

Ni 및 Cu 무전해 도금법에 의해 제조한 LaNi₅ 전극의 전기화학적 특성

이수열 · 이재봉[†]

국민대학교 공과대학 금속·재료공학부
(2000년 3월 15일 접수 : 2000년 4월 27일 채택)

Electrochemical Characteristics of LaNi₅ Electrode Fabricated by Ni and Cu Electroless Plating Techniques

Su Youl Yi and Jae-Bong Lee

School of Metallurgy and Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea
(Received March 5, 2000 : Accepted April 27, 2000)

초 록

AB₅계 수소저장합금인 LaNi₅ 합금분말에 Ni 및 Cu 무전해 도금의 영향을 전기 화학적 실험을 통하여 고찰하였다. 전기 화학적 실험은 정전류 충·방전 실험, 순환전류전위 실험, 교류 임피던스 실험 등을 실시하여 도금하지 않은 LaNi₅ 전극과 Ni 및 Cu 무전해 도금한 전극간의 특성을 비교 연구하였다. 현상학적인 분석으로는 SEM을 이용하여 분말상의 미세조직을 관찰하였으며 X-선 회절실험을 실시하였다. 무전해 도금을 실시하여 Ni 및 Cu 박막이 피복된 수소저장 합금은 활성화 특성과 사이클 수명 등의 특성이 개선되었으며 도금하지 않은 전극에 비하여 반응속도가 증가하였다. 또한 충·방전이 반복됨에 따라 전극과 전해질 계면에서의 전하이동저항이 현저하게 감소하였다. 따라서 본 연구에서 실시한 LaNi₅ 활물질에 Ni 및 Cu 무전해 도금을 실시하면 초기 활성화반응을 촉진시키며 LaNi₅ 활물질이 전해질과의 직접 접촉을 피하게 되어 전극의 수명을 증가시키는 것을 알 수 있었다.

Abstract : The effect of electroless Ni and Cu plating on LaNi₅, AB₅ type hydrogen storage alloy was investigated by the various electrochemical techniques such as constant current charge-discharge test, cyclic voltammetry, and a.c. impedance spectroscopy. Scanning electron microscopy and X-ray diffraction test were conducted for phenomenological analyses. Cyclic Voltammetry results show that activation characteristics, cycle life and reaction rate were improved through electroless Ni and Cu plating. Compared with bare LaNi₅ the charge transfer resistance of electrode was greatly reduced as charge-discharge cycle increases. Therefore, electroless Ni and Cu plating on LaNi₅ alloy tends to accelerate the early activation, increasing the cyclic life of electrode.

Key words : Electroless plating, Hydrogen storage alloy, Cyclic voltammetry, A. C. impedance spectroscopy, Charge transfer resistance

1. 서 론

Ni/MH(Metal Hydride) 이차전지는 에너지 밀도가 크고, 충·방전 속도가 빠르며, 전해질 농도의 변화가 없다는 장점^{1,2)}을 가지고 있으므로 부극인 MH 전극의 합금개발에 대한 연구가 진행되고 있다. 현재 금속수소화물 전극으로 사용되는 대표적인 수소저장합금으로는 AB₂ type^{3,4)}(Zr-based Laves Phase)와 AB₅ type(LaNi₅, MmNi₅)가 있으며, AB₅ type은 AB₂ type에 비하여 활성화 속도가 빠른 반면, 방전용량 및 사이클 특성이 저하되는 단점을 지니고 있어 MmNi₅계 전극을 중심으로 퇴화 원인에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^{5,6)}. 이러한 사이클 수명의 향상을 목적으로 합금원소를 첨가하여 충·방전시 체적 변화율을 조절하여 활물질 탈락을 억제시키는 방법⁷⁻⁹⁾과 전극표면에 Ni 및 Cu 무전해 도금을 실시하여 산화피막의 생성을 억제

하는 방법(microencapsulation)^{10,11)} 그리고 환원제인 KBH₄등을 첨가하여 전극의 표면성질을 변화시켜 수소화 반응을 촉진시키는 방법¹²⁻¹⁴⁾ 등이 연구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 AB₅ type 수소저장합금 중 MmNi₅ 보다 이론용량(mAh/g)이 크고 활성화 속도가 빠른 LaNi₅를 기본 조성으로 하고 전극특성을 향상시키기 위해 Ni 및 Cu 무전해 도금을 실시하여 수소화 반응 특성 및 전극특성의 영향을 고찰하고 제조된 수소저장 합금(LaNi₅)을 미분화하여 무전해 도금을 실시하고 냉간 압착하여 전극을 제조한 후 충·방전에 따른 각 합금들의 활성화 특성, 충·방전 속도 및 사이클 특성 등을 비교함으로써 Ni 및 Cu 무전해 도금이 수소저장합금 전극특성에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 수소저장합금 제조

