Korean Chem. Eng. Res., 53(1), 11-15 (2015)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2015.53.1.11
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

비담지 Co-B, Co-P-B 촉매를 이용한 $NaBH_4$ 가수분해 반응

오성준 · 정현승 · 정재진 · 나일채* · 안호근 · 박권필†

순천대학교 화학공학과
540-742 전남 순천시 매곡동 315
*(주)CNL Energy
540-742 전남 순천시 매곡동 315
(2014년 8월 4일 접수, 2014년 9월 1일 수정본 접수, 2014년 9월 4일 채택)

Hydrolysis Reaction of $NaBH_4$ using Unsupported Co-B, Co-P-B Catalyst

Sung-June Oh, Hyeon-Seong Jung, Jae-Jin Jeong, Il-Chai Na*, Ho-Geun Ahn and Kwon-Pil Park†

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea
**CNL Energy Co, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea*
(Received 4 August 2014; Received in revised form 1 September 2014; accepted 4 September 2014)

요 약

휴대용 고분자전해질 연료전지의 수소발생용으로써 $NaBH_4$는 많은 장점을 갖고 있다. 본 연구에서는 비담지 Co-B, Co-P-B 촉매의 $NaBH_4$ 가수분해 특성에 대해 연구하였다. 촉매의 BET 표면적, 수소 수율, $NaBH_4$ 농도 영향, 촉매 내구성 등을 실험하였다. 비담지 Co-B 촉매의 BET 표면적은 75.7 m^2/g으로 FeCrAlloy에 담지한 Co-B 촉매에 비해 BET 면적이 18배 높았다. 회분식 반응기에서 비담지 촉매들은 $NaBH_4$ 20~25 wt% 사용조건에서 97.6~98.5%의 높은 수소 수율을 보였다. $NaBH_4$ 농도가 30 wt%로 증가하면서 수소수율은 95.3~97.0%로 감소하였다. 비담지 촉매의 촉매 손실율은 FeCrAlloy에 담지 촉매에 비해 낮았으며, $NaBH_4$ 농도가 증가하면서 촉매 손실율도 증가하였다. 연속 반응기에서 1.2 g 비담지 Co-P-B 촉매를 사용해서 약 3 ℓ/min 발생속도로 가수분해 반응하여 90%의 수소 수율을 얻었다.

Abstract – Sodium borohydride, $NaBH_4$, shows a number of advantages as hydrogen source for portable proton exchange membrane fuel cells(PEMFCs). Properties of $NaBH_4$ hydrolysis reaction using unsupported Co-B, Co-P-B catalyst were studied. BET surface area of catalyst, yield of hydrogen, effect of $NaBH_4$ concentration and durability of catalyst were measured. The BET surface area of unsupported Co-B catalyst was 75.7 m^2/g and this value was 18 times higher than that of FeCrAlloy supported Co-B catalyst. The hydrogen yield of $NaBH_4$ hydrolysis reaction by unsupported catalysts using 20~25 wt% $NaBH_4$ solution was 97.6~98.5% in batch reactor. The hydrogen yield decrease to 95.3~97.0% as the concentration of $NaBH_4$ solution increase to 30 wt%. The loss of unsupported catalyst was less than that of FeCrAlloy supported catalyst during $NaBH_4$ hydrolysis reaction and the loss increased with increasing of $NaBH_4$ concentration. In continuous reactor, hydrogen yield of $NaBH_4$ hydrolysis was 90% using 1.2 g of unsupported Co-P-B catalyst with 3 ℓ/min hydrogen generation rate.

Key words: Sodium Borohydride, Unsupported Catalyst, Co-P-B, Hydrogen Yield, Fuel Cell

1. 서 론

소비전력이 점차 증가하는 이동형 전자기기와 이동통신 기기의 전원으로 2차 전지는 한계가 있어 이를 대체할 소형 연료전지 개발이 요구되고 있다. 여러 종류의 연료전지 중에 직접메탄올연료전지(DMFC)가 제일 적합하지만 DMFC의 낮은 전극 성능 등 해결해야 할 여러 문제 때문에 상용화가 늦어지고 있다. 다음으로 고분자전해질연료전지(PEMFC)가 이동형 소형 연료전지로 적합한데 연료인 수소를 저장·공급할 수 있는 방법이 어려운 점이 문제다. 수소 저장·공급에는 많은 방법이 있지만 이들 중에서 붕소수소화물과 같은 화학적 수소화물이 여러 측면에서 제일 적합한 방법이라 할 수 있다.

