

기체분무형 공정으로 제조된 Zr계 금속수소화물의 수소화반응 및 Ni-MH 2차전지 전극 특성에 관한 연구

김진호^{*}, 황광택^{*}, 김병관^{**}, 한정섭^{***}

*한국세라믹기술원, **(주)한국에너지재료, ***동아대학교 재료공학과

Hydrogneation and Electrochemical Characteristics of Gas-atomized Zr-based AB₂ Hydride for Ni-MH Secondary Battery

JINHO KIM^{*}, KWANGTAEK HWANG^{*}, BYUNGKWAN KIM^{**}, JEONGSEB HAN^{**}

*Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon Branch Institute,
Icheon-si, Gyeonggi-do 467-843, Korea

**Korea Energy Materials CO., LTD, Hasan-Dong, Dalseo-Gu 704-230, Korea

***Dept. of Materials Science and Engineering, DongA Univ., Hadan-don, Saha-gu, Busan, Korea

ABSTRACT

The hydriding and electrochemical characteristics of Zr-based AB₂ alloy produced by gas atomization have been extensively examined. For the particle morphology of the as-cast and gas-atomized powders, it can be seen that the mechanically crushed powders are irregular, while the atomized powder particles are spherical. The increase of jet pressure of gas atomization process results in the decrease of hydrogen storage capacity and the slope of plateau pressure significantly increases. TEM and EDS studies showed the increase of jet pressure in the atomization process accelerated the phase separation within grain of the gas-atomized alloy, which brought about a poor hydrogenation property. However, the gas-atomized AB₂ alloy powders produced by jet pressure of 50 bar kept up the reversible H₂ storage capacity and discharge capacity similar to the mechanically crushed particles. In addition, the electrode of gas-atomized Zr-based AB₂ alloy of 50 bar showed improved cyclic stability over that of the cast and crushed particulate, which is attributed to the restriction of crack propagation by grain boundary and dislocation with ch/discharging cycling.

KEY WORDS : Metal hydride(금속수소화물), Gas atomization(기체분무형 공정), Hydrogen(수소), Hydrogenation(수소화반응), Ni-MH secondary battery(Ni-MH 2차전지)

1. 서 론

[†]Corresponding author : jinho.kim@kicet.re.kr

[접수일 : 2009.9.23 수정일 : 2009.10.29 게재확정일 : 2009.12.15]

수소는 친환경적이며 무한정한 에너지자원으로

서, 전기에너지와 같은 에너지담체(energy carrier) 형태를 가지는 이상적인 미래에너지 차원이다. 따라서 수소를 효율적으로 저장할 수 있는 수소저장 기술은 수소경제시대를 구현하는 핵심요소기술이다¹⁻³⁾. 다양한 수소저장기술 중에서 금속수소화물(metal hydride)을 이용한 수소저장기술은 낮은 온도와 압력에서 수소의 가역적인 흡/방출이 가능하며, 기존의 액체 혹은 기체 수소저장법에 비하여 부피당 에너지밀도가 크고, 안전성이 매우 우수한 기술이다. 또한 금속수소화물은 고용량 Ni-MH 2차전지 및 미래형 자동차 등 다양한 분야로의 응용이 가능한 미래형 에너지소재로 각광받고 있다.

