

## LaNi<sub>5</sub>를 이용한 혼합기체로부터 수소의 선택적 분리

선양국 · \*남기석 · 이화영

서울대학교 공과대학 화학공학과  
\*서울산업대학 화학공학과

### Selective Separation of Hydrogen from Gas Mixture using LaNi<sub>5</sub>

Yang Kook Sun,\* Kee Suk Nahm, Wha Young Lee

Department of Chemical Engineering, Seoul National University

\*Department of Chemical Engineering, Seoul National Polytechnic University

*Abstract* : The selective separation of hydrogen from gas mixture containing hydrogen was experimentally studied using LaNi<sub>5</sub>. The capacity and the rate of hydrogen separation, the purity of recovered hydrogen and the optimum condition of the regeneration of deactivated LaNi<sub>5</sub> were investigated. The separation rate and the recovery ratio of hydrogen were slowly decreased with the increase of the number of hydrogen absorption cycle. It was found that this result comes from the deactivation of LaNi<sub>5</sub> partly because of the blocking of hydrocarbon compounds in the LaNi<sub>5</sub> lattice and partly because of the poisoning of LaNi<sub>5</sub> surface by carbon monoxide contained in the gas mixture. The optimum condition for the regeneration of deactivated LaNi<sub>5</sub> was obtained by heating in a vacuum to about 637 K. The recovery ratio of hydrogen at the optimum condition was observed to be about 80%. The rates of hydrogen separation were measured in the  $\alpha$ -phase and two phase regions. The rate equations could be expressed as follows ;

$\alpha$  - phase :

$$-\frac{dP_{H_2}}{dt} = 9.836 \times 10^{-3} (P_{H_2} - P_{eq})$$

two phase region :

$$-\frac{dP_{H_2}}{dt} = 1.6909 \times 10^2 \exp(-17560/RT) (P_{H_2} - P_{eq})$$

### 1. 서 론

수소는 화학공업의 기초원료로 이용되고 있을 뿐만아니라, 화석연료를 대체할 수 있는 새로운 에너지원으로 중요한 화학 물질이다(1). 오늘날 사용되는 대부분의 수소는 천연가스나 naphtha의 수증기 개질반응으로부터 제조되고 있으나, 천연가스

의 가격상승 및 수소의 수요급증, 그리고 분리기술이 발전함에 따라 공장퍼지가스(purge gas) 중에 함유된 수소를 회수하여 재사용하고자 하는 연구가 진행되고 있다(2, 3).

지금까지 개발된 수소의 분리법은 저온분리법, molecular sieve 압력 swing 흡착법, 실관막분리법 등이 알려져 있으나(4), 최근에 개발된 금속수소화

물에 의한 수소분리방법은 분리할 혼합기체의 전처리가 필요하지 않으며, 혼합기체 중에 수소의 농도가 15%정도 낮은 농도로 함유되어 있어도 수소만을 선택적으로 분리할 수 있을 뿐만 아니라 수소분리기술에 많은 연구가 집중되어 왔다(5,6). 금속수소화물을 이용한 수소분리에 관한 연구는 주로 혼합가스에 불순물로 함유되어 있는 CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 등이 흡착제에 어떤 영향을 주는지 그 피독현상을 조사하였으며, 그때 금속수소화물을 이용하여 수소를 선택적으로 분리하고자 할 때, 분리속도는 사용한 혼합기체의 종류 및 그것에 함유되어 있는 불순물과 금속수소화물의 종류 등의 많은 인자에 의해 복잡하게 영향을 받기 때문에 수소분리의 속도론적 연구는 거의 되어 있지 않는 실정이다(10, 13).

따라서 본 연구에서는 이수화학주식회사에서 부산되는 수소혼합기체에서 LaNi<sub>5</sub>를 이용하여 수소를 회수할 때 수소의 선택적 분리능과 재생성을 연구하는 한편 α-상과 2상공존영역에서의 분리속도식을 구하고자 한다. α-상에서 분리속도는 반응시간에 따른 압력변화를 측정하여 미분법으로 해석하고 2상공존영역에서는 압력변화와 온도변화를 동시에 측정하여 비동온상태에서 분리속도식을 결정하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

수소분리에 사용한 금속합금은 MPD Technology사에서 구입한 LaNi<sub>5</sub>(상품명:HY-STOR 205)이었으며, 실험에 사용한 시료의 양은 6g이었다. 시료의 활성화에 사용된 수소의 순도는 99.995%였으며, 수소분리에 사용한 혼합기체는 이수화학주식회사에서 부산되는 것으로서 그 조성은 Table1과 같다.

### 2.2 실험장치

LaNi<sub>5</sub>를 이용한 수소분리장치는 일정용적의 회분식 반응장치이며 그 개략도는 Fig. 1에, 반응기는 Fig.2에 각각 나타내었다. 배관은 1/4인치 스텐레스강(sus-316)으로 제작하였으며, 발브는 니들발브(needle valve, 1-3), 볼발브(ball valve, 4-7), 벨로우즈발브(bellow valve, 8), 미터링발브(metering

Table 1. The Composition of Gas Mixture given form Isoo Chemical Co.