화학적 수소화물에는 CaH_2, MgH_2, $C_{10}H_{18}$, NH_3BH_3, $NaBH_4$ 등이 있다. 이 중, NH_3BH_3(Amoniaborane,AB)는 19.6 wt%의 높은 수소저장용량으로 최근에 많은 관심을 받고 있지만 높은 수소방출온도(100 ℃ 이상)와 반응 부산물(borazine, ammonia, diborane)이 PEMFC의 성능감소 원인이 되므로[1] 이를 방지하기 위한 부가적인 장치로 인하여 수소발생시스템에서 낮은 수소저장용량을 가질 수밖에 없다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

화학적 수소화물은 안전성, 비가연성, 비독성, 높은 수소저장용량 뿐만 아니라, 반응 생성물이 PEMFC에 영향을 주지 않아야 하는 등 매우 다양한 조건들이 고려된다. 이처럼 이동형 연료전지의 수소공급원으로서 까다로운 조건들을 만족하는 화학적 수소화물로써 $NaBH_4$가 많이 연구개발되고 있다. $NaBH_4$는 10.6 wt%의 높은 수소저장용량을 가지며 반응생성물인 borax는 친환경적이고, 반응물로 재생산가능하다.

$NaBH_4$의 가수분해 반응속도가 느리기 때문에 촉매를 사용해 수소발생속도를 향상시키며 $NaBH_4$ 저장 중 안정성을 위해 NaOH를 첨가한다[2]. 이 때 가수분해 반응식은 (1)과 같다.

$$NaBH_4 + 2H_2O = NaBO_2 + 4H_2,\ \Delta H = 217kJ \quad (1)$$

식 (1)에 사용되는 촉매는 초기에 Pt, Pd, Ru과 같은 귀금속 촉매가 많이 개발 되었으나, 귀금속이기 때문에 실용화하기에 적합하지 않았다. Mg, Ni, Co와 같은 전이금속은 가격이 저렴하고, $NaBH_4$ 가수분해 반응에 좋은 촉매 활성을 보이며, 촉매 제조 방법도 화학적 환원 방법과 같은 용이한 방법을 사용하기 때문에 많이 연구되고 있다[2-5].

이러한 촉매들로 가수분해 반응을 진행할 때, 식 (1)과 같이 1 mol의 $NaBH_4$에 2 mol의 H_2O가 반응하는 것이 아니라 실제로는 4~10 mol의 H_2O가 반응해 $NaBO_2$수화물을 생성하므로 수소저장용량이 감소하게 된다. $NaBH_4$ 1 mol이 H_2O 4 mol과 반응하면 수소저장용량이 7.3 wt%가 되고 10 mol과 반응하면 3.7 wt%로 감소한다. 그러므로 수용액 중 $NaBH_4$ 농도를 높여 수소 저장용량을 높일 필요가 있다.

앞서 언급한 다양한 $NaBH_4$ 가수분해 반응용 촉매에 관한 연구들은 대부분이 15 wt% 미만의 $NaBH_4$ 수용액에서 실험하였으나, 본 연구에서는 20~30 wt%의 높은 농도까지 실험하였다. 또한, 회분식 반응기에서 온도제어나 반응 부산물 회수 문제가 있어서 연속 흐름 반응기를 이용해야 하기 때문에 촉매를 지지체에 고정시켜 $NaBH_4$를 가수분해시킨다. 다양한 종류의 촉매와 지지체에 고정시켜 실험한 문헌들이 많지만[6~12], 촉매를 지지체에 담지시키는 과정에서 손실이 많고 시간이 많이 소요되어 $NaBH_4$ 가수분해 반응용 촉매의 가격이 상승해 경제성이 감소하는 문제점을 본 연구에서는 해결하고자 하였다. 그래서 본 연구에서는 촉매를 지지체에 고정시키지 않은 비담지 촉매를 제조해 회분식 반응기와 연속 반응기에서 실험해 그 특성을 검토하였다.

2. 실 험

2-1. 촉매 제조

비담지 Co-B 촉매는 $NaBH_4$(Aldrich)의 수용액과 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich) 수용액을 몰비로 3 : 1이 되게 제조하고 $NaBH_4$ 수용액을 서서히 $CoCl_2$ 수용액에 가하면서 교반하였다. $NaBH_4$ 수용액을 모두 가한 후 약 10분간 더 교반하고 정치한다. 약 30분간 정치하여 층이 형성되면 층분리하고, 침전층을 진공여과하여 증류수로 세척하고 분쇄한 다음 상온 건조하였다.

