

MCFC anode 대체 전극 개발을 위한 분말 알루미나 상의 무전해 Ni 도금 연구

김기현, 조계현*

영남대학교 신소재공학부

Electoless Ni Plating on Alumina Powder to Application of MCFC Anode Material

Kihyun Kim, Kyehyun Cho*

School of Metallurgy and Materials Engineering, Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea

(Received April 30, 2007 ; accepted May 31, 2007)

Abstract

The typical MCFC (molten carbonate fuel cell) anode is made of Ni-10%Cr alloy. The work of this paper is focused concerning long life of anode because Ni-10% Cr anode is suffering from sintering and creep behavior during cell operation. Therefore, Ni-coated Alumina powder(20 μm) was developed by electroless nickel plating. Optimum condition of electroless nickel coating on 20 μm alumina is as follows: pH 11.7, temperature 65~80°C, powder amount 100 dm^2/l . The deposition rate for Ni-electroless plating was as a function of temperature and activation energy was evaluated by Arrhenius Equation thereby activation energy calculated slope of experimental data as 117.6 kJ/mol, frequency factor(A) was $6.28 \times 10^{18} \text{ hr}^{-1}$, respectively.

Keywords : MCFC anode, Electroless plating, Creep, Activation energy

1. 서 론

용융탄산염 연료전지의 기본 구성 요소로는 두 개의 전극(anode, cathode)과 전해질로 나눌 수 있으며 650°C 고온의 가압 작동 조건으로 인하여 문제가 발생하고 있다. anode는 Ni-Cr alloy를 사용하고 있으며 기공도가 55~70%이고, 3~6 μm 의 pore size를 가진 0.5~0.8 mm 두께의 10 wt% Cr이 함유된 전극이다^{1,2)}. 여기서 Cr은 고온고압에서 sintering을 억제하는 구조 안정제로 사용되어진다^{3,9)}. 접촉 저항을 최소화하기 위해서 stack에 압력을 가할 때 전극의 두께가 줄어드는 creep 현상이 발생하게 된다⁹⁾. 또한 전해질의 소모를 최소화와 creep 저항성 감소를 위한 Ni-Al alloy anode, Ni에 분산된 LiAlO_2 가 사용되었다^{10,11)}. 그러나 Ni-base anode의 상업화문제점과^{12,13)}, 안정성의 동을 주목^{14,15)}할 수

있으나, Ni에 비하여 creep 저항성과 sintering 억제 효과가 나쁘다. 이와 같이 다양한 소재가 적용되었지만, 실제 스택에서 국부적인 변형과 creep을 줄이기 위해서는 전도성을 가지는 세라믹 anode가 필요하다고 생각되었고, 세라믹 입자에 무전해 도금으로 Ni을 코팅하여 anode를 제조하여 기존의 Ni-Cr 전극보다 우수한 creep 저항성과 sintering 억제효과를 가지는 대체 전극으로서의 사용가능성이 클 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 전극의 sintering 현상과 creep 문제점을 해결하며 동시에 고온·가압의 환경 하에서 장시간 운전이 안정된 구조를 유지할 수 있을 것으로 사료되는 ceramic-metal 복합재료 전극 제조를 위해 부도체 상의 도금인 무전해 Ni 도금 연구를 실시하였다. Hydrazine을 환원제로 사용하는 무전해 Ni 도금액은 일반 차아인산나트륨이나 수소화붕소나트륨을 환원제로 사용하는 경우와 비교하여 매우 불안정하므로 Le Blank, Jr.이 제안한

*Corresponding author. E-mail : khcho@yu.ac.kr

도금액을 사용하여 알루미늄 분말 20 μm 상에 도금을 하였¹⁶⁾, 분말 상 도금공정에서 도금 속도를 기반으로 하여 열적 활성화 과정의 함수관계에 있는 것을 확인하였으며, 이를 통하여 활성화 에너지, frequency 인자 등을 계산하였다.

