

CaNi₅ 및 MG-CaNi₅ 전극의 퇴화거동에 미치는 불화처리의 영향

이창래* · 오세진 · 강성군
한양대학교 공과대학 재료공학과

The Effect of F-treatment on the Degradation Behavior of the CaNi₅ and MG-CaNi₅ Electrodes

C. R. LEE*, S. J. Oh and S. G. KANG

Dept. Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

*E-mail: changlee@hymail.hanyang.ac.kr

(1999년 3월 15일 받음, 1999년 5월 11일 최종수정본 받음)

초 록 CaNi₅ 및 기계적 분쇄된 MG-CaNi₅ 수소저장합금의 전기화학적 충·방전 특성에 미치는 K₂TiF₆ 용액에서의 불화처리 및 *in-situ* KF+KOH 전해질에서 불화처리의 영향이 조사되었다. CaNi₅ 및 MG-CaNi₅ 전극은 K₂TiF₆ 용액에서 불화처리에 상관없이 나쁜 충·방전특성을 보였다. 이는 불화처리에 의해 형성된 불화물이 충·방전 과정에서 KOH 용액에서 분해되어 활성화 촉진이나 내식성 향상에 기여하지 못하기 때문이었다. 전극표면에 지속적인 안정한 불화층을 형성하기 위하여 잉여의 불소이온을 공급한 2N KF + 6N KOH 전해질에서 CaNi₅ 합금의 경우 높은 방전용량을 유지하고 있어 내구성이 크게 향상되었음을 알 수 있었다. 그러나, MG-CaNi₅의 경우에 있어서는 MG시간이 증가할수록 방전용량의 감소와 퇴화속도의 증가 경향을 보였다.

Abstract Effects of the fluorination in the K₂TiF₆ solution and *in-situ* KF + KOH electrolyte on the electrochemical charge-discharge properties of CaNi₅ and the MG-CaNi₅ electrodes were investigated. *In-situ* fluorination in the KF + KOH electrolyte compared with pre-fluorination in the K₂TiF₆ solution could improve the electrochemical cycling durability of CaNi₅ and MG-CaNi₅ electrodes. The fluorinated layer on the alloy surface by the pre-fluorination to improve the activity and anti-corrosion of the electrodes was dissolved in the pure KOH electrolyte during the cycling. The fluorinated layer was formed continuously on the surface of the electrode by the 2N KF addition in the 6N KOH electrolyte. The excess F⁻ ion addition in KOH electrolyte could improve the electrochemical cycling durability of CaNi₅ and Mg-CaNi₅ electrode. But, in case of MG-CaNi₅ electrode, the discharge capacity of the electrode was reduced and the poor cycling property was shown with increasing of the MG process times.

1. 서 론

최근 수소저장합금의 퇴화를 방지하기 위하여 많은 연구들이 수행되고 있다. AB₅형 수소저장합금 중 CaNi₅는 수소저장능력이 우수하며, 반응속도가 빠르다고 알려져 있으며 이론방전용량이 482 mAh/g으로 LaNi₅의 372 mAh/g보다 훨씬 크고 현재 상용화 되어있는 대부분의 전극보다 비중이 작고 가격이 매우 저렴하다는 점에서 매우 매력적인 합금이다. 그러나 CaNi₅ 합금은 KOH 전해질에서 매우 높은 방전용량을 가짐에도 불구하고 표면이 불순물 가스에 의해 쉽게 손상될 뿐만 아니라 반복적인 전기화학적 충·방전 과정에서 쉽게 퇴화되는 단점이 있어 MH용 전극재료보다는 Heat pump 재료로 그 사용이 제한되어 왔다.^{1~3)} 이러한 문제점을 해결하기 위하여 무전해 도금법,^{4,5)} 불화처리,^{6~10)} 산 및 알칼리 처리¹¹⁾ 등 많은 표면처리법이 응용되고 있다. 특히, 불화처리는 표면에 생성된 산화물이나 수산화물을 제거하면서 안정한 불화물을 형성하여 전극의 내구성과 초기 활성화를 향상시킨다고 보고되고 있다.

본 연구에서는 CaNi₅ 및 기계적 분쇄(Mechanical Grinding, 이하 MG)된 MG-CaNi₅ 전극의 전기화학적 방

전특성 및 전극퇴화에 미치는 불화처리의 영향이 조사되었다.

2. 실험방법

2.1 불화처리 및 전극 제조

본 실험에서는 Japan Metal & Chemicals에서 제조한 CaNi₅ 금속간화합물 분말과 그것을 MG 처리한 MG-CaNi₅ 분말을 불화처리 하여 사용하였다. CaNi₅ 분말은 Lee 등¹²⁾과 동일한 방법으로 MG 처리되었으며 분쇄된 분말은 -325 mesh (45 μ m) 이하의 분말을 선택하여 불화처리와 전극제조에 사용되었다.

