

마이크로 캡슐화한 수소저장합금 분말 및 그 성형체의 수소흡수·방출 특성

김 찬 중, 최 병 진, 김 대 룡
경북대학교 공과대학 금속공학과

Hydrogen Absorption and Desorption Characteristics of Microencapsulated Hydrogen Storage Alloy Powders and Their Compacts

Chan Jung Kim, Byung Jin Choi, Dai Ryong Kim

*Department of Metallurgical Engineering
Kyungbook National University, Taegu, 702-701*

Abstract : The hydrogen absorption and desorption characteristics of microencapsulated (CFM)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} and MmNi₄Fe powder with Ni and/or Cu by means of chemical plating method have been investigated. Initial hydrogen absorption rate and activation property were increased remarkably by encapsulation and subsequent compacting. Pellets obtained by compacting of Cu-encapsulated fine powder have fairly good strength even after 30 cycles of hydriding and dehydriding. Encapsulated alloy powder and their compacts show a good resistance to degradation by O₂ or CO in hydrogen.

1. 서 론

수소저장합금은 수소를 안전하게 저장할 수 있는 매체로서 뿐만 아니라 다양한 수소에너지 시스템에 응용될 수 있는 소재로 각광을 받고 있다. 그러나 수소저장합금이 수소와 반응하여 수소화물(hydride)을 형성할 때 체적이 크게 팽창하기 때문에, 수소의 흡수 및 방출을 반복하면 취약한

특성을 가진 합금이 점차 파괴되어 미세한 분말 상태로 되는 소위 미분화 현상이 일어난다. 이러한 미분화 현상이 심화되면 합금분말층의 열전도도와 수소가스의 통기도가 크게 감소하며, 수소저장합금을 이용하는 장치의 손상이 일어나기 쉽다. 또 합금의 미분화현상은, 수소중에 포함되어 있는 미량의 불순물가스에 의한 반응속도 및 수소흡수량(capacity)이 감소하는 열화의 가장 중요한 원

인으로 알려져 있다⁽¹²⁾.

수소저장합금의 미분화에 따른 문제점을 해결하기 위한 방안으로는 크게 합금의 개량, 분말층내고전도성 물질의 삽입^(9~5) 및 결합재를 이용한 분말성형법^(5~10) 등이 제안되고 있다. 石川^(11~15)은 합금분말에 열전도성과 수소의 투과성이 우수한 금속을 피복하여 소위 마이크로캡슐화하므로써 초기의 수소화반응에 대한 활성화특성과 열전도성을 향상시켰으며, 또 이것을 가압성형하면 수백회의 수소·방출에 의해서도 성형체가 붕괴되지 않는다고 하였다. 이러한 마이크로캡슐화의 효과는, 수소화반응에 대한 피복층 금속의 촉매작용과 우수하나 열전도도 및 전연성에 기인하는 것이라 생각된다. 마이크로캡슐화시의 피복재료로는 Cu와 Ni이 효과적인 것으로 알려져 있으며, 피복법으로는 잘 알려져 있는 화학도금법이 높은 부착성과 균일한 피막을 얻는데 유리하다.

앞에서 언급한 바와 같이, 石川등이 제안한 마이크로캡슐화처리는 수소저장합금의 미분화에 따른 문제점을 보완할 수 있는 유력한 방법이 될 수 있다. 그러나 아직까지 수소저장합금의 캡슐화조건과 이들이 수소화반응의 특성에 미치는 영향을 체계적으로 조사한 연구자료가 상당히 부족하다. 본 연구에서는, 몇가지 수소저장합금 분말의 표면에 Cu 또는 Ni를 화학도금법으로 피복하여 마이크로캡슐화한 후, 캡슐화가 초기 활성화에 미치는 영향, 합금분말입도의 영향, 가압성형시 수소화반응 사이클에 따른 성형체의 형상변화 및 수소중에 포함되 CO, O₂ 등 불순물가스의 영향을 상세히 조사하여 수소저장합금의 실용화에 응용될 수 있는 기초자료를 얻고자 한다.