2. 실험방법

무전해 도금에서는 표면의 촉매작용이 도금반응에 대해 아주 중요한 역할을 하기 때문에 전처리 공정이 전기도금 이상으로 중요하다. 이러한 무전해 도금공정은 표 1에 잘 정리되어 나타나 있다. 알루미늄 분말상의 무전해 Ni 도금의 전처리 공정으로서 분말의 표면에 미소한 요철을 형성시켜서 고리효과(anchor effect)를 주어 도금의 밀착성을 향상시키는 동시에 powder 표면의 친수성을 부여하기 위한 etching 공정은 상온, HNO_3 100 m//l + 40% HF 300 m//l + distilled water 600 m//l에서 5~10분간 행하였다¹⁷⁾. etching된 분말은 증류수에 넣고 ultrasonic을 이용하여 10분간 고르게 분산시킨

후 건조시킨다. 에칭된 알루미늄 분말에 전도성을 부여하기 위해서 50°C, liquid PdCl_2 75 ml + HCl 75 ml + distilled water 350 ml의 catalyst 용액에 10분간 기계적 교반으로 촉매화 처리를 한 후, distilled water 450 ml + H_2SO_4 50 ml의 accelerate 용액으로 상온에서 1~2분간 accelerate 처리를 행하는 catalyst-accelerate법을 채택하였다. sensitization-activation법도 활용할 수 있으나 이 방법은 무전해 도금시 표면에 잔류된 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 등 때문에 거칠은 표면이 되기 쉬워서 솔질을 하여야 하는 불편이 있고, activation 액이 불안정한 경향이 있다¹⁷⁾. 각 공정사이에는 거름장치를 이용한 filtering법으로 수세 과정을 거쳤으며 전처리가 끝난 분말은 oven에서 완전히 건조시켰다.

표 2에 본 실험에 사용된 20 μm Al_2O_3 분말과 INCO 255 type Ni 분말의 물리적 특성을 나타내었다. Hydrazine을 환원제로 사용하는 무전해 Ni 도금액은 일반 차아인산나트륨이나 수소화붕소나트륨을 환원제로 사용하는 경우와 비교하여 매우 불안정하므로 Le Blank, Jr.이 제안한 도금액을 사용하

Table 1. Electrolyte bath condition and components of electroless Ni coated solutions

Bath	Condition	
	Acidic bath	Alkali bath
Temp.	77~93°C	25~95°C
pH	4.4~5.2	8.5~14.0
Deposition rate	12.7~25.4 μm	10.0~12.7 μm
Metal salts	Nickel sulfate Nickel chloride	Nickel sulfate Nickel chloride
Reducing agents	Sodium borohydride Sodium hypophosphate Dimethylamineborane(DMAB) Hydrazine	Sodium borohydride Sodium hypophosphate Dimethylamineborane(DMAB) Diethylamineborane(DEAB) Hydrazine
Complexing agents	Citric acid, Sodium citrate Succinic acid, Propionic acid Glycolic acid, Sodium acetate	Citric acid, Sodium citrate Succinic acid, Propionic acid Glycolic acid, Sodium acetate Sodium pyrophosphate
Stabilizer	Fluoride compounds Heavy metal salts Thiourea	Thiororganic compounds Heavy metal salts Thiourea, Triethanolamine Thallium salts, Selenium salts
pH buffer	Ammonium hydroxide Sulfuric acid	Ammonium hydroxide Sulfuric acid, Caustic soda Sodium hydroxide

Table 2. Physical properties of Al_2O_3 and INCO 255 type Ni powder

	Molecular weight	Melting point (°C)	Specific gravity	Solubility (mg/l)	Diameter (μm)	Powder type
Al_2O_3 powder	101.96	2050	3.99	1	20	sphere irregular sphere
Ni powder	58.71	1455	8.845	.	3	chain

Table 3. Bath condition of electroless plating and specifications of alumina powder

Electroless nickel plating	
NiCl ₂ ·6H ₂ O	24.1 g/l
KHCO ₃	45.1
K ₂ CO ₃	69.1
K ₂ HPO ₄	87.1
KOH	16.3
N ₂ H ₄ ·H ₂ O	32.6
Specific surface area	1.3685±0.4829 m ² /g
Amount of powder	about 0.8 g
pH	11.7
Temperature	65~80°C
Time	5~30 min

였다¹⁶⁾.

도금액 제조방법은 먼저 증류수 1 l에 KHCO₃와 hydrazine을 용해시키고 hydrazine carboxylate의 형성을 용이하게 하기 위하여 실온에서 4시간 동안 교반시킨 뒤 K₂CO₃를 첨가한다. NiCl₂·6H₂O는 따로 100 ml의 증류수에 용해시킨 다음 처음의 용액에 첨가하여 5분 이상 교반시킨다. 도금액의 완충성을 부여하기 위하여 K₂PO₄와 KOH는 500 ml 증류수에 용해시킨 후 상온까지 식힌 다음 앞의 혼합용액에 첨가한 다음 마지막으로 전체 부피가 3 l가 될 때까지 증류수를 첨가하였다.

pH 조절제로는 sodium hydroxide(NaOH)를 사용하였다.

