

BCC계 Ti-Cr-V 합금의 전기화학적 특성에 미치는 Mn 및 AB₅계 합금 첨가 효과

김종연*, 유정현*, 박종년[†], 박찬진*, 최 전**, 조성욱***

*전남대학교 신소재공학과, **한려대학교 신소재공학과, ***한국지질자원연구소

Effects of the Addition of Mn and AB₅ Type Alloy on the Electrochemical Characteristics of Ti-Cr-V BCC Type Alloys

J. Y. Kim*, J. H. You*, C. N. Park[†], C. J. Park*, J. Choi**, S. W. Cho***

*Department of Materials Science and Engineering, Chonnam National University,
300 Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

**Department of Advanced Materials Engineering, Hanlyo University,
199-4 Dokryeri, Kwangyang, Chonnam, 545-704, Korea

***Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
30 Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-350, Korea

ABSTRACT

We investigated the effects of the addition of Mn and AB₅ type alloy on the electrochemical characteristics of Ti-Cr-V BCC type alloys as anode materials for Ni-MH battery. The activation behavior and discharge capacity of the BCC type alloys were significantly improved by ball-milling with the $\text{LaNi}_{4.1}\text{Al}_{0.25}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.65}$ alloy, because the AB₅ type alloy acted as hydrogen path on the surface of the BCC type alloy. Among the Mn substituted alloys(Mn=0.03%~0.08%), the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.38}\text{Mn}_{0.05}\text{V}_{0.25}$ alloy ball-milled with AB₅ type alloy exhibited the greatest discharge capacity of $336 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. In addition, Mn substituted alloys exhibited the lower plateau pressure in P-C-T curve, the better hydrogen storage capacity and faster surface activation compared with the alloy without Mn.

KEY WORDS : Ti-Cr-V alloy(Ti-Cr-V합금), ballmilling(볼 밀링), embedding(박힘), Mn substitution(망간치환), plateau pressure(평탄 압력), effective hydrogen storage capacity(유효 수소저장용량)

1. 서 론

최근 고유가 시대가 지속됨으로 인해 가솔린 엔진과 2차 전지를 함께 사용함으로써 연비를 크게 향상시킨 하이브리드 자동차의 인기가 날로 높아

[†]Corresponding author : cnpark@chonnam.ac.kr

지고 있으며, 그에 따라 하이브리드 자동차에 소요되는 Ni-MH 2차 전지의 수요의 증가가 예상된다. 한편, 환경 문제의 대두로 산업용 2차 전지 시장이 연축전지나 Ni-Cd 2차 전지에서 Ni-MH 2차 전지로 급속히 대체되고 있는 실정이다.

현재 Ni-MH 전지의 음극소재로는 AB₅계 수소 저장합금이 사용되고 있으나, 시장에서 지속적으로 전극의 용량향상이 요구됨에 따라 기존의 AB₅계 합금에 비해 에너지 밀도가 큰 AB₂계나 BCC계 합금을 사용하려는 시도가 활발히 이루어지고 있다.

BCC계 수소저장 합금은 상온에서의 유효수소 저장 용량이 2 wt%를 넘고, 평탄압력도 Ni-MH 2차 전지용 음극활물질로 이용하기에 적당하다¹⁻⁵⁾. 그러나 BCC계 합금은 표면에 치밀한 산화막이 형성됨으로 인하여 전극 표면 활성화가 어려울 뿐만 아니라, 전기화학적 촉매 효율이 낮아 방전용량이 이론치에 비해 훨씬 못 미친다는 문제점을 안고 있다⁶⁻⁷⁾.

이를 개선하기 위한 목적으로 본 연구에서는 Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25} BCC계 합금을 대상으로 표면 활성화를 촉진시키는 Mn을 Cr 대신 일부 첨가하고, 여기에 초기 활성화 특성이 우수한 것으로 알려진 AB₅계 LMNi_{4.1}Al_{0.25}Mn_{0.3}Co_{0.65}(LM : Lanthanum-rich mischmetal) 합금 분말을 BCC계 합금 분말의 표면에 embedding시킴으로서 BCC계 합금의 전극용량 및 활성화 특성을 향상시키고자 하였다⁸⁻¹⁰⁾.

