

## NaBH<sub>4</sub> 수용액 저장과정 중 안정성에 관한 연구

심우종 · 조재영 · 최대기\* · 남석우\* · 박권필†

순천대학교 화학공학과  
540-742 전남 순천시 매곡동 315  
\*한국과학기술연구원 연료전지센터  
136-791 서울 성북구 하월곡동 39-1  
(2010년 2월 4일 접수, 2010년 3월 1일 채택)

## Study on the Stability of NaBH<sub>4</sub> Solution during Storage Process

Woojong Sim, Jaeyoung Jo, Daeki Choi\*, Sukwoo Nam\* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon-si, Jeonnam 540-742, Korea  
\*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1 Hawolmok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea  
(Received 4 February 2010; accepted 1 March 2010)

### 요 약

수소발생용으로 사용되는 NaBH<sub>4</sub> 수용액의 저장과정 중에 NaBH<sub>4</sub> 안정성에 대해 연구하였다. NaBH<sub>4</sub>의 안정성을 증가시키기 위해 NaOH와 KOH를 사용하였으며, NaBH<sub>4</sub>의 저장 중 가수분해반응에 미치는 알칼리와 NaBH<sub>4</sub> 농도, 온도 그리고 저장 용기 재질의 영향을 실험하였다. 알칼리농도가 증가할수록 NaBH<sub>4</sub>가 수용액 중에서 안정화되기 때문에 수소발생 속도가 감소하였다. NaBH<sub>4</sub> 농도를 10에서 15 wt%로 증가시켰을 때 안정성이 감소하다 15 wt% 이상으로 농도를 증가시켰을 때는 pH의 증가에 의해 안정성이 증가하였다. NaBH<sub>4</sub> 농도를 25 wt%, NaOH 3.0 wt%일 때 수소발생 활성화 에너지 값은 115.1 kJ/mol로 촉매를 사용했을 때보다 활성화 에너지 값이 1.5~4.0배 높았다. 유리나 스테인리스스틸에 저장된 NaBH<sub>4</sub> 용액의 안정성이 플라스틱에 저장된 NaBH<sub>4</sub> 용액의 안정성보다 더 높았다.

**Abstract** – Stability of sodium borohydride solution during storage was studied. In order to enhance the NaBH<sub>4</sub> stability, NaOH and KOH were added to the NaBH<sub>4</sub> solution. The effect of concentration of the borohydride and alkaline solution, temperature and materials of storage vessels on the rate of borohydride hydrolysis was investigated. The rate of hydrogen evolution decreased as the concentration of alkaline increased due to increase of NaBH<sub>4</sub> stability in the solution. The stability of NaBH<sub>4</sub> solution decreased when the borohydride concentration raised from 10 to 15 wt% and then increased when the NaBH<sub>4</sub> concentration increased above 15 wt% due to increase in the pH of the concentrated solution. The activity coefficient of hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> solution (NaOH 3.0 wt%, NaBH<sub>4</sub> 25 wt%) was 115.1 kJ/mol and this value was 1.5~4.0 times higher than that of hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> solution with catalyst. The borohydride solutions in glass and stainless-steel vessel were more stable than the solution in plastic (PE) vessel.

Key words: Sodium Borohydride, Stability, Hydrogen Generation, NaOH, Hydrolysis, Fuel Cell

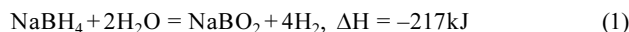
### 1. 서 론

요구되는 소비전력이 점차 증가하는 이동형 전자기기와 이동통신 기기의 전원으로 2차 전지는 한계가 있어 이를 대체할 소형 연료전지 개발이 필요한 상황이다.

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 많

은 방법이 있지만 이들 중에서 붕소수소화물과 같은 화학적 수소화물이 여러 측면에서 제일 적합한 방법이라 할 수 있다.

화학적 수소화물은 다른 수소 저장방법에 비해 에너지 밀도가 10~14 wt%로 높지만[1], 수소생성 반응기와 주변장치들, 가수반응에 필요한 물 등이 모두 포함된 시스템 무게를 기준한 DOE 수소저장 용량 목표 6wt%[2]를 맞추기는 쉽지 않다. 화학적 수소화물 중 제일 많이 연구개발된 NaBH<sub>4</sub>는 아래 반응처럼 가수분해되어 수소를 발생한다.



