

NI-PTFE 복합도금기술을 이용한 알칼리형 연료전지용 전극 제조

김재호*, 이영석**†

*후쿠이대학교 공과대학 재료공학과, **충남대학교 공과대학 정밀응용화학과

Preparation of Electrode Using Ni-PTFE Composite Plating for Alkaline Fuel Cell

JAEHO KIM*, YOUNGSEAK LEE**†

*Dept. of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Univ. 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-PTFE composite plated on graphite (C/Ni-PTFE) and PTFE (PTFE/Ni-PTFE) particles were prepared uniformly by electroless composite plating. The conductivity of C/Ni-PTFE particles was 280 S/m higher than 95 S/m of PTFE/Ni-PTFE particles at same composite plating condition (Ni:35~36 wt%, PTFE:8 wt%). The C/Ni-PTFE particles were formed into the C/Ni-PTFE plate using heat treatment at 350°C under 10~1000 kg/cm². The C/Ni-PTFE plate showed 1) high conductivity of 5.7×10^4 S/m due to the existence of graphite as conducting aid and the formation of 3-dimensional Ni network 2) good gas diffusion caused by various pore volumes (0.01~100 μm) in the plate. The plate could be useful for an electrode in an alkaline fuel cell (AFC). The current density of C/Ni-PTFE electrode indicated 84 mA/cm² at 0.3V and it was 3.0 times higher than that of PTFE/Ni-PTFE electrode.

KEY WORDS : Composite plating(복합도금), Conductivity(전도도), 3-dimensional network(3차원적 네트워크), Gas diffusion(가스 투과성), Alkaline fuel cell(알칼리형 연료전지)

1. 서 론

1.1 연구배경

알칼리형 연료전지와 같은 저온형 연료전지는 반응속도를 증가시키기 위해 촉매가 사용되며, 현

재 카본블랙이나 Ni 금속분말상에 Pt를 담지 시키는 방법이 널리 사용되고 있다. 하지만 실제로 적용 가능한 촉매범위가 넓어 귀금속 백금촉매를 사용하지 않고도 높은 출력전압을 얻을 수 있으며¹⁾, 인산형 연료전지에 비해 수명이 길고 에너지 효율이 높은 장점이 있어 군용, 우주선의 전원장치로서 사용되고 있다^{2,3)}. 또한 전극의 성능은 전체의 전지성능에 상당한 비중을 차지하는데⁴⁻⁶⁾, 현재로서는 내부

†Corresponding author : youngslee@cnu.ac.kr

[접수일 : 2009.9.17 수정일 : 2009.10.15 게재확정일 : 2009.10.23]

반응면적이 넓어 성능이 우수한 다공성 기체 확산 전극인 카본페이퍼, 카본천 등이 널리 사용하고 있는 실정이다⁷⁻⁹⁾. 하지만 내부의 물질전달 저항이 큰 점과 전극 내에서 일어나는 여러 물리적, 화학적 현상에 관한 이해 또한 아직 부족한 점들이 많아 아직도 개선의 여지가 많이 남아 있는 게 현실이다.

이전의 연구^{10,11)}에서 흑연 성형 분리판(또는 세퍼레이터)의 가스유로 세공비용절감과 귀금속촉매 사용절감에 따른 경제적인 효과를 기대할 수 있는 가스확산층과 촉매층이 일체화된 새로운 타입의 연료전지용 Ni-PTFE(polytetrafluoroethylene) 전극을 제시하였다. 하지만 도금된 Ni-PTFE입자들이 상하 방향의 가압성형(hot-press)과정을 거친 후 생성된 전극성형체내의 Ni 네트워크구조가 상이한 방향으로 형성되어지는 구조적인 문제점과 내부의 비전도성 물질인 PTFE가 Ni의 도전성 네트워크의 연결을 부분적으로 방해함으로써 전자 이동도의 면에서 손실을 가져오는 결점을 보였다.

본 논문에서는 Fig. 1에서 보여주듯이 이전의 PTFE입자를 대신하여 전도성 물질인 흑연입자를 사용하여 도전성 향상을 꾀하였으며, Ni이 도금된 흑연입자만으로는 연료전지용 전극성형체 제조가 곤란하므로 그 표면을 Ni도금만이 아닌 바인더(binder)

로서 미세 PTFE입자가 포함된 Ni-PTFE 복합도금(composite plating)¹²⁻¹⁴⁾을 이용하여, 연료전지용 전극재료로서의 가능성 및 효능에 대해 검토가 이루어졌다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