2. 실험방법

지금까지 수소저장특성이 우수한 것으로 알려진 합금은 매우 많지만, 본 연구에서는, LaNi₅계 합금중에서 수소평형압이 크게 다른 MmMn₄Fe(Mm = mischmetal)과 (CFM)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1}(CFM = ce-

rium free mischmetal)를 시료로 선택하였다. 사용한 원료 mischmetal중 La와 Ce의 함량은 각각 23.0 및 50.9%였으며, CFM중 La의 함량은 각각 64.8 및 0.4%였다. 합금을 목적조성에 맞게 혼합하여 진공유도 용해로에서 용해한 후 시료의 균질성을 향상시키기 위하여 1100℃, 아르곤 분위기에서 10시간동안 열처리를 행하였다. 용해된 합금은, -325mesh로 분쇄하여 이를 그대로 사용하거나, 이를 다시 10싸이클 또는 30싸이클의 예비수소화반응을 행하여 분말을 더욱 더 미세화한 후에 사용하였다. 10싸이클 또는 30싸이클 예비수소화반응을 행한 시료의 겉보기 평균입도는 각각 약 30μm 및 10μm였다.

준비된 분말시료는 알려져 있는 방법^(16~17)에 따라 Cu 및 Ni화학도금을 실시하였으며, 상세한 도금조건은 다른 문헌⁽¹⁸⁾에 소개되어 있다. 도금량은 도금전·후의 무게차이로 측정하였으며, 충분한 예비실험을 통하여 도금량이 시료의 약 20%가 되도록 조절하였다. 화학도금에 의해 마이트로캡슐화된 시료는 분말상태 또는 성형체로 구분하여 여러가지 실험을 행하였으며, 성형체는 약 2g의 분말을 8ton/cm²의 압력으로 가압성형하여 직경 8mm, 높이 6mm의 실린더형으로 제조하였다.

각 시료에 대한 수소저장특성을 조사하기 위한 장치는 잘 알려져 있는 고압형 sievert장치로서 문헌^(18,19)에 소개되어 있는 것과 유사하게 제작하였다. 불순물가스에 대한 실험에서는, 일정한 농도의 O₂ 또는 CO를 불순물로 혼합시킨 수소가스를 이용하여 수소반응을 반복시킴으로서 실험조건에 따른 반응속도 및 수소흡수량의 변화등을 비교·평가하였다. 불순물 혼합가스는 H₂(99.999%), O₂(99.9%) 및 CO(99.9%)를 체적비로 50ppm, 200ppm, 650ppm이 되게 하였으며, 싸이클 실험시에는 매 싸이클마다 새로운 혼합가스를 주입하였다. Table 1은 합금에 대해 불순물 가스에 의한 영향을 조사하는 실험조건을 나타낸 것이다.

Table 1. Test conditions of pressure cycling in impurity gas mixed H₂.

	MmNi ₄ Fe	(CFM)Ni _{4.7} Al _{0.2} Fe _{0.1}
Press. Range	Vac. ~30atm	Vac. ~20atm
Cycle Time	40 min	
Temperature	30°C	
Impurity(ppm)	O ₂ : 200, CO : 50, 650	

3. 실험결과 및 고찰

3.1 P-C-T 곡선 및 활성화 특성

Fig.1은 30cycle의 예비 수소화반응에 의해 미세화한 시료와 여기에 다시 Ni를 화학도금하여 캡슐화시킨 시료의 등온 압력-조성 곡선을 비교해서 나타낸 것이다. (CFM)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1}은 MnNi₄Fe에 비해 평형압이 상당히 낮고 수소흡수량은 더 큼을 알 수 있다.

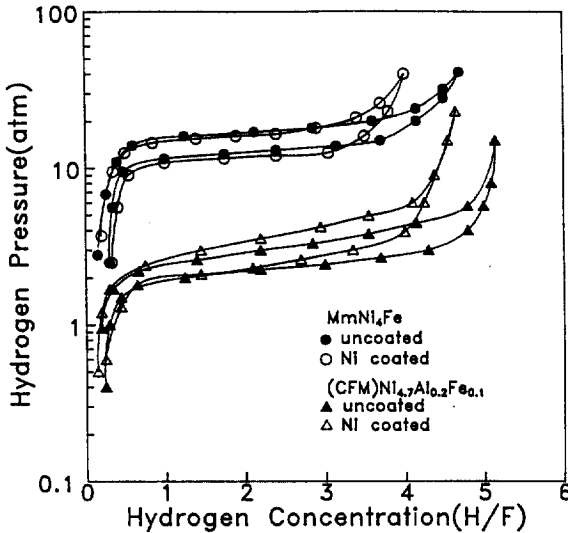


Fig. 1 Pressure-composition isotherms of 30 cycles prehydrided (CFM)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} and MmNi₄Fe at 30°C.