이 반응은 100 °C 이하의 온도에서 Co-P나 Co-B, 또는 Co-P-B 촉매의 도움으로 원하는 수소발생속도를 얻을 수 있다. 회분식 반응기

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

를 이용해도 되나 발열반응이어서 온도제어가 어렵고 부산물 NaBO<sub>2</sub>의 회수 문제도 있어서 연속흐름 반응기가 보통 사용되고 있다. 연속흐름반응기에서는 NaBH<sub>4</sub> 수용액을 저장용기로부터 촉매 반응기에 공급해 반응을 진행시키는데, 수용액 공급 속도에 의해 수소발생량을 제어하는 방식이다. 저장용기에 20 wt% 이하의 붕소수소화물을 수용액상태로 저장하는 방법이 일반적으로 사용되었는데 물이 차지하는 비중이 많아서 최근에 고체 상태로 저장후 반응기에 공급하는 방법도 연구되었으나[3] 붕소수소화물의 높은 조해성 때문에 공기 중에서 보관하기가 어려운 문제점이 있다. 그래서 본 연구는 고농도의 붕소수소화물 용액 상태로 저장 후 반응기에 투입함으로써 물의 무게를 감소시킬 수 있는 방법을 개발하고자 하였다. 그런데 저장 중에 촉매가 없이도 NaBH<sub>4</sub>는 수용액 중에서 가수분해 반응에 의해 수소를 발생시켜 NaBH<sub>4</sub>가 손실되므로 NaBH<sub>4</sub>를 안정화시키는 연구가 필요하다. 본 연구에서는 안정화제로 알칼리를 사용했을 때 NaBH<sub>4</sub>의 손실률을 최소화하는 조건 및 방법을 찾고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. NaBH<sub>4</sub> 안정성 실험

NaBH<sub>4</sub>의 수용액 중에서 안정성 측정(가수분해반응 속도측정)은 발생하는 수소량을 측정하는 방법을 사용하였다. 수소 발생량은 메스실린더를 이용한 수상치환 방법으로 포집하였고, 물의 온도에서 포화되었다고 가정해 수증기압을 제외한 양으로 수소발생량을 산출하였다. NaBH<sub>4</sub>수용액의 농도는 5~25 wt%에서 실험하였고, 안정화제로 NaOH와 KOH를 사용하였는데 농도 1~7 wt% 범위에서 실험하였다. 가수분해반응에 미치는 온도 영향 실험은 NaBH<sub>4</sub> 25 wt%, NaOH 3 wt% 수용액을 각각 30, 40, 50, 60 °C 항온조에 넣고 수소발생속도를 측정해서 NaBH<sub>4</sub> 가수분해반응의 활성화 에너지까지 실험하였다.

다른 온도(25, 50, 80 °C)에서 NaBH<sub>4</sub> 가수분해 후 발생한 침전물을 XRD(PANalytical B. V., X'Pert Pro MPD)로 분석하였다. 안정화제를 넣지 않은 수용액상에서 NaBH<sub>4</sub>가 모두 소모되어 가스가 발생하지 않을 때까지 방치 후 침전물을 회수해 XRD 분석하였다.

### 2-2. 촉매 제조

촉매가 있는 NaBH<sub>4</sub> 가수분해 반응기 내에서 NaOH 안정화제가 수소발생에 미치는 영향을 파악하기 위해 Co-P-B/Cu 촉매를 제조하였다. 촉매 제조 및 금속표면 활성화에 사용된 시약은 다음과 같다. SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(98%, Aldrich), PdCl<sub>2</sub>(99.0%, Koji-Ma), CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(97%, Junsei), NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O(99%, Yakuri), NaBH<sub>4</sub>(97%, Daejung), Cu foil(99.98%, Aldrich).

Co-P-B 촉매 지지체인 Cu foil 활성화는 아세톤에 15분간 탈지, 증류수 세척, SnCl<sub>2</sub>(1 g/L)에 15분간 활성화, PdCl<sub>2</sub>(0.1 g/L)에 5분간 활성화, 증류수 세척, N<sub>2</sub> 분위기하에 100 °C에서 1시간 건조하는 과정으로 진행되었다.

