

NaBH₄ 가수분해 반응기 소재로서 알루미늄 합금의 특성 연구

정현승 · 오성준 · 정재진 · 나일채* · 추천호** · 박권필†

순천대학교 화학공학과

57940 전남 순천시 매곡동 315

*(주)CNL Energy, 57940 전남 순천시 매곡동 315

**ETIS, 10122 경기도 김포시 고촌읍 풍곡리 431-1

(2014년 12월 24일 접수, 2015년 3월 3일 수정본 접수, 2015년 3월 6일 채택)

Characteristics of Al Alloy as a Material for Hydrolysis Reactor of NaBH₄

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

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 57940, Korea

*CNL Energy Co, 315 Maegok, Suncheon, Jeonnam 57940, Korea

**ETIS Co, Punggok-ri, Gochon-eup, Gimpo-si, Gyeonggi-do 10122, Korea

(Received 24 December 2014; Received in revised form 3 March 2015; accepted 6 March 2015)

요 약

NaBH₄ 가수 분해용 경량반응기의 재질로서 알루미늄 합금을 검토하였다. 알루미늄은 알칼리에 용해되는데, NaBH₄ 반응 용액중에 안정화제로 NaOH가 포함되어 있다. 알루미늄의 부식 속도를 낮추기 위해서 NaOH 농도를 낮추면 저장중에 NaBH₄가 손실된다. 그래서 최적의 NaOH 농도를 결정할 때 알루미늄 부식과 NaBH₄ 안정화를 모두 고려해야 한다. NaBH₄ 안정화와 알루미늄 부식속도는 수소발생속도에 의해 측정하였다. NaBH₄ 안정화는 20~50 °C에서 알루미늄 부식속도는 60~90 °C 온도에서 실험하였다. 알루미늄 부식과 NaBH₄ 안정화를 모두 고려한 최적의 NaOH농도는 0.30 wt% 였다. 알루미늄 합금 6061를 사용해 반응기 온도 80~90 °C에서 NaOH 0.3 wt%로 200분간 반응을 진행하였다.

Abstract – Aluminum alloy was examined as a material of low weight reactor for hydrolysis of NaBH₄. Aluminum is dissolved with alkali, but there is NaOH as a stabilizer in NaBH₄ solution. To decrease corrosion rate of aluminum, decrease NaOH concentration and this result in loss of NaBH₄ during storage of NaBH₄ solution. Therefore stability of NaBH₄ and corrosion of aluminum should be considered in determining the optimum NaOH concentration. NaBH₄ stability and corrosion rate of aluminum were measured by hydrogen evolution rate. NaBH₄ stability was tested at 20~50 °C and aluminum corrosion was measured at 60~90 °C. The optimum concentration of NaOH was 0.3 wt%, considering both NaBH₄ stability and aluminum corrosion. NaBH₄ hydrolysis reaction continued 200min in aluminum No 6061 alloy reactor with 0.3 wt% NaOH at 80~90 °C.

Key words: Sodium Borohydride, Aluminum, Corrosion, Stability, NaOH, Fuel Cell

1. 서 론

요구되는 비행시간이 점차 증가하는 무인 항공기의 전원으로서 2차 전지는 한계가 있어 이를 대체할 소형 연료전지 개발이 시급한 상황이다. 여러 연료전지 중에 고분자전해질연료전지(PEMFC)가 무인항공기용 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 수소화물은 안전성, 비가연성, 비독성, 높은 수소저장용량 뿐만 아니라, 반응 생성물이 PEMFC에 영향을 주지 않아야 하는 등 매우 다양한 조건들이 고려된다. 이처럼 무인항공기용 연료전지의 수소공급원으로서 까다로운 조건들을 만족하는 화학적 수소화물로써 NaBH₄가 많이 연구·개발되고 있다. NaBH₄는 10.8 wt%의 높은 수소저장용량을 가지며 반응생성물인 borax는 친환경적이고, 반응물로 재생산가능하다. NaBH₄의 가수분해 반응속도가 느리기 때문에 촉매를 사용해 수소발생속도를 향상시키며 NaBH₄ 저장 중 안정성을 위해 NaOH를 첨가한다[1].