Co-P-B 촉매는 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$(Aldrich) 수용액과 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich) 수용액을 몰비로 1 : 1이 되게 혼합하여 Co-P 수용액을 만들고, $NaBH_4$의 수용액과 Co-P 수용액을 몰비로 3 : 1이 되게 제조하고 $NaBH_4$ 수용액을 서서히 Co-P 수용액에 가하면서 교반하였다. 이하 제조 방법은 Co-B 촉매 제조 방법과 동일하다.

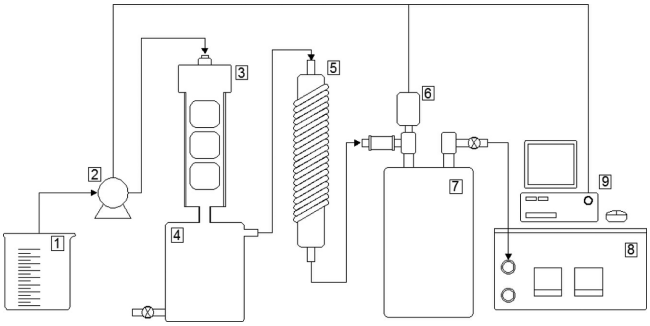

Fig. 1. Schematic diagram of continuous reactor system for $NaBH_4$ hydrolysis reaction.

1. $NaBH_4$ Solution
2. Pump
3. Reactor
4. Byproduct tank
5. Condenser
6. Pressure sensor
7. Buffer
8. MFM
9. PC

Co-P-B/FeCrAlloy 촉매는 FeCrAlloy 합금을 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$(Aldrich) 1 mol과 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$(Aldrich) 1 mol을 함께 녹인 수용액과 $NaBH_4$ 3 mol 수용액을 10 °C 이하가 되게 한 후 10초 간격으로 교대로 넣어 담지 하는 과정을 10회 이상 반복한 후 증류수로 세척하였다. Co-B/Cu 촉매도 동일한 방법으로 제조하였다.

2-2. $NaBH_4$ 가수분해 반응

회분식 반응기에 $NaBH_4$ 농도 20%(무게) 수용액에 NaOH 1.0% (무게)되게 한 다음 제조한 Co-B, Co-P-B 촉매를 섬유 봉지에 20 mg 담고 가수분해 반응을 진행시켰다. 반응기의 온도가 80~90 °C가 되게 열교환시키며 MFM(mass flow meter, CNL Energy)으로 수소발생량을 측정하였다. MFM으로 수분이 유입되지 않게 하기 위해 반응기 유출 가스를 -5 °C의 냉각기를 통과한 후 MFM으로 유입되게 하였다.

연속반응기 시스템은 Fig. 1과 같이 구성하였다. 펌프(LongerPump, BT100-1L)를 이용해 반응용액 저장용기로부터 반응기에 용액을 유입하는 속도에 의해 수소발생 속도를 제어하였다. 버퍼의 압력을 측정해 압력 게이지 압력 0.6~1.0 bar 범위에서 압력이 낮으면 펌프의 rpm을 높이고 압력이 높으면 rpm을 낮추는 방법으로 수소발생 속도를 약 3.0 ℓ/min이 유지 되게 하였다. 촉매를 0.4 g 담은 섬유 봉지 3개를 반응기에 넣고 20 wt% $NaBH_4$ 용액을 5.0 ml/min 속도로 유입했고 이 때 반응기 내부 온도는 85~95 °C가 되게 하였다. 반응 부산물은 반응기 밑의 통에 들어가 모인 후 일정 시간 간격으로 외부로 배출하였다. 콘덴서에서 수증기를 응축해 수분이 제거된 수소가 버퍼를 통과한 후 MFM으로 유량을 측정하였다.

2-3. 분석

촉매 표면적과 촉매 기공 특성은 BET 측정기(ACAP 2010 MicroPore, Micromeritics)로 분석하였는데 시료는 1시간 동안 200 °C에서 전처리를 실시한 후 분석하였다.