Co-P-B/Cu 촉매는 dipping 방법을 사용해 제조하였는데, 활성화된 Cu foil를 Co-P 용액과 NaBH<sub>4</sub> 용액에 번갈아 가며 각각 10회 dipping했다. Co-P 용액은 0.6 M NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, 0.1 M CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 1M NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O가 사용되었고 두 용액의 온도는 10 °C 이하가 되게 하였다. 제조된 촉매의 표면 구조를 SEM(JEOL-JSM-T330A)으로 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 농도 영향

수용액 중에서 NaBH<sub>4</sub>의 안정화제로 NaOH를 선택해 NaOH 농도에 따른 NaBH<sub>4</sub>의 안정성에 대해 실험하였다. NaBH<sub>4</sub> 농도를 25 wt%로 하고 30 °C에서 NaOH의 농도를 변화시키면서 수소발생량을 측정하였다. Fig. 1에 나타난 것처럼 NaOH 농도가 1.0%에서 7.0%까지 증가함에 따라 수소 발생 속도가 감소하였다. 이와 같은 경향은 Valentina 등[4]의 실험결과와 동일하다. 알칼리도가 증가할수록 NaBH<sub>4</sub>가 수용액 중에서 안정화되기 때문으로 판단된다. 안정화제를 NaOH대신 KOH로 했을 때 수소 발생속도를 Fig. 2에 나타냈다. 다른 조건은 모두 동일하고 안정화제만 변화시킨 것으로 수소발생 경향은 NaOH와 같이 KOH 농도가 증가함에 따라 수소발생 속도가 감소하였다. 그러나 KOH는 같은 농도에서 NaOH 보다 수소발생량이 약간 더 많아 안정화제로서 기능이 떨어짐을 보이고 있다.

NaBH<sub>4</sub> 저장 중에 Fig. 1, 2에서 보인 정도의 수소가 발생하면 얼마의 NaBH<sub>4</sub> 손실이 있나 계산한 결과를 Fig. 3에 알기 쉽게 나타냈다. NaBH<sub>4</sub>의 농도를 25 wt%로 하고 NaOH와 KOH를 안정화제로 사용해 30 °C에서 안정화제의 각 농도에서 3일간 NaBH<sub>4</sub> 손실률을 나타낸 것이다. NaOH 7.0%에서는 0.426%로 KOH에 비해 약 1/2의 낮은 값을 보이고 있고, 그리고 1.0%와 3.0%의 낮은 농도에서는 NaOH와 KOH 손실률의 차이가 작지만 KOH보다 NaOH가 손실률

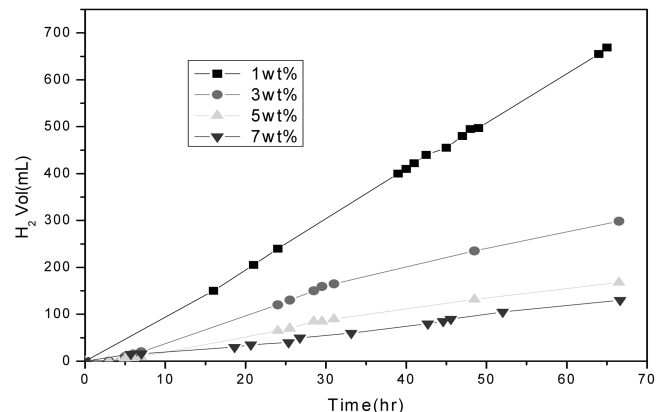


Fig. 1. Effects of NaOH concentration on NaBH<sub>4</sub> hydrolysis rate at 25 wt% NaBH<sub>4</sub>, 30 °C.

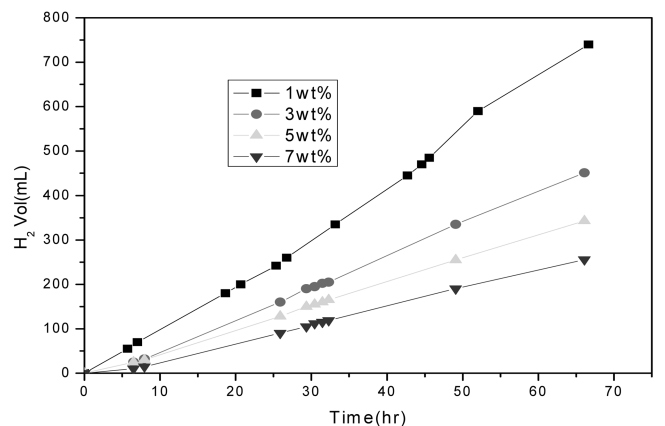


Fig. 2. Effects of KOH concentration on NaBH<sub>4</sub> hydrolysis rate at 25 wt% NaBH<sub>4</sub>, 30 °C.

