

수소저장용 활성탄소섬유의 표면개질 특성

김신동*, 김주완**, 임지선**, 조세호**, 이영석**[†]

*충남대학교 신소재연구소, **충남대학교 공과대학 정밀공업화학과

Surface modification characteristics of activated carbon fibers for hydrogen storage

Shin-Dong Kim*, Ju-Wan Kim**, Ji-Sun Im**, Se-Ho Cho**, Young-Seak Lee**[†]

**Research Institute of Advanced Materials, Chungnam National University,*

***Department of Fine Chemical Engineering and Chemistry, Chungnam National University
Yuseong, Daejeon, 305-764, Korea*

ABSTRACT

Activated carbon fibers (ACFs) with high surface area and pore volume were modified with metal Ni impregnation and fluorination and investigated hydrogen storage properties by volumetric method. Micropore volume values of ACFs obtained from surface modification with Ni impregnation and fluorination were decreased 9 and 35 %, respectively. Hydrogen storage capacities of fluorinated ACFs were slightly changed, on the other hand, that of Ni impregnated ACF was considerably increased. It means that hydrogen was not only adsorbed on ACF surface, but also on Ni metal surface by means of dissociation. Although the micropore volume of ACF modified with fluorination was decreased, its hydrogen storage were found not to be changed compared with fresh ACF. These results indicated that the surface of ACF after fluorination modification may be strongly attracted hydrogen due to high electronegativity of fluorine. Therefore, it was proven that hydrogen storage capacity was related with micropore volume and surface property of carbon materials as well as specific surface area.

주요기술용어 : Activated carbon fiber(활성탄소섬유), Hydrogen storage(수소저장), Surface modification(표면개질), Fluorination(불소화)

1. 서 론

최근, 화석 연료를 대체할 수 있는 대체 청정에

너지원으로서 수소가 각광받고 있다. 수소의 이용은 대기오염 및 지구 온난화 방지 등 친환경적 측면에서도 큰 장점을 가지고 있으며 화석에너지 고갈에 대한 궁극적 해결책으로 수소에너지 기술 개발의 중요성이 점점 증대되고 있다. 따라서 수

[†]Corresponding author : youngslee@cnu.ac.kr

소의 제조와 저장, 그리고 그 이용기술의 확보는 국가 경쟁력을 결정하는 중요한 요소가 될 것이다. 수소 에너지를 에너지원으로 이용하기 위해서는 수소제조 기술의 개발뿐만 아니라 수소 저장 기술의 개발 또한 매우 중요하다. 현재 수소저장 방법으로는 액체 수소저장방법, 기체 수소저장방법, 수소저장합금방법 등이 이용되고 있으나 안정성 및 경제성 면에서 문제점을 가지고 있다. 수소저장용기로써 가장 이상적인 시스템은 안전하고 많은 양의 수소를 저장할 수 있어야 하는 점을 들 수 있다. 특히 수소를 자동차 등의 차량용으로 이용하기 위해서는 저장용기가 가볍고, 크기가 작아야 하며, 비교적 값이 싸야 하는데 이를 해결할 수 있는 방법으로 탄소재료를 이용하는 방법이 연구되고 있다¹⁻⁵⁾. 현재, 미국의 에너지성 (DOE)에서 발표한 수송에너지로서 수소를 사용하기 위한 수소저장시스템의 목표를 6.5 wt%로 두고 연구를 수행하고 있다.