금속수소화물은 AB_2 ⁴⁾, AB_5 ⁷⁾, Mg계⁵⁾, V계^{6,8,9)}와 같은 다양한 형태의 합금계가 존재하며, 특히 Ti과 Zr계 AB_2 금속수소화물은 상온에서 높은 수소저장 용량 및 빠른 수소 흡방출속도, 우수한 활성화 거동 특성을 갖기 때문에 유망한 금속수소화물로 인식되고 있다. 일반적으로 AB_2 금속수소화물은 응용분야에 따라 차이를 갖지만, 5-7 원계의 다양한 원소로 구성되어 있다. 따라서 다원계 AB_2 합금에 대한 제조공정은 합금 내 다양한 조성에 대한 균일성(homogeneity), 입계 크기(grain size), 분말 표면특성(particle morphology) 등을 결정하게 되며, 최종적으로 AB_2 합금의 수소화물반응 특성 및 전기화학 특성에 결정적인 영향을 미치게 된다. AB_2 합금 제조에 관한 다양한 공정 중에서, 기체분무형 공정(gas atomization)법은 합금 용탕을 노즐을 통하여 빠르게 분사함으로써 초당 10^3 K- 10^5 K에 이르는 빠른 냉각속도를 통하여 구형(spherical shape)의 분말을 얻게 된다^{10-12,15,16)}. 따라서 gas atomization 공정은 합금의 제조와 분말화 공정이 일체화된 에너지절약형 공정일 뿐만 아니라, 금속 냉각을 통한 미세한 입계 형성 및 화학적인 조성의 균일성 확보에 유리하여 추가적인 열처리 공정을 제거할 수 있다¹²⁻¹⁴⁾. 또한 gas atomization 공정은 미세구조 제어를 통하여 합금의 기계적인 특성을 향상시키는 것으로 알려져 있으며, 또 다른 급속냉각 방식인 melt-spinning 공정이 복잡한 공정을 거치는 것에 비추어 우수한 생산성을 갖고 있다.

본 연구에서는 Zr계 AB_2 금속수소화물을 gas atomization 공정을 통하여 제조하고, 제조된 합금의 수소화반응 특성 및 전기화학 특성을 확인하였다. 이전 논문에서 gas atomization 공정을 통한 금속수소화물 제조 및 전기화학 성능 평가에 대한 내용은 있었지만¹¹⁻¹⁴⁾, gas atomization 공정인자가 전극성능, 특히 수명향상에 미치는 영향과 원인에 대한 논문은 보고된 바가 없었다. 따라서 본 연구에서는 gas atomization 냉각속도 변화가 Zr계 금속수소화물 분말의 미세구조, 수소화반응 특성(수소저장 용량, 수소화반응 압력) 및 Ni-MH 2차전지 음극 소재 성능에 어떠한 영향을 미치는 지에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 Zr계 AB_2 금속수소화물 제조

본 실험에 사용된 Zr계 AB_2 합금은 $\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45}\text{V}_{0.54}\text{Mn}_{0.24}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.16}\text{Cr}_{0.16}$ 의 조성을 갖는 7원계 합금이다. 우선 vacuum induction melting(VIM) 공정으로 Zr계 AB_2 합금을 제조한다. 제조된 Zr계 합금은 gas atomization 공정을 통하여 Ar 분위기 및 1773 K 온도에서 합금을 다시 녹인 후, 분사노즐(close-coupled discrete jet gas atomization nozzle)을 통하여 합금 분말을 얻는다. Gas atomization 공정에 대한 인자는 출탕온도(melting tem trature), 분사압력(jet pressure), 분사각(gas jet angle), 노즐크기(nozzle diametr) 등으로 알려져 있으며, 이 중에서 특히 분사압력(gas jet pressure)은 냉각속도를 조절하여 분말상 및 크기에 가장 큰 영향을 미치는 조건으로 알려져 있다. Table 1은 본 실험에 적용된 gas atomization 공정조건을 보여주고 있으며, 특히

Table 1 Controlling parameters for gas atomization process of this study

Melting Temperature (K)	1773
Gas jet pressure (Bar)	50, 60, 70
Gas jet angle	30
Tundish nozzle diameter (mm)	2.5

냉각속도를 조절하는 분사압력(gas jet pressure)을 50 bar - 70 bar 범위에서 조절하여 미치는 효과를 관찰하였다. 분사노즐을 통해 음속으로 빠르게 분사되는 합금은 속도내각과 동시에 분말끼리의 수많은 충돌이 수반되어 마이크로 크기의 구형 입자가 생성된다. 본 실험에서는 gas atomization 공정으로 제조한 분말 특성에 대한 비교 실험을 위하여 기계적으로 분쇄(mechanically crushed)한 AB₂ 분말을 준비하여 특성 평가를 수행하였다.