또 이 그림을 보면, 두 합금 모두 Ni를 피복한 시료의 수소흡수량이 다소 적게 나타나 있는데, 이것은 피복된 Ni량을 합금의 무게에 포함시켰기 때문이며, 실제피복된 Ni의 량을 제외하면 피복 전후의 수소흡수량 차이가 없다.

Cu나 Ni등을 캡슐화한 수소저장합금 분말은 초기 수소화반응속도가 비교적 빠르며, 수 사이클의 수소화반응에 의해서도 완전히 활성화된다^(11,18). Fig. 2는, 30사이클의 예비 수소화에 의해 미세화시킨 MmNi₄Fe분말에 Ni를 피복한 후, 이를 다시 가압 성형한 시료의 활성화 특성을 알아보기 위해서 각 사이클마다 시간에 따른 수소흡수량의 변화를 나타낸 것이다. 이를 보면, 최초의 흡수속도는 약간 느리지만 두번째 사이클부터는 매우 빠른 속도로 수소를 흡수한다. 이것은, 캡슐처리하지 않은 LaNi₅계 합금의 활성화를 위해서는 약10 사이클 정도의 수소 흡수·방출과정을 반복해야 하는 것과 비교할 때 활성화특성이 매우 개선된 것이라 볼 수 있다.

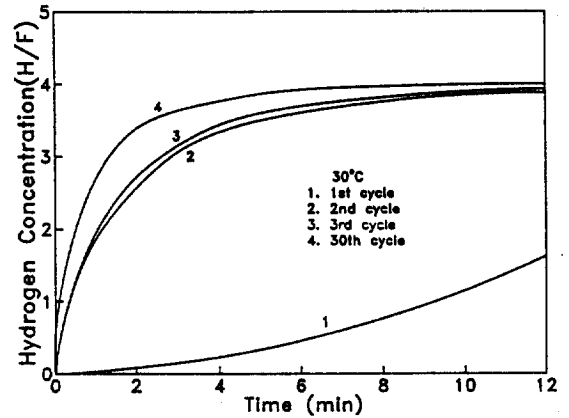


Fig. 2 Hydrogen absorption curves of 30 cycle prehydrided and Ni coated MmNi₄Fe compact as a function of hydriding and dehydriding cycles.

Fig. 3은 (CFM)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1}에 대해 여러가지 조건으로 제조한 시료의 최초 수소흡수과정을 비교해서 나타낸 것이다. 이를 보면, 피복처리를 하지 않은 분말에 비해 Cu나 Ni를 피복하여 캡슐화한 시료의 최초 수소 흡수속도가 크게 증가하였으며, 캡슐화후에 가압성형한 시료의 경우에는 더욱 증가하여 약 100분만에 포화상태에 이르고 있다.

위의 Fig. 2와 Fig. 3에서 본 바와 같이, 캡슐화에 의해 초기 활성화가 촉진되는 것은, 합금분말을 공기중에서 파쇄할 때 생성된 표면의 산화물이 화학도금시에 일부 제거되며, 또 캡슐층이 표면의 재산화에 대한 보호역할을 할 뿐 아니라 수소화 반응의 촉매효과를 나타내기 때문으로 생각된다. 한편, 가압성형에 의해 최초의 수소흡수속도가 크게 증가하는 것은, 가압성형시에 분말내부 또는 분말표면과 피복층사이에 미세한 균열이 생성되어 수소화반응에 대한 활성표면이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

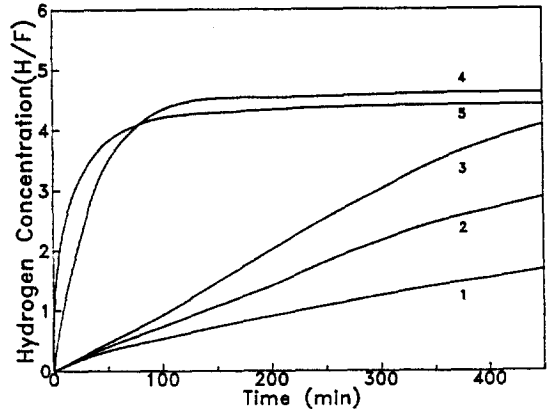


Fig. 3 The first hydrogen absorption curves of 30 cycles prehydried (CFM)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} for various sample conditions.

