

팔라듐계 수소분리막 연구동향

이 신 근·박 종 수[†]

한국에너지기술연구원 에너지소재센터

Research Trend of Pd-based Hydrogen Membrane

Shin-Kun Ryi and Jong-Soo Park[†]

Energy Materials Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

Abstract: 수소는 에너지 밀도가 높아 향후 에너지원으로써 그 중요성이 증가하고 있다. 석유자원의 고갈로 에너지 확보를 위하여 각종 탄화수소를 이용한 수소 생산에 많은 연구가 진행 중이며, 특히 생산효율을 증가시키기 위한 연구가 활발하다. 수소를 생산하기 위하여 연료개질 및 가스화 공정에 수소분리막을 사용할 경우 후단 정제공정을 배제할 수 있고 에너지 효율이 우수한 공정 구성이 가능하다. 따라서 성능이 우수한 수소분리막 개발을 위한 다양한 연구가 진행 중이다. 본 논문에서는 수소분리막의 종류, 분리 mechanism, 그리고 연구 현황에 대하여 기술하였다. 특히 상용화되고 있는 팔라듐계 치밀분리막에 대하여 자세히 논하고, 성능향상과 가격경쟁력 확보를 위한 연구 현황에 대하여 기술하였다.

Keywords: hydrogen membrane, palladium, reforming, WGS, gasification, membrane reactor

1. 서 론

수소 화학 합성공정, 수소화 반응공정, 반도체 제조공정, 야금공정, 그리고 연료전지 등 다양한 산업 공정에 사용되며 그 수요는 꾸준히 증가할 것으로 예측된다. 수소는 Table 1에 보인 바와 같이 다양한 산업공정 부생가스로서 발생하며, 탄화수소 연료개질과 가스화 공정을 통하여 제조된다. 일반적인 산업공정 혹은 수소제조공정에서 발생되는 수소 중에는 일산화탄소, 이산화탄소, 산소, 질소, 수분, 그리고 메탄 등 다양한 가스들이 혼합되어 있는데 상기 산업공정에 수소를 공급하기 위하여 혼합물을 제거하여 고농도 수소로 분리/농축하여야 한다. 따라서 수소 수요의 증가와 함께 비용이 낮고 효율이 높은 수소 분리/농축 기술의 개발이 필요하며, 이러한 분리/농축 기술은 수소화 경제를 대비하여 필요성이 매우 절실한 연구개발 분야이다. 수소는 Pressure Swing Adsorption (PSA),

Thermal Swing Adsorption (TSA), Cryogenic Distillation, Getter, 그리고 Membrane 등 다양한 기술을 통하여 분리/정제할 수 있다. Table 2에 각각의 수소 분리/정제공정을 비교하였다. 이 중에서 PSA, Getter, Cryogenic Distillation은 현재 상용중인 공정이지만 에너지효율이 낮고 복잡한 구성을 필요로 한다. 반면 분리막을 이용한 수소 분리/정제 공정은 고순도 수소를 제조하기 위한 가장 유망한 기술로 평가되고 있다. 이러한 분리막을 이용한 수소 분리/정제 공정은 (1) 낮은 설치비용, (2) 적은 설치 공간, (3) 간단한 공정구성, (4) 높은 수소 회수율, (5) 연속운전 가능, (6) 고순도 수소 생산 가능, (7) 반응/분리 동시공정을 통한 에너지 효율 증대 등 다양한 장점들을 제공한다. 특히 분리막은 반응/분리 동시공정이 가능하여 공정을 컴팩트화할 수 있고 열효율을 증가시킬 수 있으며, 생성물을 지속적으로 분리하여 반응속도를 향상함은 물론 평형 이상의 전환율 운전이 가능하다.

