

Ni-MH 2차전지용 다상의 Zr계 수소저장합금 전극의 활성화 특성에 관한 연구

이 호, 장국진, 이재영

한국과학기술원 재료공학과
대전광역시 유성구 구성동 373-1, 305-701

A study on the activation characteristics of multi-phase Zr-based hydrogen storage alloy for Ni-MH rechargeable battery

Ho Lee, Kuk-Jin Jang, Jai-Young Lee

Dept. of Material Science and Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and Technology,
Kusong-dong 373-1, Yusong-gu, Taejon, Korea, 305-701

Abstract

AB₂ type Zr-based Laves phase alloys have been studied for potential application as negative electrode in Ni/MH batteries. However, They have a serious disadvantage of poor activation behavior in KOH solution. In this work, a new method of alloy design method was tried for improving Zr-based alloy activation. this method has focused on phase controlling to make multi-phase microstructure. In the case of multi-phase Zr-V-Mn-Ni shows good performance in activation, but activation mechanism has not been known. So, we were in search of elucidating

this mechanism, Using morphological and electrochemical analysis, we could find that surface morphology and electrocatalytic activity of the alloy change during immersion in KOH solution. V-rich second phases are selectively corroded and dissolved and then become Ni-rich phases. Resulting from these surface reaction in KOH solution, self-hydrogen charging occurs through Ni-rich phase. However, the alloy has poor cyclic durability because of such a corrosion mechanism. Therefore, finally we developed durable alloys by substitution of other alloying element.

1. 서론

최근 휴대용 전자기기의 수요급증과 전자자동차의 상용화 연구가 진행됨에 따라 동력원으로 2차전지에 대한 연구가 폭넓게 이루어지고 있다. 현재는 주로 Ni/MH와 Li-ion 2차전지가 상용되고 있는데 Li-ion전지는 단위 무게당 에너지 밀도는 높으나 가격과 안정성면에서 단점을 보이는 반면 근래 개발되고 있는 Ni/MH 2차전지는 단위 부피당 에너지 밀도가 높고 유리한 가격 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다.

Ni/MH 2차전지는 Ni-Cd 전지의 음극을 수소저장합금(hydrogen storage material or metal hydride(MH))으로 대체하여 공해물질이 사용되지 않고 방전전압은 1.2V~1.3V로 Ni/Cd 전지와 유사하면서 1.2~1.3배 높은 에너지밀도, 빠른 충·방전속도, 긴 전지수명 등 제반특성에 많은 장점을 갖고 있다.^{1,2)} 이러한 Ni/MH 전지의 고성능화와 고용량을 이루기 위해서는 음극으로 사용되는 수소저장합금의 성능향상이 이루어져야 한다. 지금까지 연구개발된 수소저장합금중에 Zr 계열의 AB₂형 수소저장 합금의 경우 높은 이론적인 방전용량에도 불구하고 활성화특성(activation property), 고율방전특성(high rate dischargeability) 등 전극의 제반성능이 상용화된 AB₅형 수소저장합금의 우수한 특성에 훨씬 못미치기 때문에 방전효율

(discharge efficiency)면에서 단점을 보이고 있다. 따라서 Zr 계열의 AB₂형 수소저장합금의 실용화를 위해서는 위에 열거한 전극의 성능을 향상시키고자 하는 연구가 선행되어야 한다. 이 중에서 활성화 특성의 개선에 관한 연구를 살펴보면, MH음극의 초기 활성화 특성은 과전압에 의한 양극손실과 내압상승이라는 측면에서도 반드시 개선되어야 하는 특성이라고 할 수 있는데 일반적으로 수소저장합금에서 수소화 반응은 합금표면에 존재하는 산화막(oxide film)을 투과한 수소화 반응으로 진행되기 때문에 수소저장 합금의 활성화 특성은 합금표면에 있는 산화막의 치밀성에 영향을 받으므로 AB₂형의 경우 치밀한 산화막으로 인해 나쁜 활성화 특성을 나타낸다고 알려져 있다. 지금까지 많은 연구가들에 의해서 수소저장합금의 활성화 특성을 개선하기 위한 활성화처리 방법에 대한 많은 연구가 활발히 진행되고 있는데, 이들 방법은 크게 표면특성을 개선하는 방법으로 표면에 존재하는 산화층을 제거하는 방법(Surface treatment)과 합금설계방법(Alloy design)으로 나누어진다. 표면처리 방법은 합금표면의 산화막을 제거하는 목적으로 진행 되었는데³⁾, 이들 활성화 방법들은 특정한 합금계에 적용할 수 있는 방법일 뿐 아니라 불편한 전처리 과정이 요구되고 이 과정중 때로는 고온이 요구되므로 양극에 심각한 피해를 줄 수 있는 단점이 있다.

이에 반해 활성화특성이 좋은 합금으로 합금자체를 설계하는 방법은 치밀한 oxide layer를 형성하는 것으로 알려진 Zr원소를 일부 Ti원소로 치환하거나 ZrCrNi 합금계에 희토류계원소(La, Mm, Nd)를 첨가하는 방법이 보고되었다⁴⁾. 이러한 방법들은 표면처리 방법에서 나타난 단점없이 Zr계 합금의 활성화 특성을 개선할 수 있는 특징을 지닌 반면에 크게 개선된 특성을 나타내지 못하거나 수소저장용량이 낮은 제2상의 형성으로 비교적 낮은 방전용량(~290mAh/g)을 나타내는 단점이 있다.