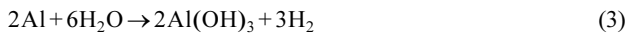
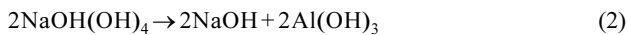
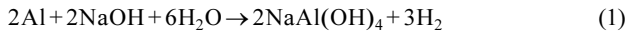
수소발생장치 시스템 전체 무게와 연료전지 스택 및 주변장치 무게까지 모두 포함시킨 수소 저장용량 목표는 4.5 wt%이상이다. 이 목표를 달성하기 위해서는 NaBH₄ 수용액의 농도를 높여야할 뿐만

†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.

아니라 반응기의 무게와 저장 용기의 무게도 최소한으로 감소시켜야 한다. 이런 경량 반응기 재질로서 Ti이 많이 사용되었는데 고가이고 가공이 힘들어 Ti보다 더 비중이 낮고 가공이 쉬운 Al 합금을 반응기 재질로서 본 연구에서는 검토하게 되었다. 그런데 알루미늄은 안정화제로 사용되는 NaOH에 의해 아래 반응식처럼 부식되는 문제가 있다[2~4].



지금까지 NaBH_4 가수분해 반응에서 안정화제로 NaOH를 1.0~5.0 wt% 농도 범위에서 사용하였다. 1.0 wt%보다 낮은 NaOH 농도에서 저장 중에 NaBH_4 가 촉매 없이 가수분해 반응하지 않는다면 1.0 wt%이하의 NaOH를 사용함으로써 Al 합금 반응기의 부식속도를 감소시켜 부식문제를 해소할 수도 있다.

그래서 본 연구에서는 1.0 wt%이하의 NaOH 농도에서 저장 중 NaBH_4 수용액의 수소 발생속도와 NaBH_4 가수분해 반응 조건에서 Al 합금의 부식에 대해 실험함으로써 알루미늄 합금이 NaBH_4 가수분해 반응기의 재질로서 가능한지 검토하고자 하였다.

2. 실험

2-1. NaOH 농도에 따른 NaBH_4 안정성 실험

NaBH_4 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_4 수용액의 농도는 20.0 wt%에서 실험하였고, 안정화제로 NaOH 사용하였는데 농도 0.1~1.0 wt% 범위에서 실험하였다. 가수분해반응에 미치는 온도 영향 실험은 20 wt% NaBH_4 , NaOH 0.3 wt% 수용액을 각각 20, 30, 40, 50 °C 항온조에 넣고 수소발생속도를 측정해서 촉매 없는 상태의 NaBH_4 가수분해반응 활성화 에너지를 측정하였다.

2-2. 촉매 제조

촉매는 지지체에 담지하지 않은 비담지 Co-P-B 촉매를 팩에 넣어 사용하였다. 비담지 Co-P-B 촉매는 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) 수용액과 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) 수용액을 물비로 1 : 1이 되게 혼합하여 Co-P 수용액을 만들고, NaBH_4 의 수용액과 Co-P 수용액을 물비로 3 : 1이 되게 제조하고 NaBH_4 수용액을 서서히 Co-P 수용액에 가하면서 교반하였다. NaBH_4 수용액을 모두 가한 후 약 10분간 더 교반하고 정지하였다. 약 30분간 정지하여 층이 형성되면 층분리하

고, 침전층을 진공여과하여 증류수로 세척하고 분쇄한 다음 상온 건조하였다.

2-3. Al 합금 부식 실험 및 분석

사용한 알루미늄 합금 종류는 Table 1에 나타났다. NaOH에 의한 알루미늄 합금의 부식 속도는 회분식 반응기내에서 알루미늄 합금이 발생시키는 수소량을 측정하는 방법을 사용하였다. 수소 발생량은 메스실린더를 이용한 수상치환 방법으로 포집하였고, 물의 온도에서 포화되었다고 가정해 수증기압을 제외한 양으로 수소발생량을 산출하였다.