표 3에 본 실험에 사용한 무전해 Ni 도금액의 조성, 20 μm Al₂O₃ 분말의 비표면적, powder 첨가량 및 작업조건을 나타내었다. 분말상의 무전해 도금은 일반 bulk의 경우와 비교하여 비표면적이 상대적으로 매우 크므로 분말의 첨가량에 세심한 주의를 요한다. 본 실험에 사용되는 alumina powder는 20 μm의 직경을 가지는 아주 미세한 분말이므로 BET 측정(ASAP 2010 V2.00 C)으로 비 표면적을 먼저 측정한 후, 선행연구에서 발표된 결과를 바탕으로 하여^{16,17)} 분말의 첨가량이 1 l당 200 dm² 범위 내에서 최적의 조건을 결정하였다.

그림 1에는 무전해 Ni 도금을 행하는 공정을 도식화하였다. 도금장치는 pyrex 재질의 내부에 요철이 형성된 형태로 제작된 도금조를 사용하여 분말들이 뭉쳐져서 교반되는 것을 방지하였으며, 도금시 분말의 퇴적을 방지하고 균일한 분산 효과를 얻기 위하여 agitator를 이용한 기계적 교반을 행하였다. 도금조는 water bath 내에서 중탕하여 도금액의 온도를 일정하게 조절할 수 있게 하였다. 그림 2에는 본 실험에 사용한 무전해 Ni 도금장치를 나타내었다. 도금된 분말은 거름장치를 이용하여 filtering

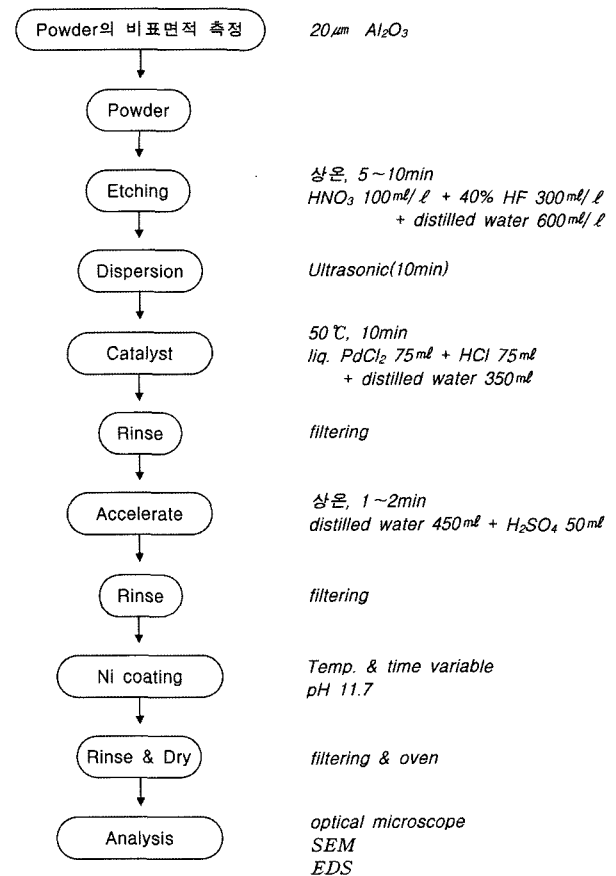


Fig. 1. Flow chart for electroless Ni plating on alumina powder.

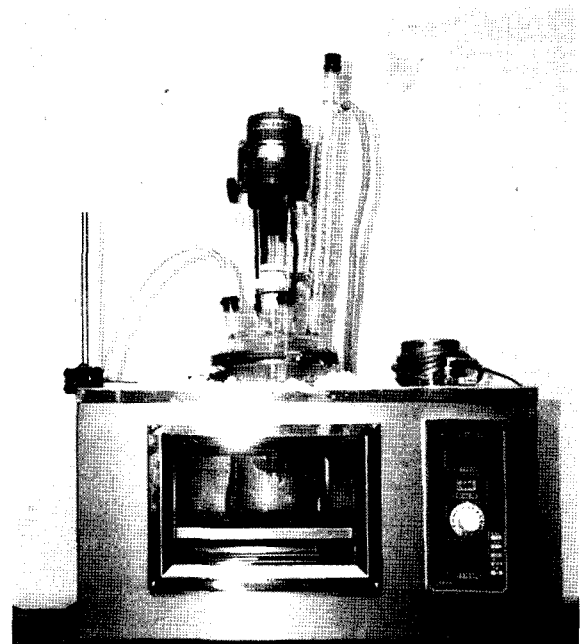


Fig. 2. Photograph of set-up for electroless Ni plating on alumina powder.