최근 본 연구팀에서 개발하고 있는 다상(multi-phase)의 Zr-V-Mn-Ni 합금계의 경우는 어떠한 전처리 과정 없이 초기 5cycle 내로 활성화되는 특징을 갖고 있으며 방전용량도 315mAh/g(0.15C rate) 정도의 우수한 특징을 갖고 있다. 하지만 이러한 활성화 특성이 개선된 원인을 정확히 밝혀내지 못해 활성화기구를 규명하지 못한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 미세구조상 다상(multi-phase)를 갖으면서도 비교적 높은 방전용량을 유지하고 있는 $Zr_{0.23}V_{0.3}Mn_{0.2}Ni_{0.3}$ 합금을 기본합금으로 선정하여 우수한 활성화 특성을 갖는 원인을 규명하고 이를 바탕으로 이 합금계의 다른 특성(cycle life)도 관찰하여 활성화특성 뿐아니라 제반특성 또한 우수한 합금을 개발하고자 한다.

2. 실험방법

실험에 사용된 합금의 제조에는 99.5~99.7%의 고순도 원소를 사용하였다. 원하는 시편 조성으로 각 원소를 정확히 무게를 측정하여 총질량이 3~5g 정도로 하여 Ar 분위기하에서 arc 용해하여 수소저장합금을 제조한후 공기중에서 분쇄하였으며 열역학적인특성을 관찰하기위해 자동 PCT 곡선 측정장치를 사용하여 PCT 곡선을 측정하였다. 분쇄된 합금중 -400 mesh 크기의 분말을 20wt%

Cu powder와 혼합한 후 10ton/cm²의 압력으로 cold press 하여 pellet 을 제조하였다. 제조된 pellet 을 사용하여 half cell test 를 실시하였으며 충전 전류밀도는 50mA/g로 12시간 충전한 후 방전은 50mA/g로 종지전압은 -0.75V(vs Hg/HgO)로 고정하였다. X-선 회절분석을 이용하여 균질화와 second phase의 형성여부를 관찰하였고 이들 pattern으로부터 각 합금들의 결정 구조와 lattice parameter를 구하였다. 합금의 surface morphology는 SEM으로, 합금표면의 chemical state나 구성원소의 조성을 조사하기 위하여 EDS 를 사용하였으며 조성분석을 통해 얻은 기지상(matrix)와 제2상(second phase)을 그 조성대로 각각 따로 용해하여 각 상의 의 특성을 나누어서 분석하였다. 전해질내에서 합금의 표면상태 변화 관찰을 위해서 전극을 제조한 후에는 정확한 상분석이 어려우므로 bulk합금을 polishing하여 실제 전기화학적인 cycling에 해당하는 시간 동안 전해질에 함침한 후 관찰하였다. 또한 활성화특성실험에서 수소저장합금의 구성원소나 산화막으로부터의 특정원소의 용출(dissolution) 여부를 조사하기위하여 전해질을 추출하고 I.C.P(Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 전해질을 분석하였다.

그리고 potentiostat/galvanostat 장치를 사용한 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 분석을 하여 분극반응저항을 상세히 구분하여 측정하였고 합금표면에서의 전기화학반응을 관찰하기 위해 anodic potential 범위를 -1.1V에서 -0.6V(vs Hg/HgO)로 선정하고 potential을 0.05mV/s로 scannig하여 anodic current peak을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. $Zr_{0.23}V_{0.3}Mn_{0.2}Ni_{0.3}$ 합금의 특성

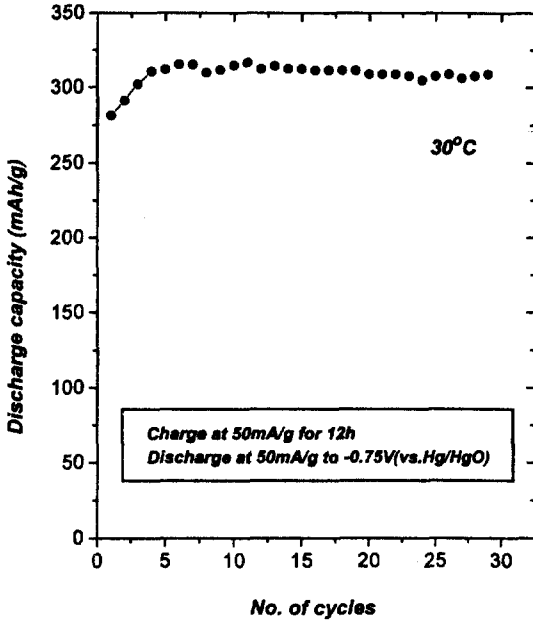


Fig. 1 Cycle behavior of multi-phase $Zr_{0.23}V_{0.3}Mn_{0.2}Ni_{0.3}$ alloy



Fig. 2 Surface morphology of $Zr_{0.23}V_{0.3}Mn_{0.2}Ni_{0.3}$ by SEM analysis

선택된 $Zr_{0.23}V_{0.3}Mn_{0.2}Ni_{0.3}$ 은 화학양론비가 3.5 정도의 비화학양론적인 합금으로 open cell을 구성하여 전기화학적 cycling한것으로 전처리 과정

