

## 지르코니아 코팅 지지체를 이용한 수소분리막

최 호 상 · 유 철 휘\* · 황 갑 진\*<sup>†</sup>

경일대학교 화학공학과, \*호서대학교 일반대학원 그린에너지학과  
(2010년 8월 25일 접수, 2010년 9월 6일 수정, 2010년 9월 9일 채택)

### Hydrogen Permselective Membrane using the Zirconia Coated Support

Ho-Sang Choi, Cheol-Hwi Ryu\*, and Gab-Jin Hwang\*<sup>†</sup>

Department Chemical Engineering, Kyungil University, Gyeongsan-si 712-701, Korea

\*Graduate School, Department Green Energy, Hoseo University, Chungnam 336-795, Korea

(Received August 25, 2010, Revised September 6, 2010, Accepted September 9, 2009)

**요 약:** IS (요오드-황)프로세스의 HI 분해반응 공정에서의 적용을 목적으로 지르코니아 코팅 지지체를 이용하여 CVD 법에 의해 수소분리막을 제작하였으며, 분리막으로서의 가능성을 평가하였다. 제작한 막의 형상 및 Si의 분포를 파악하기 위해 SEM 및 EPMA를 이용하여 분석하였다. 지르코니아를 코팅한 지지체를 이용하여 제작한 막에 Zr-Si-O층이 존재한다는 것을 알 수 있었다. 제작한 막의 수소와 질소가스의 단일 성분 투과속도를 300~600°C에서 측정하였다. 600°C에서 Z-1 막에서의 수소투과속도는  $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 를 나타냈다. 질소에 대한 수소의 선택성은 Z-1막에서 5.0, Z-2막에서 5.75를 나타냈다.

**Abstract:** The hydrogen permselective membrane were prepared by chemical vapor deposition (CVD) aiming at the applications to hydrogen iodide decomposition in the thermochemical IS process, and it was evaluated for the possibility as a separation membrane. An electron probe X-ray microanalyzer (EPMA) and SEM picture were used to analyze the morphology and structure of the prepared membranes. It was confirmed that Zr-Si-O layer exist in the surface of the prepared membrane using zirconia coated support. Single-component permeance to H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> were measured at 300~600°C. Hydrogen permeance through the Z-1 membrane at a permeation temperature of 600°C was about  $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . The selectivities of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> at 600°C were 5.0 and 5.75 for Z-1 and Z-2 membrane, respectively.

**Keywords:** inorganic membrane, silica membrane, chemical vapor deposition, gas separation, hydrogen permselectivity

### 1. 서 론

수소는 미래의 청정 이차 에너지의 하나로 각광을 받고 있으며, 에너지 담체(energy carrier)라고도 불린다. 수소의 제조방법은 화석연료의 개질과 열분해, 물의 열화학적 분해, 수전해 등이 다양하게 활용되고 있다. 최근에는 지구온난화와 관련하여 탄소를 배출하지 않고 수소를 제조할 수 있는 방법이 각광을 받고 있다. 수소의 활용이 가정용 및 자동차용 등의 연료전지 분야에 다양화 되면서 대량으로 수소를 공급할 수 있는 기술이

필요한 시점에 이르러 있다. 대량 수소생산을 위한 유망한 방법 중의 하나로 원자력이나 태양열의 고온 열에너지를 이용한 열화학적 물 분해 기술이 있다.

열화학적 물 분해 수소제조 방법은 Funk 등[1]에 의해 최초로 제안되었고, 그 후 많은 열화학 공정에 대한 연구가 진행되어 왔다[2]. 그 중에서도 1980년대 초반 미국의 GA (General Atomics Co.)사[3]에 의해 처음 제안된 이래, 일본의 JAEA (Japan Atomic Energy Agency)에서 연구 중인 요오드-황(IS)공정[4]은 2005년 대기압에서 30 L/hr 규모로 7일간의 연속 수소생산 운전에서 성공한 후, 가압 공정에 관한 연구를 진행하고 있다[5].