최근 석유자원의 고갈로 매장량이 풍부한 석탄

[†] 주저자 (E-mail: h2membrane@kier.re.kr)

Table 1. Hydrogen Production Processes[1]

Feed source	H ₂ in feed [%]
Steam reforming	64~96
Ethylene off-gas	35~98
Catalytic reformer off-gas	75~90
Chlorine off-gas	98
Dissociated ammonia	75
H ₂ CO cold box	94~99.5
EB-styrene off-gas	80~85
Methanol loop purge	68~84
Butadiene off-gas	79
Ammonia loop purge	60
Toluene HDA H ₂ purge	57
Cyclohexane H ₂ purge	42
LPG dehydrogenation	58
Coal gasification	35

에 대한 관심이 높아짐에 따라 석탄을 이용한 에너지생산 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 석탄은 가스화 공정을 통하여 IGCC (Integrated Gasification Combined-Cycle) 공정, 액화 석유 제조, 각종 화합물질 및 수소를 생산할 수 있다. Figure 1(a)는 석탄 가스화 공정을 통하여 생성된 합성가스를 전통적 방식을 이용한 클리닝, WGS 반응, 그리고 정제/분리 공정을 거쳐 고순도 수소를 제조하는 공정을 보여주고 있다. 수소분리막을 연계한 WGS 반응을 구성한 Figure 1(b)는 반응식 (1)을 통하여 생성된 수소를 연속적으로 제거하여 평형 이상의 높은 일산화탄소 전환율이 가능하다.

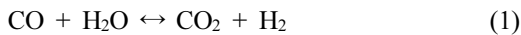


Table 2. Comparison Hydrogen Purification Processes[1]

	Cryogenic Distillation	Getter	Pd-based Membrane
Method	Adsorption at ultra-low temperature	Adsorption impurities using Getter	Hydrogen permeation
Material	Liquid nitrogen, Activated carbon	Zirconium-based catalyst	Pd-based membrane
Operation temperature [°C]	-196	200	300~500
Recovery ratio [%]	95	99	95
Pressure drop [atm]	Very low	Very low	2~10 (Pressurization)
Capacity [Nm ³ /h]	50~500	0.1~100	0.1~30
Strong points	Easy for maintenance, Large capacity oriented	Simplicity, High recovery ratio	Low capital and maintenance cost, High selectivity
Week points	Not suitable for small capacity	High demand of Getter cost	High pressure drop

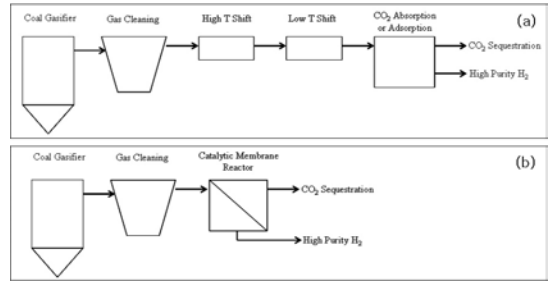


Figure 1. Hydrogen production from coal gasification, based on conventional technology (a), and with combined water-gas shift and hydrogen removal by membrane (b).

뿐만 아니라 고압으로 운전되는 가스화 공정 특성상 분리막반응기를 사용할 경우 지구온난화 주범인 CO₂ 포집 및 저장 비용을 절감할 수 있다.

수소분리막은 투과 메커니즘에 따라 분자투과막, 원자투과막, 전자 혹은 proton 투과막으로 나뉜다. 분자투과막은 다공성 세라믹 혹은 금속이 분산 코팅된 다공성 세라믹으로 구성되며 분자체 (Molecular sieving) 효과, 표면 확산(Surface diffusion), 그리고 누센확산(Knudsen diffusion)에 의하여 분리가 가능하다[2,3]. 원자투과막은 금속치밀막으로 금속 표면에 수소분자가 흡착하고, 수소원자로 해리되며, 수소원자는 금속 격자 사이를 이동하고, 분리막 반대편에서 수소분자로 재결합되며, 금속표면으로부터 탈착하는 과정으로 수소가 투과하게 된다[4]. Proton 투과막은 원자투과막과 유사한 과정으로 수소를 투과시키는데 해리된

proton과 전자가 각각 금속 격자와 electric bond를 통하여 각각 이동하고 재결합하는 과정을 포함한다[5-7]. 이 중에서 금속치밀분막, 특히 팔라듐계 치밀막은 역사가 깊고 용도에 맞게 상용화되었으며, 다양한 적용이 시도되고 있다. 따라서 본 논문에서는 팔라듐계 치밀막에 대하여 논하고자 한다.