실험에 사용된 흑연(graphite)은 Nippon Kokuen Industries사의 천연구상흑연(100 μ m)이 사용되었으며, 비교물질로서 사용된 PTFE는 Kitamura Industries사의 KT-300M(40 μ m)가 사용되었다. 흑연과 PTFE의 친수화를 위해서 Nikko Chemicals사의 BL-2SY가 사용되었다. Ni무전해도금의 전처리과정에 하나인 센시타이징과정에서의 수용액은 2 wt% Sn(II)Cl₂·2H₂O(Kanto chemicals사)과 1 vol.% HCl(12M, Aldrich)와 이온교환수로 만들어졌다. 또 다른 과정인 활성화에서 수용액은 0.1 wt% Pd(II)Cl₂(Mitsuwa chemicals사)와 0.5 vol.% HCl(12M)와 이온교환수로 만들어졌다. 복합도금용 수용액은 미세PTFE 분산액과 니켈도금용 수용액을 60°C에서 10분간 혼합함으로써 만들어졌는데, 미세PTFE 분산액은 PTFE [Daikin Industries사의 L2(평균입경 0.2 μ m)]와 그것의 분산을 위한 계면활성제인 Nippon Ink Industries사의 F-150으로 구성되어졌다. 그리고 니켈도금용 수용액은 20g/dm³ NiSO₄·6H₂O(Aldrich)와 30g/dm³ C₆H₅Na₃O₇·2H₂O(Aldrich)로 구성되어졌다. 그리고 환원제로 NaH₂PO₂·H₂O(Aldrich)가 사용되었으며, pH조절제로 NaOH(Kanto chemicals사) 용액이 사용되었다.

2.2 Ni-PTFE 복합도금과정

복합도금 기술은 일반적인 도금과정 중에 사용되는 도금액 중에 불순물이 혼합되어져 있으면 그 불순물이 도금되어진 막(plating film) 속에 잔존되어지곤 하는데, 이 불순물 대신에 필요물질을 공존(共存)시키는 기술이 이러한 복합도금법의 기본적인 원리이다. 본 연구에서 사용되어진 Ni/PTFE 복

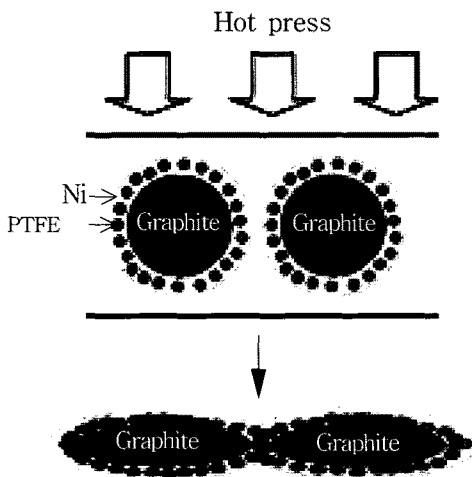


Fig. 1 Schematic image from C/Ni-PTFE particle to C/Ni-PTFE plate by hot-press.

합도금은 Ni도금막층에 미세한 PTFE입자(평균입경 0.2 μ m)를 공존시키는 기술이며, 이러한 PTFE를 Ni도금막층에 공존시키기 위해선 PTFE를 Ni도금액 중에 분산시키고, 그 분산상태를 장시간 유지시키는 것이 필요하다. 이를 위해서 앞에서 언급된 계면활성제가 사용이 되었다.

전체적인 제조과정은 Fig. 2에서 보여주고 있다. 먼저 시료(흑연 또는 PTFE입자)의 표면을 계면활성제를 사용하여 친수화 처리를 한 뒤, Ni도금을 위한 전처리과정으로 센티다이징 과정과 활성화 과정이 이루어졌다¹⁵⁾. 이 과정을 통해 시료 표면에 형성된 Pd의 함유량은 원자흡광분광기(AAS, Z5000-300; Hitachi Ltd.)에 의해 측정되어졌다. 전처리과정을 통해 표면이 활성화된 흑연(2g) 또는 PTFE(4g) 입자들은 60 $^{\circ}$ C, pH 9.0로 조절된 1.0 ℓ 의 복합도금용액에 넣고 무전해 Ni-PTFE 복합도금처리 되었다. 시료 표면의 Ni 함유량은 동일한 조건하에서 제조된 3가지 시료의 원자흡광분광기(AAS)에 의한 분석치의 평균값이 사용되었다. 그리고 그것들의 표면구조는 SEM(S-2400; Hitachi Ltd.)분석에 의해 관찰되

어졌다. Ni-PTFE로 복합도금된 흑연(C/Ni-PTFE로 표기)입자와 PTFE(PTFE/Ni-PTFE로 표기)입자들의 전도성측정은 자체 제작된 가압식 저항측정기¹¹⁾로부터 얻어진 저항수치에서 전도율을 계산하였다. 정확한 수치를 얻기 위해 동일한 시료에 대해 3번의 측정이 이루어졌으며, 그에 따른 평균값이 전도율 수치로 사용되었다.

