

니켈도금기술을 이용한 알칼리형 연료전지용 Ni-PTFE전극의 개발

김재호*, 이영석**†

*후쿠이대학교 공과대학 재료공학과, **충남대학교 공과대학 정밀응용화학과

Preparation of Ni-PTFE Electrode using Nickel Plating for Alkaline Fuel Cell

JAEHO KIM*, YOUNGSEAK LEE**†

*Dept. of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui-shi 910-8507, Japan

**Dept. of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Chungnam national Univ., Dajeon 305-764, Republic of Korea

ABSTRACT

Ni-plated polytetrafluoroethylene(Ni-PTFE) particles(25 μ m, 500 μ m) were prepared by using nickel electroless plating. The Ni content in Ni-PTFE particles increased with increasing the amount of reduction agent. At about 53 wt% Ni content, 25 μ m Ni-PTFE particles showed conductivity of 320S/m. The Ni-PTFE particles were formed into the Ni-PTFE plate using heat treatment at 350 $^{\circ}$ C under 10~1000kg/cm 2 . The Ni-PTFE plate displayed the high conductivity of 5100S/m due to the formation of 3-dimentional Ni network. The plate was used as an electrode in an alkaline fuel cell(AFC). In terms of the current density, the Ni-PTFE electrode having higher Ni content(53 wt%) showed improved performance.

KEY WORDS : Electroless plating(무전해도금), Reduction agent(환원제), Conductivity(전도도), 3-dimentional network(3차원적네트워크), Alkaline fuel cell(알칼리형 연료전지)

1. 서 론

1.1 연구배경

저온형 연료전지는 작동 온도가 그다지 높지 않기 때문에 전극이 전지 전체의 성능에 상당한 비중을 차지한다. 따라서 저온형 연료전지에서 전극의 성능은 매우 중요하며 이는 알칼리형 연료전지

(alkaline fuel cell, AFC)에도 적용된다¹⁻⁴⁾. 그러나 아직도 전극촉매와 전해질 막, MEA 분야에만 연구가 집중되고 있으며, 가스확산층(GDL) 등의 전극체에 대한 연구는 많이 미비하다. 현재, 전극으로서 내부 반응면적이 넓어 성능이 우수한 다공성 기체 확산 전극인 카본페이퍼, 카본천 등이 널리 사용하고 있는 실정이다⁵⁻⁷⁾. 하지만 내부의 물질전달 저항이 큰 점과 전극 내에서 일어나는 여러 물리적, 화학적 현상에 관한 이해 또한 아직 부족한

†Corresponding author : youngslee@cnu.ac.kr

점들이 많아 아직도 개선의 여지가 많이 남아 있는 게 현실이다. 또한 전해질로 KOH 수용액을 사용하는 알칼리형 연료전지는 적용 가능한 촉매면위가 넓어 귀금속인 고가의 백금촉매를 사용하지 않고 고도 높은 출력전압을 얻을 수 있으며, 수명이 길고 에너지 효율이 높은 장점이 있어 군용, 우주선의 전원장치로서 활용되어져 왔다^{8,9)}. 초기에는 흑연에 담지한 활성이 높은 백금이 사용되어왔지만, 최근에는 활성은 비록 떨어지지만 높은 표면적과 많은 양이 담지 가능한 니켈촉매도 사용되고 있다¹⁰⁾.

1.2 연구의 필요성

1.2.1 다양한 성형체제작의 용이성

Fig. 1(a)에서 보여주듯이, 일반적으로 기존의 연료전지 단셀(unit cell)의 구조는 평평한 전극·전해질 복합막(MEA)을 흑연 성형 분리판(세공된 가스유로포함) 등으로 압착하는 것으로 구성되어져 있다¹¹⁾. 그러나 그 분리판(또는 세퍼레이터)의 가스유로 세공비용은 고분자 전해질막의 고비용과 더불어 전체적인 셀 제작비용을 높이는 원인중의 하나로 지적되고 있다. 본 연구실의 축적된 나노도금기술을 응용하여, PTFE입자표면에 Ni를 도금함과 동시에 그것을 가압성형하여 연료전지용 전극체로서의 응용이 기대되며, Fig. 1(b)에서 보여주듯이 PTFE입자로 만들어진 Ni-PTFE전극체 표면에 직접 가스유로를 세공함으로써 가스유로가 세공되지 않는 평평한 카본분리판을 사용하여도 가스유로의 확보가 가능하게 되므로 기존의 분리판 세공비용 절감을 가져올 수 있는 장점이 있다. 또한 Fig. 2에서 보여주듯이 제조된 Ni-PTFE복합입자를 사용, 가압소결법(hot-press)에 의한 3차원도전성네트워크를 지닌 Ni-PTFE복합성형체 제작이 가능하다. 전극성형체의 가스투과성은 Ni-PTFE복합입자의 제조조건 및 압축성형조건에 의해 조절되어질 수 있기 때문에, 가스확산층과 촉매층이 일체화된 새로운 타입의 전극성형체 제조가 가능하며, 또한 압축성형법에 의한 여러 가지 형태의 전극이 제조가능 함으로서 여러 가지 타입의 연료