2. 금속 치밀분리막

2.1. Mechanism

1866년 Graham이 다양한 금속이 상당량의 수소를 흡수한다는 사실을 발견한[8] 이후 phase diagram, solubility 및 diffusivity 등 metal-hydrogen 시스템에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다. 이후 1985년에 Fukai와 Sugimoto가[9] 온도에 따른 수소투과 mechanism을 제시하였다.

치밀 금속분리막에서 수소는 Figure 2에 보인 바와 같이 다음 7단계를 거쳐 투과한다.

- 1) Diffusion of hydrogen to the metal surface.
- 2) Adsorption of hydrogen on the surface.
- 3) Splitting of hydrogen molecules and incorporation into the metal.
- 4) Diffusion of atoms in the lattice.
- 5) Regeneration of hydrogen molecules on the permeated side surface.
- 6) Desorption of the hydrogen molecules.
- 7) Diffusion of the hydrogen molecules from the surface.

이러한 현상은 식 Eq. (2)로 표현되는데 여기서 J 와 Q 는 각각 수소 투과 플럭스($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)와 permeability ($\text{mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{pa}^{-n}$)이고 l 은 분리막 두께(m), P_{up} 와 P_{down} 는 각각 feed side와 permeate side 압력이다.

$$J = \frac{Q}{l} (P_{up}^n - P_{down}^n) \quad (2)$$

압력 지수인 n -value는 분리막에서 수소투과

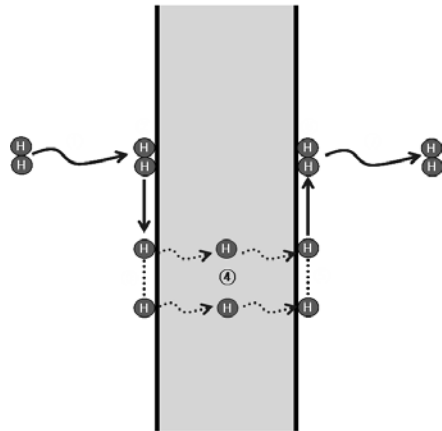


Figure 2. Hydrogen transportation mechanism through the dense metallic membranes: ① diffusion of hydrogen to the metal surface; ② adsorption of hydrogen on the surface; ③ splitting of hydrogen molecules and incorporation into the metal; ④ diffusion of atoms in the lattice; ⑤ regeneration of hydrogen molecules on the permeated side surface; ⑥ desorption of the hydrogen molecules from the surface; ⑦ diffusion of the hydrogen molecules from the surface.

rate-controlling step을 나타내는데 만약 금속막에서 수소 원자 확산이 rate-limiting일 경우 Sieverts' law에 의하여 0.5이다. 만약 다공성 지지체와 금속막이 포함된 복합막일 경우 Q 와 n -value는 분리막 층과 다공성 지지체층 전체를 통과하는 수소 플럭스로 결정된다. 이때 다공성 지지체에서의 확산과 표면반응이 영향을 미친다면 n -value는 0.5에서 벗어나게 된다. 즉, 수소투과가 수소원자의 확산보다 표면반응, 물질전달저항 증가, defect, 반응성 물질인 C, CO, CO₂ 또는 hydrocarbon 등의 흡착 등에 의한 영향이 증가할수록 n -value는 증가하여 1에 접근하게 된다. 일반적으로 두께가 4~5 μm 이하로 낮아질 경우 n -value가 증가한다고 보고되고 있다[10]. 최근 Guazzone 등은 이물질이 포함된 분리막은 온도가 증할수록 n -value가 감소하는 반면 이물질이 제거된 분리막에서는 온도가 증가할수록 n -value가 증가함을 보고하였다[11]. Liang 등[12]과 Ryi 등[13]은 다공성 지지체의 기체투과 저항이 증가할수록 n -value가 증가함을 보고하였다.