[†]E-mail: leejb@kmu.kookmin.ac.kr

본 실험에서 사용된 LaNi₅ 전극은 각 원소의 무게를 정확히 측정하여 총 질량이 10~15 g 정도의 수소저장합금을 아르곤 분위기 하에서 아크 용해하여 제조하였다. 단추형태의 시편들을 상온에서 분쇄 후 체질하여 325~400 mesh 크기의 분말만을 취하였다. 도금하지 않은 LaNi₅ 분말과 Ni 무전해 도금한 분말의 경우 전극 제작시 성형성이 떨어지므로 PTFE(polytetrafluoroethylene, 200 mesh)와 기계적으로 혼합하였다. 수소저장합금의 무게 0.2 g에 PTFE 분말을 5 wt%의 비율로 혼합하였으며, 혼합된 분말은 지름 10 mm의 press mold 에 장입하여 5 ton/cm²의 압력으로 press die 에서 성형하였다. Cu 무전해 도금을 실시한 분말의 경우는 성형성이 우수하여 별도의 결합제를 첨가하지 않고 전극을 제작하였으며 각각의 성형된 MH 전극은 Ni grid로 감싸서 전류 집전체 역할을 하도록 하였다.

2.2 Ni 및 Cu 무전해 도금

분말상태의 LaNi₅ 수소저장합금에 대해 Ni 및 Cu 무전해 도금을 실시하였다. Cu 도금은 산성 무전해 도금법을 사용하였으며, 도금온도는 상온에서 행하였다. 도금액은 1.965 g의 CuSO₄ · 5H₂O를 증류수에 녹인 후 0.6 mL의 H₂SO₄를 첨가하여 pH를 5로 조절하여 사용하였고, 도금시간은 3~5 분간을 실시하였다. Ni 도금도 Cu 도금과 마찬가지로 산성 무전해 도금을 실시하였으나 도금공정시 PdCl₂와 HCl을 넣은 수용액에 LaNi₅ 합금분말을 상온에서 1분간 침적하여 활성화처리를 실시하였다. 도금액의 조성은 니켈염으로는 NiSO₄ · 6H₂O, 환원제는 NaH₂PO₂ · H₂O, 착화제는 C₄H₄O₆KNa · 4H₂O(potassium sodium tartrate)를 사용하였으며 도금액의 pH는 5.5로 하고, 도금온도 및 시간은 85~90°C 에서 10 분간 실시하였다.

무전해 도금되는 Ni 과 Cu 의 양은 각각 도금시간과 황산구리의 양으로 제어하였으며 LaNi₅ 전극을 기준으로 하여 20~25 wt%가 되도록 조절하였다. 도금액의 제조는 먼저 니켈염, 착화제 순으로 순수에 용해시키고, 이어서 환원제 등을 가한 후 마지막으로 pH 조정제로 pH를 조절하였다. 용해의 순서가 바뀌었을 때에는 용해가 잘 되지 않거나 도금액 제조 중에 자기분해가 일어나는 경우가 발생할 수 있으므로 주의해야 한다¹⁵⁾.

2.3 현상학적 분석

무전해 도금으로 인한 결정구조의 변화, 제2상의 형성 여부 및 미세조직을 조사하기 위하여 Ni 또는 Cu 무전해 도금을 실시한 각각의 분말에 대하여 X-ray(Philips, Xpert pw3700) 회절실험 및 SEM(JEOL, LV/5410)실험을 실시하였다.

2.4 전기화학적 실험

본 연구에서 실시한 전기 화학적 실험은 정전류 충·방전 실험, 순환전류전위 실험 및 교류 임피던스 실험이다. 정전류 충·방전 실험의 경우, 충·방전 전류는 0.2, 0.5, 1.0, 2.0C rate 로 각각 100% 충전을 하였고, 충전상태에서 5분간 휴지한 후 역시 정전류로 방전하였다. 이때 방전중지전압은 -0.7 V (vs. Hg /HgO)이며, 50사이클의 충·방전을 실시하였다. 순환전류전위 실험은 실제 전극의 전위 범위인 -0.7~-1.2 V 구간에서, 주사속도 0.1 mV/s로 20 사이클을 반복 실시하였다. 교류 임피던스 실험은 전극의 초기 활성화과정을 고찰하기 위하여 0, 1 및 3 사이클의 충·방전을 실시한 후 측정하였으며, 각각의 경우 개방회로 상태에서 전위를 안정화시킨 후, 그때의 전위를 인가 전위로 주어 100 kHz~100 mHz 의 주파수 범위에서 진폭을 10 mV로 하여 측정을 하였다. 모든 전기 화학적 실험에서 기준전극은 산화수은 전극(Hg/HgO)을, 보조전극(counter electrode)은 백금선을, 그리고 전해질은 6M KOH를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 관찰