2.2 수소화반응 특성 평가

Zr계 AB₂ 합금 분말에 대한 수소화반응 특성은 sivert's type automatic PCT(pressure - composition - temperature) 장치를 통하여 측정하였다. PCT 장치를 통한 합금의 수소저장용량 측정은 0.01 bar - 50 bar 범위에서 이루어지며, 가스 채널과 반응관의 온도는 각각 298K와 303K이다. 측정에 사용되는 분말의 무게는 0.35g - 0.5g이다. 수소 제거시 분말의 역류를 방지하기 위하여 반응관 윗부분에 stainless filter(Swagelok)를 사용하며, 측정은 strain guage type의 pressure transducer(OMEGA Co.)를 통해 digital multimeter로 측정된다. GA 합금과 기계적 분쇄 합금의 PCT 측정결과는 각각 5회의 수소 흡방출 과정을 통하여 활성화 과정이 완료된 후 수행되었다.

2.3 전기화학특성 평가

Zr계 AB₂ 합금에 대한 전기화학특성 평가는 반쪽 셀 실험(half-cell test)으로 수행되었다. 전극제조에 사용되는 AB₂ 합금 분말 입도는 gas atomization 공정 분말은 50μm - 100μm, 기계적 분쇄 분말은 45μm - 80μm 범위를 사용하였다. 각 합금 분말은 전류집전체로서 Ni 분말(INCO SPP, Wycoff, NJ), 결합제로서 PTFE(polytetrafluoroethylene, Aldrich Co.) 분말과 1:30:0.1(wt%) 비율로 혼합한 후 stainless mesh로 감싸면서 일축 냉간압연을 통하여 pellet을 제조하였다. Pellet의 직경은 10mm이며, 냉간압연의 압력은 207MPa(30 k.s.i)이다.

반쪽 전지 실험에서 counter 전극은 Pt wire, reference 전극은 산화수은(Hg/HgO) 전극을 사용하며, 전해액은 6M KOH(potassium hydroxide) 용액을 사용하였다. 충전(charging) 조건은 6시간 동안 0.3C이며, 방전 시 종지전압은 -0.75V(vs. Hg/HgO)에 방전전류는 0.5C - 1.0C에서 인가되었다.

3. 결과 및 토의

Fig. 1은 gas atomization 공정을 통해 제조된 Zr계 AB₂ 합금 분말과 기계적으로 분쇄된 합금 분말의 scanning electron microscopy(SEM) 사진이다. Gas atomization 공정을 통해 제조된 분말(Fig. 1(a))은 구형 입자로서 대략 수 μm - 100μm 영역의 입도를 나타내고 있다. Gas atomization 분말의 평균 입도는 입도분석기(HORIBA LA-950V2 model)를 통하여 73μm임을 확인하였으며, 수소화반응 및 전기화학 실험에 사용되는 분말은 체거름을 통하여 45μm 이상으로 조절하였다. 반면에 기계적으로 분쇄된 분말 (Fig. 1(b))의 경우 불규칙한 형상을 지니고 있으며, 200 mesh - 300 mesh 체거름을 통하여 45μm - 80μm 영역의 입도를 선택할 수 있었다.