치밀 금속막에서 수소투과는 activated process 로 수소의 압력이 온도에 영향을 받지 않는다는 가정 하에 활성화 에너지 E_a 로 표현되어지는 Arrhenius law를 따르게 되는데 식 (3) 또는 식 (4) 로 표현된다.

$$Q = Q_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

또는

$$\frac{Q}{l} = \frac{Q_0}{l} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

여기서 활성화 에너지 E_a 는 분리막 제조방법, 분리막에 포함된 불순물, 분리막 표면구조 등에 영향을 받는다[4].

2.2. 치밀 금속분리막의 종류

수소를 투과하는 금속은 크게 IV와 V족인 Ti, V, Nb 및 Ta과 팔라듐계로 분류된다. Figure 3에 이러한 금속의 수소투과계수를 나타내었다. 금속 상이 b.c.c.인 Ti, V, Nb 등이 f.c.c.인 Pd, Ni, Cu보다 수소투과계수가 높는데, 이는 saddle point에서 포텐셜 에너지가 f.c.c.보다 b.c.c.에서 더 낮기 때문인데 이는 b.c.c. 격자 간극사이가 f.c.c.보다 더 짧기 때문이다[9]. Nb, V, Ta 금속에서 수소투과도는 온도가 증가할수록 낮아지는데 이는 온도가 증가할수록 수소투과계수 증가량보다 수소용해도 감소량이 더 크기 때문이다. 비록 Nb, V, Ta 금속이 팔라듐에 비하여 10~15배 수소투과도가 높지만 이러한 금속들은 수소 흡착/탈착이 용이하지 않고, 쉽게 부러지기 쉬운 상태(brittle)가 되거나 표면이 산화물, 탄화물 또는 질화물로 쉽게 변하기 때문에 혼합가스 중에서 수소가 분리/투과하는데 방해물로 작용하는 단점이 있다[14,15]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 표면에 박막의 팔라듐 혹은 팔라듐 합금을 코팅하며 brittle한 성질을 완화하기 위한 합금화 노력이 진행 중이다[16,17]. 반

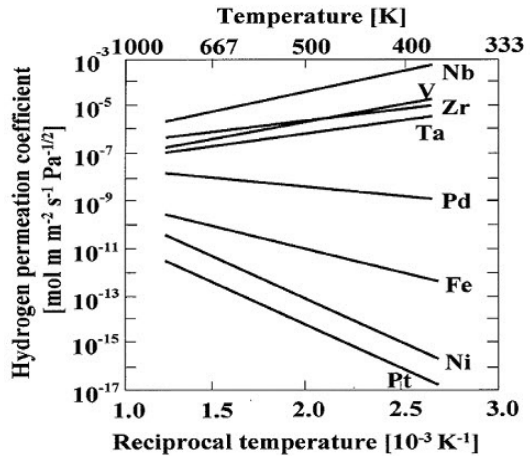


Figure 3. Hydrogen permeation coefficients of various metals[14].

면 팔라듐 혹은 팔라듐 합금 분리막은 높은 수소투과도와 화학적인 안정성이 확보되어 다양한 산업공정에 적용가능성을 보여주고 있다[18-21]. 따라서 다음 장에서 팔라듐계 치밀 분리막에 대하여 자세히 논하고자 한다.

2.3. 팔라듐계 치밀분리막

1956년 Hunter에 의하여 최초 팔라듐합금막이 개발되었다[22]. 1960년대 팔라듐계 치밀막을 이용한 수소정제기가 상용화 되었는데 길이 50 ft, 두께 100 μm 인 Pd/Ag 합금막이 사용되어 673~873 K, $\Delta P = 20 \text{ atm}$ 서 운전 가능하였다. 그러나 1년이 채 되지 않아 분리막에 손상이 발생하여 사업은 종료되었다[20]. 이후 1980년대까지 포일타입의 팔라듐 치밀분리막은 팔라듐 사용량이 많고 수소투과도가 낮아 가격경쟁력 측면에서 주목을 받지 못했다. 따라서 전자제품제조공정, 야금, 화학제품 합성, 그리고 소형 연료전지용 수소제조장치에만 팔라듐계 치밀막을 이용한 소형 수소정제장치가 적용되어 왔다[22]. 최근에는 Table 3에 보인 바와 같이 Johnson Matthey, ATI Properties, Parker, and Japan Pionics 등에서 팔라듐계 치밀막을 이용한 다양한 용량의 수소정제장치를 공급하고 캐나다의 MRT에서는 팔라듐 합금막을 이용

