

수소 분리를 위한 Pd/YSZ Cermet 분리막의 제조

전성일^{***} · 박정훈^{*†} · 이용택^{**}

*한국에너지기술연구원 온실가스센터, **충남대학교 화학공학과
(2011년 3월 15일 접수, 2011년 6월 17일 수정, 2011년 6월 17일 채택)

Fabrication of Pd/YSZ Cermet Membrane for Hydrogen Separation

Sung Il Jeon^{***}, Jung Hoon Park^{*†}, and Yong Taek Lee^{**}

*Green House Gas Center, Korea Institute of Energy Research Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chung Nam National University 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received March 15, 2011, Revised June 17, 2011, Accepted June 17, 2011)

요약: 금속-세라믹 복합 분리막은 특히 석탄가스화 공정이나 메탄 개질에서 발생하는 혼합가스로부터 수소를 분리하기 위해 개발되었다. 수소투과 금속인 팔라듐과 세라믹 지지체로 Y₂O₃-stabilized ZrO₂ (YSZ)를 이용하여 cermet 수소분리막을 제조하였다. 이렇게 제조된 분리막은 팔라듐의 연속상이 잘 발달된 치밀 구조를 보였다. Pd/YSZ 분리막의 수소 투과량은 100% 수소를 흘려 0.5~2 atm에서 측정되었다. 수소 투과량은 450°C, 2 atm에서 0.333 mL/min · cm²를 보였다. 수소 투과 후 분리막의 표면과 단면에서 균열이 형성되었다.

Abstract: Metal-ceramic composite membrane have been developed to separate hydrogen from mixed gases, particularly product streams generated during coal gasification and methane reforming. Cermet membrane was fabricated with palladium as hydrogen-permeable metal and Y₂O₃-stabilized ZrO₂ (YSZ) as ceramic supporter. As-prepared membrane showed dense structure with continuous channel of palladium. The hydrogen flux of Pd/YSZ membrane have been measured in the range of 0.5~2 atm with 100% hydrogen gas. The results indicate that the hydrogen flux was 0.333 mL/min · cm² at 450°C and 2 atm. The crack was formed in the surface and cross-section of membrane.

Keywords: hydrogen separation, cermet membrane, palladium, stability

1. 서론

지구온난화 방지를 위해 2005년 2월 교토의정서가 발효되면서 그 해 12월부터 이산화탄소 포집 및 저장(Carbon dioxide Capture and Storage, CCS) 기술에 대한 CDM (Clean Development Mechanism) 사업화 논의가 시작되었다. 하지만 개발도상국의 산업발전과 세계 인구증가로 인해 이산화탄소 발생의 주범인 화석연료의 사용은 좀처럼 줄어들지 않고 있는 실정이다. 이에 따라 선진국을 중심으로 이산화탄소를 비롯한 온실가스 저감을 위한 많은 노력을 기울이고 있다[1].

대표적인 이산화탄소 포집, 저장 기술인 연소전 포집 기술은 다양한 화석연료를 부분 산화시켜 합성가스(H₂+CO)를 제조한 후 수성가스 전이반응(water gas shift, WGS)으로 생성된 수소와 이산화탄소 중에서 온실가스의 주범인 이산화탄소를 포집하는 기술이다. 연소전 포집 기술은 이산화탄소를 포집하면서 동시에 수소를 생산할 수 있기 때문에 미래 수소경제사회로 가기 위한 기술 중의 하나로 평가되고 있으며 석유고갈 및 고유가를 대비한 미래 발전 기술이다[2]. 이와 같이 환경적 측면에서의 이산화탄소 포집과 경제적 측면에서의 미래 수소 분리 핵심기술에 대한 관심이 고조됨에 따라 다양한 수소/이산화탄소 분리기술 개발에 대한 연

[†]주저자(e-mail: pjhoon@kier.re.kr)

Table 1. Comparison of methods for Hydrogen separation

	Membrane	P.S.A	Cryogenic
Purity (%)	> 99%	> 99%	90~95
Recovery (%)	95%	65~90	90~95
Relative equipment investment	1	1.3	2~3
Relative recovery cost	1	1.4	1.5