IS공정은 고온가스(High Temperature Gas-cooled

<sup>†</sup>주저자(e-mail: gjhwang@hoseo.edu)

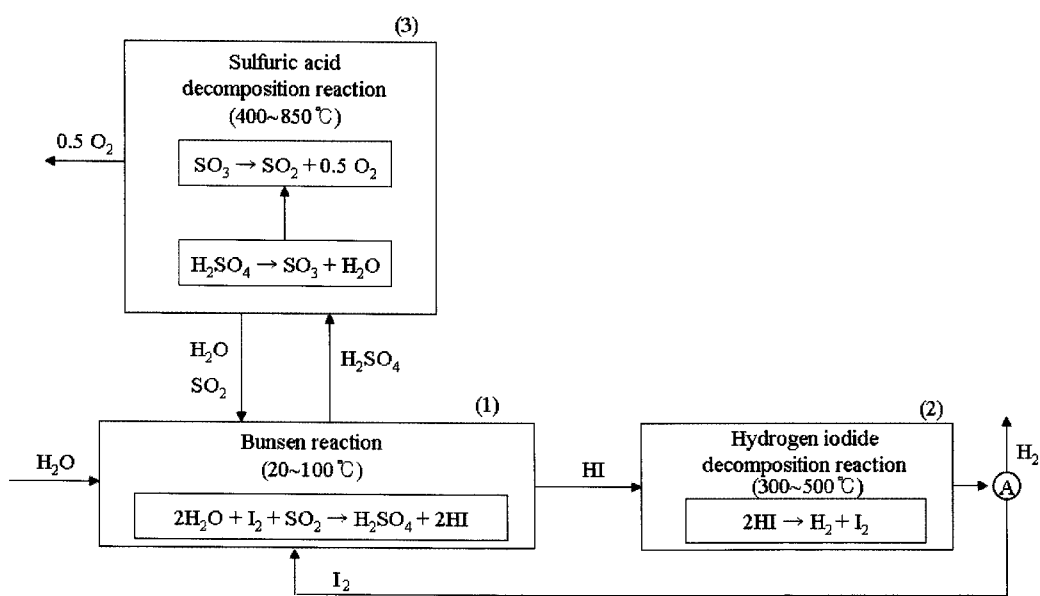
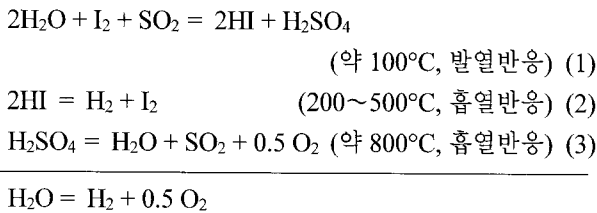


Fig. 1. Thermochemical water-splitting by the IS process.

reactor, HTGR)나 초고온가스로(Very High Temperature Reactor System, VHTR)의 냉각제인 액체 헬륨(약 1,000°C)을 이용하여 물을 열화학적 반응으로 분해하는 공정으로, 다음과 같은 3단계 화학반응식으로 구성된다.



이들 화학반응의 수행과정을 반응온도와 공정에 따라 도식화하면 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다.

식 (1)의 Bunsen 반응공정은 SO<sub>2</sub>가스를 흡수하는 발열반응으로 20~100°C에서 자연적으로 진행되며, 식 (3)의 황산 분해반응 공정은 흡열반응으로 2단계로 진행된다. 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)가스는 400~500°C에서 자연적으로 물(H<sub>2</sub>O)과 슬폰(SO<sub>3</sub>)으로 분해되며, 분해된 슬폰(SO<sub>3</sub>)은 약 850°C에서 고체 촉매에 의해 다시 SO<sub>2</sub>와 산소(O<sub>2</sub>)로 분해된다. 식 (2)의 요오드화수소(HI) 분해 반응 공정은 기상 또는 액상으로 진행된다. 공정에서 물을 제외한 모든 화학물질은 막으로의 유출없이 공정 내에서 순환하며, 수소와 산소를 생성물로 배출하게 된다. 또한 황산 분해반응 공정은 높은 전환률과 엔트로피 변화와 함께 양론적으로 진행되며, 고온의 열을 활

용하는데 적합한 온도 영역을 갖는다.

공정에서 수소는 HI가스의 열분해에 의해 생성되며, Fig. 1의 A 부분에서 HIx(H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HI-I<sub>2</sub>) 혼합가스로부터 분리된다.

