

다양한 형태의 금속 산화물을 이용한 Pd계 복합 수소분리막의 2원계 중간층 형성에 관한 연구

황인혁 · 김성수^{*,†}

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과
(2017년 12월 5일 접수, 2018년 1월 2일 심사, 2018년 1월 3일 채택)

A Study of the Formation of Binary Intermediate Layer on Pd-based Hydrogen Separation Membrane Using Various Types of Metal Oxides

In-Hyuck Hwang and Sung Su Kim^{*,†}

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 96 San, Iui-dong,
Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Republic of Korea

*Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 96 San, Iui-dong,
Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Republic of Korea

(Received December 5, 2017; Revised January 2, 2018; Accepted January 3, 2018)

초 록

본 연구에서는 복합 수소분리막 중간층의 pin hole, crack 및 defect를 최소화하기 위하여 powder type과 sol type의 금속 산화물을 이용하여 복합화하였다. 중간층의 표면 형상과 투과 특성은 주사전자현미경(SEM) 분석과 N₂ 투과도 테스트를 통해 평가하였으며, 제조한 수소분리막의 성능평가를 위해 N₂와 H₂를 이용하여 단일가스 투과 테스트를 수행하였다. Powder type과 sol type의 금속산화물을 각각 이용하여 중간층을 적층한 결과 sol type 금속산화물을 이용하여 적층한 중간층의 표면 조도가 매우 낮았으며, 특히 TiO₂ sol로 형성된 중간층의 pin-hole, crack 및 defect가 현저히 감소하였다. Powder와 sol을 복합화하여 적층한 중간층은 sol로 형성된 중간층과 거의 유사한 특성을 보였으며, 이를 기반으로 제조한 수소분리막은 1 bar의 압력구배, 672 K의 온도에서 약 0.32 mol/m²의 수소 투과도를 나타내었으며, 선택도는 약 10,890 이상으로 측정되었다.

Abstract

In this study, the intermediate layer in Pd-based hydrogen separation membrane was synthesized to minimize the surface roughness and defects using powder-type and sol-type metal oxides. The surface properties and gas permeation characteristics were analysed by SEM and N₂ gas permeation test. The coating layer composed of sol type metal oxides has smooth surface, especially the layer coated by TiO₂ sol has little pin holes, cracks and defects. The binary layer composed of powder type and sol type metal oxides has similar flux characteristics to a single sol type layer. The Pd-based composite membrane improved by the binary intermediate layer exhibited 0.32 mol/m² of the hydrogen permeation flux with a selectivity (H₂/N₂) of ~10,890 at 672 K and a pressure difference of 1 bar.

Keywords: hydrogen separation membrane, intermediate layer, metal oxide, binary

1. 서 론

수소 제조 산업은 매우 빠른 속도로 크게 성장하고 있는 산업이다. 최근 수소의 연간 생산량은 5,000억 톤 규모로 추정되며, 이는 수송 산업에 소요되는 총 에너지의 10%에 상응하는 양이다[1,2]. 수소는 현재 암모니아 제조 및 석유 정제에 가장 많은 양이 사용되며, 화학물질

제조, 식품 처리, 금속 정제, 전자제품 제조 등 매우 다양한 분야의 산업에 사용되고 있다[3]. 또한 수소는 높은 에너지 밀도와 넓은 적용범위를 갖기에 미래 지속 가능한 에너지원으로써 간주되고 있다[4].

현재 수소는 steam reforming, partial oxidation, water electrolysis, coal gasification, biological hydrogen generation, photodissociation, thermal splitting of water 등 다양한 공정에서 만들어진다[3]. 특히, water-gas shift reaction에서 배출되는 탄화수소의 steam reforming이 수소 생산의 가장 큰 부분을 차지한다[5,6]. 위 공정의 후단에서 배출되는 가스에는 수소뿐만 아니라 주요 부산물인 CO₂ 등 다양한 성분이 포함되어있는데, 연료전지 및 반도체 제조를 포함한 다양한 산업에서는 고순도의 수소를 필요로 한다. 따라서 배출가스에서 수소를 분리

† Corresponding Author: Graduate School of Kyonggi University,
Department of Environmental Energy Engineering, 96 San, Iui-dong,
Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Republic of Korea
Tel: +82-31-257-7689, +82-31-249-9741 e-mail: sskim@kyonggi.ac.kr

