

기계화학적 볼밀링을 이용한 Mg 합금의 수소저장능 향상 연구

안중호 · 최영목

안동대학교 신소재공학부

Improvement of Mg-based Hydrogen Storage Alloys by Mechanochemical Ball Milling

Jung-Ho Ahn and Young-Mook Choi

Department of Materials Engineering, Andong National University, 388 Songchun-dong,
Andong, Gyungbuk 760-749, Korea

(Received 19, February 2002 ; Accepted form 25, March 2002)

Abstract The mechanochemical milling of Mg and Mg₂Ni alloys were carried out to examine the enhancement of hydrogen storage properties of Mg alloys. The hydrogen storage characteristics of the ball-milled products were evaluated with a Sievert-type apparatus and electrochemical test. Various intermediate compounds were obtained by chemical reactions induced during the ball milling of Mg or Mg₂Ni alloys with C, Ni, Ni₂Cl and Ca₂Cl. The system of Mg₂Ni with 10 wt% C improved markedly the kinetics of hydrogen absorption, while the hydrogen capacities were practically unchanged. The hydrogen storage alloys such as Mg-Ca can be successfully prepared by the present mechanochemical milling.

Keywords : Mechanical alloying, Hydrogen storage alloys, Mechanochemical processings, Mg alloys

1. 서 론

Mg나 그 합금은 수소저장용량이 7.6 wt%로 매우 높으며, 풍부한 자원, 염가, 경량 등의 장점을 가지고 있어 차세대의 이상적인 수소저장소재로 여겨지고 있다.¹⁾ 그러나 금속 Mg는 표면에 안정한 산화층이 있어 높은 온도에서만 수소를 가역적으로 흡장, 방출하는 문제점으로 실용화가 어렵다. 따라서 수소저장밀도는 다소 낮으나(3.6 wt%) 수소화가 훨씬 용이한 Mg₂Ni가 보다 큰 관심의 대상이 되고 있다. Mg₂Ni의 수소저장밀도 증가를 위해서는 Mg-Ni합금조성의 변화, Al, C, Zn, Ti, V 등의 첨가 등 많은 연구가 진행되어 왔다.^{2,3)} 그러나 Mg₂Ni합금은 수소화를 위해 15-20 bar 정도의 수소압력하에서 여전히 높은 작동온도가 필요하며,⁴⁾ 더구나 효과적 수소화를 위해서는 고온, 고수소압에서의 반복적이고 번거로운 활성화 예비처리 공정이 필요하다. 따라서 이들 Mg합금

이 본격적인 실용화를 위해서는 높은 수소저장밀도와 함께 용이한 수소화 반응, 높은 반응속도가 해결해야 할 중요한 문제점으로 남아 있다. 최근 고에너지 볼밀링(혹은 기계적 합금화 공정; mechanical alloying; MA) 공정을 이용하여 제조한 비정질 혹은 나노결정립의 Mg₂Ni는 이러한 문제를 많이 극복할 수 있음이 많은 연구자에 의해 보고되었으며, 특히 Ni-MH(metal hydrides) 이차전지로도 활용될 가능성을 보여주었다.⁵⁻¹⁶⁾ 그러나 이들 재료는 반복적인 수소 흡장-방출, 혹은 충-방전 후 특성이 급격히 감소하는 문제점이 있으며, 용량, 수소화 반응속도 등 전반적인 특성이 아직 실용화를 위해서는 미흡한 실정이다.

기계화학적 합성법(mechanochemical synthesis)이란 기계적 방법이나 공정을 통하여 $A + B \rightarrow AB$, $A + AB \rightarrow AB + C$ 등의 화학반응을 유도시켜 재료를 합성하는 방법으로, 현재 볼밀링을 통한 방법이 가장 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는, 1) $2Mg + Ni +$