HI 분해반응 공정은 IS공정의 열효율을 크게 좌우한다. 기존의 공정[4]에서는 분해반응에서 공급되는 HI-H<sub>2</sub>O계(HI : H<sub>2</sub>O의 몰비=1 : 5, HI의 몰랄농도=15 mol/kg)가 공비조성(azeotropic)[6]을 형성함으로써, 증류에 의해 농축시키는 데, 증류탑 단수의 다단화에 따른 막대한 에너지를 필요로 하고, 촉매에 의한 HI가스의 평형 분해율(400°C에서 약 20%)이 낮아서 다량의 HI가스는 계속 순환되며, 프로세스 내부로 순환 물질(HIx용액)의 유입이 증대되면서 필요 열량이 더욱 증가한다는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 전해-전기 투석[7,8], 투과증발법[9]에 의해 공비조성을 완화하고, HI가스의 평형 분해율을 높이기 위한 수소분리막[10, 11] 및 이에 의한 멤브레인 리액터[12]에 관한 연구가 진행되고 있다.

HI가스의 평형 분해율을 높이기 위하여 수소분리막을 제작하였다. 수소분리막의 제작에는 CVD법 이외에 졸-겔 법이 있다[15-18]. 수소분리막은 세공경 100 nm의 α-alumina와 100 nm의 α-alumina에 10 nm의 γ-alumina가 코팅된 지지체를 이용하여 CVD (chemical vapor deposition)법에 의해 실리카 막을 형성시켜 제작하였다[10,11,13,14]. 제작한 실리카 막을 이용하여 HI-

H<sub>2</sub>O 혼합가스 상에서의 내구성에 대해 평가한 결과,  $\gamma$ -alumina를 지지체로 하는 막의 경우 내구성 평가 후 스팀에 의한 상변화에 의해 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과속도는 증가하고 선택성은 감소하는 결과를 보였다[14].

본 연구에서는 실리카 수소분리막의 HI-H<sub>2</sub>O 혼합가스 상에서의 내구성을 더욱 증진시키기 위해 물에 대한 친수성이 높은 것으로 판단되는 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>)를 이용하여 수소분리막을 제작하여 수소 분리 투과성능을 평가하였다. 수소분리막은  $\alpha$ -alumina 지지체에 지르코니아를 코팅한 후 CVD법에 의해 실리카 막을 형성시킴으로서 제작하였다. 또한 제작한 수소분리막의 단일가스 투과성능을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 지지체

지지체로서 Noritake Co. (Japan)의 알루미늄 튜브(외경 5.5 mm; 내경 3.5 mm; 길이 350 mm)를 사용하였다. 알루미늄 튜브는  $\alpha$ -alumina로서 평균 세공경이 100 nm, 공극률이 36%이다.

2.2. 지르코니아 코팅 용액

지르코니아 코팅 용액은 Ohashi 등[15]의 방법에 의해 제조하였다. 지르코니아 코팅 용액은 삼각플라스크에 이소프로판올(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) 51 g과 (Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>) 2 g, 그리고 바인더로서 에틸셀룰로스 8 g을 넣고 80°C에서 3~4시간 교반하여 제조하였다.

2.3. 수소분리막의 제작

막의 투과 부분을 20 mm의 길이로 하였으며, 막 투과부분 이외는 SiO<sub>2</sub>-BaO-CaO 실링재(Nippon Electric Glass, GA-13)를 이용하여 1,200°C에서 글라스 실링하였다.

지르코니아 코팅은 막을 코팅용액에 담근 후, 1 cm/min의 속도로 끌어올리고, 1시간 실온 건조 후에 990°C에서 1시간 소결하였다. 지르코니아 코팅은 10회 진행하였다. Fig. 2는 CVD반응 장치를 나타낸다.

지르코니아를 코팅한 지지막은 전기로 내의 석영 반응관(외경 20 mm; 직경 18 mm; 길이 500 mm)에 고정시키고, 실리카 막을 제작하기 위한 전구체는 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane, TEOS)을 이용하였다. CVD는 캐리어 가스인 질소를 약 1.5 L/min의 속도로 공급

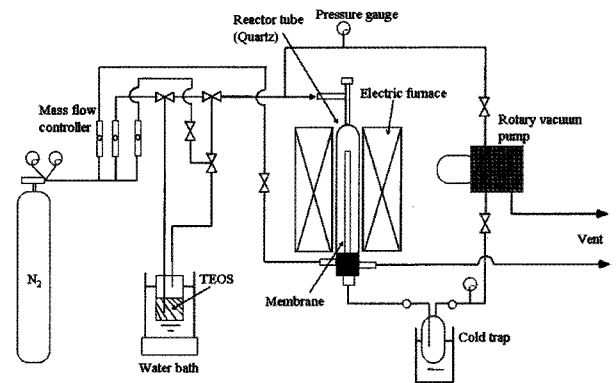


Fig. 2. Experimental apparatus for chemical vapor deposition.

