

## Pd 코팅된 Ta/YSZ 수소분리막의 제조 및 안정성

이 상 진 · 전 성 일 · 박 정 훈<sup>†</sup>

한국에너지기술연구원

(2010년 1월 13일 접수, 2010년 3월 1일 수정, 2010년 3월 18일 채택)

### Fabrication and Stability of Pd Coated Ta/YSZ Cermet Membrane for Hydrogen Separation

Sang Jin Lee, Sung Il Jeon, and Jung Hoon Park<sup>†</sup>

Green House Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received January 13, 2010, Revised March 1, 2010, Accepted March 18, 2010)

**요 약:** 수소투과금속인 tantalum과 세라믹 지지체로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> (YSZ)를 이용하여 cermet 수소분리막을 제조하였다. Ta/YSZ cermet 분리막은 헬륨분위기에서의 예비소결과 고진공 하에서의 본소결을 통해 제조하였으며, 소결 및 밀봉 과정에서 발생하는 불순물은 연마를 통해 제거 가능하였다. 이렇게 제조된 분리막은 tantalum의 연속상이 잘 발달된 치밀 구조를 보였다. 수소 해리를 위해 팔라듐 코팅을 한 Ta/YSZ 분리막을 이용하여 200~350°C의 범위에서 수소투과실험을 수행하였다. 300°C에서 분리막에 균열이 형성되었고 Pd 코팅층은 몇 곳이 박리되었다. XRD 결과는 tantalum이 수소와 반응하여 Ta<sub>2</sub>H가 생성되는 것을 보여주며, Ta<sub>2</sub>H에 의한 격자 팽창이 분리막의 결함을 초래하였다.

**Abstract:** Cermet membrane was fabricated with tantalum as hydrogen-permeable metal and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> (YSZ) as ceramic supporter. Ta/YSZ cermet membrane was prepared through pre-sintering in He atmosphere and then main sintering under high vacuum and the impurities to originate from sintering and brazing could be removed by mechanical polishing. As-prepared membrane showed dense structure with continuous channel of tantalum. Hydrogen permeation experiment was conducted in the region of 200~350°C using Ta/YSZ membrane coated with Pd for hydrogen dissociation. The crack in membrane was formed at 300°C and the Pd coating layer has flaked off in spots. XRD results showed that tantalum reacted with hydrogen to form Ta<sub>2</sub>H. The lattice expansion by Ta<sub>2</sub>H caused deterioration for membrane.

**Keywords:** tantalum, cermet membrane, hydrogen separation, stability

#### 1. 서 론

개발도상국과 신흥국가의 산업발전과 세계 인구의 증가로 인해 에너지 수요가 급격히 증가함에 따라 화석 연료의 사용이 점차 증가하고 있는 추세이다. 하지만 화석연료는 매장량의 한계가 있고, CO<sub>2</sub> 등 각종 오염 물질을 발생시켜 지구온난화 및 다양한 환경문제를 일으킨다. 이에 따라 선진국을 중심으로 기후변화협약을 통해 CO<sub>2</sub>를 비롯한 온실가스 저감을 위한 많은 노력을 기울이고 있다[1].

대표적인 온실가스인 CO<sub>2</sub>를 처리하는 기술로써 연소

전 CO<sub>2</sub> 포집 기술은 화석연료를 수증기 개질이나 부분 산화 반응을 통해 합성가스(H<sub>2</sub> + CO)를 제조한 후 water gas shift (WGS) 반응을 거쳐 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>를 생산하고, CO<sub>2</sub>가 배출되기 전에 포집하는 기술이다[2]. H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>를 분리하는 기술에는 PSA (Pressure Swing Adsorption)와 심냉법, 흡수제, 막분리 등을 사용 혹은 개발 중에 있다 [3,4]. 이 중 분리막 기술을 이용한 CO<sub>2</sub> 포집기술은 WGS 촉매와 분리막을 연계한 CMR (Catalytic membrane reactor) 형태로 제작하여 반응분리 공정으로 활용될 수 있다[5]. 반응분리 통합공정은 연속적인 H<sub>2</sub>의 제거 때문에 WGS 반응의 전환율을 증가시키고, 단일 공정으로 조업할 수 있기 때문에 에너지효율이 높으며, 공정 비용을 감소할 수 있는 장점이 있다[2,5].