Ni 및 Cu 무전해 도금에 따른 LaNi₅ 수소저장합금의 morphology 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 기본조성인 LaNi₅ 합금 분말의 morphology이고, Fig. 1(b)는 LaNi₅ 합금 분말에 Ni 무전해 도금을 실시한 것의 morphology로서 도금된 합금표면에 입자형태가 비교적 균일한 것을 확인할 수 있었다. Fig. 1(c)는 LaNi₅에 Cu 무전해 도금한 합금 분말의 morphology를 나타낸 것으로 Ni 무전해 도금에서의 경우와 마찬가지로 LaNi₅ 합금 표면에 도금입자 층이 비교적 균일하게 분포하는 것을 관찰하였으며 Ni 및 Cu의 무전해 도금 시 edge부분

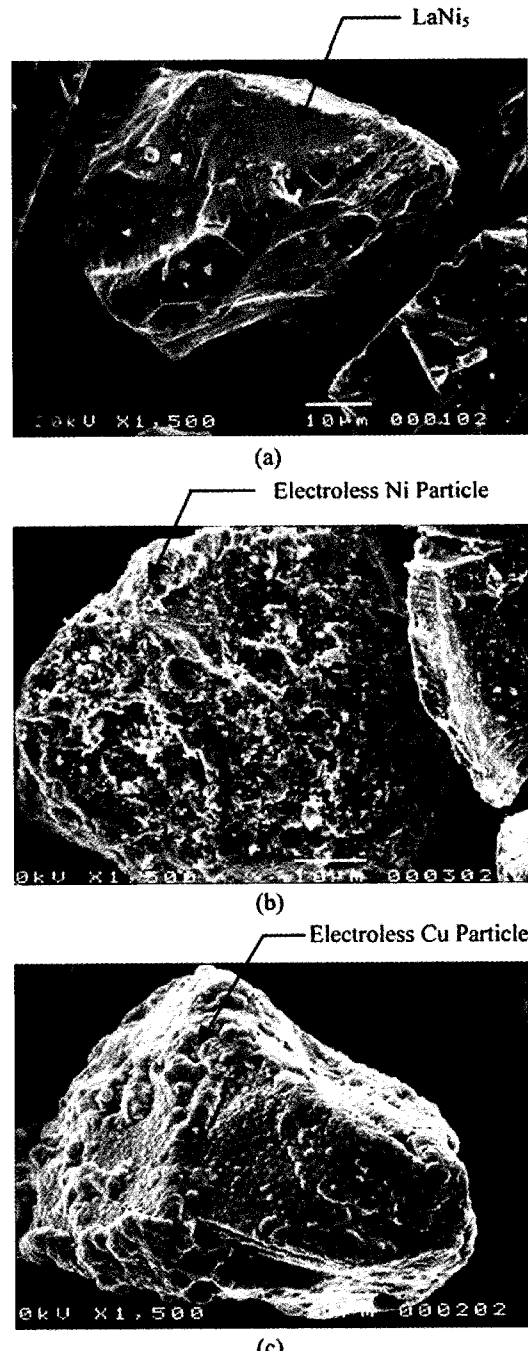


Fig. 1. Micrographs of metal hydride electrodes : (a)uncoated LaNi₅, (b)Ni coated LaNi₅ and (c)Cu coated LaNi₅.

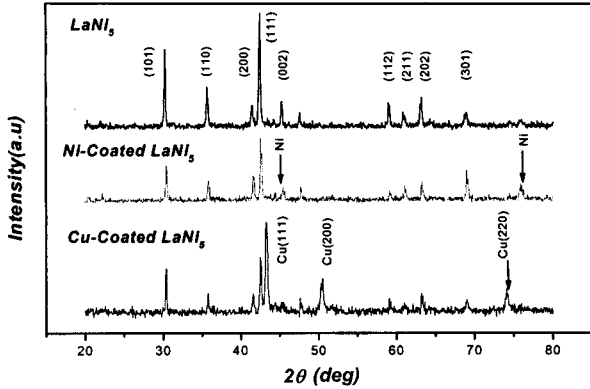


Fig. 2. XRD patterns of metal hydride electrodes.