NaOH 농도가 NaBH_4 가수분해 반응 속도에 미치는 영향을 측정하기 위한 실험은 다음과 같다. 회분식 반응기에 NaBH_4 농도 20 wt% 수용액과 일정 농도의 NaOH를 투입 후, 비담지 Co-P-B 촉매를 팩에 20 mg 담고 가수분해 반응을 진행시켰다. 반응기의 온도가 80~90 °C가 되게 열교환시키며 MFM(mass flow meter, CNL Energy)으로 수소 발생량을 측정하였다. MFM으로 수분이 유입되지 않게 하기 위해 반응기 유출 가스를 -5 °C의 냉각기를 통과한 후 MFM으로 유입되게 하였다. 부식 후 알루미늄 합금 표면의 성분 분석은 XRD (PANalytical B. V., X'Pert Pro MPD)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 저장 중 NaBH_4 의 안정성

일반적으로 NaBH_4 수용액 저장시 NaBH_4 안정화제로 NaOH, KOH를 1.0 wt% 이상 농도로 사용하였다. 저장 용기를 경량화하기 위해 알루미늄을 저장 용기로 사용하면 알루미늄이 알칼리에 부식되기 때문에 알칼리 농도를 낮추는 것이 좋다. 그래서 1.0 wt% 이하의 낮은 알칼리 농도에서도 NaBH_4 안정화제 역할을 할 수 있는

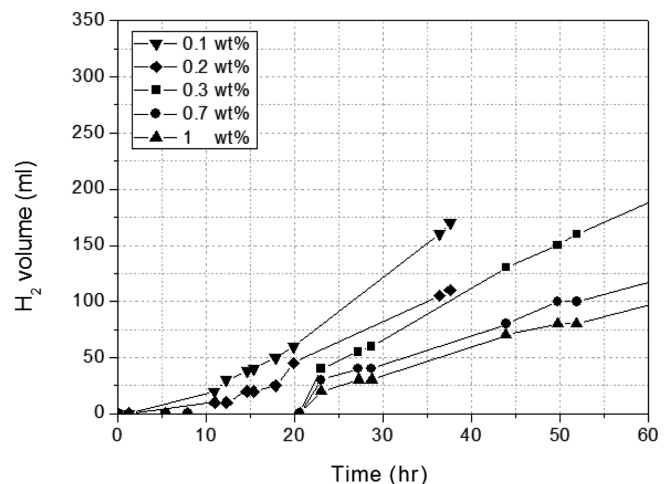


Fig. 1. Effect of NaOH concentration on the evolution rate of hydrogen during NaBH_4 storage.

Table 1. Aluminum alloy used in this study (mg/L)

| Alloy | Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Zn | Cr | Ti |
|---------|---------|------|-----------|---------|---------|------|-----------|------|
| Al 1100 | 1 | 1 | 0.05~0.2 | 0.05 | - | 0.1 | - | - |
| Al 3104 | 0.6 | 0.8 | 0.05~0.25 | 0.8~1.4 | 0.8~1.3 | 0.25 | - | 0.1 |
| Al 5052 | 0.25 | 0.40 | 0.10 | 0.10 | 2.2~2.8 | 0.1 | 0.15~0.35 | - |
| Al 6061 | 0.4~0.8 | 0.7 | 0.15~0.4 | 0.15 | 0.8~12 | 0.25 | 0.04~0.35 | 0.15 |

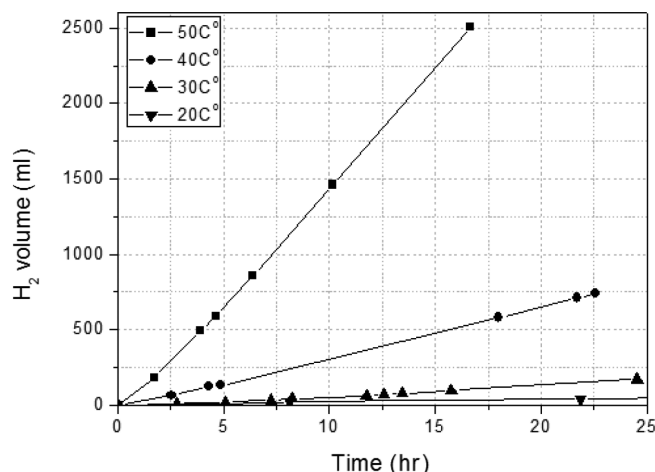


Fig. 2. Effect of temperature on the evolution rate of hydrogen during NaBH₄ storage with 0.3 wt% NaOH.