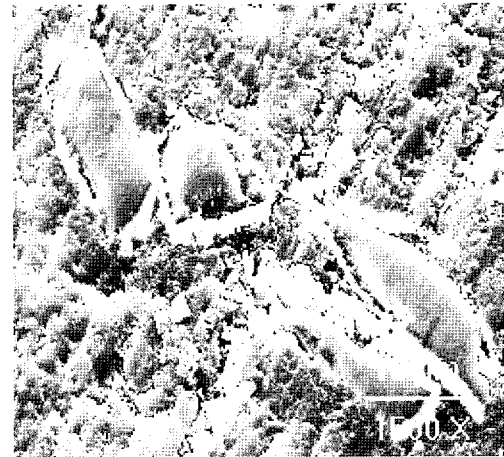
한 후, 수세한 다음 oven에서 건조하였다.

도금된 분말은 광학 현미경과 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscopy, Hitach S4100)으로

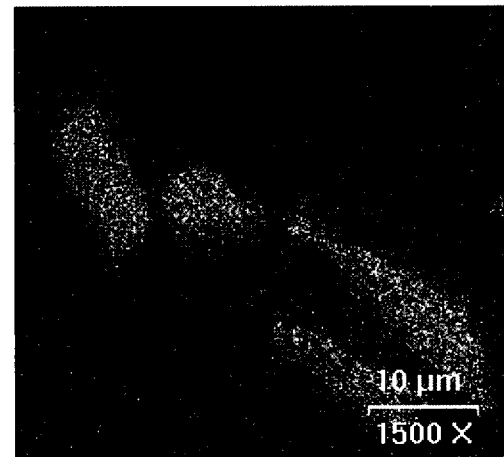
도금층 단면의 형상을 관찰하고, 도금층의 각 부위를 micrometer를 이용하여 10회 측정된 평균값으로부터 도금층의 두께를 설정하였으며, 시간(hr)에 대한 두께(μm)로 석출속도(k)를 유추하였고, EDS mapping 정성분석을 통하여 Ni 도금층을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

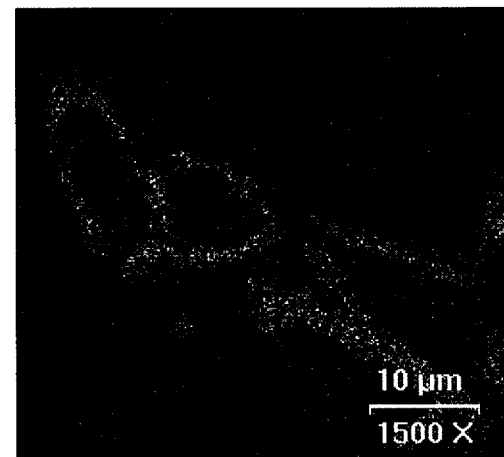
도금속의 안정성을 높이면서 도금속도를 증가시키기 위해 본 실험에서는 Le Blank, Jr.¹⁸⁾이 제안한 도금속을 사용하였다. hydrazine을 환원제로 이용한 무전해 Ni 도금에 대해 Le Blank, Jr.은 여러 조성의 도금속을 제시하였으며, pH 11.4~11.8, 온도 70~80°C의 작업 조건에서 가장 안정한 도금을 행할 수 있다고 하였다. 하지만 분말상의 도금은 보통 도금액이 Volume/Area = 100/10의 비율에 따라서 표면을 도금하는 일반 bulk 시편에 비하여 상대적으로 반응 면적이 매우 크므로 도금속의 조성이나 작업 조건보다는 분말의 첨가량에 매우 민감하게 반응하는 것을 알 수 있었다. 분말의 첨가량이 조금만 변화여도 급격한 반응으로 인한 도금속의 자기분해 현상이 일어났다. 따라서 본 실험에 사용된 20 μm 의 알루미나 분말인 경우에는 BET 측정으로 살펴본 표면적이 약 1.36 m^2/g 이었으며, 0.8 g/l를 첨가했을 때 육분해 없이 비교적 균일한 도금층을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 이 등¹⁹⁾이 세라믹 분말상에 차아인산나트륨을 환원제로 하는 무전해 Ni-P 도금을 행하여 분말의 첨가량에 따른 Ni 소모량을 연구한 바 있는데 분말의 표면적이 1/당 200 dm^2 을 넘지 않아야 한다고 발표한 내용과는 조금 차이가 나는 1/당 100 dm^2 내에서 도금이 되는 결과를 보여주고 있다. 또한 무전해 도금의 경우에 도금할 소지 위에 형성된 요철부위에서 촉매가 seed를 형성하여 그 seed를 중심으로 금속이온들이 석출하게 되며 자기촉매작용으로 석출반응이 계속되면서 도금층이 성장하게 되는데 일반적으로 세라믹의 표면에는 미세한 요철이 형성되어 있다고는 하지만 본 실험에서는 etching을 하지 않았을 경우에는 도금이 되지 않았다. 이는 본 실험에 사용된 20 μm 의 알루미나 분말들이 촉매로 사용되어진 Pd의 seed가 흡착되어 있을 정도의 표면조도는 갖고 있지 않는 것으로 생각된다. 따라서 세라믹 분말상의 무전해 도금의 경우에 비록 세라믹이 어느 정도의 표면조도는 갖고 있다고 할지라도 도금의 밀착성을 향상시키고 소지의 친수성을 부여하기 위한 etching 공정은 반드시 필요하다고 보고가 되었고^{16,17)}, 사료되어진다.