하여 고순도화 하는 과정이 필수적이다. 종래의 수소 분리 기술로는 액화증류법(cryogenic distillation), 압력순환흡착법(pressure-swing adsorption) 등이 존재하지만, 위의 기술들은 비교적 에너지가 소모가 크고 환경에 부정적 영향을 미친다는 단점이 있다[7]. 이에 따라 최근 낮은 에너지를 소비하며 환경 친화적 특성, 공정 운전의 용이성 등 다양한 이점을 갖는 막을 기반으로 한 분리 공정이 매우 유망한 기술로 주목받고 있다[6,7,9].

막을 이용한 분리 공정에서 사용되는 분리막 중, 팔라듐(Pd)계 수소 분리막은 혼합가스 중 수소에 대한 높은 투과성 및 선택도를 갖고, 우수한 열적, 화학적 특성을 갖기 때문에 널리 연구되고 있다. 이러한 Pd계 분리막은 포일형의 비복합 분리막과 지지체 상에 박막형태의 팔라듐이 증착된 복합 분리막으로 구분될 수 있다. 포일형 분리막의 경우 팔라듐 사용량이 많고 수소 투과도가 낮아 성능 및 경제적 측면에서 단점을 갖는 반면, 복합 분리막의 경우 높은 투과도와 우수한 경제성을 갖기에 크게 주목받고 있다[10]. 복합 분리막의 주요 구성요소 중 하나인 지지체는 현재까지 세라믹, 유리, stainless steel 등의 물질이 상업적으로 사용되어왔고[10,11], 최근에는 hastelloy, inconel 및 니켈 등을 이용한 연구가 보고되고 있다[12-15]. 상업적인 관점에서 분리막은 단위공정 내에서의 밀봉이 매우 중요한 요소이다. 이러한 측면에서 금속 지지체를 사용한 분리막은 매우 유리하게 작용한다[16]. 하지만 금속 지지체를 사용한 분리막의 경우 고온의 운전조건에서 팔라듐 층과 금속 지지체 간의 상호확산이 발생하는 문제점을 갖는다. 이러한 상호확산을 억제하기 위한 방법으로 팔라듐 층과 금속 지지체 사이에 금속산화물을 사용하여 중간층을 형성하는 연구가 다수 수행되었다[12,14-16]. 이러한 중간층은 금속과 지지체간 상호확산 억제뿐만 아니라 분리막 지지체 표면의 roughness와 defect에도 결정적인 역할을 한다. 수소분리막이 우수한 투과도와 선택도를 갖기 위해서는 결함이 없는 팔라듐 층을 형성해야 하는데, 이를 위해서는 roughness가 낮고, defect가 최소화된 표면을 갖는 지지체가 요구된다. 하지만 현재까지의 중간층에 관한 대부분의 연구는 상호확산의 억제로 그 범위가 한정되어왔고, 표면의 roughness 및 defect의 최소화에 대한 연구는 1원계 금속산화물을 이용한 몇몇 연구로 제한되어져 왔다.

이에 따라 본 연구에서는 금속산화물 powder 및 sol을 사용하여 단일 혹은 2원계로 중간층을 형성하였으며, 이를 통해 표면의 roughness 및 defect를 최소화하여 팔라듐 무전해도금에 적합한 표면을 형성하고자 하였다. 또한 최적화된 중간층을 기반으로 Pd계 복합 수소분리막을 제조하여 그 성능을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. Substrate preparation

Pd계 복합 수소분리막을 제조하기 위한 지지체로는 직경 1 inch, 두께 1.2 mm 규격의 전처리된 다공성 stainless steel disc (Mott Co. 0.5 um grade)를 사용하였다. 다공성 stainless steel disc의 전처리는 polishing, etching, coating, Pd seeding의 순서로 수행하였다.

2.1.1. Polishing

Polishing은 지지체의 두께와 지지체 표면의 조도를 조절하기 위한 공정으로 600, 1,200, 1,500, 2,000 grit의 sand paper를 순서대로 이용하여 수차례 연마하였고, 그 후 아세트(Sigma-Aldrich Co.)과 에틸알코올(Sigma-Aldrich Co.)을 이용하여 지지체 표면 및 기공 내의 이물질을 세척하였다.

