

## 니켈/금속수소 축전지의 금속수소 전극에 관한 연구( I )

김정선\* · 조원일 · 조병원 · 윤경석 · 김상주\* · 신치범\*\*

한국과학기술연구원 화공연구부

\*서울대학교 금속공학과

\*\*아주대학교 화학공학과

(1993년 7월 24일 접수, 1993년 9월 24일 채택)

### A Study on Metal Hydride Electrode of Ni/MH Battery(I)

Jeong-Seon Kim\*, Won-Il Cho, Byung-Won Cho,  
Kyung-Suk Yun, Sang-Ju Kim\*, and Chee-Burm Shin\*\*

Div. of Chem. Eng., KIST, Seoul 136-791, Korea

\*Dept. of Metallurgical Eng., Seoul Nat'l Univ., Seoul 151-742, Korea

\*\*Dept. of Chem. Eng., Ajou Univ., Suwon 441-749, Korea

(Received July 24, 1993, Accepted September 24, 1993)

**요 약 :** 고성능 니켈/금속수소 축전지를 개발하기 위하여 전극용량도 비교적 높고, 합금가격이 저렴한 Mm계 전극에 대하여 P-C-T 특성, 충전 특성, microencapsulation 방법 및 그 효과 등에 관한 연구를 수행하였다. P-C-T 특성조사로부터 플래토압력, 수소저장량을 구하였는데, Mm계 합금인 경우는 각각 0.4 기압, 310 mAh/g으로 나타났다. Microencapsulation 처리를 함으로써 도전재를 혼합한 전극보다 전극용량 및 전극의 안정성을 향상시켰으며, 또한 전처리없이 microencapsulation 처리가 가능하였다. Microencapsulation 처리한 Mm계 합금의 전극용량은 240~250 mAh/g(0.2 C)이었다.

**Abstract:** A study on Mm type electrode which is relatively high in electrode capacity and low in material cost was performed to develop high performance nickel-metal hydride battery. The electrode characteristics were investigated by P-C-T, charge-discharge and microencapsulation treatment experiments. The plateau pressure and hydrogen absorption capacity obtained from the P-C-T experiment were 0.4 atm and 310 mAh/g, respectively. The electrode capacity and stability of microencapsulated electrode were improved than those of conductor mixed electrode and the microencapsulation was possible without pretreatment. The electrode capacity of microencapsulated Mm type alloy was 240~250 mAh/g(0.2 C).

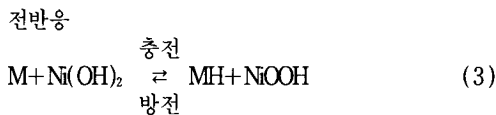
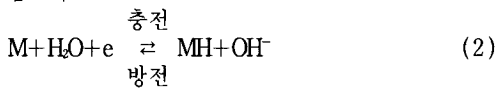
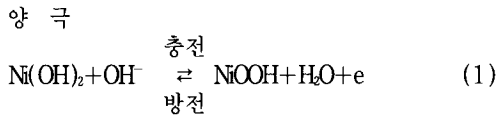
### 1. 서 론

최근 들어 에너지, 환경 및 경제적인 측면에서 고성능 축전지의 개발이 절실하게 요청되고 있으며, 이러한 요구에 대응하는 신형 2차 전지 중의 하나로서 수소저장 합금을 음극으로 사용한 니켈-금속수소 축

전지가 있다. 이 전지는 기본적으로 니켈-카드뮴 축전지의 카드뮴 음극을 금속수소 음극으로 바꾼 것으로서, 이론적 용량밀도가 높고 급속 충전이 가능하며, 조성을 변화시켜서 전극특성을 임의로 조정할 수 있는 장점이 있다.

니켈-금속수소 축전지는 양극으로 니켈 전극, 음극으로 금속수소 전극, 전해액으로는 KOH 수용액을

각각 사용하는 상온 동작형 알칼리 축전지로서 그 충전방전반응은 다음과 같다[1-5].



전지 평형전압은 금속수소 전극의 종류에 따라서 다르게 나타나는데, LaNi<sub>5</sub>인 경우 1.32 V이지만 실제로는 내부저항 등에 의하여 방전전압이 감소하여 약 1.2 V 정도로 나타난다.

금속수소 전극의 특성은 수소저장 합금의 종류와 조성에 따라서 달라지며, 지금까지 개발된 합금으로는 LaNi<sub>5</sub>계, MmNi<sub>5</sub>계, TiNi계, ZrV<sub>2</sub>계 합금 및 이들 합금을 기본으로 한 다성분계 합금 등으로 크게 AB<sub>5</sub>계와 AB<sub>2</sub>계로 나누어진다.