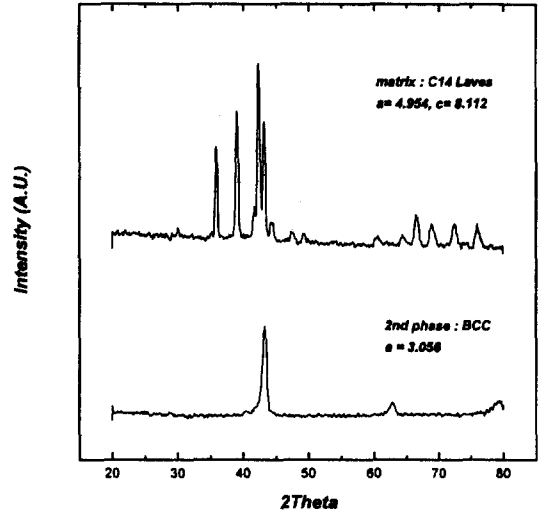


Fig. 3 XRD patterns of matrix and second phase

없이 첫 cycle의 방전용량은 최고용량(315mAh/g)의 90%이상을 나타내며 4번째 cycling이후에 완전히 활성화 되는것을 관찰할 수 있었다(Fig. 1). Fig. 2는 이 합금표면의 SEM분석 결과로 사진과 같이 2개의 phase가 공존함을 관찰할 수 있었는데 matrix(gray)내에 제2상(black)이 dendrite-like의 형태로 분포한 상태였다. Fig. 3은 각상의 합금을 각각 제조하여 XRD분석한 결과로 matrix는 C14의 Laves phase이고 제2상은 BCC구조를 갖고 있었다.

각 상에 해당하는 조성을 바탕으로 각각의 합금을 제조하여 P-C-T를 통한 열역학적 특성과 전기화학적 cycling을 한 결과 우선, 열역학적 특징은 Fig. 4와 같이 30°C에서 hydrogen desorption curve를 측정 한결과 matrix phase는 이론적인 방전용량(0.01atm-1atm)이 약 390mAh/g이고 plateau region이 없는 sloping이 심한 곡선을 나타내고 second phase의 경우는 수소저장용량이 매우낮아 이론적인 방전용량이 약 100mAh/g 정도밖에 되지 않았다. Fig. 5는

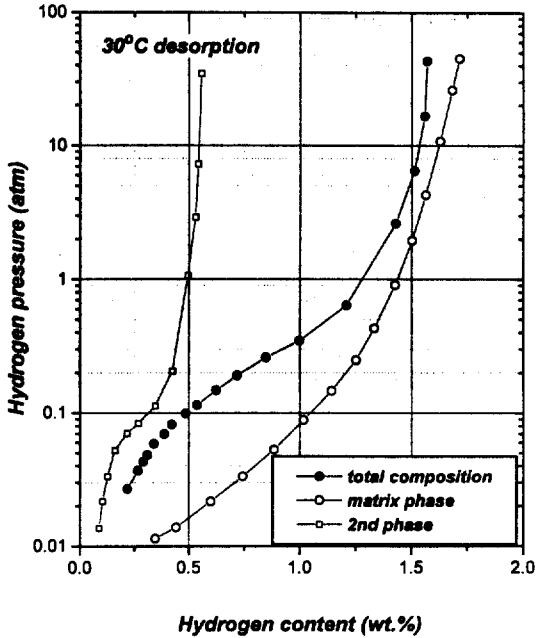


Fig. 4 P-C-T desorption curves of matrix, second phase

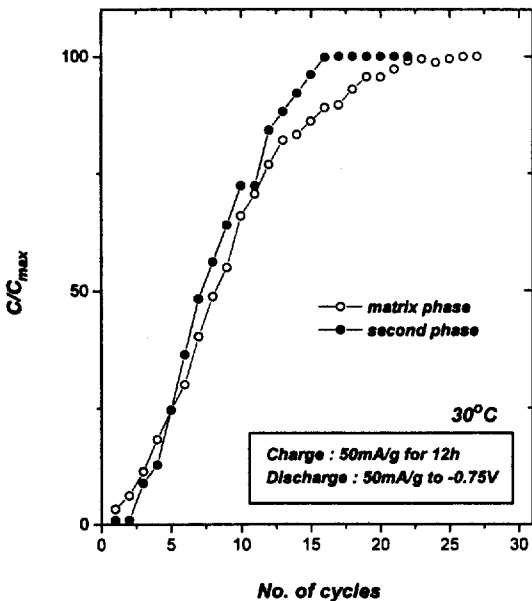
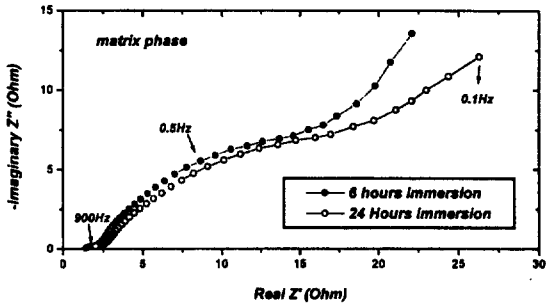


