

Ni/MH 전지에서 Cu 도금에 의한 음극활물질의 전극 특성 향상

조진훈·김인중·이윤성·남기석·김기주·이홍기*

전북대학교 화학공학부, *우석대학교 화학과
(1996년 7월 8일 접수, 1997년 6월 17일 채택)

An Improvement in the Properties of MH Electrode of Ni/MH Battery by the Copper Coating

Jin Hun Cho, In Jung Kim, Yun Sung Lee, Kee Suk Nahm, Ki Ju Kim, and Hong Ki Lee*

Department of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

*Department of Chemistry, WooSuk University, Wanju 565-701, Korea

(Received July 8, 1996, Accepted June 17, 1997)

요약 : Ni/MH 전지에서 Cu 도금이 MH(metal hydride)음극의 전극 특성에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다. LaNi₅와 Cu 도금된 LaNi₅를 활물질로 사용하여 냉간압착법과 페이스트법의 혼용법으로 전극을 제조하였다. 그 결과 소량의 CMC(carboxymethylcellulose sodium salt)를 첨가하고 열처리를 행하지 않은 전극이 높은 방전용량을 보였다. LaNi₅보다는 Cu 도금된 LaNi₅를 활물질로 사용하여 제조한 전극의 방전용량이 증가하였으며, 이는 LaNi₅표면에 도금된 구리에 의해 전극의 전자 전도도가 증가되었기 때문이며 도금된 구리의 양이 증가할 수록 그 효과는 현저하였다. 또한 전극의 방전용량은 산성 무전해도금의 경우가 알칼리성 무전해도금을 행한 전극보다 우수한 용량을 나타내었다. Al이 첨가된 LaNi_{4.5}Al_{0.5}전극이 LaNi₅전극보다 우수한 방전용량을 보였다. 구리 도금이 LaNi₅의 피독특성에 미치는 영향을 CO기체의 피독실험으로 조사하였다.

Abstract : The effect of microencapsulation of metal hydride (MH) with copper on the electrode performance of a Ni/MH battery has been investigated. The MH electrodes were prepared with a combination of cold press and paste methods. The discharge capacity of the electrode increased with an addition of small amounts of CMC into the electrode, but decreased when heat-treated in an oxygen-free nitrogen flow. The capacity of a Cu-coated LaNi₅ electrode was higher than that of LaNi₅ electrode. The discharge capacity of the electrode prepared with Cu-coated LaNi₅ increased with the increase of copper content in the electrode. It is considered that the increase of copper content enhanced the current density on the electrode surface, leading to the increase of the discharge capacity. The MH electrode coated by an acidic electroless plating method showed much higher discharge capacity than that using an alkaline electroless plating method. The discharge capacity of the LaNi_{4.5}Al_{0.5} electrode was higher than that of the LaNi₅ electrode. Also, the effect of microencapsulation on the deactivation of LaNi₅ was studied using an absorption-desorption cycle in CO-containing hydrogen.

1. 서론

최근에 그 중요성이 더욱 부각되고 있는 2차전지인 Ni/MH 전지는 Ni/Cd 전지의 Cd 전극 대신 수소저장합금을 음극으로 이용한 전지로 Ni/Cd 전지에 비해 1.5~2배의 높은 에너지밀도를 가지고 있어 전지의 소형화, 경량화 및 휴대용화에 적합하다. 또한 Ni/MH 전지는 수소저장합금과 수소의 가역적 반응을 이용하여 전기화학적 에너지를 얻으므로 환경오염의 위험이 없을 뿐만 아니라, 수소화 전위가 Cd전극의 전위와 비

슷하여 기존에 Ni/Cd전지를 이용한 장치에 바로 이용할 수 있다는 장점이 있다[1, 2]. 이러한 장점때문에 Ni/MH전지는 전자제품의 전원으로 이용될 뿐만 아니라 전기자동차용 대형 전지로의 이용 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 현재까지 개발된 대부분의 Ni/MH전지는 실제 용량이 이론용량에 비해 낮게 나타나 이를 해결하고자 하는 연구가 진행되고 있다.