지 확인 하는 실험을 실시하여 그 결과를 Fig. 1에 나타냈다. NaOH 0.1, 0.2 wt%에서는 시작하자마자 수소가 발생했지만 0.3 wt% 이상에서는 20시간까지 NaBH₄ 가수분해 반응에 의한 수소발생이 없다. 그리고 NaOH 농도가 높을수록 수소발생량이 감소해 NaOH가 NaBH₄ 안정화제 역할을 잘하고 있음을 확인했고, 상온에서 0.3 wt% NaOH로도 20시간까지 NaBH₄ 안정화를 시킬 수 있어 이 농도에서 알루미늄의 부식성을 실험하기로 했다.

보통 상온에서 NaBH₄ 수용액을 저장하지만 온도가 상승했을 때는 0.3 wt% NaOH가 안정화제 역할을 할 수 있는지 확인하는 실험을 수행하였다. Fig. 2처럼 온도 상승에 따라 수소발생도가 급상승하였다. 30 °C 이상의 온도에서는 0.3 wt%NaOH는 NaBH₄안정화 역할을 완전하게 하지 못함을 보였다. NaBH₄ 가수분해 반응이 온도 상승에 따라 기하급수적으로 상승하는 경향이 아레니우스 식을 따르는 것 같아 Fig. 3에 $\ln(r)$ vs $1/T$ 의 그래프를 작성하였다. 20~50 °C 온도 범위에서 R^2 값이 0.9985인 직선이 Fig. 3처럼 나타났고, 이 직선의 기울기로 부터 활성화 에너지를 구한 결과 115.4 kJ/mole 이었다. 보고된 자료를 정리하면 촉매가 있는 NaBH₄ 가수분해 반응의 수소 발생 활성화 에너지 값은 28~72 kJ/mole범위인데[5~11] NaBH₄ 농도가 증가할수록 활성화 에너지가 증가하는 경향을 보였다. Co-P-

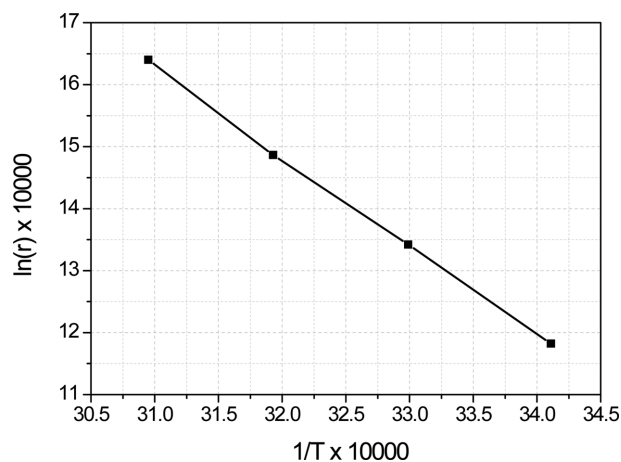


Fig. 3. Arrhenius plot of NaBH₄ hydrolysis reaction without catalyst during NaBH₄ storage.

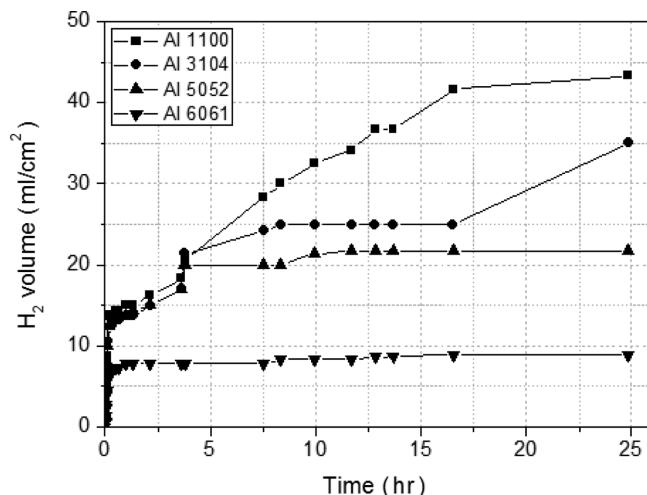


Fig. 4. Comparison of corrosion rate of aluminum alloys with 1.0 wt% NaOH at 80 °C.