Components	Composition(mole %)
H <sub>2</sub> O	0.24
H <sub>2</sub>	96.24
CO	0.44
C <sub>1</sub>	0.77
C <sub>2</sub>	1.79
C <sub>3</sub>	0.35
NC <sub>4</sub>	0.14
NC <sub>5</sub>	0.01
C <sub>11</sub>	0.01
C <sub>12</sub>	0.01

valve, 9-10)를 사용하였다. 수소흡착에 의한 혼합기체의 전압변화는 압력변환기(kyowa Co.:KG-6F-E)로 증폭하여 기록기로 기록하였다. 반응기는 내경이 17mmφ이고 길이가 9.6cm인 직관형 스텐레스강으로 제작하였으며, 분말형 LaNi<sub>5</sub>는 1250mesh의 다공성 스텐레스필터로 2mm두께로 지지하여 열전달이 좋게 하였다. 반응기의 온도를 일정히 유지하기 위하여 장치전체를 항온수조에 침강하여 magon온도조절기로 ±0.1°C 까지 일정히 유지하였으며, 시료층의 온도는 1/16인치 C/A 열전대를 시료층에 직접 삽입하여 측정하여 온도지시계로 읽으면서 기록계에 기록하였다. 혼합기체에서 회수된 수소의 순도는 반응기출구에 직접 연결한 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였다.

### 2.3 실험방법

#### 2.3.1 시료의 활성화

공기 중에 노출된 LaNi<sub>5</sub>는 표면에 산화피막을 형성하여 수소와 LaNi<sub>5</sub>의 직접반응을 방해하기 때문에 활성화 과정이 필요하다(14). LaNi<sub>5</sub> 6g을 반응기에 채우고 반응기의 온도를 30°C로 일정히 유지하면서 1시간동안 진공(10<sup>-2</sup> torr)을 시킨 후 30atm의 수소를 반응기에 가한다. 흡착반응을 1시간동안 시킨후 반응기내의 수소를 방출하고 다시 진공을 시킨다. 이 과정을 반응기 내의 수소압력이 시료에 흡착할 수 있는 최대의 수소양에 해당하는

압력강하를 보일 때까지 반복한다. 이 때를 활성화가 되었다고 간주하고 활성화가 된 후에는 상온에서 흡탈착을 20회 이상 반복하여 시료의 활성을 충분히 증가시키는 한편 흡착속도의 재현성을 갖도록 한다.

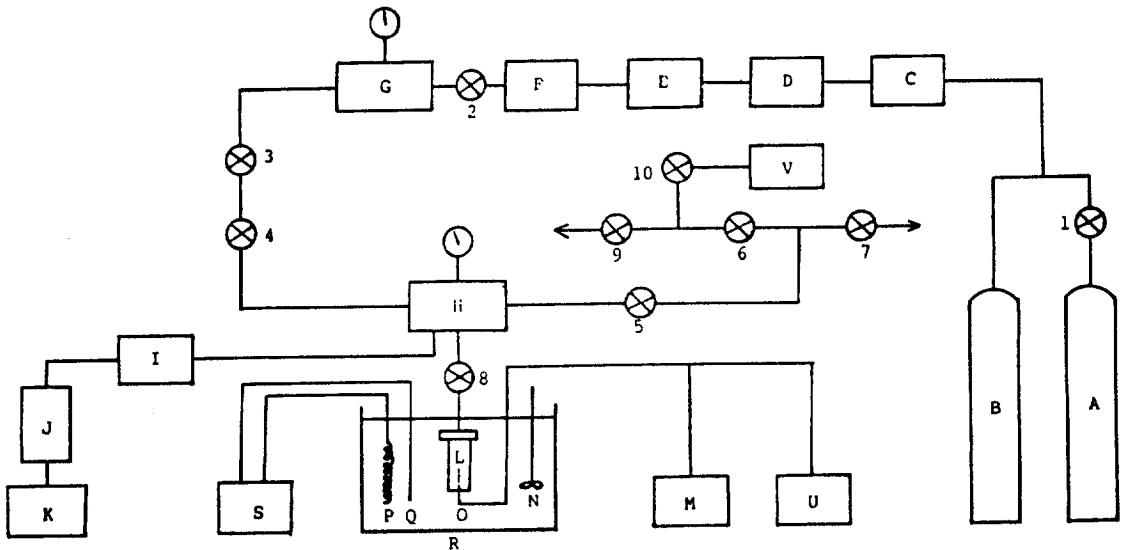
2. 3. 2 압력-농도-온도곡선 측정

흡탈착 P-C-T곡선은 문헌(12, 16)의 방법과 같이 발브들을 적절히 조작하여 측정하였다. 일정량의 시료를 반응기내에서 활성화한 후 1시간동안 진공을 시켜 LaNi<sub>5</sub>에 흡착된 수소를 모두 탈착시킨다. 미량의 수소를 저장조(H)에 채우고 발브8을 열어 수소를 시료에 흡착시킨다. 흡착에 따른 반응기 내의 압력강하가 없을 때 그 압력을 평형압력으로 하고 LaNi<sub>5</sub>에 흡착된 수소의 몰수는 압력강하와 반응부의 부피로부터 계산하였다. 각 온도에서 위의 과정을 평형압력이 충분히 높을 때까지 반복하여 흡착 P-C-T곡선을 구한다. 탈착 P-C