2.3 C/Ni-PTFE전극 제작

제조된 C/Ni-PTFE입자들을 가스유로가 제공된 가압성형몰드(mold, 60m \times 60m)에 넣고, 환원가스 분위기(10% H_2 and 90% N_2)하에서 350 $^{\circ}$ C의 소결온도와 10~1000kg/cm²의 압력 하에서 1시간 가압소결 되었다. Fig. 3에서 보여주듯이 가스유로가 제공된 새로운 유형의 C/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 다음과 같은 두 가지 측정방법에 의해 관찰되었다. 1) 가압식 저항측정기를 이용하여 전극의 일부분, 20mm² 사이즈에 대한 수직방향(체적저항율)의 전도도가 측정되었다. 2) 전극의 표면에 대한 수평방향(수평저항율)의 전

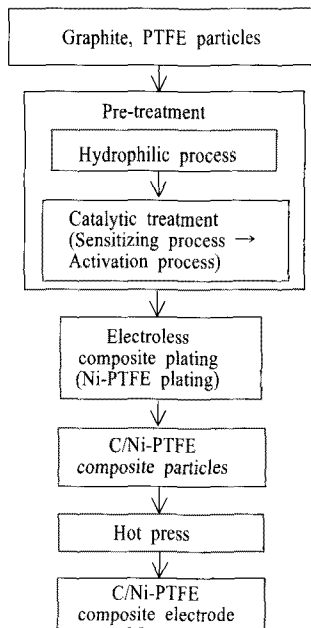


Fig. 2 Flow chart for the preparation of new C/Ni-PTFE electrode.

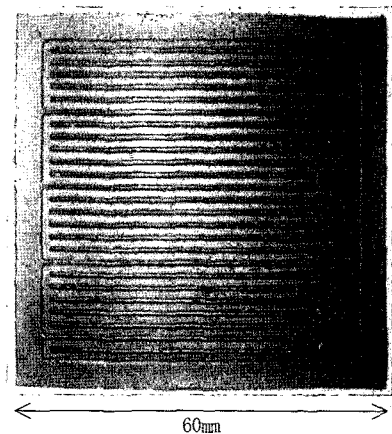


Fig. 3 Photograph of C/Ni-PTFE electrode.

도도는 10mm × 50mm 사이즈의 시료에 대해 four-terminal dc 측정방법¹⁶⁾이 사용되었으며, 식 (1)에 의해 전도도가 측정되어졌다.

$$\rho = \frac{I}{V} \times \frac{\ell}{S} \quad (1)$$

여기서 ρ 는 전도율(S/m), I 는 전류(A), V 는 전압(V), ℓ 은 압축된 샘플의 두께(m), S 는 샘플의 단면적(m²)에 해당한다.

본 실험에서의 전해질은 액체의 누수가 우려되는 알칼리 수용액 대신에, 겔화된 7M KOH(Nacalai Tesque Inc.)이 사용되었다. 겔화를 위해 니켈수소전지에서도 사용되는 겔화제(PW-150; Nihon Junyaku Co. Ltd.)가 사용되어졌다¹⁷⁾.

연료전지용 셀 효율평가를 위한 반응가스유량이 수소가스가 100cm³/min이었고 산소가스가 200cm³/min인 조건하에서 자체 제작된 연료전지 셀을 이용하여, 실온(25℃)에서 전기화학적 측정이 이루어졌다. 단위셀(unit cell) 전위측정에는 potenti/galvanostat

(1287; Solartron Analytical)이 이용되었다.

3. 결 과

3.1 C/Ni-PTFE복합입자 특성

흑연입자표면에 Ni-PTFE가 복합도금되어 형성된 입자, C/Ni-PTFE입자들의 표면사진과 면분석(mapping)사진을 Fig. 4에서 보여주고 있다. 입자 표면에 형성된 도금막의 표면을 Ni(c)과 F(d)원소별로 분석한 결과, 흑연표면에 Ni과 PTFE가 균일하게 분포되어져 있음이 확인되어 졌다. 또한 비교물질로 PTFE입자표면에 동일한 방법으로 Ni-PTFE를 도금시킨 입자, PTFE/Ni-PTFE입자들의 표면 사진과 면분석사진도 Fig. 5에서 보여주고 있다. 비정형의 PTFE입자(40μm)의 경우, 표면에 비도금층의 형성이 부분적으로 관찰되어지지만, 대체로 균일하게 Ni과 PTFE가 복합도금 되어져 있음을 확인할 수 있었다.