(a) Ni-coated Al_2O_3 image



(b) EDS mapping (Al)



(c) EDS mapping (Ni)

Fig. 3. Ni-coated Alumina with 20 μm Al_2O_3 powder by SEM and EDS mapping at 80°C for 5 min.

그림 3에 20 μm 의 알루미나 분말상에 무전해 Ni 도금을 행한 분말을 SEM으로 관찰한 단면 사진과 EDS mapping으로 정성 분석한 결과를 나타내었다. 20 μm 의 알루미나 분말은 대체로 구형과 벼알처럼 길쭉한 형태의 2가지 형태를 취하고 있으며, 2 μm 내외의 표면이 상당히 거친 Ni 코팅층이 관찰되었

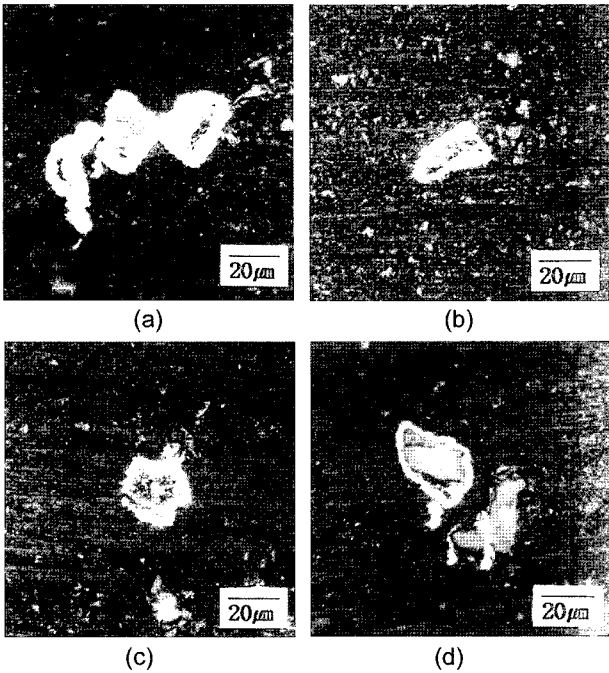


Fig. 4. Optical microscope images of Ni-coated Al₂O₃ with 20 μm powder (x500).

다. 대체로 구형의 분말인 경우에는 벼알처럼 길쭉한 분말의 경우에 비하여 비교적 균일한 도금층이 관찰되었으나 길쭉한 분말의 경우에는 각 부위에 따라서 약간의 두께 편차를 나타내었다. 이러한 결과는 그림 4에 나타낸 온도 변화에 따른 도금층의 두께 변화를 광학현미경으로 관찰한 사진에서와 그림 5에 일정 온도에서의 시간 변수에 따른 Ni 도금층의 두께 변화를 관찰한 사진에서도 잘 나타난다. 이렇게 코팅층이 평활하지 않고 두께 편차를 보이는 것은 일반적으로 알려져 있듯이 무전해 도금이 복잡한 형태의 코팅에는 균일하게 코팅되는 장점이 있지만 미세한 형태의 경우에는 입자들 사이로 존재할 수 밖에 없는 고체-액체 계면의 확산층에 기인한 변화 때문으로 사료된다. 이 경우에 관찰은 epoxy 수지 위에 코팅된 미량의 분말을 고르게 뿌린 후 코팅된 분말의 단면이 드러나도록 조심스럽게 polishing하여 얻었으며 따라서 상당한 기계적 가공을 받았으나 대체적으로는 코팅된 Ni 층이 박리되지 않고 남아 있어 코팅층과 알루미나 분말 사이에 어느 정도의 결합력은 존재하고 있는 것으로 생각된다. 또한 분말들이 도금욕 내에서 고르게 분산되도록 하기 위하여 도금조 내부에 요철이 형성된 형태에서 agitator로 기계적 교반을 행하였음에도 불구하고 agglomeration을 형성하여 도금이 되는 경향을 나타내었다. 이는 도금 중에 agitator를 이용한 기계적 교반과 더불어 불활성 기체를 이용하여 도금조 하부에서 gas blowing을 하거나, 초음