에서 우선적으로 도금되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 무전해 도금으로 전극의 결정구조의 변화 및 제2상의 형성여부를 조사하기 위해 X-ray 회절측정을 실시한 결과이다. 무전해 도금이 결정구조의 변화를 초래하지 않았으며, HCP 구조의 CaCu_5 형 단일상 만이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 순환전류-전압특성

LaNi_5 전극의 실제 전위 범위인 $-0.7 \sim -1.2$ V 에서 20 사이클의 충·방전을 실시 후 전기화학적 반응과 Ni 및 Cu 무전해 도금시에 나타나는 활성화 과정의 변화를 고찰하고자 순환전류-전압특성을 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 LaNi_5 전극의 경우로서 -0.8 V 부근에서는 수소방출에 의한 산화전류피크는 비교적 작게 나타났으며 -1.0 V 이하에서는 수소의 흡수가 일어나고 있음을 보여주며, Ni 무전해 도금을 실시한 Fig. 3(b)는 충·방전 사이클이 진행됨에 따라 수소방출과 관련된 산화전류피크의 크기가 점차 증가하는 것을 보여준다. Fig. 3(c)는 LaNi_5 합금 분말에 Cu 무전해 도금을 실시한 전극의 순환전류-전압특성을 나타낸다. 사이클 수가 진행됨에 따라 수소흡수와 방출에 관련된 환원/산화 전류피크의 크기는 현저하게 증가하였으며, 산화 전류피크의 위치가 사이클이 진행됨에 따라 점차 음의 방향으로 이동하여 평형 전위인 -0.97 V 에 근접하는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 Cu 무전해 도금으로 인하여 충·방전이 진행됨에 따라 수소 흡수와 방출에 관련된 과전압의 크기가 감소하여 전기 화학적인 가역성이 점차 커짐을 알 수 있었다.

Fig. 4는 전극의 전류-전위 순환범위를 $0 \sim -1.5$ V 로 확장하여 Cyclic Voltammetry를 실시한 결과이다. Cu 무전해 도금을 실시한 경우(Fig. 4(b))는 도금하지 않은 경우(Fig. 4(a))보다 수소 방출에 관련된 산화전류피크의 크기가 증가하여 Fig. 3과 같은 동일한 결과를 나타내었다. -0.3 V 와 -0.8 V 에서 Cu의 산화 및 환원에 기인한 피크가 각각 관찰되었다. 양의 방향으로 주사 시 -0.3 V 에서는 전극표면에 도금된 Cu가 이온으로 전해액 내에 용해되며, 다시 음의 방향으로 주사 시에는 -0.8 V 에서 전해액 내에 존재하는 Cu 이온은 전극표면에 전착되는데 이와 같은 현상은 Pourbaix Diagram에서의 결과와 잘 일치하였다. Cu의 용해 및 전착현상은 육안으로도 확인이 가능하였으나, LaNi_5 와 Ni 무전해 도금한 전극의 경우는 Ni의 산화와 관련된 피크가 수소방출 피크에 간섭을 받아 Ni의 용해를 직접 확인하기가 어려웠다.

3.3 초기활성화 거동

교류 임피던스 측정을 실시하여 Ni 및 Cu가 무전해 도금된

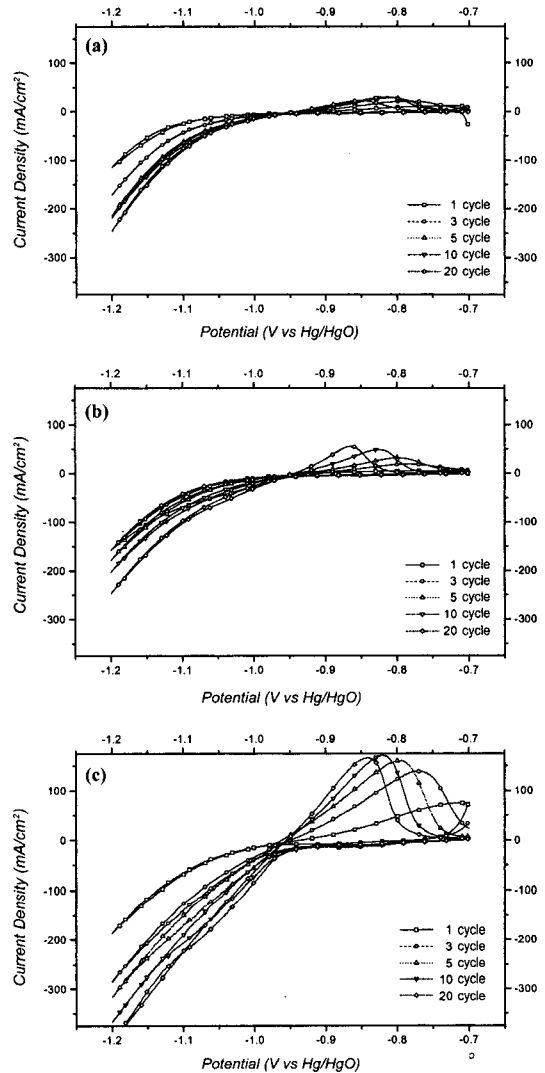


Fig. 3. Cyclic voltammograms of metal hydride electrodes($-1.2 \sim -0.7$ V vs. Hg/HgO): (a) uncoated LaNi_5 , (b) Ni coated LaNi_5 , and (c) Cu coated LaNi_5 .