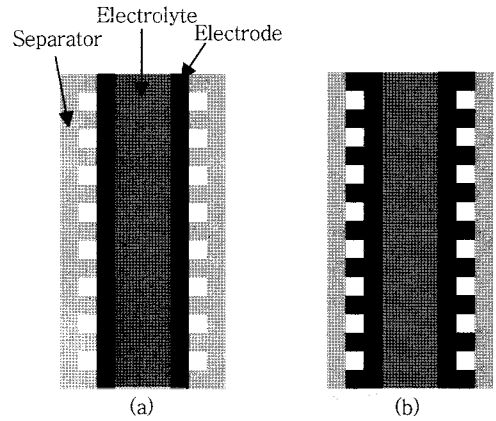


Fig. 1 Schematic image of fuel cell structure (a); general cell type (b); our new cell type.

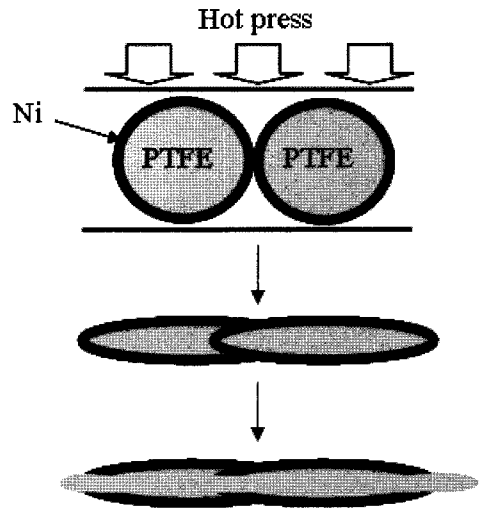


Fig. 2 Schematic image from Ni-PTFE particle to Ni-PTFE plate by hot-press.

전지용 셀 제작설계가 가능하다.

1.2.2 반응표면적의 증대

3차원 도전성네트워크를 지닌 Ni-PTFE복합성형체의 표면을 가공성형 함으로서 표면적의 증대를 가져올 수 있으며, 또한 표면에 산처리를 함으로서, 3차원 네트워크금속조직의 표면부분이 용해되어 PTFE입자계면으로 이동하여 에칭이 진행되

므로, 그 결과 전기화학반응장의 표면적 증대를 가져올 수도 있다. 또한 필요하다면, 화학반응장(전극과 전해질계면)만을 한정된 전기도금법에 의한 촉매담지도 가능하므로 분리판의 세공비용과 더불어 귀금속촉매에 관한 비용 또한 절감할 수도 있다.

1.2.3 다공도설계의 용이성

본 시스템의 복합체입자의 압축성형공정의 특성을 이용함으로써, 예를 들면 미세한 탄산칼슘입자를 복합체입자와 함께 혼합과 소결과정을 거친 후에 저농도의 산으로 탄산칼슘담을 용해시킴으로서, 복합성형체의 다공도를 쉽게 제어할 수도 있다. 이 방법은 앞의 복합성형체의 표면에 산처리를 함으로서 표면의 굴곡구조를 형성하는 효과도 동시에 가져올 수 있는 유효한 방법이기도 하다. 전극으로서의 충분한 전도성과 반응가스의 충분한 투과성, 모두를 확보 가능한 성형전극체의 설계 및 제작이 가능하게 된다.

본 연구에서는 나노도금기술¹²⁾을 이용한 가스확산층과 촉매층 그리고 가스유로를 동시에 갖춘 일체화된 Ni-PTFE전극의 제작과 연료전지용 전극재료로서의 그 효능에 대한 검토가 이루어졌다.

