

컴팩션된 Ti-Mn계 합금의 수소저장 및 방출 특성

김종석 · 한원비 · 조현석 · 정문선 · 정성욱 · 조원철 · 강경수 · 김창희 · 배기광 · 김종원 · 박주식[†]

한국에너지기술연구원

Hydrogen Storage and Release Properties for Compacted Ti-Mn Alloy

JONG SEOK KIM, WON BI HAN, HYUN SUK CHO, MOON SUN JEONG, SEONG UK JEONG, WON CHUL CHO, KYOUNG SOO KANG, CHANG HEE KIM, KI KWANG BAE, JONG WON KIM, CHU SIK PARK[†]

Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

[†]Corresponding author :
cspark@kier.re.kr

Received 12 January, 2017
Revised 23 February, 2017
Accepted 28 February, 2017

Abstract >> Hydrogen forms metal hydrides with some metals and alloys leading to solid-state storage under moderate temperature and pressure that gives them the safety advantage over the gas and liquid storage methods. However, it has disadvantages of slow hydrogen adsorption-desorption time and low thermal conductivity. To improve characteristics of metal hydrides, it is important that activation and thermal conductivity of metal hydrides are improved. In this study, we have been investigated hydrogen storage properties of Hydralloy C among Ti-Mn alloys. Also, the characteristics of activation and thermal conductivity of Hydralloy C were enhanced to improve kinetics of hydrogen adsorption-desorption. As physical activation method, PHEM (planetary high energy mill) was performed in Ar or H₂ atmosphere. Hydralloy C was also activated by TiCl₃ catalyst. To improve thermal conductivity, various types of ENG (expanded natural graphite) were used. The prepared samples were compacted at pressure of 500 bar. As a result, the activation properties of H₂ PHEM treated Hydralloy C was better than the other activation methods. Also, the amounts of hydrogen storage showed up to 1.6 wt%. When flake type ENG was added to Hydralloy C, thermal conductivity and hydrogen storage properties were improved.

Key words : Hydrogen storage(수소저장), Complex metal hydride(금속착수소화물), Solid hydrogen storage(고체수소저장), Ti-Mn alloy(Ti-Mn 합금)

1. 서론

현재 산업 현장에서 보편적으로 사용되는 화석 연료는 매장량이 한정적이고, 각종 공해 물질 및 이산화탄소를 다량 배출하는 단점이 있다. 이러한 문

제를 해결하기 위해서 많은 국가들이 신재생 에너지 개발에 대한 연구를 진행하고 있다¹⁾. 이 중 수소는 미래 에너지 산업에서 촉망받는 에너지 자원 중 하나로서 연구되고 있다. 수소에너지는 지구표면의 71%인 물로부터 대량생산이 가능하고 전력에 비해

저장이 용이하고, 직접발전도 가능하며, 사용에 따른 오염물질의 배출이 거의 없는 것이 장점이다²⁾. 그러나 수소는 상온에서 반응속도가 매우 빠르고, 폭발 위험성이 매우 높은 성질로 인하여 저장효율 및 취급성이 떨어진다. 이러한 수소를 저장하는 방법으로 금속수소화물을 이용한 저장방법이 개발되었다^{3,4)}.

금속수소화물에는 LaNi₅와 Ti-Fe로 대표되는 AB₅, AB type의 고전적인 합금 및 수소저장 밀도가 우수한 Mg계 합금 그리고 Ti-V계 합금 등의 많은 종류가 존재한다. 이 중 AB₅, AB type 등의 합금은 2 wt% 이하로 저장밀도가 제한적이다.

Akiba 등⁵⁾에 따르면 Mn은 Ti-Mn-V(AB₂)합금에서 Laves phase related BCC상을 형성하여 수소저장 용량을 증가시킨다고 보고하였다. Mg계 합금은 수소 방출 온도가 300℃ 이상으로 상온에서 사용하기 어렵다⁶⁾. 또한, 금속수소화물은 수소 흡·방출 반응 후 형태를 유지하지 못하는 단점을 가지고 있다.

금속수소화물의 수소저장 특성을 향상시키기 위해서 수소저장 소재의 초기 활성화 및 저장소재의 열전도율을 향상 방법이 필요하다. 수소저장 합금의 경우, 초기 활성화에 대한 일반화된 표준 및 매뉴얼이 마련되어 있지 않다. 일부 저장물질의 경우에는 활성화를 위하여 수일이 소요되기도 하며, 수일 내에 활성화되지 않는 경우도 발생한다. 그리고 수소저장 합금은 수소·탈수소화 반응 시 높은 반응열이 발생한다. 높은 반응열로 인하여 수소 흡·방출 속도 및 저장 성능이 저하되는 본질적인 문제가 있으며, 수소저장 합금들 자체의 낮은 열전도도가 단점으로 부각되고 있다⁷⁾.