<sup>†</sup>주저자(pjhoon@kier.re.kr)

현재 수소분리막은 세라믹, 금속, 고분자, cermet 등 다양한 분야에서 연구가 진행되고 있다. 이들 중 팔라듐은 이론상 무한대의 수소선택도를 가지며, 상대적으로 산화반응에 영향을 적게 받아 수소분리막에서 많이 사용되고 있는 금속이다[6]. 하지만 귀금속인 팔라듐의 높은 가격 때문에 팔라듐 사용량을 줄이고, 수소 플럭스를 증가시키기 위해 다공성 지지체에 팔라듐을 매우 얇은 필름(수  $\mu\text{m}$ )으로 적용하는 경우가 많다[7]. 하지만 다공성 지지체에 팔라듐을 코팅할 경우 온도 증가에 따라 코팅층이 쉽게 깨지거나 기공을 형성할 수 있다[8].

이러한 단점을 보완하고자 치밀구조를 가지며 수소를 분리할 수 있는 혼합 이온/전자 전도성 세라믹 분리막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[9-11]. 이 분리막의 경우, 치밀구조를 갖기 때문에 무한대의 수소선택도를 얻을 수 있어 추가적인 정화장치가 필요 없는 장점이 있다[7]. 하지만 이온전도도에 비해 상대적으로 전자전도도가 낮아 이를 증가시켜 높은 수소투과도를 얻기 위해 다양한 금속들을 혼합한 cermet 수소분리막을 제조하는 경우가 있다. C. Zuo 등[12]은 BZCY7 세라믹에 전자전도도를 향상시키기 위해 니켈금속을 첨가하여 제조한 cermet 분리막을 통해 기계적강도와 수소투과도가 향상되었다고 주장하였으며, S. Okada 등[13]은 다공성 알루미늄 지지체에 프로톤 전도성 산화물(BZY20)과 팔라듐을 적용한 분리막을 이용하여 873 K에서  $1.2 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 의 투과도를 얻었다. 또한 U. Balachandran 등[14]은 수소를 투과할 수 없지만 기계적 강도가 우수한 YSZ에 50 vol% Pd를 혼합한 cermet 분리막을 제조하여 400 ppm의  $\text{H}_2\text{S}$ 가 포함된 합성가스 분위기에서 270 h 동안 투과도의 감소가 나타나지 않는다고 보고하였다.

본 연구에서는 세라믹 지지체로 YSZ ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$ )를 이용하고, 팔라듐보다 가격이 저렴하면서 수소투과도가 우수한 tantalum을 수소투과 금속으로 사용하여 다양한 조건에서 cermet 분리막을 제조하였다. 산화물 등의 불순물 생성을 방지하고 수소해리 반응을 증진시키기 위해 팔라듐을 분리막에 코팅하였으며, 수소투과 실험을 위한 밀봉방법으로 니켈필러를 이용한 브레이징 방법을 사용하였다. 또한 200~350°C까지 수소투과 실험을 수행하였으며, 분리막의 안정성에 대해 고찰해보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 분리막 제조

Ta/YSZ 분리막은 tantalum 금속분말(-325 mesh, 99.5% Alfa Aesar)과 세라믹 지지체 역할을 하는  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$  (YSZ, Tosoh-zirconia, TZ-8Y)를 1.5 : 1의 부피비로 혼합하였다. Cermet 분리막 내부에 Ta의 연속상을 형성시키기 위해 여러 비율로 혼합하여 실험을 수행한 결과, 40% 이상에서 Ta의 연속상이 형성된다는 것을 확인하였으며 본 실험에서는 보다 높은 Ta의 그물상을 유지하기 위해 60 vol%의 Ta를 혼합하여 분리막을 제조하였다. 또한 이성분계의 물질이 잘 혼합될 수 있도록 PVB (polyvinyl butryal, Sigma) 유기 바인더와  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Yttrium oxide, 99.99% Aldrich) 소결 조제를 일정량 첨가 하였다. 이 때 혼합된 분말의 균일한 혼합을 위해 아세톤 100 mL를 넣고 1 h 동안 습식 볼밀하였다. 상온에서 건조된 파우더는 직경 20 mm 스테인레스 스틸 몰드에 넣어 15, 21 ton의 힘으로 3 min 동안 압축기(model 25601 serise, Specac Limited, U.K.)에서 일축 가압성형을 하였다. 성형체는 금속성분의 산화를 방지하기 위해 헬륨 분위기에서 10 h 동안 예비 소결한 후 진공( $10^{-3} \sim 10^{-5}$  torr) 소결로에서 1600°C로 2 h 동안 최종 소결하였다. 최종 소결된 막은 소결 시 생성된 오염물을 제거하기 위해 연마기(Beta series, Buehler LTD., U.S.A)에서 실리카 카본 입자를 이용해 연마하였고, 막의 치밀성 여부를 확인하기 위해 헬륨 검출기를 사용하여 가스 누출 실험을 수행하였다. 소결 후 불순물의 제거를 위한 연마조건에 따라 약간의 차이가 있지만 최종 분리막의 두께는 약 0.5 mm 두께를 유지하였다.