촉매의 입자 크기 및 형태를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-4800, KBSI Suncheon center)을 이용 분석하였으며 beam voltage는 10 kV였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 제조

담지 촉매와 비담지 촉매 제조 후 BET 분석한 결과를 Table 1에 나타냈다. Co-B/FeCrAlloy 촉매의 BET 면적은 4.08 m^2/g 이지만 비담지 Co-B 촉매의 BET 면적은 75.7 m^2/g으로 약 18배 높다. 이와 같이 비담지 촉매의 BET 면적이 증가한 이유는 기공 크기는 작아졌는데 기공 전체 부피는 커져 촉매 입자 내부 비표면적이 커졌기 때문이다. 비담지 Co-P-B의 BET 면적이 10.35 m^2/g로 Co-B의 BET 면적보다 작다. 담지 하지 않은 Co-B 촉매가 BET 면적이 넓어 좋으나 기공 체적이 너무 커 아래 SEM 사진(Fig. 2)에서 볼 수 있듯이 입자 크기가 작게 잘 부셔져서 촉매 손실율이 증가하는 문제를 발생할 수 있다.

Table 2에 촉매 1 g을 제조하기 위해 필요한 원료량을 나타냈다. 비담지 Co-B촉매에 필요한 $NaBH_4$와 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 양이 Co-B/FeCrAlloy에 비해 각각 1/35, 1/48에 불과하다. 촉매를 FeCrAlloy 등의 지지체에 담지시 촉매 원료들이 지지체에 담지 되지 않고 반응기 벽이나 촉매 원료끼리 반응해 원료 손실이 많다. 그래서 손실량을 줄이기 위해 낮은 온도로 유지하면서(10 ºC 이하) 지지체를 반응용액에 10회 이상 디핑(dipping)하게 되므로 제조시간도 길어지는 문제점이 있다.

3-2. 회분식 반응기에서 수소 발생

비담지 Co-P-B 촉매를 이용해 회분식 반응기에서 20 wt% $NaBH_4$ 용액을 가수분해 하면서 수소 발생속도와 온도를 측정한 결과를 Fig. 3에 나타냈다.

반응 초기에 상온에서 시작하여 수소 발생속도가 증가하면서 온도가 상승함을 보이고 있다. 반응은 매우 빠르게 진행되어 2.5분에 최고 1.0 ℓ/min의 수소발생속도에 도달했고 열 교환에 의해 반응기 온도가 85 ºC 이상이 되지 않고 일정 온도를 유지하면서 수소 발생속도가 감소했다. 반응 온도가 60 ºC 이하가 되면 부산물에 의해 겔이 형성되어 반응속도와 수율이 감소하는 문제가 있고[13], 100 ºC 이상이 되면 수분이 증발해 반응물로서 수분 손실 문제가 있으므로 반응기 온도를 80~85 ºC가 되게 하였다. 이 온도에서 수소발생속도 10분까지 0.8 ℓ/min이 되었고 이후 반응물의 부족으로 수소발생속도가 감소함을 나타내고 있다.

사용 촉매에 따라 각 $NaBH_4$ 농도에서 수소 발생 수율을 Fig. 4에 나타냈다. 전반적으로 $NaBH_4$ 농도가 증가하면서 수율이 감소하는 경향을 보이고 있다. $NaBH_4$ 농도가 증가하면 점도도 증가해 반응 후 반응부산물이 $NaBH_4$와 촉매 접촉을 방해하기 때문에 반응하지 않은 $NaBH_4$가 많아지기 때문이다[13]. 그리고 비담지 촉매가 Cu에 담지한 Co-B/Cu 촉매보다 수율이 1~2% 높은데, 그 이유는 고정되어 있는 담지 촉매보다 분말상태로 유동하는 비담지 촉매가 $NaBH_4$와 접촉이 좋아 수율이 향상된 것으로 판단된다. 비담지 Co-B와 Co-P-B는 $NaBH_4$ 농도 20%, 25%에서는 비슷한데 30%에서 BET 표면적이 큰 Co-B 촉매가 수율이 높음을 보이고 있다.