B/FeCrAlloy 촉매가 있을 때 20 wt% NaBH₄에서 활성화 에너지가 68.9 kJ/mole 이었는데[11] 본 실험에서는 촉매가 없으므로 활성화 에너지가 1.7배로 커진 것을 알 수 있다.

3-2. 알루미늄 합금의 부식

알루미늄 합금 종류에 따라 알칼리 내부식성을 비교 실험하였다. NaOH 1.0 wt% 용액에 알루미늄 시편을 넣고 80 °C에서 수소 발생량을 측정해 Fig. 4에 나타냈다. 알칼리 내부식성은 Al 6061 > Al 5052 > Al 3104 > Al 1100 순이다. 초기 20분까지 수소 발생이 빠르게 진행되다 그 이후에 수소발생 속도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히 알칼리 내부식성이 제일 높은 Al 6061은 20분 이후 수소가 거의 발생하지 않으나 내부식성이 제일 낮은 Al 1100은 20분 이후에도 계속 수소가 발생하는 것을 볼 수 있다. 알칼리 내부식성이 높은 Al 6061과 Al 5052는 Table 1에 나타난 것처럼 내부식성이 높은 Cr 과 Ti이 합금 성분으로 포함되어 있기 때문이라고 본다.

Al 6061이 다른 합금에 비해 알칼리 내부식성이 높고 강도 또한 높은 Al 합금이어서 경량 NaBH₄ 반응기 재질로서 적합하다고 보

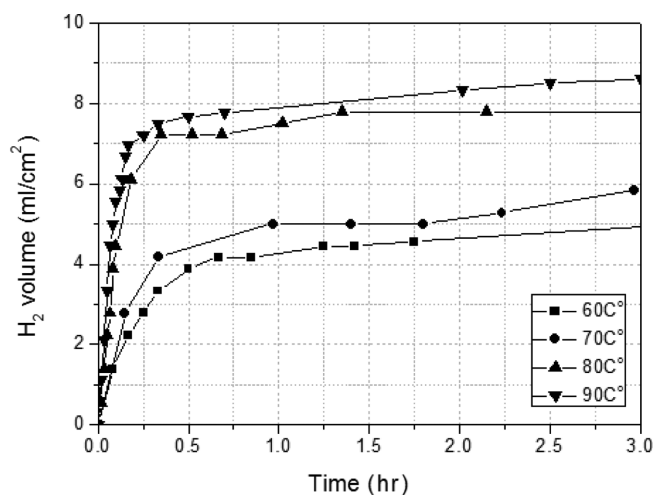


Fig. 5. Effect of temperature on the evolution rate of hydrogen during Al No 6061 corrosion with 0.3 wt% NaOH.

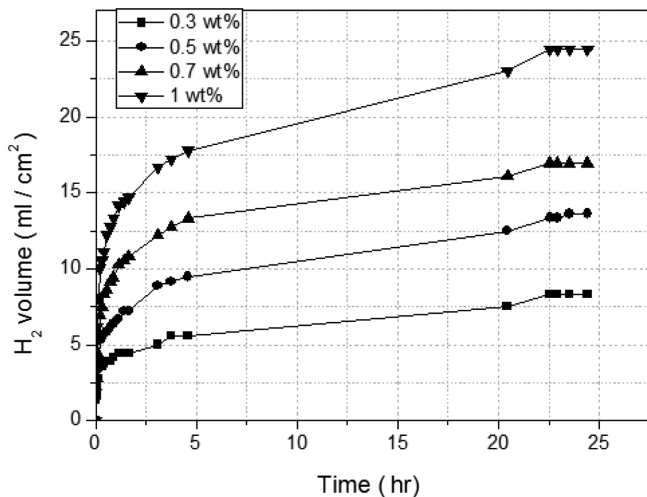


Fig. 6. Effect of NaOH concentration on the evolution rate of hydrogen during Al No 6061 corrosion at 80 °C.