합금의 불화처리에는 K₂TiF₆을 0.03 w/v(불화물 무게(g)/증류수 부피(ml))의 비율로 혼합한 후 교반을 거쳐 만든 포화용액(이하, K 용액)이 사용되었다.¹³⁾ CaNi₅ 및 MG-CaNi₅ 분말을 상온 25°C에서 불화용액에 대하여 1~5시간씩 시간을 달리하며 처리하였다. 불화처리된 분말은 여과지로 걸러내어 증류수로 수 차례 충분히 세척한 후 공기 중에서 건조시킨 다음 채취하였으며, 처리 용액은 pH 측정과 ICP-AES 분석(기초과학 지원센터, 서울분소)에 이용되었다.

시간별로 불화처리 된 CaNi₅와 MG-CaNi₅ 분말은 완전

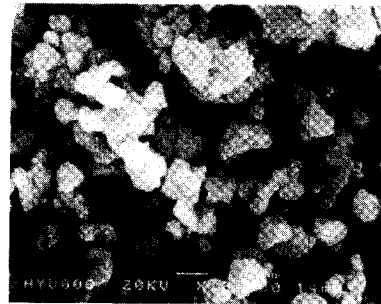
히 건조한 후, 전도성 향상을 위해 평균입도 2 μ m의 INCO 255 Ni 분말과 무게비 1 : 1로 혼합하였다. 혼합된 분말은 다시 10 wt% PTFE에 초음파 분산시킨 후, 증류수와 isopropyl alcohol 혼합액 (3:1)에 섞어 페이스트 상태로 만들었다. 이후 직경 1cm의 mold에 넣어 Ni grid 위에 프레스로 2 ton/cm²의 압력을 가해 약 1mm의 두께를 가진 pellet 형태로 제작되었으며 Ni grid는 구리선과 연결되었고 이음부에는 silver paste를 이용하여 접촉저항을 줄였다.

2.2 충·방전 특성평가

충·방전 실험은 Maccor사의 자동 충·방전기를 이용하여 자체 제작한 아크릴 셀에서 이루어졌다. 전도율이 높은 6N KOH 용액을 전해질로 사용하였으며, MH 전극을 작동 전극 (working electrode, WE)으로 하고, 백금 망을 상대 전극 (counter electrode, CE), 수은전극 (Hg/HgO)을 기준전극으로 사용한 반쪽전지 (Half cell)를 구성하여 MH 전극의 전위변화와 방전시간을 관찰하였다. 충전하는 동안



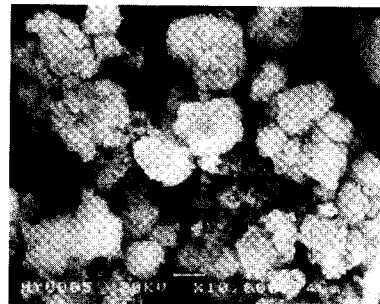
CaNi₂



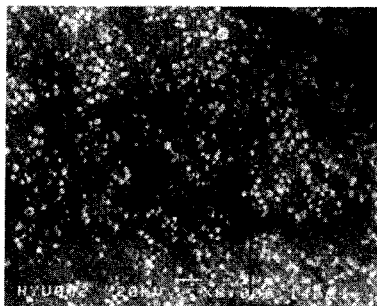
30hr. MG-CaNi₂



1hr.



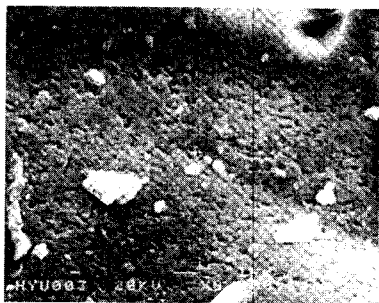
1hr.



3hr.



3hr.



5hr.

Fig. 1. SEM morphology of CaNi₂ and 30hr. MG-CaNi₂ for different F-treatment times.

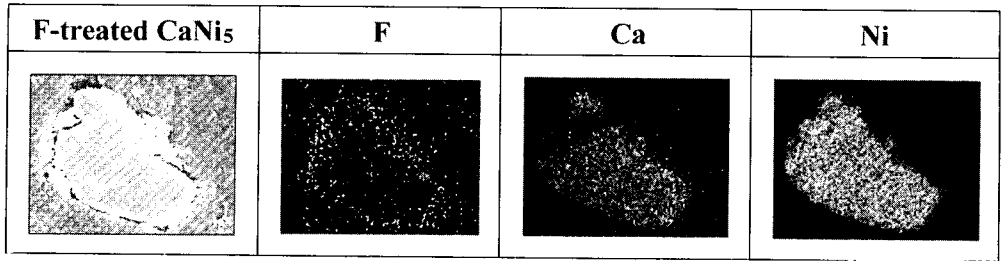


Fig. 2. Distribution map of elements in 1 hr. F-treated CaNi₅ by EDS analysis.