수소저장 합금의 열전달을 높이고 수소의 이동경로를 제공하기 위한 다양한 열전달 매개체에 관한 연구들이 진행되고 있다⁸⁻¹²⁾. 열전달 매개체를 선정함에 있어 수소저장체의 무게저장밀도 감소에 미치는 영향이 적을 것과 높은 부피저장 밀도를 얻기 위하여 압축의 용이함과 같은 특성을 고려하여야 한다.

이러한 조건에 부합하는 열전달 매개체로는 graphite가 있다. Graphite의 밀도는 2.09~2.23 g/mL이며, 층상의 결정구조를 갖기 때문에 방향성을 갖

는 열전달 특성이 존재한다. Graphite의 열전도도는 종류에 따라 90~200 W/m·K으로 다양한 형태가 존재한다.

본 연구에서는 금속수소화물로서 Ti-Mn계 AB₂ 합금인 Hydralloy C를 사용하였다. 물리적 처리 및 촉매를 이용하여 금속수소화물을 활성화하였고, 부피저장밀도 및 열전도도를 향상시키기 위해 금속수소화물을 압축하였다. 또한, 금속수소화물의 열전도율을 향상시키기 위해 열전달 매개체로 상이한 형태의 graphite를 혼합하여 압축하였다. 압축 제조된 시료들의 수소저장 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 수소저장 소재 제조

수소저장 합금 활성화 방법에 따른 수소저장 및 방출 특성을 확인하기 위해 Hydralloy C (Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.55}V_{0.45}Fe_{0.09}, GfE, Germany)를 촉매 및 물리적 처리를 통해 활성화 하였다. 물리적 활성화 방법의 경우, Hydralloy C를 planetary ball mill (Pulverisette 5, Fritsch)을 사용하여 Ar, H₂(5.3 bar) 분위기에서 150 rpm, 20 min의 조건으로 PHEM(planetary high energy mill)처리하였다. 분쇄된 각각의 시료는 체분리를 통해 150 μm 이하로 선별하였다.

촉매를 이용한 활성화의 경우, Ar 분위기에서 분쇄된 150 μm 이하의 Hydralloy C에 3 wt%의 TiCl₃ (Sigma-Aldrich, 99.99%)를 첨가하여 150 rpm에서 20 min의 조건으로 ball milling하였다.

가공된 Hydralloy C는 직경 12.7 mm의 몰드 (SKD11 mold)에 장입한 후 500 bar의 압력으로 압축하여 펠렛(pellet)을 제조하였다.

수소저장 합금의 열전달을 높이기 위하여 flake형 ENG (expanded natural graphite) 및 worm형 ENG를 열전달 매개체로 사용하였다. Ar 분위기에서 PHEM처리 된 150 μm 이하의 Hydralloy C를 각각의 매개체와 함께 V-mixer를 이용하여 혼합한 후 몰드를 이용하여 500 bar의 압력으로 성형하였다.

2.2 수소저장 소재 특성 및 수소저장 특성 평가

Hydralloy C의 온도별 수소저장 특성 및 반응 엔탈피 측정을 위해 35, 50, 65°C 조건에서 PCT 평가장치(BELSOP-HP, Belsorp)를 이용하여 분석하였고, 분석 결과를 이용하여 엔탈피를 계산하였다.

제조된 각각의 펠렛은 PLC 제어 방식의 수소저장 평가장치를 이용하여 수소 흡·방출 특성을 측정하였다.

Hydralloy C, 열전달 매개체 및 수소저장 및 방출 특성 평가가 이뤄진 각각의 펠렛에 대한 표면 변화 및 매개체의 분포 정도를 관찰하기 위하여 SEM (Scanning electron microscopy, S-4700, Hitachi) 분석을 수행하였다. 또한, 펠렛에 대하여 LFA (Laser Flash Analysis)법으로 열전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Hydralloy C의 수소저장 특성

Hydralloy C의 수소저장시의 평탄압(plateau pressure)은 35, 50, 60°C에서 각각 15.4, 20.8, 37 bar로 측정되었으며, 방출시의 평탄압은 8.45, 13, 37 bar로 측정되었다. 이렇게 측정된 탈착 PCT 선에서 평탄압을 구하여 Fig. 1에 나타난 van't Hoff plot을 작성하였다. Clausius- Clapeyron식을 적분하면 van't Hoff plot을 얻을 수 있고, 기울기로부터 반응엔탈피를

도출할 수 있다. van't Hoff plot으로부터 Hydralloy C의 반응엔탈피는 -24.86 kJ/mol, 엔트로피는 -98/mol·K로 산출되었다.