비담지 Co-B 촉매로 $NaBH_4$ 농도를 변화시키면서 수소 발생 속도를 측정한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. $NaBH_4$ 농도가 20%일 때는 약 20분까지 수소 발생 속도 0.6 liter/min 정도를 유지했는데 농도

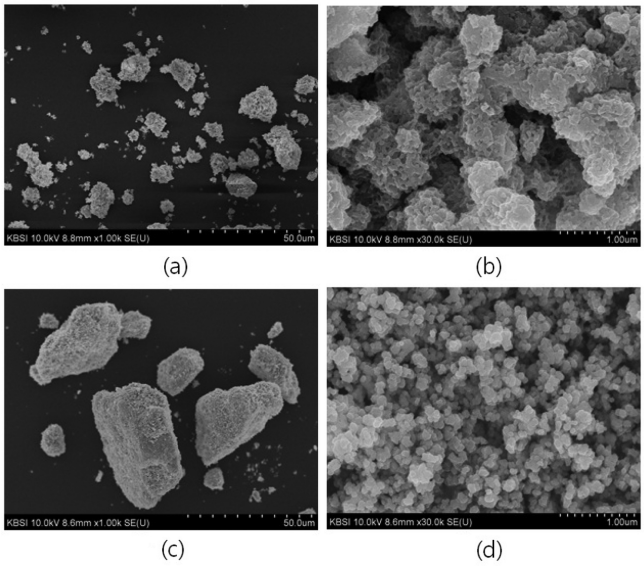

Fig. 2. SEM image of unsupported catalysts (a)Co-B (b)Co-B (c)Co-P-B (d)Co-P-B.

Table 2. Weight of chemicals used to produce 1 g of catalysts

	$NaBH_4$ (g)	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (g)	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ (g)
Co-B(Unsupport)	1.37	1.13	-
Co-B/FeCrAlloy	48.5	55.0	-
Co-P-B(Unsupport)	1	1.55	1.05

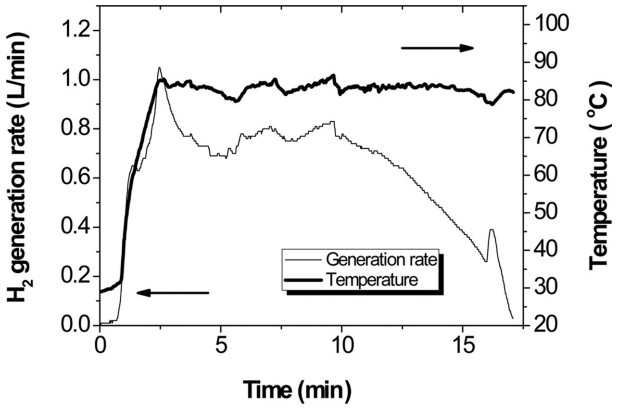

Fig. 3. The temperature and hydrogen evolution rate of $NaBH_4$ hydrolysis reaction with unsupported Co-P-B catalyst in batch reactor.

Table 1. BET surface area and pores properties of catalysts

Catalyst	BET Surfa. Area (m^2/g)	Cumulative Surface Area of pores (m^2/g)	Cumulative Pore Volume (m^2/g)	Average Pore Diameter (A)
Co-P-B(Unsupport)	10.35	8.81	0.036	167.1
Co-B/FeCrAlloy	4.08	2.15	0.033	628.3
Co-B(Unsupport)	75.75	83.71	0.297	142.2

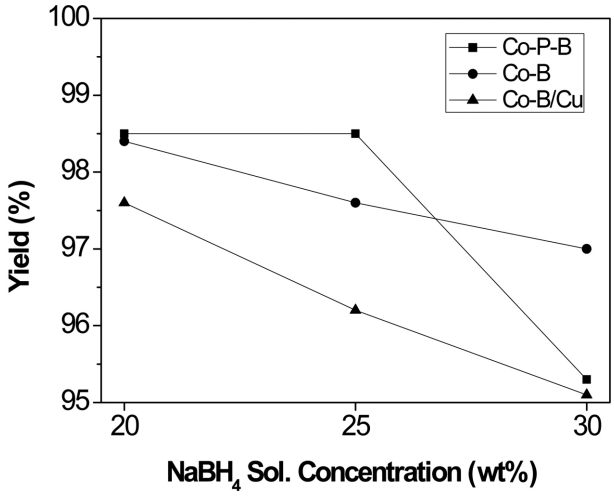

Fig. 4. Comparison of hydrogen yield of $NaBH_4$ hydrolysis reaction with various catalysts.