Fig. 5 Initial activation behaviors of matrix, second phase

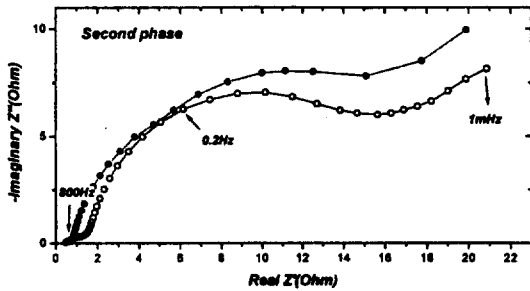
50mA/g로 충·방전한 cycle test 실험결과로 matrix phase는 약 20cycle 후에 완전히 활성화되며 second phase도 전기화학적인 활성화가 잘 이루어지지 않는 것을 확인하였다. second phase의 cycle test는 전기화학적인 catalytic effect로 작용하는 Ni원소의 양이 매우낮아 표면에서의 수소 흡·방출이 어려우므로 문헌에 보고된 실험방법⁵⁾으로 Ni powder와 vacuum (10^{-3} torr) 분위기에서 sintering 하여 실험하였는데 실제 방전시의 방전용량은 매우 낮게 나타나 전체방전용량에서 제2상이 차지하는 비율이 크지 않음을 알 수 있었다. 위의 결과로부터 전기화학적인 활성화특성이 좋지않은 2개의 상이 공존하여 전체합금의 활성화특성이 향상되었다고 할 수 있으므로 이런 효과는 두 개의 상사이에 존재하는 상호 작용의 결과라고 유추할 수 있다.

3-2. 전해질내에서 합금(전극) 표면상태 변화

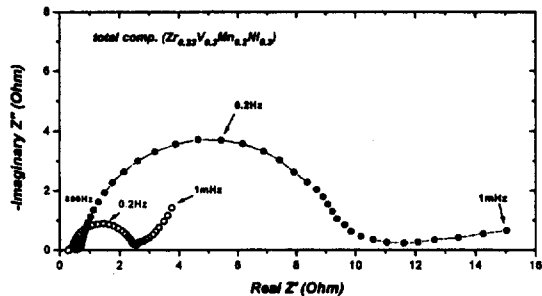
Fig. 6(a),(b),(c)는 matrix, second phase조성과 전체조성($Zr_{0.23}V_{0.3}Mn_{0.2}Ni_{0.3}$)에 해당하는 수소저장합금 전극에 대하여 D.O.D 50%에서 40°C 전해질에서 함침함에 EIS측정한 결과로 matrix phase의 경우는 함침시간에 관계없이 charge transfer resistance에 해당하는 저항성분이 비교적 큰값을 유지하며 second phase 역시 비슷한 경향을 보이는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 전체 조성의 합금의 경우는 전해질내에서 함침시간이 증가함에 따라 charge transfer resistance가 급격히 감소하였고 이는 전해질내에서 전극표면의 electrocatalytic activity가 향상되었다는 것을 의미한다. 전극으로 만들어진 합금은 정확한 microstructure 관찰이 어려우므로 Fig. 7은 bulk 상태의 합금을 polishing하여 전기화학적인 cycling에 해당하는 시간동안 전해질에 함침하여 전·후의 표면상태변화를 관찰한결과로서 함침조건은



(a)



(b)



(c)

Fig. 6 Impedance spectra of (a) matrix phase composition electrode, (b) second phase composition electrode, (c) total composition electrode at 50% D.O.D

40°C 전해질에서 30시간동안 합침하였다. 합침 후에 합금표면은 제2상 부분이 dissolution에 의해 패여 있었으며 그 주변에 미세한 crack이 존재

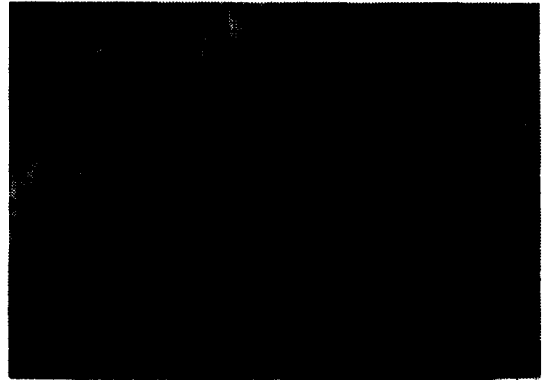


Fig. 7 Surface morphology of $Zr_{0.23}V_{0.3}Mn_{0.2}Ni_{0.3}$ after immersion in 40°C KOH solution for 30h

하는 것이 관찰되었다. 이러한 현상이 앞의 전기화학 실험에서 나타난 전해질내에서 표면의 electrocatalytic activity 향상과 어떤 관계가 있는지 확인하기 위해서 현상학적으로 나타난 두가지 결과에 대해서 자세히 관찰해 보았다.