T곡선은 흡착 P-C-T곡선의 역순으로 구하였다.

2. 3. 3 LaNi<sub>5</sub>의 분리능과 재생성

LaNi<sub>5</sub>의 수소 분리능과 재생성을 실험하였다. LaNi<sub>5</sub>을 반응기에서 충분히 활성화 시킨 후 303K에서 1시간동안 진공시켜서 LaNi<sub>5</sub>에 흡착된 수소를 모두 탈착시킨다. 발브 8을 닫고 혼합기체를 저장조에 29atm으로 채운 후 발브 8을 열어 혼합기체중 수소만을 LaNi<sub>5</sub>에 선택적으로 흡착시킨다. 이때 분리된 수소의 양은 반응부의 압력강하를 반응시간에 따라 기록계에 기록하여 연속적으로 측정하였다. 시간에 따른 압력강하가 더이상 관찰되지 않을 때까지 흡착분리하고 미분리된 혼합기체는 대기중으로 방출시켰다. 시료를 다시 한시간 동안 진공시킨후 저장조에 채운 29atm의 혼합기체와 반응시키는 과정을 LaNi<sub>5</sub>의 활성이 거의 없어질 때까지 반복하여 준다. 또한 탈착온도를 423K, 573K, 673K로 변화시키면서 탈착하거나, 진공하에서 탈



- |                            |                             |                      |
|----------------------------|-----------------------------|----------------------|
| A: H <sub>2</sub> Cylinder | J: Dynamic Strain Amplifier | R: Water Bath        |
| B: Mixture Gas Cylinder    | K,U: Recorder               | S: Sensitive Relay   |
| C: Oxytrap                 | L: Reactor                  | V: Gas Chromatograph |
| D: Active Carbon           | M: Temperature Indicator    | 1-3: Needle Valve    |
| E: Molecular Sieve-5A      | N: Agitator                 | 4-7: Ball Valve      |
| F: Silica gel              | O: CA Thermocouple          | 8: Bellows Valve     |
| G,H: Storage Tank          | P: Heater                   | 9-10: Metering Valve |
| I: Pressure Transducer     | Q: Magon Thermometer        |                      |

Fig. 1. Experimental Apparatus for Hydrogen Separation.

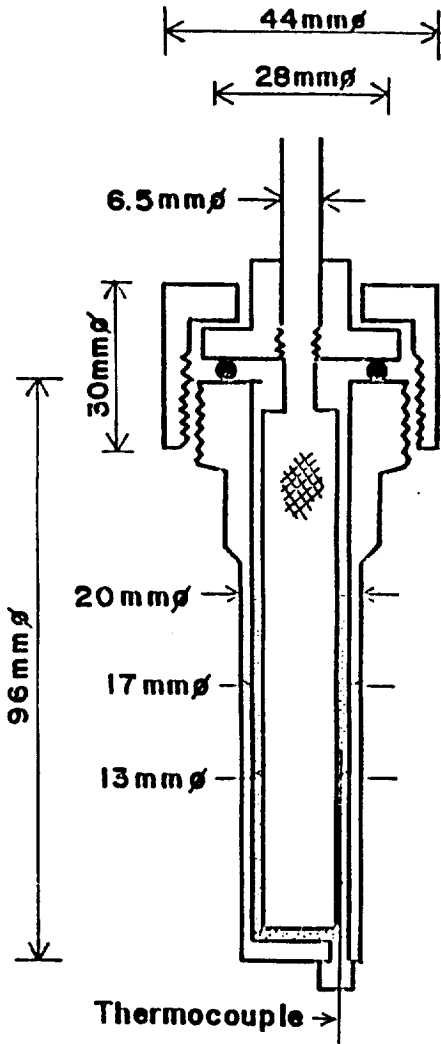


Fig. 2. The Demension of Hydrogen Adsorption Re-actor.

착실험하여 수소분리능과 활성을 조사 비교하였으며, 303K에서 완전히 불활성화된  $\text{LaNi}_5$ 를 고순도 수소로 흡탈착하여 그 활성화 정도를 실험한다.