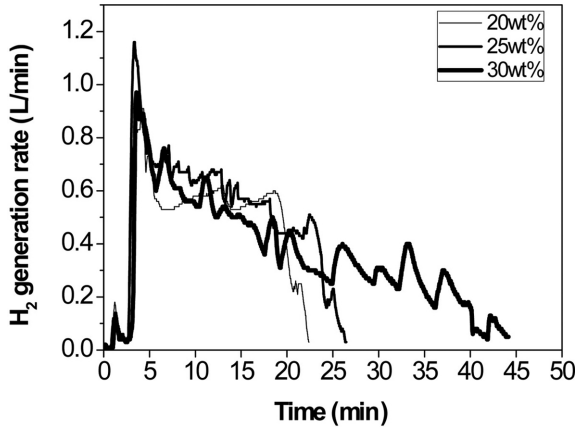

Fig. 5. Change of hydrogen evolution rate with unsupported Co-B catalyst in batch reactor.

가 25%로 증가하면서 일정한 수소 발생 속도를 유지하는 시간이 약 12분 정도로 감소했다. $NaBH_4$ 농도가 30%일 때는 일정한 수소 발생속도를 유지하는 시간은 거의 없고 0.95 ℓ/min으로 최고 수소 발생속도에 도달 후 계속 감소하는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 경향은 $NaBH_4$ 농도가 20%일 때는 25%나 30%에 비해 용액의 점도가 낮아 반응 부산물이 발생하더라도 촉매와 $NaBH_4$의 접촉을 방해하기 시작하는 시간이 늦춰진 것 이다. 그러나 $NaBH_4$ 농도가 30%일 때는 수소 발생 속도가 정점을 도달한 이후에 부산물 증가에 따라 점도 증가가 심해 수소 발생속도는 계속 감소한 것으로 판단된다.

Fig. 6에 비담지 촉매의 내구성을 측정하여 비교하였다. 회분식 반응기에 20~30% $NaBH_4$ 수용액을 Co-B 촉매와 Co-P-B 촉매로 가수분해한 후 남은 촉매량을 측정했다. $NaBH_4$ 농도가 증가할수록 촉매 손실율이 높아졌는데, 이것은 $NaBH_4$ 농도가 높을수록 물의 양이 부족으로 인한 부산물 점도 증가로 촉매 유실이 커진 것으로 판단된다. $NaBH_4$ 20%와 25%일 때 Co-B 촉매 손실이 Co-P-B 촉매보다 높다. 이는 비담지 Co-B 촉매 입자가 작아 촉매 봉지를 빠져나가는 속도가 Co-P-B 비담지 촉매보다 높기 때문이라고 본다. $NaBH_4$ 30%에서는 부산물 점도가 높아 Co-B 촉매나 Co-P-B 촉매

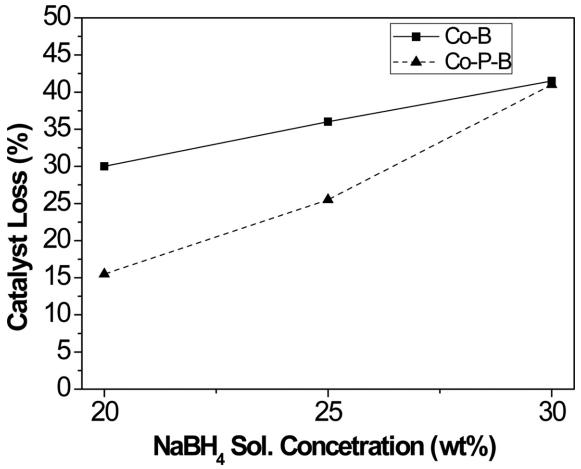

Fig. 6. Comparison of catalyst loss during $NaBH_4$ hydrolysis reaction in batch reactor.

의 입자 크기에 유실속도가 영향을 받지 않음을 보였다. FeCrAlloy 담지체에 Co-P-B를 담지한 촉매의 $NaBH_4$ 20%에서 손실율은 41~51.9%로[14] 비담지 Co-P-B 촉매 손실율보다 2배 이상 높았다.