Cermet 분리막에 팔라듐을 코팅하는 기술로 스퍼터링 방법(D. C. Magnetron Sputtering System, Korea vacuum Tech. LTD)을 이용하였고 팔라듐 코팅층의 두께는 1  $\mu\text{m}$ 로 하였다. 또한 소결 조건에 따른 분리막의 결정 구조를 알아보기 위해 XRD (Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimplus, Japan)분석을 수행하였으며, 분리막의 치밀구조와 금속성분의 연속상(channeling)은 SEM/EDS (Model 1530, LEO Co., Germany)분석을 통해 확인하였다.

### 2.2. 수소투과 실험

투과 실험 장치는 Fig. 1에서와 같이 도식화하여 나타내었다. 우선 스테인레스 링에 분리막을 올려 투과면적을

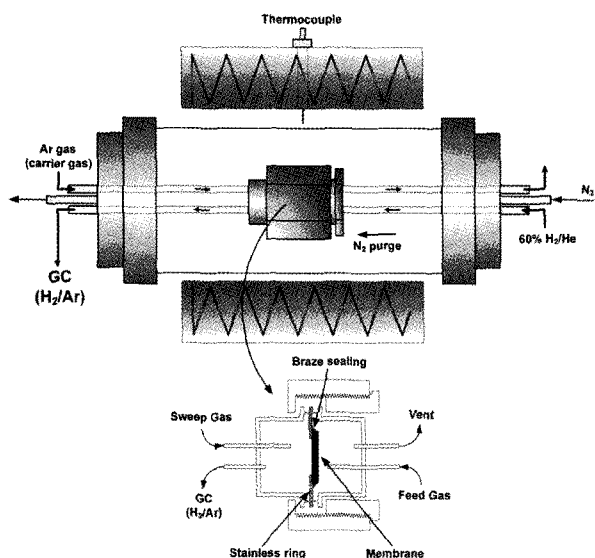
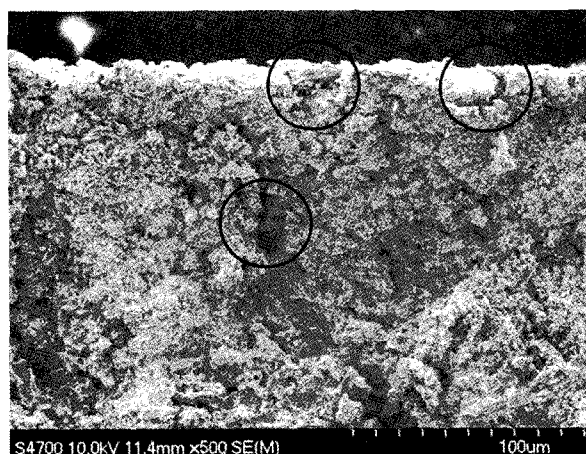


Fig. 1. A schematic diagram of the permeation cell.