2. 실험

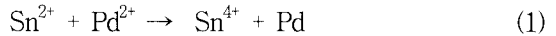
2.1 시약 및 재료

실험에 사용된 PTFE는 Daikin industries사의 M-393(500 μ m)와 M-12(25 μ m)가 사용되었다. PTFE의 친수화를 위해서 nikko chemicals사의 BL-2SY가 사용되었다. Ni무전해도금의 전처리과정 중에 하나인 sensitizing과정에서의 수용액은 2 wt% Sn(II)Cl₂ · 2H₂O(kanto chemicals사)과 1 vol.% HCl(12M, nacalai tesque사)와 이온교환수로 만들어졌다. 또 다른 과정인 activation에서 수용액은 0.1 wt% Pd(II)Cl₂(mitsuwa chemicals사)와 0.5 vol.% HCl(12M)와 이온교환수로 만들어졌다. 니켈도금용 수용액은 20g/dm³ NiSO₄ · 6H₂O(nacalai tesque사)와 30g/dm³ C₆H₅Na₃O₇ · 2H₂O(Nacalai Tesque사)로 구성되었다. 그리

고 환원제로 NaH₂PO₂ · H₂O(nacalai tesque사)가 사용되었으며, pH조절제로 NaOH(kanto chemicals 사) 용액이 사용되었다.

2.2 Ni-PTFE입자 제조

전체적인 제조과정은 Fig. 3에서 보여주고 있다. 먼저 표면장력이 작은 PTFE의 소수성을 계면활성제를 사용하여 친수화 처리를 하였다. PTFE의 친수화를 위한 여러 가지 계면활성제에 관한 실험결과는 이전에 발표된 논문¹²⁾에 상세히 열거되었다¹²⁾. PTFE입자들의 친수화과정후, Ni도금을 위한 전처리과정으로 sensitizing과정과 activation과정이



이루어졌다. 이 과정을 통해 PTFE입자표면에 다음과 같은 촉매반응(1)이 일어난다. 표면에 형성되어진 Pd의 함유량은 원자흡광분광기(AAS, Z5000- 300; hitachi Ltd.)에 의해 측정되어졌다. 전처리과정을 통해 표면이 활성화된 PTFE(10g) 입자들은 60°C,

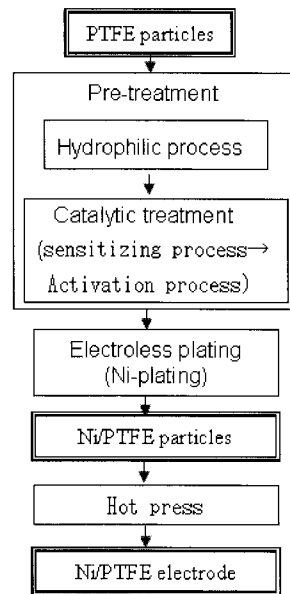


Fig. 3 Flow chart for the preparation of new Ni-PTFE electrode.

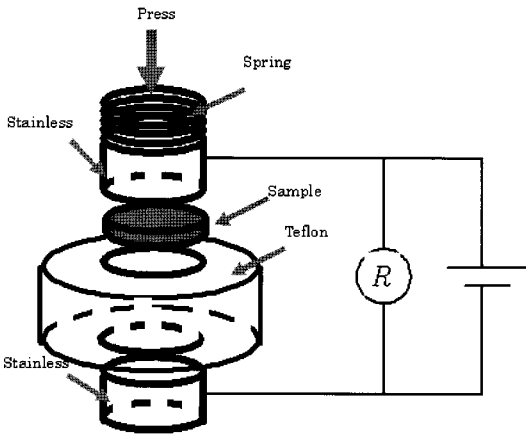


Fig. 4 Schematic illustration of electro-conductivity measurements.

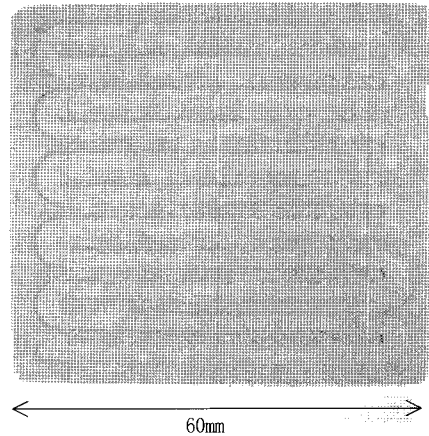


Fig. 5 Photograph of Ni-PTFE electrode.

pH 9.0로 조절된 1.0ℓ의 Ni 도금용액에 넣고 무전해 도금처리 되었다. PTFE입자 표면의 Ni 함유량은 동일한 조건하에서 제조된 3가지 시료의 원자흡광분광기(AAS)에 의한 분석치의 평균값이 사용되었다. Ni-PTFE입자들의 표면구조는 SEM(S-2400; Hitachi Ltd.)분석에 의해 관찰되었다. 생성된 Ni-PTFE입자들의 전도성은 Fig. 4에서 보여주듯이 자체 제작된 가압식 저항측정기를 이용하여 얻어진 저항수치로부터 관계식 (2)을 이용하여 전기전도도를 계산하였다. 정확한 수치를 얻기 위해 동일한 시료에 대해 3번의 측정이 이루어졌으며, 그에 따른 평균값이 전기전도도 수치로 사용되었다.