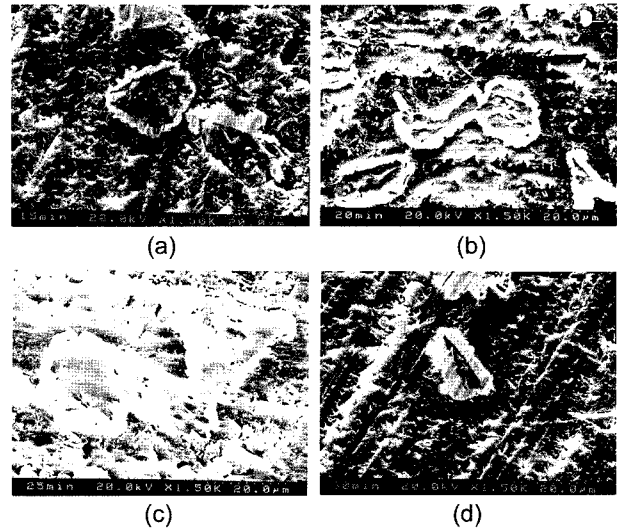


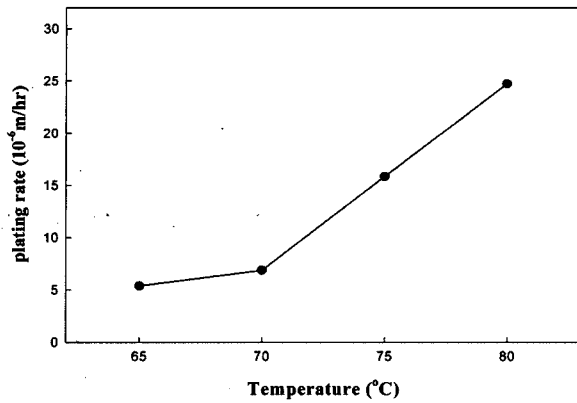
Fig. 5. SEM images of Ni-coated Al₂O₃ with 20 μm powder.

Table 4. The plating thickness and rate of electroless Ni plating on 20 μm-Al₂O₃ powder

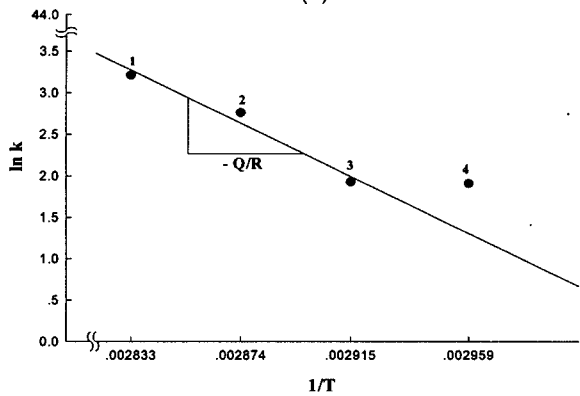
Temperature	65°C	70°C	75°C	80°C
Time (min)	50	30	15	5
Thickness (μm)	4.48	3.44	3.96	2.06
Plating rate (μm/hr)	5.38	6.88	15.84	24.72

파를 사용한다면 분말들의 고른 분산효과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 이러한 초음파의 조사는 입자 표면에서의 진동으로 금속 이온의 공급이 신속하고 표면에서 발생하는 수소 가스의 방출을 가속시켜 도금표면이 계속 노출됨으로서 도금 속도를 증가시키고 입자의 진동과 용액의 교반 효과로 분체간의 응집을 방지할 수 있어 균일한 도금층을 얻을 수 있다는 선행연구 결과가 보고된 바 있다¹⁹⁾.