탄소재료는 결합상태에 따라 카본블랙, 활성탄, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등으로 형태가 다양하며 그 응용 또한 광범위하다. 이는 탄소 재료가 화학적으로 매우 안정하고, 열 및 전기전도성이 우수하며, 기계적인 특성 면에서도 고강도, 고탄성율을 가지고 있어서 구조적으로도 안정하기 때문이다. 탄소계 신소재를 2차전지 및 연료전지에 응용할 경우 전지의 무게를 현저히 줄일 수 있을 뿐만 아니라 충전효율을 높일 수 있다. 제올라이트나 활성탄과 같이 큰 비표면적 및 기공부피를 갖는 흡착체를 이용한 수소저장 연구도 지금까지 많이 진행 되어 왔으나 아직 그렇다할 성과가 없는 것이 현실이다. 또한 저장조건도 매우 낮은 온도에서 가능하다고 발표되었다. 최근 나노구조 탄소재료를 이용해 상온 및 상온 이상에서 높은 수소저장량을 발표 했지만 실험결과의 재현성이 부족할 뿐만 아니라 수소 저장량에 대해서도 그 범위가 0.1 ~ 67 wt%로 현저한 차이를 보이고 있다⁶⁾. 본 연구에서는 고성능 수소저장매체를 개발하기 위하여 활성탄소섬유를 개질하였으며, BET 및 PCT 장치를 이용하여 그 표면세공특성 및 수소

저장 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 불소화에 의한 ACF의 표면개질

본 연구에서는 일본 Osaka gas 사에서 제조한 pitch계 섬유상 활성탄(Activated Carbon Fibers, ACFs, Adoll5)를 사용하였다. 이 활성탄소섬유를 R-ACF15라 하고, 불소화 처리된 것을 각각 F1-ACF15, F2-ACF15, Ni 담지된 시료를 Ni-ACF15로 명명하였다. 불소는 Messer Griesheim GmbH사의 순도 99.8 %의 가스를 사용하였다.

활성탄소섬유의 불소화 반응에 사용된 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 불소화 개질 장치를 이용하여 시료를 니켈판에 넣고 반응관에 장착하고 질소가스로 불소화 장치를 2회 퍼징한 후 불소라인을 진공상태로 만들기 위해 1.0×10^{-3} torr까지 약 30분 동안 배기 시켰다.

불소가스와 질소가스의 혼합은 먼저 완충저장고(buffer tank)에 불소가스가 얼마만큼의 양이 있는지를 게이지 압력계로 확인한 후 불소가스와 질소가스의 압력비가 1 : 9 (F1-ACF15), 2 : 8 (F2-ACF15) 이 되도록 차례로 질소가스를 불어 넣고, 일정한 압력 하에서 10분 동안 상온에서 불소화를 수행하였다. 반응이 끝난 후 로터리 진공 펌프로 1.0×10^{-3} torr까지 약 2시간 동안 배기 시키고, 이때 미 반응 불소가스를 제거하기 위하여 활성 알루미늄나 층을 반드시 통과시켜, 질소가스로 2회 퍼징 하고 시료를 꺼내어 분석에 이용하였다. 자세한 실험방법은 다른 문헌에 나타내었다⁷⁾.

2.2. Nickel 담지

아세톤에 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 첨가하여 5 mM의 Ni 용액을 만들었다. 만들어진 용액 40 ml에 ACFs를 0.2 g씩 넣어 Ni 담지시킨 후 333 K로 조절된 오븐에서 4시간을 건조시켰다. 담지된 Ni

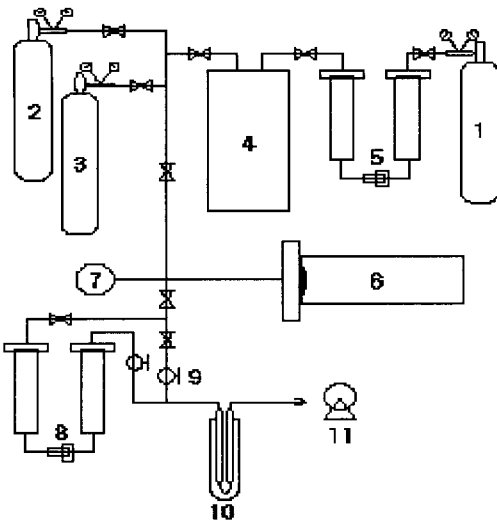


Fig. 1 Schematic diagram of fluorination reactor

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1. F ₂ gas cylinder | 2. Ar gas cylinder |
| 3. O ₂ gas cylinder | 4. buffer tank |
| 5. HF absorber(NaF pellet) | 6. reactor |
| 7. pressure gauge | 8. F ₂ absorber(Al ₂ O ₃) |
| 9. glass cock | 10. liquid nitrogen |
| 11. rotary vacuum pump | |