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad (2)$$

여기서 σ 는 전기전도도(S/m), l 은 압축된 샘플의 두께(m), R은 전기저항(Ω), S는 샘플의 단면적(m^2)에 해당한다.

2.3 Ni-PTFE전극 제작

제조된 Ni-PTFE입자들을 가스유로가 제공된 가압성형몰드(mold, 60m x 60m)에 넣고, 환원가스 분위기(10% H_2 and 90% N_2)하에서 350℃의 소결온

도와 10~1000kg/cm²의 압력 하에서 1시간 가압소결 되었다. Fig. 5에서 보여주듯이 가스유로가 제공된 새로운 유형의 Ni-PTFE전극체가 만들어졌다. 그리고 수은기공률 측정 장치(hg porosimetry, auto pore IV; micrometrics inc., shimadzu corp.)를 사용하여, 전극체내의 micropores 혹은 macropores의 분포와 기공률(porosity)이 측정되었다. 그리고 제작된 전극의 전기전도성은 두 가지 측정방법에 의해 관찰되었다. 1) Fig. 4에서 보여주었던 가압식 저항측정기를 이용하여 전극의 일부분, 20mm^φ 사이즈에 대한 수직방향(체적저항율)의 전도도가 측정되었다. 2) 전극의 표면에 대한 수평방향(수평저항율)의 전도도는 10mm x 50mm 사이즈의 시료에 대해 four-terminal dc 측정방법¹³⁾이 이용되었다.

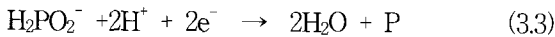
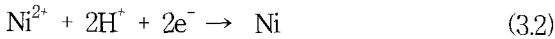
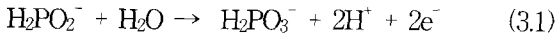
본 실험에서의 전해질은 액체의 누수가 우려되는 알칼리 수용액 대신에, 겔화된 7M KOH(nacal tesque inc.)이 사용되었다. 겔화를 위해 니켈수소 전지에서도 사용되는 겔화제(PW-150; nihon junyaku co. ltd.)가 사용되어졌다¹⁴⁾.

연료전지용 셀 효능평가를 위한 반응가스유량이 수소가스가 100cm³/min이었고 산소가스가 200cm³/min인 조건하에서 자체 제작된 연료전지 셀을 이용하여, 실온(25℃)에서 전기화학적 측정이 이루어졌다. 단위셀(unit cell) 전위측정에는 potentionostat/galvanostat(1287; solartron analytical)이 이용되었다.

3. 결과

3.1 Ni-PTFE입자 특성

PTFE입자표면의 무전해 도금과정에서 환원제는 도금용 수용액 안에 존재하는 니켈이온(Ni²⁺)을 환원시키는 역할을 한다. 그 반응과정은 다음과 같다.



그리고 500 μm PTFE의 표면에 도금된 Ni함유량과 첨가된 환원제량과의 관계는 Fig. 6에서 보여준다. 환원제의 첨가량이 증가할수록 도금된 Ni 함유량도 함께 증가하였다. 하지만 약 3 wt% 정도의 Ni 함유량에 도달하면서 환원제의 부가적인 첨가에도 불구하고 비약적인 증가는 보이지 않았다. 이것은 활성화된 PTFE 표면적이 Ni로 전부 도금되어진 이후로부터는 Ni 금속의 성장이 더디게 되어 Ni 도금의 증가속도가 감소되어진 것으로 보인다.

실제로 Ni 도금된 Ni-PTFE입자들의 SEM사진이 Fig. 7에서 보여주고 있다. 니켈 함유량이 증가할수록 표면의 광택이 증가함을 볼 수 있다.

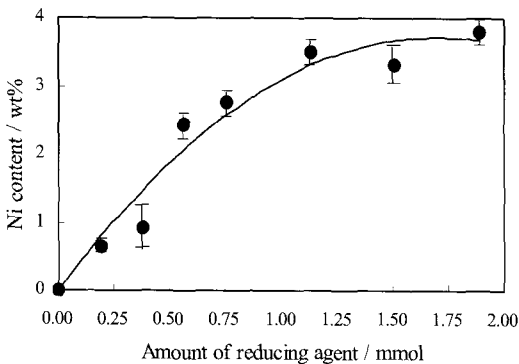
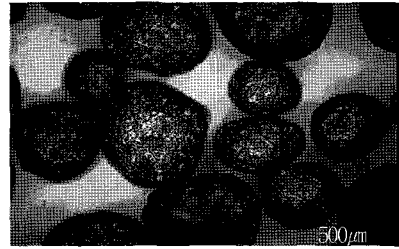
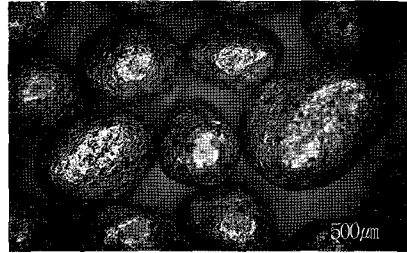


Fig. 6 Relationship between amount of reducing agent and Ni contents on 500 μm PTFE particle.