고 온도별로 내부식성을 실험하였다. NaBH_4 저장시 NaOH가 안정화제의 역할을 충분히 할 수 있는 농도인 0.3 wt%에서 Al 6061의 수소발생속도를 Fig. 5에 보이고 있다. 온도가 상승할수록 수소발생 속도가 증가하였으며 80 °C, 90 °C에서 수소 발생속도 즉 부식성은 비슷하였다. Al 합금의 알칼리에서 부식을 고려하면 낮은 온도에서 반응을 시키는 것이 좋으나 온도가 낮으면 특히 60 °C 이하의 온도에서는 촉매와 부산물이 점성이 높아져 부산물에 촉매가 붙어서 배출되기 때문에 촉매 손실율이 높아지는 문제가 발생하므로 [12,13], 70~90 °C 온도범위가 촉매 손실율과 Al 합금 반응기 내부식성을 위해서 적합한 온도라고 본다.

NaBH_4 가수분해 반응기의 온도를 80 °C로 했을 때 반응기 재질로서 Al 6061의 알칼리 내부식성을 NaOH 농도에 따라 측정하였다. 상온에서 NaBH_4 용액 저장시 NaOH가 안정화제로 역할을 할 수 있는 0.3 wt%부터 1.0 wt%까지 실험한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. NaBH_4 의 안정화제로 NaOH를 실험했을 때는 0.3~1.0 wt% 농도에서 약 20분간 수소가 발생하지 않았는데, Al 합금 내부식성 실험에서는 Al 합금을 NaOH 용액에 투입하자마자 수소가 발생하였다. 즉 Al 6061 표면의 산화물 피막도 80 °C, 0.3~1.0 wt% NaOH에 대해서 부동태(passivation)역할을 못한다는 것을 말한다. NaOH 농도가 높을수록 수소발생속도가 빨라서 0.5, 0.7, 1.0 wt%에서 0.3 wt%보다 각각 1.6, 2.0, 3.0배 수소 발생량이 많다. 그래서 80 °C에서 NaOH 0.3 wt%가 Al 6061 내부식성과 NaBH_4 안정화제의 역할을 모두 고려했을 때 적합한 농도임을 확인하였다.

촉매를 사용해 회분식 반응기에서 NaBH_4 를 가수분해하여 수소를 발생시킬 때, NaOH 농도가 NaBH_4 가수분해 반응 속도에 미치는 영향을 실험하였다. 촉매로는 Co-P-B 비담지 촉매를 사용했고, 20 wt% NaBH_4 , 80 °C 조건에서 수소발생량을 측정하였다(Fig. 7). NaOH 농도가 0일 때는 초기에 수소 발생속도가 높았다가 감소하는 경향을 보이고 있다. NaOH 농도가 0.3 wt%에서 1.0 wt%로 높아지면서 초기(2분간) 수소발생속도는 감소하였다. NaOH가 촉매 존재 하에서도 초기에는 안정화제 역할을 하고 이후에는 NaOH 영향은 작은 것으로 보인다. 수소 발생속도의 균일도 면에서 NaOH 0.3 wt% 농도가 다른 농도와 비교해 약간 더 균일한 수소 발생속도를 나타내고 있다.

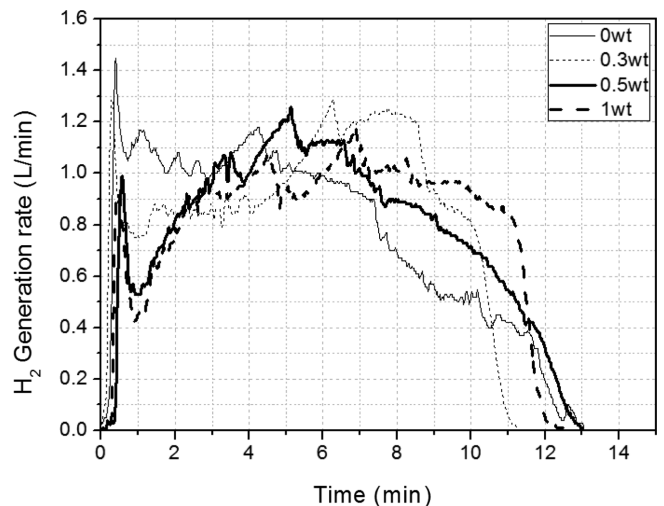


Fig. 7. Effect of NaOH concentration on the evolution rate of hydrogen during NaBH_4 hydrolysis reaction with Co-P-B catalyst at 80 °C.