구가 활발히 진행되고 있다. Table 1에 분리막법, 압력스윙 흡착법(PSA), 심냉 분별증류법에 의한 수소 분리 특성을 비교하였다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 PSA에 의한 수소분리 방법은 99% 높은 순도의 수소를 얻을 수 있으며 65~90%의 회수율을 보이나 대용량의 수소 분리 공정에는 설비특성상 많은 투자비와 에너지가 필요한 단점이 있다. 또한 심냉법은 90~95% 순도의 수소를 얻을 수 있으며 90~95%의 높은 회수율을 보이나 설비 투자비가 많은 단점을 가지고 있다[3]. 분리막법은 다른 두 공정에 비해 경제성이나 공정상 운전의 용이성 등에서 우수한 특성을 보이고 있어 이산화탄소 포집공정에서 WGS 촉매와 분리막을 연계한 CMR (Catalytic membrane reactor) 형태의 동시에 반응과 분리를 진행하는 공정으로 활용될 수 있다[4]. WGS 후단에서 생성되는 가스들은 대부분 150~600°C의 고온을 유지하고 있으며 반응성이 높은 혼합가스이기 때문에 이 공정에 적용 가능한 분리막은 수소에 대한 높은 투과도와 선택도를 가져야 할 뿐만 아니라 화학적, 기계적 강도 및 열적 안정성을 갖추어야 한다. 따라서 이와 같은 극한 조건에 사용하기 위해 내열성과 기계적 강도가 뛰어난 무기 소재막이 주로 연구되고 있다.

현재 수소분리막은 세라믹, 금속, cermet, 고분자 등 다양한 소재가 연구되고 있다. 이들 중 팔라듐은 이론상 무한대의 수소선택도를 가지며, 상대적으로 산화반응에 영향을 적게 받아 수소분리막에서 많이 사용되고 있는 금속이다[5,6]. 하지만 순수한 팔라듐금속막의 경우에는 300°C 이하의 온도, 20기압 이하의 압력에서 수소를 투과시키게 되면 수소 농도의 증가에 따라 α 상 이외에 β 상을 형성하게 되어 격자 팽창으로 인한 뒤틀림 현상이 발생한다. 또한 수소 투과 속도는 막 두께에 반비례하므로 막의 투과도를 높이기 위해 막을 매우 얇게 제조하여야 하나 이 경우 막의 기계적 강도가 현저히 저하되는 단점이 있다[7].

이러한 단점을 보완하고자 치밀구조를 가지며 수소

를 분리할 수 있는 이온전도성 세라믹 분리막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[8-10]. 이 분리막의 경우, 치밀구조를 갖기 때문에 무한대의 수소 선택도를 얻을 수 있어 추가적인 정제장치가 필요 없는 장점이 있다[7]. 하지만 이온전도도에 비해 상대적으로 전자 전도도가 낮아 이를 증가시켜 높은 수소 투과도를 얻기 위해 다양한 금속들을 혼합한 cermet 수소 분리막을 제조하는 경우가 있다[11,12].

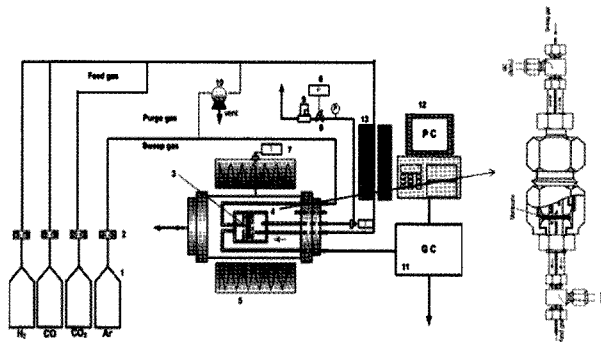
본 연구에서는 세라믹 지지체로 기계적 강도가 우수한 YSZ (Y_2O_3 -stabilized ZrO_2)를 이용하고, 수소 선택도가 우수한 팔라듐을 수소 투과 금속으로 사용하여 cermet 분리막을 제조하였다. 수소투과실험을 위한 밀봉방법으로 knife-edge 방법을 사용하였다. 또한 450°C에서 압력을 변화 시키면서 수소 투과 실험을 수행하였으며, 분리막의 안정성에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 분리막 제조

본 실험에 사용한 Pd/YSZ막은 palladium metal powder (-325 mesh, 99.5% Alfa Aesar)와 세라믹 지지체 역할을 하는 Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (i.e. YSZ, Tosoh-zirconia, TZ-3Y)를 5 : 5로 섞어 50 vol.%의 분리막을 제조하였다. 이 때 분말의 균일한 혼합을 위해 아세톤 100 mL를 넣어 약 1시간 습식 불밀한 후 오븐에서 건조하였다. 건조된 파우더는 직경이 20 mm 스테인레스 스틸몰드에 넣어 21 ton으로 3분 동안 압축기(model 25601 series, Specac Limited, U.K.)로 일축가압성형하였다. 성형체는 진공($10^{-3} \sim 10^{-5}$ torr) 소결로에서 1,400°C로 12시간 동안 소결하였다. 최종 소결된 막은 소결시 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.

