 내구성 또한 우수하여 다양한 수소 분리 및 정제 분야에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 후 기

이 논문은 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 20143030040820).

## References

- [1] BP p.l.c, BP Statistical Review of World Energy, 63<sup>rd</sup> Ed, BP p.l.c, London (2014) 1-45.
- [2] S. Uemiya, et al, Steam reforming of methane in a hydrogen-permeable membrane reactor, *Appl. Catal.*, 67 (1990) 223-230.
- [3] J. C. Amphlett, et al, Hydrogen production by steam reforming of methanol for polymer electrolyte fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 19 (1994) 131-137.
- [4] K. A. Petersen, C. S. Nielsen, S. L. Jorgensen, membrane Reforming for Hydrogen, *Catal. Today* 46 (1998) 193-201.
- [5] Y. S. Cheng, et al, Performance of alumina, zeolite, palladium, Pd-Ag alloy membranes for hydrogen separation from town gas mixture, *J. Membr. Sci.*, 204 (2002) 329-340.
- [6] H. C. Lim, The use of hydrogen energy in power sector and the future prospects, *J. Elec. World*. (2014) 31-40.
- [7] Hatlevik. O, Sabina, et al, Palladium and palladium alloy membranes for hydrogen separation and production: History, fabrication strategies, and current performance, *Sep. Purif. Technol.* (2010) 59-64.
- [8] S. E. Nam, K. H. Lee, A study on the palladium/nickel composite membrane by vacuum electrodeposition, *J. Membr. Sci.*, 170 (2000) 91-99.
- [9] H. B. Zhao, G. X. Xiong, G. V. Baron, Preparation and characterization of palladium-based composite membranes by electroless plating and magnetron sputtering, *Catalysis Today*, 56 (2000) 89-96.
- [10] C. S. Jun, K. H. Lee, Palladium and palladium alloy composite membranes prepared by metal-organic chemical vapor deposition method(cold-wall), *J. Membr. Sci.*, 176 (2000) 121-130.
- [11] T. A. Peters, M. Stange, H. Klette, R. Bredesen, High pressure performance of thin Pd-23%Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux, *J. Membr. Sci.*, 316 (2008) 119-127.
- [12] D. Wang, J. Tong, H. Xu, Y. Matsumura, Preparation of palladium membrane over porous stainless steel tube modified with zirconium oxide, *Catalysis Today*, 93 (2004) 689-693.
- [13] Timothy L. Ward, Tien Dao, Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes, *J. Membr. Sci.*, 153 (1999) 211-231.
- [14] S. K. Ryi, J. S. Park, Research trend of Pd-based hydrogen membrane, *KIC News*, Vol14, No.3, (2011) 46-53.
- [15] Y. M. Lin, M. H. Rei, Separation of hydrogen from the gas mixtures out of catalytic reformer by using supported palladium membrane, *Sep. Purif. Tech.*, 25 (2001) 87-95.
- [16] Y. She, J. Han, Y. H. Ma, Palladium membrane reactor for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, *Catalysis Today*, 67 (2001) 43-53.
- [17] J. Shu, A. Adnot, B. P. A. Grandjean, S. Kaliaguine, Structurally stable composite pd-ag alloy membranes: introduction of a diffusion barrier, *Thin Solid Films*, 286 (1996) 72-79.
- [18] S. E. Nam, S. H. Lee, K. H. Lee, Preparation of a palladium alloy composite membrane supported in a porous stainless steel by vacuum electrodeposition, *J. Membr. Sci.*, 153 (1999) 163-173.
- [19] N. Jemaa, J. Shu, S. Kaliaguine, B. P. A. Grandjean, Thin Palladium Film Formation on Shot Peening Modified Porous Stainless Steel Substrates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 973-977.
- [20] Gennady S. Burkhanov, Nelli B. Gorina, Natalia B. Kolchugina and Nataliya R. Roshan, Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen containing gas mixtures, *Platinum Metals Rev.*, 55 (2011) 4-6.
- [21] O. M. Lovvik, T. A. Peters, R. Bredesen, First-principles calculations on sulfur interacting with ternary Pd-Ag-transition metal alloy membrane alloys, *J. Membr. Sci.*, 453 (2014) 525-531.
- [22] D. Pizzi, R. Worth, M. G. Baschetti, G. C. Sarti, K. I. Noda, Hydrogen permeability of 2.5um palladium-silver membranes deposited on ceramic support, *J. Membr. Sci.*, 325 (2008) 446-453.
- [23] A. G. Knapton, Palladium alloys for hydrogen diffusion membranes, *Platinum Metals Rev.*, 21 (1977) 44-50.
- [24] J. Y. Han, S. R. Joo, J. H. Lee, D. G. Park, D. W. Kim, The effect of Sputtering Process Variable on the Properties of Pd Alloy Hydrogen Separation Membranes, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 46 (2013) 248-257.
- [25] D. G. Park, H. J. Kim, H. J. Kim, D. W. Kim, A study on the Surface Pre-treatment of Palladium Alloy Hydrogen Membrane, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 45 (2012) 248-256.
- [26] R. S. A. De lange, K. Keizer, A. J. Buurggraaf,