2. 실험방법

2.1 합금제조

실험에 사용한 BCC계 합금의 기본 조성은 Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}이며, 기본 조성에 합금 미분화에 따른 활성화를 증대시키기 위해 Cr 대신 Mn을 치환하여 제조하였다. 제조된 합금 조성은 Table 1에 나타내었다. 표면 활성제로 사용한 AB₅계 합금의 조성은 LMNi_{4.1}Al_{0.25}Mn_{0.3}Co_{0.65}이다. 각 합금은 무게 40 g 정도를 진공 아크용해 하여 제조하였다. 제조한 BCC 합금들은 분쇄한 다음 100~325 mesh의

Table 1 Chemical composition of the alloys

Sample No.	Composition
1	Ti _{0.32} Cr _{0.43} V _{0.25}
2	Ti _{0.32} Cr _{0.4} Mn _{0.03} V _{0.25}
3	Ti _{0.32} Cr _{0.38} Mn _{0.05} V _{0.25}
4	Ti _{0.32} Cr _{0.35} Mn _{0.08} V _{0.25}

분말을 취하여 실험에 사용하였고, AB₅ 합금의 분말은 325 mesh 이하의 분말을 취하여 사용하였다.

2.2 불밀링

합금의 불밀링에는 1725 rpm으로 상하좌우 즉 '8자' 형의 회전운동을 하는 SPEX8000장치를 사용하였다. 용기는 내용적 65 cc 용량의 스테인리스강으로 만든 용기를, 분쇄볼은 7/32인치 스테인리스강 볼을 사용하였다. BCC합금의 표면 개질화를 위한 불밀링시에는 분쇄볼과 혼합분말의 중량비는 14 : 1로 고정하였고, 혼합분말의 중량비(BCC : AB₅)는 1 : 0.2로 하였으며, 불밀링 시간은 20분으로 하였다¹¹⁾. 불밀링시나 작업 중에 합금분말의 산화 방지를 위하여 모든 작업은 아르곤 분위기에서 수행하였다.

2.3 압력-조성 등온곡선 측정

각 합금들의 압력-조성 등온곡선의 측정에는 자체 고안한 Sivert's 방식의 수소화 반응장치를 사용하였다. 이 시스템내의 압력은 스트레인 게이지형의 압력변환기(pressure transducer)를 사용하여 측정하였으며, 압력변환기와 수소저장 실린더는 항온조 안에 설치하여 항상 일정한 온도를 유지시켰다. 실험에 사용된 수소는 불순가스에 의한 합금 산화를 방지하기 위해 99.99%의 고순도 수소를 사용하였다.

합금 분말 중 100~325 mesh의 분말 1 g을 취하여 압력-조성 등온 곡선을 측정하였다. 합금 분말에 수소를 흡수시키기 위한 활성화 과정은 다음

과 같다. 반응 용기에 합금 분말을 장입하고, 진공으로 만든 다음 소형로를 이용하여 60°C로 30분간 가열하였다. 가열 상태에서 50 atm의 수소를 가한 후 서서히 공랭함으로써 첫 수소 흡수가 일어나게 하였다. 수소가 합금 분말에 흡수된 것을 확인하고 다시 600°C까지 가열하면서 10시간 정도 진공으로 수소를 제거한 후 자체 제작한 PCT 자동 측정장치를 이용하여 303 K에서 압력-조성 등온곡선을 측정하였다.

2.4 미세구조 및 상 분석

합금원소의 치환에 의해 제조된 합금의 결정구조, 제 2상의 형성 그리고 수소 흡수 시 격자부피 팽창을, 볼밀링한 분말의 불순물 혼입여부나 분말의 성분을 조사하기 위해 325 mesh 합금에 대해 CuK α X-선 회절시험(XRD)을 수행하였다. 합금의 미세조직 및 각 상의 조성, 볼밀링에 의한 AB₅ embedding상태를 조사하기 위하여 SEM 및 EDS 분석을 행하였으며, 미세조직 분석은 벌크 상태의 시편을 연마하고 에칭 처리하여 그 표면을 관찰하였다. AB₅ embedding상태 분석은 Ar 분위기의 20분 볼밀링 후 분말을 BSEI(back-scattered electron image) 방식을 이용하여 BCC합금과 AB₅ 합금사이의 조성차에 따른 명암차이로 나타내었다.