을 환원시키기 위하여 100 °C에서, 수소분위기에서 1시간 동안 처리하였다^{8,9)}.

2.3. ACFs의 기공구조

각 시료들은 300 °C에서 잔류 압력을 1×10^{-3} torr 이하로 유지한 상태로 약 5시간 동안 배기시킨 후 ASAP 2020 (Micromeritics, USA)을 이용하여 77 K에서 상대압력(P/P₀)에 따른 N₂ 기체의 흡착량을 측정하였다¹⁰⁾. BET 표면적은 Brunauer-Emmett-Teller를 이용하여 흡착등온식으로부터 계산하였다. 미세 기공의 부피는 t-plot으로부터 계산하였으며, 기공 크기 분포 (pore size distribution, PSD)는 Horvath-Dawazoe(H-K) 모델을 이용하여 결정하였다¹¹⁾.

2.4. 수소저장량 측정

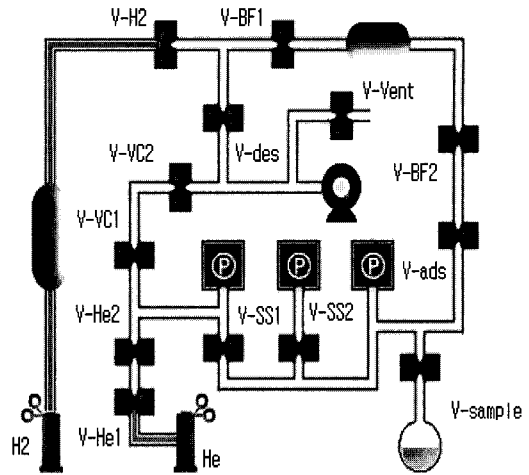


Fig. 2 Schematic diagram of apparatus of hydrogen storage

ACFs의 수소저장량 측정은 Pressure Composition Temperature (PCT) 장치 (AnySorb 7, KICT)를 사용하였다. 이 장비는 기존의 금속 수소화물의 수소저장 장치로 이용될 때 발생하는 여러 가지 문제점을 개선하여 탄소(나노)재료의 수소저장량 측정 적합하도록 설계되었다. Fig. 2는 이 장치의 개략도이다. 시료는 반응관에 주입하기 전에 수분측정기로 ACFs의 수분 함량을 측정 후 Anysorb 7을 이용하여 승온속도 10 °C/min, 473 K에서 90분 동안 진공 압력 1.0×10^{-3} torr를 유지하면서 전처리를 실시하였으며, 금속이 도핑된 시료는 in-situ로 다시 수소환원을 거친 후 수소저장량을 측정을 수행하였다. 수소저장량은 30 °C에서 0 ~ 100 atm에 걸쳐 측정하고, Readlch-Kwang식을 이용하여 계산하였다. 본 실험에서는 실험오차를 최소화하기 위해 반복 실험을 2회 이상 수행하여 재현성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ACFs의 기공구조