- Analysis and theory of gas transport in microporous sol-gel derived ceramic membranes, *J. Membr. Sci.*, 104 (1995) 81-100.
- [27] S. K. Ryi, N. Xu, A. Li, C. J. Lim, J. R. Grace, Electroless Pd membrane deposition on alumina modified porous Hastelloy substrate with EDTA-free bath, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 2328-2335.
- [28] C. H. Kim, J. H. Lee, S. T. Jo, D. W. Kim, Improvement in Long-term Stability of Pd Alloy Hydrogen Separation Membranes, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 48 (2015) 11-22.
- [29] J. S. Park, D. W. Kim, K. R. Hwang, C. B. Lee, S. M. Kang, B. I. Woo, H. S. An, Y. G. Shin, and B. C. Sim, Manufacturing Method for Palladium-Silver Alloy Diffusion Barrier Layer, Korea Patent, 1012713940000, (2013).
- [30] J. H. Lee, J. Y. Han, K. M. Kim, S. K. Ryi, D. W. Kim, Development of homogeneous Pd-Ag alloy membrane formed on porous stainless steel by multi-layered films and Ag-upfilling heat treatment, *J. Membr. Sci.*, 492 (2015) 242-248.
- [31] H. Baker, *ASM Handbook 3: Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, Ohio (1999) 29, Sections 2.2.
- [32] H. Baker, *ASM Handbook 3: Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, Ohio (1999) 200, Sections 2.2.
- [33] J. Y. Han, C. H. Kim, S. H. Kim, D. W. Kim, Development of Pd alloy hydrogen separation membranes with dense/porous hybrid structure for high hydrogen perm-selectivity, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2014 (2014) 1-10.
- [34] V. Jayaraman, Y. S. Lin, Synthesis and hydrogen permeation properties of ultrathin palladium-silver alloy membranes, *J. Membr. Sci.*, 104 (1995) 251-262.
- [35] George Xomeritakis, Y. S. Lin, Fabrication of thin metallic membranes by MOCVD and sputtering, *J. Membr. Sci.*, 133 (1997) 217-230.
- [36] B. McCool, G. Xomeritakis, Y. S. Lin, Composition control and hydrogen permeation characteristics of sputter deposited palladium-silver membranes, *J. Membr. Sci.*, 161 (1999) 67-76.
- [37] J. O'Brien, R. Hughes, J. Hisek, Pd / Ag membranes on porous alumina substrates by unbalanced magnetron sputtering, *Surf. Coat. Tech.*, 142-144 (2001) 253-259.
- [38] S. Tosti, L. Bettinali, S. Castelli, F. Sarto, S. Scaglione, V. Violante, Sputtered, electroless, and rolled palladium-ceramic membranes, *J. Membr. Sci.*, 196 (2002) 241-249.
- [39] A. I. Pereira, P. Perez, S. C. Rodrigues, A. Mendes, L. M. Madeira, C. J. Tavares, Deposition of Pd-Ag thin film membranes on ceramic supports for hydrogen purification/separation, *J. Membr. Sci.*, 61 (2014) 528-533.
- [40] Alexander S. Augustine, Iva P. Mardilovich, Nikolaos K. Kazantzis, Yi Hua Ma, Durability of PSS-supported Pd-membranes under mixed gas and water-gas shift conditions, *J. Membr. Sci.*, 415-416 (2012) 213-220.
- [41] Ana Tarditi, Camila Gerboni, Laura Cornaglia, PdAu membranes supported on top of vacuum-assisted ZrO<sub>2</sub>-modified porous stainless steel substrates, *J. Membr. Sci.*, 428 (2013) 1-10.