표면뿐만 아니라 복합도금막(약1μm) 내부에도 균

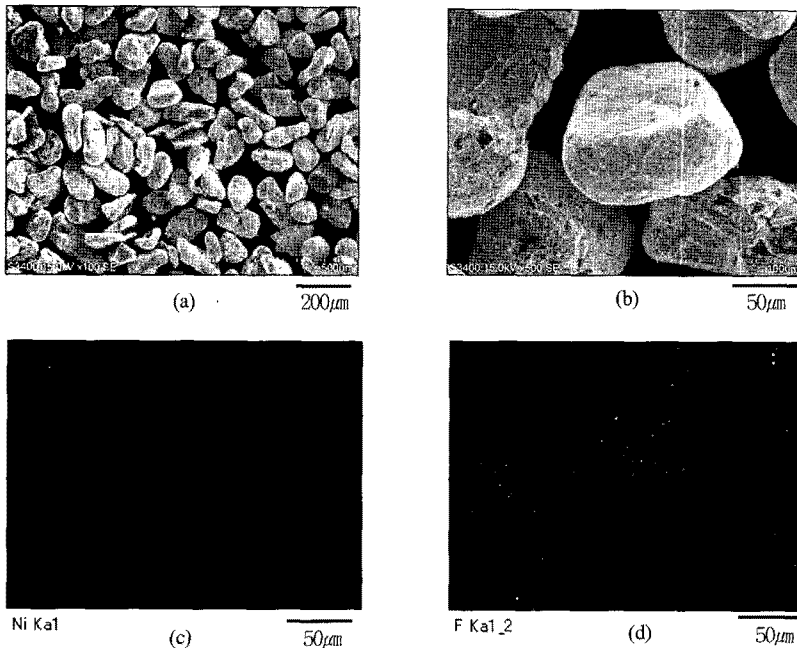


Fig. 4 Surface morphology of graphite particle (C/Ni-PTFE) treated by Ni-PTFE composite plating. [(a), (b): BSE image, (c) Ni, (d) F: mapping image by EPMA]

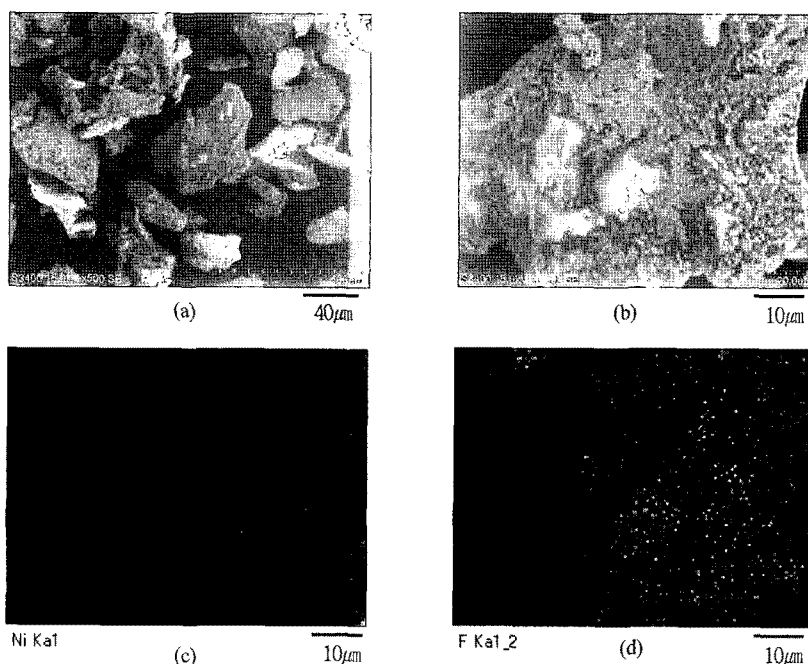


Fig. 5 Surface morphology of 40µm PTFE particle (PTFE/Ni-PTFE) treated by Ni-PTFE composite plating. [(a), (b): BSE image, (c) Ni, (d) F: mapping image by EPMA]

일하게 Ni-PTFE가 형성되어져 있음을 Fig. 6에서 보여주고 있다. (a)의 일부분을 확대한 (b)의 SEM 사진에서 알 수 있듯이 도금막내에 PTFE의 미세한 흰색입자가 비교적 균일하게 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과들로부터 시료(흑연 또는 PTFE)의 표면뿐만 아니라 내부적인 면에서도 Ni-PTFE 복합도금층이 균일하게 형성되어져 있음이 확인되었다.