2. 3. 4 분리속도 측정

$\alpha$ -상과 2상공존영역에서 수소분리속도를 측정하기 위하여 완전히 활성화된  $\text{LaNi}_5$ 를 1시간동안 진공시킨 후 저장조에 실험압력으로 채워진 혼합기체와 반응온도에서 반응시켜 압력변화와 온도변화를 시간에 따라 측정하였다.  $\alpha$ -상에서의 분리속도는 초기속도법을 이용하여 293-323K의 온도범위

와 20-36atm의 압력범위에서 측정하였으며, 2상공존영역에서는 P-C-T곡선에서부터 반응시작온도의 2상공존영역 시작점에서 끝점까지 수소분압의 변화를 시간에 따라 측정하여 그 기울기로부터 분리속도  $\frac{dP_{H_2}}{dt}$  를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 압력-농도-온도곡선

반응온도 293-353K 범위에서 수소흡착 및 탈착시의 P-C-T관계를 측정하여 Fig.3에 도시하였다.

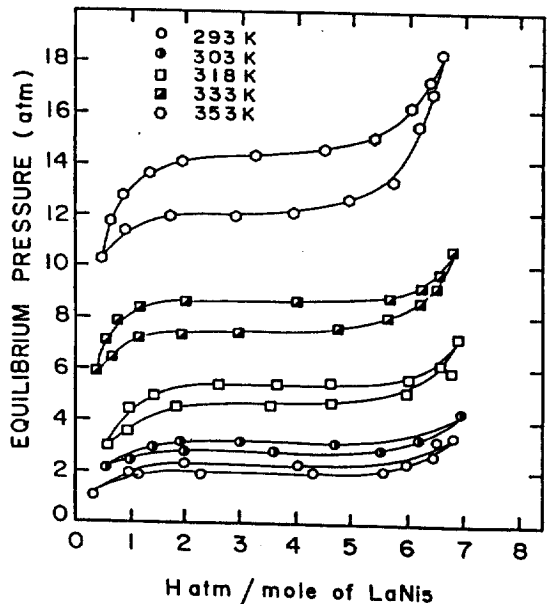


Fig. 3. Pressure-Concentration-Temperature Curves for  $\text{LaNi}_5$ .

평측은 일정한 온도에서 수소의 흡탈착평형압력을 절대압력으로 표시였으며, 종측은  $\text{LaNi}_5$ 몰당 흡착되는 수소원자수의 비로 나타내었다. 온도가 높을수록 금속함금 1몰당 저장될 수 있는 수소의 양은 적어짐을, 흡탈착평형압력은 높아짐을 알 수 있었다. 한편 온도와 평형압력  $P_{\infty}$ 의 관계를 나타내는 Van't Hoff식을 이용하여 수소흡수반응열을 구한 결과  $\Delta H^0 = -7.23\text{Kcal/g mole H}_2$ 였으며, 이 값은 문헌(11)에서 보고한 결과와 거의 일치하였다. 또한 흡착평형압력과 탈착평형압력간의 이력현상

(hysteresis)은 문헌(11)에서 보고한 것과 온도가 높아질수록 그 폭이 커짐을 보였다.

3. 2 LaNi<sub>5</sub>의 수소분리능

LaNi<sub>5</sub>를 이용한 혼합기체중의 수소분리능을 조사하기 위해 압력 22.8atm, 온도 303K에서 흡탈착 과정을 반복하였다. 반응시간에 따른 혼합기체의 압력변화를 각 반응 cycle에 대해 도시하여 Fig.4에 나타내고 수소분리비를 Table 2에 수록하였다.

Table 2. Hydrogen Recovery Ratio Adsorbing at 303k, 22.8atm and Desorbing at 303k in a Vacuum.

Reaction Cycle	1	2	3	4	5	6
Hydrogen Recovery Ratio(%)	92.5	74.7	50.0	24.5	8.73	0.0

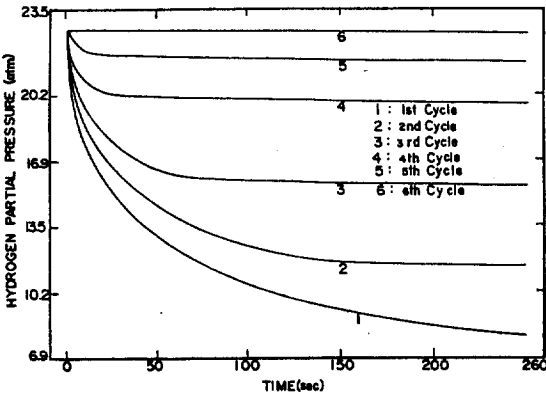


Fig. 4. Plots of Hydrogen Partial Pressures vs. Time at 303K, 23.5atm.

LaNi<sub>5</sub>의 활성은 반응 cycle이 증가함에 따라 감소하다가 6번째 cycle에서는 거의 0이 됨을 관찰하였다. 이는 혼합기체중에 함유된 탄화수소들이 LaNi<sub>5</sub>격자사이에 block을 형성하여 수소흡수를 방해하는 한편, Flanagan(13)과 Sandrock(7, 9)등이 설명한 것처럼 일산화탄소가 LaNi<sub>5</sub> 표면의 활성점에 화학흡착하여 피독하기 때문에 생각된다.