백금망에서 발생하는 산소가 MH극에 영향을 미치지 않도록 상대전극은 sintered glass filter가 부착된 시험관에 넣었다.

충전 전류는 수소의 흡수가 충분히 이루어지도록 3시간 동안 정전류방법 (Galvanostatic method)으로 100 mA/g씩 MH전극에 흘려주었고, 방전 전류 역시 100 mA/g으로 MH 전극의 전위가 -0.6 V (vs Hg/HgO)에 이를 때까지 방전하였다. 충전과 방전이 완료될 때마다 각각 5분씩의 휴지시간 (relaxing time)을 두었다. 이러한 방법으로 얻어진 결과로부터 최대 방전용량에 이르는 cycle 횟수를 측정하여 활성화 특성의 기준으로 삼았으며, 방전용량의 감소 기울기로 내구성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 불화처리에 의한 미세조직

그림 1은 K 용액 내에서 불화처리 시간에 따른 CaNi₅ 및 30시간 MG 처리 된 분말의 표면 morphology의 변화를 나타내고 있다. 불화용액에서 1시간처리 한 시편의 경우, 표면에 LaNi₅와 Mg₂Ni계의 불화처리에서도 관찰되고 있는 망상구조와 유사한 장미 꽃잎 모양 (rose-petal shaped)의 표면 조직¹³⁾을 CaNi₅의 불화처리에서도 볼 수 있었다. 그러나 처리시간이 증가할 수록 표면의 불화물이 일부 떨어져 나가는 현상이 관찰되었다. CaNi₅의 불화처리에 의한 불화물의 출현은 XRD 분석으로는 명확히 관찰할 수 없었는데, 그 이유는 불화물의 두께가 매우 얇아 내부의 CaNi₅ 상만이 검출된 것으로 생각되며 XRD의 검출한계라고 사료되었다.¹⁴⁾ 따라서, 1 시간 불화처리 한 CaNi₅의 단면을 EDS-mapping 분석한 결과, 그림 2에서 볼 수 있듯이 표면에 불화물이 존재함을 알 수 있었다. 불화처리 한 MG-CaNi₅ 분말 역시 처리 이전의 분말에 비해 CaNi₅의 경우에서 볼 수 있었던 망상구조 또한 관찰할 수 있었다. 30hr. MG-CaNi₅의 경우에는 MG 공정의 상분리에 의해 생성되었던 CaO가 불화처리에 의해 CaF₂의 반응생성물로 변환된 것을 그림 3의 XRD 분석 결과로부터도 확인할 수 있었다. 일반적으로 합금 내에 존재하는 Ca는 표면에너지가 낮고 oxide 생성반응의 엔탈피변화량 (ΔH°)이 매우 크기 때문에 표면으로 Ca는 편석되어 O₂나 H₂O와 강한 반응성을 나타낸다. 따라서, CaNi₅ 합금의 표면은 산화물이나 수산화물을 형성하고, 하부에 금속 Ni 층을 형성하는 것으로 보고되고 있다.¹⁵⁾ 열역학 관점에서 CaO, Ca(OH) 및

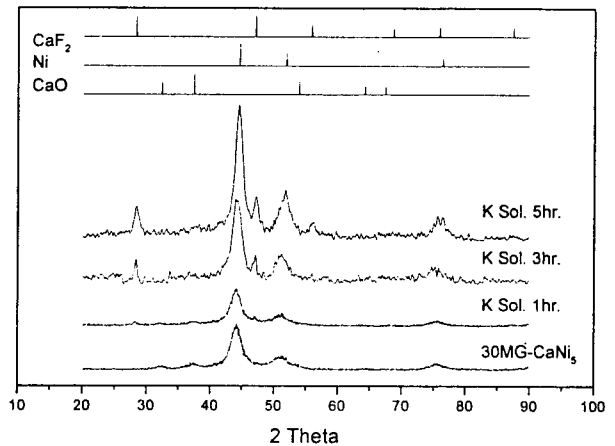
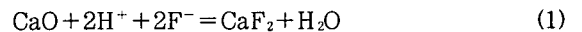


Fig. 3. XRD patterns of F-treated 30hr-MG-CaNi₅ for different treating times.

CaF₂의 생성 엔탈피변화를 고려해보면, 표 1에서 알 수 있듯이 불소이온이 포함된 용액에서 표면에 형성된 CaO 및 Ca(OH)₂는 CaF₂로 표면에 형성되는 것이 타당하였다. 본계에서의 불화처리는 다음과 같은 화학반응에 의해 불화물이 표면에 형성되는 것으로 판단되었다.