Fig. 7에서는 Ni도금된 흑연입자와 Ni-PTFE 복합도금된 흑연입자들의 Ni함유량에 따른 전기전도성과의 관계를 비교한 결과를 보여주고 있다. 먼저 미처리된 시료의 전도율(S/m)이 7에서 도금과정 후에 300정도까지 전도율이 향상되어짐을 알 수 있다. 천연흑연입자가 일반적으로 도체로서 알려져 있지만, 입자의 배향(配向)이나 접촉 등의 문제점들로 인해 단순히 입자들을 채워 넣는 것만으로는 높은 전도율을 나타내지 못하지만, 이와 같이 표면에 도금처리를 함으로서 특히 접촉저항이 크게 개선되어져 결과적으로 높은 전도율을 가지게 되었다. 그

리고 20% Ni함유량부근부터 비약적으로 전도율의 증가가 보이는데, 이것은 흑연입자표면에 균일하게 분포되어 있던 도금물질들이 서로 연결(network)되어 높은 전도율을 보여주는 도금막(film)형태로 성장하였음을 보여주는 결과이다. Ni단일도금과 Ni-PTFE복합도금에 의해 처리된 각각의 흑연입자의 Ni함유량에 따른 전도율의 변화에 관한 비교에서는 복합도금막의 경우, 도금막내에 포함된 비전도체 PTFE의 영향으로 상대적으로 약간의 전도율 저하를 보이고 있지만, 전체적으로 비슷한 수치를 보이고 있다. 그리고 이와 같은 수치들은 비교시료 PTFE입자에 도금한 경우보다 전체적으로 월등히 높은 수치임을 Table 1에서 확인 할 수 있다.

Ni함유량 35%, PTFE함유량 8%로 복합도금된 PTFE입자(40µm)의 경우, 전도율이 95S/m인 것에 비해, 거의 동일한 함유량(Ni; 36%, PTFE; 8%)으로 복합도금된 흑연입자(100µm)의 경우, 전도율이 280S/m으로 거의 3배 가까이 높은 수치를 보여주고 있다. 이는 비전도성 물질인 PTFE입자가 전체적인

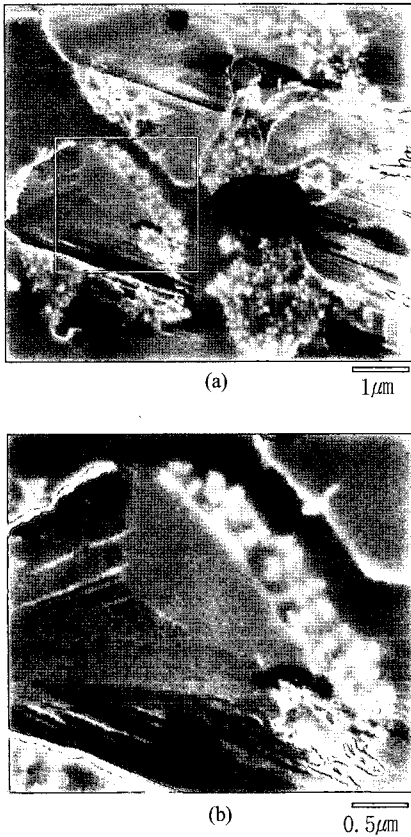


Fig. 6 SEM micrograph of cross-section of C/Ni-PTFE particle treated by composite plating.

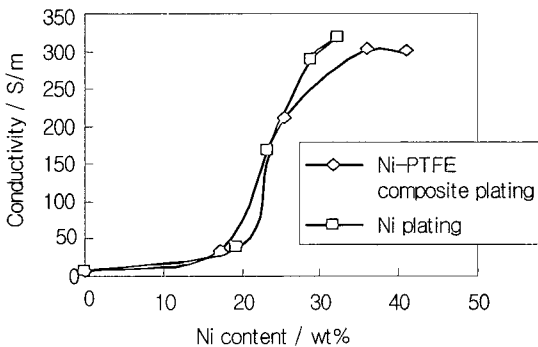


Fig. 7 Conductivity vs. Ni content of graphite particles treated by Ni-PTFE composite plating (\diamond) and Ni plating (\square).