MH전극의 전기화학적 용량은 수소저장합금의 수소저장 용량과 흡·방출 압력 그리고 수소화반응속도와 같은 합금의 수

소화반응특성과 전극내의 내부저항에 의해 영향을 받는다. 동일 합금을 사용할 경우에는 전극용량이 주로 전극의 내부저항에 의해 영향을 받기 때문에, 전극의 실제용량은 전극의 제조 과정에서 야기되는 여러가지 내부저항 때문에 전극의 실제용량은 이론 용량보다 작아진다. 전극의 내부저항은 전극활물질의 이용률 향상, 전극의 전도도 향상 및 전해질과 전극의 계면에서 일어나는 전기화학반응 등을 개선함으로써 감소시킬 수 있다. 전극 내부저항을 감소시켜 전극특성을 향상시키는 방법의 하나로 활물질의 구리도금법이 있는데, 전극활물질에 구리도금을 행함으로써 활물질의 피독을 감소시킴으로써 전극활물질의 이용률을 개선하는 방법이다[3, 4]. 이 밖에도 전극활물질의 구리도금은 전극의 전도도를 향상시킬 수 있으며, 전극 제조 및 전극의 특성개선에 유효한 효과를 보인다[3, 5]. 또다른 전극활물질의 이용률 향상 방법은 합금의 특정 성분을 다른 금속으로 치환함으로써 합금의 해리압 감소나 전해질에서의 부식 저항성을 향상시키는 것이다[6, 7]. 그 외에도 적절한 전극제조방법이나 바인더를 이용함으로써 전극활물질의 이용률을 증가시킬 수 있다[8]. 그러나 내부저항을 감소시키기 위해 사용하는 이러한 방법들은 전극특성을 향상시키는 부분과 퇴화시키는 부분을 동시에 갖고 있어, 전극특성이 좋은 합금으로 실험할 경우 전극 제조 변수들이 전극의 용량특성에 미치는 영향을 해석하기에 난해할 수 있다.

본 연구에서는 전극특성이 그리 좋지 않은 것으로 알려진 LaNi_5 를 음극활물질로 이용하여 도금방법, 도금된 Cu함량, 도금횟수를 실험변수로 하여 구리 도금이 전극의 용량특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시 료

Ni/MH 전지의 음극 활물질(active material)로 사용된 MH는 AB_5 형의 LaNi_5 합금이었으며, 구입한 시료 입자의 크기는 $300\ \mu\text{m}$ 였다[Fig. 1(a)]. 시료를 전극 제작에 적합한 크기로 미분화하기 위해 합금을 99.999%의 순도를 갖는 수소로 반응시켜 미분화시켰다. 도금은 시약급의 순도를 갖는 화학시약을 이용하였으며 도금용액의 제조에 사용한 물은 탈염수였다.

2.2. 미분화

LaNi_5 와 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 합금의 미분화는 문헌에서 보고한 것과 같은 방법으로 Sievert형 측정장치를 사용하여 미분화하였다[9]. 반응기에 30g의 시료를 채우고 303K에서 진공(10-2torr)으로 30분간 탈착한 후 $20\ \text{kgf/cm}^2$ 의 수소압력에서 평형압력이 동압이 될 때까지 수소를 흡장시켰다. 이 과정을 10회 이상 반복하였다. 수소화 반응으로 미분화된 시료들은 막자사발에서 분쇄하였으며, 분쇄된 시료의 최종 크기는 약 $10\ \mu\text{m}$ 정도였다[Fig. 1(b)].

2.3. Cu 도금

합금의 구리 도금은 알칼리성 무전해도금과 산성 무전해도금을 이용하여 수행하였다. 알칼리성 무전해도금방법과 조건은 이미 보고된 바와 같이 시료의 탈지, 전처리 그리고 무전해도

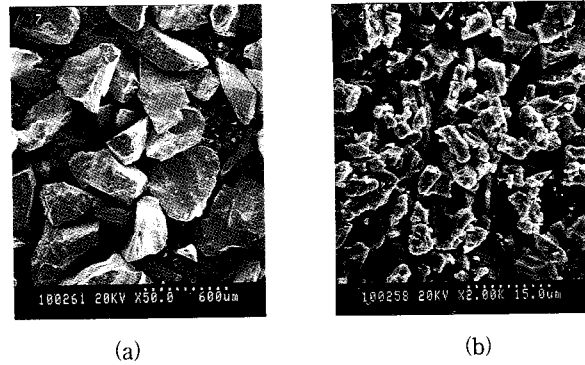


Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) unactivated LaNi_5 and (b) activated LaNi_5 .

금 순으로 행하였다[10]. 미분화된 시료를 초음파세척기를 이용하여 아세톤에 침지시킨 상태에서 탈지를 행한 후에 구리도금시 구리의 증착이 용이하도록 초기핵을 만들어주기 위해 전처리를 행했다. 전처리는 전처리 용액을 이용하여 표면감도를 향상시켜 도금을 위한 활성화를 용이하게 한 후, 촉매활성이 강한 금속미립자를 시료표면에 고르게 분포 형성시키기 위해 10 wt% 황산을 이용하여 활성화 처리를 행했다. 전처리액은 계산된 양의 PdCl_2 와 SnCl_2 를 염산에 녹여 만들었다. 전처리가 끝난 시료는 60°C 에서 24시간 건조한 후 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 와 EDTA, 그리고 glycine과 formaline을 이용하여 무전해도금을 수행하였다. 산성무전해도금은 황산(10ml/l solution)과 황산구리만을 이용하여 상온에서 도금하였다[11]. 두 도금방법에서 도금액에 첨가된 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 양은 원하는 구리도금함량에 맞도록 계산하여 첨가하였다. 도금된 구리함량은 구리 도금된 LaNi_5 중의 도금된 구리의 질량백분율이다.