불화처리 시간이 증가할 수록 용액의 pH는 표 2에 나타난 바와 같이 증가하였으며 이는 위 식에서 알 수 있듯이 산화물과 수산화물을 환원시키는데 용액 내의 수소이온이 소모되어 pH가 상승한 것으로 판단되었다. 불화처리 후 용액의 성분을 ICP-AES 분석한 결과, 표 3에 나타내 바와 같이 CaNi₅ 합금의 경우 불화처리시간이 증가할수록 용액 내 Ca 및 Ni의 농도가 증가하였으며 Ti의 농도변화는 미미하였다. 그러나 30hr. MG-CaNi₅ 합금의 경우 CaNi₅ 합금에 비하여 용액 내의 Ca 및 Ni의 함량은 낮았지만 K 용액 내의 Ti의 함량이 급격히 감소하였다. 또한, 표 4의 불화처리 된 MG-CaNi₅ 합금의 EDS 분석결과, Ti의 존재를 확인할 수 있었으며 다량의 산소와 불소가 존재하는 것으로 보아 Ti의 존재 형태를 산화물 또는 불화물로 추정되었지만 XRD분석으로는 확인할 수 없었다. 표 1의 열역학적

Table 1. Standard formation enthalpy and equilibrium constant of the compounds.^{16~19)}

Compounds	Enthalpies of Formation (ΔH_f° , kJ/mol)	Temperature (K)	Equilibrium Constants (log K_f)	Surface Energy (J/m ²)
Ca				0.49
CaH ₂	- 176.983 ~ - 180.497	298~700	24.180 ~ 6.227	
CaO	- 635.089 ~ - 633.449	298~700	105.731 ~ 41.915	
Ca(OH) ₂	- 986.085 ~ - 980.702	298~700	157.400 ~ 58.386	
CaF ₂	- 1225.912 ~ - 1220.577		205.600 ~ 82.509	
Ni				2.45
NiO	- 239.701 ~ - 236.425	298~700	37.061 ~ 13.072	
NiF	- 657.725 ~ - 655.239	298~700	106.922 ~ 40.873	
Ti				2.05
^{a)} TiO ₂	- 944.747 ~ - 941.718	298~700	155.820 ~ 60.885	
^{b)} TiO ₂	- 938.722 ~ - 935.364	298~700	154.745 ~ 60.426	
TiF ₄	- 1689.277 ~ - 1640.193	298~560	273.162 ~ 138.791	

a) Rutile Type b) Anatase Type

Table 2. Variation of pH during F-treatment.

Specimen	CaNi ₅	MG-CaNi ₅
Initial pH	3.8	
1hr	4.23	5.11
3hr	4.35	5.31
5hr	4.56	5.58

Table 3. ICP-AES Analysis of K-Solution for Different Treating Time.

Elements	Ni		Ca		Ti	
	Ave	Sd.	Ave.	Sd.	Ave.	Sd.
K solution	8.742	0.03	0.992	0	2849	17.7
CaNi ₅ 1hr	158.6	2.75	9.82	0.02	2480	4.56
CaNi ₅ 3hr	179.2	1.98	9.168	0.05	2608	32.5
CaNi ₅ 5hr	288.0	4.40	15.28	0.11	2736	7.90
MG 1hr	119.7	1.46	2.449	0.12	1810	12.3
MG 3hr	73.47	0.68	1.023	0	787.4	9.18
MG 5hr	29.05	0.28	1.023	0	520.8	3.44

Remark: Samples were analyzed three times and averaged. ("Ave")

SD : Standard deviation

Table 4. Elemental Composition Changes of MG(10hr)-CaNi₅ during F-treatment in K solution.

Elements	O	Ti	F	Ca	Ni
MG 10hr K1	30.16	1.745	11.53	6.625	49.945
MG 10hr K3	32.885	2.265	12.52	6.88	45.45
MG 10hr K5	31.115	2.372	13.545	7.847	45.045

data를 고려할 경우 산화물보다는 불화용액 내에 포함된 Ti가 전극표면에 TiF₄ 등의 화합물로 석출될 것으로 판단되었다. 또한 다량의 산소가 검출되는 것으로 보아 MG 공정에서 형성된 CaO 입자가 Ni과 혼재되어 내부에 존재하기 때문에 분말 표면의 CaO는 CaF₂로 변환되었지만 내부에 혼재되어 있는 CaO는 불화물을 형성하지 못한 상태로 존재하고 있는 것으로 판단되었다.