일반적으로 gas atomization 공정에 대한 gas mass flow(velocity)는 분사압력(jet pressure)에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다¹⁶⁾. 그리고 gas mass velocity는 냉각속도를 좌우하여 성형체의 물성에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 본 연구에서는 gas atomization 공정의 분사압력의 변화(50, 60, 70 bars)가 Zr계 AB₂ 합금의 수소화반응 특성에 미치는 효과에 관하여 확인하였다. Fig. 2는 분사압력(jet pressure) 변화에 따른 gas-atomized AB₂ 분말의

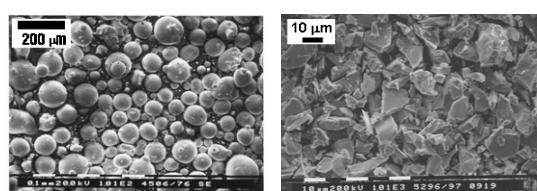


Fig. 1 (a) Gas-atomized and (b) Mechanically crushed Zr-based AB₂ alloy powders.

PCT 측정을 통한 수소화반응 특성을 보여주고 있다. 결과에서 분사압력이 커질수록 수소 평형압력(plateau pressure)이 높아지고, 기울기(slope)가 급격하게 커지면서 수소저장용량이 감소하는 것을 알 수 있다. 즉 분사압력 변화에 따른 냉각속도의 증가는 수소저장용량의 감소를 가져오고 있다. 그러나 분사압력이 50 bar인 경우에 기계적으로 분쇄한 합금(mechanically pulverized alloy)에 비하여 최대 수소저장용량(maximum hydrogen storage capacity)은 감소하였지만, 0.1 atm – 10 atm 영역에서의 가역 수소저장용량(reversible hydrogen storage capacity)은 증가하는 경향을 보이고 있다.

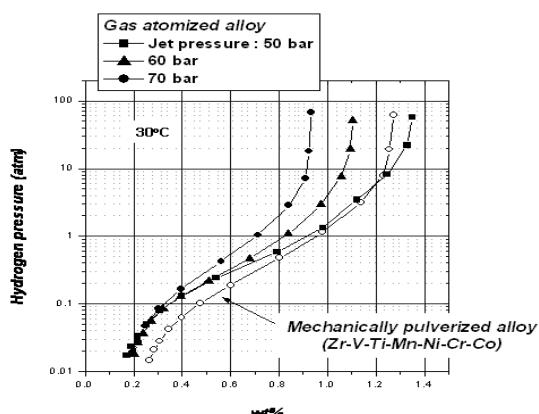


Fig. 2 Effect of jet pressure (50, 60, 70 bars) on hydrogenation properties of Zr-based AB_2 alloy.

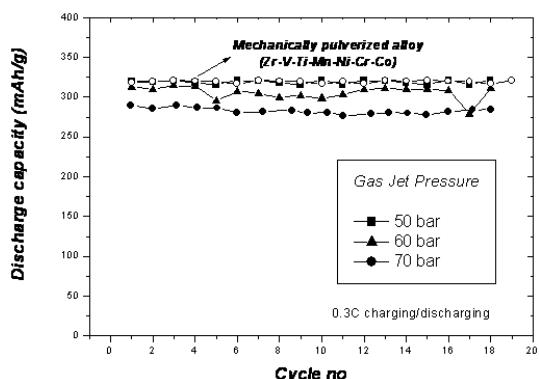


Fig. 3 Discharge capacities of gas-atomized Zr-based AB_2 alloy electrode.

Fig. 3은 gas atomization 공정의 분사압력(jet pressure) 증가, 즉 냉각속도 증가에 따른 Zr계 합금의 방전용량(discharge capacity) 변화를 보여준다. 충방전 전류조건은 모두 0.3 C이다. Zr계 AB_2 합금은 분사압력 변화에 관계없이 모두 첫 번째 사이클에서 최대 방전용량이 나오고 있으며, 이는 Zr계 AB_2 합금의 우수한 활성화 특성을 보여준다. 그러나, 방전용량의 크기는 분사압력의 변화에 영향을 받으며, 앞서 수소화반응 특성(Fig. 2) 결과에서 예측 할 수 있었던 것처럼 분사압력이 60 bar와 70 bar 조건에서는 방전용량의 감소(60 bar : ~325 mAh/g, 70 bar : ~280mAh/g)를 보여주고 있다. 반면에 수소저장용량의 감소가 없는 분사압력(jet pressure) 50 bar 조건에서는 기계적 분쇄 합금과 비슷한 ~350mAh/g의 방전용량을 나타내고 있다.