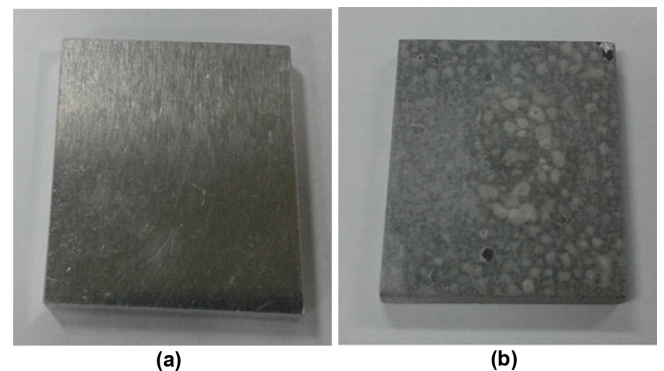


Fig. 8. Photograph of aluminum alloy surface (a) before (b) after corrosion with 1.0 wt% NaOH at 80 °C.

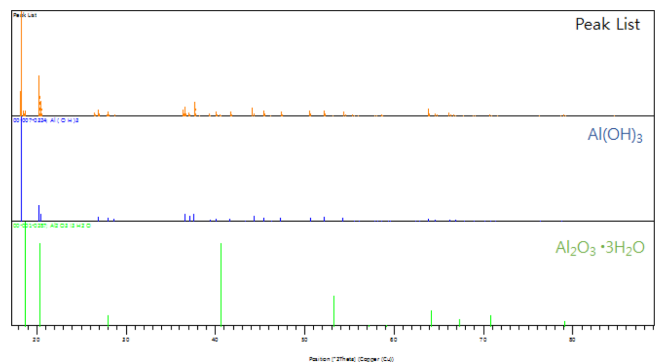


Fig. 9. XRD of aluminum alloy surface after corrosion with 1.0 wt% NaOH at 80 °C.

NaOH 수용액에서 Al 6061 합금을 부식시킨 후 표면을 XRD 분석하였다. NaOH 1 wt% 수용액, 80 °C에서 72시간 부식 후 증류수로 세척하고 건조 후 표면 사진과 XRD분석한 결과를 Fig. 8,9에 각각 나타냈다. 부식 후 표면에 하얀 부분이 발생했고 이 부분은 약간 부풀어 올랐는데 알루미늄 부식 반응(식(1)~(3))시 발생한 수소가 부식 층을 밀어냈기 때문이라고 본다. XRD분석한 결과 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 수산화물과 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 산화물이 형성됨을 확인하였다. 산화물은

수화물 형태여서 부식에 따른 문제뿐만 아니라 물을 소모시키는 점도 문제다. NaBH₄ 가수 분해 반응은 경량화를 위해서 적은 양의 물을 사용하는 것이 중요한데 반응기 표면에서 물을 소모하면 가수분해 반응중에 물이 부족하고 또 부산물의 점도가 높아져 반응기 밖으로 배출이 어렵기 때문이다.

상기 실험결과를 종합하여 2 mm 두께의 Al 6061을 사용하여 반응기를 제작하여 실험하였다. NaOH 농도 0.3 wt%로 80~90 °C 온도에서 수소압력 1.8~2.0 bar(절대압)로 10시간 구동하였는데 이상이 없었다. 10시간 구동 후 반응기를 확인했을 때 Fig. 8,9와 같은 부식이 있음을 확인했다. 그래서 10시간 이상 안전하게 구동하기 위해서는 Al 6061에 알칼리 내부식성 코팅이 필요함을 보였다.

4. 결 론

NaBH₄ 가수분해 반응기의 무게를 경량화하기 위해 반응기 재질로서 Al 합금을 선택했을 때 알칼리에 부식되는 현상을 실험한 결과를 다음과 같이 정리하였다.

(1) 알루미늄 합금 중에서 Cr과 Ni 성분이 들어간 Al 6061이 알칼리 내부 식성이 제일 강했다.