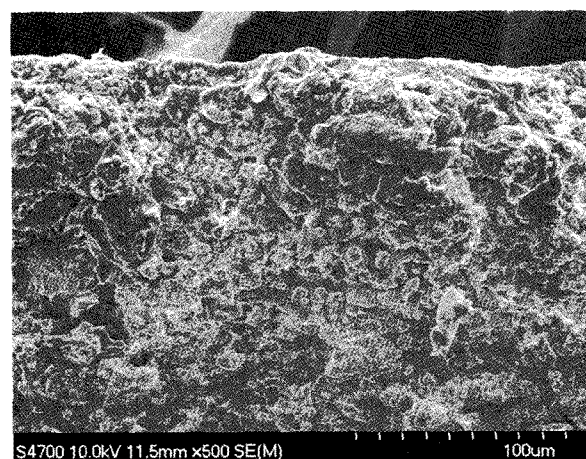
제외한 바닥면과 가장자리에 브레이징 필러를 이용하여 접합한다. 이 때 사용하는 브레이징 필러는 상업적으로 사용되는 니켈 필러(Nicrobraz 30, Wall colmonoy Co.)를 이용하였다. 브레이징 접합과정 시 고온 진공상태에서 필러 성분이 분리막 표면에 증착되어 불순물을 생성하며, 연마기로 표면을 다시 연마하여 불순물 제거와 동시에 최종 분리막의 두께를 조절하였다.

수소투과실험 전에 진공 펌프를 이용하여 석영 튜브 관과 투과 셀 내부의 공기 및 불순물을 제거한 다음 원료 가스와 쓸개가스를 주입한다. 투과 실험 시 온도 조건은 200~350°C까지 50°C 간격으로 측정하였으며, 각 온도별 구간에서 안정화 되는 시간을 고려하여 180 min 동안 분석하였다.

원료가스로 H<sub>2</sub> (99.9999%)와 He (99.9999%) 가스를 6 : 4의 비율이 되도록 혼합하여 주입하였고 쓸개가스는 Ar가스(99.9999%)를 이용하였다. 원료가스와 쓸개가스의 유량은 MFC (MKS 247C, U.S.A)를 이용하여 각각 10 mL/min으로 유지하였다. 분리막을 통해 투과된 가스의 농도는 GC (Agilent 7890, Hewlett-Packard, U.S.A)를 통해 분석하였으며, 검출기는 TCD (thermal conductivity detector), 컬럼은 carboxen 1000 (Supelco Co.)을 사용하였다.



(a)



(b)

Fig. 2. SEM images of Ta/YSZ cermet membranes manufactured with different pressure: (a) 15 ton, (b) 21 ton.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Ta/YSZ cermet 분리막 제조 및 특성

일반적으로 높은 수소투과도와 선택도를 높이기 위해서는 얇고 치밀한 분리막이 요구되는데[14], 치밀하면서도 불순물들이 없는 Ta/YSZ cermet 분리막을 얻기 위하여 다양한 조건에서 막을 제조해보았다.

Fig. 2(a)는 15 ton으로 가압 성형한 후 1600°C에서 2 h 동안 소결한 분리막의 SEM 사진을 보여준다. Fig. 2(a)에서 명확히 기공처럼 보이지는 않지만, 단면에 원으로 표시한 것처럼 기공이 형성된 것을 확인할 수 있으며, 헬륨검출기 실험에서도 헬륨이 다량 검출되어 분리막은 치밀하지 않고 개기공 생성되었다는 것을 알

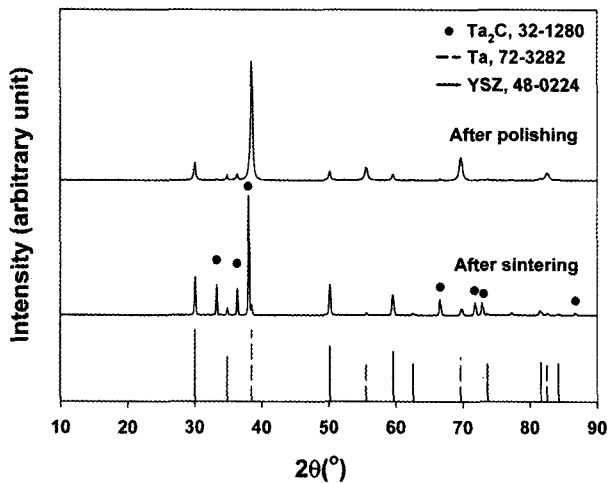


Fig. 3. XRD results of Ta/YSZ cermet membrane after sintering.

수 있었다. 반면에 Fig. 2(b)에서와 같이 21 ton으로 가압 성형한 후 동일조건에서 소결한 분리막에서는 기공이 나타나지 않았으며, 15 ton의 힘으로 성형한 분리막보다 치밀한 구조를 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한 이 분리막은 헬륨검출기에서도  $10^{-6}$  수준의 헬륨 투과를 보여 치밀한 분리막이 제조되었다는 것을 확인할 수 있었다.