Gas atomization 공정의 분사압력(jet pressure) 변화, 즉 냉각속도 변화가 합금의 수소저장용량을 변화시키는 원인을 분석하기 위하여 분사압력 변화에 따른 합금의 미세구조 변화를 관찰하였다. Fig. 4는 TEM-BF(transmission electron microscopy bright field) image 분석을 통한 냉각속도 변화에 따른 Zr계 합금의 미세구조 변화를 보여준다. 결과에서 분사압력 증가, 즉 냉각속도 증가는 합금 내 입계(grain) 크기의 뚜렷한 감소를 가져오는 것을 알 수 있다. 분사압력 50 bar, 60 bar, 70 bar에 대한 평균 입계 크기는 각각 0.5 μm , 50nm, 25nm이며, 참고로 기계적 분쇄 합금의 입계 크기는 ~10 μm 이다. Fig. 4의 결과에서, 분사압력 60 bar, 70 bar의 작은 입계 내에는 밝고 어두운 상(phase)이 교차하

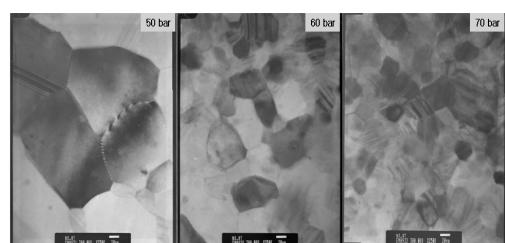


Fig. 4 Microstructure of gas-atomized Zr-based AB_2 alloy (jet pressure : 50, 60, 70 bars).

는 층상 구조(dendritic structure)가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

이와 같은 층상구조 내 각 상에 대한 정밀한 분석을 위하여 Fig. 5에서 분사압력(jet pressure) 70 bar 합금에 대한 high resolution TEM(HRTEM) 분석을 진행하였다. Fig. 5의 HRTEM 분석 결과에서, 입계 내 층상구조 형상이 명확하게 관찰되었으며, 명암 및 적층순서에 따라 2가지의 층상구조가 존재하는 것으로 확인되었다. 어두운 층상구조부는 ABCABC 순서의 HCP 결정구조를 보이는 반면에, 밝은 층상구조부는 ABABAB 순서의 cubic 구조를 보이고 있다. 일반적으로 Zr계 AB_2 합금의 laves phase는 3가지 결정구조를 보이게 되는데, Mg_2Cu 구조(cubic C15 or C 13), $MgZn_2$ 구조(hexagonal C14 or 2H) 및 Mg_2Ni 구조 (dihexagonal C36 or 4H) 구조이다¹⁷⁾. 따라서 밝고 어두운 두 종류의 층상구조는 각각 Laves phase의 Mg_2Cu 구조와 $MgZn_2$ 구조에 일치함을 알 수 있다.

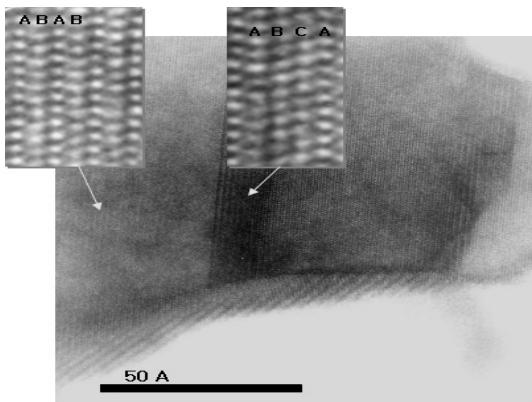


Fig. 5 HRTEM analysis of gas-atomized Zr-based AB_2 alloy (jet pressure : 70 bar).