분리막의 결정 구조를 알아보기 위해 $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ 범위에서 X-ray 회절 분석기(XRD, Rigaku Co Model D/Max 2200-Ultimaplus, Japan)로 분석하였으며, 분리막의 치밀구조와 금속성분의 연속상은 SEM/EDS (Model 1530, LEO Co., Germany)분석을 통해 확



- 1. Bomb
- 2. Mass flow controller
- 3. Cermet membrane
- 4. Permeation cell
- 5. Furnace
- 6. Pressure indicator
- 7. Temperature controller
- 8. Back pressure regulator
- 9. Mass flow meter
- 10. vacuum pump
- 11. Gas Chromatograph
- 12. Data acquisition system

Fig. 1. The schematic diagrams of permeation test cell.

인하였다.

2.2. 수소투과실험

투과 실험 장치는 Fig. 1에서와 같이 도식화하여 나타내었다. 기존 실험에서[13,14] 사용했던 스테인레스스틸 링에 분리막을 접합하여 밀봉한 분리막 실험은 많은 불순물로 인해 수소투과량이 작거나 안정성의 문제가 크게 대두되었다[11,15,16]. 따라서 이번 분리막은 반응기 내부의 knife-edge 타입을 이용하여 압력을 가해 밀봉하였다. 분리막의 치밀성 여부와 밀봉이 잘 됐는지 알아보기 위해 헬륨 검출기(He mass spectrometer leak detection, Varian)를 사용하여 가스 누출 실험을 수행하였다. 수소투과실험 전에 진공 펌프를 이용하여 석영 튜브관과 투과 셀 내부의 공기 및 불순물을 제거한 다음 원료가스와 쓸개가스를 주입하였다. 투과 실험 시 온도 조건은 450°C이며, 압력은 0.5 atm에서 2 atm까지 0.5 atm 간격으로 측정하였다.

원료가스로 H₂ (99.9999%)와 He (99.9999%) 가스를 사용하였다. He가스는 가압 조건에서 분리막이 잘 밀봉되었는지 확인하기 위해 사용하였다. 쓸개가스는 Ar가스(99.9999%)를 이용하였다. 원료가스와 쓸개가스의 유량은 MFC(MKS 247C, U.S.A)를 이용하여 각각 40 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.)

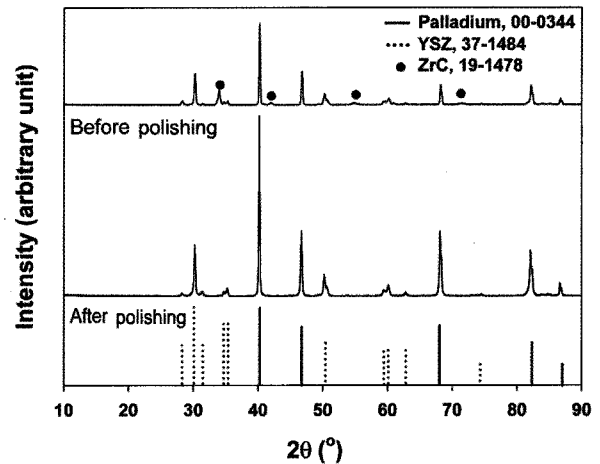


Fig. 2. XRD patterns of Pd/YSZ membranes before and after polishing.

을 사용하였다.