Table 1. Composition and Experimental Conditions of Pd Electroless Plating Bath

Component	Concentrations and condition
PdCl ₂	4 g/L
NH ₄ OH (28%)	350 ml/L
EDTA · 2Na	67.2 g/L
N ₂ H ₄ · H ₂ O	50 ml/L
Temperature	323 K

2.1.2. Etching

HCl과 HNO₃를 3 : 1로 혼합하여 제조한 왕수를 고온에서 가열된 stainless steel disc의 표면에 dropping하여 약 5 min간 빠르게 반응시킨 후 disc 표면 및 기공에 남아있는 왕수 성분은 다량의 증류수를 사용하여 sonication과 boiling을 통해 제거하였다.

2.1.3. Coating

중간층 coating은 다양한 금속산화물 powder 4종(TiO₂, SiO₂, ZrO₂, CeO₂, Sigma-Aldrich Co.) 혼탁액과 금속산화물 sol 2종(TiO₂ sol, SiO₂ sol)을 사용하여 진공적층법으로 수행하였다. 진공적층법은 etching과정에서 형성된 지지체의 기공 내부에 진공을 이용하여 금속산화물 powder를 채우는 방법으로, 중간층을 형성하고자 하는 표면의 반대편에서 진공펌프를 이용하여 진공상태로 유지한 후, 중간층을 형성하고자 하는 표면 위에 coating solution을 dropping하여 powder가 충분히 기공 내부로 유입될 수 있도록 일정 시간 유지한다. 또한 표면에 잔류하는 powder는 표면이 균일하게 유지될 수 있도록 제거해준다. 이러한 진공적층법은 밀도 높은 coating layer를 형성할 수 있기에 중간층을 형성하는 가장 효과적인 방법 중 하나이다. 진공적층법에 사용되는 powder 혼탁액은 3 g의 powder와 증류수 75 mL를 혼합하여 제조하였고, 입자를 균일하게 분산시키기 위하여 30 min간 sonication 후 사용하였다. SiO₂ sol은 시판되는 REDOX (Sigma-Aldrich Co.)와 증류수를 1 : 1로 혼합하여 사용하였으나, TiO₂ sol의 경우에는 STS-01, IPA (isopropyl alcohol, Sigma-Aldrich Co.), TEOS (tetraethyl orthosilicate, Sigma-Aldrich Co.), DMDMS (dimethyldimethoxysilane, Sigma-Aldrich Co.) 및 증류수를 사용하여 sol-gel법으로 직접 제조하여 사용하였다. Coating 후 air 분위기에서 650 °C로 2 h 동안 열처리하여 coating layer의 내구성을 확보하였다.

2.1.4. Seeding

Pd layer의 성장을 돕기 위한 Pd seed를 coating layer에 형성하기 위하여 0.05 M Pd seeding solution (PdCl₂, Alfa-Aesar Co.)을 사용하였다. 최종적으로 seeding 후 표면에 존재하는 Cl⁻이온을 제거하기 위해 H₂ gas를 사용하여 350 °C에서 2 h 동안 열처리하였다.

2.2. Electroless Pd plating

전 처리된 다공성 stainless steel disc의 Pd electroless plating은 teflon 재질의 반응기를 사용하여 항온수조에서 수행되었으며, 그 조건을 Table 1에 나타내었다. 1 inch disc를 기준으로 15 mL의 Pd plating solution에 1 droplet/min의 속도로 환원제인 0.5 M의 hydrazine (Sigma Aldrich Co.)을 첨가하여 교반하였고, 1 h마다 Pd plating solution을 교체하며 총 4 h 동안 진행하였다.

