

## Zr-V-Mn-Ni계 라브스상 합금의 미세 구조와 전기 화학적 특성

정치규, 한동수, 정원섭, 김인곤\*, 김원백\*\*

부산대학교 공과대학 금속공학과

\*동의대학교 공과대학 재료공학과

\*\* 한국자원 연구소

### The Microstructure and the Electrochemical Characteristics of Zr based Zr-V-Mn-Ni Laves Phase Alloy

Chigyu Jeong, Dongsoo Han, Wonsub Chung and Ingong Kim\*, Wonbaek Kim\*\*

Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University

\* Department of Materials Engineering, Dongeui University

\*\*Korea Institute of Geology, Mining and Materials

### 초 록

아크 용해법으로 제작한  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  합금(bulk 합금) 잉고트는  $ZrV_{0.2}Mn_{0.98}Ni_{1.04}$ 의 조성식을 가지는 fcc 구조의 C15형 Laves상이 주류를 이루는 matrix와  $ZrV_{0.01}Mn_{0.13}Ni_{1.2}$ 의 조성으로  $Zr_9Ni_{11}$ 의 금속간 화합물 구조를 가지는 2nd phase가 균일하게 분포된 2개의 상으로 구성되어 있었다.  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  합금의 방전 특성에 이 두 가지 상들이 미치는 영향을 알아보기 위해서, matrix와 2'nd phase합금을 분리 제작하였고, 이를 전극에 대한 전기 화학적인 충방전 특성을 조사하였다.

그 결과 방전용량은 2nd phase가 가장 낮은 160 mAh/g, 그 다음으로 matrix가 200mAh/g으로 bulk의 250mAh/g보다 낮았다. Matrix조성의 합금은 bulk합금과 거의 유사한 활성화, 고온 방전율,

자기방전 특성을 가졌고, 또한 활성화 후에 충방전에 따른 용량감소의 경향이 현저히 관찰되었다. 그러나 2nd phase 조성의 합금은 이들과는 확연한 차이를 보였다. 즉 활성화되기 어렵지만 활성화된 후에 용량감소의 경향은 거의 없었고 또한 자기방전 특성도 우수하였다.

## Abstract

$ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  alloy ingot (bulk alloy) made by the arc melting was found to be consisting of mostly of  $ZrV_{0.2}Mn_{0.98}Ni_{1.04}$  matrix alloy and  $ZrV_{0.01}Mn_{0.13}Ni_{1.2}$  2nd phase alloy. The former alloy had the form of the C15 type Laves alloy structure and the latter one had the intermetallic compound structure of  $Zr_9Ni_{11}$ . In order to investigate the effect of these two phases on the electrochemical charge-discharge characteristics of bulk  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  alloy, the matrix and the 2nd phase alloys were fabricated separately by arc melting method and their electrochemical characteristics were studied and compared with the bulk alloy.

It was found that the discharge capacity was the lowest of 160 mAh/g in the 2nd phase alloy. The matrix alloy exhibited 200 mAh/g. Both were lower than that of the bulk alloy of 250 mAh/g. The matrix and the bulk alloys showed a similar properties in the activation stage, the high rate dischargeability and the self discharge characteristics. Also a significant capacity decrease was observed after activation in both alloys. Whereas the 2nd phase alloy showed the very different characteristics. This alloy was found to be difficult to activate. However the capacity was remained constant after the activation. Also the self discharge rate was seen to be better than those of the matrix and the bulk alloys.