Table 1은 N₂ 등은 흡착/탈착으로부터 얻은 ACFs의 비표면적, 미세 기공부피 및 전체 기공부

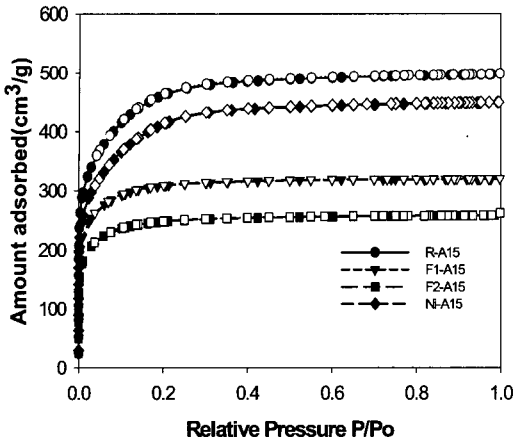


Fig. 3 N₂ adsorption isotherms (77 K) of the ACFs used in this study

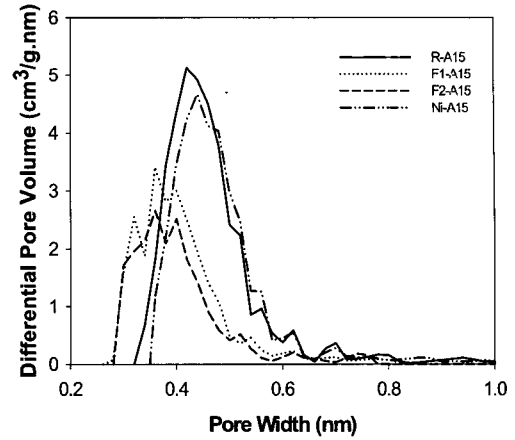


Fig. 4 Pore size distribution of surface treated ACFs

피 등을 정리하였다. 불소화 처리된 ACFs의 비표면적은 미처리 ACFs에 비해 크게 감소하였으며, 불소처리압력이 높아짐에 따라 비표면적도 35 %에서 60 %로 크게 감소하였다. ACFs의 미세공 부피도 불소처리에 의하여 역시 감소하였으나, 전체적인 세공부피는 불소처리에 따라서 함께 감소하였다. 이는 반응성이 우수한 불소에 의하여 표면의 미세기공이 파괴되면서 전체적인 세공부피도 줄어든 것으로 사료된다. 한편, 불소처리의 효과로 고려되어지는 특성은 ACFs 표면의 활성화에 의한 기능성의 부여이다. 일반적으로 활성탄소 섬유의 활성화 방법은 크게 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 나뉜다. 물리적 활성화는 수증기 또는 이산화산소가 사용되며, 화학적 활성화는 KOH, Na₂CO₃, NaOH, MgCl₂, ZnCl₂ 및 H₃PO₄ 등의 산성 및 염기성 화합물이 주로 사용되고 있으며, 침식 및 산화반응에 의한 탄소 소비로 고비표면적을 얻을 수 있는 방법이다. 화학적 활성화는 물리적 활성화 처리 온도보다 낮아 다공성 구조의 발달이 쉽다고 알려져 있다¹²⁾. 불소화 반응은 불소가스 단독 혹은 불소가스와 비활성가스 혼합가스를 사용하여 활성탄소섬유 표면에 직접 불소화처리를 하였다. 불소는 활성탄소섬유 표면에 존재하는 탄소와 수소 등에 직접 반응하여

C-F 결합을 한다. Ni도핑한 ACFs의 비표면적은 미처리 ACFs보다 11 % 감소하였으며, 미세공 부피와 전체 세공부피도 마찬가지로 감소하였으며, 세공 직경이 감소하였다. 본 고에는 나타내지 않았지만 XRD 결과와 함께 검토해 보면 이는 작은 니켈 입자가 표면과 세공 안에 고르게 분포되어 존재하는 것으로 추측할 수 있다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 불소처리나 니켈을 담지한 ACFs의 흡착등온선은 모두 전형적인 Langmuir 흡착등온선인 Type I 형태의 곡선을 보이고 있다. Type I과 같은 흡착등온선은 초기 낮은 압력에서 미세공 채움(micro pore filling)을 나타낸 후 포화상태에 이르고, 높은 상대압 부분에서는 평평한 부분(plateau)의 기울기는 흡착제 외부 표면에서 일어나는 다분자층 흡착에 관여된다고 알려져 있다. 따라서 ACFs는 미세공들이 잘 발달되어 있음을 확인할 수 있고 이는 Table 1과의 결과와도 일치함을 알 수 있다.