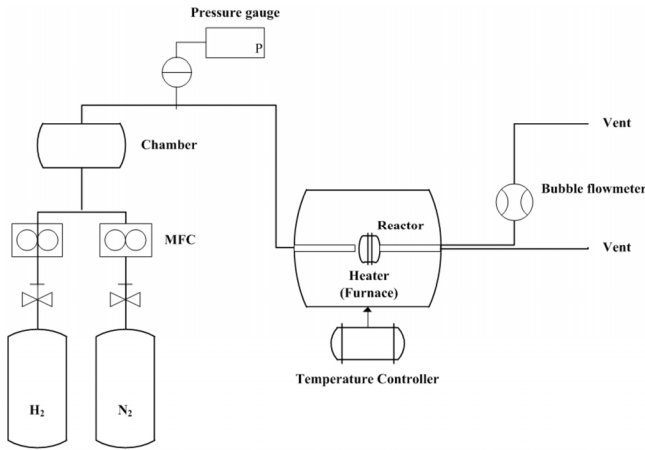


Figure 1. Schematic of permeation test reactor.

2.3. Permeation test

단일 가스 투과 실험은 고순도의 수소와 질소 가스를 사용하였다. 가스 투과 실험을 위한 장치는 MFC (mass flow controller), MFC controller, pressure transmitter, reactor, bubble flowmeter로 구성되어있으며, 투과도 측정 장치의 개략도를 Figure 1에 나타내었다. 단일 가스의 투과도 및 선택도는 반응기 후단에서 bubble flowmeter를 이용하여 유량을 측정하여 계산하였고, 투과도 측정 시 온도 범위는 623~ 673 K, 분리막 전 후단 압력 구배는 0~1 bar로 설정하였다.

2.4. Analysis

복합 수소분리막 지지체상에 적층한 중간층 표면의 조도, defect 및 입자 크기를 측정하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중간층 형성제어

현재까지 복합 수소분리막의 중간층에 관한 연구에서는 중간층을 형성하는 물질로써 ZrO₂[17], YSZ[18], TiO₂[19], TiN[20], CeO₂[21], Al₂O₃[22], zeolites[23] 및 graphite[24] 등과 같은 다양한 무기입자가 다수 사용되었다. 일반적으로 Pd계 복합 수소분리막의 중간층은 금속 층인 팔라듐과 지지체간 상호확산을 방지하는 기능의 특성상 고온에서 안정해야 하며, 팔라듐 및 금속 지지체와 최소한의 반응성을 가져야 한다. 이러한 제한요소를 고려하였을 때 금속산화물을 포함한 위의 물질들이 중간층을 구성하는 물질로써 비교적 적합한 것으로 알려져 있다. 또한 무전해도금을 기반으로 할 경우 Pd layer의 형성 시 중간층 표면의 roughness와 defect에 매우 크게 영향을 받는데, 이를 최소화하기 위해서는 입자 크기가 작고 균일해야 한다.

따라서 열적 내구성이 우수하고 반응성이 낮은 금속산화물을 기반으로, powder type과 sol type으로 구분하여 중간층을 적층하였다. 적층된 지지체의 표면 SEM image를 Figure 2에 나타내었다.

진공적층법을 이용하는 경우 중간층 표면의 물리적 특성은 coating 시 사용되는 혼탁액의 분산도와 입자의 크기 및 균일성에 크게 영향을 받는다. Figure 2에서 확인할 수 있듯 다양한 금속산화물 powder 중 TiO₂ powder를 사용하여 적층한 중간층의 표면이 가장 균일하게 형성되었다. SEM 분석을 통해 적층된 금속산화물 powder 입자의 대

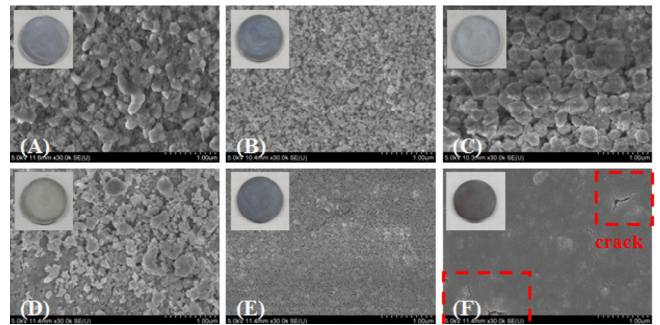


Figure 2. FE-SEM image of support surface after coating with various type of metal oxides, (A) Al₂O₃, (B) TiO₂, (C) ZrO₂, (D) CeO₂, (E) TiO₂ sol, (F) SiO₂ sol.