[1 : uncoated powder, 2 : Cu coated powder, 3 : Ni coated powder, 4 : Cu coated and compacted, 5 : Ni coated and compacted]

Table 2. Apperence of the samples after 30cycles of hydriding and dehydriding.

Sample		State of capsule	Compact (vol. change (%))
-325mesh powder	uncoated	-	F
	Cu coated	D	F
	Ni coated	D	F
10 cycle pre-hydried powder	Cu coated	D	F
	Ni coated	D	F
30 cycle pre-hydried powder	uncoated	-	F
	Cu coated	S	S(22.5)
	Ni coated	S	F
	Cu/Ni coated	S	S(34.2)
	Ni/Cu coated	S	S(33.2)

D : disintegration of powder particle and capsule layer

F : failure of compact

S : sound

3.2 캡슐화한 분말 및 성형체의 형상

캡슐화한 분말시료와 여러가지 조건으로 제조한

성형체에 대해 수소화 반응의 사이클에 따른 형상변화를 조사하여 그 결과를 Table 2에 나타냈다.

Table 2의 결과는, 각 시료에 대해 30 싸이클의 수소화반응후의 표면상태 또는 형상의 변화를 나타낸 것으로서, 분말시료는 분말 또는 캡슐층의 파괴여부, 성형체는 외형상의 붕괴여부를 표시하였다. 이 표에서 보듯이 -325mesh로 파쇄한 시료나 10싸이클정도의 예비 수소화반응을 시킨 시료(평균입도=약 $3\mu\text{m}$)는 캡슐화하더라도 그후의 수소화반응에 의해 더욱 더 미세한 분말로 파괴되며, 이를 성형한 경우에도 수신회의 수소흡수·방출에 의해서 쉽게 붕괴됨을 알 수 있다. 그러나 30싸이클의 예비수소화에 의해 분말의 입도를 약 $10\mu\text{m}$ 정도로 미세하게 한 경우에는 캡슐층의 파괴나 성형체의 붕괴가 일어나지 않는다. 그 이유는, 30싸이클의 예비 수소화반응에 의해 분말의 입자가 충분히 미세화 되어 그 후의 수소화반응에 수반되는 부피의 팽창 및 수축을 캡슐층의 자체완에 의해 흡수할 수 있기 때문이라 생각된다. 그러나 Ni를 피복하여 성형한 시료는 30싸이클의 수소화반응후에 붕괴되었는데, 이것은 비정질로 도금되는 Ni피복층의 전연성이 매우 나쁘기 때문에 가압 성형시 강한 기계적 결합을 어렵기 때문이다.

Photo. 1은 -325mesh분말과 30싸이클의 예비 수소화 반응에 의해 미분화시킨 시료에 대해, 캡슐화한 상태와 캡슐화후 다시 30싸이클의 수소화반응을 시킨 시료의 표면형상을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 이를 보면, 분말입자가 비교적 큰 -325mesh의 경우에는 캡슐화 후의 수소화반응에 의해 분말이 더욱 더 미세하게 파괴되지만(사진 a와 b), 예비 수소화반응에 의해 충분히 미세화된 경우에는 더 이상의 형상변화가 없음을 알 수 있다(사진 c와 d).

3.3 불순물 가스의 영향

Fig. 4는 Ni를 화학도금한 후 이를 다시 가압성형한(CFM)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1}합금을 200ppm의 O₂를 포함하는 수소와 반응시킬 때 반응 싸이클에 따른 수소의 흡수거동을 비교해서 나타낸 것이다. 초기

수 싸이클동안에는 수소의 흡수속도가 다소 감소하지만 약 15싸이클 이후에는 불순물인 O₂가 존재하더라도 그 영향이 거의 없음을 알 수 있다. 이러한 경향은 Ni나 Cu를 피복하지 않은 시료에서도 나타났는데, 이것은, 초기의 수싸이클 동안에는 활성표면에 형성되는 산화물에 의해 수소화반응이 억제되지만^(19,20), 싸이클이 반복되는 동안에 이들 산화물의 활성이 매우 큰 수소와 반응하여 수산화물 형태로 변화되어 억제효과가 감소하기 때문이라 생각된다. 일반적으로 금속표면에 생성되는 산화물은 상당히 치밀하여 여러가지 표면반응의 억제효과가 크지만, 수산화물은 비교적 치밀하지 못하며 기체의 투과성도 어느 정도 가지고 있다.