3-3. 합금 표면에서 부식 및 용출 반응

표면에서 second phase에 해당하는 부분이 전해질내로 용해되어 합물된 현상에 대해 관찰해 보면 전기화학적인 corrosion, dissolution 반응과 관련이 있을 것으로 생각된다. Fig. 8은 cycling중에 전해질내로 용해되는 원소를 확인하기 위해 전해질 분석한결과 전해질에서는 V원소가 다량 검출되었으며 Zr원소는 이에 비해 미량 전해질내로 용해되었고 그밖의 다른 원소는 검출되지 않았다 Table 1은 합침 전·후에 합금표면의 matrix와 second phase에 대하여 EDS분석한 결과 matrix 조성은 $Zr_{22}V_{19}Mn_{15}Ni_{42}$ 로 합침전의 조성 $Zr_{28}V_{22}Mn_{19}Ni_{31}$ 에 비해 큰변화가 없는 반면에 second phase의 조성은 $V_7Mn_{24}Ni_5$ 에서 $V_4Mn_{15}Ni_{81}$ 로 V

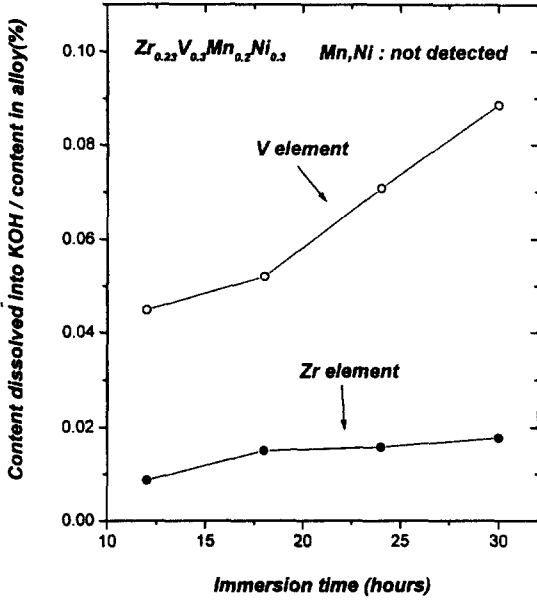


Fig. 8 Ionic concentration in electrolyte after immersion in 6M KOH at 30°C by I.C.P

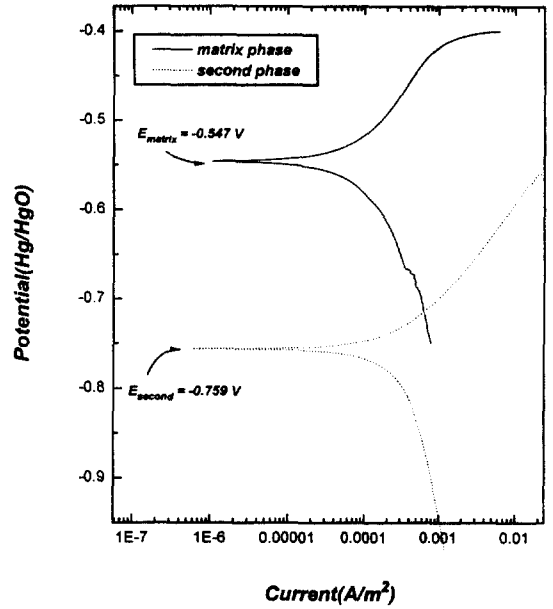


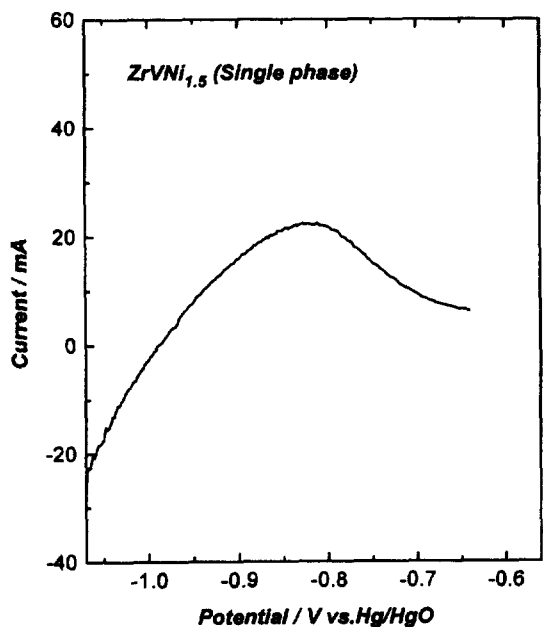
Fig. 9 Polarization curves of matrix and second phase

Table 1 Surface composition of matrix, second phase before/after immersion in KOH analysed by EDS