근래에는 주로 전극용량도 비교적 높고, 합금가격이 저렴한 MmNi<sub>5</sub>계 합금과 전극용량이 매우 높은 AB<sub>2</sub>계 합금에 대한 연구가 이루어지고 있다. 합금가격의 저렴화가 기대되고 있는 MmNi<sub>5</sub>계 합금은 수소 평형압력이 높고 상온상압하에서 충전하기가 곤란하기 때문에 전기용량이 매우 작다. 이러한 문제점은 합금원소인 Ni의 첨가량을 줄이면서 대신에 Mn, Al 및 Co 원소를 첨가하여 MmNi<sub>5</sub> 합금의 평형압력을 충전가능한 영역까지 저하시켜서 200~300 mAh/g의 전극용량을 갖게 하며, 아울러 전지수명도 향상시킴으로써 해결할 수 있는 것으로 알려졌다. 또한 최근에는 전지수명 증대 및 고율 방전특성을 향상시키기 위하여 전극제조시 합금분말에 microencapsulation 처리를 하는 방법이 제안되었으며, 이와 아울러 합금 제조시의 합금조성과 수명특성에 관한 연구도 수행되고 있다[6-12].

본 연구에서는 고성능 니켈-금속수소 축전지를 개발하기 위하여 전극용량도 비교적 높고, 합금가격이 저렴한 Mm계 전극에 대하여 P-C-T 특성, 충전방전 특성, microencapsulation 방법 및 그 효과 등에 대한 연구를 실시하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험방법

본 실험에 사용된 수소저장 합금은 임의의 조성이 되도록 분말상의 순금속을 섞은 다음에 성형하고, Ar 가스를 사용하는 아르 용해로에서 제조하였다. 제조된 합금을 원료로 하여 P-C-T 특성(수소저장 특성) 및 제조된 금속수소 전극에 대한 정전류법에 의한 충전방전특성을 실험하였는데, 그 장치는 Fig. 1에 나타났다. 충전방전실험은 Multistat(영국, Sycopel Scientific Co.) 충전방전 시험기를 사용하여 실시하였으며, 이때 기준전극(Hg/HgO)에 대한 금속수소 전극의 전위변화를 Chart Recorder(Gold Star-Honey Well Co, DPR 500)를 사용하여 기록하였다.

전해조는 용량 63ml(내부직경 35mm, 높이 65mm)의 MP nylon 재질의 밀폐용기를 사용하여 내부압력 5기압까지 기체 누출이 되지 않도록 하였다. 전지 제조는 현재 소형 니켈-카드뮴 축전지에서 사용되고 있는 니켈 전극을 금속수소 전극의 양쪽에 분리막을 사이에 두고 배치하고 양쪽 바깥면을 아크릴 housing으로 고정시킨 후 전해액을 아크릴 housing이 잠기도록 가하여 전해액이 전극에 충분히 공급되도록 제조하였다.

### 2.2. 실험방법

실험재료는 아르 용해로에서 제조한 Mm계 합금과 미국 Aldrich사에서 구입한 LaNi<sub>5</sub>를 사용하였으며, Mm계 합금의 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다.

수소저장 합금의 P-C-T 특성은 Fig. 1(a)의 측정 장치를 사용하여, 다음과 같이 구하였다. 우선 밸브 V<sub>1</sub>과 V<sub>2</sub> 사이의 저장용기(A)의 부피, V<sub>A</sub>와 수소 반응조(B)의 부피, V<sub>B</sub>를 측정된 후, 밸브 V<sub>1</sub>과 V<sub>2</sub>를 닫은 상태에서 저장용기와 수소 반응조의 압력을 읽고, 밸브 V<sub>2</sub>를 잠시 열어서 일정량의 수소를 반응조

Table 1. Chemical Formular of Fabricated Mm Type Alloys

	Chemical formular(mole ratio)
A1	MmNi <sub>3.5</sub> Co <sub>0.7</sub> Al <sub>0.8</sub>
A2	MmNi <sub>3.55</sub> Co <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.4</sub> Al <sub>0.3</sub>
A3	MmNi <sub>3.6</sub> Co <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.6</sub> Al <sub>0.2</sub>
A4	MmNi <sub>3.8</sub> Co <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> Al <sub>0.2</sub>
A5	MmNi <sub>3.5</sub> Co <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.4</sub> Al <sub>0.3</sub>