## 1. 서 론

Ni-MH 전지의 음극으로 사용되고 있는 수소 저장 합금은 일반적으로  $AB_5$ 형과  $AB_2$ 형의 금속 간 화합물이다.  $AB_5$ 형 수소 저장 합금에는  $LaNi_5$ 가 대표적이며,  $AB_2$ 형 수소 저장 합금에는  $ZrV_2$ 가 대표적이다<sup>(1)</sup>. 이 중에서 현재 상용화되고 있는 것은  $AB_5$ 형 수소 저장 합금을 이용한 Ni-MH 전지이다.  $AB_2$ 형은 아직 크게 상용화되고 있지 않으며, 그 이유는 수소화물의 생성열이 너무 커서 활성화가 어렵고, 고온 충방전 특성이 떨어진다는 것입니다<sup>(2)</sup>. 이러한 단점에도 불구하고,  $AB_2$ 형은

$AB_5$ 형에 비해서 이론 방전 용량이 월등하게 높아서 현재 널리 연구되고 있다(예를 들면,  $LaNi_5=372$ mAh/g,  $ZrV_2=763$ mAh/g)<sup>(3-4)</sup>. 그래서 많은 연구자들이 이  $AB_2$ 형 수소 저장 합금의 수소화물을 생성열을 낮추어 앞서의 문제점을 개선하려고 노력하고 있다. 이러한 연구의 일환으로서 A site나 B site의 원소 일부분을 다른 원소들로 치환하는 다원계 합금에 대한 것이 있다. 그 대표적인 것은  $Zr-V-Mn-Ni$ 계 합금이다<sup>(5-6)</sup>. 이와같은 다원계 합금은 단일상으로 존재하지 않고 여러 상으로 혼재해 있어 각상들의 전기 화학적 충방전 특성에 대한 명확한 이해가 요구되고 있다. 본 연구

에서는  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  합금에서 발견된 두 가지 상들이 전기 화학적 전극 특성에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다.

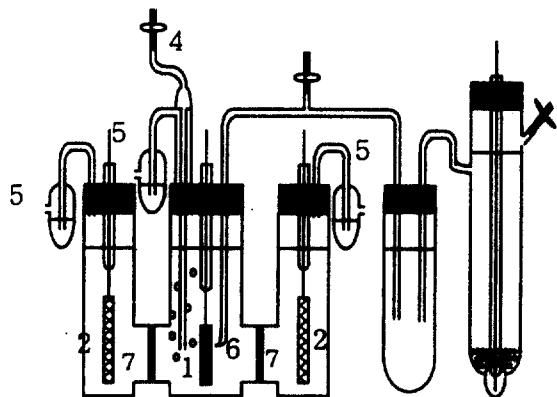
## 2. 실험 방법

### 2-1. 전극의 제작

$ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  합금을 Ar 분위기 하에서 arc melting에 의해서 button 형태로 제작하였다. 이 합금의 미세구조와 상을 SEM 및 XRD로 조사한 결과 이 합금은 두 가지 상으로 구성되어 있음을 관찰하였다. 그리고 각상의 조성은 EPMA로 분석하였고, 이 조성 분석결과에 따라서 합금을 arc melting으로 다시 제작하였다. 이 세 합금을 각각 Ar 분위기에서 파쇄하여 106~125 $\mu\text{m}$  크기의 합금 100mg을 취하여, 2wt% polyvinyl alcohol과 섞어서 foamed Ni substrate에 충진하였다. 그것을 120°C에서 1시간 동안 진공 진조한 후, 다시 foamed Ni에 싸서 600kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 눌러 음극을 제작하였다.

### 2-2. 전기 화학적 특성의 조사

cell의 구성은 Fig. 1과 같이 하였다. cell의 중앙 부에 음극을 넣고, 양끝에 양극을 설치하였다. 양극으로는 백금망을 사용하였고, 기준전극으로는 산화 수은 전극(Hg/HgO/6MKOH(aq))을 사용하였다. 그리고, 6M KOH 수용액을 전해질로 사용하였다. 이 cell을 충방전 시험기(北斗 電工, HOKUDO HJ201B)에 연결해서 전극이 saturated discharge capacity에 도달할 때까지 수행하였다. 충방전 시험은 정전류 20mA로 2.5시간 충전한 10분간 휴지한 다음 5mA로 -0.5V vs. Hg/HgO까지 방전하는 형태로 시행하였다. 충방전 시험을 하는 동안 cell의 온도는 30°C로 유지하였다.