LaNi_5 전극의 초기 활성화과정에서 전하이동저항의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a),(b) 및 (c)에서 초기의 0, 1 및 3 사이클이 진행됨에 따라 전하이동저항이 현저하게 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 0 사이클시 수소발생 반응에 대한 임피던스 값이 매우 커서 수소의 흡수가 비교적 원활하지 못한 반면, 1 및 3사이클이 경과된 후에는 충·방전을 반복함에 따라 계면에서의 반응이 촉진되므로 측정된 임피던스 값이 감소하는 것으로 판단된다. 특히, Cu 무전해 도금을 실시한 Fig. 5(c)의 경우 Cu 박막이 KOH 전해질과 LaNi_5 분말사이의 계면반응을 촉진하여 LaNi_5 전극이나 Ni 무전해 도금한 LaNi_5 전극에 비하여 1 사이클 후 측정된 임피던스 값의 현저한 감소로 인하여 초기활성화 특성이 매우 향상됨을 알 수 있었다.

3.4 충·방전 특성평가

MH전극의 가역적인 수소 흡수·방출을 위해서는 전극 표면에 존재하는 불순물 및 산화피막을 제거하는 초기활성화 과정이 필요하므로,¹⁶⁾ 정전류 충·방전 실험을 실시함으로써 Ni 및 Cu 무전해 도금이 초기활성화 과정에 미치는 영향에 대하여 고찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

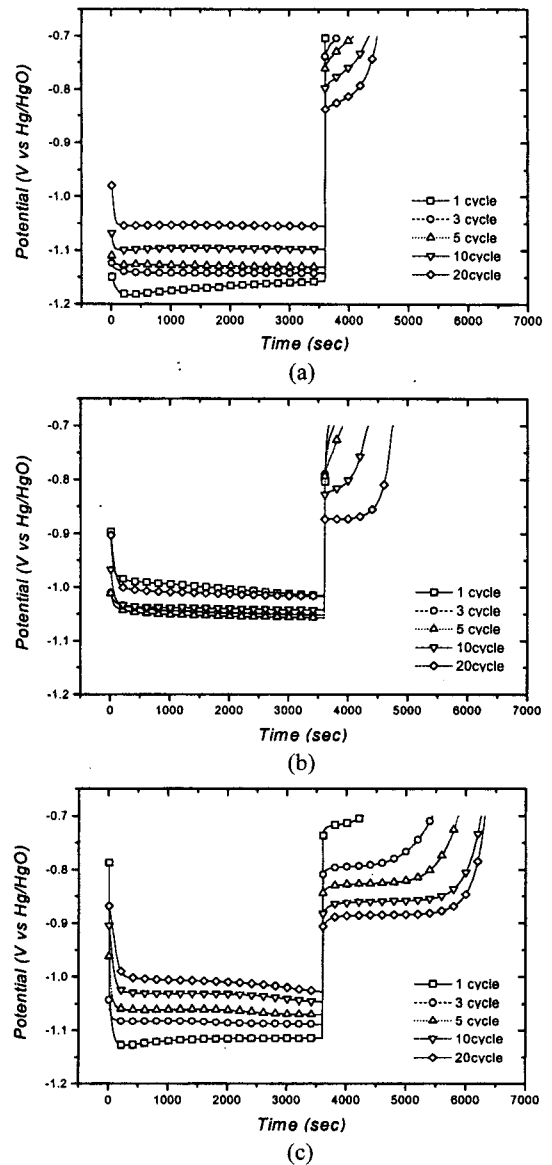
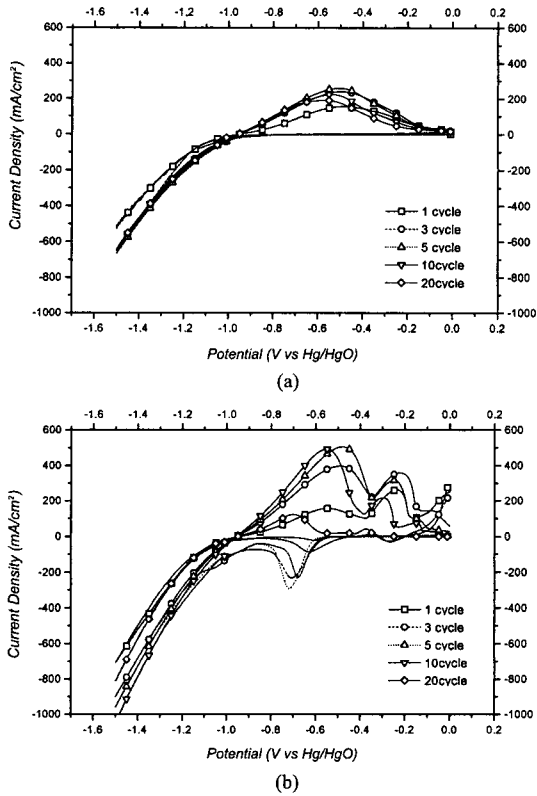