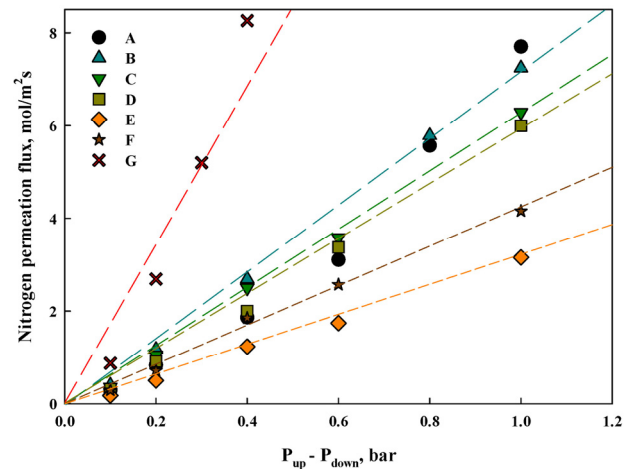


Figure 3. Nitrogen permeation fluxes of supports coated by various type of metal oxides, (A) Al₂O₃ powder, (B) TiO₂ powder, (C) ZrO₂ powder, (D) CeO₂ powder, (E) TiO₂ sol, (F) SiO₂ sol, (G) Non-treatment.

략적인 크기를 비교해본 결과 Al₂O₃ 100~250 nm, TiO₂ 30~80 nm, ZrO₂ 200~400 nm, CeO₂ 100~400 nm로 측정되었고, 특히 TiO₂ powder 입자의 형상이 가장 균일하였다. Sol을 사용하여 적층한 중간층 표면의 경우 powder로 적층한 중간층의 표면에 비하여 defect가 거의 없고 매우 균일하였으며, 이는 sol type coating solution의 특성상 점도가 비교적 높아 표면에 보다 밀도 높은 층이 형성되기 때문으로 판단된다. SiO₂ sol로 형성된 중간층은 일부 표면에 defect 및 crack이 존재하는 반면 TiO₂ sol로 형성된 중간층은 보다 균일하고 결함 없는 표면을 형성함을 확인하였다.

Sol의 높은 점도는 표면의 pin-hole, crack 형성에도 큰 영향을 미친다. 중간층은 진공적층 후 고온에서의 열처리를 통해 중간층의 열적 안정성, 내구성을 확보하게 되는데, 높은 점도를 갖는 coating solution으로 적층한 중간층은 건조 및 소결되는 과정에서 국부적으로 건조 속도에 차이가 나게 되고, 이는 곧 중간층이 지지체에서 탈락하거나 깨지는 현상으로 이어진다. 이러한 현상은 coating된 층의 두께가 두꺼울수록 극명하게 나타난다. 때문에 최소한의 defect와 균일한 표면을 갖는 중간층을 형성하기 위해서는 sol과 같은 점도 높은 solution을 사용하되 solution의 점도 및 coating층의 두께 조절이 매우 중요할 것으로 생각된다.

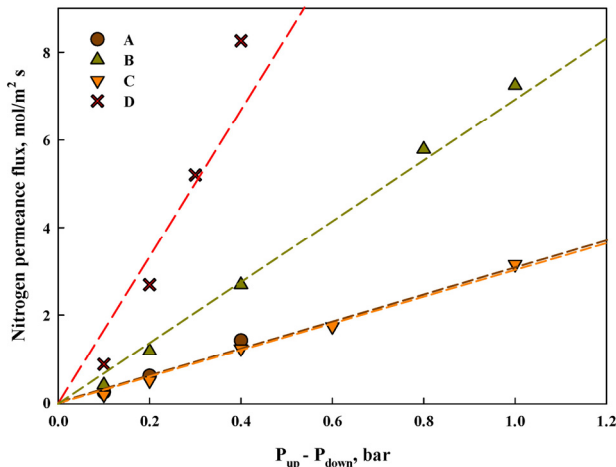


Figure 4. Nitrogen permeation fluxes of supports coated by TiO₂ based composites, (A) TiO₂ powder + TiO₂ sol, (B) TiO₂ powder, (C) TiO₂ sol, (D) Non-treatment.

3.2. 중간층 적층에 따른 투과특성 평가

복합 수소분리막에서 중간층은 가스의 투과특성에 크게 관여하는 인자 중의 하나이다. Figure 3에 다양한 금속산화물 powder 및 sol을 이용하여 적층한 중간층이 수소분리막의 투과 특성에 미치는 영향을 나타내었다.