(Ni), 2) Mg + C, 3) 2Mg + Ni + C, 4) 3Mg + X (X = CaCl₂, NiCl₂)의 혼합체를 상온에서 볼밀링하여 일어나는 화학반응을 먼저 조사하고, 그 생성물의 수소저장특성을 조사하였다. 위의 실험 중 1)의 Ni 첨가는 수소반응의 촉진을 위하여, 2), 3)의 C 첨가는 고에너지 밀링을 통해 C의 강한 공유결합고리를 끊고 활성화시켜 합금표면의 산소 제거제(scavenger) 역할을 하거나 혹은 합금표면에 분산시켜 표면의 물리/화학적 성질을 변화시키고자 하는 목적에서 사용되었다. 4)의 염화물 첨가는 밀링반응을 통해 생성되는 나노결정립 화합물복합체 중 수용성 화합물을 수용액에 세척, 제거하여 나노기공을 가지는 Mg-Ca, Mg-Ni 합금을 얻고, 이러한 높은 표면적을 가지는 극미세 기공구조가 수소화반응을 촉진시키는지의 여부를 알기 위한 목적이었다.

즉, 본 연구에서는 위의 Mg 및 Mg₂Ni 합금의 볼밀링에 의한 기계화학적 반응(mechanochemical reaction) 거동을 알아보고, 이러한 방법으로 합성된 합금들의 수소저장특성 향상 유무를 조사하였다.

2. 실험방법

사용된 원료분말은 순도 99.9% 이상의 Mg, Ni, 비정질 carbon, CaCl₂, 및 NiCl₂으로, 이들 분말은 각기, 1) 2Mg + Ni + Ni(1, 5, 10 wt%), 2) Mg + C(10 wt%), 3) 2Mg + Ni + C(1, 5, 10 wt%), 4) 3Mg + CaCl₂, 5) 3Mg + NiCl₂의 조성으로 혼합하였다. 혼합분말은 Union Process Inc.의 1-S형 attritor를 사용하여 Ar 분위기 하에서 300 rpm의 회전 속도로 밀링하였다. 모든 분말의 취급은 그로브박스안 Ar 분위기하에서 행하였다. 볼:분말의 무게비 50:1이며 사용된 볼의 재질은 마텐사이트계 스테인레스 강이었다. 볼밀링은 분말의 냉간압접/파단이 균형을 이루어 밀링이 진행됨에 따라 더 이상 분말의 입도변화가 없는 정상상태까지 행하였다. 밀링된 분말은 Cu K α radiation을 사용한 X선 회절조사 및 주사 및 투과전자현미경으로 구조를 조사하였다.

수소저장 특성은 Sievert type의 분석장치를 이용한 분석과 전기화학적 충전/방전 시험의 두 가지를 병행하였다. 후자의 경우 전극준비는 밀링된 분말을 Cu와 1:3의 무게비로 혼합후 10톤의 압력으로 1분간 가압한 성형하였고, 이를 다시 Ni mesh로 덮은 후 Ni

선재로 soldering하여 제조하였다. 충전/방전 실험은 30°C에서 행하였으며, 6 M KOH-1 M LiOH 용액을 전해액으로 사용하였다. 부극의 충전/방전 실험은 100 mA g⁻¹로 6시간 동안 먼저 충전한 후, 100 mA g⁻¹로 참조전극과 -0.6 V vs. Hg/HgO의 조건으로 방전하였다. 매 충전/완료시 마다 회로는 10분간 열어두었다.