Fig. 5는 (CFM)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1}의 합금을 파쇄한 분말상태, Cu나 Ni로 피복한 후 가압성형상태로 하여 200ppm의 O₂를 함유한 수소와 반응시킬 때 반응 싸이클에 따른 수소의 흡수량 변화를 나타낸 것이다. 이때의 실험조건은 앞의 Table 1과 같으며, 20분 흡수와 20분의 방출을 한 싸이클로 정하였다. Fig. 5를 보면, 캡슐화하지 않은 분말시료는 초기에 약간의 용량감소를 나타내다가 싸이클이 반복됨에 따라 서서히 용량의 회복이 일어나지만, Cu나 Ni를 피복하고 성형한 시료는 용량의 감소가 전혀 없다. 또 여기에 표시하지는 않았지만, 약 20싸이클 후의 반응속도를 비교할 때 캡슐처리한 시료의 경우가 훨씬 빠른 것으로 나타났다. 이러한 결과를 볼 때 200ppm정도로 상당히 많은 양의 O₂가 불순물로 존재하더라도 Cu나 Ni로 캡슐화한 합금분말은 실용상 큰 문제가 없는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 Ni를 피복한 (CFM)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1}분말의 성형체를 50ppm의 CO를 포함하는 수소와 반응시킬 때 반응 싸이클에 따른 수소의 흡수거동을 비교해서 나타낸 것이다. CO가스는 수소저장합금의 반응속도와 흡수량을 크게 감소시키는 불순물로 알려져 있는데, Fig. 6을 보더라도, 불순물로 200ppm의 O₂를 함유하는 경우와는 달리 수소화반응 싸이클이 증가함에 따라 반응속도가 계속 감소해



(a) : Cu coated -325mesh powder, before hydriding.

(b) : Cu coated -325mesh powder, after 30 cycles hydriding.



(c) : 30 cycles prehydrided and Cu coated powder, before hydriding.

(d) : 30 cycles prehydrided and Cu coated powder, after 30 cycles hydriding.

Photo. 1 Scanning electron micrograph of various sample condition.

가고 있다. Fig. 6에는, 비교하기 위해서, 캡슐화 하지 않은 분말시료의 15번째 싸이클에 대한 수소흡수곡선도 표시하였다(그림중 15*). 캡슐화한 시료는 그렇지 않은 시료에 비해 상대적으로 CO

가스에 대한 저항성이 우수하며, 15싸이클후에도 15분이내에 포화상태까지 수소를 흡수함을 알 수 있다. 캡슐화의 이러한 효과는 캡슐층에 의해 활성이 비교적 큰 수소저장합금이 보호되며, 특히

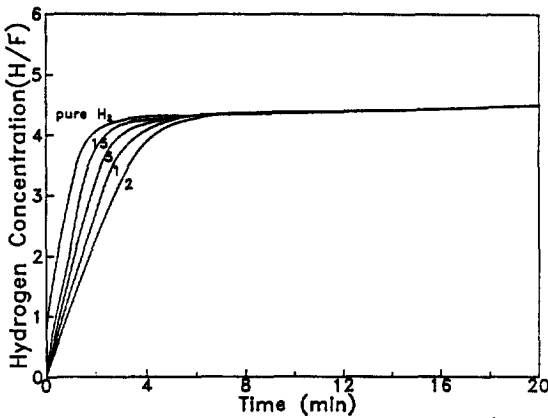


Fig. 4 Hydrogen absorption curves of Ni coated powder compact of $(CFM)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1}$ as a function of cycle number in H_2 -200ppm O_2 . Numerals in the figure indicate the number of cycles.