중간층이 적층된 분리막 지지체의 질소투과도는 중간층의 pin-hole, crack 및 defect의 정도를 평가하는 지표로서 나타낼 수 있다. pin-hole, crack 및 defect가 다수 존재할수록 해당 부분으로 투과되는 질소의 양이 증가하기 때문에 높은 투과도 수치를 나타낸다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 sol type coating solution을 이용하여 적층한 중간층의 질소 투과도가 powder type coating solution을 이용하여 적층한 중간층보다 약 2배 낮은 질소 투과도를 나타내었다. 또한 비교적 crack이 다수 존재하는 SiO₂ sol 기반의 중간층이 TiO₂ sol 기반의 중간층보다 높은 질소 투과도를 나타냄을 확인하였다. 이는 SEM 분석 결과와도 매우 잘 부합하는 결과이다.

위의 결과를 바탕으로 비교적 입자가 작고 균일하여 효과적으로 조대기공 차폐가 가능한 TiO₂ powder와 powder에 비해 매우 작은 입자 크기를 갖고 점도가 높아 defect free의 밀도 높은 중간층의 형성이 가능한 TiO₂ sol을 2원계로 복합화하여 중간층을 적층하였다. 2원계로 적층한 중간층의 질소 투과특성을 아래의 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4에서 볼 수 있듯 TiO₂ sol만으로 적층된 중간층과 TiO₂ powder와 TiO₂ sol을 이용하여 2원계로 적층한 중간층의 질소 투과도는 거의 동일한 수치를 나타내었다. 이는 복합 분리막의 투과특성은 TiO₂ powder의 조대기공 차폐에 의한 영향보다 중간층의 최상위층에 적층되는 TiO₂ sol의 높은 밀도에 의한 영향이 결정적인 요인임을 시사한다.

3.3. 수소 분리 성능 평가

TiO₂ 기반의 2원계 중간층을 적층하여 제조한 Pd계 복합 수소분리막의 성능을 평가하기 위하여 623~673 K 범위의 온도, 0~1 bar 범위의 압력구배 각각의 조건에서 수소, 질소 투과도를 측정하고 H₂/N₂ 선택도를 계산하였으며, 표면의 SEM 분석을 통해 Pd 층의 형상을 확인하였다. 그 결과를 Figure 5에 나타내었다.

본 연구에서 제조한 Pd계 복합 수소분리막의 수소 투과도는 1 bar

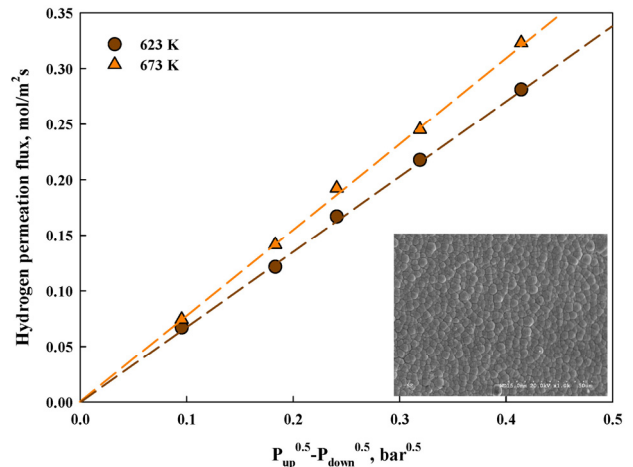


Figure 5. Hydrogen permeation flux membrane as a function of difference between square roots of pressure at various temperatures.