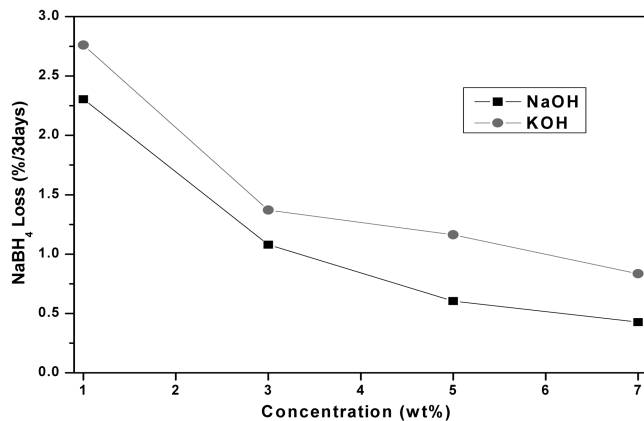


Fig. 3. Comparison of NaBH<sub>4</sub> loss with NaOH and KOH for 3 days at 25 wt% NaBH<sub>4</sub>, 30 °C.

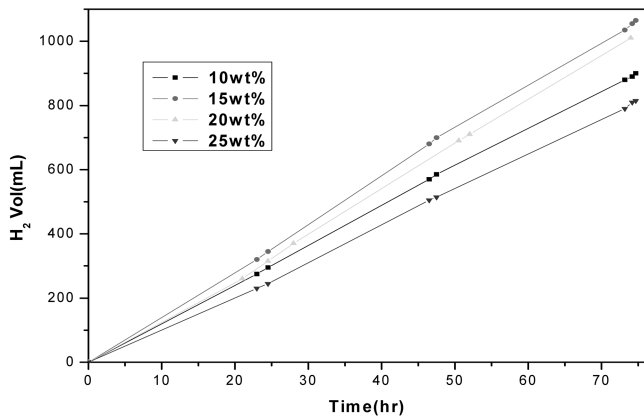


Fig. 4. Effects of NaBH<sub>4</sub> concentration on NaBH<sub>4</sub> hydrolysis rate at 1.0 wt% NaOH, 30 °C.

이 작아 안정화제로 NaOH가 더 적합함을 확인하였다. 그리고 보통 NaOH 농도 1 wt%의 NaBH<sub>4</sub> 수용액을 수소발생반응에 많이 사용하는데, 90% 이상의 NaBH<sub>4</sub> 수소전환효율을 달성하기 위해서는 NaOH 농도를 3 wt%로 하여 저장 중 NaBH<sub>4</sub> 손실률을 약 1.5% 감소시키는 것이 효과적이라고 판단된다.

안정화제의 농도를 1.0%로 고정시키고 30 °C에서 NaBH<sub>4</sub> 농도를 변화시키며 수소발생 속도를 측정하였다. 10%에서 15%로 증가할 때 수소발생속도가 증가하다 20%로 농도를 더 증가시키기에 따라 수소발생 속도는 감소해 25%에서 최소 수소발생 속도를 보이고 있다 (Fig. 4). Co 촉매를 활성탄에 담지시켜 수소발생 속도를 증가시킨 경우[5]에도 NaBH<sub>4</sub> 농도가 증가함에 따라 수소발생 속도가 증가하다 감소하는 경향을 보였다. 이들의 연구에서도 15%에서 최고속도를 보이다 20%부터 감소하였다. Krishnan 등[6]은 15 wt%보다 높은 농도에서 수소발생속도가 감소하는 것은 pH가 증가하여 NaBH<sub>4</sub> 안정되기 때문이라고 제안하였다. 그리고 농도가 증가함에 따라 점도가 증가해 NaBH<sub>4</sub>가 용액으로부터 촉매표면까지 이동하는 물질전달에 장애를 받기 때문이라고도 하였는데[7,8], 촉매가 없는 본 연구에서는 물질전달과는 관계가 없고 NaBH<sub>4</sub> 농도 증가에 따른 pH 상승의 영향이 크다고 본다.