3. 결 과

그림 1은 2 Mg-Ni 및 2 Mg-Ni(+10 wt% Ni) 혼합분말의 고에너지 볼밀링 후의 생성상에 대한 X선 회절 결과이다. 그림에서 보듯이 밀링 초기단계에 있었던 Mg과 Ni의 결정피크들은 완전히 소멸되고 최종단계 밀링 후에는 대부분 비정질 상이 형성되었음을 알 수 있다. 비정질상 이외에 극소량의 잔류 Ni와 밀링 중 새로이 형성된 Mg₂Ni상의 흔적도 관찰되고 있다. Mg₂Ni에 10% 과량의 Ni이 첨가된 조성의 경우도 넓은 피크 폭을 가진 잔류 미세결정립 Ni가 다소 증가한 점과 Mg₂Ni상의 결정피크가 보다 분명히 나타난 점 이외에는 Mg₂Ni의 경우와 대동소이하었다. 이와 같은 결과를 비슷한 조성의 타 연구결과와 비교해 볼 때(예 : ref 6, 9, 15), 나노결정립 Mg₂Ni상 보다는 비정질상이 보다 뚜렷이 형성된 것으로, 밀링 조건에 따라 생성되는 상이 다를 수 있음을 보여주고 있다. 실제로 진동형의 Spex-8000 mill이나 유성형밀(Fritsch Pulversisette 5)을 사용하여 비교하여 본 결과, 두 경우 비정질상보다는 잘 발달된 나노결정립 Mg₂Ni상이 형성되었다. 본 연구에서는 용기내벽과 볼의 마찰력이 특히 큰 어트리터(Union 1-S형)로 장시간 밀링한 것으로, 이하의 결과는 모두 동일 밀링조건에서 얻은 결과이다.

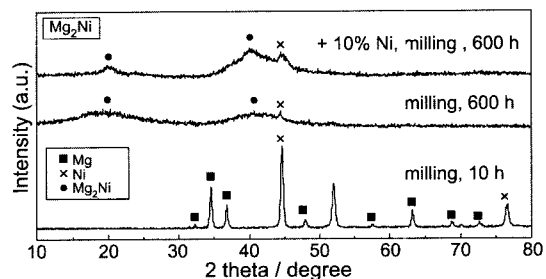


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of 2 Mg + Ni (+Ni) mixture during high-energy ball milling.

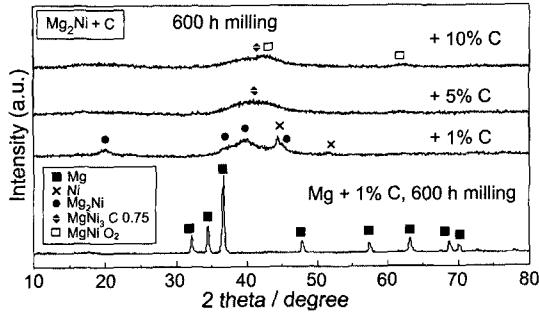


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Mg + C and 2Mg + Ni + C mixture during high-energy ball milling.

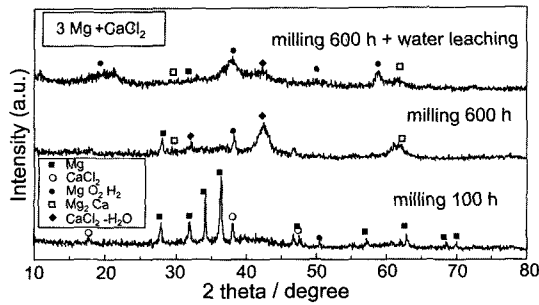


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of 3Mg + CaCl₂ mixture during high-energy ball milling and after water leaching.

한편 Mg에 1~10% C을 혼합한 분말의 경우 (그림 2) 600시간의 장시간 고에너지 볼밀링에도 불구하고 Mg결정 피크가 그대로 남아 있고 피크 폭도 크게 변하지 않은 것으로 미루어 분말의 나노결정립화나 비정질상은 거의 생성되지 않았다. 2Mg + Ni 조성에 C을 첨가한 경우는 그림 1과 비슷한 결과를 얻었으나, 1% C 첨가시 비정질상 보다는 나노결정립 Mg₂Ni상이 다소 더 잘 생성되었다. 그러나 C 첨가량을 5, 10%로 증가시키기에 따라 다시 비정질상이 주 피크로 관찰되었으며, 추가로 미량의 MgNi₃C_{0.75}와 MgNiO₂도 생성되었다.