이를 확인하기 위하여 활성화된 LaNi<sub>5</sub>분말과 혼합기체로 피독시킨 LaNi<sub>5</sub>분말의 표면분석을 Auger로 분석하여 그 결과를 Fig.5, Fig.6에 각각 나타내

었다. Fig.5와 Fig.6 두 경우다 72eV와 625eV에서 La성분, 271eV에서 C성분, 526eV에서 O성분 그리고 848eV에서 Ni성분을 보이고 있으나, Fig.6에서는 O성분에 대한 C성분의 상대적인 크기가 증가하고 있음을 보이고 있는데 이는 혼합기체로 피독된 LaNi<sub>5</sub>분말에 훨씬 많은 양의 C성분이 존재함을 의미하고 있다. LaNi<sub>5</sub>표면과 내부의 C성분의 변화를 관찰하기 위하여 혼합기체로 피독시킨 LaNi<sub>5</sub>분말에 아르곤 충격을 가하면서 depth profile을 측정하여 Fig.7에 나타내었다. Fig.7에서 관찰할 수 있듯이 C성분은 LaNi<sub>5</sub>내부보다 표면에서 훨씬 많이 존재함을 알 수 있었다. 이로부터 혼합기체를 LaNi<sub>5</sub>에 반응시킬때 LaNi<sub>5</sub>의 활성감소는 탄화수소

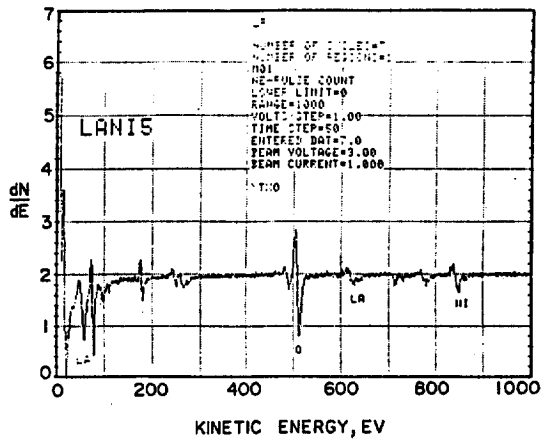


Fig. 5. Auger Electron Spectroscopy of LaNi<sub>5</sub> after Activation

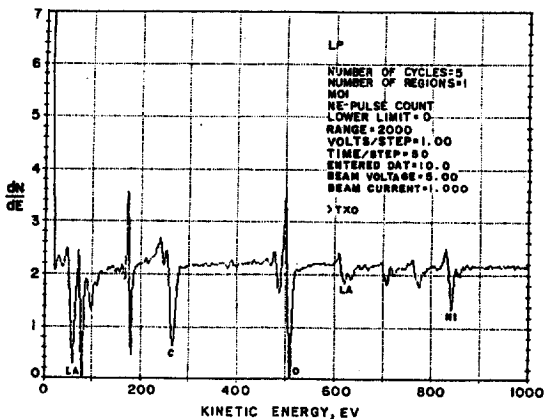


Fig. 6. Auger Electron Spectroscopy of LaNi<sub>5</sub> after Poisoning.

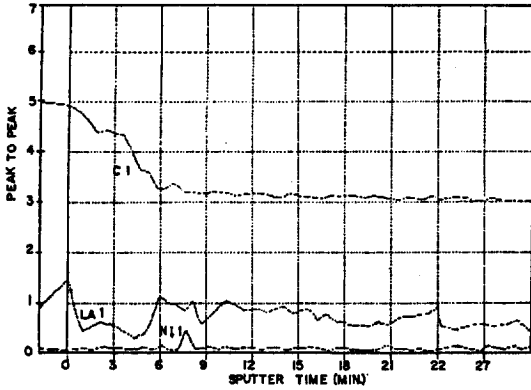


Fig. 7. August Electron Spectroscopy of LaNi<sub>5</sub> for Depth Profile after Poisoning.

의 block형성과 일산화탄소의 흡착 때문인 것을 확인할 수 있었다.

### 3. 3 LaNi<sub>5</sub>의 재생성

LaNi<sub>5</sub>를 혼합기체로 반응시켜 완전히 활성을 잃게 한 후 303K, 22.8atm에서 고순도 수소로 흡탈착 과정을 5회 반복한 결과 원래의 활성을 되찾음을 관찰하였다. 활성이 감소된 LaNi<sub>5</sub>을 이러한 방법으로 활성화시킬 경우 혼합기체로부터 회수된 수소의 양보다 활성화에 필요한 수소의 양이 더 많기 때문에 경제적인 활성화공정이 못된다.