Table 2 EDS results for the dark and bright in the grain of gas-atomized AB_2 alloy

	Atomic Percentage (%)						
	Zr	Ti	Co	V	Cr	Mn	Ni
Dark phase	16.8	18.9	4.6	17.3	1.6	9.4	31.4
Bright phase	18.7	19.7	6.2	8.2	9.3	7.6	30.3
설계 조성	18	15	5	18	5	8	29

각 상에 대한 명확한 조성분석을 위하여 energy dispersive spectroscopy(EDS) 분석을 수행하였다 (Table 2). Table 2에 정리된 EDS 결과에서 밝은 상(cubic)과 어두운 상(hexagonal) 모두에서 Zr, Ti, Co, Mn, Ni 원소의 함량(at%)은 거의 비슷한 경향을 보이고 있다. 반면에 V과 Cr원소의 함량은 큰 차이를 보이고 있는데, 밝은 상(cubic)은 V-depleted & Cr-rich 조성이며, 어두운 상(hexagonal)은 V-rich & Cr-depleted 조성으로 확인되었다. 따라서 각각의 층상구조에 따른 조성의 편중(segregation) 현상, 즉 상분리 현상이 나타나는 것을 확인할 수 있으며, gas atomization 공정의 냉각속도가 커질수록 입계(grain) 내 상분리 현상이 더욱 증가하여 수소저장용량이 감소하는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 분사압력(jet pressure) 50 bar에서 제조된 합금과 기계적 분쇄(mechanically crushed) 합금의 전극수명 특성 평가결과이다. 충방전 전류 실험조건은 0.2 C 이다. 앞서 동일한 수소저장용량과 방전전류를 보이는 두 합금(50 bar & 기계적 분쇄 합금)의 경우에, 전극수명 특성에서는 다른 경향을 보이고 있으며, gas atomization(50bar) 합금이 보다 우수한 수명특성을 보이는 것을 확인할 수 있다. gas atomization(50bar) 합금의 경우 600 cycles에서도 90% 이상의 방전용량을 유지하는 반면에 기계적 분쇄 합금은 400 cycles에 80% 용량을 나타내

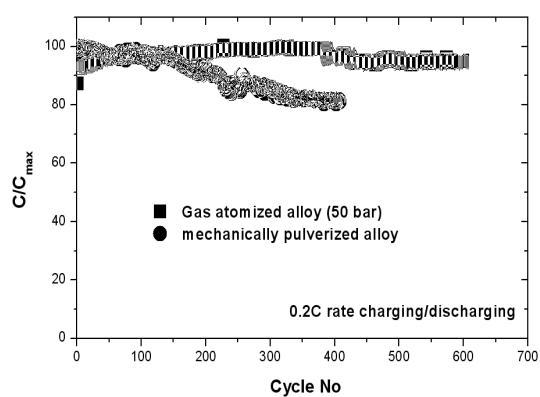


Fig. 6 Cyclic durability of gas-atomized and mechanically crushed Zr-based alloy electrode.

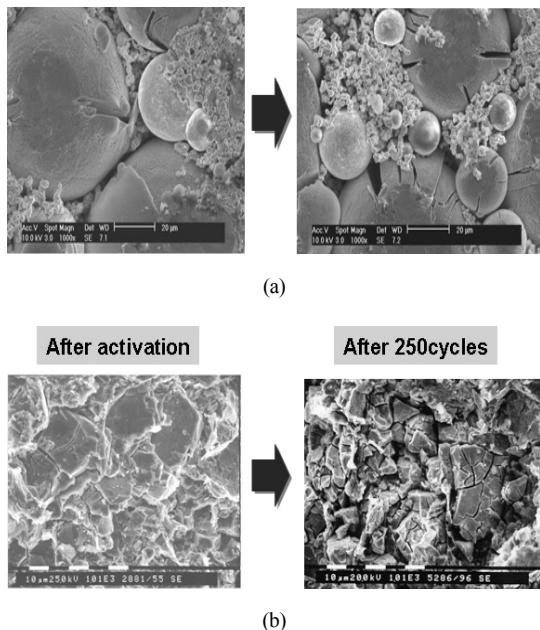


Fig. 7 SEM images of gas-atomized and mechanically crushed Zr-based AB₂ alloy electrode with ch/discharging cycling.