3.2. 활성화 방법에 따른 수소저장 특성

수소저장 합금의 활성화와 관련하여 특정된 표준 방법이 없다. 따라서, 본 연구에서 사용된 수소저장 합금인 Hydralloy C의 활성화 방법으로 PHEM 법과 촉매 활성화법의 효과를 고찰하고자 하였다.

물리적인 활성화법의 하나로 PHEM 법이 사용되었으며 Ar 분위기에서 이루어졌고, 촉매로는 TiCl₃를 사용하였으며 Ar 분위기에서 PHEM 처리된 Hydralloy C에 TiCl₃를 3 wt% 혼합하여 평가에 사용하였다. 활성화 처리된 시료들을 500 bar의 압력으로 성형하여 수소저장 특성 평가에 사용하였다.

각 시료들의 수소저장 결과를 Figs. 2~4에 나타냈다. Fig. 2는 1~2 mm Hydralloy C 입자의 수소저장량을 나타낸 것이다. Hydralloy C의 경우 2번째 사이클과 6번째 사이클의 수소저장 특성이 큰 차이 없는 경향을 보여주었다. 6번째 사이클 이후 회수된 시료의 입자는 100 μm 이하로 미립화 되었다. 300 sec 이후에서 평형압은 약 33 bar이었으며, 이때 수소저장량은 약 1.6 wt%로 나타났다.

Ar 분위기에서 PHEM 처리를 한 시료로부터 150 μm 이하의 입자를 취하여 500 bar로 성형한 펠렛의 경

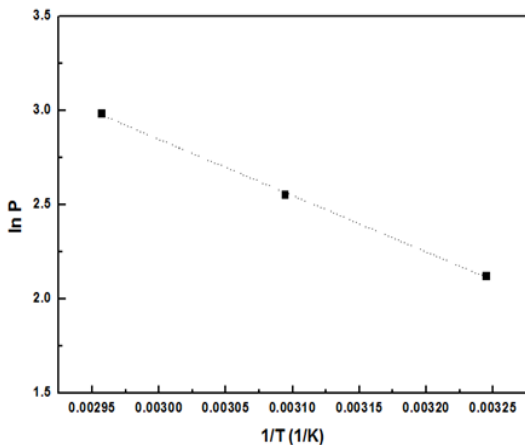


Fig. 1. van't Hoff plot of Hydralloy C

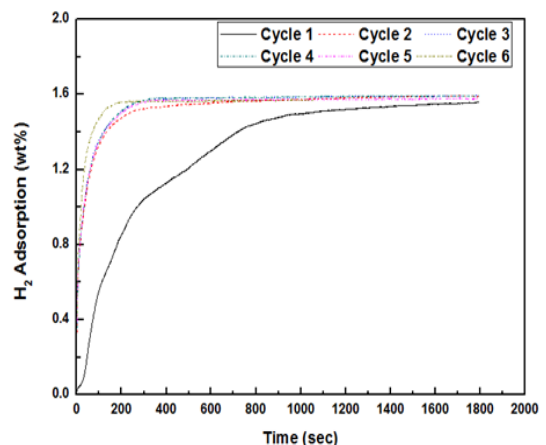


Fig. 2. The amounts of hydrogen storage for pristine Hydralloy C

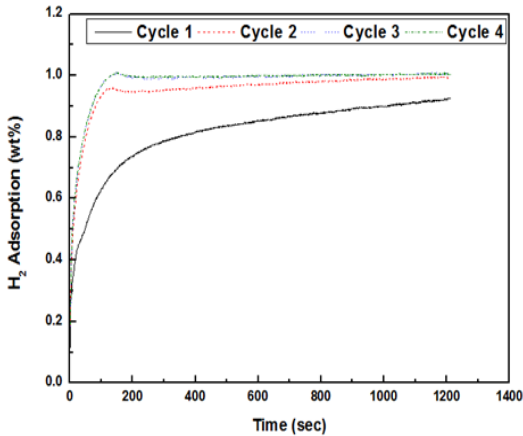


Fig. 3. The amounts of hydrogen storage for pellet of PHEM treated Hydralloy C in Ar atmosphere