2.5 임피던스 및 분극거동 측정

합금원소 Mn의 치환에 따른 전기화학적 상태의 차이를 살펴보기 위하여 포텐시오스탯(Potentiostat)을 이용하여 1 mV · s⁻¹의 주사속도로 동전위 분극 시험을 수행하였다. 또한, EIS(electrochemical impedance spectroscopy)분석을 통해 전극 임피던스를 측정하고자 하였다. 측정은 열린계 전위(open circuit potential) 상태에서 5000~0.01 Hz까지의 주파수 인가범위에서 행하였다.

2.6 전극 제조

고에너지 볼밀링을 행한 BCC계 합금과 AB₅계 합금의 혼합분말을 글러브박스 안에서 2 g을 취하

여 페이스트형 전극으로 제조하였다.

결합제로는 HPMC(hydroxy propyl methyl cellulose), 503-H공업용 본드, PTFE(poly tetra fluoroethylene), 도전재로는 carbon black을 사용하였다. 이 때 HPMC는 합금무게의 40 wt.%(건조 후 1.5%)를 PTFE와 503H는 각각 합금무게의 3 wt.%를, carbon black은 합금무게의 1.5 wt.%를 사용하였다. 준비된 합금 분말과 결합제를 반죽 혼합하여 슬러리로 만들고, 이를 Ni-foam에 고르게 발라 넣은 다음 건조기에서 60°C로 1시간 동안 건조시켰다. 그 뒤 표면 코팅을 위해 묽은 PTFE emulsion(2%)에 침지한 후 5시간 동안 다시 건조시키고, 최종적으로 압연을 거쳐 2×2 cm의 크기로 재단하여 전극을 제조하였다.

2.7 충·방전 실험

충·방전 특성 실험은 반쪽전지를 구성하여 실시하였다. 실험전극(working electrode)으로는 제조된 합금을, 대전극(counter electrode)으로는 백금선(Pt-wire)을 그리고 기준전극(reference electrode)으로는 산화수은(Hg/HgO) 전극을 사용하였으며, 전해질은 6M KOH용액을 사용하였다. BCC계 수소 저장 합금의 수소저장량은 약 2 wt%로서 전지용량으로 환산하면 약 500 mAh · g⁻¹에 해당하므로 충분한 충전을 위하여 충전 전류는 50 mA, 충전 시간을 10시간으로 하였다. 그리고 충·방전 이후 휴지시간은 5분을 주었고, 방전 시 종지전압(cut-off voltage)은 -0.65 V(vs. Hg/HgO)로 하여 그때까지의 시간과 전류밀도로부터 전극의 방전용량을 단위 무게 당 전기량(ampere capacity, mAh · g⁻¹)으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상분석

Fig. 1은 BCC계 Ti_{0.32}Cr_{0.4}V_{0.25}합금에 Cr대신 Mn을 각각 0.03%, 0.05%, 0.08% 치환한 합금들과 표면 활성제로서 AB₅계 LM Ni_{4.1}Al_{0.25}Mn_{0.3}Co_{0.65}

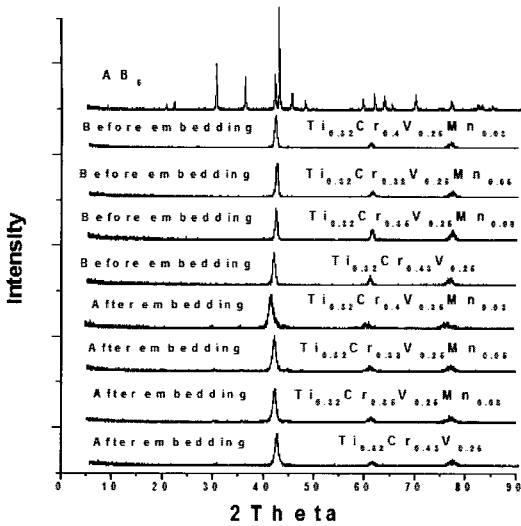


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Mn_x$ ($x=0-0.08$) alloys and the LM $Ni_{4.1}Al_{0.25}Mn_{0.3}Co_{0.65}$ alloy before and after embedding