전도율향상의 저하요인이 된 것과 비교하여, 전도성 물질인 흑연의 경우는, 흑연만의 전도율 측정 수

Table 1 Conductivity of graphite and PTFE particles treated by Ni-PTFE composite plating

Samples	Plating content, wt%		Conductivity, S/m
	Ni	PTFE	
Graphite (No plating)	0	0	7.6
Graphite	36	8	2.8×10^2
PTFE (40 μ m)	35	8	9.5×10^1

치, 7S/m에서도 보여주듯이 전도율향상에 큰 영향을 주는 것은 아니지만, 최소한 전자의 이동 경로로서의 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

3.2 C/Ni-PTFE전극 특성

제조된 C/Ni-PTFE입자를 가압소결(hot-press) 과정을 통해 가스유로가 형성된 C/Ni-PTFE전극 제조가 가능하였다(Fig. 3). 하지만 바인더(binder)로서의 PTFE함유량이 적었을 경우(5 wt%이하)에는 전극성형체 제작에 곤란을 가져왔으며, 8%이상의 함유량에서 원하는 전극성형체 제작이 가능하였다. Fig. 8에서는 제작된 C/Ni-PTFE전극(Ni 36 wt%, PTFE 8 wt%)의 표면과 단면의 SEM사진 및 Ni과 F원소별의 면분석(mapping)결과를 보여주고 있다. 표면과 단면사진에서 0.01~20 μ m의 공간들이 무수히 존재하고 있음을 확인할 수 있으며, 반응가스가 이와 같은 기공들을 통과하면서 충분한 가스투과성이 가능하였다. 실제로 전극체내에 존재하는 기공들의 분포와 기공률에 대한 측정결과는 다음 Fig. 9에서 논의될 것이다. Fig. 8(d)와 (e)의 면분석(mapping) 결과로부터 알 수 있듯이, 가압성형 후에 탄소입자들이 밀접하게 연결되어져 있으며, 또한 도금된 Ni과 PTFE가 각각의 탄소입자주위를 비교적 균일하게 감싸고 있으며, 이와 같은 Ni도금막이 서로 연결되어 도전성 Ni네트워크가 3차원적으로 형성되어져 있음이 관찰되었다.

제조된 두 종류의 전극의 전기전도도의 측정결과는 Table 2에서 비교하고 있다. 먼저 전극표면을 기준으로 한 수직적인 전기전도도의 경우, C/Ni-PTFE전극의 전도도(440S/m)가 비교대상인 PTFE/Ni-PTFE

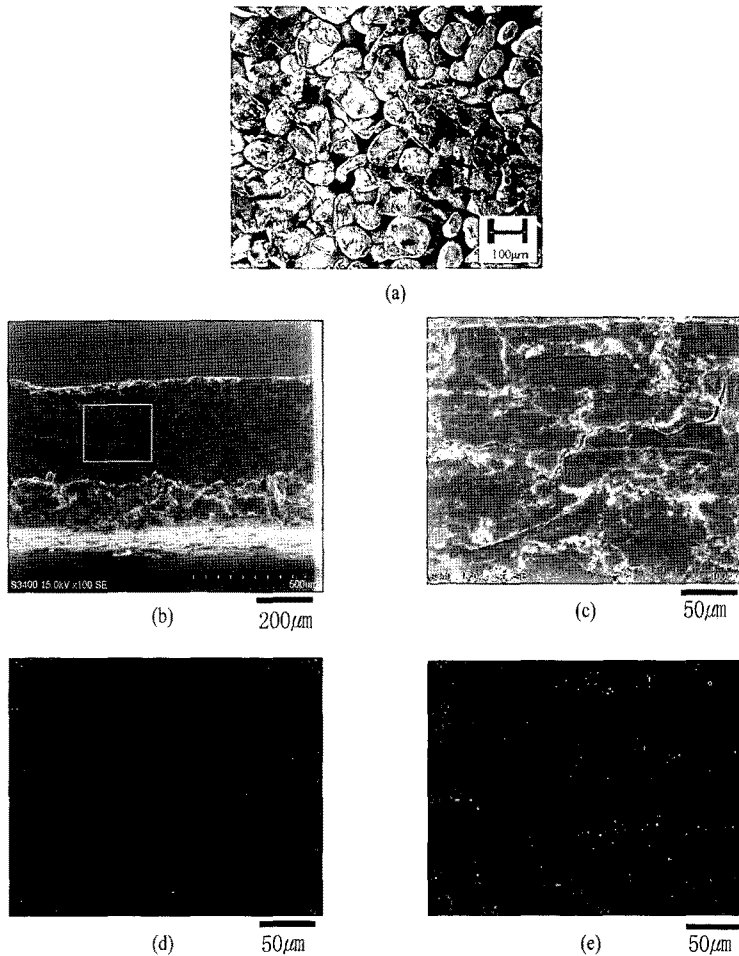


Fig. 8 SEM micrograph of (a) surface and (b), (c) cross-section and mapping image of (d) Ni and (e) F by EPMA.