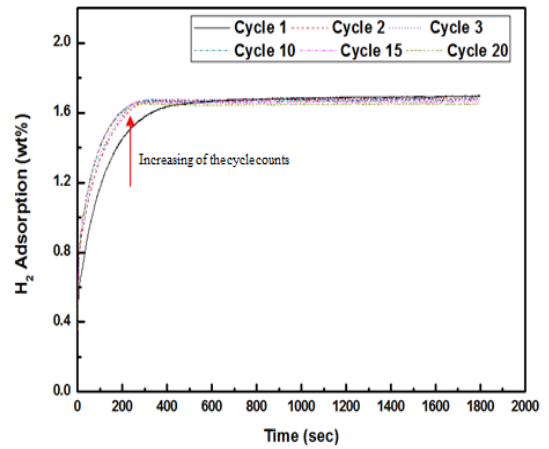


Fig. 5. The amount of hydrogen storage for pellet of PHEM treated Hydralloy C in H₂ atmosphere

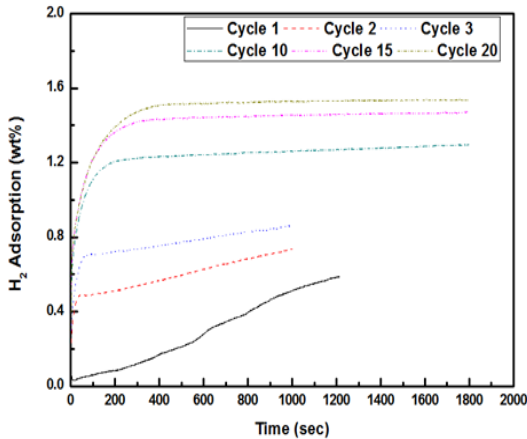


Fig. 4. The amounts of hydrogen storage for pellet of Hydralloy C with TiCl₃

우 57 bar의 수소압에서 수소화되지 않는 결과가 다수 발생하였다. 균열이 발생한 펠렛에서 수소저장 결과를 확인할 수 있었으며 이를 Fig. 3에 나타내었다. 3번째 사이클까지 활성화가 진행되는 결과를 보여주었으나 이후에는 변화가 없었으며 최종 저장량은 1 wt%로써 Hydralloy C 입자에서 보여준 1.6 wt%에 못 미치는 결과를 보여주었다. 이러한 결과는 펠렛의 제조 시 가해진 압력에 의하여 입자들의 소성 변형이 발생하고 그 결과로써 성형체 표면의 기공이 폐쇄되어 최종 저장량이 감소된 것으로 판단된다. 따라서 Ar 분위기에서의 PHEM 처리 활성화 방법

은 압축된 펠렛 형태에서는 효과가 크지 않음을 확인하였다.

Fig. 4에서 3 wt%의 TiCl₃을 첨가한 펠렛의 경우 수소저장·방출 사이클이 진행됨에 따라 활성화 되어 저장량이 점차 증가되는 것으로 나타났다. 20번째 사이클에서 촉매를 첨가한 Hydralloy C의 수소저장량이 1.6 wt%에 도달하지 못하는 것을 확인하였다. 이는 촉매 첨가에 따른 무게저장밀도의 감소로 판단된다.

Ar 분위기에서 PHEM 처리한 시료와 TiCl₃을 첨가한 시료의 펠렛의 실험결과로부터 압축 성형된 수소저장체(펠렛)의 경우 수소의 이동 통로의 확보 또는 폐쇄됨을 방지할 수 있는 활성화 방법이 필요함을 알 수 있다.

수소의 이동경로 확보의 한 방법으로써 수소저장 합금의 입자를 성형하기 이전에 수소화시키는 방법을 생각해볼 수 있다.

Hydralloy C는 실온 1 bar의 수소분위기에서 0.1 ~ 0.2 wt%의 수소를 저장하고 있음을 PCT선으로부터 확인할 수 있었다.

수소화된 입자를 사용한 펠렛은 탈기과정에서 저장된 수소의 탈착 및 배출에 의하여 수소의 이동경로가 생성될 수 있을 것으로 가정해볼 수 있다.