온도 303K, 압력 22.8atm에서 혼합기체를 반응시킨 후 423K, 573K, 673K의 탈착온도에서 진공 탈착하여 반응 cycle에 따른 LaNi<sub>5</sub>의 수소회수율을 조사하여 Table 3에 나타내었다. Table 3으로부터 반응 cycle이 증가함에 따라 분리능이 감소하기는 하나 303K의 탈착온도의 결과에 비하여 분리능은 증가함을 알 수 있었으며, 탈착온도가 증가함에 따라 수소회수율은 향상됨을 관찰하였다. 탈착온도

673K에서는 수소회수율을 80%로 일정히 얻을 수 있었는데 이는 LaNi<sub>5</sub>을 이용한 수소분리공정화가 가능함을 시사하고 있다. 이와 같이 탈착온도를 높인 경우 수소회수율이 증가하는 이유는 문헌(7, 14, 15)에서 보고한 바와 같이 탈착온도가 높아짐에 따라 LaNi<sub>5</sub>표면에 흡착된 일산화탄소는 수소와 반응하여 메탄과 물로 전화되어 제거되는 한편 LaNi<sub>5</sub>기공을 막고 있던 탄화수소들이 쉽게 탈착하기 때문이라 생각된다.

회수된 수소의 순도를 측정하기 위해 탈착되는 기체를 가스크로마토그래피로 분석하여 혼합기체의 조성분석과 함께 Fig.8, Fig.9에 각각 나타내었다. 혼합기체에서 볼 수 있었던 메탄과 일산화탄소가 회수된 수소에서는 전혀 볼 수 없었으며, 회수된 수소는 고순도 수소만을 분석한 결과와 일치하였다. 이는 LaNi<sub>5</sub>에 의해 회수된 수소의 순도는 거의 100%에 가까운 고순도 수소임을 알 수 있었다.

### 3. 4 반응속도식

#### 3. 4. 1 α-상에서의 속도식

α-상에서의 반응속도는 298-303K 온도범위와 24-36atm 압력범위에서 반응열에 의한 온도의 영향을 배제할 수 있는 반응초기의 속도를 측정하여 구하였다. 일정한 온도에서 반응속도식은 수소분압과 평형압력의 함수로 표기되며, 반응속도가 압력에 대해 일차적인 관계를 갖는다고 가정하면 다음과 같이 표시할 수 있다.

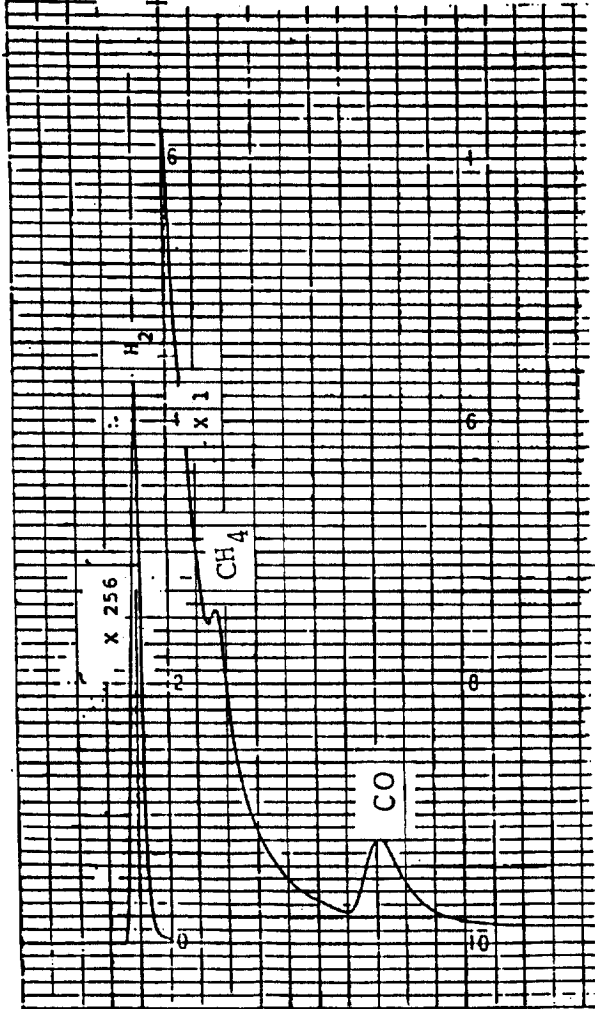
$$-\frac{dP_{H_2}}{dt} = k(P_{H_2} - P_{\infty}) \quad \text{----- (1)}$$

Table 3. Hydrogen Recovery Ratio Adsorbing at 303K, 22.8atm and Desorbing at 423K, 573K, 673K in a Vacuum.