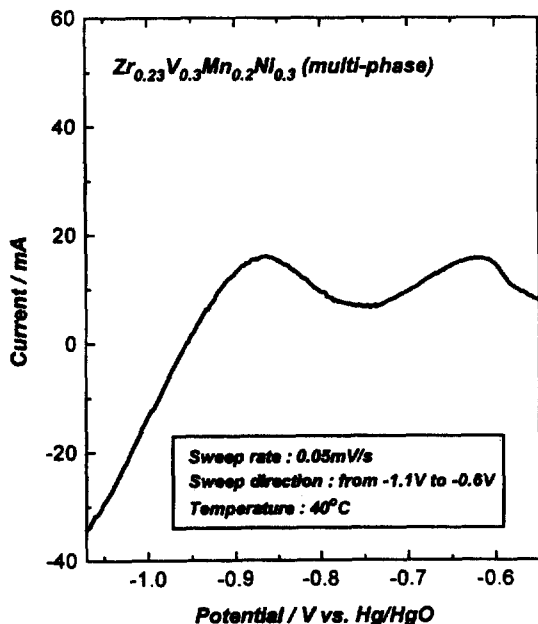
	As-received	after immersion
matrix phase	Zr ₂₈ V ₂₂ Mn ₁₉ Ni ₃₁	Zr ₂₂ V ₁₉ Mn ₁₅ Ni ₄₂
second phase	V ₇₁ Mn ₂₄ Ni ₅	V ₄ Mn ₁₅ Ni ₈₁

의 양이 크게 줄어들고 Ni의 양이 상대적으로 늘어난 결과 V-rich의 상이 Ni-rich의 상으로 변화되었다고 할 수 있다. 이러한 V의 용해가 matrix에서보다 second phase내에서 선택적으로 이루어졌다고 할 수 있는데, 이러한 원인을 규명하기 위해 각 상에 대한 분극곡선을 측정해 보았다. Fig. 9는 matrix phase와 second phase에 대해

polarization curve를 측정하여 각각의 corrosion potential을 측정해본 결과로 matrix는 -0.547V(vs. Hg/HgO), second phase는 -0.759V(vs. Hg/HgO)로 두상간의 Galvanic coupling effect가 존재하며 이때 산화성이 강한 제2상에서 선택적으로 산화·용출반응이 발생되었다고 설명할 수 있다. Fig. 10은 multi-phase를 갖는 이 합금과 single phase의 합금(ZrVNi_{1.5})으로 제조된 전극에 대한 anodic polarization curve를 측정한 결과로 일반적인 metal hydride 전극에 대해 실험할 경우 완전 활성화된 시편일 경우 hydrogen desorption에 해당하는 anodic current peak을 관찰할 수 있는데 single phase를 갖는 합금의 경우에는 표면에 흡착·흡수된 hydrogen의 산화반응에 관련된 하나의 current peak이 존재하였으며, multi-phase의 합금의 경우에는 -0.9V(Hg/HgO) 부근의



(a)



(b)

Fig. 10 Anodic polarization curve (a)single-phase ZrVNi_{1.5}, (b)multi-phase Zr_{0.23}V_{0.3}Mn_{0.2}Ni_{0.3}

hydrogen desorption에 관련된 current peak이외에 -0.7V ~ -0.6V 사이에서 제2상의 corrosion reaction과 관련된 peak이 관찰되었다. 따라서 이와 같은 제2상의 산화·용출 반응을 통해 앞서 현상학적인 관찰로 확인한 Ni-rich phase가 형성되었다고 할 수 있으며 일반적으로 M.A.Fetcenco 등⁶⁾에 의하면 전해질내에서 Ni-rich phase가 수소화반응에 대한 높은 촉매역할을 한다고 알려져 있으므로 이와같은 원인에 의해 전체전극의 electrocatalytic activity가 향상되었다고 할 수 있다.

3-4. 제 2상 주위에 미세균열의 발생

Fig. 11은 전해질에 2시간동안 함침 전·후의 시편에대한 x-ray 분석결과이다. 회절 peak의 이동으로부터 unit cell의 부피가 약 11.5% 팽창된 것을 확인하였으며 이는 전해질내에 함침하는 동안 수소를 흡수하는 자발적인 충전효과가 있음을 의미한다. 이런 효과에 의해 합금표면에 미세한 균열이 발생되었다고 할 수 있는데 이러한 충전효과는 미세균열이 제2상주위에 존재하는 것으로부터 제2상으로부터 수소가 흡수되었다고 추측할 수 있다. 즉, (1), (2)와같은 산화반응에 의해 발생한 수소가 window site로 작용할 수 있는 제2상의 위치에 생성된 Ni-rich phase를 통해 흡수되었다고 할 수 있다.

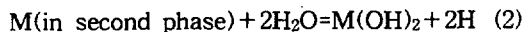


Fig. 12는 이를 확인하기 위해 In-situ로 전해질내에서 40°C 전해질에 120분 동안 함침하는 동안에 전류를 인가하지 않은 상태의 전압의 변화(open circuit potential)를 측정후 낮은전류로

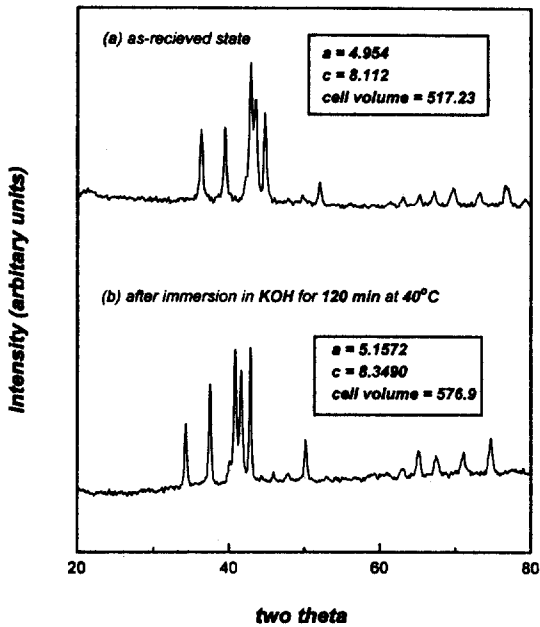


Fig. 11 XRD patterns of $Zr_{0.23}V_{0.3}Mn_{0.2}Ni_{0.3}$ alloy electrode before(a) and after(b) immersion in KOH solution