2.4. 전극제조

Ni/MH 전지의 음극 활물질로는 수소흡장합금을 사용하였고, 결합제(binder)로는 CMC(carboxy- methyl cellulose sodium salt)와 PTFE(60% emulsion)를, 도전제로는 흑연분말(graphite powder)를 사용하여 집전체(current collector)없이 지름 23mm ϕ 의 전극을 제조하였다. 전극은 냉간압착법과 페이스트법을 혼용하여 제조하였다. 먼저 합금 3.36g과 흑연분말 0.06g을 섞은 후 1시간 동안 교반을 행하고, 이 혼합물질에 적당량의 물(3cc)과 아세톤(3cc)을 첨가하여 원하는 점성을 가질 때까지 반죽을 한다. 이 반죽을 일정한 틀을 이용하여 페이스트화하고 isopropylalcohol(20cc)에 적신 후 상온에서 건조한다. CMC와 PTFE는 각각 0.84, 0.04g을 사용하였다. CMC는 전극 제조시 활물질의 분산성을 좋게하는 것으로 알려져 있다. 전극의 건조중의 뒤틀림을 방지하기 위하여 몰드를 이용하여 실온에서 $0.24\ \text{ton/cm}^2$ 의 압력으로 압착한 후 다시 건조시킨다. 최종적으로 전극의 강도를 부여하고 밀도를 증가시키기 위하여 $1.9\ \text{ton/cm}^2$ 의 압력으로 상온에서 압착한 후 건조하여 제작한다. 전극은 활물질에 도금을 한 후와 도금을 하지 않은 두 경우로 나누어 제조하였다. 도금을 행한 전극은 도금된 구리함량과 도금 방법을 변수로 하였다. 도금을 하지 않은 시료로 전극을 제조할 시는 먼저 결합제로 PTFE만을 사용한 것과 CMC만을

사용한 것을 만들었다. 그 결과 CMC만을 사용하여 만든 것은 테스트 전에는 매우 높은 결합력과 강도를 보이나 전극의 방전 특성 테스트시에는 전해액속에서 전극의 결합력이 약해져 테스트를 행할 수 없었으며 또한 방전특성도 좋지 못하여 전극 제조시 PTFE를 기본 결합제로 사용하였다. 따라서 CMC의 첨가 여부와 열처리(heat treatment)의 시행 여부를 변수로 하였고, 열처리는 99.9%의 질소를 이용하여 PTFE의 녹는점 이상인 340°C에서 10분간 수행하였다.

2.5. 전극의 특성조사

제조된 전극은 EG & G사의 Potentiostat / Galvanostat 273장치를 이용하여 CV법으로 조사하였고, 실험용 cell은 Fig. 2와 같다. 실험에 사용된 기준전극은 EG & G사의 칼로멜 전극과 본 실험에서 제작한 수소전극을 사용하였고, 상대전극은 흑연 봉을, 전해질은 6M KOH 수용액을 사용하였다. CV는 25 mV/s의 전위주사속도로 -0.5 V에서 -1.2 V까지 실험하였다. 충·방전용량은 전압전위곡선(cyclic voltammogram)을 이용하여 계산하였다. 음의 전류에 해당하는 영역의 시간에 따른 전류의 곡선을 구하고 이 영역을 적분함으로써 방전용량을 계산하였다. 전극의 제조 조건이 확립되기 전까지는 화성처리를 행하지 않았으며, 구리의 함량에 따른 전극특성을 조사할 때는 전극 실험전에 -1.2V에서 240초 동안 유지하여 전극을 활성화시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Cu에 의한 LaNi₅의 도금

구리에 의한 LaNi₅의 도금은 70°C와 pH = 12.2에서 수행하였으며, 마이크로 캡슐화한 후의 분말상 LaNi₅의 형상을 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy)으로 분석하여 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 도금된 구리의 함량이 증가할수록 마이크로 캡슐화된 LaNi₅의 표면은 크기가 큰 입자로 된 구리막으로 덮여 막의 표면이 거칠어짐을 관찰할 수 있었다. 여기서 마이크로 캡슐화된 LaNi₅중 구리의 함량은 도금 전·후

