

## 활성탄 담지 Co-B/C, Co-P-B/C 촉매를 이용한 NaBH<sub>4</sub> 가수분해 반응

오소형 · 김유겸 · 배효준 · 김동호 · 변영환 · 안호근 · 박권필<sup>†</sup>

순천대학교 화학공학과  
57922 전라남도 순천시 중앙로 255  
(2018년 8월 9일 접수, 2018년 9월 11일 수정본 접수, 2018년 9월 12일 채택)

## Hydrolysis Reaction of NaBH<sub>4</sub> Using Activated Carbon Supported Co-B/C, Co-P-B/C Catalyst

Sohyeong Oh, Youkyum Kim, Hyojune Bae, Dongho Kim, Younghwan Byun, Ho-Geun Ahn and Kwon-Pil Park<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 255, Jungang-ro, Suncheon-si, Jeollanam-do, 57922, Korea  
(Received 9 August 2018; Received in revised form 11 September 2018; accepted 12 September 2018)

### 요 약

휴대용 고분자전해질 연료전지의 수소발생원으로써 NaBH<sub>4</sub>는 많은 장점을 갖고 있다. 본 연구에서는 활성탄 담지 Co-B/C, Co-P-B/C 촉매의 NaBH<sub>4</sub> 가수분해 특성에 대해 연구하였다. 촉매의 BET 표면적, 수소 수율, NaBH<sub>4</sub> 농도 영향, 촉매 내구성 등을 실험하였다. 활성탄에 담지시킴으로써 BET 면적이 비담지 촉매에 비해 2~3배 증가해 500 m<sup>2</sup>/g 이상이 되었다. 활성탄 담지 촉매의 수소발생이 비담지 촉매보다 더 안정적이었다. 20 wt% NaBH<sub>4</sub>에서 활성화 에너지가 59.4 kJ/mol로 Co-P-B/FeCrAlloy 촉매 보다 14% 낮았다. 활성탄 담지 촉매가 비담지 촉매에 비해 촉매 손실이 1/3~1/2로 감소해 활성탄에 촉매를 담지시킴으로써 내구성을 향상시킬 수 있었다.

**Abstract** – Sodium borohydride, NaBH<sub>4</sub>, shows a number of advantages as hydrogen source for portable proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). Properties of NaBH<sub>4</sub> hydrolysis reaction using activated carbon supported Co-B/C, Co-P-B/C catalyst were studied. BET surface area of catalyst, yield of hydrogen, effect of NaBH<sub>4</sub> concentration and durability of catalyst were measured. The BET surface area of carbon supported catalyst was over 500 m<sup>2</sup>/g and this value was 2~3 times higher than that of unsupported catalyst. Hydrogen generation of activated carbon supported catalyst was more stable than that of unsupported catalyst. The activation energy of Co-P-B/C catalyst was 59.4 kJ/mol in 20 wt% NaBH<sub>4</sub> and 14% lower than that of Co-P-B/FeCrAlloy catalyst. Catalyst loss on activated carbon supported catalyst was reduced to about 1/3~1/2 compared with unsupported catalyst, therefore durability was improved by supporting catalyst on activated carbon.

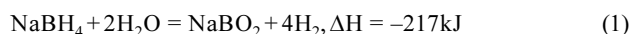
Key words: Sodium borohydride, Carbon supported catalyst, Co-P-B, Durability, Fuel cell

### 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 이

들 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 NaBH<sub>4</sub>가 많이 연구 개발되고 있다[3]. NaBH<sub>4</sub>는 10.8 wt%의 높은 수소저장용량을 가지며 반응생성물인 borax는 친환경적이고, 반응물로 재생산가능하다. NaBH<sub>4</sub>의 가수분해 반응속도가 느리기 때문에 촉매를 사용해 수소발생속도를 향상시키며 NaBH<sub>4</sub>저장 중 안정성을 위해 NaOH를 첨가한다[4-8]. 이때 가수분해 반응식은 (1)과 같다.