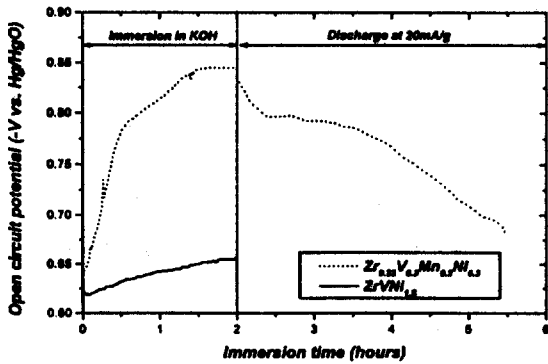


Fig. 12 Time course of the open circuit potential immersed in 6M KOH for 120min and discharge at low current density

방전한 결과이다. single phase를 갖는 $ZrVNi_{1.5}$ 합금의 경우에는 open circuit potential의 변화가 거의 없으며 방전 되지않는 반면 multi-phase의 합

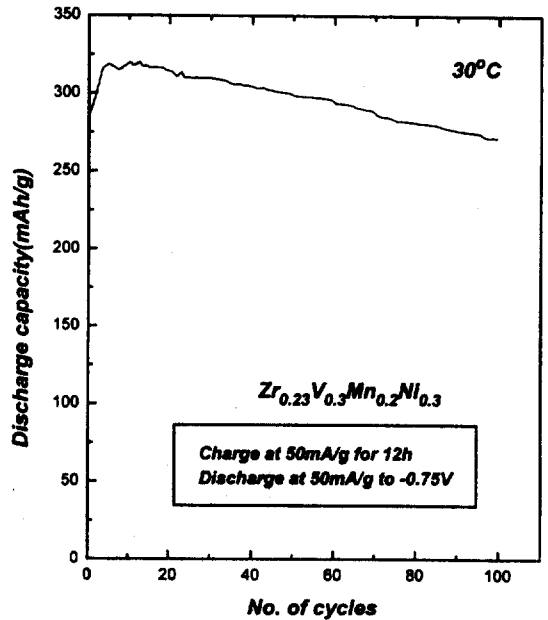


Fig. 13 Cyclic behavior of $Zr_{0.23}V_{0.3}Mn_{0.2}Ni_{0.3}$

금은 potential이 cathodic방향으로 계속 증가하고 방전이 이루어졌다. 이는 multi-phase 합금의 경우에는 전해질내에서 자발적인 hydrogen charging 반응이 발생하였음을 의미한다. 이와같은 기구에 의해 수소의 흡수와 부피팽창에 따른 미세균열이 발생되었으며 산화층으로 덮이지 않은 활성화특성이 좋은 반응표면적이 증가로 인해 전체전극의 활성화 특성이 좋아졌다고 할 수 있다. 하지만 앞서 두가지의 활성화 과정은 전극 표면상태를 개선하여 초기 충·방전효율의 증가를 가져왔지만 Fig. 13에서와 같이 100cycle 후에는 방전용량이 초기 용량의 약 85%(~270mAh/g)밖에 되지 않아 전극수명이 좋지 않은 것으로 관찰되었다. 이는 활성화기구에서 볼 수 있듯이 표면 부식반응에 의해 전극수명이 악화되는 것이라고 할 수 있는데, 따라서 좋은 활성화특성과 고수명을 동시에 만족하는 합금을 개발하기 위해서는 다상의 구조로 이루어진 합금의 선택적인 부식을 어느 정도 억제하는

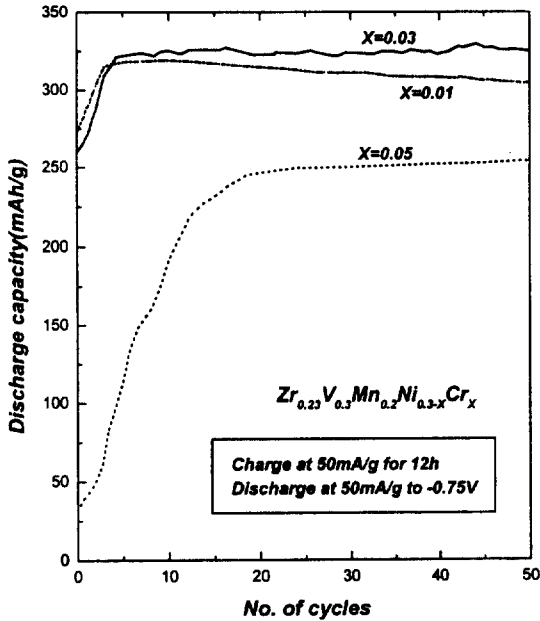


Fig. 14 Activation behavior of $Zr_{0.23}V_{0.3}Mn_{0.2}Ni_{0.3-x}Cr_x$ ($X=0.01, 0.03, 0.05$)