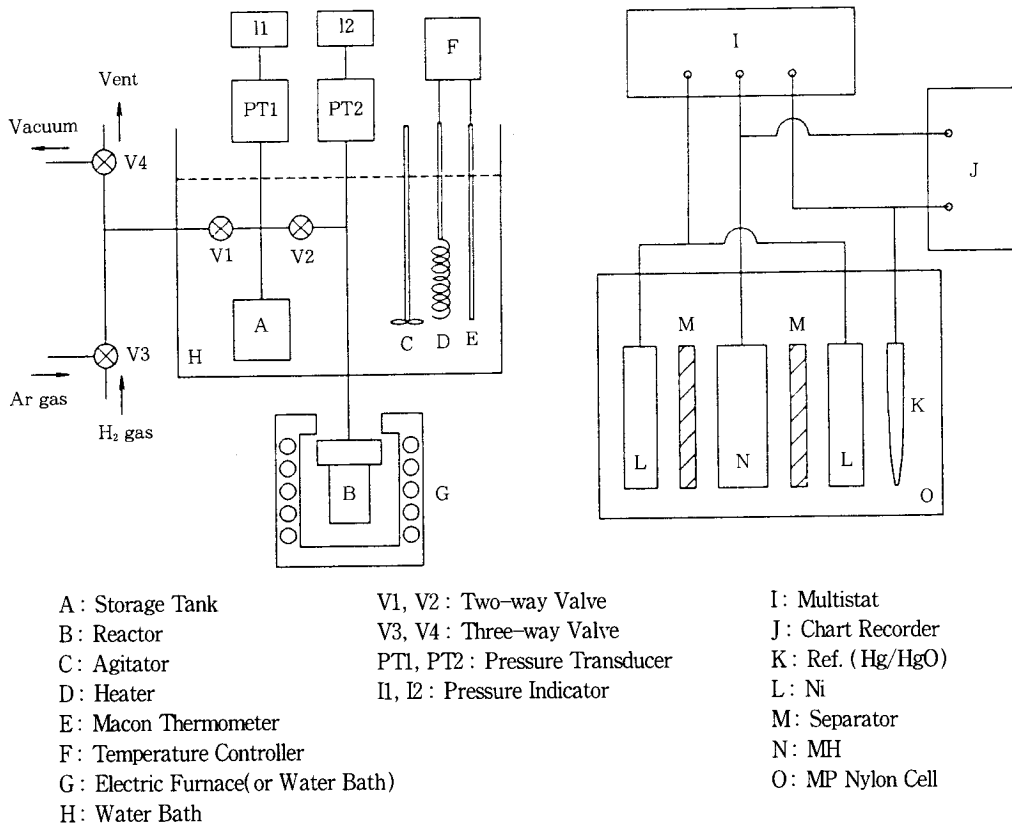


Fig. 1. Experimental apparatus of P-C-T(a) and charge-discharge(b) tests.

에 유입한 다음 밸브  $V_2$ 를 다시 닫는다. 수소저장 합금과 수소가 충분히 반응하여 평형상태에 도달하였을 때 각각의 압력을 측정하여 van der Waals 기체식으로부터 수소저장 합금으로 흡장된 수소원자의 몰수를 구한다. 이와 같은 방법으로 수소 평형압력(P)과 일정온도(T)에서의 수소조성(C)을 나타내는 P-C-T곡선을 구할 수 있다. 수소저장 합금분말은 아크 용해로에서 제조한 수소저장 합금을 20기압의 수소로 수소흡장시키고 진공으로 탈수소시킨 후 ball mill로 분쇄하여 325mesh 이하로 준비하였다.

금속수소 전극은 paste법으로 제조하였으며, 전극에 전도성을 부여하기 위하여 도전재를 섞거나 microencapsulation처리를 하였다. 전도성이 부여된 수소저장 합금은 일본 Sumitomo 상사의 61wt% PTFE 분산액을 수소저장 합금의 10wt%로 혼합하여 미국 National Standard사의 Ni fibrex에 도포하고 120°C, 1시간 동안 건조한 후, 5ton/cm<sup>2</sup>로 압착

하여 전극을 제조하였다. Microencapsulation은 수소저장 합금의 표면에 금속성분의 도전막을 피복하여, 전극의 전도성 및 전극특성을 향상시키는 방법으로 일반적으로 구리 또는 니켈을 무전해 도금법으로 피복하고 있으나, 본 연구에서는 무전해 구리 도금법을 이용하였는데 사용된 용액조성 및 조건은 Table 2와 같다. Microencapsulation은 전처리를 하는 경우와

Table 2. Soltion Formulations of Electroless Copper Plating

Composition	Concentration(g/l)
Copper sulfate	10
EDTA(Sodium salt)	20
Formaldehyde	7.5
Sodium hydroxide	10
Temperature	25°C

하지 않는 경우에 대하여 실시하였는데, 전처리는 감응화(SnCl<sub>2</sub> 용액), 활성화(PdCl<sub>2</sub> 용액)의 순서로 실시하였다.

충방전실험은 정전류 시험법을 이용하였는데, 충전은 겔보기 전류밀도 12.5mA/cm<sup>2</sup>에서는 6시간(방전율 0.2C, 120% 충전), 6.25mA/cm<sup>2</sup>에서는 12시간(방전율 0.1C, 110% 충전) 동안 하였으며, 방전은 충전시와 동일한 전류로 금속수소 전극의 기준전극(Hg/HgO)에 대한 전위가 -0.5V가 될 때까지 실시하였다. 사용된 전해질은 30% KOH + 20g/l LiOH 용액이었으며, 온도는 상온으로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 수소저장 합금의 P-C-T 특성

수소저장 합금의 특성을 평가하는 수단으로 일반적으로 P-C-T곡선이 이용되고 있는데, 미국 Aldrich 사의 LaNi<sub>5</sub> 및 본 실험에서 제조한 A5 합금에 대하여 얻어진 P-C-T특성곡선은 Fig. 2와 같다. P-C-T곡선 중에서 I-구역은 수소기체가 Sieverts 법칙에 따라서 수소기체 분압의 제곱근에 비례하여 합금 중에 고용되는 영역이고, II-구역은 고용상(보통 α상이라 칭함)과 금속 수소화물(보통 β상이라 칭함) 및 수소 기체상이 공존하는 영역이며, III-구역은 금속 수소화물(β상) 단상과 기체상이 공존하는 영역이다. α상과 β상이 공존하는 영역(II)에서 이상적으로는

압력이 변하지 않으므로 플라토(plateau) 영역이라 한다. 이 영역에서는 압력의 변화없이 다량의 수소 저장과 방출이 가능하나 실제 합금의 플라토압력은 완전히 평탄하지는 않다. 또한 저장과 방출에는 히스테리시스가 존재한다.