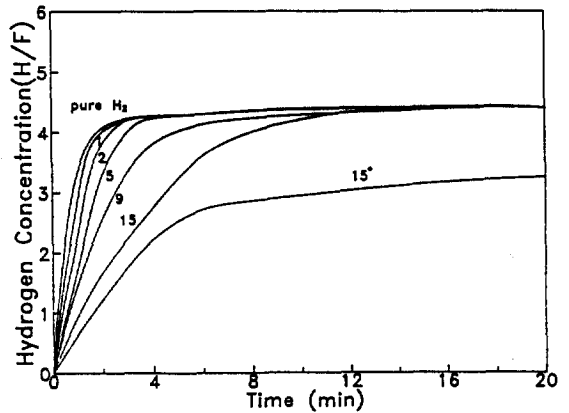


Fig. 6 Hydrogen absorption curves of Ni coated powder compact of $(CFM)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1}$ as a function of cycle number in H_2 -50ppm CO . Numerals in the figure indicate the number of cycles. 15* in the figure is hydrogen absorption curve of uncoated powder for 15th cycle.

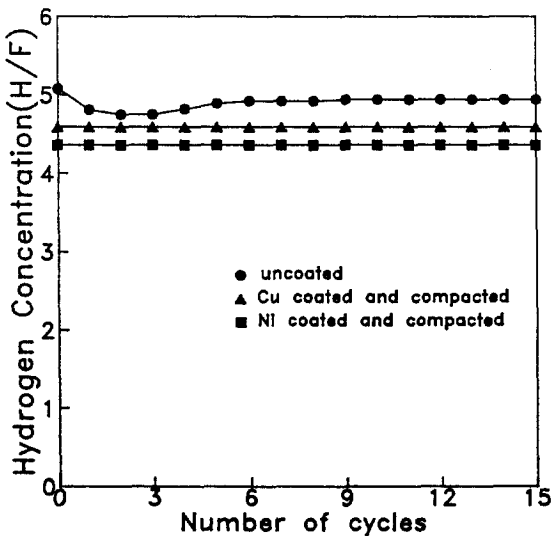


Fig. 5 Variation of the hydrogen absorption capacity of $(CFM)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1}$ with the number of cycles in H_2 -200ppm O_2 at $30^\circ C$.

Ni의 경우는 CO와 친화력이 크기 때문에 촉매독인 CO를 우선 흡착하여 합금의 활성상태를 어느 정도 유지해 주기 때문이라 생각된다.

Fig. 7은 캡슐처리하지 않은 분말상태와 캡슐화한 후 성형한 $(CFM)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1}$ 을 50ppm의 CO를 함유한 수소와 반응시킬 때 수소화반응 사이클에 따른 수소흡수용량의 변화를 나타낸 것이다. 캡슐처리를 하지 않은 시료에 비해 Cu나 Ni로 캡슐화한 후 성형한 시료가 불순물인 CO에 대한 저항성이 상대적으로 상당히 우수함을 알 수 있다. Fig. 8과 Fig. 9는 $(CFM)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1}$ 과 $MmNi_4Fe$ 의 여러가지 시료상태에 대해 650ppm 정도로 상당히 많은 양의 CO를 함유한 수소와 반응시킬 때 반응 사이클에 따른 수소의 흡수용량 변화를 나타낸 것이다. 이와 같이 CO의 함량이 매우 많을 때는 피복층의 유무에 관계없이 수소흡수용량이 급격히 감소한다. 그러나 Cu나 Ni를 피복한 시료는 그렇지 않은 시료에 비해 상대적으로 CO에 대한 저항성이

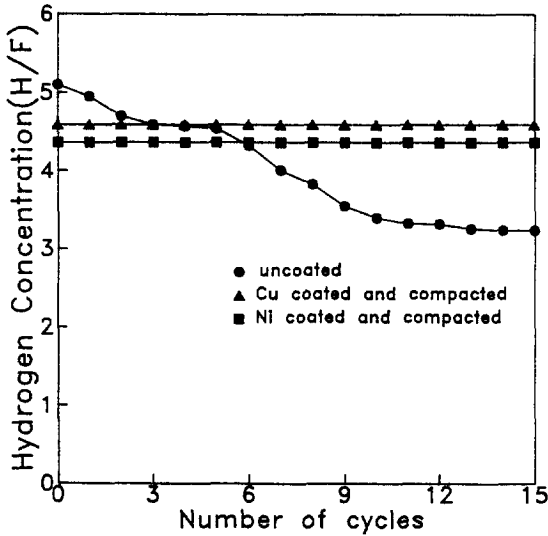


Fig. 7 Variation of the hydrogen absorption capacity of $(CFM)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1}$ with the number of cycles in H_2 -50ppm CO at $30^\circ C$.