합금에 대한 볼밀링 전후의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 볼밀링 전 BCC계 합금과 AB_5 계 합금은 각각 BCC구조와 $CaCu_5$ 구조로 존재한다. 그러나 볼밀링을 통한 embedding 후 AB_5 계 분말의 peak는 사라지는 것으로 나타났다. 이는 볼밀링을 통해 AB_5 계 분말이 비정질상이나 나노 사이즈로 변한 것에 따른 결과로 보여진다.

3.2 합금의 표면 분석

Fig. 2에는 볼밀링을 통한 embedding 후, $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 계 BCC 합금과 AB_5 계 합금의 혼합 분말의 표면 BSE 이미지 및 EDS 분석결과를 보여준다. EDS 분석결과, 사진에서 밝은 부분 (A)는 AB_5 계 합금으로, 어두운 부분 (B)은 BCC 합금으로 나타났다. 이는 볼밀링 후, BCC 합금표면 일부에 AB_5 계 분말이 존재하고 있음을 보여준다. BCC 합금표면에 존재하는 AB_5 계 합금층은 표면의 수소 흡·방출 통로로 작용하여, 전극 구성 시 표면 활성화 특성을 개선시킬 수 있는 것으로 사료된다.

3.3 Mn이 Ti-Cr-V 합금의 수소 흡·방출 거동에 미치는 영향

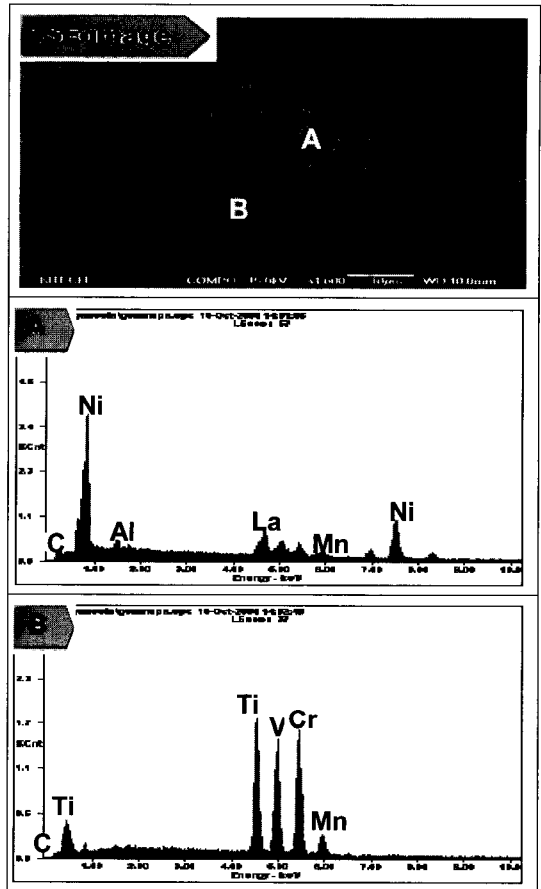


Fig. 2 BSE image and EDS analysis of surfaces of the mixed powders of $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ and $LMNi_{4.1}Al_{0.25}Mn_{0.3}Co_{0.65}$ alloys after embedding by ballmilling

BCC계 $Ti_{0.32}Cr_{0.4}V_{0.25}$ 합금을 기준으로 Cr대신 Mn을 각각 0.03%, 0.05%, 0.08% 치환한 합금들과 AB_5 계 $LMNi_{4.1}Al_{0.25}Mn_{0.3}Co_{0.65}$ 합금에 대해 볼밀링 전 측정된 P-C-T곡선을 Fig. 3에 나타내었다. P-C-T곡선의 방출 곡선 상에서 수소 압력 5.0 MPa일 때의 수소흡수량을 최대수소저장 용량으로, 5.0 MPa에서부터 0.02 MPa까지의 수소 방출량을 유효수소저장용량으로 나타내었고, 가역적으로 사용할 수 있는 유효수소저장용량으로 합금의 이론적인 방전용량을 다음 계산식을 통해 Table 2에 나타내었다. 그러나 이들 합금을 전극으로 사용할 경우 일반적으로 이론 방전용량에 못 미치는 값을 보인다.