Cycle Desorbing Temperature	Hydrogen Recovery Ratio(%)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
423K	95.5	76.8	53.0	35.3	22.9	15.6	9.50	4.12	0.00
573K	96.0	81.0	72.5	65.9	58.5	53.5	43.5	40.0	39.9
673K	96.5	87.3	83.5	83.3	80.2	80.2	80.2	80.0	80.0

Gas Chromatograph Operation Condition

Column : Stainless Steel 4mm X 4m  
 Column Material : MS\*13X  
 Carrier Gas : Ar  
 Flow Rate : 8ml/min  
 Temperature : Column : 34 °C  
                   TCD : 44 °C  
                   Injection : 40 °C



© YANAGIMOTO MFG. CO., LTD. CHART

Fig. 8. Chromatogram for Mixture Gas.

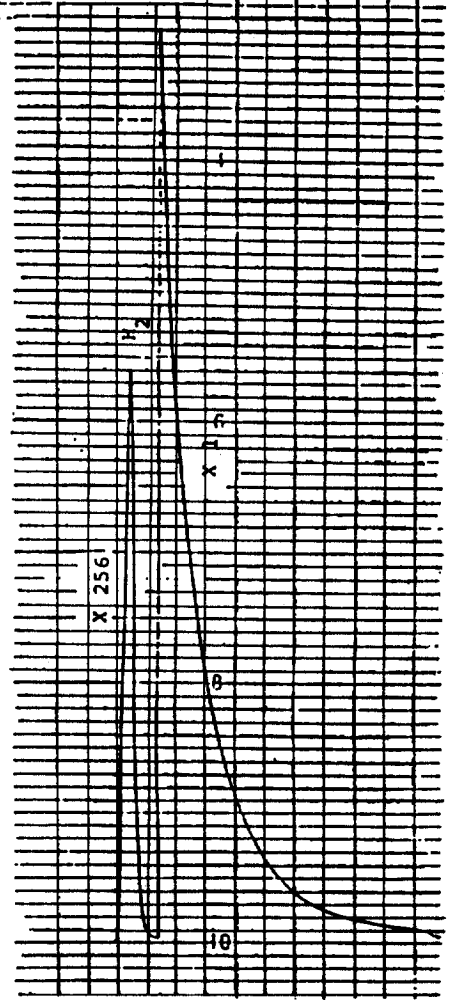


Fig. 9. Chromatogram for Desorbed Gas.

Fig.10에 나타낸 바와 같이 각 실험조건에서 측정된 반응속도를  $P_{H_2}-P_{eq}$ 에 대해 도시한 결과 반응속도는  $P_{H_2}-P_{eq}$ 에 일차적인 관계를 가짐을 알 수 있었다. 속도상수  $k$ 가 온도에 대해 Arrhenius관계를 갖는다고 하면 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (2)$$

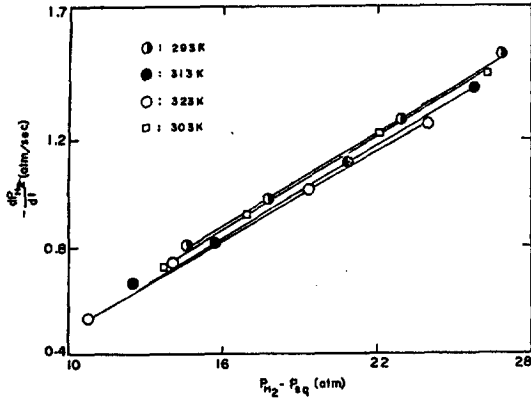


Fig. 10. Plots of Reaction Rate vs.  $P_{H_2}-P_{eq}$

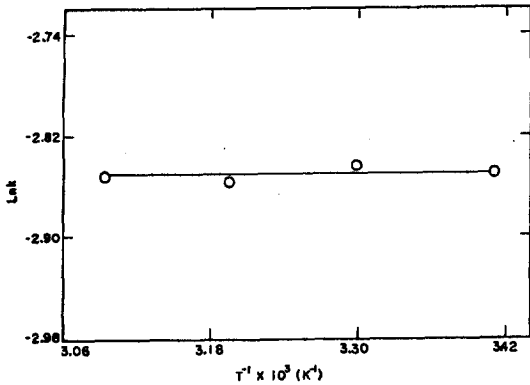


Fig. 11. The Arrhenius Plot for Hydrogen Separation from Mixture

여기서 빈도인자  $k_0$ 와 활성화에너지  $E$ 를 구하기 위해 (2)식의 양면에 대수를 취하여  $\ln k$ 를  $1/T$ 에 대해 도시하여 Fig.11에 나타내었다. 기울기와 절편으로부터 활성화에너지  $E$ 는 거의 0 kcal/g-mole였고 빈도인자  $k_0 = 9.836 \times 10^{-3}(\text{sec})$ 였다. 따라서  $\alpha$ -상에서 수소분리속도식은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$-\frac{dP_{H_2}}{dt} = 9.836 \times 10^{-3} (P_{H_2} - P_{eq}) \quad (3)$$

결국 수소가  $\text{LaNi}_5$ 에 반응할 때  $\alpha$ -상에서의 반응속도는 반응온도와 거의 무관하며, 단지 수의 분압과 흡착평형압력에만 의존함을 알 수 있었다.