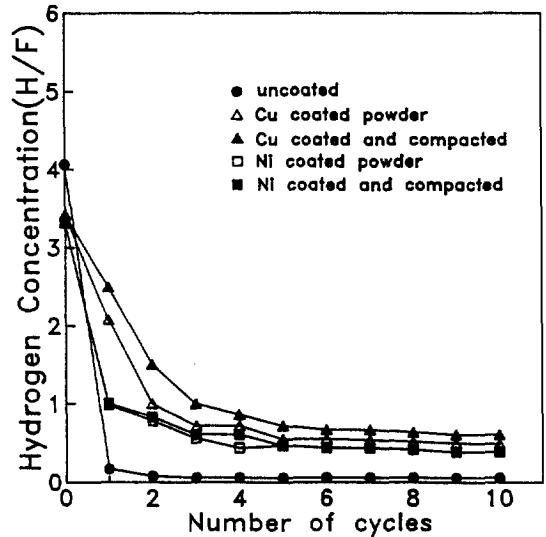


Fig. 9 Variation of the hydrogen absorption capacity of $MmNi_4Fe$ with the number of cycles in H_2 -650ppm CO at $30^\circ C$.

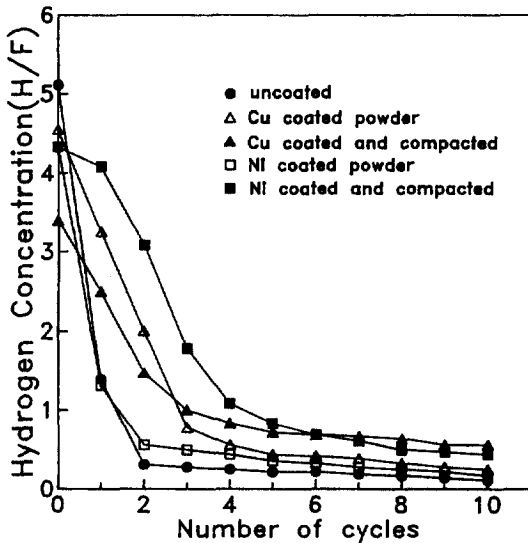


Fig. 8 Variation of the hydrogen absorption capacity of $(CFM)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1}$ with the number of cycles in H_2 -650ppm CO at $30^\circ C$.

우수함을 보여주고 있다.

수소중에 포함된 불순물가스에 의해 수소저장 용량이 감소한 경우에 이의 회복처리는 수소저장 합금의 실용상 상당히 중요하다고 볼 수 있다. Fig. 10은 $MmNi_4Fe$ 에 대해 650ppm의 CO를 함유하는 수소에 의해서 피독된 후 진공가열처리에 의한 회복정도를 나타낸 것이다. 이때의 실험조건은, 평형에 도달할 때까지 수소를 흡수·방출 시키는 것을 한 사이클로 하였으며, 피독 후 회복처리는 $90^\circ C$, 2×10^{-2} torr 진공하에서 60분간 유지하는 것으로 하였다. 이 그림을 보면, 캡슐처리를 하지 않은 경우에는 초기 수 사이클 동안에 수소의 흡수능력을 완전히 상실하게 되며, 회복처리도 거의 효과가 없음을 알 수 있다. 그러나 Ni를 피복한 시료는 CO에 의한 피독현상에 비교적 서서히 일어나며, 회복처리에 의해 거의 최초의 용량을 회복하고 있다. 이러한 결과의 원인을 본 실험의 결과만으로는 정확하게 설명하기 어렵지만, 온도

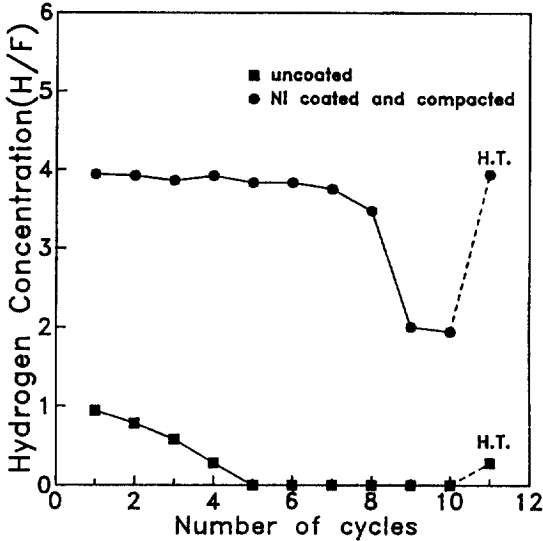


Fig. 10 Variation of the hydrogen absorption capacity of $MmNi_4Fe$ with the number of cycles in H_2 -650ppm CO at $30^\circ C$.