표 4에는 도금욕의 온도 변화에 따른 Ni 도금층의 두께와 석출속도를 나타내었다. 이 결과는 그림 4에 나타낸 사진에서 micrometer를 이용하여 각 부위를 10회 이상 측정하고 그 평균값으로부터 유추한 것이다. 표 4를 토대로 하여 온도에 대한 석출속도를 도시화하면 그림 6(a)와 같다. 그림 6(a)에서 보는 바와 같이 석출속도는 도금욕의 온도가 증가함에 따라서 초기에는 곡선의 형태로 증가하다가 점차 직선의 형태로 증가하는 경향을 보이며 후반부에는 직선의 형태를 벗어나는 곡선을 보이고 있으므로 온도의 변수이외에 다른 조건에 의해 변한다는 것을 나타내고 있으며 이는 추후에 연구가 필요하다고 판단된다. 여기서 무전해 도금은 환원제에 산화에 의해서 방출되는 전자가 금속 이온에 전이하여 금속피막이 생기는 것이므로 일종의 화학반응으로 생각할 수 있으므로 석출속도를 속도상수



(a)



(b)

Fig. 6. Ni-deposition rate vs temperature on 20 μm Al₂O₃ powder.

(k)로 간주할 수 있다. 따라서 그림 6(a)를 증착속도(ln k)와 온도(1/T)와의 관계로 도시화하면 그림 6(b)와 같이 거의 비례에 가까운 직선의 형태를 보이고 있음을 알 수 있다.

확산 등의 수송현상과 화학반응의 속도상수(k)는 식 (1)에 나타난 Arrhenius 식²⁰⁾으로 표현되는데 그 중에서 속도정수와 온도와의 의존성을 특징짓는 정수를 활성화 에너지(Q)라고 부른다. 이것은 화학반응에서 생성물과 반응물 사이의 열역학적 차이를 나타낸다.

$$k = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

이때, k: 속도상수

A: 빈도인자

Q: 활성화 에너지

R: 기체상수(8.314 JK⁻¹mol⁻¹)

T: 절대온도

양변에 ln을 취하면

$$\ln A = \ln k - \frac{Q}{RT} \quad (2)$$

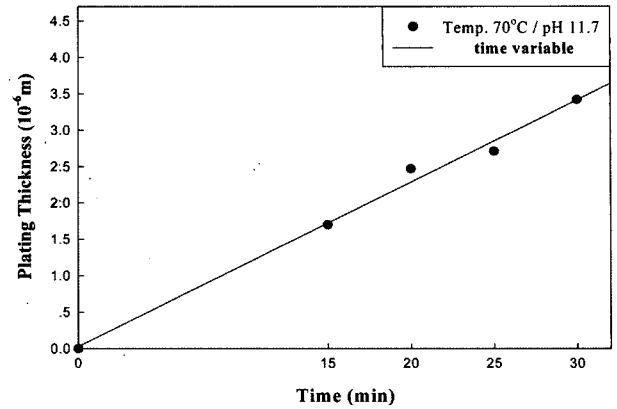


Fig. 7. Ni-Plating thickness as a function of time on 20 μm Al₂O₃ powder.

여기서 속도상수를 여러 다른 온도에서 측정하고, 1/T에 대해 lnk를 도시하면 그림 6(b)와 같은 직선 그래프를 얻을 수 있고, 이때의 기울기는 -Q/R가 된다.

그림 6(b)의 결과로부터 본 실험에서의 무전해 Ni 도금은 증착 과정 중에 발생하는 반응속도가 거의 온도에 의존하는 형태로서 Arrhenius 법칙을 따르는 반응이라고 생각할 수 있으며, 이때의 활성화 에너지를 구하여 보면 117.6 kJ/mol이고, 빈도인자(A)는 6.28×10¹⁸ hr⁻¹임을 알 수 있다.