Table 3. List of the Companies of Palladium Based Membrane

Company	Nationality	Product(s)	Technology
Johnson Matthey	USA	Palladium Alloy Diffusion Cell/Hydrogen Purifier	V-purge system for rapid hydrogen purge
ATI Properties, Inc. (Wah Chang)	USA	Palladium-based Metal Membrane	Membrane module for high pressure
Parker Hannifin Corp.	USA	Parker Balston® Hydrogen Generator	Ultra-high purity hydrogen production by electrolytic dissociation of water
Idatech	USA	ElectraGen XTR Module	High purity hydrogen production by Methanol reforming and Pd membrane
MRT	Canada	HydRec™	Fluidized-bed Membrane Reactor (FBMR)
Japan Pionics	Japan	Hydrogen Diffusion Purifier	Hydrogen purifier with Pd membrane for semiconductor

한 유동층 분리막 리포머 상용화에 한층 접근하고 있다. 분리막 성능향상, 특히 투과도 및 선택도 향상을 위한 다양한 시도가 진행 중인데 Table 4에 보인 바와 같이 선진국을 중심으로 분리막 성능향상과 사용처 확대를 위한 다양한 연구가 활발히 진행 중이다.

팔라듐계 치밀분리막은 주로 팔라듐, 팔라듐-구리합금, 팔라듐-은 합금으로 구성된다. 팔라듐 막은 Pd-H system에서 critical point인 565 K, 1.97 MPa 이하에서 α - β phase transition이 발생하여 분리막 손상의 문제점이 있다[23,24]. 이는 α Phase와 β phases의 체적이 10%가량 차이가 나기 때문에 상변화가 발생할 때 팔라듐막에 심각한 defect를 발생시키기 때문이다[25-27]. 그러나 Pd_xAg_{1-x}와 Pd_xCu_{1-x} 등으로 합금화할 경우 이러한 현상들이 상당부분 완화되거나 수소투과도가 향상되는 등의 효과가 있어 팔라듐 합금 분리막 개발이 진행 중이다[28,29]. 뿐만 아니라 Pd-Cu-Ni 합금화가 될 경우 상온-고온 수회의 온도 cycle에도 분리막이 안전함을 보고하고 있다[30].

다공성 지지체와 분리막 층으로 구성된 복합막은 포일타입인 self-supported 분리막의 한계점인 분리막 두께를 낮출 수 있고 수소 투과도를 현저히 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 시스템을 위한 모듈화가 용이하여 많은 연구가 진행 중이다. 복합막의 형태는 1991년 Kikuchi와 Uemiya 연구

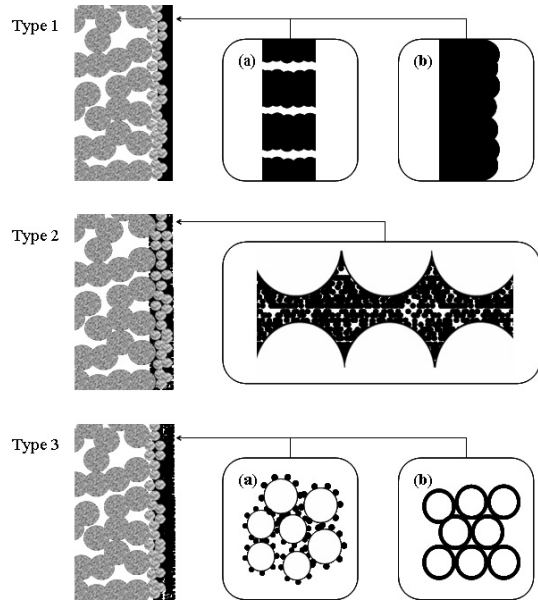


Figure 4. Classification of supported metal membrane based on structure of metal layer effective for gas separation[22].