1. negative electrode 2. positive electrode  
3. reference electrode 4. gas inlet 5. gas outlet  
6. Luggin capillary 7. sintered glass

Fig. 1 Schematic diagram of the 3-compartment cell

활성화된 후에는 고을 방전 특성과 자기 방전 특성을 조사하였다. 고을 방전 특성 조사는 고을 방전율, rate capability, 교환 전류 밀도의 측정을 통하여 이루어졌다. 고을 방전 특성을 조사할 때의 cell 유지온도 역시 30°C로 하였다. 고을 방전율(HRD)의 측정은 다음과 같은 방법에 의해서 수행하였다. 먼저, 전극을 완전히 충전시킨 후, 이를 50mA로 방전시켜서 방전 용량( $C_{50}$ )을 측정한 다음 10분간 휴지하고 나서, 다시 5mA로 방전시켜서 방전 용량( $C_5$ )을 측정하였다. 그리고 나서 다시 10분간 휴지 후 끝으로 2mA로 방전하여 방전 용량( $C_2$ )을 측정하였다. 위에서 구한 각 용량을 토대로 고을 방전율을 다음과 같은 식에 의해서 계산하였다.

$$HRD(\%) = \frac{C_{50}}{C_{50} + C_5 + C_2} \times 100 \quad (1)$$

그리고, rate capability는 전극을 완전히 충전시킨 후, 방전전류를 각각 2.5mA, 25mA, 100mA, 250mA, 500mA로 하여 방전용량을 측정하여, 방전전류에 따른 용량변화를 살펴 보았다. 끝으로, 교환전류 밀도( $J_o$ )는 먼저, 전극을 완전히 방전시킨 후, 20mA로 5분간 충전시킨 상태에서 10분간 휴지한 다음, linear polarization method(EG&G Model 273)를 이용하여 다음 식으로부터 구하였다.

$$R_p = \frac{\eta}{J} = \frac{RT}{nFJ_o} \quad (2)$$

자기 방전 특성을 알아보기 위해서 charge retention을 조사하였으며, 측정방법은 전극을 각각 30°C, 40°C, 60°C의 온도에서 완전히 충전시킨 후, 각 온도에서 일주일간 방치하였다. 그 다음으로 자기방전되고 남은 잔류용량을 측정하여 charge retention을 구하였다.

### 2-3. 물리적 특성의 조사

SEM을 이용하여 합금의 미세조직과 활성화된 후의 각 합금 전극의 단면을 관찰하였다. 그리고, EPMA로 SEM에서 관찰된 상의 조성 분석을 하였다. 합금 중 26μm이하의 입자들을 취하여 X-ray diffraction analysis로써 결정 구조를 분석하였으며, microvickers hardness tester로 경도를 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3-1. 합금의 조직과 조성

Fig. 2는 arc melting으로 제작한 ZrV<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ni<sub>1.2</sub> 합금 (이하 이 합금을 bulk 합금이라 칭함)의 SEM 조직사진이다.

관찰된 조직은 흰 부분과 검은 부분으로 나뉘

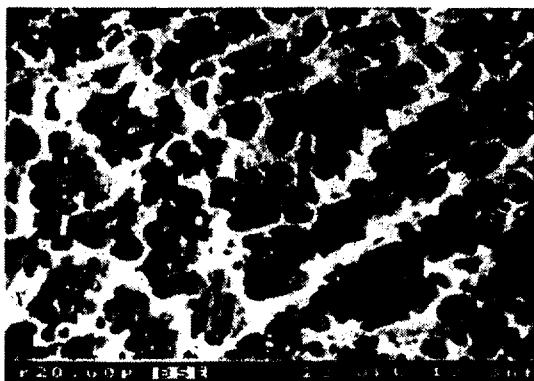


Fig. 2 SEM image of ZrV<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ni<sub>1.2</sub> alloy