3. 실험결과 및 토론

3.1. 분리막 특성

Fig. 2는 연마 전, 후 Pd/YSZ 분리막 표면의 X-ray 회절 분석 결과이다. 고진공 분위기에서 소결된 분리막은 주요 구성 물질인 Pd, YSZ 이외에 ZrC가 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 진공 소결로 내부의 내열재인 그라파이트 펠트가 고온에서 미량 기화된 후 지르코니아와 반응하여 생성된 것으로 판단된다. 이러한 탄화물과 같은 불순물들은 수소투과도를 저해하는 것으로 알려져 있다[4,15,17]. 따라서 표면에 생성된 불순물은 연마기를 통해 제거하였으며 XRD로 분석한 결과 표면에 생성된 ZrC는 보이지 않고 단지 Pd와 YSZ의 두 상만 확인할 수 있었다. 분리막 내에서 Pd가의 연속상으로 존재하는지를 알아보기 위해 분리막의 단면에 대해 SEM/EDS 분석을 수행하였고 그 결과를 Fig. 3(a), (b)에 나타내었다. YSZ가 아닌 팔라듐을 통해서만 수소가 투과되기 때문에 팔라듐이 분리막 전체에 연속상(channeling)을 형성하는 것은 매우 중요하다. 50 vol.%를 갖는 Pd/YSZ 분리막의 경우 Fig. 5(b)에서 알 수 있듯이 붉은색으로 표시된 팔라듐 금속이 연두색의 YSZ 사이에 연속적으로 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 3(a)의 단면 SEM 사진에서 분리막은 큰 기공 없이 치밀 구조를 가졌다. 따라서 본 연구를 통해 얻은 분리막 제조 방법을 따라 제조한 분리막은 수소 투과에

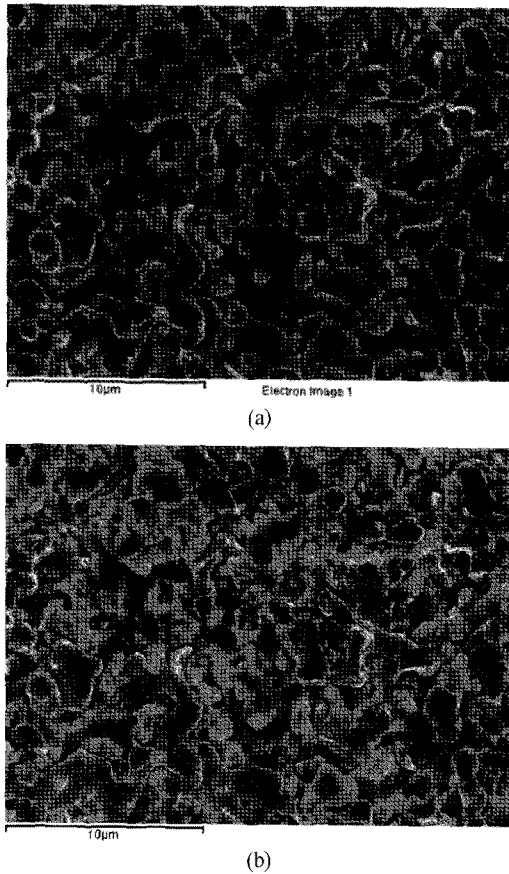


Fig. 3. SEM and EDS analysis results of Pd/YSZ membranes cross-section.

적합한 구조를 가진다고 결론 내릴 수 있었다.

3.2. 수소투과 특성

Fig. 4는 0.5 mm 두께 Pd/YSZ 분리막의 수소 투과도를 나타낸 결과이다. 원료가스는 40 mL/min의 100% 수소를 사용하였고, 쓸개가스는 40 mL/min의 아르곤가스를 사용하였다. 450°C에서 압력을 0.5 atm에서 2 atm까지 변화하며 실험한 결과투과량은 0.242에서 0.333 mL/min · cm²로 증가하였다.

치밀형분리막에서의 기체 투과 거동은 일반적으로 용해-확산(solution-diffusion) 메커니즘으로 해석할 수 있다[6]. 여기서 수소의 용해도와 분압은 수소의 농도에 영향을 받으므로 단위 면적당 수소 투과 속도는 다음 식(1)과 같은 Fick 제 1법칙에 의해 Sievert's 법칙으로 나타낼 수 있다.

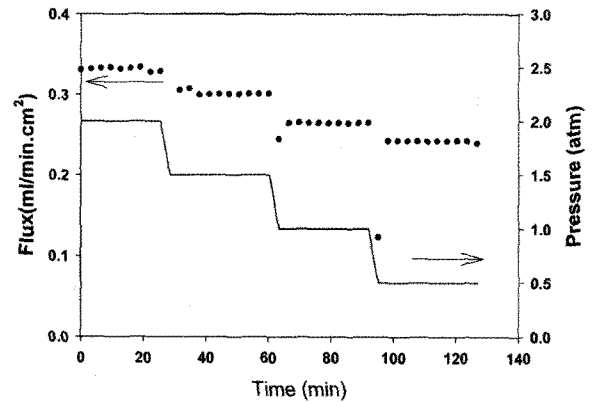


Fig. 4. Hydrogen flux through 0.5 mm-thick Pd/YSZ membrane as function of pressure and time using 100% H₂ as feed gas.