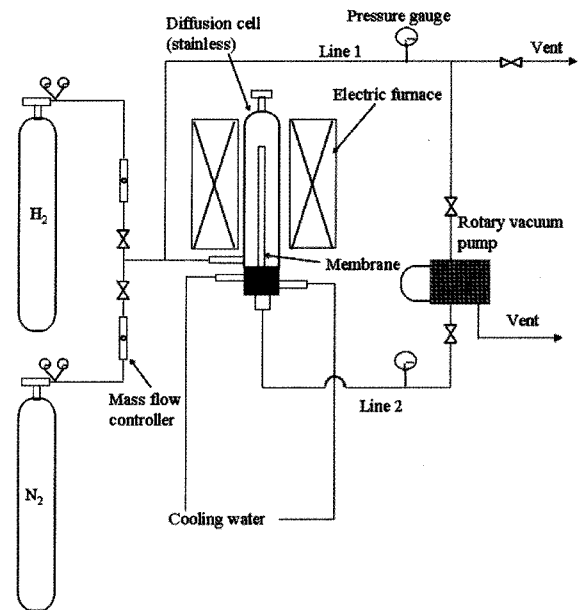


Fig. 3. Experimental apparatus for the single gas permeation test.

하면서 600°C에서 진행하였다. 이때 TEOS 용액조의 온도는 25°C를 유지하였다. CVD처리 중에는 지지막의 내부를 진공펌프를 이용하여 진공으로 연속적으로 흡입하였다. CVD 처리를 진행하는 동안 막의 투과성을 판단하기 위해 헬륨(He)가스와 질소 가스(N<sub>2</sub>)의 투과도를 진공흡입을 멈추고 압력상승 법[13]을 이용하여 측정하였다. CVD는 처리는 세공경 폐쇄의 지시자로 He/N<sub>2</sub>의 선택성을 이용하여 Knudsen flow이상에서 일정 시간 후에 멈추었다.

2.4. 단일성분 가스의 투과도 측정

Fig. 3에 단일성분 가스 투과도 측정 장치를 나타내

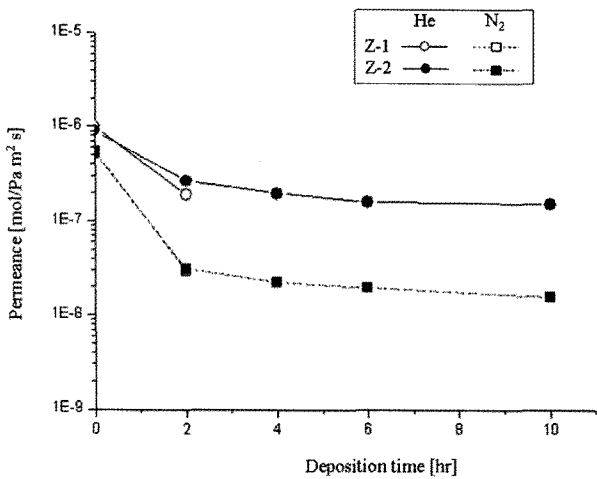


Fig. 4. The relationship between permeances of He, N<sub>2</sub> and deposition time of zirconia coated support tube at 600°C.

었다. 단일 성분 가스 투과도를 측정하기 위해 밀폐도가 높은 스테인레스제의 확산 셀(외경 40 mm; 내경 38 mm; 길이 500 mm)을 사용하였다. 투과 속도는 압력상승법에 의해 다음과 같은 순서에 의해 진행하였다.

Fig. 3의 라인 2를 진공으로 흡인한 후, 라인 1의 배

기를 멈추고, 단일 성분 가스를 흘려 1기압으로 하였다. 다음으로 라인 2의 배기를 멈추고, 그 때 시간에 따른 압력 변화를 기록계에 기록하였다.