고에너지밀도의 수소저장 합금의 선택에는 플라토 영역의 길이가 긴 재료가 유리하며, 플라토영역의 평형 수소압력은 전극전위와 충방전효율을 나타낸다. 즉, 수소저장 합금의 평형 수소압력, P(H)는 Nernst 식(4)에 따라서 전극의 평형전위에 해당한다[1].

$$E = -0.93 - 0.029 \log P_{H_2} \text{ (vs. Hg/HgO, 6M KOH)} \quad (4)$$

이 식에서 평형 수소압력이 10배 변하여도 평형전위의 변화는 29mV정도일 뿐이므로 플라토압력의 평탄성은 전극용 수소저장 합금의 평형전위에는 별로 영향을 미치지 않으나 플라토압력이 큰 경우에는 전위가 보다 음(-)으로 되어 수소기체의 발생전위에 근접하기 때문에 충전시 수소가 합금중에 흡장되기 보다는 수소기체 상태로 전해액으로 방출되는 경향이 증가하여 충전효율은 저하하고 또한 밀폐 전지에서는 내압이 상승하게 되며 급속 충방전에는 전지 특성이 나쁘게 나타난다. 따라서 전지의 사용온도인 -20~60°C의 온도범위에서 플라토압력이 10<sup>-3</sup> 기압에서 1 기압이 되도록 조절하는 것이 중요하다. 이로부터 적절한 전극용 수소저장 합금의 선택에는 에너지밀도에 영향을 미치는 플라토영역의 길이와 전극전위와 충방전효율에 영향을 미치는 플라토압력이 중요한 요소임을 알 수 있다.

MmNi<sub>5</sub> 합금의 경우, 그 플라토압력이 15기압 정도이므로 전지용 전극으로서는 적합하지 않다는 것을 알 수 있으며[10], A5 합금의 상온에서의 플라토압력은 MmNi<sub>5</sub> 합금에 비하여 매우 낮은 0.4기압 정도이므로 전지용으로 적합한 것으로 나타났다. 이 합금에 대하여 5기압 이하에서의 수소저장량, 즉 P-C-T 용량을 구한 결과 약 310mAh/g이었다. 또한 온도가 45°C인 경우는 상온인 경우보다 플라토압력은 상승하였으며, 그 영역이 짧아졌다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 전극으로 사용시 온도가 증가함에 따라서 충전효율 및 전극용량이 다소 저하된다는 것을 의미한다.

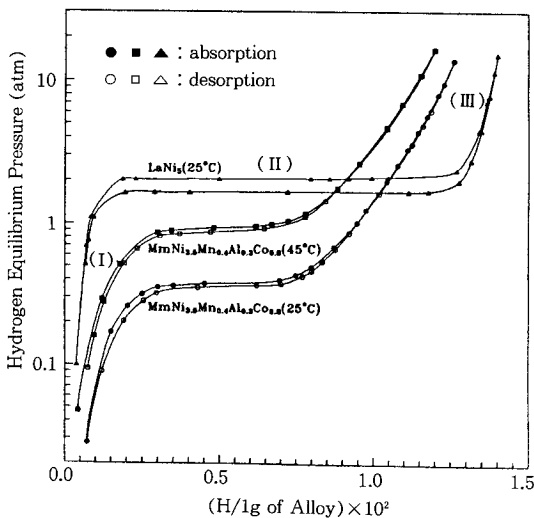


Fig. 2. P-C-T curves of LaNi<sub>5</sub> and MmNi<sub>3.5</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Co<sub>0.8</sub> alloys (25°C, 45°C).

#### 3.2. 도전재가 혼합된 전극의 충방전 특성

일반적으로 전지용 전극 제조시에 고려할 사항들의

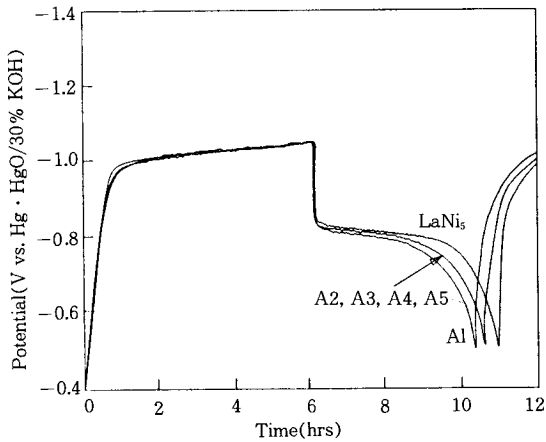


Fig. 3. Charge-discharge characteristics of copper mixed electrode(12.5mA/cm<sup>2</sup>).