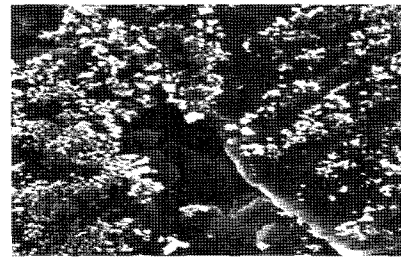


(a)

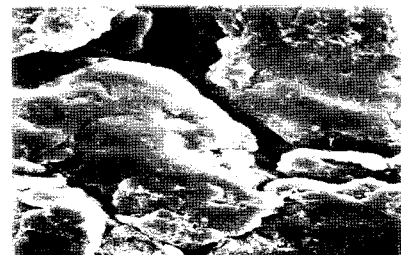


(b)

Fig. 7 SEM photograph of Ni-PTFE particles containing various Ni contents (a) 0.6 wt% Ni, (b) 3.8 wt%.



(a)



(b)

Fig. 8 Surface morphology of Ni-PTFE particles containing various Ni contents (a) 0.6 wt% Ni, (b) 3.8 wt%.

Fig. 8에서는 Fig. 7에서의 Ni-PTFE입자들의 표면 상태를 보여주고 있다. 0.6 wt% Ni 함유의

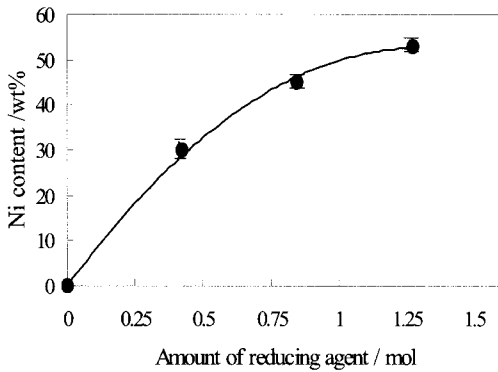


Fig. 9 Relationship between the amount of reducing agent and the Ni contents on 25µm PTFE particle.

Ni-PTFE입자의 경우, Ni 입자들이 PTFE표면에 비교적 균일하게 간격을 두고 분포되어져 있음을 보여주고 있다. 이것과 비교하여 3.8 wt% Ni 함유의 Ni-PTFE입자의 경우, 균일하게 분포되어 있던 Ni 입자들이 서로 연결이 되어 하나의 필름상태로

표면위에 형성되어져 있음을 보여준다. 그리고 결과적으로 이 형성된 Ni 도금층위에 또 다른 치밀한 Ni의 성장은 제한성을 받는 것으로 사료된다.

한편, 상대적으로 큰 비표면적을 가진 25µm PTFE에 대해서도 동일한 Ni 도금이 이루어졌다. Fig. 9에서는 환원제의 첨가량에 따른 Ni 함유량과의 관계를 보여주고 있다. 앞서 언급한 Fig. 6에서와 동일하게 환원제의 첨가량이 증가할수록 PTFE입자 표면 위에 형성되는 Ni 함유량은 비례적으로 증가를 하였다. 또한 500µm PTFE의 경우와 비교했을 경우, 같은 양의 환원제의 첨가로 약 10배의 Ni을 PTFE입자 표면 위에 도금시킬 수 있었다. 그리고 이 경우에도 마찬가지로 Ni 함유량이 50 wt%에 도달한 후에는 환원제의 부가적인 첨가에도 불구하고 Ni 함유량의 증가는 크지 않았다. 물론 60 wt% 이상의 Ni을 함유한 Ni-PTFE입자들의 제조는 가능하였으나 연료전지용 전극제작을 위한 성형단계에서 한계성을 보였다.