21 ton의 압력으로 성형한 후,  $1600^{\circ}\text{C}$ 에서 2 h 동안 진공 소결한 Ta/YSZ cermet 분리막의 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 소결한 직후 분리막의 XRD 결과를 통해 Ta/YSZ 분리막 표면에 tantalum carbide가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 진공소결로 내의 단열재로서 사용된 그라파이트 펠트에서 기인된 것으로 판단된다. 또한 수소 투과 실험을 위한 밀봉 방법으로 브레이징 방법을 이용하는데, Fig. 4에 나타난 것과 같이 브레이징을 위해 사용된 필러(NICRO 30, Wall colmonoy Co.)의 증착에 의해서 불순물들이 생성된 것을 확인하였다. V, Nb 등과 함께 5족 원소 중의 하나인 tantalum은 높은 수소투과도를 나타내지만, 반응성이 우수하여 산화물이나 탄화물을 쉽게 형성할 수 있다. 형성된 산화물이나 탄화물 등의 각종 불순물들은 수소투과도를 저해하는 것으로 알려져 있다[5,15,16]. 따라서 표면에 생성된 tantalum carbide와 브레이징 필러에 의한 불순물은 폴리싱 공정을 통해 표면을 연마하여 제거하였으며, 그 결과 Fig. 3 혹은 4와 같이 순수한 Ta/YSZ 분리막을 얻을 수 있었다.

연마공정을 통해 얻은 순수한 Ta/YSZ cermet 분리막

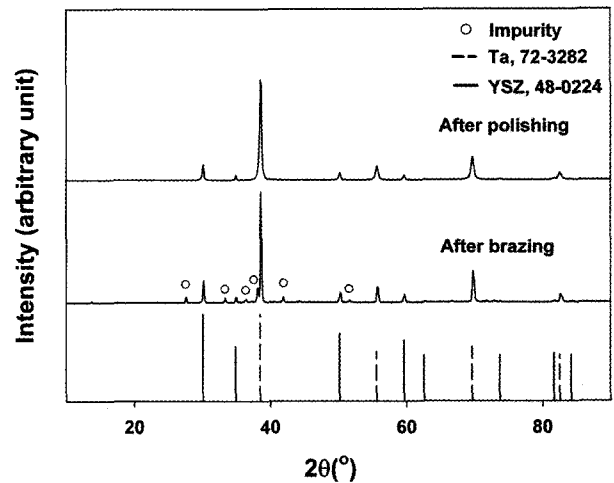


Fig. 4. XRD results of Ta/YSZ cermet membrane brazed with Ni filler.

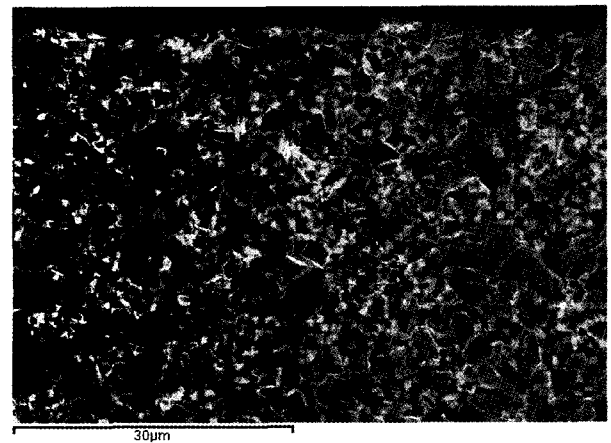


Fig. 5. EDS analysis of cross-section of Ta/YSZ cermet membrane.