그림 5에는 70°C, 일정 온도에서의 시간의 변수에 따른 도금층의 단면을 SEM으로 관찰한 사진을 나타내었으며, 그림 7에는 그림 5의 사진에서 micrometer를 이용하여 측정한 Ni 도금층의 두께 변화를 그래프로 나타내었다. 초기 15 min까지 Ni 도금층을 관찰하지 못한 것은 도금 초기에는 촉매인 Pd seed로부터 Ni의 핵이 생성되는 과정으로 생각되어지며, 그 이후에는 시간이 증가함에 따라서 도금층의 두께가 비례적으로 증가함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 선행연구에서 시간에 따른 도금욕내의 Ni 이온의 소모량을 조사하였는데 초기에는 Ni 이온의 소모량이 거의 없다가 일정시간 이후부터 Ni 이온의 소모량이 급격하게 증가한다고 보고한 내용¹⁹⁾이 이를 뒷받침하고 있다. 이로서 무전해 도금의 경우에 도금층의 성장은 Volmer-Weber Mode에서와 같이 촉매 seed에서 코팅할 금속이 island를 형성하여 3차원적으로 성장하면서 도금층이 형성되어 성장하는 것으로 사료되어진다. 또한 시간에 따라서 도금층의 두께가 직선적으로 증가한다는 결과로부터 Le Blank, Jr.이 제안한 도금욕에서의 무전해 Ni 도금에 대한 반응차수를 구할 수 있을 것이다. 하지만 무전해 도금은 도금욕내의 금속 이온에 의한 물질 전달에 의존하므로 결국에는 도금층의

두께에 한계가 있을 것이라고 예측된다.

4. 결 론

본 논문은 용융탄산염 연료전지 내에서 기존의 anode 전극으로 사용되어지는 Ni-Cr 전극이 가지는 문제점을 해결하고자 알루미늄 분말상에 무전해 도금을 진행하게 되었으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, 무전해 nickel 도금을 이용한 알루미늄 분말상의 도금에서는 Le Blank, Jr.이 제안한 도금욕을 사용하였을 경우에 pH 11.7, 온도 65~80°C의 구간에서 양호한 도금층을 얻을 수 있었으며, 이때 도금시간은 약간의 차이를 나타내었다.

둘째, 분말상의 도금은 반응면적이 크므로 첨가량에 세심한 주의를 가져야 하며, 20 μm 의 알루미늄 분말인 경우에는 1당 100 dm^2 의 범위를 넘지 않아야 함을 알 수 있었다.

마지막으로, 분말상의 무전해 nickel 도금은 증착과정 중에 발생하는 반응 속도가 거의 온도에 의존하는 형태로서 Arrhenius 법칙을 따르는 반응이었으며 이때의 계산된 활성화 에너지는 117.6 kJ/mol 이었고, 빈도인자는 $6.28 \times 10^{18} \text{hr}^{-1}$ 이었다.

참고문헌

1. A. J. Appleby, F. R. Foulkes, Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold (1989).
2. J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, R. R. Engleman, Fuel Cells A Handbook (Revision 3), (1994).
3. T. Kahara, K. Ohtsuka, T. Takahashi. Denki Kagaku, 59 (1991) 308.
4. D. Shores, H. Maru, I. Uchida, J. R. Selman, Proc. 3rd International Symposium on Carbonate Fuel Cell Technology, The Electrochemical Society, Inc., Pennington (1993) 63.
5. 化學世界, 37 (1997) 3.
6. 2 kW급 용융 탄산염 연료전지 스택 개발, 한국전력공사 기술연구원, 1994. 1.
7. 2 kW급 용융 탄산염 연료전지 스택 개발, 한국전력공사 기술연구원, 1995. 1.
8. 2 kW급 용융 탄산염 연료전지 스택 개발, 한국전력공사 기술연구원, 1996. 1.
9. C. D. Iacovangelo, J. Electrochem. Soc., 133 (1989) 1339.
10. J. Niikura, K. Hatoh, N. Taniguchi, T. Gamo, T. Iwaki, J. Applied Electrochem., 20 (1990) 606.
11. J. Niikura, K. Hatoh, T. Iwaki, 日本化學會誌, (1989) 20.
12. S. H. Lu, J. R. Selman, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 2827.
13. Kouich Yuasa, Junji Nikura, Tatsuo Nishina, Isamu Uchida, Denki Kagaku, 58 (1990) 856.
14. K. Hoshino, T. Kohno, Proceedings of the International Fuel Cell Conference, Makuhari, Feb. 3-6 (1992) 169.
15. E. T. Ong, "Copper-based Anode", Fuel Cell Seminar Abstracts, 314-317 (1990).
16. D. J. Levy, Electrochem. Techno., 1 (1963) 1/2, pp38.
17. 廉熙澤, 李柱性, "鍍金·表面處理", 文運堂, (1991).
18. Le Blanc, Jr. : US Pat. 4,780,342 (1988).
19. 이규환, 장도연, 김 만, 강성균, 한국표면공학회지, 26 (1993) 6, pp291.
20. 朴柄珏 外著, "物理化學", 採堂, (1994).