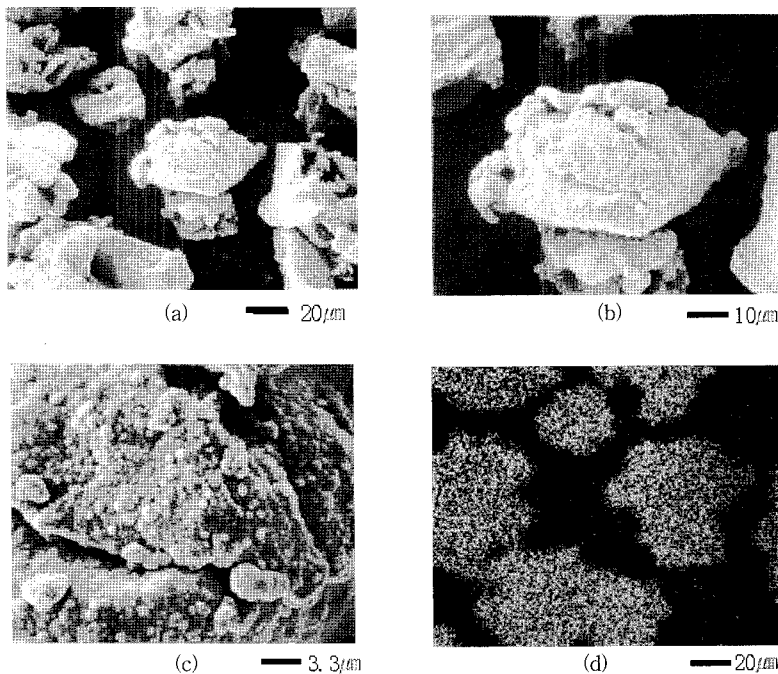


Fig. 10 Surface morphology of 25µm Ni-PTFE particle coining 53 wt% Ni content [(a), (b), (c):BSE image (d):mapping image by EPMA ● : Ni].

Table 1 Conductivity vs. Ni content of 500 μ m and 25 μ m PTFE particle size

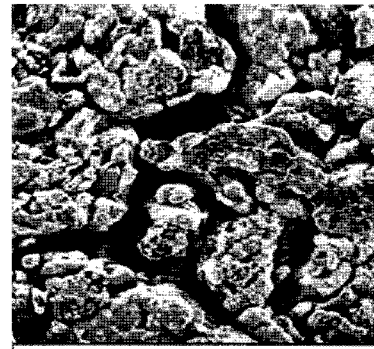
500 μ m Ni-PTFE		25 μ m Ni-PTFE	
Ni content (wt%)	Conductivity (S/m)	Ni content (wt%)	Conductivity (S/m)
0.6	2.5×10^{-1}	30	3.5×10^1
2.3	2.8×10^1	45	2.1×10^2
3.5	4.1×10^1		
3.8	5.3×10^1	53	3.2×10^2

Fig. 10에서는 Ni 함유 53 wt% Ni-PTFE입자의 표면사진과 면분석(mapping)사진을 보여주고 있다. 비정형의 25 μ m PTFE입자들의 응집으로 인한 여러 가지 형태와 크기의 입자들이 존재하고 있음이 확인되었으며, (c)와 (d)의 결과로부터 PTFE 입자표면에 Ni 입자들이 서로 연결되어 비교적 균일한 Ni 도금층을 형성하고 있음이 확인되었다.

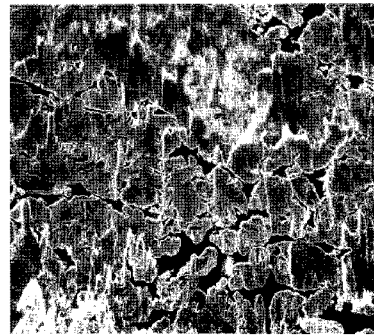
Table 1에서는 두 종류(500 μ m, 25 μ m)의 Ni-PTFE 입자들의 Ni 함유량에 따른 전기전도성과의 관계를 보여준다. Ni 함유량이 증가함에 따라 전기전도도(conductivity)도 상대적으로 증가하였다. 그리고 Fig. 8 (a)와 같이 Ni입자가 PTFE표면에 부분적으로 형성이 된 Ni-PTFE입자의 경우, 아직 낮은 전도성(1×10^{-1} S/m이하)을 나타내지만, Ni입자들이 서로 연결되어 Ni 도금층(Fig. 8 (b))을 형성하게 되면서부터 현저히 전도도가 증가함(1×10^1 S/m 이상)을 보여주고 있다. 그리고 완전히 Ni 도금층이 표면에 형성된 경우, 25 μ m Ni-PTFE입자의 전기전도도(320 S/m)는 500 μ m Ni-PTFE의 전기전도도(53 S/m) 보다 약 6배 정도 높은 수치를 나타내고 있다. 또한 전체적으로 500 μ m Ni-PTFE보다 높은 Ni함유량으로 인한 전극체내의 3차원 도전성네트워크의 형성이 용이한 점과 그것으로부터 기인된 미세한 기공의 형성으로 인한 가스투과성의 향상이 기대가 되는 이유 등으로 25 μ m Ni-PTFE입자가 주로 Ni-PTFE전극 재료로 사용되었다.