기체의 투과속도(Q)는 식 (4)에 의해 산출하였다.

$$Q = \frac{K}{A \cdot \Delta P} \frac{dp}{dt} \quad [\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (4)$$

여기서, ΔP는 양측의 압력차, A는 막의 유효면적, K는 보정계수이다. 단일 성분 가스로는 수소(H<sub>2</sub>)와 질소(N<sub>2</sub>)를 이용하여, 300~600°C에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 분리막의 제작

Fig. 4는 CVD 처리시간경과에 따른 He, N<sub>2</sub>가스의 투과속도를 나타내었다.

Z-1막은 CVD 처리시간을 2시간에서 멈춘 막이고, Z-2는 CVD시간을 10시간에서 멈춘 막이다.

Fig. 4를 보면 알 수 있듯이, CVD 처리시간 경과와

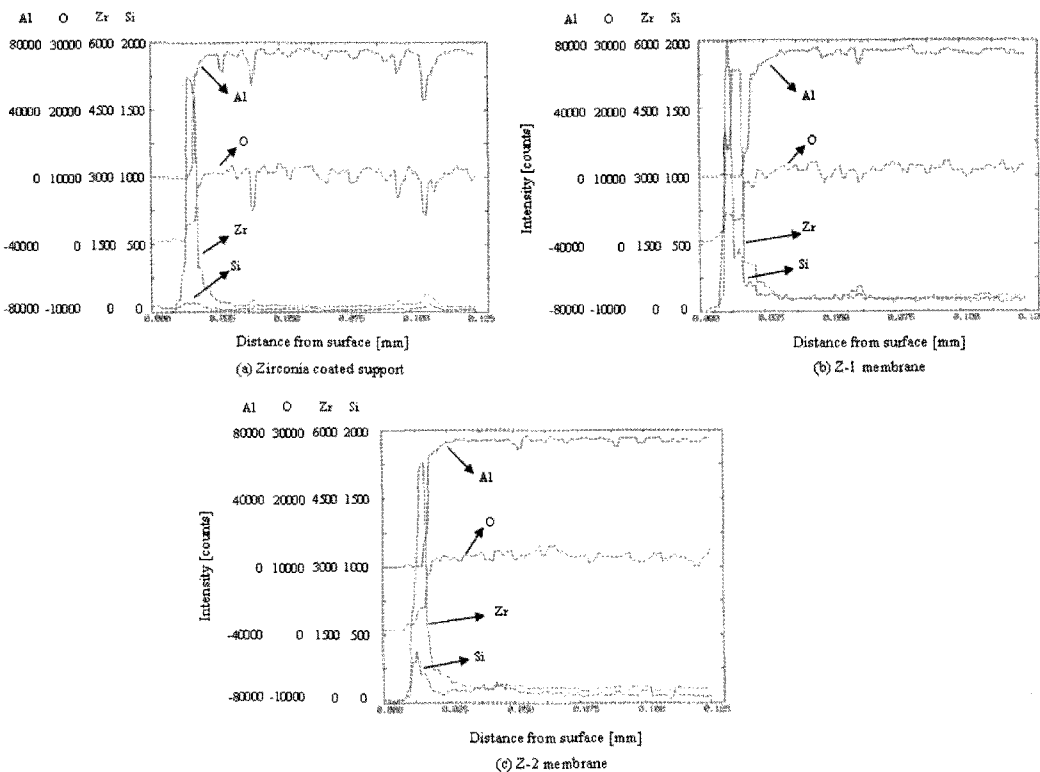


Fig. 5. Si and Zr depth profile in zirconia coated support, Z-1 and Z-2 membrane obtained with electron probe X-ray microanalyzer.