### 3-2. 촉매 영향

촉매가 존재할 때 NaBH<sub>4</sub> 농도가 수소발생 속도에 미치는 영향에

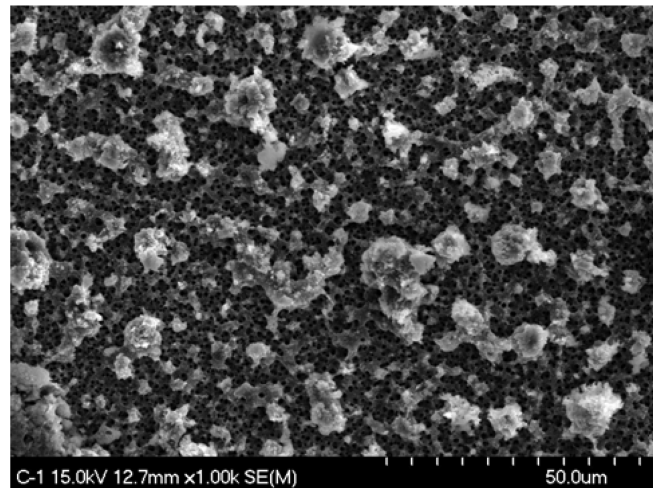


Fig. 5. SEM image of Co-P-B/Cu catalyst.

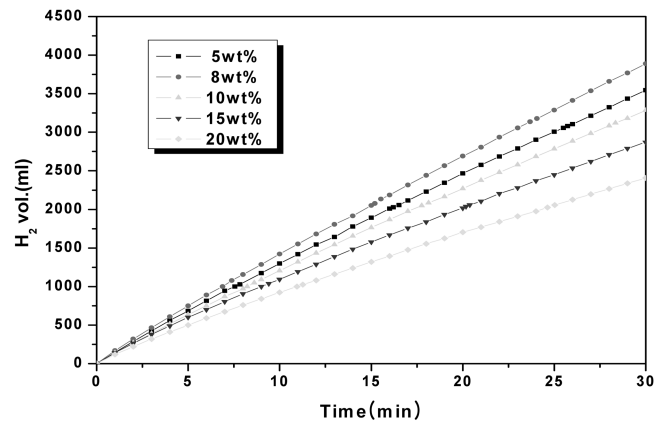


Fig. 6. Effects of NaBH<sub>4</sub> concentration on NaBH<sub>4</sub> hydrolysis rate with Co-P-B/Cu catalyst and 1.0 wt% NaOH, 30 °C.

대해서 실험하였다. 제조한 Co-P-B/Cu 촉매의 SEM 사진을 Fig. 5에 나타냈다. Co-P 촉매는 구형을 보였고[9] Co-B 촉매는 솜털과 같은 형태를 보였는데[10] Co-P-B 촉매는 이 둘을 합한 모양을 나타내고 있다. Fig. 6은 Co-P-B촉매를 구리판에 담지시킨 Co-P-B/Cu 촉매를 이용해 NaOH 1.0 wt%, 30 °C에서 NaBH<sub>4</sub> 농도를 변화시키며 수소발생 속도를 측정한 것이다. NaBH<sub>4</sub> 농도가 5%에서 8%로 증가할 때 수소발생속도가 증가하다 10%로 농도를 더 증가시키기에 따라 수소발생 속도가 감소하기 시작한다. 즉 8%에서 최고 속도를 보인 것으로 촉매 없을 때보다 더 낮은 농도에서 최고 수소발생속도를 보였는데 이것은 pH 영향뿐만 아니라 촉매표면까지 이동하는 물질전달 영향이 더 추가되었기 때문이라 사료된다.

금속 촉매에 의해 수소발생 속도가 급격히 증가하므로 반응기 표면의 재질에 의해서도 저장 중 NaBH<sub>4</sub> 안정성에 영향을 받을 수 있을 것으로 판단되어 반응기 재질에 따라 수소발생속도를 비교하였다. NaBH<sub>4</sub> 농도를 25 wt%로 하고 NaOH를 3 wt%를 각 반응기에 넣고 40 °C에서 수소발생량을 측정한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. Kaufman 등[11]에 의하면 벌크금속 촉매인 코발트, 니켈, 라니 니켈을 사용했을 때 활성화 에너지가 각각 75, 71, 63 kJ/mol로 코발트가 수소발생 활성이 제일 작고 니켈은 코발트 보다 높은 수소발생 활성을 보였다. 본 실험에 의하면 유리 용기와 스테인리스 스틸(SS) 용기가 수소발생 속도가 제일 작고 Cu가 제일 높으며 니켈이 구리 다음으로 수소발