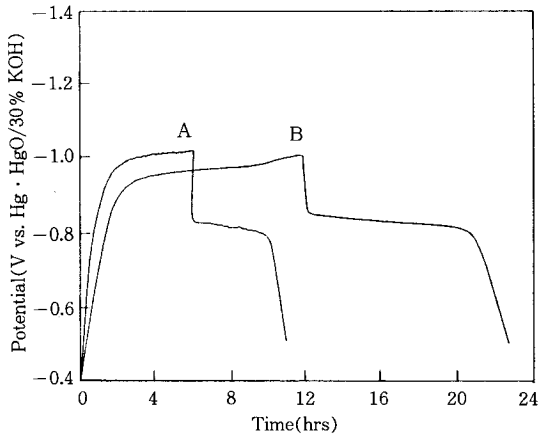


Fig. 4. Effect of current density on the charge-discharge characteristics(LaNi<sub>5</sub>, A: 12.5mA/cm<sup>2</sup>, b: 6.25mA/cm<sup>2</sup>).

하나는 전극 자체가 갖는 고유의 용량크기도 중요하지만, 이러한 용량이 분말상의 수소저장 합금에 분포되므로, 전지반응시 각각의 분말상에서 나오는 용량을 집전체에 잘 전달되게 하는 것도 중요하다. 본 연구에서는 이러한 효과를 증대시키기 위하여 도전재를 혼합하여 전극을 제조하였으며, 이러한 전극에 대한 충방전곡선을 구한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 금속수소 전지의 충방전곡선을 보면, 충전시 초기에는 식(2)와 같은 반응에 따라서 수소저장 합금이 금속 수소화물로 환원되다가 충전이 거의 이루어지면

물의 전기분해에 의한 수소 발생반응이 일어난다. 이에 따라 충전 말기에 전위의 상승이 약간 나타나는데, 이러한 현상은 충전 조건에 따라 다소 다르게 나타나며 전류밀도에 따른 충방전 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 그림으로 알 수 있듯이 충전 전류밀도가 낮은 경우에는 전위 상승 현상이 잘 나타나지만, 충전 전류밀도가 높은 금속 충전일 때는 잘 나타나지 않고 금속 수소화물의 환원반응과 함께 수소 발생반응이 일어난다. 그 이유는 전류밀도가 높으면 전위가 높아지므로 금속 수소화물의 환원반응과 수소 발생반응이 동시에 일어나며, 또한 금속표면에서의 수소분자 형성속도가 수소원자의 금속 격자 내로 확산되는 속도보다 빠르게 되어 수소기체로 방출되기 때문이다. 방전시는 금속 수소화물이 금속으로 산화되는 반응이 일어난다.

그림으로부터 구한 전극용량은 LaNi<sub>5</sub>의 경우가 가장 높았으며, MmNi<sub>3.5</sub>Co<sub>0.7</sub>Al<sub>0.8</sub>의 경우에 가장 낮았다. Mm계 합금의 경우를 자세하게 관찰하여 보면, Mn이 첨가된 경우의 합금이 첨가하지 않은 것보다 전극용량이 크게 나타난 것을 알 수 있었는데, 이는 Mn의 첨가에 의하여 합금의 수소저장 능력이 증대되었기 때문인 것으로 사료된다.

도전재 및 결합제를 포함한 활물질의 전극용량을 계산하여 보면, LaNi<sub>5</sub>인 경우는 250mAh/g, Mm계 합금인 경우는 220~230mAh/g으로 다소 적게 나타났다. 이와 같은 이유는 두 가지로 설명할 수 있는데, 첫째는 방전 전류밀도가 12.5mA/cm<sup>2</sup>로 비교적 급속 충방전을 하였기 때문인 것으로 사료되며, 둘째는 도전재를 첨가할 때, 불균일한 혼합으로 인하여 도전재가 충분한 도전역할을 못하였기 때문인 것으로 사료된다. 방전 전류밀도 즉, 방전 속도에 따른 전극 용량 변화는 추후 다시 언급하겠다. 한편, 충방전시의 전위를 보면 전위의 흔들림이 나타나는데, 이것 역시 도전재의 불충분한 역할에 기인하는 전극의 불안정 때문인 것으로 사료된다.

이상의 결과를 볼 때, 도전재를 사용하여 전극을 제조하는 것은 전극용량 및 전극안정성에 다소 문제가 있는 것으로 사료되어, microencapsulation에 대한 연구를 실시하였다.