The dashed lines are recovery of capacities by the heat treatment at $90^\circ C$ for 60 min in vacuum(2×10^{-3} torr).

에 따른 Ni나 CO의 친화력 차이가 중요한 역할을 할 것이라 추측된다.

4. 결 론

(CFM) $Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1}$ 와 $MmNi_4Fe$ 합금의 분말에 Cu 또는 Ni를 화학도금하여 마이크로캡슐화하거나 캡슐화 후 가압성형 했을 때 시료상태에 따른 수소의 흡수·방출거동을 조사하였다.

합금분말을 Cu 또는 Ni로 캡슐화할 때 수소평형압과 수소저장용량은 거의 변하지 않았으나 초기 활성화는 크게 향상되었으며, 캡슐화한 분말의 성형체는 한번의 수소화반응에 의해서 완전히 활성화 되었다.

분말의 입도가 약 $30\mu m$ 이상으로 큰 경우에는 캡슐화하더라도 그 후의 수소화반응에 의해 캡슐층이 쉽게 파괴되며, 성형체도 쉽게 붕괴되었다. 그러나 분말의 크기가 $10\mu m$ 정도로 미세한 경우에는 캡슐층의 파괴가 거의 일어나지 않았으며, 그 성형체는 30사이클 이상의 수소화반응에 의해서도 붕괴되지 않았다.

캡슐화한 합금분말은 O_2 와 CO 등의 불순물에 대한 저항성이 상당히 우수하였으며, 불순물에 의해 퇴화된 경우에도 진공 가열처리에 의해 반응속도와 수소저장용량이 쉽게 회복되었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 "1990년도 특정기초연구비" 지원에 의해 수행된 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M.Ishikawa, K.Ogura, A.Kato, H.Suzuki and E. Ishii, *J.Less-Common Met.*, 107, 105(1985)
2. 石川 博, 小黒啓介, 加藤明彦, 鈴木 博, *化學工學*, 50, 256(1986)
3. 逢坂達吉, 佑僑政司, 芳野久士, *日本特許(特開) 昭 60-60400*
4. 須田精二郎, *ケミカルエソシニヤムンク*, 5, 29 (1983)
5. M.Ron, D.Gruen, M.Mendelsohn and I.Sheft, *J.Less-Metal.*, 74, 445(1980)
6. M.Ron and M.Mendelsohn, *U.S.Patent*, 4,292, 262(1981)
7. W.A.Steyert and C.E.Olsen, *U.S.Patent*, 4,360, 569(1982)
8. E.Tuscher, P.Weinzierl and O.J.Eder, *Int. J. Hydrogen Energy*, 3, 199(1983)
9. M.Ron, *U.S.Patent*, 4,507,263(1985)
10. 田頭 實, 竹下 功, 井波 敬, 渡邊啓一, 森脇良夫,

- 日本特許(開特) 昭 61-153097
11. 石川 博, 小黒啓介, 加藤明彦, 鈴木 博, 佐里康則, 森律幸和, 川岩重光, 日本特許(特開) 昭 60-190570
 12. M.Ishikawa, K.Ogura, A.Kato, H.Suzuki and E. Ishii, *J.Less-Common Met.*, 120, 123(1986)
 13. 小黒啓介, 動力, 36, 8(1986)
 14. 大角泰章, ケミカルエソシニヤリムンク, 31, 17(1986)
 15. 蒲生孝治, 森脇良夫, 柳原伸行, 日本特許(特開) 昭 60-100664
 16. 水本省三, 繩舟秀美, 川崎元雄, 木下朱美, 荒本建, 金屬表面技術, 36,20(1985)
 17. 神戸徳藏, 伊勢秀夫, 無電解メシキ 電予, 東京, Vol.11(1979)
 18. 김대룡, 김용철, 금동욱, 한국수소에너지 학회지, 1, 31(1989)
 19. Y.G.Kim and J.Y.Lee, *J.Less-Common Met.*, 83, 127(1982)
 20. E.E.Catta and M.Ronay, *Phys.Rev.Lett.*, 53, 948 (1984)