이러한 활성화 개념을 확인하기 위하여 Hydralloy C를 H₂ 분위기에서 PHEM 처리를 하였다. H₂ 분위기

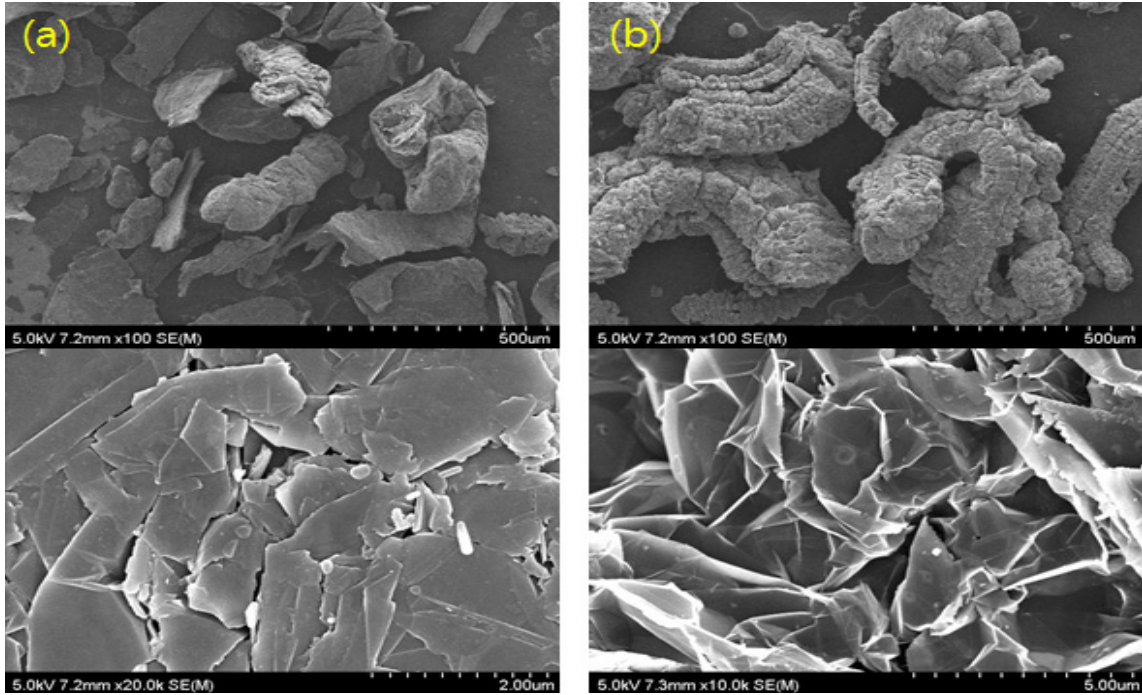


Fig. 6. SEM photograph for ENG (expanded natural graphite); (a) flake type ENG, (b) worm type ENG

에서 PHEM 처리된 Hydralloy C를 압축하여 얻은 펠렛의 수소저장 평가 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 첫 번째 사이클에서부터 활성화가 되었으며 최대 수소 저장량이 약 1.65 wt%까지 증가하는 것을 확인하였다. 또한 수소저장 시간도 촉매 및 Ar 분위기 활성화 방법보다 약 200 sec로 짧게 소요되었다.

결과적으로 동일한 수소저장-방출 사이클에서 비교하였을 때, 촉매가 첨가된 펠렛보다 PHEM 처리된 펠렛들의 활성화가 효과적으로 이뤄졌다. Hydralloy C를 활성화 시키는데 있어 H₂ 분위기에서 PHEM 처리하는 것이 활성화와 수소저장 특성 향상에 대해 효과적인 것으로 판단된다.

3.3 열전달 매개체에 따른 저장소재 특성

수소저장 소재에 열전달 매개체를 적용하는 목적은 소재의 열전도도를 높이고, 수소의 이동경로를 제공하며, 소재 내에서 바인더의 역할을 하기 위함이다. 또한 무게저장 밀도와 균질한 혼합을 위해서 밀도가 낮아야 하며, 저장 소재의 부피저장 밀도를

위해서 혼합 후 압축이 용이해야 한다. 이러한 특징을 가진 열전달 매개체로서 graphite를 선정하였으며, graphite 중에서도 flake와 worm형 ENG가 사용되었다. Flake와 worm형 ENG의 SEM 사진을 Fig. 6에 나타냈다. Flake형 ENG는 여러 층의 판상이 일정한 방향으로 배열된 ENG로 확인되었고, worm형 ENG는 각각의 판상들이 다양한 방향으로 펼쳐진 모양을 갖는 ENG로 확인되었다.