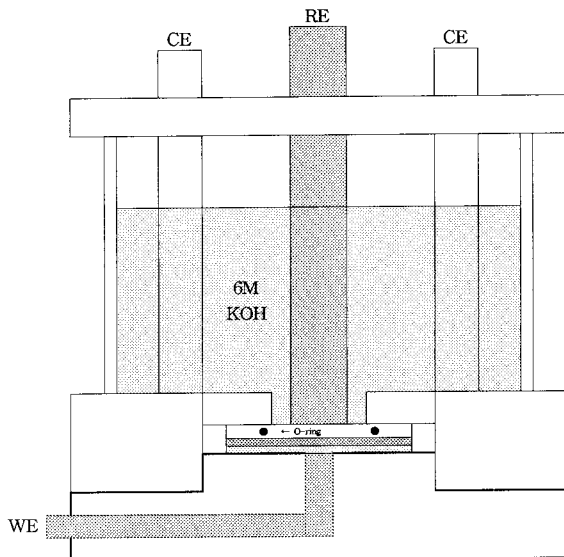
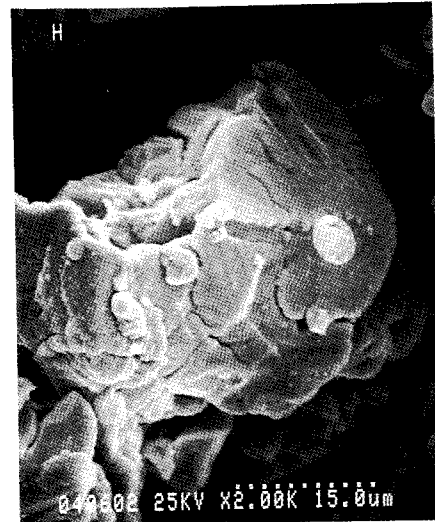
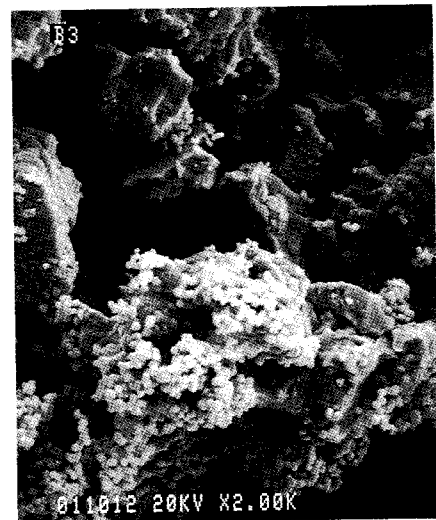


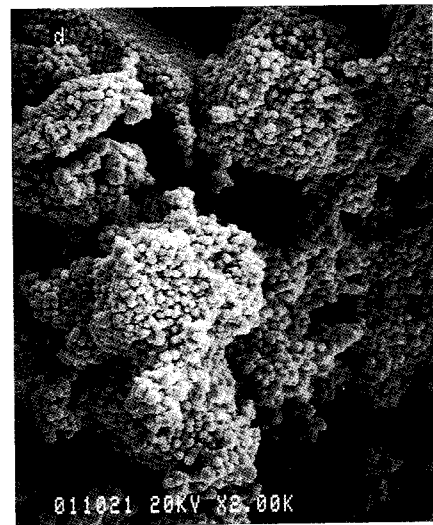
Fig. 2. A schematic diagram of Half cell for CV test.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Scanning electron micrographs of LaNi₅ powders coated with Cu: (a) 22 wt%, (b) 38 wt%, and (c) 66 wt%.

의 시료의 무게 차를 도금 후의 시료 무게로 나눈 백분율이다.

구리로 무전해도금된 LaNi_5 의 표면성분을 확인하기 위하여 도금 전·후의 분말상 LaNi_5 를 X-선회절 (XRD, X-ray diffraction) 분석을 실시하여 Fig. 4에 나타내었다. XRD의 target은 $\text{CuK}\alpha_1$ 였다. Fig. 4(a)는 구리 도금 전의 LaNi_5 분말의 XRD spectrum으로 2θ 값이 30.56, 35.86, 42.62 및 45.64에서 LaNi_5 의 특성 peaks가 관찰되었다. 이에 반하여 Fig. 4(b)~(d)에서 볼 수 있는 바와 같이 도금 후의 시료표면에 증착된 구리성분의 XRD peaks강도는 도금된 구리의 함량이 증가할 수록 증가하는 반면, LaNi_5 에 관련된 peaks의 강도는 감소하였다. 이로 부터 도금된 구리의 함량이 증가할 수록 도금층이 거칠어지는 하나 LaNi_5 의 표면이 구리에 의해 잘 덮혀 있음을 알 수 있다.

3.2. 전극제조방법에 따른 전극 특성

전극제조시 CMC의 첨가와 열처리가 전극 용량 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 전극 1은 CMC의 첨가와 열처리 모두 하지 않은 것이며, 전극 2는 CMC의 첨가 없이 열처리를 행한 전극이다. 전극 3은 CMC를 첨가하고 열처리를 행하지 않은 것이며, 전극 4는 CMC의 첨가와 열처리를 행한 전극이다. Fig 5는 이렇게 제조된 전극의 방전용량을 측정하여 나타낸 결과이다. Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 전극제조시 열처리를 행하지 않은 것이 우수한 방전용량을 보였으며, 이 중에서도 소량의 CMC를 첨가한 전극이 우수한 방전용량을 보임을 알 수 있었다. 이는 소량의 CMC가 첨가된 경우, 전극제조시 활물질을 전극에 고루 분산시켜 고정하기 때문인 것으로 생각된다 [12]. 열처리를 행한 전극은 열처리 도중에 전극물질내에 남아 있던 수분에 의해 활물질이 피복되어 낮은 전극용량을 보인 것으로 생각된다. 따라서 본 실험에서는 전극 3의 제조조건을 택하여 전극을 제조하였다.