Fig. 4. Cyclic voltammograms of metal hydride electrodes(-1.5~0 V vs Hg/HgO):(a) uncoated LaNi₅ and (b) Cu coated LaNi₅.

Fig. 6(a)는 LaNi₅ 전극의 충·방전 측정결과로서 초기 충전 시에는 수소흡수에 반응하는 전극 전위가 -1.2 V이지만 싸이클 경과 후 활성화가 진행됨에 따라 -1.05 V까지 증가하는 것을 보여주며, 수소 방출에 따른 전극전위도 충·방전 횟수를 증가 시킴에 따라 -0.6 V에서 -0.9 V로 감소하는 것을 나타낸다. 따라서 전극의 초기 활성화가 수소의 흡수·방출 과전압 감소로 인하여 수소의 가역적인 흡수·방출을 가능하게 한다는 것을 알 수 있었다¹⁷⁾.

Fig. 6(b)와 Fig. 6(c)는 LaNi₅ 합금 분말에 Ni 및 Cu 무전해 도금을 각각 실시한 전극에 대한 정전류 충·방전 실험결과를 나타낸 것으로 충·방전 횟수가 증가됨에 따라 무전해 도금 되지 않은 LaNi₅ 전극에 비하여 도금을 한 LaNi₅ 전극의 수소

Fig. 6. The variation of electrode potential during the galvanostatic charging and discharging cycles: (a) uncoated LaNi₅, (b) Ni coated LaNi₅ and (c) Cu coated LaNi₅.

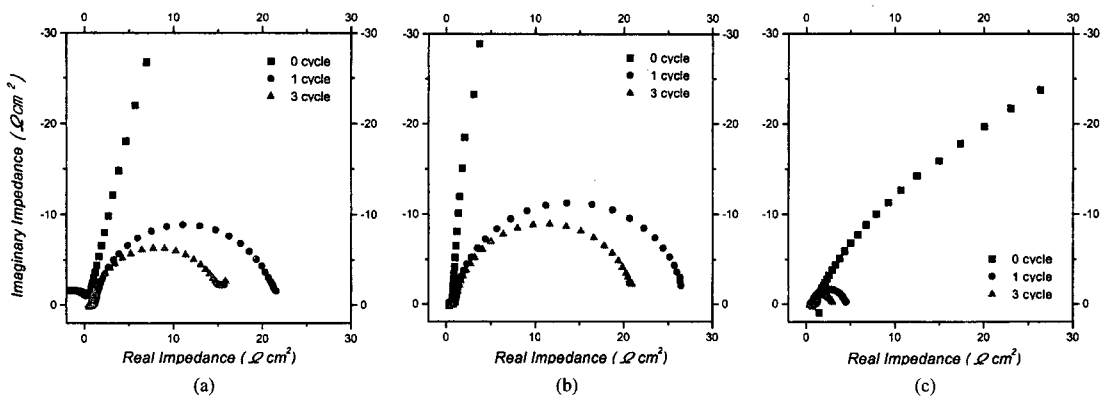


Fig. 5. Impedance spectra in Nyquist plots obtained from metal hydride electrodes: (a) uncoated LaNi₅, (b) Ni coated LaNi₅ and (c) Cu coated LaNi₅.