각각의 ENG와 Ar 분위기에서 PHEM 처리된 Hydralloy C를 혼합하여 다양한 압력으로 성형하였다. 각 시료들의 밀도를 Table 1에 나타냈다. Table 1에 따르면, tapping 시 순수한 Hydralloy C의 경우, 3.35 g/mL로 나타났으며, flake형 ENG를 약 1.02 wt% 첨가한 펠렛은 3.26 g/mL로 큰 차이가 없었다. worm형 ENG를 1.34 wt% 첨가한 펠렛의 밀도는 2.51 g/mL로 Hydralloy C 펠렛과 비교하여 20% 이상 감소한 결과를 보여주었다. Tapping 시 worm형 ENG의 경우 구조적 특성으로 인해 부피가 증가하여 밀도가 낮게 측정된 것으로 판단된다. 그러나 압

Table 1. Density variation of compacted pellets

Sample Pressure	Density (g/mL)		
	worm ENG	flake ENG	Hydralloy C
Tapping	2.51	3.26	3.35
100 bar	4.00	4.03	3.84
200 bar	4.28	4.26	4.22
300 bar	4.58	4.52	4.37
400 bar	4.55	4.66	4.40
500 bar	4.76	4.69	4.68

Table 2. Thermal conductivity of pellets

Sample	Temp. (°C)	Conductivity (W/m·K)	Laser Voltage (V)	Pulse width (ms)
Ar PHEM Hydralloy C	50	1.179	500.0	0.60
H ₂ PHEM	50	1.604	500.0	0.60
flake ENG	50	1.794	500.0	0.60

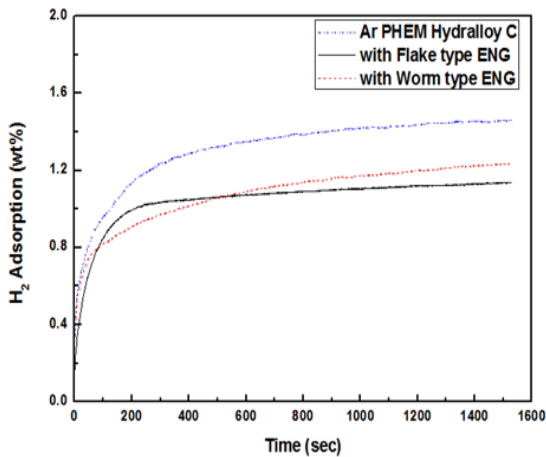


Fig. 7. The amounts of hydrogen storage for pellets of each samples at 1st cycle

력이 증가할수록 Hydralloy C 펠릿과 각각의 ENG를 첨가한 펠릿의 밀도가 오차 범위에서 유사한 결과를 보여준다. 이러한 결과를 통해 ENG의 첨가는 graphite의 윤활기능으로 시료의 성형이 용이하고 부피 손실도 적은 것으로 확인되었다.

각각의 ENG를 첨가한 펠릿에 대한 수소저장 결과를 Figs. 7과 8에 나타냈다. 초기 사이클에서는 Ar

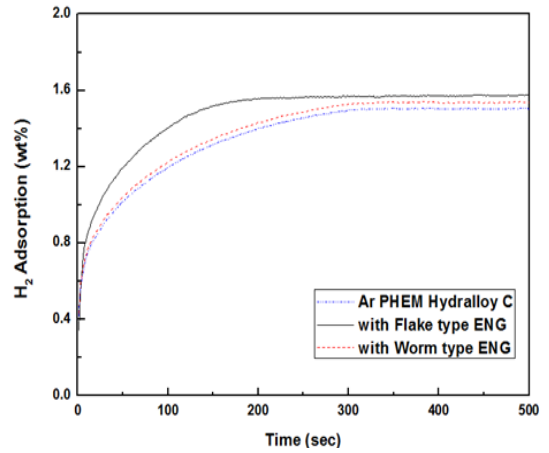


Fig. 8. The amount of hydrogen storage for pellets of each samples at 20th cycle for 500 sec