Fig. 4는 Horvath-Kawazoe (H-K) 방법을 사용하여 얻어진 ACFs의 미세기공크기분포를 나타내고 있다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 다양하게 처리된 ACFs의 기공 크기 분포는 모두 ACFs에서 0.3 ~ 0.6 nm의 미세기공이 매우 잘 발달되어 있는 것을 확인할 수 있다. 그러나 불소 처리된

수소저장용 활성탄소섬유의 표면개질 특성

Table 1 Textural Characteristics of Activation Carbon Fibers before and after Surface Modification

Samples	Specific Surface Area (m ² /g)	Micropore Volume (cm ³ /g)	Total Pore Volume (cm ³ /g)	Reaction Conditions
R-ACF15	1626	0.75	0.77	Fresh
F1-ACF15	1053	0.48	0.50	F ₂ : N ₂ = 0.1 : 0.9
F2-ACF15	646	0.39	0.40	F ₂ : N ₂ = 0.2 : 0.8
Ni-ACF15	1468	0.66	0.70	5 mM

ACFs 기공크기 분포는 미처리 ACFs보다 기공분포 범위가 왼쪽으로 이동하였으며, 0.4 nm 정도의 세공크기로 감소하였으며, 또한 흡착량도 비표면적과 일치하는 것을 알 수 있다. 한편 Ni 담지 ACF의 경우에 기공크기에는 변화가 없으며, 흡착량도 소폭으로 감소하였다는 것을 나타낸다. 불소 처리 시료의 경우, 불소처리 압력의 증가에 따라 미세공의 파괴정도가 심화되어 미세공의 감소와 전체적인 세공부피의 감소를 가져왔다. 이는 불소처리반응에서 불소분압이 높은 경우 미세공의 막힘 현상보다는 파괴 현상이 더욱 두드러지게 발생함을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 비표면적 결과와도 일치한다.

3.2. 수소흡착

3.2.1. Fluorination에 의한 수소흡착

Fig. 5는 불소로 표면 처리한 ACFs의 수소흡착 특성과 저장량을 나타낸 것이다. 전체적인 경향으로 봤을 때 고압으로 갈수록 수소흡착정도가 급격히 상승함을 알 수 있어 저장압력에 따라서 수소저장량이 증가함을 알 수 있다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 0 ~ 10 atm 사이에서 모든 ACFs의 수소저장 경향이 비슷함을 보이나, 10 atm 이상에서 수소흡착정도가 급격히 달라짐을 알 수 있었다. 이는 대표적인 다섯 가지 흡착등온선 중의 Type III와 비슷한 형상을 보이고 있다. Type III형 흡착등온선은 일반적으로 활성탄에 물이 흡착될 때처럼 표면이 흡착하는 물질로 젖