그림 3에는 3Mg + CaCl₂ 혼합분말의 X선 회절 결과가 나타내어져 있다. 이 계에서 원래 목표했던 밀링에 의한 화학반응은 3Mg + CaCl₂ → Mg₂Ca + MgCl₂이었다. 여기서 얻어진 생성물인 나노결정립의 Mg₂Ca + MgCl₂ 복합체를 수용액에 세척하여 복합체내에 미세하게 분산된 수용성 MgCl₂를 용해, 제거하여 목적 생성물인 나노결정립 Mg₂Ca 혹은 나노기공으로 구성된 높은 표면적의 Mg₂Ca를 얻고자 하였

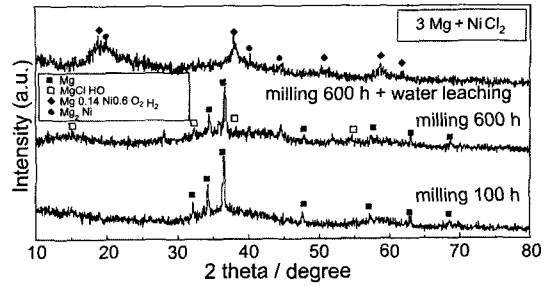


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of 3Mg + NiCl₂ mixture during high-energy ball milling and after water leaching.

다. 실제로 600시간 밀링 후에는 Mg₂Ca가 형성되었음을 X선 회절로 알 수 있다. 그러나 MgCl₂는 관찰되지 않았으며 대신 CaCl₂·H₂O가 나타났다. 이것은 분말내 남아있던 수분이나 분말표면의 산화물이 장시간 밀링 중 반응하여 수화물을 형성하고, 또 잔류 Mg상으로 미루어 위의 화학반응이 불충분하게 이루어져 MgCl₂은 소량만이 형성된 것으로 생각된다. 이 밀링 생성물을 증류수로 세척한 시편의 X선 회절결과에서도 볼 수 있듯이, 세척 후에는 소량의 Mg₂Ca, 잔류 Mg와 함께 MgO₂H₂상이 주 피크를 이루어 밀링 중 Mg₂Ca이 형성되었음을 알 수 있다. MgO₂H₂은 증류수 세척시 산화에 의해 생성된 것으로 산화를 방지 할 수 있는 다른 leaching 방법이 필요할 것으로 생각된다.

3Mg + NiCl₂ 혼합분말의 밀링도 위의 3Mg + CaCl₂와 같은 의도에서 행하였으며 목표하는 반응은 3Mg + NiCl₂ → Mg₂Ni + MgCl₂이었다. 이 경우도 3Mg + CaCl₂와 비슷하였으나 밀링중 산화와 생성물의 수용액 세척에 의한 산화가 보다 심하게 일어났으며, 장시간 밀링 후에도 미반응 잔류 Mg의 양이 보다 많았다.(그림 4) 그러나 밀링 중 생성된 MgClHO나 수용액 세척에 의한 Mg_{0.14}Ni_{0.6}H₂O₂ 등 산화물의 생성에도 불구하고 세척후 Mg₂Ni상이 나타는 것으로 미루어 위의 밀링 중 화학반응이 미흡하나마 일어나는 것으로 보인다. 실제로 밀링 후와 세척후의 주사전자현미경 분말형상을 보면 MgCl₂와 같은 일부 수용성 성분이 세척에 의해 분리, 제거되었음을 보여주고 있다. 그림 5는 3Mg + CaCl₂ 혼합분말의 주사전자현미경 조직으로 사진에서와 같이 수용액으로 세척 된 분말의 형상은 밀링 후와는 달리 미세입자의 집합체 혹은 미세기공으로 구성된 모양을 가지