분위기에서 PHEM 처리된 Hydralloy C 펠릿의 수소저장량보다 낮은 수소저장량을 나타냈다. 그러나 20번째 사이클에서 flake형 ENG를 첨가한 펠릿이 Ar 분위기에서 PHEM 처리된 Hydralloy C 펠릿의 수소저장량보다 증가된 약 1.6 wt%로 나타났다. Worm형 ENG를 첨가한 펠릿은 약 1.5 wt% 미만으로 Ar 분위기에서 PHEM 처리된 Hydralloy C의 수소저장량과 유사하게 나타났다. 또한, 각 시료들의 최고 수소저장량에 도달하는 시간이 flake형 ENG를 첨가한 경우 약 150 sec로 나타났으며, worm형 ENG를 첨가한 경우는 ENG를 첨가하지 않은 시료와 동일하였다. 수소저장 평가 결과, 일정한 방향성을 가진 flake형 ENG를 열전달 매개체로 사용하였을 때, 반경방향의 열전도를 증가시켜 수소흡착열을 방출함으로써 Hydralloy C보다 향상된 수소저장 특성을 보인 것으로 판단된다.

Flake형 ENG 열전달 매개체가 열전도도에 미치는 영향을 확인하기 위해서 300 bar로 1 ~ 2 mm 두께의 압축된 시편을 제조하여 LFA 법으로 열전도도를 측정하였다. 각각의 시료에 대한 열전도도 결과를 Table 2에 나타냈다. Table 2에 따르면 Ar 분위기에서 PHEM 처리된 시료의 열전도도는 50°C에서 평균 1.179 W/m·K, H₂ 분위기에서 PHEM 처리된 시료는 평균 1.604 W/m·K, flake형 ENG 첨가한 시

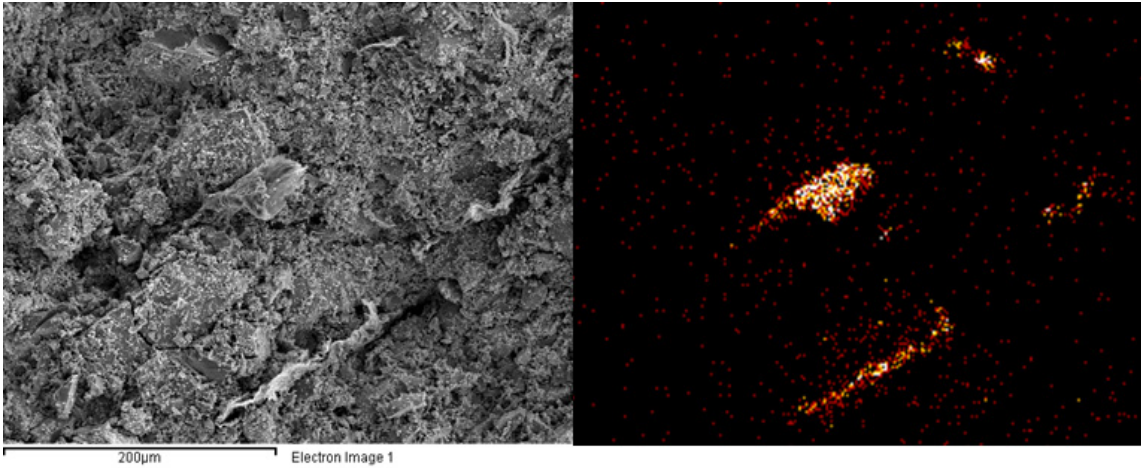


Fig. 9. SEM photograph and carbon ion mapping for pellet of Hydralloy C with flake ENG

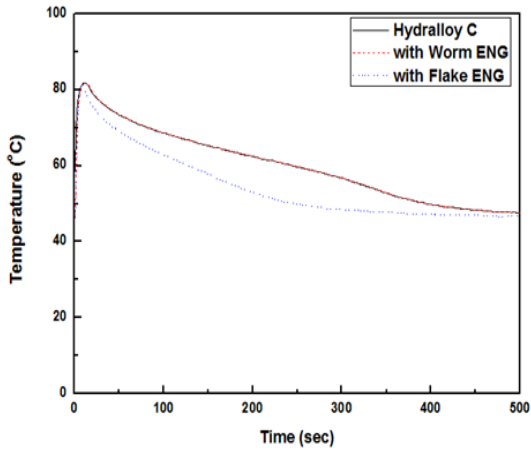


Fig. 10. The variation of temperature in the hydrogen storage reactor of different samples

료는 평균 1.794 W/m·K로 증가하였다. Fig. 9에서 flake형 ENG 첨가한 펠릿 단면의 SEM 사진과 Carbon ion-mapping을 통해 펠릿의 단면에서 flake형 ENG가 일정하게 반경 방향으로 배열되어 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 flake형 ENG를 첨가한 펠릿의 반경 방향의 열전도도는 축 방향의 열전도도를 측정하는 LFA법에 의한 결과 보다 높을 것으로 예측된다.