에 팔라듐을 스퍼터링 방법으로 약  $1\ \mu\text{m}$  두께로 코팅하였다. Ta를 포함한 V, Nb 등의 수소투과금속들은 쉽게 산화될 수 있어서 팔라듐 코팅층이 이들의 산화를 억제하고 동시에 수소해리와 탈착을 위한 촉매 역할을 수행하는 것으로 알려져 있다[17,18]. 팔라듐이 코팅된 Ta/YSZ cermet 분리막의 단면에 대해 EDS 분석을 수행해 본 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 세라믹이 아닌 금속을 통해서만 수소가 투과되기 때문에 금속이 분리막 전체에 연속상(channeling)을 형성하는 것은 매우 중요하다. 본 분리막의 경우 Fig. 5에서 알 수 있듯이 붉은색으로 표시된 Ta 금속이 연두색의 YSZ 사이에 연속적으로 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

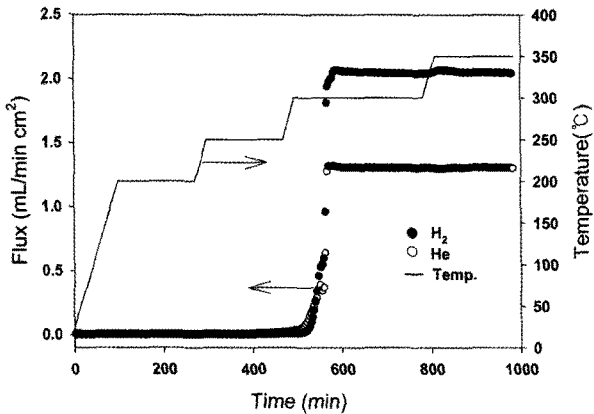


Fig. 6. Hydrogen flux through Pd coated Ta/YSZ cermet membrane.

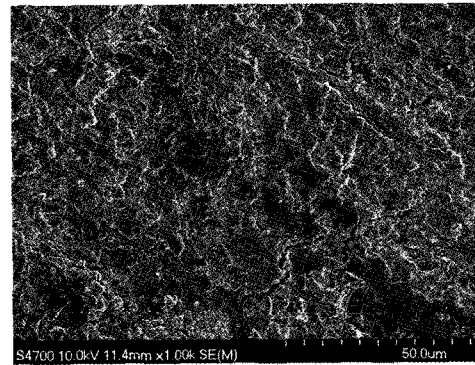
### 3.2. 수소 투과도

Fig. 6은 팔라듐을 코팅한 Ta/YSZ 분리막을 가지고 200~350°C까지 수소투과실험을 수행한 결과를 보여 준다. 그림에서 알 수 있듯이 250°C까지 수소와 헬륨의 투과량이 거의 나타나지 않았다. 하지만 상온에서부터 수소를 주입한지 약 500 min이 지난 후 300°C 부근에서 급격하게 수소와 헬륨의 플럭스가 증가하기 시작해서 수소는 2.2 mL/min · cm<sup>2</sup>, 헬륨은 1.3 mL/min · cm<sup>2</sup>의 투과량을 나타내었다. 치밀하고 결함이 없는 수소분리막에서 헬륨은 투과할 수 없는데, 수소와 함께 헬륨의 투과량이 급격하게 증가한 것은 분리막의 균열이 발생하였다는 것을 의미한다.

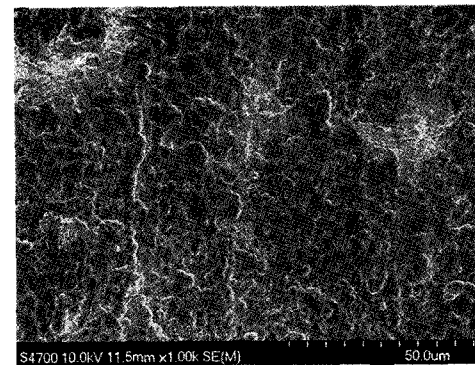
### 3.3. 분리막의 안정성

Fig. 7은 수소투과실험 후 Ta/YSZ cermet 분리막의 표면과 단면의 특성을 알아보기 위한 SEM 사진을 보여 준다. Fig. 7(a), (b)에서 알 수 있듯이 분리막 양쪽 표면에서 균열이 발생하였으며, 단면 SEM 사진을 통해 팔라듐 코팅층이 Ta/YSZ 분리막으로부터 박리된 것을 확인하였다. K. S. Rothenberger 등[18]은 스퍼터링 방법으로 팔라듐을 코팅한 tantalum 분리막을 이용하여 수소투과실험을 수행한 결과 773 K에서 49 h 후에 팔라듐 필름이 벗겨지는 현상을 발견하였고, 실험을 수행한 모든 시료에서 산화와 파괴, 그리고 크랙이 형성되었다고 보고 하였다. 이는 금속막과 cermet분리막으로 차이는 있지만, Ta계 분리막은 안정하지 않다는 점에서 동일한 결과이다.