$$C_{th} = \frac{F (wt\%)}{360} (mAh/g) \quad (1)$$

wt% : desorption PCT곡선에서 0.01 atm~1 atm 사이의 수소저장용량

F : Faraday 상수

Mn 치환 합금들의 경우, 기존의 BCC계 Ti_{0.32}Cr_{0.4}V_{0.25} 합금보다 평탄압력이 낮아지고, 유효 수소 저장용량이 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 Mn첨가로 인해 BCC 합금 표면에서의 수소 흡·방출이 보다 용이하게 되었음을 의미한다.

3.4 Mn 및 AB₅계 합금 첨가가 전극의 중·방전 거동에 미치는 영향

Fig. 4는 Ti_{0.32}Cr_{0.4-x}V_{0.25}Mn_x(x=0~0.08) BCC 합금들의 방전용량 측정결과를 보여준다. BCC계 합금들은 Table 2의 이론치에 비해 현저히 떨어지는 방전용량을 나타내었다. 이는 BCC계 합금 표면에 V이나 Ti rich한 산화층이 존재하고, 이러한 산화층은 KOH 전해질 내에서 충전 시 수소 흡수에 대한 장애물로 작용하여 합금 내에 수소가 흡수되

Table 2 The hydrogen storage capacity and the theoretical discharge capacity of the Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Mn_x(x=0~0.08) and LMNi_{4.1}Al_{0.25}Mn_{0.3}Co_{0.65} alloys

Composition	EXP. (wt%)	THEOR. (wt%)	Capacity (mAh/g)
Ti _{0.32} Cr _{0.43} V _{0.25}	3.11	1.82	489
Ti _{0.32} Cr _{0.4} Mn _{0.03} V _{0.25}	3.46	1.85	493
Ti _{0.32} Cr _{0.38} Mn _{0.05} V _{0.25}	3.47	2.26	606
Ti _{0.32} Cr _{0.35} Mn _{0.08} V _{0.25}	3.32	2.00	537
LMNi _{4.1} Al _{0.25} Mn _{0.3} Co _{0.65}	2.65	1.01	367

지 않고 표면에서 수소가스로 방출되기 때문이다.

Fig. 5는 BCC계 Ti_{0.32}Cr_{0.4}V_{0.25} 합금에 Mn을 각각 0.03%, 0.05%, 0.08% 치환한 합금들과 AB₅계 LMNi_{4.1}Al_{0.25}Mn_{0.3}Co_{0.65} 합금 20 wt%을 볼밀링을 통해 embedding 시킨 후의 방전용량을 나타낸다. 볼밀링을 통한 embedding은 합금들의 방전용량을 급격히 증가시켰으며, Mn 0.05% 치환된 합금의 경우 가장 높은 330 mAh·g⁻¹의 방전용량을 보였다. 이는 볼밀링 동안 BCC 합금 표면에 미분화된 AB₅계 합금이 고착하여 수소통로를 제공해

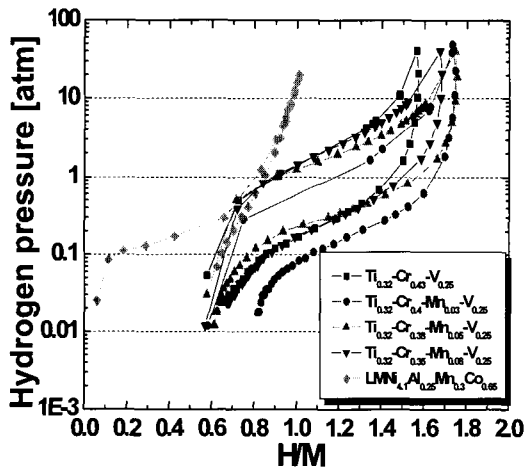


Fig. 3 P-C isotherms of Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Mn_x(x=0~0.08) alloys and the LMNi_{4.1}Al_{0.25}Mn_{0.3}Co_{0.65} alloy

