

고농도 NaBH_4 수용액에서 비담지 촉매의 가수분해 반응 특성

이혜리 · 나일채* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전남 순천시 중앙로 255

*(주)CNL Energy

57922 전남 순천시 중앙로 255

(2016년 5월 12일 접수, 2016년 6월 3일 수정본 접수, 2016년 6월 16일 채택)

Characteristics of Hydrolysis Reaction Using Unsupported Catalyst at High Concentration of NaBH_4 Solutions

Hye-Ri Lee, Il-Chai Na* and Kwon-Pil Park†

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 255, Jungang-Ro, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

*CNL Energy Co, 255, Jungang-Ro, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

(Received 12 May 2016; Received in revised form 3 June 2016; accepted 16 June 2016)

요 약

휴대용 고분자전해질 연료전지의 수소발생용으로써 NaBH_4 는 많은 장점을 갖고 있다. 본 연구에서는 고농도 NaBH_4 용액에서 비담지 Co-P-B, Co-B 촉매의 NaBH_4 가수분해 특성에 대해 연구하였다. 고농도에서 수소 발생 수율을 높이기 위해 NaBH_4 가수분해 반응의 수소 발생 수율에 미치는 촉매 형태, NaBH_4 농도, 응축수 회수 등의 영향에 대해 실험하였다. Co-P-B 제조과정에서 붕소의 비가 높아질수록 수소 발생 수율이 증가하였다. Co-P-B = 1:5 촉매를 사용해 NaBH_4 수용액 농도를 20 wt%에서 25 wt%로 증가시켰을 때 수소 발생 수율이 감소하였다. Co-P-B와 Co-B 촉매를 같이 사용한 반응기에서 촉매 팩의 두께를 감소시키고 응축수를 회수하여, NaBH_4 25 wt% 수용액으로 최고 수소 발생 수율 96.4%를 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-P-B Co-B, catalyst at high concentration NaBH_4 solution were studied. In order to enhance the hydrogen generation yield at high concentration of NaBH_4 , the effect of catalyst type, NaBH_4 concentration and recovery of condensing water on the hydrogen yield were measured. The yield of hydrogen evolution increased as the boron ratio increased in preparation process of Co-P-B catalyst. The hydrogen yield decreased as the concentration increased from 20 wt% to 25 wt% in NaBH_4 solution during hydrolysis reaction using 1:5 Co-P-B catalyst. Maximum hydrogen yield of 96.4% obtained by recovery of condensing water and thinning of catalyst pack thickness in reactor using Co-P-B with Co-B catalyst and 25 wt% NaBH_4 solution.

Key words: Sodium borohydride, Unsupported catalyst, High concentration, Hydrogen yield, Proton exchange fuel cell

1. 서 론

최근에 군사용이 아닌 상업용으로 드론의 용도가 확대되면서 무인기에 대한 연구개발이 어느 때보다 활발해지고 있다[1]. 요구되는 비행시간이 점차 증가하는 무인 항공기의 전원으로서는 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[2]. 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 수소화물로서 NaBH_4 가 많이 연구 개발되고 있다[3]. NaBH_4 는 10.8 wt%의 높은 수소저장용량을 가지며 반응생성물인 borax는 친환경적이고, 반

†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.

응물로 재생산가능하다. NaBH_4 의 가수분해 반응속도가 느리기 때문에 촉매를 사용해 수소발생속도를 향상시키며 NaBH_4 저장 중 안정성을 위해 NaOH 를 첨가한다[4-8].

무인항공기의 무게는 가벼워야 하는데, 수소발생장치 시스템 전체 무게와 연료전지 스택 및 주변장치 무게까지 모두 포함시킨 수소 저장용량 목표는 4.5% 이상이다(드론의 경우 8% 이상이 요구됨). 이 목표를 달성하기 위해서는 NaBH_4 수용액의 농도를 높여야 할 뿐만 아니라 반응기의 무게와 저장 용기의 무게도 최소한으로 감소시켜야 한다. 저장용기에 20 wt% 이하의 붕소수소화물을 수용액상태로 저장하는 방법이 일반적으로 사용되었는데 물이 차지하는 비중이 많아서 최근에 고체 상태로 저장 후 반응기에 공급하는 방법도 연구되었으나[9] 붕소수소화물의 높은 조해성 때문에 공기 중에서 보관하기가 어려운 문제점이 있다. 그래서 고농도의 붕소수소화물 용액 상태로 저장 후 반응기에 투입함으로써 물의 무게를 감소시킬 수 있는 방법이 연구되었다[10]. NaBH_4 수용액의 농도가 높아지면 NaBO_2 와 같은 부산물의 점도가 높아져 부산물 배출이 어려워지고, 촉매와 NaBH_4 의 접촉이 좋지 않아 수소 발생 수율이 감소하며, 부산물과 촉매의 부착 및 탈착에 의한 촉매 손실이 높아진다[11,12]. 그래서 본 연구에서는 NaBH_4 20~25% 범위에서 비담지 촉매의 종류, NaBH_4 농도, 응축수 회수 등이 수소 발생 수율에 미치는 영향을 연구함으로써 최대한 NaBH_4 농도를 높이면서 수소 발생 수율 또한 높여서 수소 발생 시스템의 무게를 감소시키는 방법을 찾고자 하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