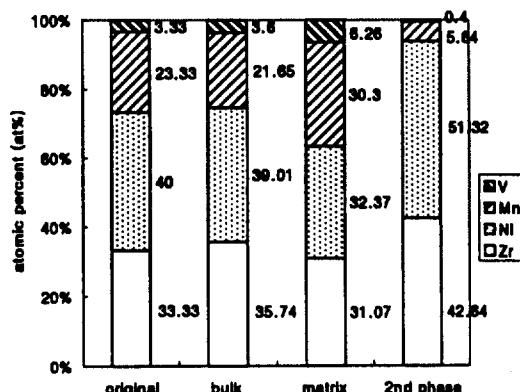


Fig. 3 Composition analysis by EPMA

어져 있으므로 두 개의 상이 존재할 것으로 추정되었다. 그래서 각 상에 대한 조성을 EPMA로 분석하였다. 그 결과 SEM 조직사진에서 검은 부분으로 나타난 것의 조성은 ZrV<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.98</sub>Ni<sub>1.04</sub>(이하 이 합금을 matrix 합금이라 칭함)이었고, 흰 부분의 조성은 ZrV<sub>0.01</sub>Mn<sub>0.13</sub>Ni<sub>1.2</sub>(이하 이 합금을 2nd phase 합금이라 칭함)이었다. EPMA에 의해서 분석된 각 상의 성분비를 atomic %로 나타낸 것이 Fig. 3이다. 이 Fig.에서 알 수 있는 것은 목적했던 그런 bulk 합금의 조성과 실제 arc melting으로 제작한 합금의 조성 ZrV<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.606</sub>Ni<sub>1.09</sub> 사이

에는 Mn과 Ni양에서 약간의 차이가 있다는 것이다. 이것은 각 구성 성분의 melting point 차이 ( $Zr=1852^{\circ}C$ ,  $V=1890^{\circ}C$ ,  $Mn=1244^{\circ}C$ ,  $Ni=1453^{\circ}C$ )와 평형 중기압의 차이에 대해서 Mn과 Ni이 일부 휘발로 손실되었기 때문인 것으로 추정된다. 그리고, Fig. 3에서 관찰할 수 있는 또 하나는 계산에 의한 bulk 합금의 성분비와 실제 arc melting에 의해서 만들어진 bulk 합금, 그리고 이 합금 내에서의 matrix의 성분비는 거의 비슷하게 나타났으나, 2nd phase의 성분비는 다른 세 개의 것들과 확연하게 차이가 났다. 즉, 2nd phase에서는 matrix에 비해서 Ni과 Zr의 상대적 성분비가 상당히 크게 나타났고, 그에 비해서 V과 Mn은 거의 존재하지 않았으며, 이러한 조성은 V과 Mn을 제외하면  $Ni_{11}Zr_9$  화합물의 조성과 거의 비슷한 성분비를 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나, 2nd phase에서는 거의 존재하지 않던 V과 Mn이 matrix에서는 성분비의 37%를 차지하고 있는 것으로 보아서 이 두 원소들이 matrix쪽으로 몰려 있는 것으로 사료된다.

### 3-2. 결정 구조

각 상에 대한 결정 구조를 알아보기 위하여 X-ray diffraction analysis를 실시하였다. Fig. 4는 세 합금에 대한 X-ray 분석 결과이다. Bulk 합금의 각 peak에 대한 면지수를 index해 본 결과, 주로 C15(fcc) 결정 구조를 가지고 있었고, 소량의  $Ni_{11}Zr_9$ 이 compound로 들어 있었다. 이로써 2nd phase가 존재한다는 것을 다시 한 번 확인할 수 있었다. matrix 합금에 대해서 각 peak에 대한 면지수를 index해 본 결과로는 C15(fcc)와 C14(hcp) 구조가 혼재하고 있었으며, 역시 소량의  $Ni_{11}Zr_9$ 이 compound로 존재하고 있었다. 2nd phase 합금에서는  $Ni_{11}Zr_9$ 이 주를 이루고 있었으