고 있다. 이와같은 두 합금의 전극수명 특성 차이점에 대한 원인을 분석하기 위하여 충/방전 사이클 진행에 따른 전극의 표면변화를 관찰하였다. Fig. 7 은 gas atomization(50bar) 합금 전극과 기계적 분쇄(mechanically crushed) 합금 전극에 대한 충/방전 250 cycles 전후의 SEM 사진이다. Fig. 7에서 GA(50bar) 합금 전극의 경우 250 cycles 진행 후에도 전극표면에서 크랙(crack)이나 파쇄현상(pulverization)이 심하게 나타나지 않은 반면에, Fig. 7(b)의 기계적 분쇄 합금 전극의 경우는 250 cycles 후 전극표면에서 수많은 미세 크랙이 관찰되고 있다. 이와 같은 전극표면의 미세크랙은 전극 저항값 증가 및 전극 활물질의 탈락(separation) 현상을 야기시켜 성능 퇴화에 대한 주요 원인으로 작용한다¹⁸⁾. Gas atomization(50 bar) 공정을 통한 급속냉각은 합금의 수소저장용량 감소 없이 입계크기(grain size) 감소시키고 입계 내 전위(grain boundary)가 급격하게 증가시킴으로써, 충/방전 사이클 진행에 따라 발생하는 크랙(crack) 전파에 대한 방해물로 작용하여 gas-atomized Zr-

based AB₂ alloy 전극의 수명특성 향상에 기여하게 된다.

4. 결 론

기체분무형(gas atomization) 공정으로 제조된 Zr 계 AB₂ 금속수소화물 분말에 대하여 gas atomization 분사압력(jet pressure)이 수소화반응 특성 및 전기화학 특성에 미치는 영향에 대하여 관찰하였다. 분사압력이 50 bar에서 70 bar로 증가함에 따라 PCT 곡선의 수소평형압력이 증가하고, 기울기가 급격하게 커지면서 수소저장용량이 감소하였으며, 이러한 현상은 합금 내 미세구조의 변화에 기인하는 것을 확인하였다. Gas atomization 공정의 냉각속도 증가는 합금 내 조성의 편석현상, 즉 상분리 현상을 가속화시켜 수소저장용량의 감소를 가져오게 되었다. 기계적으로 분쇄(mecahnically crushed)한 합금과 비슷한 수소저장용량을 보이는 gas atomization(50 bar) 합금은 반쪽 전지셀 평가에서 350mAh/g의 높은 방전용량을 보여주었다. 특히 전극 수명특성 평가에서 기계적 분쇄 합금에 비하여 매우 우수한 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 이와같은 gas atomization 합금의 우수한 전극수명향상의 원인은 빠른 냉각속도를 통하여 입계크기 감소 및 입계 내 전위의 증가를 통하여, 충/방전 사이클 진행에 따른 크랙 전파를 억제하였기 때문인 것으로 확인되었다.