의 압력구배, 673 K의 온도에서 약 0.32 mol/m²s를 나타내었으며, 수소 선택도는 약 10,890 이상으로 측정되었다. 이러한 결과는 TiO₂ 기반의 2원계 복합 중간층 위에 Pd layer가 밀도 높게 성장하여 N₂ gas의 투과를 효과적으로 차단하였음을 의미하고, 이는 Figure 5의 SEM 분석 결과에서도 확인할 수 있다. Ryi 등[25]과 Kim 등[26]은 다양한 전처리를 수행한 지지체를 이용하여 무전해도금법을 기반으로 Pd계 복합수소분리막을 제조하였으며, 제조된 분리막은 1 bar의 압력구배, 637 K의 온도조건에서 0.12 mol/m²s~0.6 mol/m²s의 수소 투과도를 갖는다고 보고하였다. 이러한 선행 연구 결과와 비교하였을 때 본 연구에서 제조한 복합 수소분리막은 비교적 우수한 성능을 갖는 것을 확인할 수 있고, 타 선행연구에서 개발한 분리막의 내구성, 성능을 향상시킬 수 있는 제법을 복합적으로 적용할 경우 보다 우수한 Pd계 복합수소분리막의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 금속산화물 powder와 sol을 사용하여 복합 수소분리막의 중간층을 형성하였으며, 이를 복합화하여 표면의 pin-hole, crack 및 defect를 최소화하고 조도를 최소화하고자 하였다. 또한 적층한 중간층이 수소분리막의 성능에 미치는 영향을 확인하기 위하여 무전해도금을 기반으로 Pd layer를 형성하고 그 성능을 평가하였다. 본 연구의 결론은 다음과 같다.

1. Powder type의 금속산화물로 적층된 중간층보다 sol type의 금속산화물로 적층된 중간층이 pin-hole, crack 및 defect가 현저히 적었으며, 특히 TiO₂ sol로 적층된 중간층이 가장 이상적인 표면 형상을 나타내었다.
2. 복합 수소분리막의 중간층을 TiO₂ powder와 TiO₂ sol을 이용하여 2원계로 복합화한 결과 질소 투과특성은 크게 달라지지 않았으며, 이는 지지체의 조대기공 차폐 기능을 하는 TiO₂ powder보다 최상층에 적층되는 TiO₂ sol에 의해 질소 투과특성이 크게 영향을 받기 때문으로 생각된다.
3. TiO₂ powder와 TiO₂ sol을 사용하여 2원계로 적층한 중간층 상에 무전해도금을 기반으로 한 Pd layer를 형성하였다. SEM 분석 결과 defect 없이 밀도 높게 Pd grain이 성장함을 확인하였고, 이는 TiO₂ 기반의 2원계 중간층이 pin-hole 및 crack이 없이 균일하게 형성되었음

을 의미한다. 실제로 제조한 복합 수소분리막의 성능평가 결과 우수한 선택도 및 투과도 수치를 나타내었다.