것이 필요한데 이를 위해 합금의 미세구조를 조절하는 것은 매우 어렵기 때문에 합금치환에 의해 제 2상의 지속적인 부식 및 용출반응을 억제하고자 하였다. 본 실험에서는 비교적 전해질에서 안정한 산화물 형성에 의해 합금표면의 부식과 수반되는 용출반응을 억제하는 것으로 알려진 Cr원소를 열역학적인 특성을 고려하여 Ni대신 치환을 하였는데 Fig. 14는 치환하는 Cr의양을 최적화한 결과로서 Cr양이 증가함에 따라 전극수명은 크게 향상되지만 초기활성화특성이 급격히 나빠졌다. Fig. 15는 활성화특성과 전극수명의 최대화되는 조성인 $Zr_{0.23}V_{0.3}Mn_{0.2}Ni_{0.27}Cr_{0.03}$ 대한 cycle test 결과이다. 방전용량은 약 325mAh/g정도이고 6cycle만에 활성화가 이루어지며 첫 cycle에 최대용량의 77%(250mAh/g)에 해당하는 용량을 나타내었다. 전극수명도 120cycle후에도 용량감소가 거의없는 특성을 보였다.

4. 결론

1. C14 laves phase의 matrix와 BCC구조의 제2상으로 이루어진 $Zr_{0.23}V_{0.3}Mn_{0.2}Ni_{0.3}$ 합금은 비화학량론의 Zr계 합금으로 5cycle내에 활성화 되는 특징을 나타내며 방전용량은 0.15C rate에서 약 315mAh/g를 나타낸다.
2. 각 상에 대해 전기화학적 cycling결과 matrix와 second phase 모두 활성화특성이 좋지않지만 두상이 공존하는 전체합금의 경우 활성화특성이 매우 좋으므로 두상의 공존에 의한 상호작용으로 활성화특성이 개선되었다고 할 수 있다.
3. 전기화학 및 현상학적인 분석결과 제2상으로부터 Vanadium원소의 용해에 의해 제2상이 Ni-rich phase로 변화되어 전체전극의 electrocatalytic activity가 증가 되었다고 할 수 있으며 제 2상주위의 미세균열에 의해 반응표면적이 증가했다고

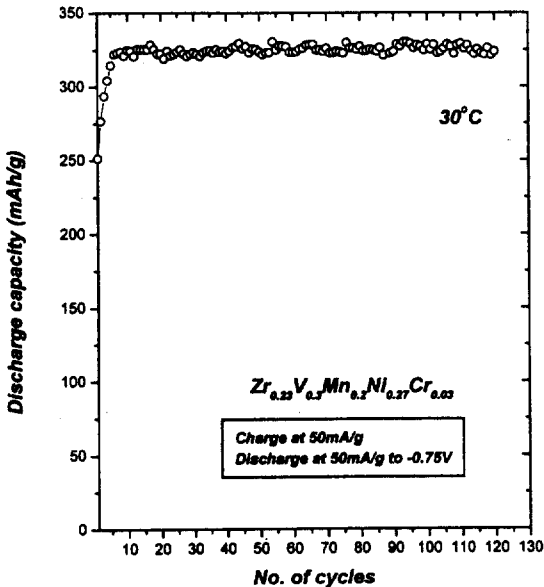


Fig. 15 Cyclic behavior of $Zr_{0.23}V_{0.3}Mn_{0.2}Ni_{0.27}Cr_{0.03}$

할 수 있다.

4. 제2상의 선택적인 부식과 용출반응은 두상 사이에 존재하는 Galvanic coupling 효과에 의해 보다 산화성이 강한 제 2상이 쉽게 산화되었다고 할 수 있으며, 미세균열의 발생은 표면산화반응에 의해 발생한 수소의 Ni-rich phase를 통한 흡수효과 때문이라고 할 수 있다.
5. 이러한 활성화기구에 의해 활성화 특성은 개선되지만 사이클수명이 감소하는 단점이 있으므로 Cr원소 치환에 의한 합금개발에 의해 방전용량과 활성화 특성이 우수할 뿐아니라 120cycle 후에도 용량감소가 거의 되지 않는 $Zr_{0.23}V_{0.3}Mn_{0.2}Ni_{0.27}Cr_{0.03}$ 합금을 개발하였다.

참고문헌

1. H. F. Bittner and C. C. Badcock, J. Electrochem. Soc., Vol. 130, (1983), 193C
2. H. Kaiya, 10th international seminar on primary and batteries
3. D.Y. Yan, Y. M. Sun and S. Suda, J. Alloys Comp., 231(1995) 387-391.
4. S. R. Kim and J. Y. Lee, J. Alloys Comp., 185 (1992) L1.
5. D. M. Kim, K. Y. Lee and J. Y. Lee, J. Alloys Comp., 231 (1995) 650-654
6. S. Venkatesan, M. A. Fetencen, S. R. Ovshinski, Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems, Uppsala, Sweden, June (1992)