<sup>†</sup>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.

식 (1)에 사용되는 촉매는 초기에 Pt, Pd, Ru와 같은 귀금속 촉매가 많이 개발되었으나, 귀금속이기 때문에 실용화하기에 적합하지 않았다. Mg, Ni, Co와 같은 전이금속이 저렴하고  $\text{NaBH}_4$ 가수분해 반응에 좋은 촉매 활성화, 촉매 제조 방법도 화학적 환원 방법과 같은 용이한 방법을 이용하기 때문에 많이 연구되고 있다[4-7]. 촉매의 비표면적을 넓히고 연속 흐름반응기에서 수소를 발생시키기 위해서 촉매를 여러 담지체들, 예를 들어  $\text{TiO}_2$ [9,10],  $\text{Al}_2\text{O}_3$ [11], Carbon [12], Zirconia [13], Silica [14], FeCrAlloy [15] 등 다양한 담지체에 담지시켜 연구되고 있다.

그러나 촉매를 지지체에 담지시키는 과정에서 손실이 많고 시간이 많이 소요되므로 비담지 촉매분말을 제조해 팩에 고정시킨 연구도 있었다[16]. 연속 흐름 반응기에서 비담지 촉매 팩의 문제는 촉매 팩의 기공을 통과해 나가는 촉매분말 때문에 촉매 손실률이 높은 문제점이 있다[17]. 그래서 본 연구에서는 이런 문제점을 개선하기 위해 저가이면서 금속지지체에 비해 가볍고, 담지율이 높은 활성탄 지지체를 사용하였다. 활성탄에 Co-B, Co-P-B 촉매를 담지해 촉매 팩에 고정시킨 Co-B/C, Co-P-B/C 촉매와 촉매 팩을 제조해서 그 특성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매 제조

활성탄담지 Co-B/C 촉매는 활성탄(8-12mesh, Samchully Activated Carbon Co.)을  $\text{NaBH}_4$  (98%, Aldrich)와 혼합해 에탄올과 물에 용해시킨 수용액과  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98%, Aldrich) 수용액을 몰비로 3:1이 되게 제조하였다. 물과 에탄올 용매는 물:에탄올을 비를 4:0, 3:1, 2:2, 1:3로 혼합한 4종류를 실험하였다. 활성탄+ $\text{NaBH}_4$ 수용액을 서서히  $\text{CoCl}_2$  수용액에 가하면서 교반하였다. 활성탄+ $\text{NaBH}_4$ 수용액을 모두 가한 후 약 10분간 더 교반하고 정지하였다. 약 30분간 정지하여 층이 형성되면 층분리하고, 침전층을 진공여과하여 증류수로 세척하고 분쇄한 다음 상온 건조하였다.

Co-P-B/C 촉매는  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99\%$ , Aldrich) 수용액과  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  수용액을 몰비로 1 : 1이 되게 혼합하여 Co-P 수용액을 만들고, 활성탄+ $\text{NaBH}_4$ 의 수용액과 Co-P 수용액을 몰비로 3 : 1이 되게 제조하고 활성탄+ $\text{NaBH}_4$ 수용액을 서서히 Co-P 수용액에 가하면서 교반하였다. 이하 제조 방법은 Co-B/C 촉매 제조 방법과 동일하다.

### 2-2. $\text{NaBH}_4$ 가수분해 반응

회분식 반응기에  $\text{NaBH}_4$  농도 20% (wt%) 수용액에 NaOH 1.0% (wt%)되게 한 다음 제조한 각 촉매들을 섬유 팩에 20 mg 담고 가수분해 반응을 진행시켰다. 반응기의 온도가 일정하게 유지되게 열교환시키며 MFM (mass flow meter, CNL Energy)으로 수소 발생량을 측정하였다. MFM으로 수분이 유입되지 않게 하기 위해 반응기 유출 가스를  $-5^\circ\text{C}$ 의 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. 촉매를 1.2 g 담은 섬유 팩 3개를 반응기에 넣고  $\text{NaBH}_4$  용액을 5.0 ml/min 속도로 유입했고 이 때 버퍼의 압력이 0.4~0.5 bar를 넘지 않게 제어하였다. 반응 부산물은 반응기 밑의 통에 들어가 모인 후 일정 시간 간격으