집단에서 무전해 도금을 이용하여 팔라듐-다공성 유리 복합막을 최초로 개발하였으며[28], Figure 4와 같은 세 가지 타입을 제안하였다. 이 중에서 Type 1-(b)가 치밀막으로서 높은 수소 선택도를 나타낼 수 있다. 팔라듐계 복합막 연구에 사용되는 지지체는 다공성 스테인리스 스틸, 다공성 유리, 다공성 세라믹이 있으며, 실리콘 웨이퍼나 니켈 플레

Table 4. List of the Research Groups of Palladium Based Membrane[1]

Research group	Nationality	Researcher(s)	Field of research
University of Houston	USA	M. P. Harold	Pd (alloy)/Porous alumina
Arizona State University / University of Cincinnati	USA	J. Y. S. Lin	Pd-Cu/Porous stainless steel
Colorado School of Mines	USA	J. D. Way, F. Roa	Pd-Cu/Porous alumina
Worcester Polytechnic Institute	USA	I. P. Mardilovich, T. H. Ma	Pd-Ag/Porous stainless steel
Shell International Exploration and Production Inc.	USA	E. E. Engwall	
NETL-US Department of Energy	USA	Kurt S. Rothenberger, Anthony V. Cugini, Bret H. Howard, Richard P. Killmeyer,	Co-work with Worcester Polytechnic Institute
NETL Support Contractor	USA	Michael V. Ciocco, Bryan D. Morreale	
Carnegie Mellon University	USA	D.S. Sholl	Co-work with NETL/Hydrogen permeation modeling with density functional theory modeling
MIT	USA	J. Y. Ying, K. J. Bryden	Pd-Fe foil
University of Vermont	USA	T. B. Flanagan	Phase of Pd (alloy)-H system
Argonne National Laboratory	USA	U. Balachandran, T. H. Lee, S. E. Dorris, S. J. Song	Dense cermet membranes
University of Salford	UK	R. Hughes	Pd/Porous stainless steel
Kunming University of Science and Technology	China	W. Liang	Co-worker with R. Hughes
Tianjin University	China	H. Gao	Co-worker with Y. S. Lin
Eindhoven University of Technology	The Netherlands	F. C. Gielens	Pd (alloy)/Silicon wafer
University of Twente	The Netherlands	H. D. Tong	
Unit'a Tecnico Scientifica Fusione	Italy	S. Tosti, A. Basile	Pd-Ag membrane module by diffusion welding
Karl-Winnacker-Institut	Germany	R. Dittmeyer, V. Höllein	Membrane reactor for dehydrogenation
Seiki University	Japan	S. Uemiya	Pd/Porous alumina
Waseda University	Japan	E. Kikuchi	
Research Institute of Innovative Technology for the Earth	Japan	J. Tong	Pd/Porous stainless steel
National Institute of Advanced Science and Technology	Japan	Y. Matsumura	
Advanced Manufacturing Research Institute	Japan	Y. Zhang	Pd/Ni (alloy) plate
National Institute for Materials Science	Japan	C. Nishimura	

이트를 사용하여 팔라듐박막을 형성한 후 식각과정을 거쳐 분리막을 제조하는 방법도 시도되고 있다[22,31]. 최근 한국에너지기술연구원에서는 다공성 니켈 지지체를 개발하고 팔라듐계 치밀막을 제조하였으며 현재 실용화 연구를 진행 중이다

[30-34]. 일반적으로 팔라듐계 복합막을 제조하는 방법은 스퍼터링, 화학증착(CVD), 전해도금, 무전해도금, 그리고 spray pyrolysis가 사용되고 있으며, 최근에는 레이저합성과 광촉매코팅법도 시도되고 있으며, 리뷰 혹은 비교 논문이 발표되고 있

다[22,28,31].

3. 결 론

신재생 에너지가 주목을 받고 있는 가운데 핵심 소재로서 수소분리막에 대한 관심이 증가하고 있다. 각종 탄화수소 연료개질 및 석탄, biomass, RDF 가스화 공정에서 수소분리막을 사용하여 반응/분리 동시공정을 구성할 때 에너지 효율이 높은 공정 구성이 가능하다.