3.2 Ni-PTFE전극 특성

제조된 Ni-PTFE입자를 가압소결(hot-press)과



(a) 25 μ m



(b) 25 μ m

Fig. 11 SEM micrograph of (a) surface and (b) cross-section of Ni-PTFE electrode of 45 wt% Ni content with 300 kg/cm²

정을 통해 가스유로가 제공된 Ni-PTFE전극이 제조되었다(Fig. 5). 제조된 Ni-PTFE전극내의 가스투과성에 관해서는 전극내의 Ni 함유량과 가압소결과정중의 가압(pressure)조건에 의존하며 또한 조절되어질 수 있었다. 결과적으로 Ni 함유량이 증가할수록, 또는 성형가압의 수치가 낮아질수록 Ni-PTFE전극의 가스투과성은 향상되었다¹⁵⁾. Fig. 11은 제조된 전극체(Ni 45 wt%, 300kg/cm²)의 표면과 단면의 SEM사진을 보여주고 있다. 0.01~20 μ m의 공간들이 무수히 존재하고 있음을 보여주고 있으며, 반응가스가 이와 같은 기공들을 통과하면서 충분한 가스투과성을 보였다.

Table 2에서는 여러 가지 Ni 함유량에 따른 Ni-PTFE전극의 전기전도도의 측정 결과를 보여

Table 2 Conductivity of Ni-PTFE electrode with various Ni contents

Ni content (wt%)	Conductivity (S/m)	
	Perpendicular to the surface direction	Parallel to the surface direction
30	25	1.2×10^3
45	185	4.6×10^3
53	223	5.1×10^3

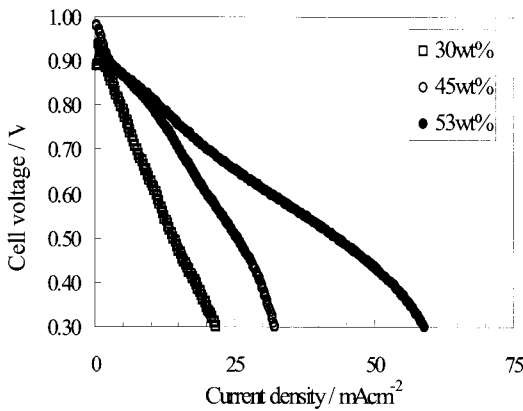


Fig. 12 Plot of I-V curve of Ni-PTFE electrode containing various Ni content.

주고 있다. Ni 함유량이 증가함에 따라 전극의 전체적인 전도도가 증가하였다. 그리고 전극 표면에 대한 수평적인 전도도가 수직적인 전도도보다 전반적으로 높은 수치를 보였다. 이것은 Fig. 2에서 보여주듯이 도금된 Ni-PTFE입자들에 대해 위아래 방향의 가압성형이 이루어짐으로 인한 전극체 내의 구조적인 Ni 네트워크의 상이한 방향에 따른 형성이 그 주요 원인으로 사료된다. 즉, Ni-PTFE 전극체 내부의 Ni 도전성 네트워크가 주로 수평방향으로 형성되어 연결되어짐으로서 보다 높은 수치의 전도도를 나타내는 것에 비해, 수직적인 방향에서는 내부의 PTFE가 Ni의 도전성 네트워크의 연결을 부분적으로 방해함으로써 전자 이동도의 면에서 상대적으로 손실을 가져온 것이 그 주요 원인으로 사료된다. 최근에는 이와 같은 문제점을 극복하기 위해 도전성 물질의 첨가에 관련된 검토가

이루어지고 있다.

전해질인 KOH와 제작된 Ni-PTFE전극으로 구성된 연료전지용 단위셀을 조립하여 Ni 함유량에 따른 I-V곡선의 측정 결과를 Fig. 12에서 나타내었다. 53 wt% Ni 함유량의 경우, 45 wt%와 30 wt%의 것과 비교하여, OCV(Open circuit voltage)의 수치(0.90~0.98V)에서는 큰 변화를 보이지 않았으나, 전압변화에 따른 전류밀도가 향상되어짐을 보여주었다. 즉 0.3V에서의 전류밀도가 각각 약 2배, 3배의 증가된 수치를 보여줬다. 하지만 아직 기존의 AFC보다 전체적으로 낮은 성능을 보이고 있는데, 이것은 산소극 표면에서의 균일하고 비표면적이 높은 촉매의 부재로 인한 불충분한 산소환원에 따른 I-V곡선의 초기강하(initial drop)와 전극 내부의 불연속적인 Ni 네트워크의 존재로 인한 저항의 증가 등의 과전압(over voltage)의 발생이 그 원인으로 사료된다^{16,17)}. 하지만 산소극 표면에서의 조촉매(Ag, Pd등) 첨가와 전극 내부의 도전성 네트워크의 강화 등을 검토함으로써 그 성능향상을 기대할 수 있으며, 용이한 성형성과 저비용으로 인한 여러 가지 유형의 연료전지 셀 제작이 가능하다는 측면에서 그 활용가치는 충분히 높다고 생각된다.