지(wet) 았는 흡착계에서 나타난다. 물은 활성탄의 구성원소인 탄소와 상호작용이 약해서 압력이 낮을 때에는 흡착량이 매우 적다. 그러나 물은 활성탄에 조금 들어 있는 산화칼륨이나 산화칼슘 등 알칼리와 알칼리토금속의 산화물 표면에 잘 흡착한다. 이들 극성 물질의 표면 농도는 매우 낮으므로 낮은 압력에서는 흡착량이 매우 작다. 그러나 압력이 높아지면 흡착된 물 분자 위에 다시 물 분자가 흡착되어, 물로 점유된 표면이 많아지면서 흡착량이 급격히 증가한다고 알려져 있다. 이로부터 우리는 불소화 처리된 ACFs의 표면에 존재하는 불소의 높은 전기음성도로 인하여 수소를 더 쉽게 끌어당기고 수소가 다중으로 흡착되는 과정에 표면과의 강한 친화력에 의하여 더 밀집되어 흡착이 일어남으로써 수소저장량이 증가된 것으로 추측할 수 있다. 또한 불소화분압이 달리하여 처리된 F1-ACFs와 F2-ACFs에 있어서 F1-ACFs의 경우는 미처리 ACFs보다 더 탁월한 수소저장능이 나타남을 보였고 반대로 F2-ACFs는 미처리 ACFs보다 더 낮은 성향을 보임을 확인하였다. 이는 ACFs의 표면 처리시 과다한 불소량 (F₂ : N₂ = 0.2 : 0.8, 반응시간 10분, 반응온도 상온)으로 인해 탄소가 C-F의 결합보다는 CF₄ 형태로 되어 탄소들이 깨어져 나감으로써 ACFs의 미세공에 대한 영향을 미쳐 그 구조가 메조포어와 세미 마이크로 포어(Semi micro pore)의 형태로 변형되어 새로운 세공을 생성하는 것으로 판단된다. 따라서 F1-ACFs의 처리 조건(F₂ : N₂ = 0.1 : 0.9, 반응시간 10분, 반응온도 상온)이 미

세공의 파괴에 영향을 적게 주면서 불소의 화학적 흡착 효능으로 인한 수소 저장능을 향상시킬 수 있었다. 이는 앞서 언급하듯이 큰 전기음성도를 갖는 불소가 수소분자를 유도하여 흡착에 영향을 준다고 사료된다. 미처리 ACFs와 불소 처리한 ACFs의 수소 저장량이 서로 상이함을 알 수 있고 또 불소처리 조건에 따라 그 정도가 판이 하게 차이를 확인 할 수 있었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 미처리 ACF와 불소 처리 ACFs의 수소흡착 거동과 흡착량은 모든 압력부분에서 거의 유사하다. 그렇지만, 비표면적 및 미세기공부피를 환산한 결과를 고려하면, 비표면적당 흡착된 수소의 양은 미처리 ACF보다 훨씬 크다는 것을 알 수 있다.

3.2.2. Nickel 담지에 의한 수소흡착

일반적으로 수소저장재료의 저장량을 높이기 위해 소량의 금속을 담지시키는 방법이 제안되었다¹³⁾. Chen 등은 K나 Li를 담지하여 각각 14 wt%와 20 wt%의 수소저장량을 얻었다고 보고하였다¹⁴⁾. 도핑하지 않고 측정된 수소저장량은 0.4 wt%였다. FT-IR분석결과 Li-H 피크에 해당하는 1420 cm^{-1} 피크와 C-H 관련 피크인 $2600 \sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 가 관찰되었으며 이 피크들은 탈착이 일어난

후에는 완전히 사라졌다. 따라서 도핑이 주는 효과는 수소분자를 분해시켜 해리 흡착효과를 증대시키는 것이라고 해석하였다¹²⁾. 그러나 이들의 결과는 재연되지 않고 있어 아직까지 학회에서 인정받지 못하고 있다. 하지만, 금속담지에 의한 수소저장량의 증가는 모두가 받아들이고 있으며, 적절한 금속의 선택과 금속크기 조절 및 분산조절에 의하여 수소저장량을 높일 수 있을 것으로 기대되고 있다. 본 연구에서는 안정성과 다루기 쉬운 니켈금속을 선택하여 비표면적을 완전히 덮지 않을 범위의 양으로 담지하여 ACFs를 제조하였다. Table 1에서 나타난 것처럼 니켈이 도핑된 ACFs는 미세공부피와 비표면적을 감소시켰으며, 수소저장량에 영향을 줄 것이라 기대되었다.