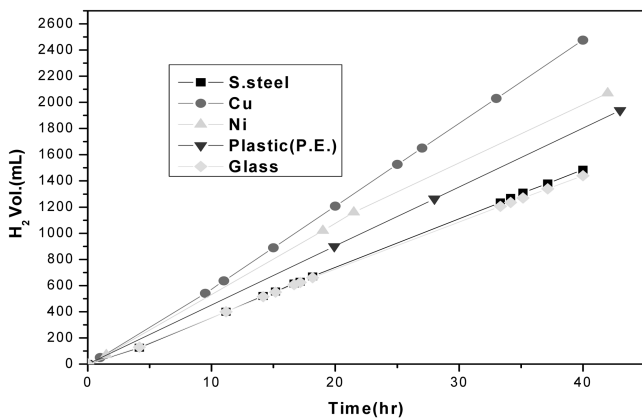


Fig. 7. Comparison of NaBH<sub>4</sub> hydrolysis rate in various storage vessel at 25 wt% NaBH<sub>4</sub>, 1 wt% NaOH, 40 °C.

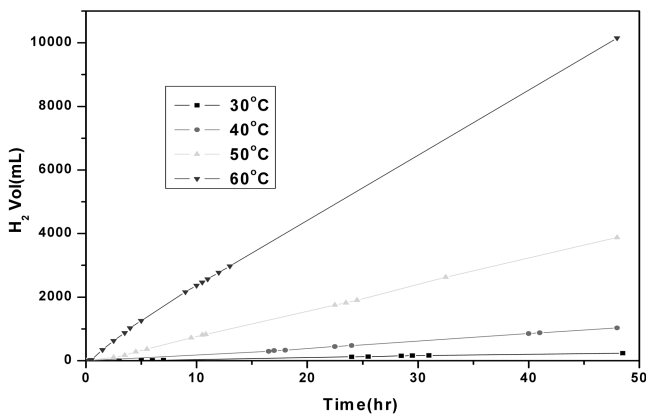


Fig. 8. Effects of temperature on NaBH<sub>4</sub> hydrolysis rate at 25 wt% NaBH<sub>4</sub> 3.0 wt% NaOH.

생 속도가 높음을 보였다. 플라스틱이 가벼워 용기로 많이 사용하지만 플라스틱 용기에서도 유리나 SS보다 많은 수소가 발생해 저장 시 NaBH<sub>4</sub>의 손실을 없애는 면에서는 플라스틱 용기사용할 때 수소발생에 의한 손실도 고려해야함을 보였다. Fig. 7의 플라스틱은 PE (Polyethylene)였는데 좀 더 수소발생량이 작은 플라스틱을 찾기 위해 다른 플라스틱들(LDPE(Low-density polyethylene), Teflon, PP (Polypropylene), PET(Polyethylene terephthalate))도 실험하였는데 PE와 거의 동일하였다.

### 3-3. 온도 영향

수용액 중에서 NaBH<sub>4</sub>의 안정성에 미치는 온도의 영향을 실험하였다. NaBH<sub>4</sub> 농도를 25 wt%, NaOH를 3.0%로 하고 30 °C에서 60 °C 까지 각 온도에서 수소발생량을 측정하였는데, 온도가 증가함에 따라 수소발생속도가 급증함을 보였다. 온도가 10 °C 증가함에 따라 수소발생속도가 2배 이상 증가하여 일반적인 화학반응 속도와 비슷한 경향을 보였다. 60 °C에서는 3일 동안에 약 50%의 NaBH<sub>4</sub>가 소모돼 높은 온도에서 장시간 저장 시에는 안정화제의 농도를 더 증가시켜야 함을 확인하였다.