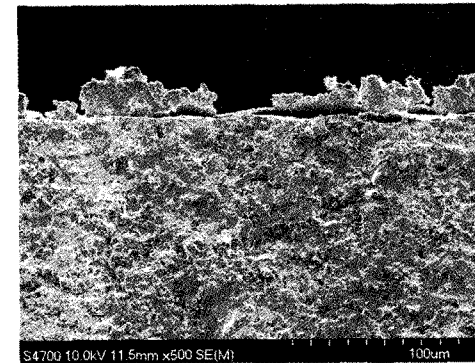
Fig. 8은 수소투과실험 후 분리막의 XRD 분석 결과로, Ta 금속은 수소와 반응하여 Ta<sub>2</sub>H가 생성된 것을 보여 준다. 금속분리막에서 수소화물의 생성은 분리막의 손상



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. SEM images of Pd coated Ta/YSZ membrane after permeation test. (a) the surface of feed side, (b) the surface of permeate side, (c) the cross-section.

을 일으키는 것으로 알려져 있는데[5], tantalum도 수소와 반응하여 수소화물을 생성시켜 분리막을 손상시키는 것으로 사료된다. 즉 수소가 Ta과 접촉하는 과정에서 Ta<sub>2</sub>H 생성에 의한 격자부피팽창으로 팔라듐의 코팅면과 Ta/YSZ 분리막 사이 계면에 스트레스를 주어 팔라듐 코팅면에 균열이 발생하고, 박리현상이 나타나게 한 것

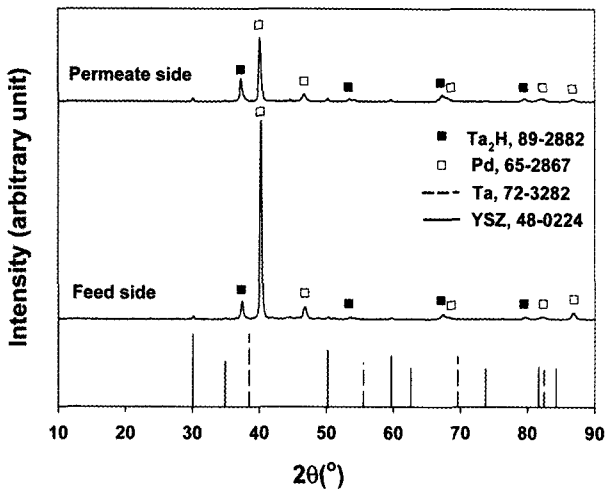


Fig. 8. XRD results of Pd coated Ta/YSZ cermet membrane after permeation test.

으로 판단된다. 또한 Ta이 수소와 반응하기 시작하는 온도와 시간을 명확히 알 수는 없지만, Fig. 6에서 보여 지듯이 분리막이 손상되는 시점인 300°C에서 반응이 급격히 진행된 것으로 판단되며, 이는 tantalum hydride 형성이 350°C에서 발견되었다고 보고한 K. S. Rothenberger 등[18]의 결과와도 유사하다. 추후 수소와 반응하지 않으면서 수소투과도가 우수한 분리막에 대한 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 tantalum 금속과 YSZ 세라믹을 혼합하여 진공소결과 연마공정을 통해 불순물이 없고 치밀한 Ta/YSZ cermet 분리막을 얻을 수 있었다. 또한 cermet 분리막의 금속성분의 산화방지를 위해 스퍼터링 방법으로 분리막의 양면에 팔라듐 코팅을 실시하여 보다 안정하고 수소투과도가 우수한 수소분리막을 제조하고자 하였다. Cermet 분리막은 헬륨 검출기를 이용하여 치밀도를 측정해본 결과 미세한 균열이나 핀홀은 나타나지 않았으며, EDS 분석을 통해 금속상의 연속적인 분포를 확인할 수 있었다.