참 고 문 헌

- 1) S. Shi, J.Y. Hwang : "Research frontier on new materials and concepts for hydrogen storage", Int. J. Hydrogen Energy 32, 2007, pp. 224-228.
- 2) B. Sakintuna, F.L. Darkrim, M. Hirscher : "Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review", Int. J. Hydrogen Energy 32, 2007, pp. 1121-1140.
- 3) A. Zuttel : "Materials for hydrogen storage", Mater Today 6, 2003, pp. 24-33.
- 4) M. Kandavel, V.V. Bhat, A. Rougier, L. Aymard,

- G.-A. Nazri, J.-M. Tarascon : "Improvement of hydrogen storage properties of the AB₂ Laves phase alloys for automotive application", Int. J. Hydrogen Energy 33, 2008, pp. 3754-3761.
- 5) J. Hout, J.F. Pelletier, L.B. Lurio, M. Sutton, R.Schulz : "Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH₂-Nb nanocomposites", J. Alloys and Compounds 348, 2003, pp. 319-324.
- 6) J.H. Kim, H. Lee, P.S. Lee, C.Y. Seo, J.Y. Lee : "A study on the improvement of the cyclic durability by Cr substitution in V-Ti alloy and surface modification by the ball-milling process", J. Alloys and Compounds 348, 2003, pp. 293-300.
- 7) T. Kohno, H. Yoshida, M. Kanda : "Hydrogen storage properties of La(Ni0.9M0.1)3 alloys", J. Alloys and Compounds 363, 2004, pp. 254-257.
- 8) Jung-Geon Park, Dong-Myoung Kim, Kuk-Jin Jang, Jae-Sung Han, Jai-Young Lee : "The thermal cycling stability of V-Ti based alloy", Journal of the Korean Hydrogen Energy Society Vol. 9, No. 3, 1998, pp. 13-17.
- 9) Jung-Hyun Yu, Sung-Wook Cho, Choong-Nyun Park, Jeon Choi : "Study on the hydrogen storage for Ti-Cr-Mo and Ti-Cr-V based BCC alloys", Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society Vol. 16, No. 2, 2005, pp. 122-129.
- 10) S. Lagutkin, L. Achelis, S. Sheikhaliev, V. Uhlenwinkel, V. Srivastava : "Atomization process for metal powder", Materials Science and Engineering A 383, 2004, pp. 1-6.
- 11) H. Yuexiang, Z. Hong : "Characteristics of a low-cobalt AB₅-type hydrogen storage alloy obtained by a gas-atomization processing", J. Alloys and Compounds 305, 2000, pp. 76-81.
- 12) S.-R. Chung, T.-P. Perng : "Effect of particle size on hydrogenation properties of a gas-atomized AB₅-type alloy", J. Alloys and Compounds 353, 2003, pp. 289-294.
- 13) K. Yanagimoto, K. Majima, S. Sunada, T. Sawada : "Effects of surface modification on surface structure and electrochemical properties of Mm (Ni,Co,Mn,Al)5.0 alloy powder", J. Alloys and Compounds 377, 2004, pp. 174-178.
- 14) S.-R. Chung, T.-P. Perng : "Electrochemical performance of gas-atomized MmNi₅-based-alloy powders", J. Alloys and Compounds 356-357, 2003, pp. 768-772.
- 15) H. Yoshinaga, Y. Arami, O. Kajita, T. Sakai : "Highly densed-MH electrode using flaky nickel powder and gas-atomized hydrogen storage alloy powder", J. Alloys and Compounds 330-332, 2002, pp. 846-850.
- 16) I.E. Anderson, R.L. Terpstra : "Progress toward gas atomization processing with increased uniformity and control", Materials Science and Engineering A 326, 2002, pp. 101-109.
- 17) Z. Shi, S. Chumbley, F. C.Laabs : "Electron diffraction analysis of an AB₂-type Laves phase for hydrogen battery application", J. Alloys and Compounds 312, 2000, pp. 41-52.
- 18) Dong-Myoung Kim, Jae-Han Jung, Sang-Min Lee, Jai-Young Lee : "A study on the Zr-Ti-Mn-V-Ni hydride for Ni-MH secondary battery with high capacity", Journal of the Korean Hydrogen Energy Society Vol. 7, No. 2, 1996, pp. 137-145.