3.3. 구리의 도금 함량에 따른 방전용량

LaNi_5 에 구리를 도금하여 제조한 전극의 전극 방전 특성을 구리함량에 따라 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 이때 사용한 전위 인가속도는 25mV/s 였다. Fig. 6이 보인 바와 같이 전극의 방전용량은 LaNi_5 보다는 구리 도금된 LaNi_5 가 훨씬 높았으며, 구리의 함량이 증가할 수록 증가함을 알 수 있다. Cu 도금된 LaNi_5 가 높은 방전 용량을 보이는 이유는 다음 3가지 원인에 의해 설명할 수 있다. 첫째로 Kugelhaufen model로 설명되듯이 도금된 구리양이 증가할 수록 전극의 전자 전도도가 증가되어 전극의 방전용량이 증가될 수 있다[12]. 둘째는 도금된 구리함량이 증가할수록 도금된 Cu의 두께가 증가하여 전해액에 용존하는 O_2 와 CO와 같은 산소함유물질이 LaNi_5 와 접촉하는 기회를 막아 전극의 활성저하를 막아주기 때문이다. 대부분의 수소저장합금은 상온에서도 산소함유 화학물질(O_2 , H_2O 및 CO 등)과 쉽게 반응하여 그 표면에 산화막을 형성하여 수소의 흡·방출을 막아 활성이 급격히 저하하는 것으로 알려져 있다 [13, 15]. 그러나 구리로 도금된 수소저장합금은 합금표면이 구리층으로 덮혀져 있어 산소함유 화학물질에 의한 합금의 활성저하를 막을 수 있다[3, 4]. 셋째로 LaNi_5 를 덮고 있는 구리가 전해액에 의한 LaNi_5 의 부식을 막기 때문에 전극의 활성이 향

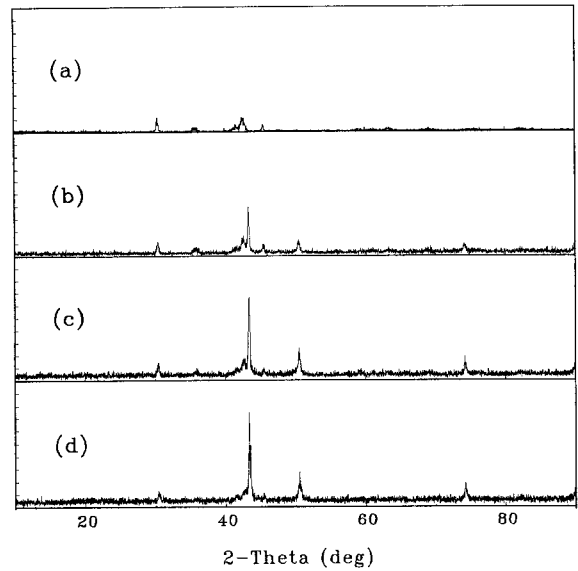


Fig. 4. XRD patterns of LaNi_5 powders before and after the copper coating : (a) LaNi_5 , (b) Cu- LaNi_5 (38 wt%), (c) Cu- LaNi_5 (55 wt%), and (d) Cu- LaNi_5 (66 wt%).

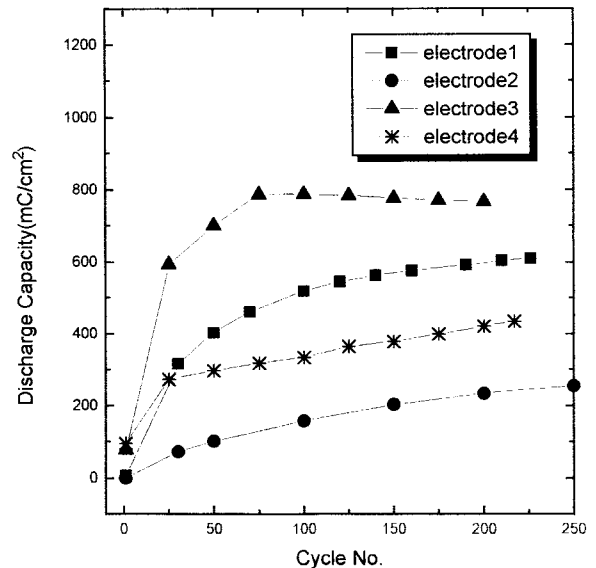


Fig. 5. Discharge capacity of MH electrode prepared as functions of CMC and heat treatment.