(2) NaOH 수용액에서 Al 6061이 80 °C 온도에서 부식된 후 표면을 분석한 결과 Al(OH)₃ Al₂O₃·3H₂O임을 확인하였다.

(3) 촉매가 없는 조건에서 저장 중에 NaBH₄ 수용액의 가수분해 속도는 아레니우스 식에 잘 맞았는데 활성화 에너지 값이 115.4 kJ/mole로 높은 값을 나타냈다.

(4) NaBH₄ 수용액 저장 시 안정화제로 NaOH가 사용되는데 NaOH 농도가 높으면 Al 반응기 부식 속도가 상승하고 너무 낮으면 NaBH₄ 저장 중 수 소가 발생해 손실되므로 이 둘을 만족시키는 중간 NaOH 농도를 찾은 결과 최적의 NaOH 농도는 0.3 wt%였다.

(5) 두께 2 mm인 Al 6061을 사용하여 NaOH 농도 0.3 wt%로 80~90 °C 온도에서 수소압력 2.0 bar(절대압)이하로 10시간 정도의 경량 반응기 구동이 가능하였고, 10시간 이상 안전하게 구동하기 위해서는 Al 6061에 알칼리 내부식성 코팅이 필요함을 보였다.

감 사

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (20133030030690).

References

1. Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A. and Filippi, M., "Studies on Catalytic Behavior of Co-Ni-B in Hydrogen Production by

- Hydrolysis of NaBH₄," *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **298**, 1-6(2009).
2. Soler, L., Macanas, J., Munoz, M. and Casado, J., "Synergistic Hydrogen Generation from Aluminium, Aluminium Alloys and Sodium Borohydride in Aqueous Solutions," *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 4702-4710(2007).
3. Jung, C. R., Arunabha K., Ku, B. Gil, J. H., Lee, H. R. and Jang, J. H., "Hydrogen from Aluminum in a Flow Reactor for Fuel Cell Applications," *J. Power Sources*, Vol. **175**, 490-494(2008).
4. Parmuzina, A. V. and Kravchenko, O. V., "Activation of Aluminium Metal to Evolve Hydrogen From Water," *International J. Hydrogen Energy*, **33**, 3073-3076(2008).
5. Patel, N., Patton, B., Zanchetta, C., Fernandes, R., Guella, G., Kale, A. and Miotello, A., "Pd-C Powder and Thin film Catalysts for Hydrogen Production by Hydrolysis of Sodium Borohydride," *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(1), 287-292(2008).
6. Patel, N., Fernandes, R., Guella, G., Kale, A., Miotello, A., Patton, B. and Zanchetta, C., "Structured and Nanoparticle Assembled Co-B Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition: A Very Efficient Catalyst for Hydrogen Production," *J. Phys. Chem. C*, **112**(17), 6968-6976(2008).
7. Guella, G., Patton, B. and Miotello, A., "Kinetic Features of the Platinum Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride from ¹¹B NMR Measurements," *J. Phys. Chem. C*, **111**(50), 18744-18750(2007).
8. Metin, Ö. and Özkar, S., "Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Sodium Borohydride by Using Water Dispersible, Hydrogenphosphate-stabilized Nickel(0) Nanoclusters as Catalyst," *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**(12), 1707-1715(2007).
9. Ingersoll, J. C., Mani, N., Thenmozhiyal, J. C. and Muthaiah, A., "Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride by a Novel nickel-cobalt-boride Catalyst," *J. Power Sources*, **173**(1), 450-457(2007).
10. Shang, Y. and Chen, R., "Semiempirical Hydrogen Generation Model Using Concentrated Sodium Borohydride Solution," *Energy Fuels*, **20**(5), 2149-2154(2006).
11. Hwang, B. C., Cho, A. R., Sin, S. J., Choi, D. K., Nam, S. W. and Park, K. P., "NaBH₄ Hydrolysis Reaction Using Co-P-B Catalyst Supported on FeCrAlloy," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 35-41(2013).
12. Hwang, B. C., Cho, A. R., Sin, S. J., Choi, D. K., Nam, S. W. and Park, K. P., "Durability of Co-P-B/Cu Catalyst for NaBH₄ Hydrolysis Reaction," *Korean Chem. Eng. Res.*, **20**(4), 627-631(2012).
13. 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).