Fig. 5에서는 Ni 담지한 ACF의 수소흡착량이 미처리 ACF보다 큰 것을 보여주는데, 이러한 원인은 ACF의 표면에 흡착하는 수소와 Ni 입자에 해리 흡착되는 수소의 양이 증가하는 것을 보여준다. Zielinski 등은 활성탄에 Ni의 담지량을 변화시키면서 수소의 흡착량에 관한 연구에서 1, 5 및 10 wt%를 담지시켰을 경우 수소흡착량에는 큰 변화가 없다는 것을 보고하였다⁵⁾. 그는 이러한 원인은 Ni의 담지량이 증가할수록 Ni의 입자의 크기가 증가하여 유효 수소 흡착점들이 일정한 한계에 도달하게 되어 더 이상의 수소흡착량이

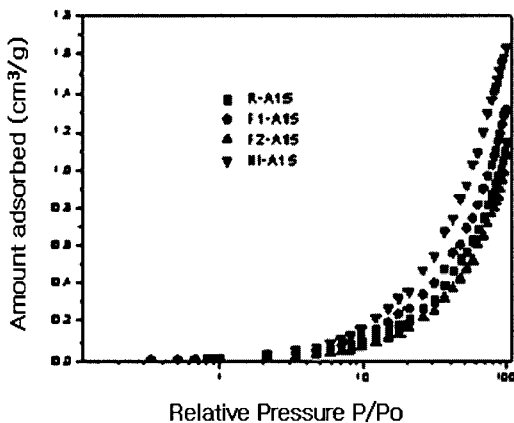


Fig. 5 Hydrogen storage capacity of surface treated ACFs at 300 K as a function of pressure

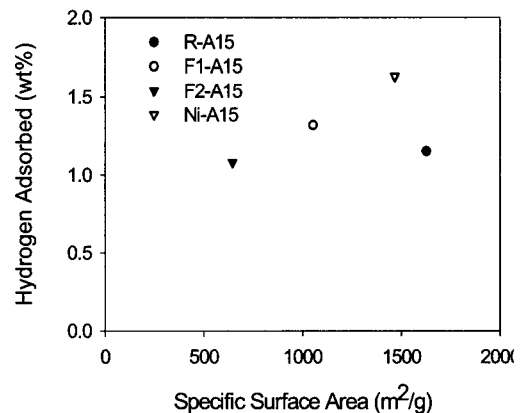


Fig. 6 Effect of specific surface area on the hydrogen adsorption capacity of the ACFs at 100 bars, 303 K

증가하지 않기 때문이라고 주장하였다. 이러한 연구결과를 바탕으로 최적의 Ni 담지량을 추론할 수 있다는 것을 확인하였다.

Fig. 6은 시료의 비표면적과 수소흡착량과의 상관관계를 보여주고 있다. 미처리 ACF와 2회 불소에 의한 표면 개질한 ACF의 수소흡착량은 거의 비슷한 반면에 1회 불소에 의해 표면이 개질된 ACF는 비표면적이 미처리 ACF보다 35 % 감소하였음에도 불구하고 수소흡착량은 18 % 증가하였다. 수소흡착량의 증가는 불소에 의한 ACF 표면에 관능기의 증가에 기인한 것으로 사료된다. 한편, Ni 담지한 ACF의 수소흡착량이 40 % 정도 증가한 것을 확인할 수 있다. 앞에서 언급하였듯이 일정량의 Ni 담지는 수소의 해리흡착으로 인하여 비표면적의 감소에도 불구하고 수소흡착량이 증가되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 ACFs를 불소와 Ni로 표면을 개질 하여 표면의 구조 및 변화를 살펴보았으며, 표면처리에 따른 수소 흡착량의 변화로부터 흡착량과 표면 특성과의 관계를 고찰하였다. 불소화에 의한 표면개질은 비표면적, 미세기공크기 및 미세기공부피의 감소를 확인할 수 있었으며, 이는 불소 특유의 큰 반응성으로 인한 세공의 파괴현상에 기인한 것으로 판단되며, 이에 대해 불소가스 반응시 불활성기체로 충분히 희석시켜 줌으로써 불소와 탄소의 반응 속도를 제어 할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 수소 저장량에 있어서도 불소로 표면개질 된 ACFs가 미처리 ACF와 비슷하거나 18 % 정도 증가된 수소 흡착량을 보여주지만, 비표면적 및 미세기공부피를 고려하면, 단위 비표면적당 수소흡착량은 미처리 ACF보다 훨씬 증가함을 알 수 있었다. 또한 불소처리 ACF보다 Ni를 담지한 ACF는 Ni 입자에서 보다 많은 양의 수소를 저장한다는 것을 알 수 있었다. 즉 불소화에 의한 표면 처리보다는 니켈에 의한 처리법이 수소저장량에 있어서 좀 더 효과적인 방법이라는