상되는 것으로 생각된다[6, 7]. 수소저장합금을 전극으로 사용하는 경우 수소저장합금이 강알칼리성 전해액에 의해 노출된 부위가 부식되어 부동태피막을 형성하기 때문에 전극 활성이 저하되어 방전용량이 감소할 수 있다. 두번째와 세번째의 경우 전극을 전해액내에서 장시간 방치하거나 충·방전 횟수를 증가할 때 주로 발생하는 현상으로 충·방전 초기에는 볼 수 없는 현상으로 초기 방전용량은 도금함량에 상관없이 LaNi_5 의 양만 일정하면 큰 차이가 없어야 한다. 그러나 본 실험에서 사용한 전극의 제조과정은 수분을 함유한 전극물질의 건조과정이 길며 건조과정을 대기중에서 실행하기 때문에 전극활물질이

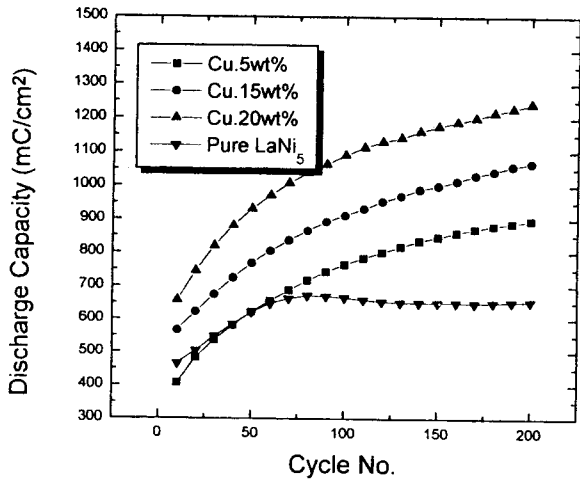


Fig. 6. Dependence of Cu content on discharge capacity of LaNi₅ electrode at a scan rate of 25 mV/s.

산소성분에 의해 피독될 수 있기 때문에 구리도금이 전극의 방전용량을 현저하게 증가시킬 수도 있다.

3.4. CO에 의한 LaNi₅의 피독 특성

구리 도금이 전극의 방전용량에 영향을 미치는 주된 원인을 조사하기 위하여 LaNi₅ 분말의 구리도금 함량에 따른 구리 도금된 LaNi₅의 CO에 대한 활성화저하 현상을 조사하여 보았다. 실험은 시료를 Sievert 반응기에서 활성화시킨 후 15분간 진공을 걸어 시료에 남은 수소를 완전히 제거시킨 후 200 ppm의 CO가 함유된 수소기체를 303 K, 955 kPa의 압력으로 가하여 시료에 수소가 흡수되어 생기는 반응기 내의 압력강하가 더 이상 없을 때까지 (3000 sec) 반응시켜 구한 반응분율을 반응 횟수에 대해 Fig. 7에 도시하였다. 그 결과 구리로 도금된 LaNi₅ 나 LaNi₅ 모두 다 반응 횟수가 증가함에 따라 활성이 감소하기는 하였으나, LaNi₅에 비하여 구리로 도금된 LaNi₅의 활성화저하 정도가 훨씬 낮음을 알 수 있었다. 이러한 이유는 구리로 도금된 LaNi₅는 그 표면이 구리막으로 덮혀서 CO가 LaNi₅표면에 접촉하여 피독시키기 어려워질 뿐만 아니라 LaNi₅에 도금된 구리가 촉매로 작용하여 CO가 LaNi₅에 흡착된 원자상태의 수소와 상온에서도 용이하게 반응하여 CH₄와 H₂O 형태로 제거되어 LaNi₅ 표면의 피독을 막는 것으로 생각된다. 그러나 구리 도금된 LaNi₅의 경우에도 도금된 구리의 함량이 증가함에 따라 반응분율이 약간씩 증가하기는 하나 크게 변하지 않았다. Fig. 3에 따르면 초기에는 LaNi₅ 표면에 얇은 구리막이 형성되고, 그 위에 더 많은 구리가 도금되면 입자가 큰 구리로 증착되어 표면이 거칠어진다. 이 거친 입자상의 구리 막은 CO와 LaNi₅의 접촉을 억제하는데 효과적으로 이용되지 않기 때문에 도금된 구리의 함량이 증가함에도 불구하고 반응분율이 거의 일정히 유지되는 것으로 생각된다. 이러한 피독실험결과는 Fig. 6에서 보인 구리의 함량이 증가할 수록 전극의 방전용량이 증가하는 현상과 상반되는 결과인데, 이는 도금된 구리막이 전극의 방전 용량을 향상시키는 주 원인이 LaNi₅ 전극의 피독을 억제하기 때문이 아니고 도금된 구리에 의한 전극의 전자 전도도의 향상에 기인함을 보이는 단적인 증거이다.