비담지 Co-P-B 촉매는 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Yakuri pure chemical co.)과 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Junsei chemical Co.)를 이용하여 Co와 P의 몰 비가 1 : 1 이 되게 혼합하여 Co-P 수용액을 만들고, Co-P와 비교하여 NaBH_4 (Daejung chemicals & metals co.) 수용액 내의 B의 몰 비가 각각 1 :

2, 1 : 3, 1 : 5가 되게 제조한 뒤, 뷰렛을 이용하여 Co-P 수용액에 NaBH_4 수용액을 천천히 가하면서 3시간 이상 교반한다. 그 후 약 1 시간의 정치를 통해 층이 형성되면 상등액을 버리고, 침전층을 고온의 증류수로 세척하며 진공 여과한 다음 상온 건조하여 제조하였다.

비담지 Co-B 촉매는 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 내의 Co와 NaBH_4 내의 B의 몰 비가 1 : 1.1이 되게 각각 수용액을 제조하고, 뷰렛을 이용하여 NaBH_4 수용액을 서서히 CoCl_2 수용액에 가하면서 교반하였다. 이후 제조과정은 Co-P-B 촉매 제조과정과 동일하다.

제조된 비담지 촉매의 표면 특성은 FE-SEM을 통해 확인하였다.

2.2. 반응기 시스템 및 수소 발생

연속반응기 시스템은 전 논문[13]과 같이 구성하였다. 펌프(Longer Pump, BT100-1L)를 이용해 반응 용액 저장 용기로부터 반응기에 용액을 주입하는 속도를 제어하는 방법으로 수소발생 속도를 2 L/min 정도로 유지시켰다.

반응기의 온도는 80~90 °C 범위에서 실험하였으며 각 실험 별 조건은 Table 1에 나타냈다. 촉매 제조 비율 별 수소 발생 실험에서는 Co-P : B가 각각 1 : 2, 1 : 3, 1 : 5인 촉매를 1.2 g씩 담은 섬유 팩 2개를 이용하였다. 20 wt% NaBH_4 수용액을 펌프를 이용하여 4.2 ml/min (5.4 Pump RPM)의 속도로 주입하여 수소 발생 시켰으며, 반응 부산물은 반응기 하단의 용기에 모은 다음 일정한 간격의 시간을 두고 외부로 배출하였다. 발생된 수소는 2W의 냉각팬이 부착된 스테인리스스틸 재질의 주름관을 통과시키고, MFM의 측정 오차를 줄이기 위하여 -3 °C의 온도로 유지되는 칠러 냉각기를 이용하여 수분을 제거한 후 MFM Control box (CNL Energy Co.)를 PC에 연결하여 수소 발생량을 측정하였다.

NaBH_4 수용액의 농도별 실험에서는 Co-P : B가 1 : 5인 촉매를 1.2 g씩 담은 팩 2개를 이용하였고, 20, 23, 25 wt% NaBH_4 수용액을 펌프를 이용하여 각각 4.2, 3.8, 3.5 ml/min (5.4, 4.8, 4.5 Pump RPM)의 속도로 주입하여 수소 발생 시켰으며 이후 실험방법은 촉매 제조 비율

Table 1. Conditions of H_2 generation in this study

Concentration of solution	20 wt% NaBH_4 , 0.5 wt% NaOH solution	23 wt% NaBH_4 , 0.5 wt% NaOH solution	25 wt% NaBH_4 , 0.5 wt% NaOH solution
Condition of tests			
Weight of solution (g)	760.00	660.82	405.34
Pump RPM (RPM) (Flow rate (ml/min))	5.4 (4.2)	4.8 (3.6)	4.5 (3.3)
Theoretical H_2 generation rate (L/min)	2.0	2.0	2.0
Theoretical time of H_2 generation (hr)	3	3	2
Temperature of cooler (°C)	-3.0	-3.0	-3.0