### 3.3. Microencapsulation시킨 전극의 충방전 특성

Fig. 5는 microencapsulation으로 제조한 전극의 충방전 특성을 나타낸 것으로서, 앞에서 언급한 도전

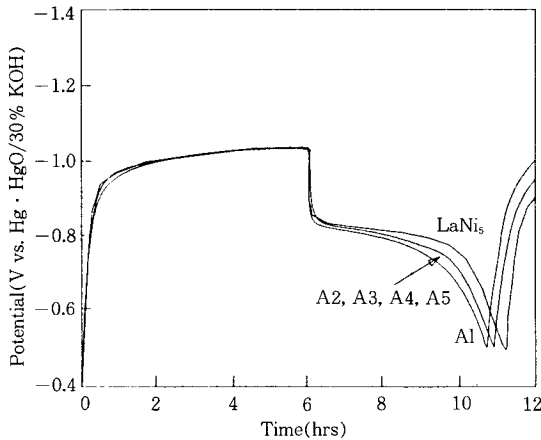


Fig. 5. Charge-discharge characteristics of microencapsulated electrode with pretreatment (12.5 mA/cm<sup>2</sup>).

재를 사용하는 경우보다 용량이 다소 증가된 것을 알 수 있으며, 또한 전위도 비교적 안정하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 전극용량을 구한 결과 약 240~250mAh/g으로 나타났는데, 이는 도전재를 혼합하는 경우보다 약 10%의 용량증가를 가져왔으며, 본 연구에서 사이클 수명시험을 50회 정도 실시한 결과 전극특성에 아무런 변화가 없는 것으로 미루어 볼 때, 전극이 안정화되어 전극수명이 크게 증진될 것으로 사료된다. Microencapsulation시 전처리(감응화 및 활성화)과정은 공정이 복잡할 뿐만 아니라 PdCl<sub>2</sub>의 사용에 따른 전극의 제조원가를 크게 상승시키며 또한 공해물질을 배출하기 때문에 상당한 문제점을 안고 있다. 따라서 본 연구에서는 전처리를 행하지 않고 무전해도금을 실시하여 microencapsulation시킨 전극을 제조하였으며, 이에 대한 충방전 실험결과를 Fig. 6에 나타냈다. 전처리한 경우와 비교하여 볼 때 충방전 특성이 거의 동일하게 나타났으며, 이로부터 전처리를 행하지 않고 microencapsulation 처리를 하여도 가능하다는 사실을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 수소저장 합금분말의 표면, 전처리한 후의 표면, 무전해 구리도금한 후의 표면 및 전처리 없이 무전해 구리도금한 표면을 관찰한 사진이다. 수소저장 합금 분말은 수소저장 합금을 수소 흡탈착시킨 후 기계적으로 분쇄하여 제조하였기 때문에 그 형상이 모가 나있고 표면이 비교적 깨끗하게 나타났다. 전처

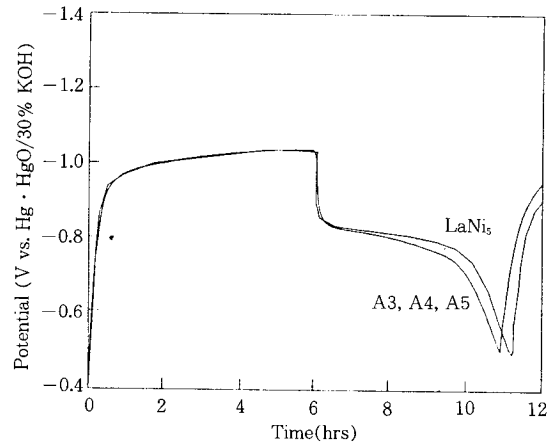
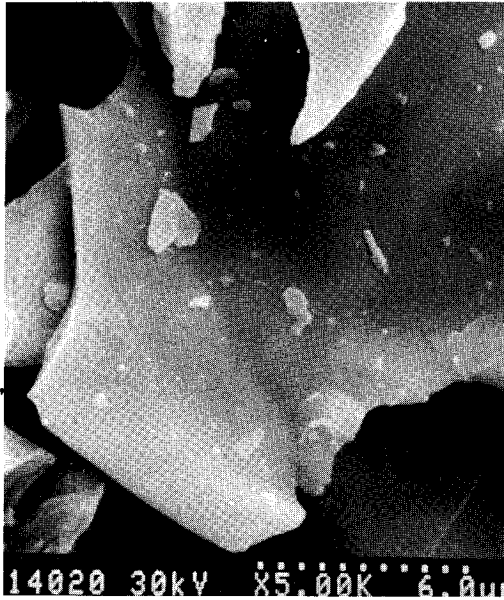


Fig. 6. Charge-discharge characteristics of microencapsulated electrode without pretreatment (12.5 mA/cm<sup>2</sup>).