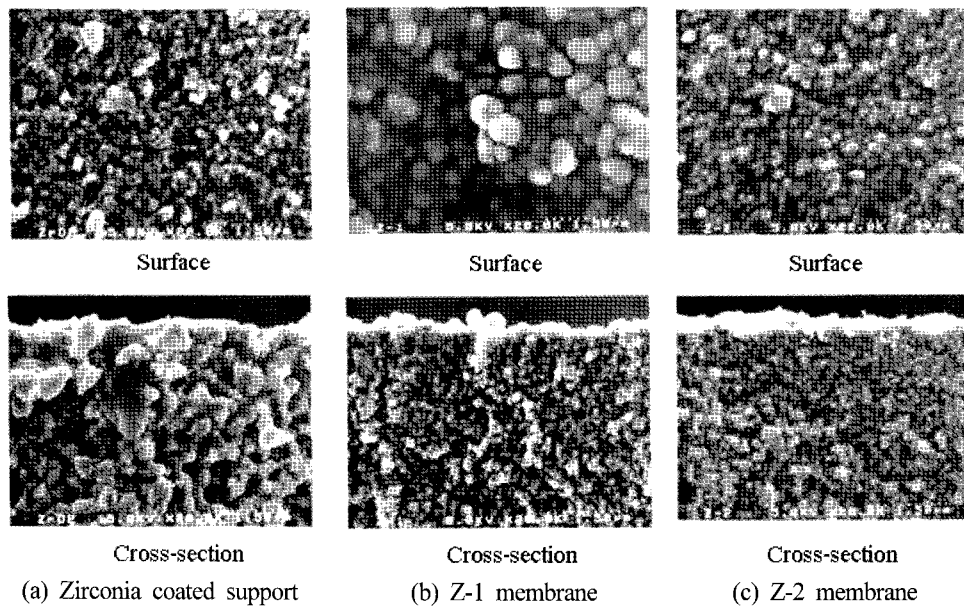


Fig. 6. SEM of the surface and a cross-section of the zirconia coated support, Z-1 and Z-2 membrane.

함께, 헬륨과 질소가스의 투과속도는 2시간까지는 급격히 감소하다가 2시간 이후부터는 서서히 감소하는 경향을 보인다.

CVD 처리시간 경과에 따른 헬륨과 질소가스의 투과속도 변화는  $\alpha$ -alumina 지지체만을 이용하여 CVD처리한 실리카막[13]과 비슷한 경향을 보였으며, 투과속도가 서서히 감소하기 시작하는 시간은  $\alpha$ -alumina 지지체만을 이용한 경우(약 15시간 후)보다 짧았다.

이것은 10회 지르코니아 코팅하여 만든 지지체의 세공경이  $\alpha$ -alumina 지지체와 거의 비슷하고, 공극률은  $\alpha$ -alumina 지지체보다 낮기 때문에 생기는 현상이라고 판단된다.

### 3.2. 제작한 실리카막의 형상과 구조

Fig. 5는 EPMA (Electron probe X-ray microanalyzer)를 이용하여 막 단면의 깊이 방향으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

EPMA분석으로부터 지르코니아( $ZrO_2$ )가 알루미늄 나뉘브에 코팅된 것을 확인할 수 있었고, CVD처리에 의해 제작한 막의 경우 실리카( $SiO_2$ )가 표면 및 내부에 분포해 있는 것을 알 수 있었다. 표면부근에 분포한 실리카층은 가스 분리 성능을 나타낼 것으로 판단된다. 지르코니아를 코팅한 지지체에서의 지르코니아 층은 약 4~5  $\mu m$ 의 두께로 존재하고, Z-1막의 경우 표면층에 Si-Zr-O층이 2~3  $\mu m$ , 다음으로 Zr-Si-O층이 3~4  $\mu m$

두께로 존재하며, Z-2막의 경우 표면층에 Si-Zr-O층이 2~3  $\mu m$ , 다음으로 Zr-Si-O층이 4~5  $\mu m$  두께로 존재하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 지르코니아 코팅 지지체, Z-1, Z-2막의 SEM (Scanning electron microscope) 사진을 보여준다.

SEM 사진을 보면, Z-1막과 Z-2막은 거의 비슷한 구조를 가지고 있으며, 막 표면에서의 실리카 층은 1  $\mu m$  이하이다. 또한 CVD처리 시간이 긴 Z-2막의 막 표면에서의 실리카 층은 Z-1막보다 약간 두꺼운 것을 알 수 있다.

### 3.3. 단일 성분 가스의 투과 속도

Fig. 7은 Z-1과 Z-2막의 수소와 질소가스의 투과속도의 온도의존성을 나타낸다.

Z-1막과 Z-2막에서의 수소 투과속도는 온도의 증가와 함께 증가하는 경향을 보이고, 질소 투과속도는 온도가 증가하여도 거의 변함이 없었다.

일반적으로, 다공질 세라믹 기막의 마이크로 경이 TEOS의 열분해에 의해 생성되는 실리카에 의해 치밀하게 폐쇄되면 가스는 활성화 확산 기구에 의해 흐르고, 온도의 증가와 함께 투과속도도 증가한다.