감 사

본 연구는 2017학년도 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. J. W. Sheffield, Energy security through hydrogen, In: J. W. Sheffield and C. Sheffield (eds.), *Assessment of Hydrogen Energy for Sustainable Development*, p. 1-8, Springer, Dordrecht, Netherlands (2007).
2. J. Conti and P. Holtberg, International Energy Outlook 2011, U.S. Energy Information Administration, Washington (2011).
3. S. K. Ryi, J. Y. Han, C. H. Kim, H. Lim, and H. Y. Jung, Technical trends of hydrogen production, *Clean Technol.*, **23**(2), 121-132 (2017).
4. N. Armaroli and V. Balzani, *Energy for a Sustainable World: From the Oil Age to a Sun-Powered Future*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2011).
5. T. Abbasi and S. A. Abbasi, 'Renewable hydrogen': Prospects and challenges, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **15**(6), 3034-3040 (2011).
6. T. C. Merkel, M. Zhou, and R. W. Baker, Carbon dioxide capture with membranes at an {IGCC} power plant, *J. Membr. Sci.*, **389**, 441-450 (2012).
7. L. Shao, B. T. Low, T. Chung, and A. R. Greenberg, Polymeric membranes for the hydrogen economy: Contemporary approaches and prospects for the future, *J. Membr. Sci.*, **327**, 18-31 (2009).
8. P. Bernardo, E. Drioli, and G. Golemme, Membrane gas separation: a review/state of the art, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**(10), 4638-4663 (2009).
9. N. W. Ockwig and T. M. Nenoff, Membranes for Hydrogen Separation, *Chem. Rev.*, **107**(10), 4078-4110 (2007).
10. S. Uemiya, State-of-the-art of supported metal membranes for gas separation, *Sep. Purif. Methods*, **28**, 51-85 (1999).
11. R. Dittmeyer, V. Hollein, and K. Daub, Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium, *J. Mol. Catal. A*, **173**(1-2), 135-184 (2001).
12. S. K. Ryi, N. Xu, A. Li, C. J. Lim, and J. R. Grace, Electroless Pd membrane deposition on alumina modified porous Hastelloy substrate with EDTA-free bath, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(6), 2328-2335 (2010).
13. Z. Shi, S. Wu, and J. A. Szpunar, Microstructure transformation of Pd membrane deposited on a porous Inconel substrate in hydrogen permeation at elevated temperature, *J. Membr. Sci.*, **284**(1-2), 424-430 (2006).
14. S. K. Ryi, J. S. Park, K. R. Hwang, C. B. Lee, and S. W. Lee, Repair of Pd-based composite membrane by polishing treatment, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**(21), 13776-13780 (2011).
15. S. K. Ryi, H. S. Ahn, J. S. Park, and D. W. Kim, Pd-Cu alloy membrane deposited on CeO₂ modified porous nickel support for hydrogen separation, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**(9), 4698-4703 (2014).
16. S. K. Ryi, S. W. Lee, D. K. Oh, B. S. Seo, J. W. Park, J. S. Park, D. W. Lee, and S. S. Kim, Electroless plating of Pd after shielding the bottom of planar porous stainless steel for a highly stable hydrogen selective membrane, *J. Membr. Sci.*, **467**, 93-99 (2014).
17. A. Tarditi, C. Gerboni, and L. Cornaglia, PdAu membranes supported on top of vacuum-assisted ZrO₂-modified porous stainless steel substrates, *J. Membr. Sci.*, **428**(1), 1-10 (2013).
18. R. Sanz, J. A. Calles, D. Alique, L. Furones, S. Ordonez, P. Marin, P. Corengia, and E. Fernandez, Preparation, testing and modelling of a hydrogen selective Pd/YSZ/SS composite membrane, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**(24), 15783-15793 (2011).
19. G. Straczewski, J. Voller-Blumenroth, H. Beyer, P. Pfeifer, M. Steffen, I. Felden, A. Heinzel, M. Wessling, and R. Dittmeyer, Development of thin palladium membranes supported on large porous 310 L tubes for a steam reformer operated with gas-to-liquid fuel, *Chem. Eng. Process.*, **81**, 13-23 (2014).
20. J. Shu, A. Adnot, B. P. A. Grandjean, and S. Kaliaguine, Structurally stable composite Pd-Ag alloy membranes: introduction of a diffusion barrier, *Thin Solid Films*, **286**(1-2), 72-79 (1996).
21. A. Qiao, K. Zhang, Y. Tian, L. Xie, H. Luo, Y. S. Lin, and Y. Li, Hydrogen separation through palladium-copper membranes on porous stainless steel with sol-gel derived ceria as diffusion barrier, *Fuel*, **89**(6), 1274-1279 (2010).
22. M. L. Bosko, J. B. Miller, E. A. Lombardo, A. J. Gellman, and L. M. Cornaglia, Surface characterization of Pd-Ag composite membranes after annealing at various temperatures, *J. Membr. Sci.*, **369**(1-2), 267-276 (2011).
23. M. L. Bosko, J. F. Munera, E. A. Lombardo, and L. M. Cornaglia, Dry reforming of methane in membrane reactors using Pd and Pd-Ag composite membranes on a NaA zeolite modified porous stainless steel support, *J. Membr. Sci.*, **364**(1-2), 17-26 (2010).
24. J. A. Calles, R. Sanz, and D. Alique, Influence of the type of siliceous material used as intermediate layer in the preparation of hydrogen selective palladium composite membranes over a porous stainless steel support, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(7), 6030-6042 (2012).
25. S. K. Ryi, S. W. Lee, D. K. Oh, B. S. Seo, J. W. Park, J. S. Park, D. W. Lee, and S. S. Kim, Electroless plating of Pd after shielding the bottom of planar porous stainless steel for a highly stable hydrogen selective membrane, *J. Membr. Sci.*, **467**, 93-99 (2014).
26. S. S. Kim, N. Xu, A. Li, J. R. Grace, C. J. Lim, and S. K. Ryi, Development of a new porous metal support based on nickel and its application for Pd based composite membranes, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 3520-3527 (2015).