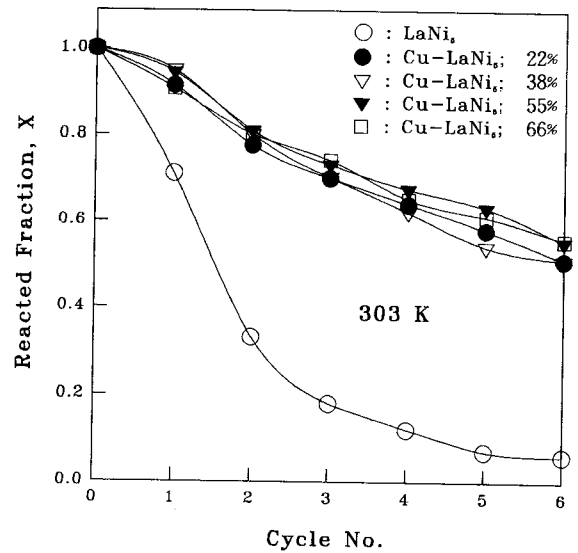


Fig. 7. Plots of reacted fraction vs. reaction cycle at 303K and 956kPa in hydrogen containing 200 ppm CO.

3.5. 도금 방법에 따른 전극의 방전 용량

Fig. 8은 알칼리성과 산성 무전해도금으로 구리함량이 20 wt%로 도금된 LaNi₅를 이용하여 만든 전극들의 방전용량을 비교한 것으로 산성 무전해도금을 행한 전극의 방전용량이 월등히 높다. 이 결과는 두 도금방법의 도금 메커니즘에 기인한 것으로 생각된다. 산성 무전해도금은 이온교환법(치환법)으로 금속염 용액중에 이온화경향이 큰 금속을 담그면 전기화학반응을 일으켜서 용액중의 금속이온이 침지된 금속과 치환되어 도금이 수행된다. 즉 이온화경향이 큰 금속은 용해되어 금속이온으로 되고 동시에 용액중에 존재하는 이온화경향이 적은 금속이온은 금속으로 환원되어 도금이 된다. 반면에 알칼리성 무전해도금은 포르말린에 의한 화학환원법으로 주된 반응인 구리의 환원에 부반응으로 환원된 구리의 산화반응이 동반된다. 이는 도금된 시료의 색깔로서도 구분이 가능하다. 치환법으로 도금된 시료는 맑은 붉은색을 나타내지만 화학 환원법으로 도금된 시료는 검붉은 색을 띤다. 이러한 도금 메커니즘의 차이로 알칼리성 무전해도금에 의해 수행되어진 LaNi₅ 전극은 산성무전해도금을 행한 전극보다 산화된 구리의 양이 많아 전기 전도도의 향상이 낮기 때문으로 생각된다.

3.6. Al이 첨가된 LaNi_{4.5}Al_{0.5}의 방전용량

활성 저하 현상이 전극특성에 미치는 효과를 관찰하기 위해 LaNi_{4.5}Al_{0.5}을 사용하여 전극을 제조하였다. 문헌에 따르면 LaNi₅에 소량의 Al을 첨가하면 피독특성이 훨씬 향상된다고 보고하고 있다[1, 14]. Fig. 9는 LaNi_{4.5}Al_{0.5}와 LaNi₅ 합금으로 제작한 전극의 방전용량을 비교한 것으로 전극들은 전극 3과 동일한 방법으로 만든 것이다. Fig. 9을 보면 LaNi_{4.5}Al_{0.5}가 LaNi₅보다 높은 방전용량을 보인다. MH전극의 총·방전 용량은 수소저장합금의 수소저장용량에 크게 의존하는데, Fig. 10에 나타낸 LaNi_{4.5}Al_{0.5}과 LaNi₅의 P-C-T 곡선에 따르면, 수소저장용량은 LaNi_{4.5}Al_{0.5}이 LaNi₅에 비하여 약간 낮게 나타난다. P-C-T 곡선에 따르면 LaNi₅가 LaNi_{4.5}Al_{0.5}보다 높은 방전용량

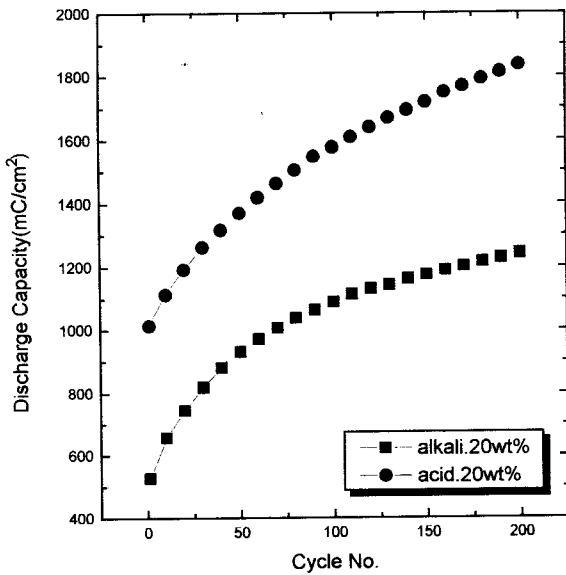


Fig. 8. Plots of discharge capacity of LaNi_5 electrode in terms of Cu coating methods.