것을 확인 할 수 있었다. 결과적으로, 불소와 Ni로 ACFs의 표면개질 함으로써 수소 저장율의 변화에 긍정적으로 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 향후, 적절한 불소화 반응조건 확립으로 탄소재료의 수소저장 특성을 향상시킬 수 있고, 니켈 금속 도입의 최적화로 인한 시너지 효과도 기대 된다.

후 기

이 논문은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) K. Jurewicz, E. Frackowiak and F. Beguin, "Electrochemical storage of hydrogen in activated carbons", Fuel Processing Tech., Vol. 77-78, 2002, pp. 415-421.
- 2) B. Panella, M. Hirscher and S. Roth, "Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures", Carbon, Vol. 43, 2005, pp. 2209-2214.
- 3) R. Zacharia, K.Y. Kim, A.K.M. Fazle Kibria and K.S. Nahm, "Enhancement of hydrogen storage capacity of carbon nanotubes via spill-over from vanadium and palladium nanoparticles", Chem. Phys. Lett., Vol. 412, 2005, pp. 369-375.
- 4) J.M. Blackman, J.W. Patrick and C.E. Snape, "An accurate volumetric differential pressure method for the determination of hydrogen storage capacity at high pressures in carbon materials", Carbon, Vol. 44, 2006, pp. 918-927.
- 5) M. Zielinski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy and M.M. Bettahar, "Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon", Catal. Comm., Vol. 6, 2005, pp. 777-783.

- 6) H. Zhu, A. Cao, X. Li, C. Xu, Z. Mao, D. Ruan, J. Liang and D. Wu, "Hydrogen adsorption in bundles of well-aligned carbon nanotubes at room temperature", *Appl. Surf. Science*, Vol. 178, 2001, pp. 50-55.
- 7) Y.S. Lee and B.K. Lee, "Surface properties of oxyfluorinated PAN-based carbon fibers", *Carbon*, 2002, Vol. 40, pp. 2461-2468.
- 8) H. Bönemann, K.S. Nagabhushana In: H.S. Nalwa, Editor, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, 2004, pp. 777-813.
- 9) M. Zielinski, R. Wojciechzak, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, "Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon", *Catalysis communications*, 2005, Vol. 6, pp. 777-783.
- 10) S. Brumauer, P. H. Emmett and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, Vol. 60, pp. 309.
- 11) J. H. de Boer, B. G. Linsen, Th. van der Plas and G. J. Zondervan, "Studies on pore systems in catalysts : VII. Description of the pore dimensions of carbon blacks by the t method", *J. Catal.*, Vol. 4, 1965, pp. 649-653.
- 12) J. Economy and R.Y. Lin, "Adsorption characteristics of activated carbon fibers", *Appl. Polymer Symposium*, Vol. 29, 1976, pp.199-211.
- 13) A. Chamber, C. Park, R.T.K. Baker and N.M. Rodriguez, "Hydrogen storage in graphite nanofiber", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 102, 1998, pp. 4253-4256.
- 14) P. Chen, X. Wu, J. Lin and K.L. Tan, "High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures", *Science*, Vol. 285, 1999, pp. 91-93.