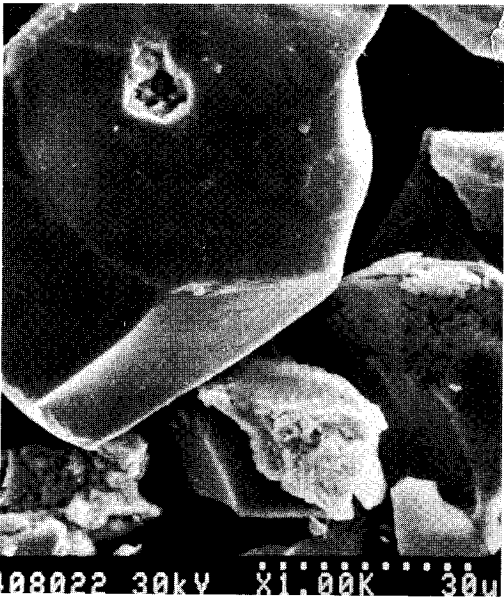
리를 실시한 표면을 살펴보면 Pd이 매우 작은 입자 형태로 전 표면에 피복되어 있는 것을 알 수 있는데, 이와 같은 Pd 미립자가 무전해 도금의 활성화 역할을 하는 것으로 사료된다. 전처리를 실시한 후 무전해 구리도금을 한 표면을 살펴보면, 매우 매끈하고 균일하게 구리가 피복되어 있음을 관찰할 수 있다. 균일한 구리의 전착은 전처리시 합금표면에 피복된 Pd에 의한 활성화에 기인하며, 이에 반하여 전처리 없이 무전해 구리도금을 실시한 합금의 표면은 구리가 매우 작은 입자의 형태로 피복되어 있음을 관찰할 수 있는데, 이는 활성화 역할을 하는 Pd이 없기 때문에, 구리의 도금이 균일하게 분포되지 않고, 특정지역에서 석출에 의하여 도금이 일어나서 입자상으로 구리가 피복되는 것으로 사료된다. 전처리에 의한 Pd의 피복은 특정한 지역에 국한하지 않고 합금의 전체 표면에서 균일하게 일어나므로 무전해 구리도금시 구리의 도금이 매끈하고 균일하게 이루어진다. 이를 기초로 하여 microencapsulation시 무전해 도금되는 구리의 양에 따른 전극용량의 변화를 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 무전해 도금되는 구리의 양이 10wt%와 20wt%인 경우의 전극용량은 별다른 차이가 없었으나 5wt%에서는 상당히 감소하였다. 이와 같은 현상은 5wt%인 경우, 도금된 양이 너무 적은 관계로 충분한 도전성을 부여하지 못하였기 때문인 것으로 사료되며, 이를 확인하기 위하여



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 7. SEM photographs of alloy powder(original(a), after pretreatment(b), after electroless Cu plating with (c) and without(d) pretreatment).

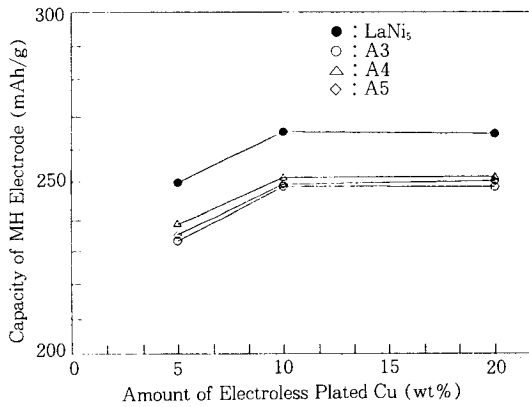


Fig. 8. Effect of copper amount in microencapsulation on the electrode capacity(12.5mA/cm<sup>2</sup>)

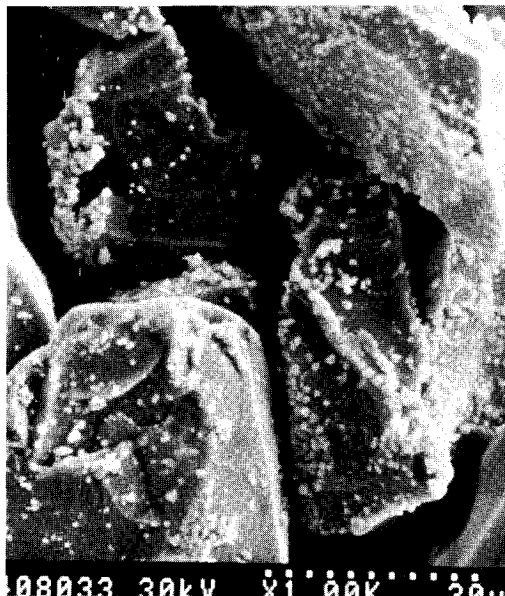
무전해 도금한 후의 합금표면을 SEM으로 관찰한 결과 Fig. 9와 같이 나타났다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 10, 20wt%에서는 도금상태가 양호하였으나, 5wt%에서는 도금상태가 매우 불량하였으며, 상기의 결과도 이러한 도금상태에 기인한 다는 사실을 확인할 수 있었다. 따라서 적절한 무전해 구리도금양

은 10~20wt%인 것으로 판단된다.