NaBH<sub>4</sub> 농도 25 wt%, NaOH 3.0%인 용액 중에서 수소 발생속도에 대한 Arrhenius plot에 의해 기울기로 부터 활성화 에너지(activation energy)를 구한 결과 활성화 에너지 값이 115.1 kJ/mol 임을 Fig. 9에서 나타내고 있다. 촉매를 사용했을 때의 활성화 에너지 값은, 귀금

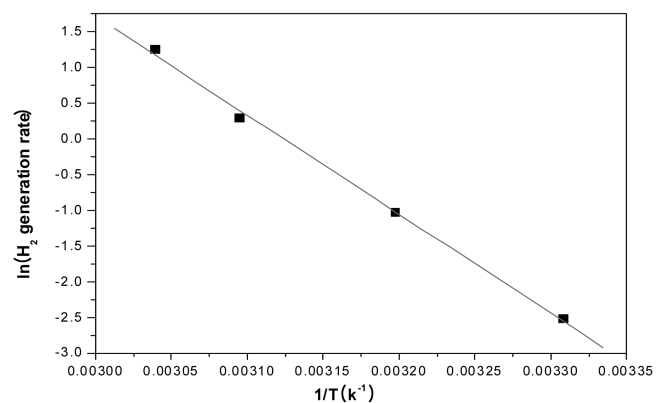


Fig. 9. Arrhenius plot of NaBH<sub>4</sub> hydrolysis reaction at 25 wt% NaBH<sub>4</sub> 3.0 wt% NaOH.

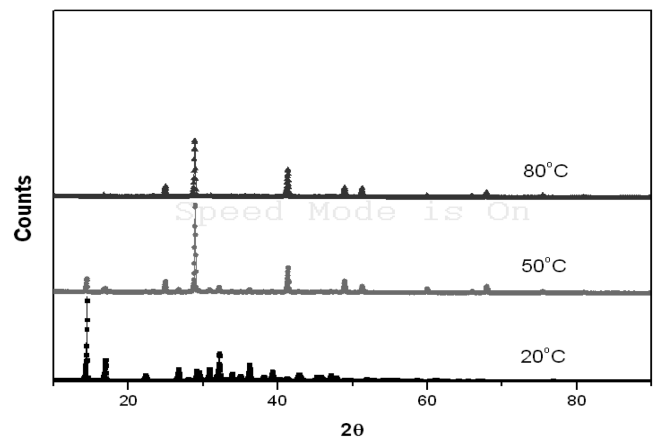


Fig. 10. XRD of precipitation after NaBH<sub>4</sub> hydrolysis at various temperatures.

속 촉매 Pd/C를 사용했을 때 28 kJ/mol[12], Co 금속 촉매일 때 75 kJ/mol까지[11] 넓은 범위의 값을 갖는다고 보고되었다. NaBH<sub>4</sub> 25 wt%, NaOH 3.0% 조건에서 무 촉매 수소발생 반응은 촉매를 사용했을 때보다 활성화 에너지 값이 1.5~4.0배 높았다.

일반적으로 NaBH<sub>4</sub> 가수분해 반응에 발생하는 침전물은 반응식 (1)의 NaBO<sub>2</sub>로 알려져 있으나 다른 침전물이 발생할 수 있는지 확인하였다. 각 온도에서 반응 후 침전물을 회수하여 분석한 결과 온도 20 °C에서는 B(OH)<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, NaBO<sub>2</sub>, NaBO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 등 다양한 화합물이, 50 °C에서는 NaB(OH)<sub>4</sub>가, 80 °C에서는 NaBO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O가 부산물로 Fig. 10처럼 분석되었다. 침전물 형태로 보았을 때 각 온도에서 NaBH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O가 수소로 전환하는 수율이 각각 다를 것으로 판단된다. 침전물 형태에 미치는 영향은 온도뿐만 아니라 물과 NaBH<sub>4</sub>의 조성비, 알칼리 농도 그리고 촉매의 영향도 있을 것이므로 수소 전환 수율향상을 위해 이에 대한 추가 연구가 필요하다.

## 4. 결 론

고농도 NaBH<sub>4</sub> 수용액 저장 중에 알칼리를 사용해 NaBH<sub>4</sub>를 안정화시키는 연구결과를 다음과 같이 정리하였다.

안정화제로 알칼리를 사용했을 때 알칼리농도가 증가할수록 NaBH<sub>4</sub>가 수용액 중에서 안정화되기 때문에 수소발생 속도가 감소하였다. KOH보다 NaOH가 NaBH<sub>4</sub> 안정화에 효과가 더 좋았다. 안

정화제의 농도를 1.0%로 고정시키고  $\text{NaBH}_4$  농도를 변화시켰을 때 15%에서 최고 수소발생속도를 보이고,  $\text{NaBH}_4$  농도를 더 증가시키면 수소 발생 속도가 감소하였는데 이 현상은 pH 증가에 따른  $\text{NaBH}_4$  안정화 영향으로 보인다.