Table 2 Conductivity of graphite and PTFE electrode treated by Ni-PTFE composite plating

Samples	Conductivity, S/m		Ni content, wt%
	Perpendicular to the surface direction	Parallel to the surface direction	
Graphite	4.4×10^2	5.7×10^4	36
PTFE (40µm)	1.5×10^2	1.9×10^3	35

전극의 전도도(150S/m)보다 약 3배 큰 수치를 보였으며, 수평적인 전도도의 경우, 흑연입자의 경우 (57000S/m)가 PTFE입자의 경우(1900)보다 약 30 배정도 증가된 전도성을 보이고 있다. 두 종류의 전

극 모두 거의 동일한 Ni함유량을 가짐에도 불구하고 이와 같은 차이가 생기는 이유는 이미 언급되었듯이 비전도성 물질인 PTFE가 전극내 형성된 Ni 네트워크의 부분적인 방해에 따른 전기 전도도의 손실을 가져온 것에 비해, 전도성 물질인 흑연은 전자 이동의 하나의 경로역할을 함으로서 높은 전도율이 유지되어진 것으로 사료된다. 하지만 흑연의 경우도 PTFE의 경우와 마찬가지로 수평적인 전도도가 수직적인 전도도보다 전반적으로 높은 수치를 보였다. 이는 복합도금된 입자들에 대해 상하방향의 가압성형이 이루어짐으로 인한 전극내의 구조적인 Ni 네트워크의 상이한 방향에 따른 형성이 그

주요 원인으로 사료된다. 최근의 등방(等方)가압기술인 CIP와 HIP기술¹⁸⁾을 이용한 가압성형을 행함으로써 그 원인규명과 문제해결이 가능하리라 생각된다.

Fig. 9에서는 수은기공률 측정 장치(Hg Porosimetry)를 이용하여 제작된 전극체내의 micropores 혹은 macropores의 분포와 기공률(porosity)에 대한 결과를 나타내고 있다. 각각의 두 전극은 분명한 두 영역의 pore volume, 0.01~1 μ m의 micropore와 10~100 μ m의 macropore를 가지고 있다. 특히 micropore의 pore volume의 경우, 각각 0.01625cm³g⁻¹(흑연전극의 평균크기), 0.00937cm³g⁻¹(PTFE전극의 평균

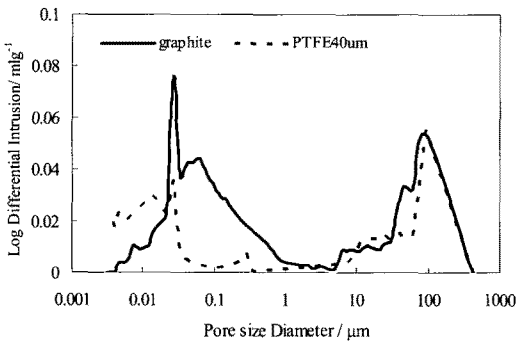


Fig. 9 Plot of the log pore diameter against log differential intrusion by mercury porosimetry for C/Ni-PTFE and PTFE/Ni-PTFE electrodes.

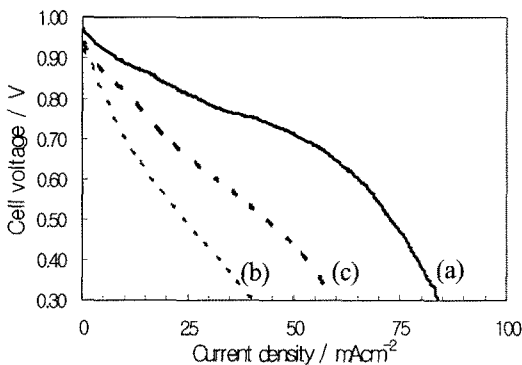


Fig. 10 Plot of I-V curve of (a) C/Ni-PTFE, (b) PTFE/Ni-PTFE and (c) Ni-PTFE electrodes.*
[*:sample (Ni content: 53wt%) mentioned at previous reported paper¹¹⁾]