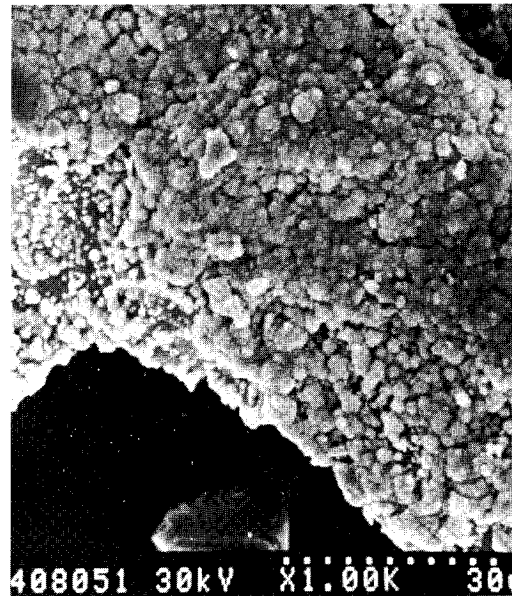
전술한 바와 같이 방전 전류밀도(방전율)에 따른 전극용량 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 10에



(b)



(a)



(c)

Fig. 9. SEM photographs of alloy powder after electroless Cu plating without pretreatment(5wt%(a), 10wt%(b), 20wt%(c)).



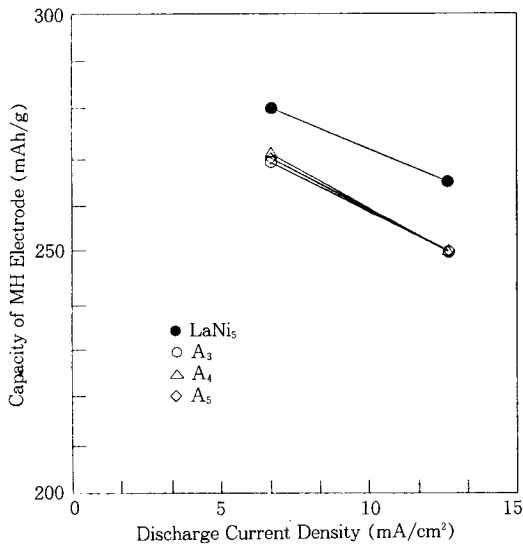


Fig. 10. Effect of discharge current density on the electrode capacity.

나타내었는데, 방전 전류밀도가 증가할수록 전극용량은 감소하였다. 또한 충전 전류밀도가 높은 경우에는 용기의 내부 압력이 매우 빠르게 상승하는 것을 알 수 있었다. 이는 충전 전류밀도가 높은 경우에는 충전 효율이 저하되어 금속수소 전극이 금속 수소화물로 환원되는 대신에 수소기체가 발생하기 때문이다.

상기와 같은 용량시험 결과는 사이클 횟수를 50 회 정도 실시한 후에 얻은 것이며, 전극수명에 대하여 논할 수는 없지만, 그 결과를 종합하여 볼 때 LaNi<sub>5</sub>의 경우는 Mm계 합금보다 전극용량이 크다는 장점은 있지만 합금가격이 매우 고가인 결정적인 단점이 있으며, 더구나 전극수명이 짧다는 연구보고도 [13] 있는 것으로 미루어 보아, AB<sub>5</sub>계 합금 중에서는 Mm계 합금이 전지용으로 적합한 것으로 사료된다. 전극제조에 있어서는 무전해 구리도금으로 microencapsulation하는 것이 전극용량 및 전극수명의 측면에서 매우 효과적이며, 또한 전처리 없이 무전해 도금하는 것도 가능하였다. 앞으로의 연구는 전극수명의 관점에서 합금조성 및 microencapsulation에 대한 장기적인 수명시험이 이루어져야 할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

고성능 니켈-금속수소 축전지를 개발하기 위하여 Mm계 전극에 대한 연구결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Mm계 수소저장 합금의 플라토압력 및 P-C-T 용량은 각각 0.4기압, 310mAh/g이었다.
2. 도전재를 혼합하여 제조한 전극의 용량 및 전극 특성은 불량하였다.
3. Microencapsulation처리를 함으로써 전극용량 및 전극의 안정성을 향상시켰다.
4. 전처리없이 무전해 구리도금으로 microencapsulation처리가 가능하였으며, 적절한 무전해 구리도금양은 10~20wt%이었다.
5. Microencapsulation처리한 Mm계 합금의 전극 용량은 240~250mAh/g(0.2C)이었다.

#### 감 사

이 논문은 1992년도 한국전력공사 지원자금으로 시행한 기술개발사업의 기술개발 결과 중 일부임을 밝힙니다.

#### 참고문헌

1. 大角泰章, ソダと 鹽素, **10**, 343(1990).
2. 岩倉千秋外, 科學 と 工業, **65**, 305(1991).
3. 太田璋外, 電氣化學, **60**, 688(1992).
4. 湯淺活次外, National Technical Report, **37**, 44 (1991).
5. M. A. Fetcenko et al., *Power Sources*, **12**, 411 (1988).
6. H. Ishikawa et al., *J. Less-Common Met.*, **120**, 123(1986).
7. T. Sakai et al., *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 558 (1987).
8. K. Kando et al., *J. Less-Common Met.*, **172-174**, 1227(1991).
9. 高島正之外, 電氣化學, **60**, 231(1992).
10. H. Ogawa et al., *Power Sources*, **12**, 393(1988).
11. T. Sakai et al., *Electrochem. Soc. Proc.*, **92-5**, 59 (1992).
12. M. Tadokoro et al., *Ibid.*, **92-5**, 92(1992).
13. J. J. G. Willems, *Philips J. Res.*, **39**, 1(1984).