Co-P-B/Cu 촉매를 이용해 NaOH 1.0 wt%, 30 °C에서  $\text{NaBH}_4$  농도를 변화시키며 수소발생 속도를 측정된 결과 8%에서 최고 수소발생 속도를 보여 촉매 없을 때보다 더 낮은 농도에서 최고 수소발생 속도가 나타났다. 용액을 저장하는 용기의 재질에 의해서도 저장 중 수소발생속도가 영향을 받았는데 그 순서는  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Plastic} > \text{S.S} = \text{glass}$ 로, 많이 사용하는 플라스틱 재질의 용기도 스텐리스 스틸이나 유리보다 더 많은 수소를 발생시킴을 확인하였다.

$\text{NaBH}_4$  농도를 25 wt%, NaOH를 3.0%로 하고 온도를 증가시켰을 때, 온도 10 °C 증가에 2배 이상의 수소발생속도를 보였으며, 이때 활성화 에너지 값은 115.1 kJ/mol 로 촉매를 사용했을 때보다 활성화 에너지 값이 1.5~4.0배 높았다.

## 감 사

본 연구는 교육과학기술부의 21C 프론티어 연구개발 사업인 고효율 수소 제조·저장이용 기술개발사업단의 지원에 의해 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. Liu, B. H. and Li, Z. P., "A review: Hydrogen Generation from Borohydride Hydrolysis Reaction," *J. Power Sources*, **187**, 527-534(2009).
2. Freedom CAR and Fuel Technical Partnership: Technical goals, <http://www.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/about/partnerships/freedomcar/index.shtml>.
3. Gilson, P., Monteleone, G. and Prosini, P. P., "Hydrogen Production from Solid Sodium Borohydride," *Int. J. Hydrogen Energy*,

**34**, 929-937(2009).

4. Valentina, G. M., Stanislav, J. S., Vladimir, I. K., Valdimir, V. M. and Alevtina, L. S., "Long-term Stability of Sodium Borohydrides for Hydrogen Generation," *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 5629-5635(2008).
5. Xu, D., Dai, P., Guo, Q. and Yue, X., "Improved Hydrogen Generation from Alkaline  $\text{NaBH}_4$  Solution Using Cobalt Catalysts Supported on Modified Activated Carbon," *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 7371-7377(2008).
6. Krishnan, P., Yang, T. H., Lee, W. Y. and Kim, C. S., "PtRu-LiCoO<sub>2</sub>-an Efficient Catalyst for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Solutions," *J Power Sources*, **143**, 17-23(2005).
7. Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Spencer, N. C., Kelly, M. T. and Petillo, P. J., "A Safe, Portable, Hydrogen Gas Generator Using Aqueous Borohydride Solution and Ru Catalyst," *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**(10), 969-975(2000).
8. Jeong, S. U., Kima, R. K., Cho, E. A., Nam, S. W., Kim, H. J., Oh, I. H., Hong, S. A. and Kim, S. H., "A Study on Hydrogen Generation from  $\text{NaBH}_4$  Solution Using the High-Performance Co-B Catalyst," *J. Power Sources*, **144**(1), 129-134(2005).
9. Eom, K. S., Cho, K. W. and Kwon, H. S., "Effects of Electroless Deposition Conditions on Microstructures of Cobalt-Phosphorous Catalysts and Their Hydrogen Generation Properties in Alkaline Sodium Borohydride Solution," *J Power Sources*, **180**, 484-490(2008).
10. Lee, J. Y., Kong, K. Y., Jung, C. R., Cho, E. A., Yoon, S. P., Han, J. H., Lee, Y. G. and Nam, S. W., "A Structured Co-B Catalyst for Hydrogen Extraction from  $\text{NaBH}_4$  Solution," *Catal. Today*, **120**, 305-310(2007).
11. Kaufman, C. M. and Sen, B., "Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Tetrahydroborate: Effects of Acids and Transition Metals and their Salts," *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, **2**, 307 (1985).
12. Patel, N., Patton, B., Zanchetta, C., Fernandes, R., Guella, G., A. Kale, and Miotello, A., *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 287(2008).