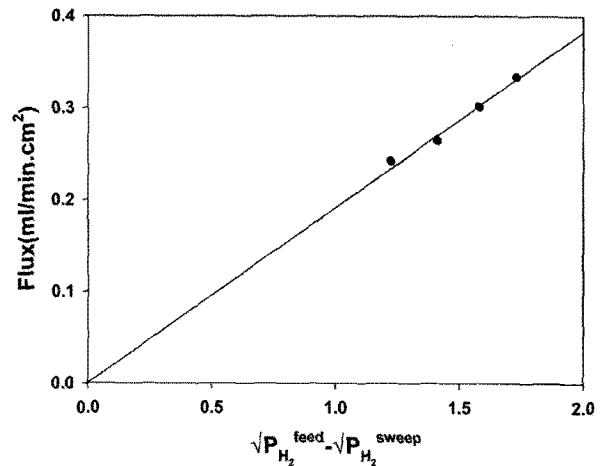


Fig. 5. Hydrogen flux as a function of square-root pressure difference for Pd/YSZ membrane using 100% H₂ as feed gas.

$$J_{H_2} = \frac{Q(P_H^n - P_L^n)}{l} \tag{1}$$

여기에서 J_{H_2} 는 수소 플럭스, Q 는 수소 투과계수, l 은 막의 두께, P_H 와 P_L 은 각각 막의 상단부와 하단부에서의 압력, n 은 압력 지수 값을 나타낸다. 수소 투과계수 Q 는 다음 식 (2)로 나타낼 수 있다.

$$Q = \text{Solubility } (S) \times \text{Diffusivity } (D) \tag{2}$$

치밀형 분리막에서 투과량은 식 (1)에 의해 분리막

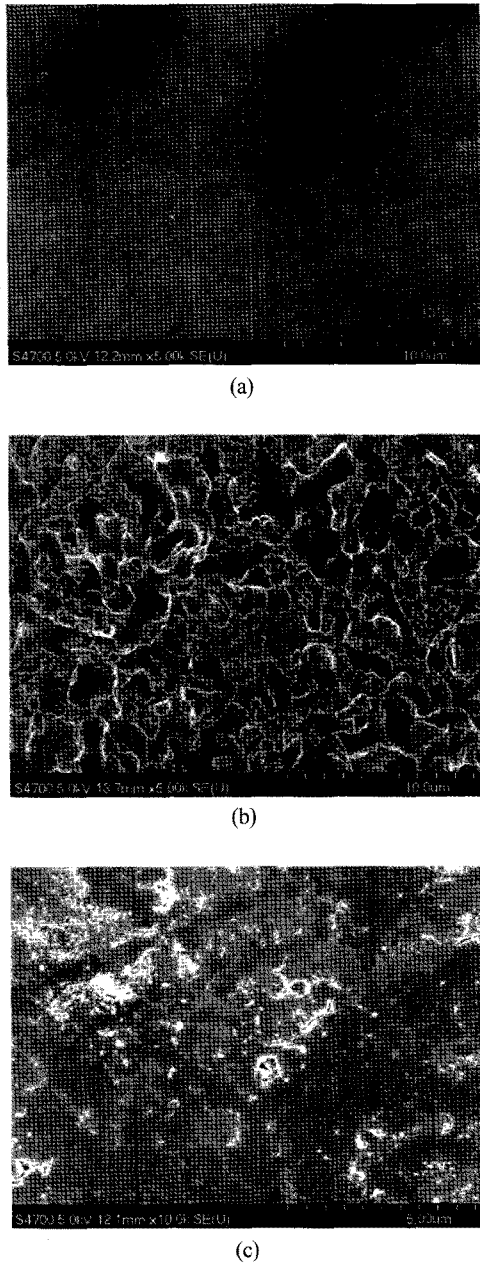


Fig. 6. SEM images of Pd/YSZ membrane after permeation test. (a) the surface of feed side, (b) the cross-section, (c) the surface of permeate side.