각각의 펠릿의 반응기 중심부 온도 변화를 Fig. 10에 나타냈다. Flake형 ENG를 첨가한 시료가 상대

적으로 높은 열전도도로 인해 온도 복원속도가 빠른 것을 확인할 수 있었다. Lozano 등⁷⁾에 따르면 수소 저장 합금에 열전달 매개체로 graphite를 5 wt% 첨가하였을 때, 열전도도가 약 50% 증가되었고 sorption kinetic도 소폭 증가된 것으로 보고하였다. 결과적으로 flake형 ENG를 열전달 매개체로 사용하였을 때, 열전도도가 향상되고 이로 인해 수소저장 특성도 향상된 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 Ti-Mn계 합금인 Hydralloy C에 대해 활성화 방법과 열전도도를 향상을 통한 성형된 수소 저장 합금의 수소저장 특성 개선 효과를 규명하기 위해 수행되었으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Hydralloy C 활성화 방법에서 $TiCl_3$ 촉매를 이용한 활성화 방법보다 PHEM 처리의 활성화 방법이 효과적이었으며, H_2 분위기에서 PHEM 처리되었을 때 가장 효과적으로 활성화되었다.

2) Ar 분위기에서 PHEM 처리된 Hydralloy C에 flake형 ENG를 열전달 매개체의 첨가를 통하여, 축 방향 열전도도가 1.179 W/m·K에서 1.794 W/m·K로 증가하였다. 또한 반경 방향의 열전달 개선 효과를 반응기 중심부 온도 변화, 수소 흡착속도 변화 결과

로부터 간접적으로 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업 (B7-2422-06)을 재원으로 수행한 연구과제의 결과입니다.

References

1. J. E. Funk, "Thermochemical Hydrogen Production: Past and Present", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 26, 2001, p. 185.
2. 김종원 외, "수소에너지. 도서출판아진, 2005.
3. L. Schlapbach and A. Züttel, "Hydrogen-storage Materials for Mobile Applications", *Nature*, Vol. 414, No. 6861, 2001, p. 353.
4. A. Züttel, "Materials for Hydrogen Storage", *Materials Today*, Vol. 6, 2003, p. 24.
5. E. Akiba and H. Iba, "Hydrogen adsorption by Laves phase related BCC solid solution", *Intermetallics*, Vol. 6, 1998, p. 461.
6. J. H. Yoo, S. W. Cho and C. N. Park, "Improvement of Fe, Mn or Si Substitution on Hydrogen Storage Properties of Ti-Cr-V Alloys", *Trans. of the Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 18, 2007, p. 250.
7. G. A. Lozano, N. Eigen, C. Keller, M. Dornheim, and R. Bromann, "Effect of Heat Transfer on the Sorption Kinetics of Complex Hydride Reacting System:", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, 2009, p. 1896.
8. J. S. Zhang, T. S. Fisher, P. V. Ramachandaran, J. P. Gore, and I. Mudawar, "A Review of Heat Transfer Issues in Hydrogen Storage Technologies", *J. Heat. Trans-T. Asme*, Vol. 127, 2005, p. 1391.
9. A. Chaise, P. de Rango, P. Marty, D. Fruchart, S. Miraglia, R. Olives, and S. Garrier, "Enhancement of Hydrogen sorption in Magnesium Hydride Using Expanded Natural Graphite", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, 2009, p. 8589.
10. M. Pons and P. Dantzer, "Effective Thermal-Conductivity in Hydride Packed-Beds. 1. Study of Basic Mechanisms with Help of the Bauer and Schlunder Model", *J. Less-Common Met.*, Vol. 172, 1991, p. 1147.
11. J. H. Shim, M. Park, Y. H. Lee, S. Kim, Y. H. Im, J. Y. Suh and Y. W. Cho, "Effective Thermal Conductivity of MgH₂ Compacts Containing Expanded Natural Graphite under a Hydrogen Atmosphere", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 39, 2014, p. 349.
12. S. Inoue, Y. Iba and Y. Matsumura, "Drastic Enhancement of Effective Thermal Conductivity of a Metal Hydride Packed Bed by Direct Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, p. 1836.