3.2 충·방전 특성

그림 4는 CaNi₅ 합금분말을 K 용액으로 각각 1시간, 3시간, 5시간 불화처리한 후 충·방전실험을 한 결과이다. 최대 방전용량이 330 mAh/g에 이를 만큼 비교적 높은 초기 방전용량을 나타내었지만 불화처리 유무에 관계없이 2 cycle 이후 급속한 퇴화가 일어남을 알 수 있었다. 이는 9 회 충·방전 후 CaNi₅ 전극의 XRD 및 SEM분석 결과, 그림 5와 같이 Ca(OH)₂와 CaH₂ peak 등이 관찰되었으며 그림 6의 SEM morphology에서 합금 표면에 미세한 균열 및 표면 피막층이 생성되는 것으로 보아 CaNi₅는 KOH 용액 내에서 충·방전을 거듭할수록 다음과 같은 표면산화 반응 및 불균질화가 일어나 전기화학적 충·방전 사이클 특성

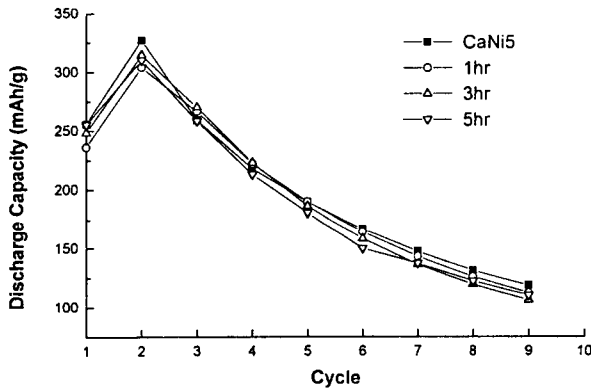
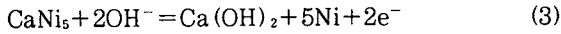


Fig. 4. Discharge capacity curve of F-treated CaNi₅ in K-solution.

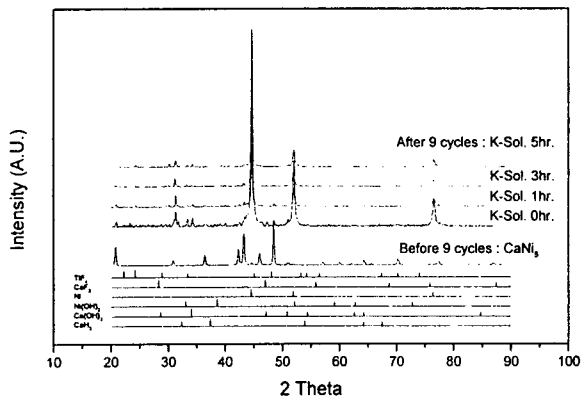


Fig. 5. XRD pattern of CaNi₅ and fluorinated-CaNi₅ electrodes after 9 cycles.

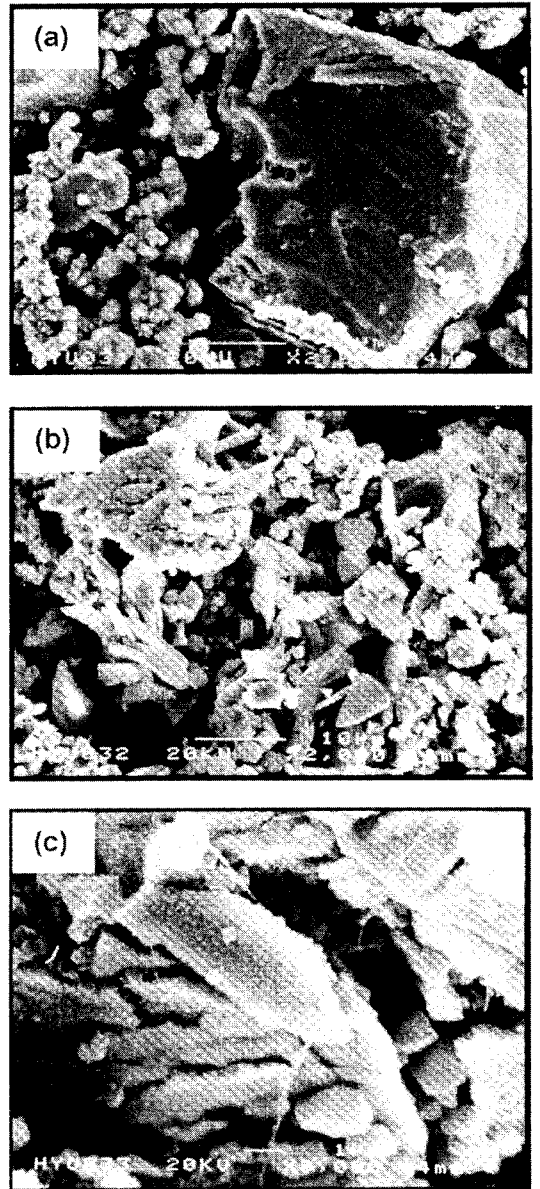
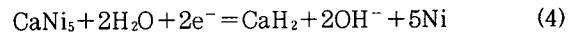


Fig. 6. Morphology Changes of CaNi₅ Electrode after 9 cycles (a) before cycle. (b) after 9 cycles. (c) magnification of (b)