두께에 반비례하며 식 (2)의 용해-확산에 의해 온도에 비례함을 알 수 있다. U. Balachandran 등[18]이 실험한 Pd/YSZ cermet 분리막은 900°C에서 0.21 mm 두께로 실험한 결과 약 1.9 mL/min · cm²의 투과량이 나온다고 보고하였다. 따라서 본 실험의 결과와 U. Balachandran 이 실험한 수소투과 실험을 직접적으로 비교할 수는 없

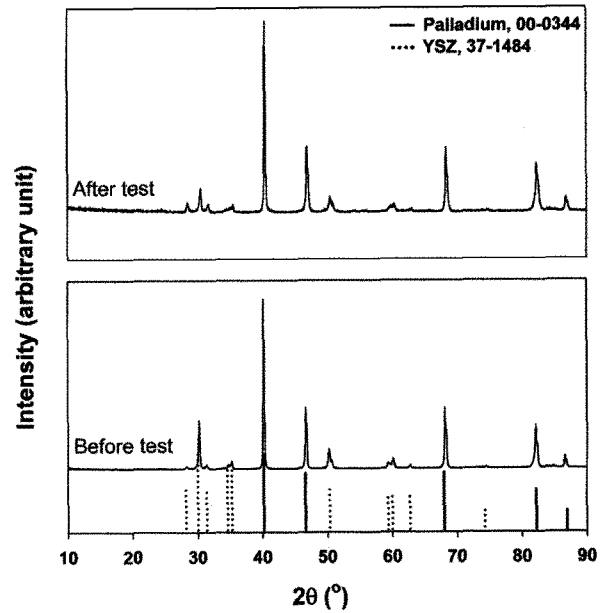


Fig. 7. XRD patterns of Pd/YSZ membranes after permeation test.

지만 위와 같은 계산 식에 의해 같은 조건일 경우 유사한 결과 값을 가질 수 있음을 추측할 수 있다. 압력에 따른 투과량 변화를 Sieverts' law에 따라 Fig. 5에 나타내었다. R. C. Hurlbert 등[19]에 의하면 팔라듐 막의 두께가 20 μm 이상인 경우에는 기체 확산 과정(bulk diffusion)이 수소투과의 율속단계라고 보고하였다. 수소 투과에 대한 율속지배 단계가 수소 확산 단계에 의한다면 수소의 농도는 수소 압력의 제곱근에 비례하는 Sievert 법칙에 따른다. Fig. 5에서 Pd/YSZ cermet 분리막의 투과량은 feed와 permeate에서 수소 분압 제곱근의 차에 비례함을 확인할 수 있다.

이러한 팔라듐분리막은 수소 기체에 대한 선택 투과도가 무한대에 가까운 매우 뛰어난 물질로 평가받고 있으나 경제적인 공정으로서의 활용을 위해서 장기 안정성, 즉 화학적 기계적 안정성을 필요로 하며, 분리막의 밀봉문제 및 효율적인 모듈 설계와 반응기 제작이 함께 고려되어야 한다.

3.3. 수소투과 후 분리막 특성

Fig. 6은 수소투과실험 후 Pd/YSZ cermet 분리막 표면과 단면의 특성을 알아보기 위한 SEM분석 결과를 보여준다. Fig. 6(a), (b), (c)에서 알 수 있듯이 투과 실험 후 분리막 표면과 단면에서 균열이 발생하였다. 이

전 분리막 연구에서 Ta 및 V 계열 cermet 분리막 [13,14]을 제조한 후 스테인레스링과 분리막을 브레이징으로 밀봉하여 수소 투과 실험을 수행하였다. 하지만 수소가 분리막에 투과될 때 수소와 금속이 반응하여 생성된 금속 hydride가 분리막을 팽창시켜 링과 접합한 부분에서 틀어짐이 발생하였고, 이는 분리막의 pin hole과 균열의 원인이 되었다. 본 실험에서는 knife-edge를 통해 직접 밀봉을 하였음에도 분리막의 균열이 발생한 것은 수소 취성에 의한 균열이라 판단된다. 팔라듐은 고체용액 상태로 수소를 용해시키는 α 상을 형성하다가 팔라듐 금속에 용해되는 수소의 농도가 증가함에 따라 β 상이 형성된다. 일반적으로 β 상에서는 팔라듐 격자를 상당히 넓히는데 예를 들면 β 상에서 1 atm의 수소 분위기 하에서 팔라듐 체적 부피의 약 800배의 수소를 흡수하고 10% 정도로 팽창한다고 알려져 있다[6]. 따라서 β 상의 생성에 따라 팔라듐 격자 내에 틀어짐이 생기고 변형이 일어난다. 이는 Fig. 7의 수소 투과 후 XRD 분석 결과로 확인할 수 있다. 즉 수소 투과 실험 후에도 Pd, YSZ 이외에 불순물은 존재하지 않음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 팔라듐 금속과 YSZ 세라믹을 혼합하여 진공소결과 연마공정을 통해 불순물이 없고 치밀한 Pd/YSZ cermet 분리막을 얻을 수 있었다. Cermet 분리막은 헬륨 검출기를 이용하여 치밀도를 측정해본 결과 미세한 균열이나 핀홀은 나타나지 않았다.