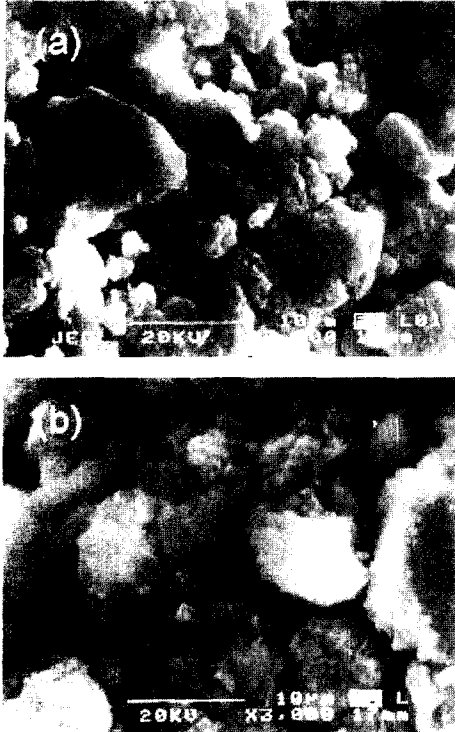


Fig. 5. SEM images of powder morphology for 3Mg + CaCl₂ mixture after ball milling for 600 hrs and subsequent water leaching.

고 있다.

위의 분말들에 대해 Sievert 타입 장치로 250°C에서 측정된 수소저장 특성이 그림 6~8에 예시되어 있다. 먼저 분말링된 Mg₂Ni와 여기에 과량 Ni이 첨가된 경우를 비교하여 보면 (그림 6), Ni의 첨가량이 증가함에 따라 수소흡장량이 감소함을 알 수 있다. 이것은 수소저장능력이 큰 합금내 Mg 양의 상대분율이 감소하기 때문이다. 그러나 수소화 반응속도는 1%의 Ni의 첨가시 평형수소압에 보다 신속히 도달하여 증가되었으며, 평형압 도달 후에도 안정된 곡선 값을 유지하였다. 그러나 10% 과량의 Ni 첨가시는 평형상태 도달후 안정된 수소압을 가지나 반응속도나 수소저장량은 Mg₂Ni에 비해 낮았다. 이와는 대조적으로 Mg₂Ni에 C을 첨가하였을 경우는 모든 경우에 수소저장량이 증가하였다.(그림 7) 특히 10%의 C을 첨가한 경우 수소저장량이 타 조성에 비해 현저히 증가하여 Mg₂Ni의 이론 수소저장량인 3.6%에 이르렀다. 더구나 수소화 반응이 신속히 진행되어

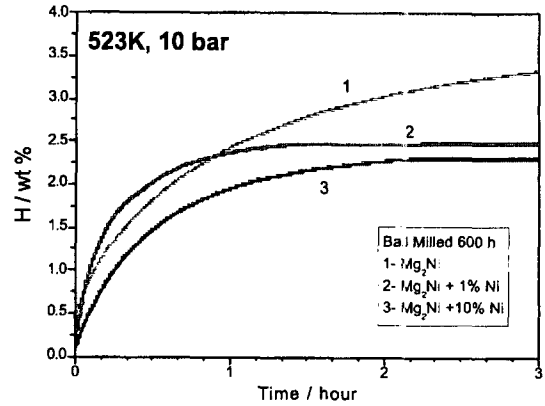


Fig. 6. Rate of hydrogen absorption at 573 K for ball-milled 2Mg + Ni (+Ni) mixture.

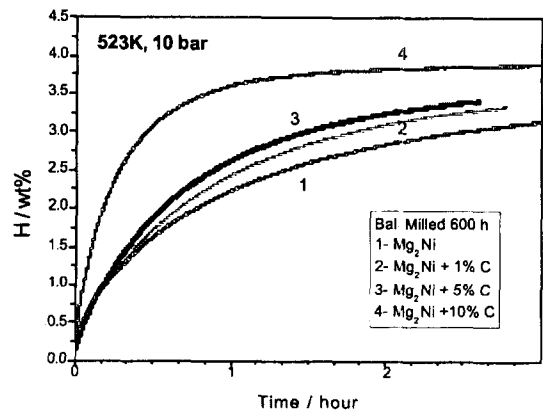


Fig. 7. Rate of hydrogen absorption at 573 K for ball-milled 2Mg + Ni + C mixture.

Mg₂Ni나 1%, 5% C 첨가 때 보다 반응속도가 매우 증가됨을 알 수 있다.