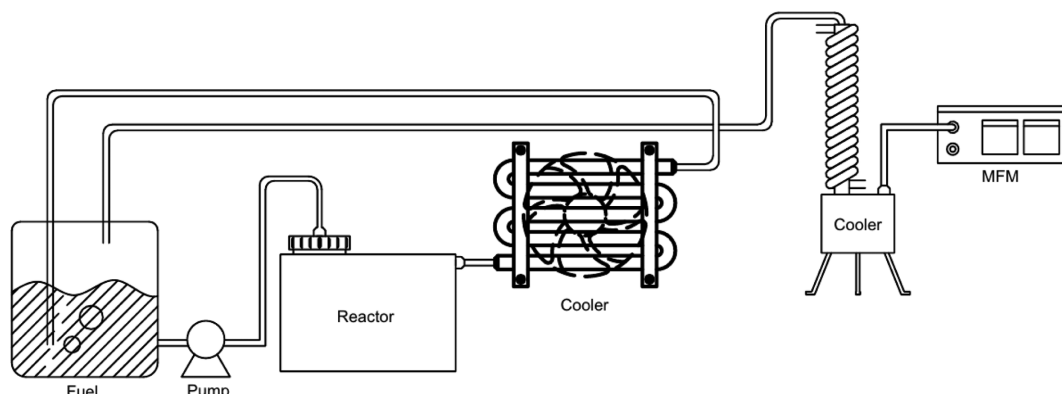


Fig. 1. Schematic diagram of continuous reactor system for condensing water in H_2 gas.

별 실험과 같다.

다음으로 Co-P-B와 Co-B 촉매를 함께 사용한 실험에서는 Co-P : B가 1 : 5인 촉매를 이용하였으며 Co-P-B와 Co-B를 각각 2.0 g과 1.0 g을 이용하여 Co-B 촉매의 효과를 비교하였으며, 촉매는 각 1.0g씩 기존의 실험에 이용한 팩 두께의 절반인 팩을 이용하여 Co-B 촉매가 반응기 아래에 위치하도록 적층하였다. 25 wt% NaBH_4 수용액을 펌프를 이용하여 각각 3.5 ml/min (4.5 Pump RPM)의 속도로 주입하여 수소 발생 시켰으며, 이후 실험방법은 촉매 제조 비율 별 실험과 같다.

마지막으로 응축수 회수 실험 장치는 Fig. 1과 같다. 냉각팬을 장착한 스테인리스스틸 재질의 주름관을 통과한 수소와 응축수를 반응 용액부에 채순환시켜 응축수를 반응 용액으로 회수하는 실험을 진행하였다. 촉매는 Co-P-B와 Co-B 촉매를 함께 이용하여 진행하였으며, 이후 실험방법은 Co-P-B와 Co-B 촉매를 함께 이용한 실험과 같이 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Co-P-B 촉매 별 수소 발생

Co-P-B 촉매 제조과정에서 Co-P : B의 몰 비를 변화시키면서 제조한 촉매의 SEM 사진과 Co-B촉매 사진을 Fig. 2에 나타냈다. Co-P-B 촉매는 B의 몰 비가 높아질수록 촉매 표면에 구형의 입자가 형성되어 다공성의 표면 형태를 가지게 되어 표면적이 증가함을 볼

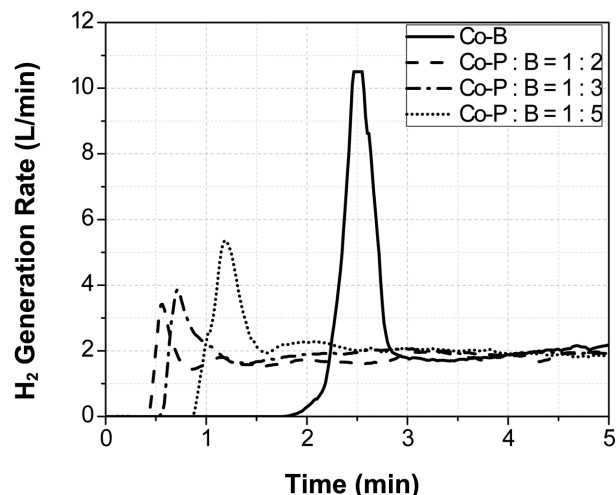


Fig. 3. Initial H_2 generation rate as function of time using unsupported Co-B and Co-P-B catalyst with ratio of boron.

수 있다. Co-B 촉매는 뾰족하고 얇은 형태로 비표면적은 크나 내구성이 낮은 금속 담지 촉매와 비슷하다[14].