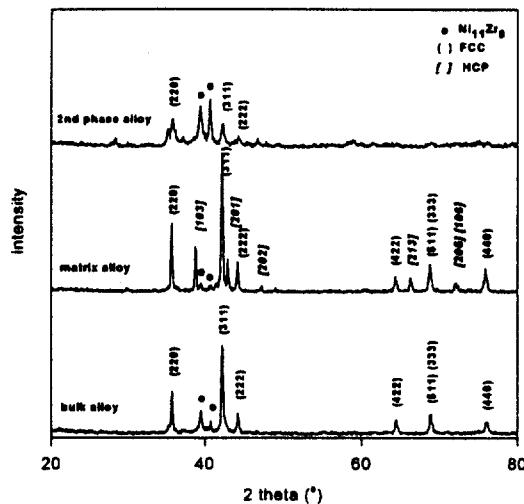


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the bulk, matrix and 2nd phase alloy

며, C15(fcc) 구조가 약간 발견되었다. 결국, 앞의 EPMA 분석 결과에서 2nd phase에서의 Zr과 Ni의 성분비가 다른 것보다 상대적으로 높았던 것은  $Ni_{11}Zr_9$ 이라는 compound가 다양 만들어졌기 때문인 것으로 보인다. 결과적으로 세 합금 모두 단일상으로는 존재하지 않았다.

이상의 결과로부터 bulk 합금 내에 존재하는 C15구조와  $Ni_{11}Zr_9$  구조를 가지는 두상의 조성으로 분리 제작한 합금 내에는 또 다른 제2 혹은 제3의 상이 형성되어 본 실험에서 의도하고자 했던 상분리는 완전히 이루어지지 않았다.

### 3-3. 활성화 과정 및 방전용량

충방전 실험을 통해서 세 합금의 활성화되는 모습을 보여주는 것이 Fig. 5이다. Bulk 합금과 matrix 합금은 약 4 cycle 정도에서 활성화되었고, 2nd phase 합금은 약 15 cycle 정도에서 활성화가 되었다. 그러나, bulk 합금과 matrix 합금은

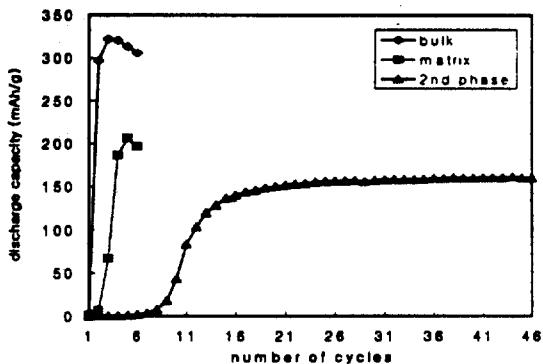


Fig. 5 Activation profiles of the bulk, matrix and 2nd phase alloy

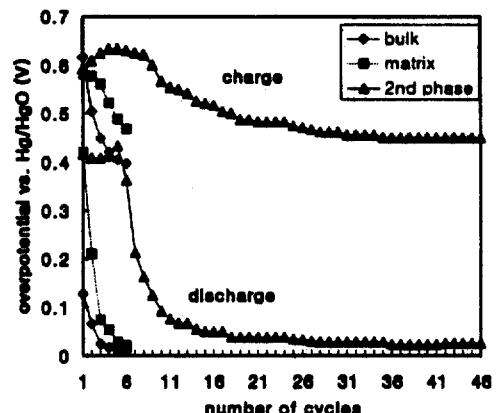


Fig. 7 Charge and discharge overpotentials of the bulk, matrix and 2nd phase alloy during activation