따라서 제작한 Z-1막과 Z-2막의 세공은 실리카에 의해 폐쇄되어 수소가스가 활성화 확산 기구에 의해 투과된다고 할 수 있다. 측정온도(300~600°C)에서 Z-1막과 Z-2막의 식 (5)에 의해 계산되는 수소가스의 활성화 에

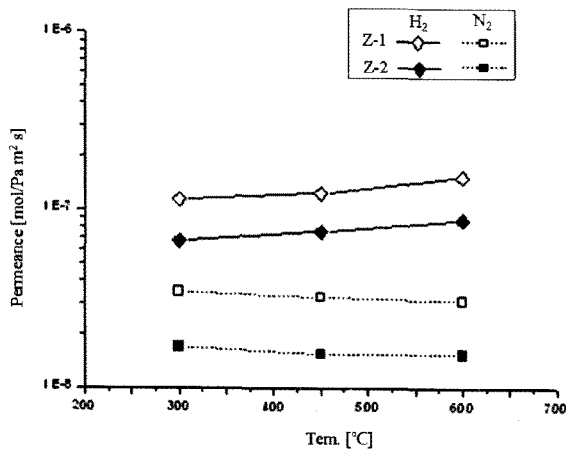


Fig. 7. Single-component permeances of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> through the modified membranes in diffusion cell at 300~600°C.

너지는 모두 3.6 kJ/mol을 나타냈다.

$$P = Q \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (5)$$

여기서, P는 투과속도, Q는 막의 무정형구조와 관계하는 계수, E<sub>A</sub>는 활성화 에너지, R은 기체상수, T는 절대온도이다.

600°C에서의 질소에 대한 수소의 선택성은 Z-1막의 경우 5, Z-2막의 경우 5.75를 나타내며, Knudsen 흐름의 3.74보다 높은 값을 보였다.

이상의 결과로부터 지르코니아를 코팅한 지지체를 이용하여 제작한 실리카 막은 수소분리막으로서 이용할 수 있다는 것을 알 수 있다. 지르코니아를 코팅한 지지체를 이용하여 제작한 실리카 막의 IS (요오드-황) 공정의 HI분해를 위한 수소분리막으로서 사용 가능성을 명확히 파악하기 위해서는 H<sub>2</sub>-HI-H<sub>2</sub>O 혼합가스 상에서의 분리성능과 보다 높은 선택성을 갖게 하기 위한 지르코니아 코팅 회수, CVD조건 등에 대한 연구를 지속적으로 진행하여야 할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 실리카 수소분리막의 HI-H<sub>2</sub>O 혼합가스 상에서의 내구성을 더욱 증진시키기 위해 물에 대한 내구성이 높다고 여겨지는 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>)를 이용하여 수소분리막을 제작하여 가능성을 평가하였다. 수소분리막은 α-alumina 지지체에 지르코니아를 코팅한 후

CVD법에 의해 실리카 막을 형성시킴으로서 제작하였다. 또한 제작한 수소분리막의 단일 가스 투과성능을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) EPMA분석으로부터 지르코니아를 코팅한 지지체는 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>)가 알루미늄 튜브에 코팅된 것을 확인할 수 있었다. 또한 CVD에 의한 제작한 Z-1막의 경우 표면층에 Si-Zr-O층이 2~3 μm, 다음으로 Zr-Si-O층이 3~4 μm 두께로 존재하며, Z-2막의 경우 표면층에 Si-Zr-O층이 2~3 μm, 다음으로 Zr-Si-O층이 4~5 μm 두께로 존재한다는 것을 알 수 있었다.

2) 수소와 질소가스를 이용하여 제작한 막에서의 단일 성분 투과속도를 측정된 결과, Z-1막과 Z-2막에서의 수소 투과속도는 온도의 증가와 함께 증가하는 경향을 보이고, 질소 투과속도는 온도가 증가하여도 거의 변함이 없다는 것을 알 수 있었다.

3) 측정온도(300~600°C)에서 Z-1막과 Z-2막의 수소가스의 활성화 에너지는 모두 3.6 kJ/mol을 나타냈다.

4) 600°C에서의 질소에 대한 수소의 선택성은 Z-1막의 경우 5, Z-2막의 경우 5.75를 나타내며, Knudsen 흐름의 3.74보다 높은 값을 보였다.