20 wt% NaBH_4 수용액에서 촉매 별 초기 수소 발생속도를 Fig. 3에 비교하였다. Co-P-B촉매에서는 NaBH_4 비가 높아질수록 수소 발생 시작 시간은 늦어져 Co-P : B의 몰 비가 1 : 2, 1 : 3, 1 : 5인 촉매에서 각각 29초, 38초, 53초에 수소발생이 시작되었다. 그러나 초기에 최고

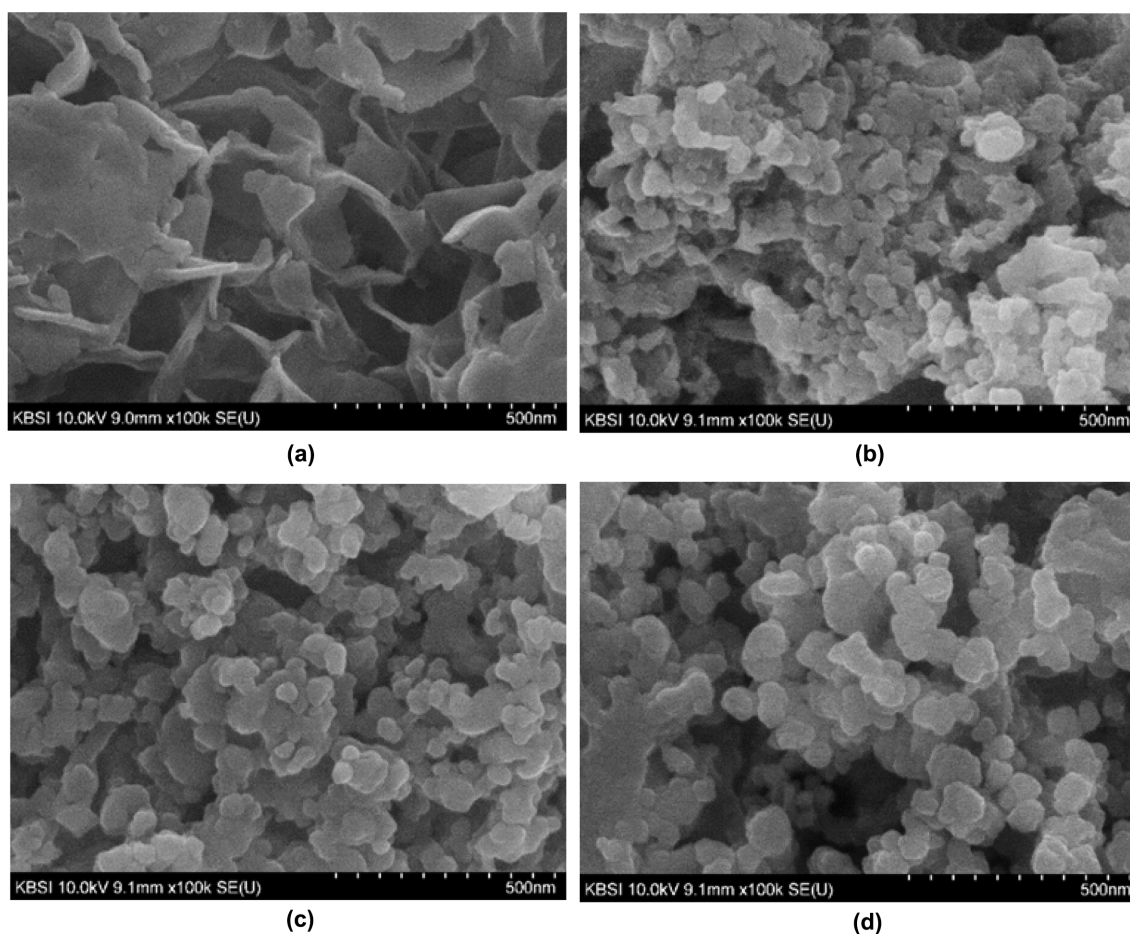


Fig. 2. SEM Images using unsupported (a) Co-B and Co-P-B catalyst with ratio of boron, Co-P : B = (b) 1 : 2, (C) 1 : 3, (d) 1 : 5.

수소발생속도는 1 : 2, 1 : 3, 1 : 5 촉매에서 각각 3.4, 3.8, 5.4 L/min 으로 증가하고 있다. 이와 같은 경향은 촉매의 표면이 다공성일수록 초기에 반응물질인 NaBH_4 수용액이 촉매층을 통과하기가 어렵기 때문이라고 본다. Fig. 3에 Co-B 촉매 실험결과도 나타냈는데 Fig. 2에서 보았듯이 다공도가 제일 높은 Co-B 촉매는 수소 발생시작 시간이 1분 47초로 늦어지면서 수소 발생 최고 속도는 10 L/min 이상으로 가장 높은 것으로 확인할 수 있다.