방출량이 더욱 증가하였다. 특히 Cu 무전해 도금을 실시한 전극의 경우는 초기 싸이클이 경과함에 따라 수소의 흡수·방출에 대한 전극전위가 Ni 무전해 도금을 실시한 경우의 전극전위보다 더욱 가역적이어서 수소 방출이 현저하게 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 7은 LaNi₅ 합금 분말에 Ni 및 Cu 무전해 도금한 후 충전·방전 싸이클 수에 따른 방전용량의 변화를 조사한 결과이다. 도금하지 않은 LaNi₅ 전극은 이론 용량(372 mAh/g)에 크게 못 미치는 반면에 Cu 무전해 도금을 실시한 전극은 약 300 mAh/g의 방전용량을 나타내어 이론용량에 근접하고 있으므로 무전해 도금이 전극의 성능향상에 크게 기여하는 것을 알 수 있었다. 이것은 Iwakura¹⁸⁾의 전극표면의 전기전도도가 방전효율을 향상시킨다는 보고와, T. Sakai¹⁹⁾ 등의 전기전도성이 우수한 Cu가 표면에서 미세전류 집전체 역할을 할뿐만 아니라 metal hydride 전극표면이 KOH 전해질에 직접 노출되지 않으므로 전극의 산화에 대한 저항성을 증가시킨다는 보고와 일치하는 결과를 나타내었다. 또한 Cu 무전해 도금한 전극의 경우는 전극 성형시 별도의 결합제(binder)를 사용하지 않았기 때문에 전극의 전도도 향상이 전극의 성능향상과 직접적인 관련이 있으리라 사료된다. Ni 무전해 도금한 전극의 경우는 활성화 속도가 느리고 도금하지 않은 LaNi₅ 전극에 비하여 초기에는 비교적 낮은 방전용량을 나타내었지만 싸이클이 진행됨에 따라 점차 향상되는 경향을 나타내었다.

3.5. 고율 방전 특성

Ni 및 Cu 무전해 도금한 전극의 C-rate 변화에 따른 방전특성을 고찰하고자 각각의 전극에 대하여 0.2, 0.5, 1.0, 2.0C로 C-rate를 변화시키면서 충·방전 실험을 실시하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. C-rate가 증가함에 따라 방전용량은 감소하는 경향을 나타내었으며, 무전해 도금을 하지 않은 LaNi₅ 전극은 2.0C로 충·방전 실험결과 90%의 용량감소가 측정되었고, Ni 무전해 도금한 전극은 50%, 그리고 Cu 무전해 도금한 전극은 10%의 용량감소가 측정되었다. 이와 같이 C-rate 증가에 따른 방전용량의 감소 이유는 전극내부에서 수소의 확산속도에 기인하는 것으로 판단된다²⁰⁾. 즉, 고율방전에 따라 전극표면에서 수소의 반응속도에 비하여 전극내부에서 표면으로의 수소의 확산속도가 매우 느리기 때문에 방전종지전압에 도달하여도 전극내부에서 잔류수소가 존재하여 충·방전시 용량감소를 유발하는 것으로 판단된다. 따라서 전극표면에 전도성이 우수한 Cu 나 전극반응의 촉매효과가 큰 Ni을 무전해 도금(micro-encapsulation)하면 고율방전특성이 향상되는 결과를 나타내는데,

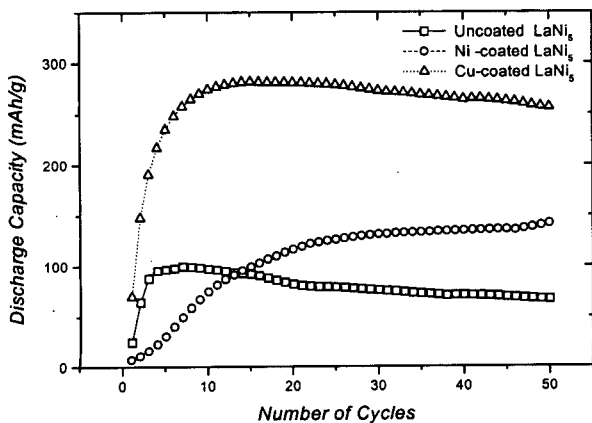


Fig. 7. Cycling performance of metal hydride electrodes.

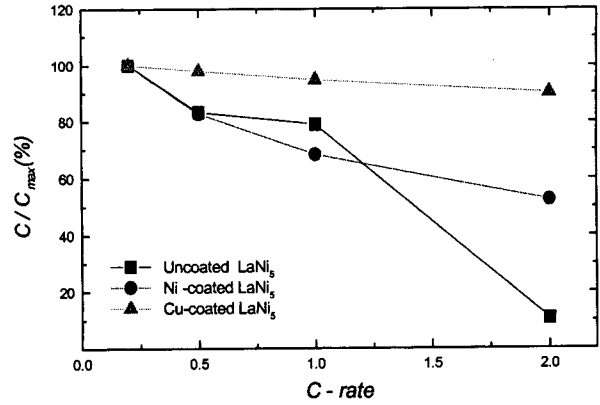


Fig. 8. Rate capability of metal hydride electrodes.