5) 실험 결과로부터 지르코니아를 코팅한 지지체를 이용하여 제작한 실리카 막은 수소분리막으로서 이용할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. J. Funk and M. Reinstrom, *I&EC Process Design and Develop*, **5**, 336 (1966).
2. G.-J. Hwang, C.-S. Park, S.-H. Lee, T.-H. Kim, and H.-S. Choi, "Application of membrane technology in thermochemical hydrogen production IS (iodine-sulfur) process using the nuclear heat", *Membrane Journal*, **14**(3), 185 (2004).
3. J. H. Norman, G. E. Besenbruch, and D. R. O'Keefe, "Thermochemical water-splitting for hydrogen production", *GRI-80/0105* (1981).
4. K. Onuki, H. Nakajima, I. Ioka, M. Futakawa, and S. Shimizu, "IS process for thermochemical hydrogen production", *JAERI-Review 94-006* (1994).
5. <http://www.jaea.go.jp/04/o-arai/nh/index.html>.
6. D. Neumann, "Phasengleichgewichte von H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/J<sub>2</sub>-Loesungen", *Diplomarbeit*, RWTH Aachen (1987).

- (in German).
7. K. Onuki, G.-J. Hwang, Arifal, and S. Shimizu, "Electro-electrodialysis of hydriodic acid in the presence of iodine at elevated temperature", *J. Membr. Sci.*, **192**, 193 (2001).
  8. G.-J. Hwang, K. Onuki, M. Nomura, S. Kasahara, and J.-W. Kim, "Improvement of the thermochemical water-splitting IS(iodine-sulfur) process by electro-electrodialysis", *J. Membr. Sci.*, **220**, 129 (2003).
  9. H.-S. Choi, S.-D. Hong, G.-J. Hwang, C.-S. Park, K.-K. Bae, and K. Onuki, "Dehydration through pervaporation from HIx solution (HI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub> mixture) using a cation exchange membrane for thermochemical water-splitting iodine-sulfur process", *Korean J. Chem. Eng.*, **23(2)**, 288 (2006).
  10. G.-J. Hwang, K. Onuki, and S. Shimizu, "Separation of hydrogen from a H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HI gaseous mixture using a silica membrane", *AIChE J.*, **46**, 92 (2000).
  11. G.-J. Hwang, C.-S. Park, S.-H. Lee, and H.-S. Choi, "Stability of a silica membrane in the HI-H<sub>2</sub>O gaseous mixture", *Membrane Journal*, **14(3)**, 201 (2004).
  12. G.-J. Hwang and K. Onuki, "Simulation study on the catalytic decomposition of hydrogen iodide in a membrane reactor with a silica membrane for the thermochemical water-splitting IS process", *J. Membr. Sci.*, **194**, 207 (2001).
  13. G.-J. Hwang, K. Onuki, S. Shimizu, and H. Ohya, "Hydrogen separation in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HI gaseous mixture using the silica membrane prepared by chemical vapor deposition", *J. Membr. Sci.*, **162**, 83 (1999).
  14. G.-J. Hwang, J.-W. Kim, H.-S. Choi, and K. Onuki, "stability of a silica membrane prepared by CVD using  $\gamma$ - and  $\alpha$ -alimina tube as the support tube in HI-H<sub>2</sub>O gaseous mixture", *J. Membr. Sci.*, **215**, 293 (2003).
  15. H. Ohashi, H. Ohya, M. Aihara, Y. Negishi, and S. I. Semenova, "Hydrogen production from hydrogen sulfide using membrane reactor integrated with porous membrane having thermal and corrosion resistance", *J. Membr. Sci.*, **146**, 39 (1998).
  16. J.-H. Park and T.-B. Kang, "Separation of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas mixture by SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane", *Membrane Journal*, **14(4)**, 312 (2004).
  17. T.-B. Kang, H.-K. Lee, and Y.-T. Lee, "Preparation of microporous silica membrane from TEOS-H<sub>2</sub>O system and separation of H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> gas mixture", *Membrane Journal*, **10(2)**, 55 (2000).
  18. B. K. Sea, D.-W. Lee, and K.-H. Lee, "Synthesis of silica/alumina composite membrane using sol-gel and CVD method for hydrogen purification at high temperature", *Membrane Journal*, **11(3)**, 124 (2001).