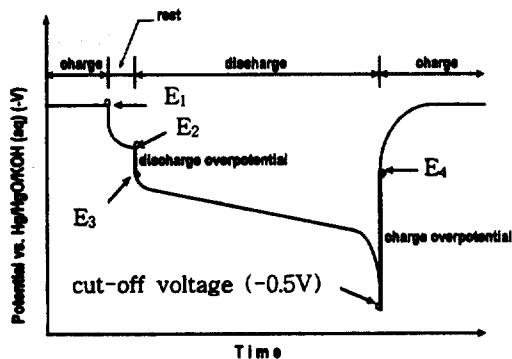


Fig. 6 Schematic diagram of charge-discharge profile

saturated discharge capacity에 도달한 이후에 곧바로 방전 용량이 감소하는 모습을 보이나, 2nd phase 합금은 40 cycles 이상에서도 일정한 방전 용량을 유지하였다. 방전 용량에 있어서는 bulk 합금의 방전 용량이 250 mAh/g으로 가장 높게 나타났고, matrix 합금이 200 mAh/g 그리고 2nd phase 합금의 방전 용량은 160 mAh/g으로 가장 낮게 나타났다.

활성화 과정을 좀 더 자세히 살펴보기 위해서 각 cycle에서의 overpotential의 변화를 살펴보았

다. Fig. 6은 충방전 profile의 개념도이다. 본 연구에서는, 충전이 끝나는 시점에서의 전위를  $E_1$ , 충전 이후 휴지 시간이 끝났을 때의 전위를  $E_2$ , 방전이 시작된 직후의 전위를  $E_3$ , 충전이 시작된 직후의 시점에서의 전위를  $E_4$ 라고 하였다. 여기서,  $(E_3 - E_2)$ 를 방전 과전압,  $(-0.5 - E_4)$ 를 충전 과전압으로 간주하였다.

활성화되는 과정에서 이 두 과전압의 변화를 나타낸 것이 Fig. 7이다. 충방전 실험을 하는 동안 활성화가 이루어지면서 방전 과전압 ( $E_3 - E_2$ )과 충전 과전압 ( $-0.5 - E_4$ )은 세 합금 모두에서 감소하였다. 그러나 충방전을 거듭하면서 bulk 합금과 matrix 합금에 비해서 2nd phase 합금의 과전압 감소가 훨씬 둔감하게 일어났다. 결국, 활성화가 잘 되는 합금은 충방전 실험을 거치는 동안 과전압의 감소가 급격하였고, 그렇지 못한 합금은 과전압의 감소가 느렸다. 이렇게 과전압이 감소하는 것은 활성화가 되면서 합금 표면의 산화물이 제거되고 입자 파괴가 이루어지면서 oxide-free surface가 생성되어 전극의 반응 표면적이 증가하



(a) bulk alloy



(b) matrix alloy



(c) 2nd phase alloy

Fig. 8 Cross-sectional views of the bulk, matrix and 2nd phase alloy electrodes after activation

Table 1 Microvickers hardness of the bulk, matrix and 2nd phase alloy

	bulk	matrix	2nd phase
hardness	730.4	671.6	593.2

기 때문인 것으로 생각된다. 그리고, 반응 표면적의 증가를 보여주고 있는 것이 Fig. 8이다. 이 그림은 활성화된 이후의 전극의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 활성화 과정에서 입자가 파괴되면서 전극의 표면적이 증가하는 데, 이러한 입자 파괴는 Table 1에서처럼 경도가 높은 bulk 합금과 matrix 합금에서 잘 일어났고, 이에 비해서 경도가 낮은 2nd phase 합금에서는 입자 파괴가 거의 일어나지 않아서 상대적으로 반응 표면적이 작았다. 따라서, 2nd phase 합금에서 활성화가 잘 되지 않은 것은 반응 표면적의 증가 속도가 상대적으로 느리고, 또한 이로 인한 과전압의 감소가 느렸기 때문인 것으로 생각된다.

방전용량의 경우 bulk에 비해 두상의 방전용량이 낮은 것은 의외의 결과이다. 즉 matrix와 2nd phase의 용량을 각상의 분율을 감안하여 계산하더라도 bulk의 용량에는 미치지 못하기 때문이다. 이에 대한 가능성 있는 설명은 전술한 바와 같이 분리 제작한 두 합금의 상은 단상이 아니라 또 다른 상이 형성되어 있는 것과 관련이 있는 것으로 추측된다. 이에 대해서는 현재 연구 중에 있다.