이 현저히 저하되는 것으로 판단되었다.^{3,20)}



이러한 전기화학적 퇴화현상을 억제하기 위하여 CaNi₅ 합금 표면에 칼슘화합물 중 매우 안정한 CaF₂를 표면에 보호막으로 형성시키고자 하였으나 그림 4의 충·방전 사이클 특성과 그림 5의 XRD 분석결과로 보아 불화처리에 의해 형성된 CaF₂는 KOH 용액 내에서 전극의 내구성 및 초기활성화 촉진에 영향을 주지 않음을 알 수 있었다. 이는 CaNi₅의 수소와의 반응속도가 빨라 반응초기부터 급격한 부피팽창(약 17%)과 수축을 거듭하면서 미분화²¹⁾되어 불화처리가 되지 않은 합금 내부의 청정 표면이 KOH에 노출되면서 표면에 불화물보다 방식효과가 적은 수산화물이 생

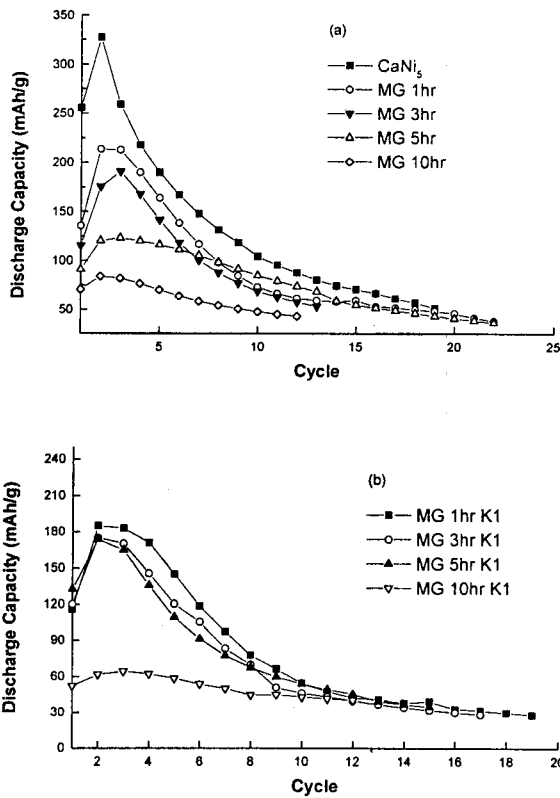


Fig. 7. Discharge capacity curves of MG-CaNi₅(a) and F-treated MG-CaNi₅(b) electrodes.

성되면서 용량저하가 일어났다고 생각되었다. 또한, Suda 등³⁾에 의하면 CaF₂가 용액 내에서 불안정화 되어 Ca²⁺ 이온과 두 개의 F⁻ 이온으로 분해되면서 불화물에 의한 내식성이 감소하면서 급격히 퇴화가 일어난다고 보고하고 있다.



MG-CaNi₅ 전극의 경우, 불화처리에 따른 충·방전 특성 변화는 그림 7과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 불화처리된 전극 (b)의 방전용량은 MG 처리만 한 전극 (a)에 비하여 약간 감소하였다. MG 시간이 증가할수록 방전용량의 감소가 현저하게 나타났으나,¹²⁾ 3시간, 5시간 MG 한 전극의 초기 방전용량이 1시간 MG 한 전극에 견줄 만큼 상승한 것으로 보아 불화처리에 의해 표면에 존재하는 산화물 및 비활성 표면의 제거되면서 미세분말의 표면적 증가로 방전용량이 증가한 것으로 판단되었다. 그러나 MG-CaNi₅의 전극의 경우에도 CaNi₅의 경우와 마찬가지로 불화처리는 초기 활성화 촉진이나 전기화학적 안정성 향상의 효과는 없었다.

MG-CaNi₅의 불화처리 시간에 의한 특성변화를 살펴보기 위해 분말의 미세화가 상당히 진행되고 완전한 상분리가 일어나기 전인 10시간 동안 MG 한 분말을 K 용액에서 각각 1시간, 3시간, 5시간 불화처리 한 후 방전용량을 측정 한 결과를 그림 8에 나타내었다. 불화처리에 의하여 MG 과정에서 생성된 CaO가 그림 3에서 확인할 수 있는 것처럼

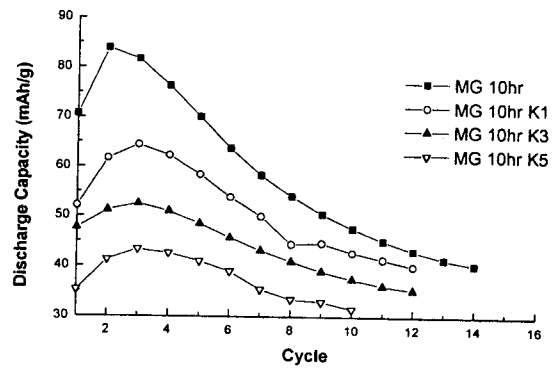
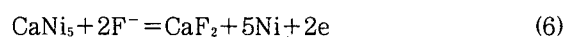


Fig. 8. Discharge capacity curves of F-treated MG(10hr)-CaNi₅ in K-solution.