4. 결 론

이상의 연구 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 가공성이 용이하고 소수성을 지닌 PTFE표면에 Ni을 도금한 Ni-PTFE입자 제조가 가능하였다. 그리고 첨가된 환원제의 양에 비례하여 Ni함유량도 증가하였다. 또한 평균입경이 작은PTFE일수록 더 많은 Ni이 도금되어 보다 높은 전기 전도도 특성을 나타내었다.
- 2) 제조된 Ni-PTFE입자를 가압소결과정을 통해 가스유로가 제공된 Ni-PTFE전극 제작이 가능하였다. 전극 내부의 3차원적인 도전성 네트워크의 형성으로 인한 높은 전도성(5.1×10^3 S/m)과 적절한 크기(0.01~20 μ m)의 기공들의 존재로

인한 좋은 가스 투과성을 가짐으로서 연료전지 용 전극재료로서 충분한 가능성을 보였다.

참 고 문 헌

- 1) M. Schulze and E. Gulzow, "Degradation of nickel anodes in alkaline fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 127, 2004, p. 252.
- 2) E. Gulzow and M. Schulze, "Long-term operation of AFC electrodes with CO₂ containing gases", *Journal of Power Sources*, Vol. 127, 2004, p. 243.
- 3) A. Verma and S. Basu, "Direct alkaline fuel cell for multiple liquid fuels: Anode electrode studies", *Journal of Power Sources*, Vol. 174, 2007, p. 180.
- 4) 홍진기, 이경주, 이화영, "알칼리 연료전지 전극제조에 관한 연구" 한국수소및신에너지학회, Vol. 2, No. 1, 1990, p. 57.
- 5) A. L. Dicks, "The role of carbon in fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 156, 2006, p. 128.
- 6) C. Du, B. Wang and X. Cheng, "Hierarchy carbon paper for the gas diffusion layer of proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 187, 2009, p. 505.
- 7) R. P. Ramasamy, E. C. Kumbur, M. M. Mench, W. Liu, D. Moore and M. Murthy "Investigation of macro- and micro-porous layer interaction in polymer electrolyte fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, 2008, p. 3351.
- 8) H. Ewe, E.W. Justi, and H.J. Selbach, "On the long-term performance of depyrophorized and annealed titanium-containing raney-nickel catalysts for hydrogen anodes in alkaline fuel cells", *Energy Conversion and Management*, Vol. 24, 1984, p. 97.
- 9) K. Mund, G. Richter, and F. von Strum, "Titanium-containing raney nickel catalyst for hydrogen electrodes in alkaline fuel cell systems", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 124, 1977, p. 1.
- 10) M. Horigome, K. Kobayashi, T.M. Suzuki, "Impregnation of metal carbides in Raney Ni-PTFE hydrogen electrodes", *Int. Hydrogen Energy*, Vol. 32, 2007, p. 365.
- 11) J.V.C. Vargas, J.C. Ordenez and A. Bejan, "Constructal PEM fuel cell stack design", *Int. J. Heat and Mass Trans.*, Vol. 48, 2005, p. 4410.
- 12) H. Kinoshita, S. Yonezawa, J.H. Kim, M. Kawai, M. Takashima, T. Tsukatani, "Electroless Ni-plating on PTFE fine particles", *J. Fluorine Chem.*, Vol. 129, 2008, p. 416.
- 13) M. Yamashita, S. Yamaguchi and H. Enjoji "Resistivity correction factor for the four-probe method: Experiment I", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.27, 1988, p. 869.
- 14) C. Iwakura, S. Nohara, N. Furukawa, H. Inoue, "The possible use of polymer gel electrolytes in nickel/metal hydride battery", *Solid State Ionics* Vol.148, 2002, p. 487.
- 15) H. Kinoshita, S. Yonezawa, J.H. Kim, M. Kawai, M. Takashima, T. Tsukatani, "Preparation and characterization of Ni-plated polytetrafluoroethylene plate as an electrode for alkaline fuel cell", *J. Power Sources*, Vol. 183, 2008, p. 464.
- 16) F. Liu, B. Yi, D. Xing, J. Yu and H. Zhang, "Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications", *J. Membrane Sci.*, Vol. 212, 2003, p. 213.
- 17) D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman and M. E. Tisack, "Advanced materials for improved PEMFC performance and life", *J. Power Sources*, Vol. 131, 2004, p. 41.