### 3-4. 고을 방전 특성

전극의 고을 방전 특성을 알아보기 위해서, Fig. 9와같이 여러 가지 방전 전류에서의 rate capability를 측정하였다. 모든 합금에서 높은 전류를 흘려줄수록 방전 용량은 감소하였다. 이 중

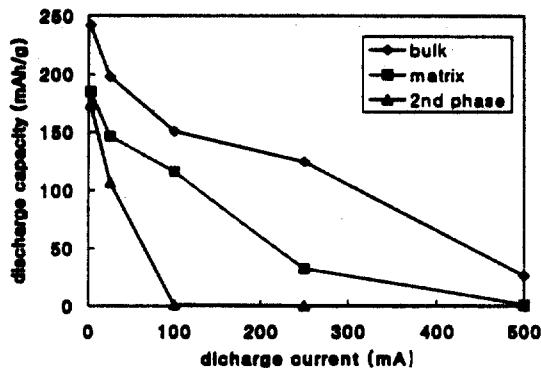


Fig. 9 Discharge current dependences of discharge capacities of all alloys

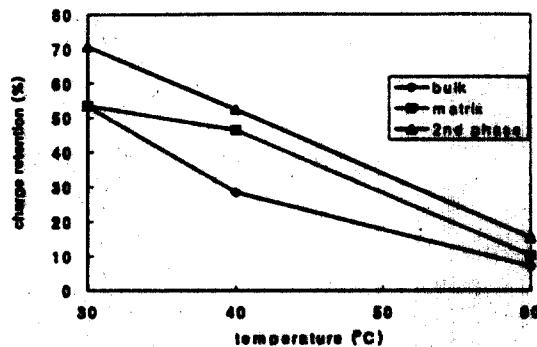


Fig. 11 Charge retention of all alloys at various temperatures

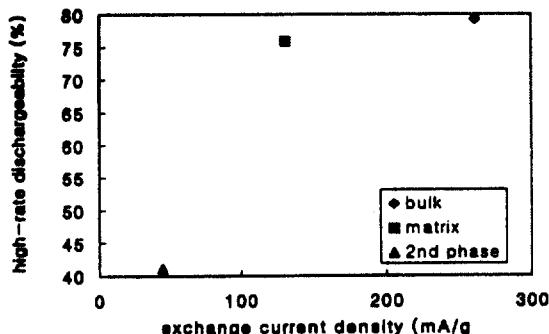


Fig. 10 Relationship between high-rate dischargeability and exchange current density of all alloys

2nd phase 합금에서는 100mA 이상의 전류를 흘려주었을 때 방전 용량이 거의 없었고, 또한 방전 전류의 증가에 따른 방전 용량의 감소가 급격하였다. 따라서, 2nd phase 합금의 고온 방전 특성이 가장 떨어졌다.

고온 방전 특성이 왜 이렇게 나타나는지를 알아보기 위해서 각 합금의 고온 방전율과 교환 전류 밀도를 측정하였다. 이 두 가지를 함께 나타낸 것이 Fig. 10이다. 이 때, 각 합금의 교환 전류 밀도는 bulk 합금이 261.1 mA/g으로 가장 높았고,

다음은 matrix 합금으로서 130.6 mA/g이었으며, 2nd phase 합금은 가장 낮은 44.3 mA/g이었다. 즉, 2nd phase 합금이 다른 합금에 비해서 교환 전류 밀도가 낮아서 전극 표면에서의 수소화 반응 속도가 매우 느린 것으로 생각된다. 그리고, 이 Fig.에서 교환 전류 밀도가 높을수록 고온 방전율이 높은 것을 볼 수 있다. 그러므로, 2nd phase 합금이 전극 표면에서의 수소화 반응 속도가 다른 합금에 비해서 느리기 때문에 고온 방전 특성이 떨어지는 것으로 사료된다. Iwakura 등도 이와 유사한 결과를 보고하고 있다<sup>(7)</sup>. 이처럼 전극 표면에서의 수소화 반응 속도가 느린 것은, 앞의 Fig. 8에서 나타낸 것과 같이 전극의 반응 표면적이 상대적으로 작기 때문인 것으로 생각된다.