Fig. 4에 20 wt% NaBH_4 수용액에서 촉매 별 수소 발생 속도를 나타냈다. 초기 1~2분에서는 촉매 제조 비율에 따른 수소 발생 속도가 큰 차이를 보였으나 이후 수소 발생 속도에는 별 차이가 없음을

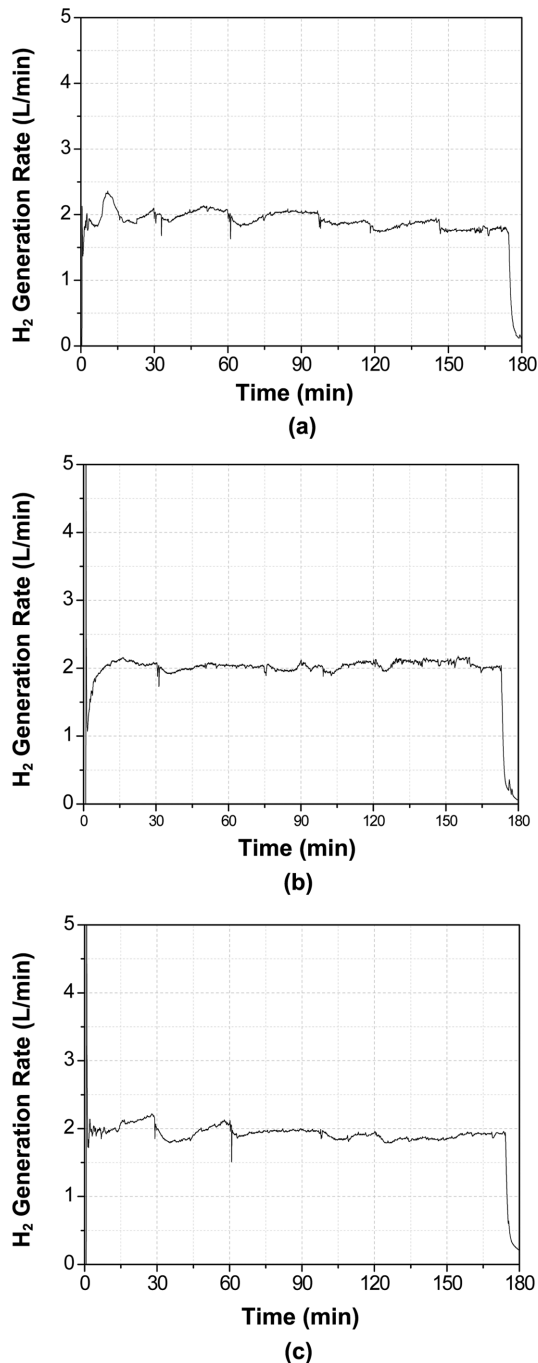


Fig. 4. H_2 generation rate as a function of time using unsupported Co-P-B catalyst with ratio of boron in 20 wt% NaBH_4 solution, Co-P : B = (a) 1 : 2, (b) 1 : 3, (c) 1 : 5.

보이고 있다. 3시간 동안 발생한 누적 수소량을 반응기에 유입한 NaBH_4 양을 기준으로 수소발생수율을 계산하여 비교한 결과는 차이가 있었다. NaBH_4 비율이 1 : 2, 1 : 3, 1 : 5로 증가하면서 수율이 95.4%, 96.4%, 99.2%로 증가하였다. 촉매의 표면적이 증가하면서 20 wt% NaBH_4 수용액과의 접촉 면적이 증가해 발생한 현상이라고 본다.

3-2. NaBH_4 수용액 농도별 수소발생

20 wt% NaBH_4 수용액에서 수소발생수율이 제일 높은 Co-P : B = 1 : 5 촉매로 23, 25 wt% NaBH_4 수용액에서 수소발생 속도와 수소 발생 수율을 측정하였다(Fig. 5). 20 wt% NaBH_4 수용액에서는 수소발생속도가 2.0 L/min 이상을 유지 하였으나 23, 25 wt% NaBH_4 수용액에서는 대부분 시간에서 수소발생속도가 2.0 L/min 이하로 감소하였다. 동일한 속도로 NaBH_4 수용액을 반응기에 공급 하는데 수소발생속도가 작아 수소발생수율이 23, 25 wt% NaBH_4 수용액에서 각각 84.7%, 81.6%로 감소하였다. NaBH_4 수용액의 농도가 높아지면서 점도도 증가해 다공성 촉매 층을 통과하는 저항이 커져 물질전달이 잘 되지 않았기 때문이라고 본다. 그리고 부산물인 NaBO_2 등도 팩 밖으로 배출되어야 하는데 점도가 높을수록 부산물이 빠져나가지 못해 촉매와 반응물의 접촉을 방해하는 요인도 작용했다고 본다.