한편 3Mg + CaCl₂와 3Mg + NiCl₂의 염화물을 함께 밀링한 분말의 경우, 수소저장량이 1~2%로 매우 낮았다. (그림 8) 특히 3Mg + CaCl₂와 3Mg + NiCl₂의 두 경우 모두 증류수로 세척 후 수소저장 특성이 현저히 감소하였다. 세척하지 않은 밀링한 상태의 3Mg + NiCl₂의 경우 plateau 모양의 곡선을 보여주고 있다. 이는 수소화 반응과정 중 밀링분말 내 남아있던 수분이나 염화물이 기체상으로 분해 등에 의해 추가의 새로운 수소화 화학반응이 일어나기 때문으로 생각된다. 한편, 3Mg + NiCl₂와 달리 밀링된 3Mg + CaCl₂의 경우 평형수소압은 2% 내외로 Mg₂Ni 보다 낮았으나 평형수소압에 이르는 수소화 반응속도는 컷

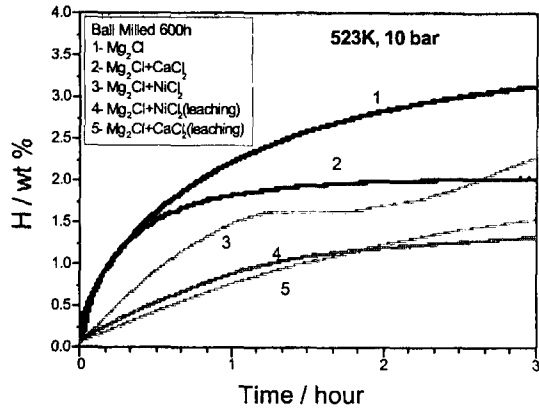


Fig. 8. Rate of hydrogen absorption at 573 K for ball-milled 3Mg + CaCl₂ and 3Mg + NiCl₂ mixtures.

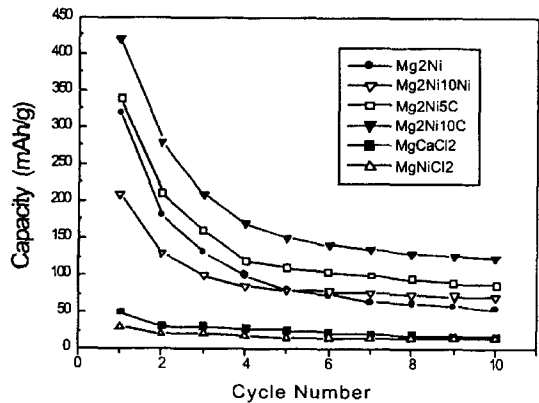


Fig. 9. Discharge capacity variation of various ball-milled Mg alloy electrodes with cycle number at 30°C.

으며, 평형 값에 도달 후에도 안정된 값을 유지하였다.

그림 9에는 밀링된 분말들의 수소저장특성을 Ni-MH(metal hydride) 이차전지의 부극으로 사용하여 30°C에서 측정한 용량이 비교되어 있다. 그림에서와 같이 낮은 방전용량 값을 가지는 3Mg + CaCl₂와 3Mg + NiCl₂의 경우를 제외하고는 모든 시편에서 전반적으로 높은 최초방전용량 값이 사이클 증가에 따라 특히 초기 사이클 단계에서 급속히 감소하였다. 이는 Mg₂Ni의 타 연구 결과와 유사한 경향을 가지고 있음을 보여주고 있다. 그러나 Sievert 실험결과에서와 같이 C를 첨가한 시편은 Mg₂Ni에 비해 높은 방전 용량과 우수한 사이클 특성을 가지고 있어 Mg₂Ni + 10% C의 경우 최초방전 용량이 Mg₂Ni의

322 mAh/g에 비해 423 mAh/g으로 증가된 값을 보여주었다. 과량의 Ni을 10% 첨가한 시편의 경우 초기 방전 용량은 Mg₂Ni에 비해 낮았으나 사이클 특성은 보다 향상되어 6회 충방전 이후에는 Mg₂Ni 보다 높은 값을 가지었다. 일반적으로 충방전 값은 전해액의 온도에 매우 민감했으며, 10°C 내외의 온도에서의 최초방전 용량은 10% C 첨가 시편의 경우도 수십 mAh/g에 머물렀다.