수소분리막은 다공성 세라믹, Proton carrier로서 치밀 세라믹 혹은 금속과 세라믹이 혼합된 cermet 형태, 그리고 수소원자만을 투과시키는 치밀 금속으로 분류되는데 이 중에서 시스템의 용이성, 높은 수소투과도 및 선택도, 화학적 안정성 등을 고려할 때 치밀금속막, 특히 팔라듐계 치밀 금속막이 가장 효과적인 분리막으로 평가되어 성능 향상과 가격경쟁력 확보를 위하여 많은 연구가 진행 중이다. 팔라듐계 치밀분리막을 제조함에 있어서 다공성 지지체와 분리막 층으로 구성된 복합막에 대한 연구가 활발한데 이는 기존 상용제품인 포일 타입인 self-supported 분리막에 비하여 박막으로 제조 가능하고 높은 수소투과도 확보가 가능하기 때문이다. 팔라듐계 치밀 복합막 연구는 1991년 최초 시도된 이후 많은 연구를 진행되고 있으나 지지체 안정성 문제, defect 생성 문제, 분리막 재현성 문제 등 상용화를 위해서는 해결해야 할 문제점들이 여전히 남아있다.

끝으로 팔라듐계 치밀분리막은 신재생 에너지 생산에 신 공정을 구성할 수 있는 핵심 소재로서 필요성이 증가할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. S.-K. Ryi, The study of Pd-Cu-Ni ternary alloyed hydrogen membranes deposited on porous nickel supports, Thesis for the degree of doctor, Korea University (2007).
2. S. Uemiya, M. Kajiwar, and T. Kojima, Composite membranes of group VIII metal supported on porous alumina, *AIChE J.*, **43**, 2715 (1997).
3. B. N. Nair, T. Yamaguchi, T. Okubo, H. Suematsu, K. Keizer, and S.-I. Nakao, Sol-gel synthesis of molecular sieving silica membranes, *J. Membr. Sci.*, **135**, 237 (1997).
4. T. L. Ward and T. Dao, Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes, *J. Membr. Sci.*, **153**, 211 (1999).
5. J. W. Phair and S. P. S. Badwal, Review of proton conductor for hydrogen separation, *Ionics*, **12**, 103 (2006).
6. U. Balachandran, T. H. Lee, L. Chen, S. J. Song, J. J. Picciolo, and S. E. Dorris, Hydrogen separation by dense cermet membranes, *Fuel*, **85**, 150 (2006).
7. U. Balachandran, T. H. Lee, and S. E. Dorris, Hydrogen production by water dissociation using mixed conduction dense ceramic membrane, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 451 (2007).
8. T. Graham, On the absorption and dialytic separation of gases by solid septa, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **156**, 399 (1866).
9. Y. Fukai and H. Sigimoto, Diffusion of hydrogen in metals, *Advances in Physics*, **34**, 263 (1985).
10. R. Dittmeyer, V. Hollein, and K. Daub, Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **173**, 135 (2001).
11. F. Guazzone, E. E. Engwall, and Y. H. Ma, Effects of surface activity, defects and mass transfer on hydrogen permeance and n-value in composite palladium-porous stainless steel membranes, *Catal. Today*, **118**, 24 (2006).
12. W. Liang and R. Hughes, The effect of diffusion direction on the permeation rate of hydrogen in palladium composite membranes, *Chem. Eng. J.*, **112**, 81 (2005).
13. S.-K. Ryi, J.-S. Park, S.-H. Kim, S.-H. Cho, and D.-W. Kim, The effect of support resistance on the hydrogen permeation behavior in Pd-Cu-Ni ternary alloy membrane deposited on a porous nickel support, *J. Membr. Sci.*, **280**, 884 (2006).
14. S. Uemiya, Brief review of steam reforming using a metal membrane reactor, *Topics in Catal.*, **29**, 79 (2004).
15. R. Hughes, Composite palladium membranes for catalytic membrane reactor, *Membr. Technol.*, **131**, 9 (2001).