수소 100%를 이용하여 Pd/YSZ 분리막의 수소투과도를 측정해 본 결과 450°C, 2 atm에서 약 0.333 mL/min · cm²을 보였으며 수소 분압의 제곱근에 비례하므로 cermet 분리막의 경우도 YSZ가 존재하지만 금속 분리막과 같이 bulk diffusion에 의해 수소가 투과 분리됨을 알 수 있다. XRD와 SEM 결과로부터 분리막의 균열은 α 상에서 β 상으로 변하면서 팔라듐의 부피 팽창 때문에 발생한 것임을 알 수 있다.

감 사

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

었습니다.

참 고 문 헌

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 CO₂ capture technology", *KIC News*, **12**, 3 (2009).
3. J. Luyten, A. Buekenhoudt, W. Adriansens, J. Coymans, H. Weyten, F. Servaes, and R. Leysen, "Preparation of LaSrCoFeO_{3-x} membranes", *Solid State Ion.*, **135**, 637 (2000).
4. 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).
5. 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).
6. J. Shu, B. P. A. Grandjean, A. Van Neste, and S. Kaliaguine, "Catalytic palladium-based membrane reactors: a review", *Canadian J. Chem. Eng.*, **69**, 1036 (1991).
7. J. W. Phair and S. P. S. Badwal, "Review of proton conductors for hydrogen separation", *Ionics*, **12**, 103 (2006).
8. 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 BaCeO₃: their dependence on Y concentration and hydrogen doping", *Solid State Ion.*, **138**, 63 (2000).
9. M. Cai, S. Liu, K. Efimov, J. g. Caro, A. Feldhoff, and H. Wang, "Preparation and hydrogen permeation of BaCe_{0.95}Nd_{0.05}O_{3- δ} membranes", *J. Membr. Sci.*, **343**, 90 (2009).
10. G. C. Mather, D. Poulidi, A. Thursfield, M. J. Pascual, J. R. Jurado, and I. S. Metcalfe, "Hydrogen-permeation characteristics of a SrCeO₃-based ce-

- ramic separation membrane: thermal, ageing and surface-modification effects”, *Solid State Ion.*, **181**, 230 (2010).
11. C. Zuo, T. H. Lee, S. E. Dorris, U. Balachandran, and M. Liu, “Composite Ni-Ba ($Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}$) O_3 membrane for hydrogen separation”, *J. Power Sources*, **159**, 1291 (2006).
 12. 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).
 13. S. I. Jeon, J. H. Park, S. J. Lee, and S. H. Choi, “Fabrication and stability of V/YSZ cermet membrane for hydrogen separation”, *Membrane Journal*, **20**, 62 (2010).
 14. S. J. Lee, S. I. Jeon, and J. H. Park, “Fabrication and stability of Pd coated Ta/YSZ cermet membrane for hydrogen separation”, *Membrane Journal*, **20**, 69 (2010).
 15. 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).
 16. O. Iyoha, R. Enick, R. Killmeyer, and B. Morreale, “The influence of hydrogen sulfide-to-hydrogen partial pressure ratio on the sulfidization of Pd and 70 mol% Pd-Cu membranes”, *J. Membr. Sci.*, **305**, 77 (2007).
 17. 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).
 18. 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).
 19. R. C. Hurlbert and J. O. Konecny, “Diffusion of hydrogen through palladium”, *J. Chem. Phys.*, **34**, 655 (1961).
 20. S. E. Nam and K. H. Lee, “Fabrication and application of palladium-based alloy composite membranes”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 199 (2002).