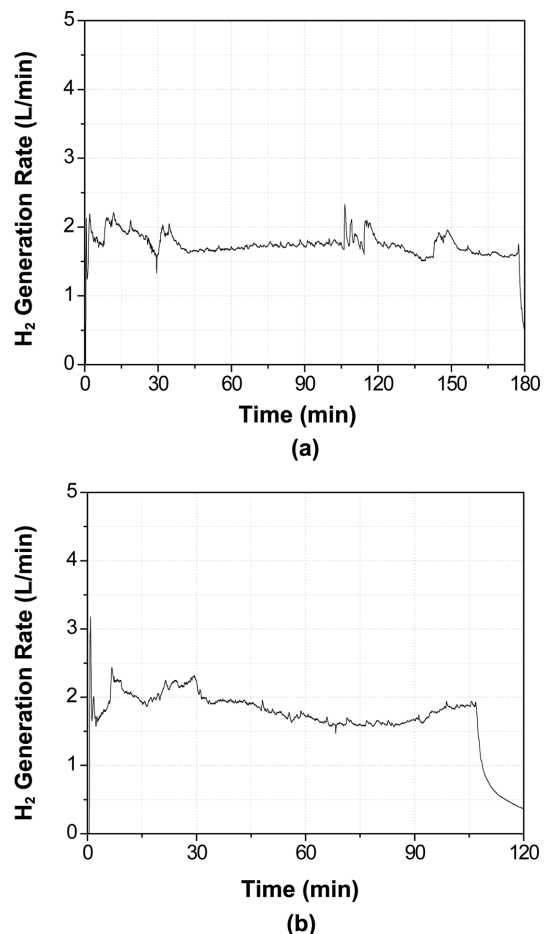


Fig. 5. H_2 generation rate as a function of time using unsupported Co-P-B catalyst in (a) 23 and (b) 25 wt% NaBH_4 solution.

3-3. Co-B 촉매 이용 수소발생

Co-P : B의 몰 비가 1 : 5인 촉매로 25 wt% NaBH_4 수용액에서 수소 발생을 시킨 결과 수율이 낮은 문제점을 보여 Co-B 촉매를 검토하였다. Co-B 촉매에 의한 수소 발생 실험결과 Fig. 3에 나타난 것처럼 초기에 수소 발생이 늦었다 순간적으로 높은 수소발생속도를 나타내고, 이후 Co-P-B에 비해 매우 안정적으로 수소를 발생시켰다. 같은 25 wt% NaBH_4 수용액에서 Co-P : B가 1 : 5인 촉매는 81.6%의 수율이었지만 Co-B 촉매는 87.2%로 Co-P : B가 1 : 5인 촉매보다 수율이 5.2% 높다. 이와 같은 결과는 Fig. 2의 SEM 분석에서 Co-B 촉매 구조와 Co-P-B 촉매 구조의 차이에서 발생했다고 할 수 있다. 두 촉매 모두 비 표면적이 높은 구조인데 물질전달 면에서 Co-B 촉매가 유리해 높은 농도의 25 wt% NaBH_4 수용액에서 Co-B 촉매가 높은 수소 발생 수율을 나타냈다고 본다.

Co-B 촉매가 25 wt% NaBH_4 수용액에서 높은 수율을 보인 점은 좋으나 초기 반응에서 수소 발생 시작 시간이 늦고 초기 피크 반응 속도가 너무 높아 제어 및 안정성이 문제이기 때문에 이를 해결하고자 Co-P : B가 1 : 5인 촉매와 함께 사용해서 실험하였다. 그리고 Co-P : B가 1 : 5인 촉매의 물질전달 저항을 작게하기 위해 다공성 팩 소재의 두께를 1/2로 감소시켜 실험하였다. Co-P : B가 1 : 5인 촉매 팩 하단에 Co-B 촉매 팩을 넣은 반응기에 25 wt% NaBH_4 수용액을 투입하면서 수소 발생속도를 측정한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 초기 수소 발생시점이 Co-P-B와 같이 빨라졌고 피크도 Co-B만 있을 때의 1/2로 감소했다. 그리고 수소 발생 속도는 증가해 수소 발생 수율이 91.1%로 증가했다. Co-P-B와 Co-B 촉매를 같이 사용해서 두 촉매의 단점을 보완할 수 있었다.