16. Y. Zhang, T. Ozaki, M. Komaki, and C. Nishimura, Hydrogen permeation characteristics of V-15Ni membrane with Pd/Ag overlayer by sputtering, *J. Alloy Compd.*, **356-357**, 553 (2003).
17. H. X. Tang, K. Ishikawa, and K. Aoki, Effect of elements addition on hydrogen permeability and ductility of Nb40Ti18Zr12Ni30 alloy, *J. Alloy Compd.*, **461**, 263 (2008).
18. P. Pandey and R. S. Chauhan, Membrane for gas separation, *Prog. Polym Sci.*, **26**, 853 (2001).
19. A. K. Prabhu and S. T. Oyama, Highly hydrogen selective ceramic membranes: application to the transformation of greenhouse gases, *J. Membr. Sci.*, **176**, 233 (2000).
20. J. N. Armor, Applications of catalytic inorganic membrane reactor to refinery products, *J. Membr. Sci.*, **147**, 217 (1998).
21. S. Adhikari and S. Fernando, Hydrogen membrane separation techniques, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 875 (2006).
22. S. Uemiyama, State-of-the-art of supported metal membranes for gas separation, *Sep. Purif. Method*, **28**, 51 (1999).
23. M. V. Goltsova, Yu. A. Artemenko, G. I. Zhironov, and V. I. Zaitsev, Video-investigation of reverse hydride transformation in the Pd-H system, *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**, 757 (2002).
24. F. A. Lewis, The palladium-hydrogen system: Structures near phase transition and critical points, *Int. J. Hydrogen Energy*, **20**, 587 (1995).
25. T. Graham, On the relation of hydrogen to palladium, *Proc. R. Soc. London*, **17**, 212 (1868-1869).
26. M. V. Goltsova, Reverse hydride transformations in the Pd-H system, *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 223 (2006).
27. A. A. Katsnel'son, M. A. Knyazeva, and G. P. Revkevich, Characteristics of the evolution of defect structure during phase transformations in the Pd-H system, *Phys. Solid State*, **38**, 1132 (1997).
28. S. Uemiyama, T. Matsuda, and E. Kikuchi, Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics, *J. Membr. Sci.*, **56**, 315 (1991).
29. F. Roa, J. D. Way, R. L. McCormick, and S. N. Paglieri, Preparation and characterization of Pd-Cu composite membranes for hydrogen separation, *Chem. Eng. J.*, **93**, 11 (2003).
30. S.-K. Ryi, J.-S. Park, S.-H. Kim, D.-W. Kim, and J.-W. Moon, Long-term hydrogen permeation tests of Pd-Cu-Ni/PNS with temperature cycles from room temperature to 773 K, *J. Membr. Sci.*, **306**, 261 (2007).
31. S.-K. Ryi, J.-S. Park, S.-H. Kim, D.-W. Kim, and K.-I. Cho, Formation of a defect-free Pd-Cu-Ni ternary alloy membrane on a polished porous nickel support (PNS), *J. Membr. Sci.*, **318**, 346 (2008).
32. S.-K. Ryi, J.-S. Park, S.-H. Kim, S.-H. Cho, J.-S. Park, and D.-W. Kim, Development of a new porous metal support of metallic dense membrane for hydrogen separation, *J. Membr. Sci.*, **279**, 439 (2006).
33. S.-K. Ryi, J.-S. Park, S.-H. Kim, S.-H. Cho, D.-W. Kim, and K.-Y. Um, Characterization of Pd-Cu-Ni ternary alloy membrane prepared by magnetron sputtering and Cu-reflow on porous nickel support for hydrogen separation, *Sep. Purif. Technol.*, **50**, 82 (2006).
34. S.-K. Ryi, J.-S. Park, S.-H. Kim, S.-H. Cho, K.-R. Hwang, D.-W. Kim, and H.-G. Kim, A new membrane module design with disc geometry for the separation of hydrogen using Pd alloy membranes, *J. Membr. Sci.*, **297**, 217 (2007).

저자소개



이 신 근

1998 경기대학교 환경공학과 학사
 2000 경기대학교 환경공학과 석사
 2008 고려대학교 화공생명공학과 박사
 2008~2010 University of British Columbia Post-doc.
 2010~현재 한국에너지기술연구원 선임연구원



박 종 수

1988 고려대학교 화학공학과 학사
 1990 고려대학교 화학공학과 석사
 1996 고려대학교 화학공학과 박사
 1996~현재 한국에너지기술연구원 책임연구원