### 3-5. 자기 방전 특성

Fig. 11은 각 합금 전극의 온도에 따른 charge retention 정도를 나타낸다. Fig.에서 보는 것처럼 온도가 증가함에 따라서 세 합금 모두 charge retention 양이 감소하였다. 그리고 2nd phase 합금이 다른 금속에 비해서 자기방전 특성이 좋게

나타났다.

음극의 자기방전은 합금의 평형 수소압과 관련이 있는 것으로 보고되어 있다<sup>(8)</sup>. 즉 합금의 평형 수소압이 1기압 혹은 cell의 내압보다 높을 때 잘 일어난다. Bulk 합금의 경우 온도가 상승함에 따라, 평형 수소압이 증가하여 자기방전율이 급상승된다고 보고 한 바 있다<sup>(9)</sup>. 그러나 2nd phase와 matrix의 평형 수소압은 현재 실험중에 있어 좀 더 연구가 필요할 것이다.

#### 4. 결 론

$ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  합금에 존재하는 미세 조직이 합금의 전기 화학적 특성에 미치는 영향은 다음과 같다.

1. 아크용해법으로 제조한  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  합금은  $ZrV_{0.2}Mn_{0.98}Ni_{1.04}$  조성으로 이루어진 C15형의 Laves구조의 matrix와  $ZrV_{0.01}Mn_{0.13}Ni_{1.2}$  조성으로  $Zr_9Ni_{11}$ 의 금속간화합물 구조를 가지는 2nd phase로 구성되어 있었다.
2. 분리 제작한 matrix 합금에는 C15(fcc)와 C14(hcp) 구조와 소량의  $Ni_{11}Zr_9$ 의 compound로 존재하였으며, 2nd phase 합금에서는  $Ni_{11}Zr_9$  상에 약간의 C15(fcc) 구조가 혼재해 있어 단상을 얻지 못하였다.
3. Bulk합금의 방전용량이 가장 높았고, 그 다음으로는 matrix 그리고 2nd phase 합금이 가장 낮았다.
4. Matrix합금은 bulk합금과 비슷한 고율 충방전, 활성화특성을 가지는 반면, 2nd phase 합금은 charge retention특성이 가장 우수하였다.
5. Matrix와 bulk합금은 활성화후 곧바로 퇴화되어 용량감소경향을 보였으나, 2nd phase는 활성화 후 약 30싸이클이 경과하여도 용량이 일정하게 유지되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 “부산대학교 학술 연구 조성비” 및 “동의대학교 학술 연구 조성비”의 지원을 받았으며 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. G. G. Libowitz : Electrochemical Society Proceedings, Vol.92-5(1992)
2. C. Iwakura and M. Matsuoka : Progress in Batteries & Battery Materials (Invited Review Paper), Vol.10(1991)
3. T. Sakai, M. Matsuoka and C. Iwakura : “Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths” Vol.21, Edited by K. A. Gschneider and L. Eyring, Elsevier Science Publishers, Amsterdam
4. C. Iwakura, S. Hazui and H. Inoue : Electrochimica Acta, Vol.41(1996), 3
5. C. Iwakura, H. Kasuga, I. Kim, H. Inoue and M. Matsuoka : Electrochimica Acta, Vol.41(1996), 17
6. I. Kim, W. Jung, D. Jang, C. Seo and W. Kim : Korean Journal of Materials Research, Vol.6(1996), 11
7. C. Iwakura, T. Oura, H. Inoue and M. Matsuoka : Electrochimica Acta, Vol.41(1996), 117
8. C. Iwakura, Y. Kajiya, H. Yoneyama, T. Sakai, K. Oguro and H. Ishigawa, J. Electrochemical Society, Vol. 136 (1989), 1351
9. I. Kim, C. Jeong, D. Han and W. Chung : The Second Japan-Korea Joint Seminar on Advanced Batteries, Extended Abstracts, (1997), 48