이것은 Sakai¹⁹⁾등의 연구결과와도 일치하였다. 그러나 본 실험에서는 Ni 무전해 도금에 비하여 Cu 무전해 도금시 그 특성이 크게 향상되는 것을 관찰할 수 있었으며, 이것은 전극 성형시 비 전도성 결합제의 첨가유무와 직접적인 관계가 있는 것으로 사료된다.

4. 결 론

Ni/MH 2차 전지용 수소저장합금인 LaNi₅ 전극의 성능향상을 목적으로 Ni 및 Cu 무전해 도금을 실시한 후 전기 화학적 실험을 통하여 전극의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 순환 전류-전위 특성 실험결과 싸이클이 진행됨에 따라 전극의 수소 흡수·방출 과전압의 크기는 감소하였고 Ni 무전해 도금시 수소의 방출에 관련된 산화전류피크의 크기가 증가하였으며 Cu 무전해 도금시 산화전류피크가 더욱 크게 증가하였다.
- 2) 교류 임피던스 측정결과 충·방전 초기에 현저한 전하이동 저항의 감소를 관찰할 수 있었으며, 특히 Cu 무전해 도금한 전극의 경우 도금하지 않은 LaNi₅ 전극에 비하여 더욱 현저한 감소를 보여 수소의 흡수·방출이 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있었다.
- 3) 정전류 충·방전 특성실험 결과 Cu 무전해 도금을 실시한 전극은 Ni 무전해 도금한 전극이나 도금하지 않은 LaNi₅ 전극보다 방전용량의 현저한 증가를 나타내었다.
- 4) LaNi₅ 전극의 성능향상을 목적으로 Ni 및 Cu 무전해 도금을 하여 전기 화학적 실험을 실시한 결과 방전용량, 싸이클 수명 그리고 고율 방전특성이 향상되었으며, 특히 Cu 무전해 도금시 가장 우수한 전극특성을 나타내었다.

References

1. T. Sakai, H. Ishikawa and K. Oguro, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 558 (1987)
2. Yong-Quan Lei, Zhou-Peng Li, Chang-Pin Chen, Jing Wu and Qi-Dong Wang, *J. of the Less Common Metals*, **172,174**, 1265 (1991)
3. X. P. Gao, S. H. Ye, J. Liu, D. Y. Song, and Y. S. Zhang, *J. Hydrogen Energy*, **23**, 781 (1998)
4. S. M. Lee, D. M. Kim, J. S. Yu, K. J. Jang, and J. Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1953 (1998)
5. Patrick Bernard, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 456 (1998)
6. P. Leblanc, C. Jordy, B. Knosp, and Ph. Blanchard, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 860 (1998)

7. T. Sakai, H. Ishikawa, H. Miyamura, N. Kuriyama, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 908 (1991)
8. T. Sakai, C. Iwakura, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, K. Oguro and H. Ishikawa, *J. of the Less Common Metals*, **159**, 127 (1990)
9. J. J. Willems, *Philips J. of Res.*, **39**, 1 (1984)
10. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii, *J. of the Less Common Metals*, **107**, 105 (1985)
11. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii, *J. of the Less Common Metals*, 120, 123 (1986)
12. C. Iwakura, M. Matsuoka, K. Asai and T. Kohno, *J. of Power Sources*, **38**, 335 (1992)
13. M. Matsuoka, K. Asai, Y. Fukumoto and C. Iwakura, *Electrochimica Acta*, **38**, 659 (1993)
14. M. Matsuoka, K. Asai, Y. Fukumoto and C. Iwakura, *J. of Alloy and Compounds*, **192**, 149 (1993)
15. 김남일, 장사성, "무전해도금", *동화기술*, 98, (1996)
16. P. H. L. Notten, R. E. F. Einerhand and J. L. C. Daams, *J. of Alloy and Compounds*, **210**, 221 (1994)
17. L. Schlapbach, A. Seiler, F. Stucki and H.C. Siegmann, *J. of the Less Common Metals*, **73**, 145(1980)
18. C. Iwakura, Y. Fukumoto, M. Matsuoka, T. Kohno and K. Shinmou, *J. of Alloy and Compounds*, **192**, 152 (1993)
19. T. Sakai, A. Yuasa and N. Kuriyama, *J. of the Less Common Metals*, **172.174**, 1194 (1991)
20. Chan-Jung Kim, Jae-Myoung Lee and Dai-Ryong Kim, *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.* **33**, 967 (1995)