팔라듐을 코팅한 Ta/YSZ 수소분리막을 이용하여 60 vol% H<sub>2</sub>/He balance 기체를 주입한 상태에서 수소투과도를 측정해 본 결과, 수소투과도는 미미하였고 300°C 이후 분리막에 균열이 형성되어 안정성이 취약함을 알 수 있었다. 투과실험 후 수소분리막의 X-ray 회절 결과는 tantalum 금속이 수소와 반응하여 Ta<sub>2</sub>H가 생성되는 것을

보여주며, tantalum의 반응으로 인한 격자 및 부피팽창이 분리막의 균열을 초래함을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 지식경제부의 에너지·자원기술개발사업의 연구비 지원(2008-C-CD11-P-09-0-000)으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. K. H. Lee, "Membrane separation of carbon dioxide", *Membrane Journal*, **4**, 78 (1994).
2. J. H. Park and I. H. Baek, "Status and prospect of pre-combustion CO<sub>2</sub> capture technology", *Korean Ind. Chem. News*, **12**, 3 (2009).
3. S. Y. Oh and K. S. Choi, "Current status of the application of gas separation membranes", *Membrane Journal*, **4**, 63 (1994).
4. J. H. Kim, W. I. Sohn, S. H. Choi, and S. B. Lee, "Preparation of asymmetric polyethersulfone hollow fiber membranes for flue gas separation", *Membrane Journal*, **15**, 147 (2005).
5. M. D. Dolan, N. C. Dave, A. Y. Ilyushechkin, L. D. Morpeth, and K. G. McLennan, "Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes", *J. Membr. Sci.*, **285**, 30 (2006).
6. J. Han, S. P. Yoon, S. W. Nam, T. H. Lim, S. A. Hong, and J. Kim, "A study on contamination of hydrogen permeable Pd-based membranes", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **14**, 17 (2003).
7. J. W. Phair and S. P. S. Badwal, "Review of proton conductors for hydrogen separation", *Ionics*, **12**, 103 (2006).
8. D. W. Kim, J. W. Park, S. H. Kim, and J. S. Park, "A study on the Pd-Ni alloy hydrogen membrane using the sputter deposition", *J. Korean Institute of Surface Eng.*, **37**, 249 (2004).
9. K. Takeuchi, C. K. Loong, J. W. Richardson, J. Guan, S. E. Dorris, and U. Balachandran, "The crystal structures and phase transitions in Y-doped

- BaCeO<sub>3</sub>: their dependence on Y concentration and hydrogen doping”, *Solid State Ion.*, **138**, 63 (2000).
10. M. Cai, S. Liu, K. Efimov, J. g. Caro, A. Feldhoff, and H. Wang, “Preparation and hydrogen permeation of BaCe<sub>0.95</sub>Nd<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes”, *J. Membr. Sci.*, **343**, 90 (2009).
  11. G. C. Mather, D. Poulidi, A. Thursfield, M. J. Pascual, J. R. Jurado, and I. S. Metcalfe, “Hydrogen-permeation characteristics of a SrCeO<sub>3</sub>-based ceramic separation membrane: thermal, ageing and surface-modification effects”, *Solid State Ion.*, In Press.
  12. C. Zuo, T. H. Lee, S. E. Dorris, U. Balachandran, and M. Liu, “Composite Ni-Ba(Zr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> membrane for hydrogen separation”, *J. Power Sources*, **159**, 1291 (2006).
  13. S. Okada, A. Mineshige, T. Kikuchi, M. Kobune, and T. Yazawa, “Cermet-type hydrogen separation membrane obtained from fine particles of high temperature proton-conductive oxide and palladium”, *Thin Solid Films*, **515**, 7342 (2007).
  14. 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).
  15. M. V. Mundschau, X. Xie, and A. F. Sammells, “Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations”, pp. 291~306, Elsevier Science, Amsterdam (2005).
  16. T. Ozaki, Y. Zhang, M. Komaki, and C. Nishimura, “Preparation of palladium-coated V and V-15Ni membranes for hydrogen purification by electroless plating technique”, *Int. J. Hydrog. Energy*, **28**, 297 (2003).
  17. R. E. Buxbaum and T. L. Marker, “Hydrogen transport through non-porous membranes of palladium-coated niobium, tantalum and vanadium”, *J. Membr. Sci.*, **85**, 29 (1993).
  18. K. S. Rothenberger, B. H. Howard, R. P. Killmeyer, A. V. Cugini, R. M. Enick, F. Bustamante, M. V. Ciocco, B. D. Morreale, and R. E. Buxbaum, “Evaluation of tantalum-based materials for hydrogen separation at elevated temperatures and pressures”, *J. Membr. Sci.*, **218**, 19 (2003).