3-4. 응축수 회수에 의한 수소 발생 수율 향상

수소 발생 수율을 더 높이기 위해 발생수소의 온도를 낮춰 응축수를 회수하는 방법을 추가하였다. 반응물인 NaBH_4 용액의 농도가 높아지면 물질전달이 잘 안되어 수율이 감소하는데 응축수를 NaBH_4 용액 저장 용기에 투입하면 NaBH_4 농도가 낮아져 수소 발생 수율이 높아질 수 있다. 약 80 °C의 온도로 반응기를 나온 수소는 수증기로 포화된 상태이므로 수소 온도를 20~30 °C로 낮추면 물이 응축되고, 이 응축수를 NaBH_4 용액 저장 용기에 유입하면 NaBH_4 용액 농도가 감소해 수소 발생 수율이 향상될 수 있다. Fig. 7에 응

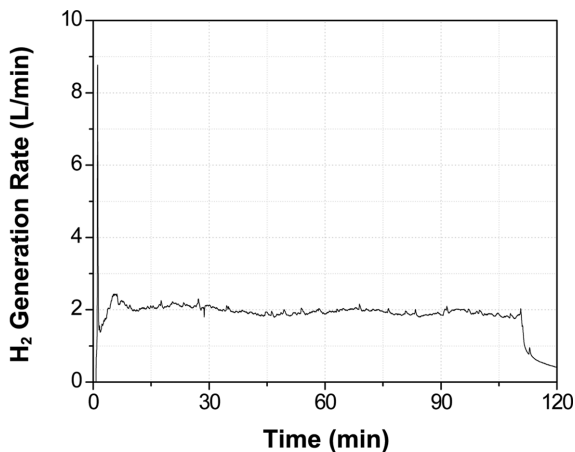


Fig. 6. H_2 generation rate as a function of time using simultaneously unsupported Co-P-B and Co-B catalyst in 25 wt% NaBH_4 solution.

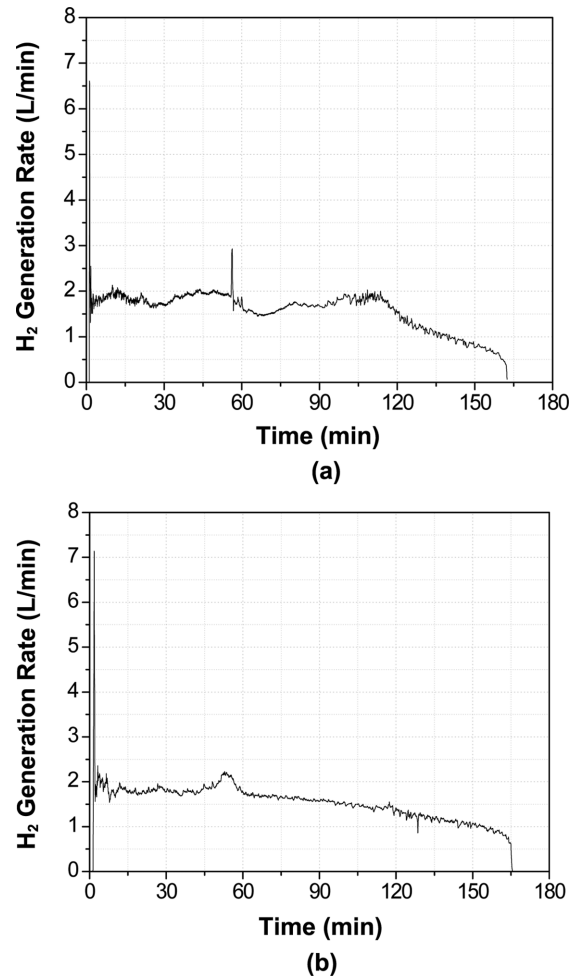


Fig. 7. H_2 generation rate as a function of time using simultaneously unsupported Co-P-B and Co-B catalyst in 25 wt% NaBH_4 solution with condensing water in H_2 gas (a) without bubbling, (b) with bubbling during recovery of condensing water.

축수를 회수하면서 수소 발생속도를 측정한 결과를 나타냈다. Fig. 7(a)는 저장 용기에 수소 유입관을 용액 위에 위치했을 때의 결과다. 이때는 응축수가 25% NaBH_4 용액과 혼합이 잘 안되어 윗부분에 층으로 형성되어 있다가, 약 110분 이후 혼합되면서 NaBH_4 용액의 농도가 묽어지고, 수소발생속도가 급격히 감소하기 시작했다. 응축수 혼합과 응축수 유입이 계속 되면서 수소 발생속도는 감소하나 수소발생이 170분까지 지속되어 수소 발생시간이 약 50분 연장되었다. 누적 수소량을 계산해 수소 발생 수율을 계산한 결과 96.4%로 응축수 회수에 의해 수율이 5.2% 증가하였다.

수소 유입관을 25% NaBH_4 용액 중에 삽입해 응축수가 초기부터 잘 혼합되게 한 후 수소 발생량을 측정한 결과가 Fig. 7(b)다. 수소 발생속도가 60분까지는 전체적으로 1.9 l/min의 발생속도를 유지하다가, 이후 서서히 수소 발생속도가 감소함을 보이고 있다. 수소 발생 수율은 수소 유입관을 삽입하지 않은 (a)와 같은 96.4%를 나타내 수소 발생 수율에는 변화가 없으나 전체적으로 수소발생 속도가 균일해졌다. 펌프의 rpm을 제어하여 반응액 유입속도를 증가시키면 60분 이후에 수소발생속도가 감소하는 것을 방지할 수 있을 것으로 보인다.