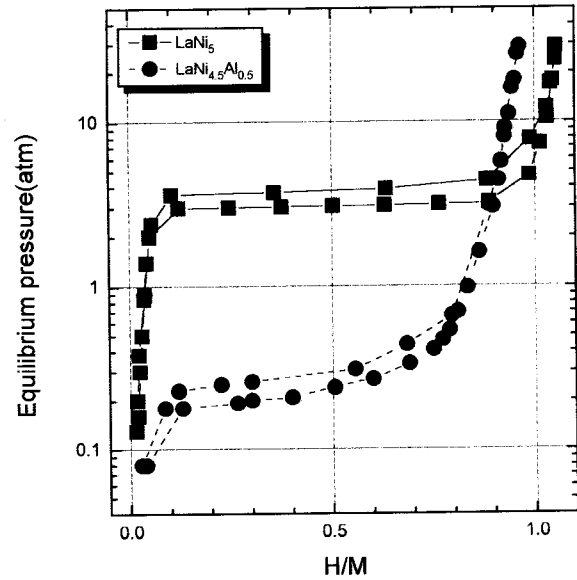


Fig. 10. Pressure-Concentration-Temperature curves for LaNi_5 and $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$.

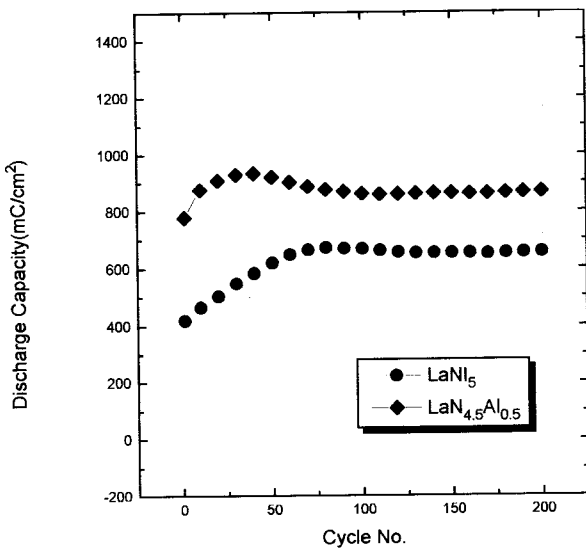


Fig. 9. The discharge capacities of LaNi_5 and $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ electrodes.

을 보여야하는데 그와는 반대되는 결과를 보이고 있다. 이는 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 이 LaNi_5 에 비하여 불순물에 의해 피독되지 않기 때문에 기인한 것으로 생각된다.

4. 결 론

Ni/MH 전지에서 구리도금이 MH음극의 전극 특성향상에 미치는 영향을 조사하기 위해 LaNi_5 를 활물질로 사용하여 냉간 압착법과 페이스트법의 혼용법으로 전극을 제조하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 도금된 구리양이 증가할 수록 Cu- LaNi_5 전극의 방전용량

은 증가하였으며 이는 도금된 구리양의 증가에 따른 전극의 전기전도도가 향상되었기 때문이다.

2) 산성 무전해도금은 알칼리성 무전해도금보다 전극의 방전용량 향상에 효과적이다.

3) 수소저장용량은 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 이 LaNi_5 에 비하여 약간 낮았으나, 피독에 저항성이 큰 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 가 더 높은 방전용량을 보였다.

감 사

이 연구는 학술진흥재단 '95년도 연구비(과제번호: 01-E-0258) 지원과 전북대학교 자동차신기술연구소의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. T. Sakai, T. Hazama, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, and H. Ishikawa, *J. Less-Common Metals*, **172/174**, 1175(1991).
2. Sapru et al., U. S. Patents, 4, 551, 400, 1985.
3. T. Sakai and K. Oguro, *J. Less-Common Metals*, **161**, 193(1991).
4. C. Iwakura, T. Asaoka, T. Sakai, H. Ishikawa, K. Oguro, *Denki Kagaku*, **53**, 722(1985).
5. T. Sakai, H. Ishikawa, K. Ogyro, C. Iwakura and H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 558(1987).
6. J. J. G. willerms, *Philips Tech. Rev.*, **43**, 22(1986).
7. J. J. G. willerms and K. H. J. Buschow, *J. Less-Common Met*, **129**, 13(1987).
8. T. Sakai, A. Takagi, and N. Kuriyama, *Prog. Batt. Solar*

- Cells*, **9**, 269(1991).
9. K. S. Nahm, W. Y. Kim, S. P. Hong, and W. Y. Lee, *Int. J. Hydrogen Storage*, **17**, 333(1992).
 10. S. S. Moon, K. S. Nahm, *J. Alloys and Compounds*, **224**, 140(1995).
 11. C-N. Park, R. Kirchheim, *J. Alloys and Compounds*, **182**, 321(1992).
 12. 강홍열, 한국전력공사 연구보고서, 1992.
 13. Y. Osumi, *Chemical Economy and Eng. Review*, **16**, 12 (1984).
 14. H. Ogawa, M. Ikoma, and I. Matsumoto, *Power Sources*, **12**, 393(1988).
 15. 남기석, 문성식, 이화영, *화학공학*, **31**, 513(1993).