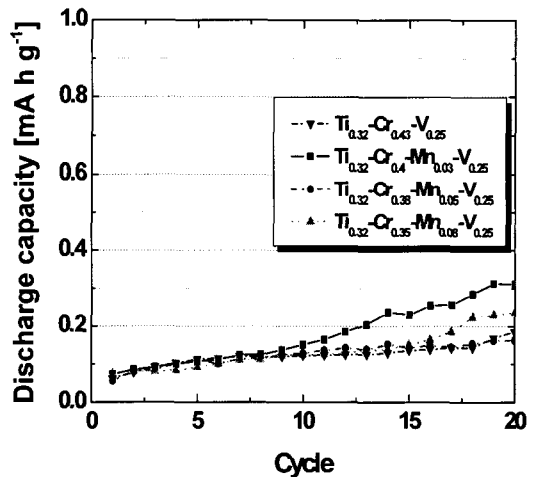


Fig. 4 Effects of the addition of Mn on the discharge capacity of Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Mn_x(x=0~0.08) alloys

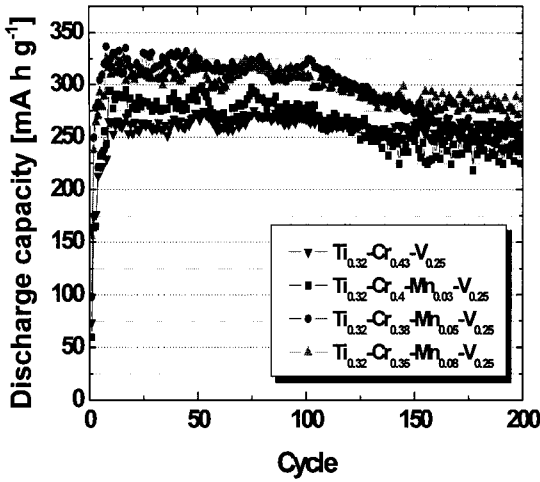


Fig. 5 Effects of the addition of Mn and LM Ni_{4.1}Al_{0.25}Mn_{0.3}Co_{0.65} alloy on the discharge capacity of Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Mn_x (x=0-0.08) alloys

증으로써 BCC계 합금의 활성화가 용이해졌기 때문으로 사료된다. 또한 Mn을 치환한 합금들에서 기존의 Mn이 첨가되지 않은 Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25} 합금보다 높은 방전용량을 보이며, 보다 빠른 활성화 특성을 보인다. 이는 Mn이 수소저장합금에 영향을 주는 원소로서 합금의 미분화에 따른 활성화를 촉진시켜주기 때문이다. 그러나, Mn치환 합금들의 경우, 기존 Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}에 비해 사이클 수명이 다소 떨어지는 것으로 나타났는데, 이는 내식성 향상에 도움을 주는 Cr 대신 보다 비싼 원소인 Mn이 첨가되었기 때문으로 사료된다.

3.5 Mn 및 AB₅계 합금첨가가 전극의 전기화학적 특성에 미치는 영향

Mn 치환 및 ballmilling을 통한 embedding에 따른 전극의 전기화학적 활성화 정도를 알아보기 위해 EIS 분석을 행한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 초기 활성도가 빠른 AB₅ 합금이 가장 작은 임피던스 반원을 보였으며, BCC합금이 가장 큰 값을 보였다. 임피던스 측정결과 나타나는 반원의 직경은 전극의 전하이동저항(charge transfer resistance, R_{ct}) 값을 반영하며, 반원의 직경이 작을수록 전기화학적 반응이 용이하게 일어남을