크기) 이었으며, 흑연전극의 경우가 PTFE전극보다 크게 증가하였고, macropore의 pore volume의 경우는 크게 영향을 받지 않았다. 이와 같은 결과로부터 가압성형과정(400kg/cm², 350℃)중에 흑연입자들의 grain boundary로부터 생성된 미세한 기공들이 micropore의 pore volume을 증가시키는 원인이 된 것으로 사료되며, macropore의 경우는 도금된 입자들 사이의 입계(boundary)로부터 생성된 기공들로서 표면에 동일한 복합도금이 처리된 두 물질의 경우, 입자와 입자사이의 기공율의 차이는 그렇게 크지 않았음을 나타내는 결과로 사료된다. 제작된 두 종류의 전극모두, 가스투과성에 충분한 기공률을 가지고 있으며, 실제로 뛰어난 가스투과성을 보이고 있다. 전해질인 KOH와 제작된 전극으로 구성된 연료전지용 단위셀을 조립하여 I-V곡선의 측정 결과를 Fig. 10에서 나타내었다. 제작된 두 종류의 복합도금전극((a)와 (c))과 이전의 논문¹¹⁾에서 보고된 Ni-PTFE전극(Ni함유량:53wt%, (b))을 비교하면, OCV(Open circuit voltage)의 수치(0.92~0.98V)면에서는 큰 변화를 보이지 않았으나, 전압변화에 따른 전류밀도가 상이한 결과를 보여주고 있다. 특히 C/Ni-PTFE전극의 경우, 0.3V에서의 전류밀도가 PTFE입자에 Ni만이 도금(53 wt%)된 이전의 Ni-PTFE전극의 경우보다 1.5배, 복합도금된 PTFE/Ni-PTFE전극보다 거의 3.0배 높은 수치를 보이고 있다. 이와 같은 결과는 기존의 AFC의 성능에 거의 근접하고 있음을 보여주고 있다. 특히 조촉매(Pt, Ag등)의 첨가가 없는 상황에서의 결과이며, 탄소입자사이즈의 변화에 따른 Ni함유량의 조절 등으로 보다 높은 성능도 기대할 수 있다. 또한 용이한 성형 및 가공으로 인한 여러 가지 유형의 연료전지 셀 제작이 가능하며, 귀금속촉매의 사용절감과 흑연성형 분리판의 가스유로 세공비용절감이라는 경제적인 면에서도 큰 장점을 가지고 있다.

4. 결 론

이상의 연구 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 흑연입자표면에 Ni-PTFE복합도금 처리된 C/Ni-PTFE입자의 제조가 가능하였다. 그리고 표면뿐만 아니라 도금막내에도 Ni-PTFE복합도금이 균일하게 존재하였다. 또한 전도성 물질인 흑연입자를 이용한 C/Ni-PTFE입자의 경우, PTFE입자에 복합도금된 입자(PTFE/Ni-PTFE)보다 전기전도도의 면에서 큰 향상을 가져왔다.
- 2) 제조된 C/Ni-PTFE입자를 가압소결과정을 통해 가스유로가 세공된 C/Ni-PTFE전극 제작이 가능하였다. 전도성 물질인 흑연의 존재와전극 내부의 3차원적인 도전성 Ni 네트워크의 형성으로 인한 높은 전도성($5.7 \times 10^4 \text{S/m}$)과 적절한 크기 ($0.01 \sim 100 \mu\text{m}$)의 무수한 기공들의 존재로 인한 좋은 가스 투과성을 가짐으로서 연료전지용 전극 재료로서 충분한 활용이 기대된다.

참 고 문 헌

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) M. Schulze and E. Gulzow, "Degradation of nickel anodes in alkaline fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 127, 2004, p. 252.
- 5) E. Gulzow and M. Schulze, "Long-term operation of AFC electrodes with CO₂ containing gases", *Journal of Power Sources*, Vol. 127, 2004, p. 243.
- 6) 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.
- 7) A. L. Dicks, "The role of carbon in fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 156, 2006, p. 128.
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) 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.
- 11) 김재호, 이영석, "니켈도금기술을 이용한 알칼리형 연료전지용 Ni-PTFE전극의 개발", *한국수소 및 신에너지학회*, Vol. 20, No. 4, 2009, p. 291.
- 12) L. Luo, J. Yao, J. Li and J. Yu, "Preparation and characterization of sol-gel Al₂O₃/Ni-P composite coatings on carbon steel", *Ceramics International*, Vol. 35, 2009, p. 2741.
- 13) H. Zhao, L. Liu, W. Hu and B. Shen, "Friction and wear behavior of Ni-graphite composites prepared by electroforming", *Materials & Design*, Vol. 28, 2007, p. 1374.
- 14) Q. Zhao and Y. Liu, "Electroless Ni-Cu-PTFE composite coatings and their anticorrosion properties", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, 2005, p. 2510.
- 15) 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
- 16) 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. 86.
- 17) 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.
- 18) D. Brenet, F. Bernier, "Near net shape HIP processing of Ti alloys using ceramic moulding", Metal Powder Report Vol. 46, 1991, p. 57.