3-3. 연속 반응기에서 수소발생

200W급 데드 엔드 형 PEMFC 스택에 수소를 공급하는 것을 목표로 연속 반응기에서 수소 발생하는 실험 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타냈다. 버퍼의 압력을 측정해 반응 용액 공급 펌프의 rpm으로 수소 발생속도를 제어하였다. 버퍼 게이지 압력이 0.6 bar에서 1.0 bar 사이에서 변할 때 펌프의 rpm이 8에서 12사이에서 제어되게 하였다(Fig. 7). 수냉이나 공랭식의 열 교환 장치 없이도 반응기의 온도는 정상운전 상태에 도달하면 90~100 ºC를 유지하였다. 200W의 스택을 구동에 필요한 약 3 ℓ/min 수소 발생 속도로 수소가 공급되도록 제어하였다. 데드 엔드 형 스택은 anode에 넘어온 질소와 물을 배출하기 위해 중간 중간에 출구 밸브를 열었다 닫아야 한다. 이 때 압력이 0.6 bar로 낮아지면 펌프의 rpm을 높여 수소 발생속도가 순간적으로 9~10 ℓ/min이 되게 하여 PEMFC의 수소 부족 현상(starvation)이 없게 하였다. 반응이 완료되었을 때 누적 수소 발생량으로 수소발생 수율을 계산한 결과 90%였다. 연속 반응기에서는 반

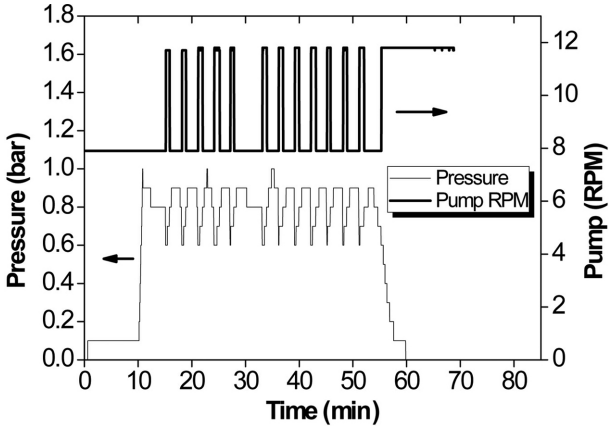

Fig. 7. Pressure and pump rpm during $NaBH_4$ hydrolysis reaction in continuous reactor.

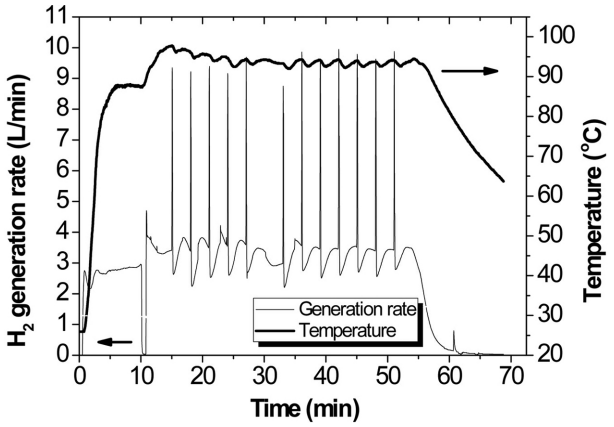

Fig. 8. Temperature and hydrogen generation rate during $NaBH_4$ hydrolysis reaction in continuous reactor.

응물의 촉매 접촉에 한계가 있어서 회분식 반응기에서 수율보다 낮지만 연속반응기에서 $NaBH_4$ 가수분해 반응수율 90%는 비교적 높은 수율이다[15]. 본 실험에 사용한 비담지 Co-P-B 촉매를 이용한 $NaBH_4$ 가수분해 반응 속도가 빨라 퍼지가 있는 급변하는 조건에도 잘 대응해서 PEMFC 스택을 안정적으로 구동할 수 있음을 보였다.

4. 결 론

$NaBH_4$ 가수 분해 반응용 비담지 촉매를 제조하여 담지 촉매와 비교해 그 특성을 실험한 결과를 다음과 같이 정리하였다.

Co-P-B, Co-B 비담지 촉매를 만들기 위해 필요한 원료는 FeCrAlloy 담지 촉매에 비해 1/35~1/48의 작은 양으로 제조할 수 있었다. Co-B 비담지 촉매가 작은 기공을 FeCrAlloy 담지 촉매보다 많이 만들어 BET 면적이 18배 증가하였다. 회분식 반응기에서 $NaBH_4$ 용액 농도가 증가할수록 수소수율은 감소하였는데, 비담지 촉매를 사용해 20~25 wt%$NaBH_4$ 가수 분해 반응 시 수소 수율 97.6~98.5%의 높은 수율을 얻었다. 그리고 촉매 손실율은 $NaBH_4$ 용액 농도가 증가할수록 증가하였으며 비담지 촉매 손실율이 FeCrAlloy 담지 촉매보다 낮았다.