3. 4. 2 2상공존영역에서의 속도식

2상공존영역에서의 속도식 측정실험은 303-323K의 초기온도 범위와 20-30atm의 초기압력에서 실험하였다. 반응이 비등온상태에서 일어나므로 반응중 반응시간에 따른 수소의 분압과 시료층의 온도 변화를 측정하여 그때의  $-dP_{H_2}/dt$ 와 함께 Table 5에 수록하였다. 이때 반응속도는 온도와 압력의 함수로 나타낼 수 있으므로 (4)식과 같이 쓸 수 있다. 반응이 비등온상태에서 진행되므로 속도메이타는 온도와 압력항을 같이 고려하여 해석하여야 한다.

$$-\frac{dP_{H_2}}{dt} = k_0 \exp(-E/RT) (P_{H_2} - P_{eq}) \dots\dots\dots (4)$$

(4)식의 양면에 대수를 취하면 (5)식과 같이 표시된다.

$$\ln(-dP_{H_2}/dt) = \ln k_0 - E/RT + n \ln(P_{H_2} - p_{eq}) \dots (5)$$

(5)식에 포함된 미지수  $\ln k_0$ ,  $E/R$ ,  $n$ 을 Table 5에 수록된 속도메이타를 이용하여 Data Regression 방법을 이용하여 구하였다. 그 결과 이들 값은 각각  $\ln k_0 = 23.04$ ,  $E/R = 8837.34$ ,  $n = 1.18$ 이었다. 따라서 2상공존영역에서의 수소분리속도식은 아래와 같이 표시할 수 있었다.

$$-\frac{dP_{H_2}}{dt} = 1.690 \times 10^2 \exp(-17560/RT) (P_{H_2} - P_{eq}) \dots\dots\dots (6)$$

4. 결 론

수소가 함유된 혼합기체들로부터  $\text{LaNi}_5$ 를 이용하여 수소분리 실험 결과 다음의 결론을 얻을 수



있었다.

1. 반응 cycle이 증가함에 따라 수소의 회수율 및 분리속도는 서서히 감소하였으며, 이는 혼합기 체중에 함유된 탄화수소들의 block과 일산화탄소에 의한 피독때문에 생기는 것으로 확인하였다. 회수된 수소의 조성은 거의 100%에 가까운 고순도 수소였다.
2. LaNi<sub>5</sub> 재생방법을 찾기 위해 진공상태에서 탈착 온도를 673K로 하여 실험한 결과 회수율이 80% 정도를 일정히 유지되는 최적조건을 얻었다.
3. 수소분리 속도를 α-상과 2상공존영역에서 측정 한 결과 각상에서의 반응속도식은 다음과 같이 얻을 수 있었다.

α-상 영역 :

$$-\frac{dP_{H_2}}{dt} = 9.836 \times 10^{-3} (P_{H_2} - P_{\infty})$$

2상 공존영역 :

$$-\frac{dP_{H_2}}{dt} = 1.69 \times 10^8 \exp(-17560/RT) (P_{H_2} - P_{\infty})$$

### 참 고 문 헌

1. J. Pangborn, M. Scott and J. Sharer, Int. J. Hydrogen Energy, 2, 431 (1977)
2. A.F. Andresen and A.J. Maeland, "Hydrides for Energy Storage", Pergamon, Oxford, 569 (1978)
3. J.J. Sheridan, et al., U.S. Patent 4360505
4. J.G. Stangelo and G.T. Chen, CHEMTECH, 621 (1983)
5. F.R. Block and H.J. Bahs, J. Less-Comm. Metals, 89, 77 (1983)
6. P.S. Rudman, G.D. Sandrock and P.D. Goodwell, J. Less-Comm. Metals, 89, 437 (1983)
7. F.D. Sandrock and P.D. Goodell, J. Less-Comm. Metals, 104, 159 (1984)
8. J.J. Reilly, et al., U.S. Patent 3793435
9. G.D. Sandrock and P.D. Goodell, J. Less-Comm. Metals, 73, 161 (1980)
10. A.F. Anderson and A.J. maeland. "Hydrides for Energy Storage", Pergmon, Oxford, 323-395 (1978)
11. G.D. Sandrock and E.L. Huston, CHEMTECH, 11, 754 (1981)
12. K.S. Nahm, Studies on Hydrogen Production from Water over Metal Oxide Catalysis and Kinetics of Hydrogen Storage Reactions in metal Hydrides, Ph. D. Thesis, Univ. S.N.U. (1986)
13. T.B. Flanagan, "Hydrides for Energy Storage", Pergamon, Oxford, 135 (1978)
14. F.G. Eisenberg, P.D. Goodell, J. Less-Comm. Metals, 89, 55 (1983)
15. V.T. Coon, et al., J. Phys. Chem., 80, 1878 (1976)
16. O. Boser, J. Less-Comm. Metals, 46, 91 (1976)