4. 고 찰

Mg₂Ni 혹은 본 실험에서 목적했던 바의 Mg-Ca 등의 Mg합금은 Mg, Ca 금속의 높은 반응성과 합금 구성원소와의 큰 용점차이 등으로 용해법으로는 제조가 용이치 않다. 더구나 이렇게 제조된 Mg₂Ni 등은 활성화처리 없이는 수소저장 특성을 나타내지 않는다. 반면 고에너지 볼밀링으로 제조된 Mg₂Ni 등의 Mg 합금은 위의 결과에서 보듯이 활성화처리 없이 비교적 용이하게 수소흡장이 가능하며 이 점은 이전의 많은 연구에서 보고된 바 있다. 이는 밀링중 현저하게 증가된 새로운 표면적으로 인해 수소 활성화 처리가 매우 용이하게 되었기 때문이다. Mg₂Ni에 과량의 Ni 첨가에 의한 수소화 반응속도의 증가나 충방전 실험시의 향상된 사이클 특성은 Mg₂Ni 분말의 표면상태 개선에 의한 것으로 생각된다. 일반적으로 Mg의 경우 표면의 안정된 산화물이 수소저장 특성을 떨어뜨리는 주요원인 중의 하나로 알려져 있다. Mg₂Ni 합금의 경우 표면은 MgO와 같은 얇은 산화층이 존재하며 수소화반응 중 산소원자와의 'disproportionation' 반응이 일어나 MgO와 Ni cluster가 생성되는 것으로 제안되어 있다.⁹⁾ 그런데 Ni은 매우 우수한 탈수소 반응의 촉매제로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서와 같이 과량의 Ni이 첨가된 경우 보다 효과적으로 '불균화(不均化; disproportionation)' 반응이 일어나고, 여기서 생성된 Ni이 Mg₂Ni의 표면을 효과적으로 활성화시켜 반응속도 및 사이클 특성이 향상된 것으로 생각된다. C 첨가에 의한 수소저장 특성 향상도 비슷한 기구로 표면활성화 촉진에 기인하는 것으로 여겨진다. 즉, 밀링전의 상태에서 존재했던 Mg₂Ni 표면의 MgO가 볼밀링에 의해 첨가된 C의 강한 공유결합고리를 상당 부분 끊거나 느슨하게 하여, 결과적으로 밀링 후에는 Mg-O-Ni-C의 화합물

혹은 이와 유사한 느슨한 결합을 이룬 것으로 생각된다. 즉 강한 MgO 결합을 완화시키어 표면이 쉽게 활성화된 것으로 여겨진다. 이는 2Mg-Ni-C 혼합분말의 장시간 밀링 후 $MgNi_3C_{0.75}$, $MgNiO_2$ 상이 생성되는 점으로도 알 수 있다. 특히 본 연구에서와 같이 비정질 C을 원료분말로 혼합한 경우 더 용이하게 위와 같은 화합물이 생성되지 않나 생각된다.

Mg + $CaCl_2$ 와 3Mg + $NiCl_2$ 의 염화물을 함께 밀링한 분말의 경우 불밀링 화학반응에 의해 Mg_2Ca 나 Mg_2Ni 의 목적하는 합금과 함께 수용성 $MgCl_2$ 가 형성되었다. 따라서 적절한 화합물과 금속을 고에너지 불밀링하여 타 방법으로는 제조가 어려운 Mg_2Ca 와 같은 수소저장합금을 제조할 수 있음을 보여주었다. 그러나 이들 분말의 수소저장 능력은 당초 기대와는 달리 낮았으며, 이는 분말의 산화에 기인하는 것으로 여겨진다. 우선, 원료분말로 사용한 $CaCl_2$ 나 $NiCl_2$ 는 습기에 매우 민감한 화합물로 많은 형태의 수화물이 존재한다. 따라서 고순도의 Ar하에서 실험을 행하였으나, Mg 분말의 표면 등에 남아있던 산소나 수분이 이들 화합물과 밀링 중 용이하게 수화물이나 산화물을 형성하였다. 다음, 밀링된 생성물 중 $MgCl_2$ 를 제거하기 위해 행한 증류수 세척과정 중 많은 양의 산화가 일어났다. 따라서 이러한 산화를 최소화하면서 나노입도 혹은 나노기공의 목적합금을 얻기 위해, 향후의 기계화학적 밀링 연구에서는 수용성 생성물이 아닌 가연성 생성물을 생성 시킨 후 중저온에서 열처리 등을 통해 분리하는 방법 등을 생각해 볼 수 있다. 또한 중간 반응물(본 연구에서는 $CaCl_2$ 와 $NiCl_2$)의 선택도 수분이나 산화에 보다 덜 민감한 화합물로 선택하는 것이 필요할 것으로 생각된다.