CaF₂로 전환되어 보호성 피막으로 작용함으로써 방전용량이 상승할 것으로 기대되었으나 오히려 감소하였으며 처리 시간이 증가할 수록 방전용량은 더욱 감소하였다. CaNi₅ 합금의 MG 처리시 CaO 및 Ni로 상분리가 급격히 진행되어 CaO와 Ni가 혼재된 상태가 되기 때문에 합금의 수소저장능력이 급격히 감소한다.¹²⁾ 이러한 MG-CaNi₅ 합금표면은 보호성의 CaF₂가 형성되지 않고 상분리에 의한 Ni분말과 혼재되어 있는 CaO가 CaF₂로 전환되고 표면에 존재하는 Ni는 일부 용해되기 때문에 MG-CaNi₅ 전극표면은 비활성 상태로 되어 전기화학적 충·방전용량이 감소한 것으로 판단되었다. 또한, 표 3의 불화용액 ICP 분석과 표 4의 분말 EDS 정량분석 결과로 미루어 보아 불화처리 시간이 길어지면서 용액 내의 Ti 이온이 분말 표면에 석출되는 양이 증가하는 것으로 보아 방전용량의 감소에 미치는 영향을 명확히 알 수 없었지만 어느 정도 관여할 것으로 판단되었다.

불화처리에 의하여 합금표면에 형성된 CaF₂가 전해질 내에서 분해되는 현상을 억제하고, 전기화학적 충·방전 사이클 과정에서 새롭게 노출된 표면에 in situ 불화물을 형성시키기 위해 6N KOH 전해질 내에 2N KF 용액을 첨가하였다. CaNi₅ 분말과 K 용액에서 미리 불화처리 한 전극의 충·방전 사이클 특성변화를 그림 9에 나타내었다. 2N KF가 첨가됨으로써 전해질의 이온 전도성이 17.3% 가량 감소³⁾하여 초기 최대 방전용량은 약간 감소하였으나 그림 4에 나타낸 KF 첨가 이전의 방전특성에 비해 퇴화속도가 현저히 줄어들었다. 이는 충·방전 사이클 과정에서 수축·팽창에 의하여 새로이 노출된 표면에서 식 (6)과 같이 KOH 전해질 내에 포함된 F⁻ 이온에 의한 CaF₂ 형성반응이 Ca(OH)₂ 형성반응보다 우선하여 표면에 안정한 불화물을 형성되기 때문에 전극의 내구성이 크게 증가한 것으로 판단되었다. 이러한 불화층은 초기의 전기화학적 방전과정에서 주로 형성되며 Ca(OH)₂ 피막층 보다 치밀한 보호층을 형성하는 것으로 보고되고 있다.³⁾



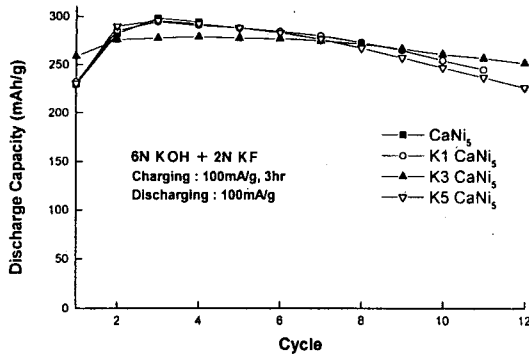


Fig. 9. Discharge capacity curves of F-treated CaNi_5 in 6N KOH + 2N KF solution.

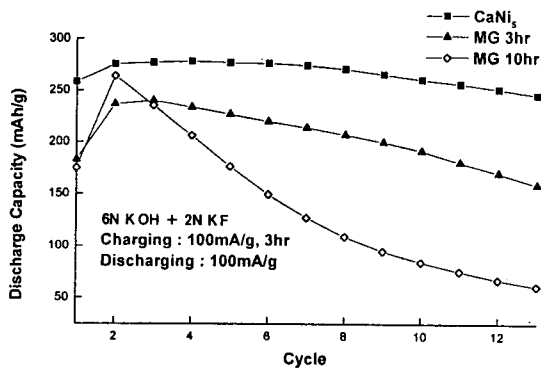


Fig. 10. Discharge capacity curves of MG- CaNi_5 in 6N KOH + 2N KF solution.