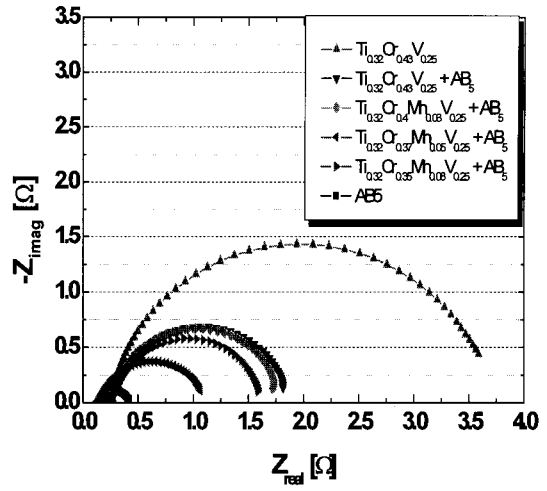


Fig. 6 Effects of the addition of Mn and AB₅ alloy on the electrochemical impedance of Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Mn_x alloys

의미한다. 임피던스 측정 결과를 통해 BCC계 합금은 V이나 Ti 표면의 산화막으로 인해 수소 흡수에 대한 장애물로 작용함에 따라 전기화학적 활성도가 어려움을 유추할 수 있다. Mn 치환합금들 간에는 Mn함량이 0.05% < 0.03% < 0.08% 순으로 낮은 임피던스 값을 보였다. 이는 또한 앞 절의 충방전 시험 결과, Mn치환 합금들의 방전용량이 Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}에

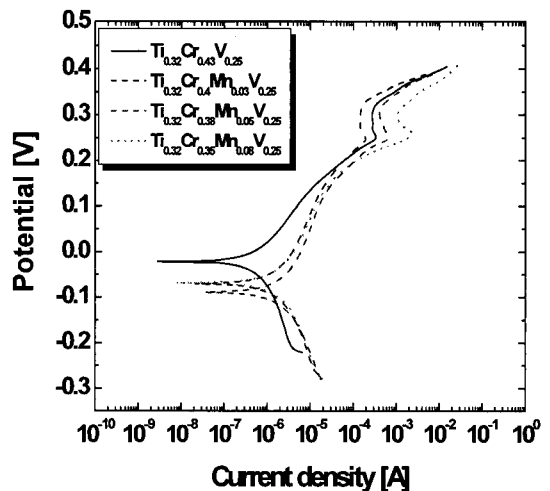


Fig. 7 Effect of Mn on the potentiodynamic curves of Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Mn_x alloys

비해 높게 나타난 것과 일치하는 결과이다.

Fig. 7은 BCC계 Ti-Cr-V 합금의 Cr 대신 Mn 치환에 의한 양극 분극 특성을 동전위법으로 실험한 결과이다. 일반적으로 부동태 전류밀도(passive current density)가 낮을수록 부동태 피막(passive film)의 보호성이 우수하여 내식성이 우수함을 의미한다. Mn이 각각 0.03%, 0.05%, 0.08% 치환된 합금의 경우, Mn이 치환되지 않은 모합금보다 부동태 전류밀도가 높게 나타났다. 이는 전극의 활성화 측면에서 Mn이 치환된 합금의 경우 Mn 치환되지 않은 모합금보다 부동태 피막이 불안정하여 쉽게 활성화될 수 있다는 것을 의미한다. 그러나, 한편으로는 Mn이 치환된 합금의 경우 내식성이 떨어져 전반적인 사이클 수명이 저하될 수 있다. 이는 Fig. 5에서 Mn이 치환된 합금들이 Mn 치환되지 않은 모합금보다 사이클 수명이 좋지 않았던 결과와 일치한다.