연속반응기에서 압력에 의해 수소발생속도를 제어하여 85~95 ℃에서 수소수율 90%를 달성하였다.

감 사

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20133030030690).

References

1. Aneesh C. Gangal, Raju Edla, Kartik Iyer, Rajesh Biniwale, Manvendra Vashistha and Pratibha Sharma, "Effect of Zeolites on Thermal Decomposition of Ammonia Borane," *Int. J. Hydrog. Energy*, **37**, 3712-3718(2012).
2. Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A. and Filippi, M., "Studies on Catalytic Behavior of Co-Ni-B in Hydrogen Production by Hydrolysis of $NaBH_4$," *J. Mol. Catal. A-Chem*., **298**, 1-6(2009).
3. Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A., Jaiswal, R. and Korthari, D. C., "Stability, Durability, and Reusability Studies on Transition Metal-doped Co-B Alloy Catalysts for Hydrogen Production," *Int. J. Hydrog. Energy*, **36**, 13379-13391(2011).
4. Fernandes, R., Patel, N. and Miotello, A., "Hydrogen Generation by Hydrolysis of Alkaline $NaBH_4$ Solution with Cr-promoted Co-B Amorphous Catalyst," *Appl. Catal. B: Environ*., **92**, 68-74(2009).
5. Fernandes, R., Patel, N. and Miotello, A., "Efficient Catalytic Properties of Co-Ni-P-B Catalyst Powders for Hydrogen Generation by Hydrolysis of Alkaline Solution of $NaBH_4$," *Int. J. Hydrog. Energy*, **34**, 2893-2900(2009).
6. Moon, G. Y., Lee, S. S., Yang, G. R. and Song, K. H., "Effects of Organic Acid Catalysts on the Hydrogen Generation from NaBH4," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(2), 474-479(2010).
7. Demirci, U. B. and Garin, F., "Ru-based Bimetallic Alloys for Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Tetrahydroborate," *J. Alloy. Compd.*, **463**, 107-111(2008).
8. Ye, W., Zhang, H., Xu, D., Ma, L. and Yi, B., "Hydrogen Generation Utilizing Alkaline Sodium Borohydride Solution and Supported Cobalt Catalyst," *J. Power Sources*, **164**, 544-548(2007).
9. Simagina, V. I., Netskina, O. V., Komova, O. V., Odegova, G. V., Kochubei, D. I. and Ishchenko, A. V., "Activity of Rh/TiO_2 Catalysts in $NaBH_4$ Hydrolysis: The Effect of the Interaction Between $RhCl_3$ and the Anatase Surface During Heat Treatment," *Kinet. Catal.*, **49**(4), 568-573(2008).
10. Simagina, V. I., Storozhenko, P. A., Netskina, O. V., Komova, O. V., Odegova, G. V., Samoilenko, T. Yu. and Gentsler, A. G., "Effect of the Nature of the Active Component and Support on the Activity of Catalysts for the Hydrolysis of Sodium Borohydride," *Kinet. Catal*., **48**(1), 168-175(2007).
11. Demirci, U. B. and Garin, F., "Promoted Sulphated-zirconia Catalysed Hydrolysis of Sodium Tetrahydroborate," *Catal. Commun.*, **9**(6), 1167-1172(2008).
12. Chen, Y. and Kim, H., "Ni/Ag/Silica Nanocomposite Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrolysis of $NaBH_4$ Solution," *Mater. Lett.*, **62**, 1451-1454(2008).
13. Hwang, B. C., Jo, J. Y., Sin, S. J., Choi, D. K., Nam, S. W. and Park, K. P., "Study on the Hydrogen Yield of $NaBH_4$ Hydrolysis Reaction," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(5), 516-520(2011).
14. Hwang, B. C., Jo, A. R., Sin, S. J., Choi, D. K., Nam, S. W. and Park, K. P., "$NaBH_4$ Hydrolysis Reaction Using Co-P-B Catalyst Supported on FeCrAlloy," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 35-41(2013).
15. Kim, S. J., Lee, J. Y., Kong, K. Y., Jung, C. R. Min, I. G., Lee, S. Y., Kim, H. J., Nam, S. W. and Lim, T. H., "Hydrogen Generation System Using Sodium Borohydride for Operation of a 400W-scale Polymer Electrolyte Fuel Cell Stack," *J. Power Sources*, **170**, 412-418(2007).