그러나 MG- CaNi_5 전극의 경우에는 MG 공정에서 상분리 및 불균질화에 의하여 자체 합금의 수소저장능력이 감소하였기 때문에 그림 10에서 볼 수 있는 것처럼 2N KF가 첨가된 전해질 속에서도 전기화학적 충·방전 용량은 낮았으며 MG 시간이 짧을수록 방전용량이 높고, cycle 특성이 좋았으나, MG 시간이 증가할 수록 방전용량의 감소하였다.

4. 결 론

CaNi_5 및 MG- CaNi_5 전극의 퇴화거동에 미치는 불화처리 영향에 대하여 전기화학적 충·방전 특성실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 불화처리 된 CaNi_5 합금은 처리시간에 관계없이, 형성된 불화물이 전해질인 KOH에 용해되어 불화처리로 인한 활성화 촉진이나 내구성 향상에 기여하지 못하였다. 또한, MG- CaNi_5 는 불화처리 후 전극의 방전용량은 처리 전에 비해 소량 감소하였으나 퇴화속도는 비슷한 거동을 보였다.

2) MG- CaNi_5 전극의 경우 K 용액 내에서 불화처리 시간이 증가할수록 방전용량이 감소하였다. 이는 MG 공정의 상분리에 의해 형성된 Ni 및 CaO의 부분적인 용해와 CaF_2 로 바로 전환되어 표면에 보호층의 CaF_2 를 형성하지 못하기 때문으로 판단되었다.

3) 전해질에 인어의 불소이온을 첨가한 6N KOH +

2N KF 용액에서 CaNi_5 는 단지 6N KOH 용액만을 사용한 것에 비해 초기의 최대 방전용량이 약간 감소하였으나 전극의 내구성이 크게 향상되었고, MG- CaNi_5 는 MG 시간이 길어질수록 내구성이 저하되었다.

4) KOH 전해질 내에서 CaNi_5 전극의 퇴화는 충·방전 사이클 과정의 수산화물 형성 및 불균질화에 기인하며 이러한 퇴화는 안정한 불화물을 전극표면에 계속적으로 *in situ* 하게 형성시킴으로써 방지할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 “97 선진연구인력 연구장려금”의 지원하에 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Kabutomori, “Hydrogen Storage Alloys : Fundamentals and Frontier Technologies”, H. Tamura, p. 132, New Technology New Science, Tokyo, (1998).
2. M.P. Sridhar Kumar, B. Viswanathan, C.S. Swamy, V. Srinivasan, J. Materials Science, **21** (7), 2335 (1986).
3. Z.P. Li, S. Suda, The Electrochemical Society Proceedings, PV. 94-27, 78 (1994).
4. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki, E. Ishii, J. Less-Common Metals, **120** (1), 123 (1986).
5. T. Sakai, H. Ishikawa, K. Oguro, C. Iwakura, H. Yoneyama, J. Electrochem. Soc., **134** (3), 558 (1987).
6. F. -J. Liu, S. Suda, J. Alloys and Compounds, **190** (1), 57 (1992).
7. X. -L. Wang, S. Suda, J. Alloys and Compounds, **227** (1), 58 (1995).
8. M. Sakashita, Z. P. Li, S. Suda, J. Alloys and Compounds, 253-254, 500 (1997).
9. H. Y. Park, B. H. Lee, W. I. Cho, B. W. Cho. S. R. Lee, J. B. Ju, and K. S. Yun, J. Korean, Inst. Surface Engineering, **30** (4), 262 (1997).
10. I. Chang, B. H. Lee, W. I. Cho, H. Jang, B. W. Cho, K. S. Yun : J. Korean Electrochem. Soc., **1** (1), 45 (1998).
11. M. Kanda, J. Met. Finish. Soc. Jpn., **48** (12), 1169 (1997).
12. C.R. Lee and S.G. Kang, J. Korean Electrochem. Soc. **2** (2), 106 (1999).
13. F. -J. Liu, S. Suda, J. Alloys and Compounds, **231** (1/2), 742 (1995).
14. L. Yongning, Z. Xianji, J. Alloys and Compounds, **267**, 231 (1998).
15. M.P.S. Kumar, B. Viswanathan, C.S. Swamy, J. Materials Science, **24** (12), 4387 (1989).
16. NSRDS, “JANAF Thermochemical Tables”, 3rd ed.,

- Am. Inst. Phys. Inc., New York (1986).
17. I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", VCH, New York (1989).
 18. C.J. Smithells, E.A. Brandes and G.B. Brook, "Smithells Metals Reference Book", Butterworth-Heinemann, London, 7th edn., (1992).
 19. D.R. Lide and Jr. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 79th edn., (June 1998).
 20. Z.P. Li and S. Suda, J. Alloys and Compounds, **231** (1/2), 751 (1995).
 21. G.D. Sandrock, J.J. Murray, M.L. Post, J.B. Taylor, Materials Research Bulletin, **17** (7), 887 (1982).