4. 결 론

비담지 촉매를 이용해 고농도 NaBH_4 가수 분해 반응에 대해 실험한 결과를 다음과 같이 정리하였다.

Co-P-B 촉매는 제조과정에서 Co-P : B의 몰 비를 변화시키면서 제조하였는데 B의 몰 비가 높아질수록 촉매 표면이 구형의 입자가 형성되어 다공성으로 표면적이 증가하였고, Co-B 촉매는 뾰족하고 얇은 형태로 비표면적이 큰 것을 SEM 분석으로 확인하였다.

20 wt% NaBH_4 용액을 이용하여 진행한 촉매 제조 비율 별 수소 발생 실험에서는 촉매 제조 시 B의 몰 비가 높아질수록 수소 발생 시작 시간은 늦어졌으나 수소 발생 수율은 증가하였다. Co-P : B가 1 : 5인 촉매에서 NaBH_4 수용액 농도를 20, 23, 25 wt%로 증가시켜 반응시켰을 때 물질전달이 잘 이뤄지지 않아 수소 발생속도가 감소하고 그에 따라 수소 발생 수율도 감소하였다.

Co-B 촉매에 의한 수소 발생은 Co-P-B 촉매에 비해 초기에 수소 발생이 늦었지만 수소 발생 수율은 높았다. Co-P-B와 Co-B 촉매를 동시에 사용하고 촉매 팩의 두께를 1/2로 감소시켜 두 촉매의 단점을 보완할 수 있었다. 초기 수소 발생시점이 Co-P-B와 같이 빨라졌고 그리고 수소 발생 속도는 증가해 수소 발생 수율이 91.1%로 증가했다.

촉매 팩의 두께를 1/2로 감소시켜 물질전달 속도를 증가시키고 응축수를 회수하여 NaBH_4 수용액 농도를 시킴으로써, Co-P-B와 Co-B 촉매를 같이 사용한 반응기에서 NaBH_4 25 wt% 수용액으로 수소 발생 수율 96.4%를 달성했다.

감 사

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(20133030030690).

Reference

- Commercial Drones: Highways in the Sky, Unmanned Aerial Systems (UAS), Market Shares, Strategies, and Forecasts, Worldwide, 2015 to 2021, :http://wintergreenresearch.com/reports/ Commercial UAS.html.
- Bradley, T. H., Moffitt, B. A., Mavris, D. N., Parekh, D. E., "Development and Experimental Characterization of a Fuel Cell Powered Aircraft," *J. Power Sources*, **171**, 793-801(2007).
- Liu, B. H. and Li, Z. P., "A Review: Hydrogen Generation from Borohydride Hydrolysis Reaction," *J. Power Sources*, **187**, 527-534(2009).
- 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 ," *Journal of Molecular Catalysis A: chemical*, **298**, 1-6(2009).
- 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. Hydrogen Energy*, **36**, 13379-13391(2011).
- Fernandes, R., Patel, N. and Miotello, A., "Hydrogen Generation by Hydrolysis of Alkaline NaBH_4 Solution with Cr-promoted Co-B Amorphous Catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, **92**, 68-74(2009).
- 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. Hydrogen Energy*, **34**, 2893-2900(2009).
- Moon, G. Y., Lee, S. S., Yang, G. R. and Song, K. H., "Effects of Organic Acid Catalysts on the Hydrogen Generation from NaBH_4 ," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(2), 474-479(2010).
- Demirci, U. B. and Garin, F., "Ru-based Bimetallic Alloys for Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Tetrahydroborate," *J. Alloys and Compounds*, **463**, 107-111(2008).
- 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).
- Gilson, P., Monteleone, G. and Prosini, P. P., "Hydrogen Production from Solid Sodium Borohydride," *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 929-937(2009).
- Sim, W. J., Jo, J. Y., Choi, D. K., Nam, S. W. and Park, K. P., "Study on the Stability of NaBH_4 Solution during Storage Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(3), 322-326(2010).
- 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 NaBH_4 Hydrolysis Reaction," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(4), 627-631(2012).
- 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).
- Oh, S. J., Jung, H. S., Jeong, J. J., Na, I. C., Ahn, H. G. and Park, K. P., "Hydrolysis Reaction of NaBH_4 using Unsupported Co-B, Co-P-B Catalyst," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(1), 11-15(2015).
- Hwang, B. C., 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).