4. 결 론

상온에서의 유효수소저장 용량이 2 wt%를 넘고, 방전 이론 용량은 매우 우수하나 합금 표면의 치밀한 산화층으로 인하여 활성화가 어려울 뿐만 아니라 전기화학적 촉매 효과가 낮아 방전용량이 이론치에 비해 너무 낮다는 문제점을 안고 있는 BCC계 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}Mn_xV_{0.25}$ ($x=0,0.03,0.05,0.08$) 합금에 초기 활성화 특성이 우수한 AB₅계 $LMNi_{4.1}Al_{0.25}Mn_{0.3}Co_{0.65}$ 합금을 ballmilling을 통한 embedding을 행한 합금의 전극 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1) BCC계 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}Mn_xV_{0.25}$ ($x=0\sim 0.08$) 합금은 ballmilling 여부에 관계없이 AB₅계 합금에 비해 현저히 낮은 방전용량을 나타내었다.
- 2) BCC계 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}Mn_xV_{0.25}$ ($x=0\sim 0.08$) 합금에 초기 활성화 특성이 우수한 AB₅계 $LMNi_{4.1}Al_{0.25}Mn_{0.3}Co_{0.65}$ 합금을 ballmilling을 통한 embedding 시킨 결과, 수소 확산 통로를 제공해 줌으로서 BCC계 합금들의 활성화 특성 및 방전 용량을 현저하게 향상시켰다,

- 3) Cr 대신 Mn이 치환된 BCC계 합금의 경우, 0.05% 치환된 합금에서 가장 좋은 330 mAh · g⁻¹의 방전용량을 얻을 수 있었지만, 내식성을 향상시키는 Cr 대신 Mn을 치환함으로써 전반적인 사이클 수명은 저하되었다.
- 4) Mn 치환에 의한 합금의 경우, 압력-조성 등은 곡선상에서 합금의 평탄압력을 낮추고, 수소저장용량을 향상시키며, 전극의 표면 활성화를 용이하게 하였다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

참 고 문 헌

- 1) E. Akiba and H. Iba, "Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution", *Intermetallics*, Vol. 6, No. 6, 1998, p. 461.
- 2) Jeong Yub Lee, Jong Hoon Kim and Hyuck Mo Lee, "Effect of Mo and Nb on the phase equilibrium of the Ti-Cr-V ternary system in the non-burning β -Ti alloy region", *J. Alloy. Compd.*, Vol. 297, No. 1-2, 2000, p. 231.
- 3) S. W. Cho, C. S. Han, C. N. Park and E. Akiba, "The hydrogen storage characteristics of Ti-Cr-V alloys", *J. Alloy. Compd.*, Vol. 288, No. 1-2, 1999, p. 294.
- 4) K. Kubo, H. Itoh, T. Takahashi, T. Ebisawa, T. Kabutomori, Y. Nakamura and E. Akiba, "Hydrogen absorbing properties and structures of Ti-Cr-Mo alloys", *J. Alloy. Compd.*, Vol. 356-357, p. 452.
- 5) 유정현, 조성욱, 박충년, 최전, "Ti-Cr-Mo계 및 Ti-Cr-V계 bcc합금의 수소저장특성에 관한 연구", *한국수소 및 신에너지학회논문집*, Vol. 16, No. 2, 2005, p. 122.
- 6) X. B. Yu, Z. Wu, B. J. Xia and N. X. Xu,

- "Enhancement of hydrogen storage capacity of Ti-V-Cr-Mn BCC phase alloys", J. Alloy. Compd., Vol. 372, No. 1-2, 2004, p. 272.
- 7) X. B. Yu, Z. Wu, B. J. Xia and N. X. Xu, "Improvement of activation performance of the quenched Ti-V-based BCC phase alloys", J. Alloy. Compd., Vol. 386, No. 1-2, p. 258.
- 8) P. H. L. Notten, E. Verbitskiy, W. S. Kruijt, and H. J. Bergveld, "Oxygen evolution and recombination kinetics inside sealed rechargeable, Ni-based batteries", J. Electrochem. Soc. Vol. 152, 2005, A1423.
- 9) M. A. Fetcenko, S. Venkatesan, Presented at ECS Meeting, Phoenix, October 15, 1991.
- 10) M. Matsuoka, K. Asai, K. Asai, Y. Fukumoto and Chiaki Iwakura, "Electrochemical characterization of surface-modified negative electrodes consisting of hydrogen storage alloys", J. Alloy. Compd., Vol. 192, No. 1-2, 1993, p. 149.
- 11) 박준영, 박충년, 최전, "AB₅계 수소저장합금의 Zr, Ti 및 V 첨가에 따른 전기 화학적 특성", 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 17, No. 1, 2006, p. 31.