5. 결 론

1. 2Mg-Ni 조성에 C이나 미량의 Ni 첨가하여 고에너지 불밀링한 합금은 수소화 반응 속도를 증가시켰으며, 특히 10% C 첨가의 경우 반응속도나 수소저장 흡장량이 현저히 증가하였다. 이는 Mg합금 표면의 물리화학적 상태의 변화로 인한 표면활성 촉진에 기인하는 것으로 생각된다.

2. Mg 합금과 $CaCl_2$, $NiCl_2$ 등 염화물 혼합체를 고에너지 불밀링을 통해 Mg_2Ni , Mg_2Ca 와 수용성 $MgCl_2$ 를 부분적으로 합성시켰으며, 이와 같은 방법은 통상적인 방법으로 제조가 어려운 Mg_2Ca 등의 수소저장합금 합성에 효과적으로 사용될 수 있는 가능성을 보여주었다.

후 기

이 논문은 한국학술진흥재단의 선도연구자 지원사업(KRF-2000-041-E00483)에 의하여 연구되었으며, 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. J. Reiley and R. H. Wiswall : Inorg. Chem., **6** (1967) 2220.
2. G. Friedlmeier : Fortschr. Ber. VDI, **5** (1997) 1-208.
3. C. Iwakura, R. Shinya, K. Miyahara, S. Nohara and H. Inoue : Electrochem. Acta, **46** (2001) 2781.
4. J. C. Bolcich, A. A. Yawuy, H. L. Corso, H. A. Perti and C. O. Anala : Int. Hydrogen Energy, **19** (1994) 605.
5. Y. Q. Lei, Y. M. Wu, Q. M. Yang and Q. D. Wang : Z. Phys. Chem., **183** (1994) 379.
6. D. L. Sun, Y. Q. Lei, W. H. Liu, J. J. Jiang, J. Wu and Q. D. Wang : J. Alloys Comp., **231** (1995) 621.
7. C. Iwakura, S. Nohara, H. Inoue and Y. Fukumoto : Chem. Commun. (1996) 1831.
8. S. Nohara, H. Inoue, Y. Fukumoto and C. Iwakura : J. Alloys Comp., **259** (1997) 183.
9. L. Zaluski, A. Zaluska, J. O. Stro n-Olsen : J. Alloys Comp., **217** (1995) 245.
10. N. Cui, B. Luan, H. K. Liu, H. J. Zao and S. X. Dou : J. Power Sources, **55** (1995) 263.
11. N. Cui, B. Luan, J. Zhao, H. K. Liu, H. and S. X. Dou : J. Alloys Comp., **240** (1996) 229.
12. S. Orimo and H. Fujii : J. Alloys Comp., **232** (1996) L16.
13. S. Orimo, K. Ikeda, H. Fujii, Y. Fujukawa, Y. Kitano and Y. Yamamoto : Acta Mater., **45** (1997) 2271.
14. T. Kohno, S. Tsuruta and K. Kanda : J. Electrochem. Soc., **143** (1996) L198.
15. J. H. Woo and K. S. Lee : J. Electrochem. Soc., **146** (1999) 819.
16. H. Inoue, T. Ueda, S. Nohara, N. Fujita and C. Iwakura : J. Electrochem., Acta, **43** (1998) 2215.