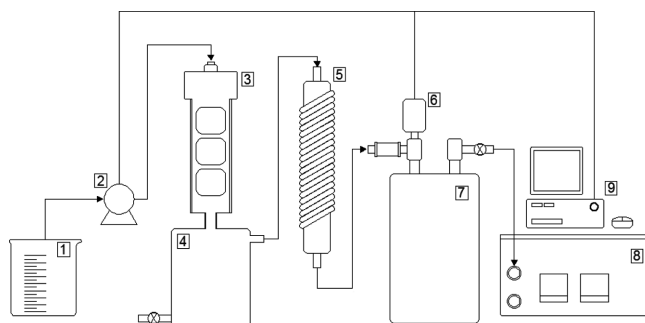


Fig. 1. Schematic diagram of continuous reactor system for  $\text{NaBH}_4$  hydrolysis reaction.

- |                             |                    |
|-----------------------------|--------------------|
| 1. $\text{NaBH}_4$ Solution | 6. Pressure sensor |
| 2. Pump                     | 7. Buffer          |
| 3. Reactor                  | 8. MFM             |
| 4. Byproduct tank           | 9. PC              |
| 5. Condenser                |                    |

로 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 1시간동안  $200^\circ\text{C}$ 에서 전처리를 실시 한 후 분석하였다.

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

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 촉매의 BET 표면적 및 SEM/EDS 분석

활성탄 담지 촉매와 비담지 촉매 BET 분석 결과를 정리해 Table 1에 나타냈다. 활성탄에 촉매를 담지함으로써 BET 표면적이 각각 542, 571  $\text{m}^2/\text{g}$ 이 되어 비담지 촉매보다 표면적이 2~3배 증가했다. 이와 같은 결과는 비담지 촉매의 기공크기보다 더 작은 담지촉매의 기공(23.2, 27.3 Å)이 비담지 촉매보다 더 많은 기공 체적을 차지하고 있기 때문임을 Table 1에서 볼 수 있다.

활성탄 촉매를 담지하는 과정에서 용매선택이 중요한데 본 연구에서는 물과 에탄올을 혼합한 용매를 사용했고, 적합한 용매 혼합비를 결정하기 위한 실험을 하였다(Table 2). 용매 혼합비에 따라 BET 분석하였을 때 BET 면적은 3:1 > 4:0 > 1:3 > 2:2 순서로 어떤 경향성은 없고, 최고와 최저 BET면적 차이는 6% 이하여서 용매 혼합비가 BET 면적에는 많은 영향을 주지 않음을 보였다.

Table 1. BET surface area and pores properties of catalysts

	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Total pore vol ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Micropore vol ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Pore size (Å)
Co-B	184.5	0.167	0.032	36.3
Co-B/C	571.7	0.391	0.121	27.3
Co-P-B	236.8	0.196	0.519	33.1
Co-P-B/C	542.4	0.314	0.129	23.2

**Table 2.** BET surface area and pores properties of catalysts according to solvent mixture ratio

	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Total pore vol ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Micropore vol ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Pore size (Å)
4:0	569	0.354	0.133	24.8
3:1	571	0.391	0.120	27.3
2:2	538	0.316	0.129	23.5
1:3	555	0.342	0.129	24.6

카본 담지촉매 및 비담지 촉매의 표면을 SEM/EDS 분석한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 담지촉매와 비담지 촉매의 겉표면에서 촉매 형태는 큰 차이를 보이지 않고 있다. 금속에 담지시켰을 때처럼[18] 선명하지는 않지만 Co-P-B 촉매는 납작한 형태고 Co-B 촉매는 좀 더 구형에 가까운 형태를 보이고 있다. 이와 같은 Co-P-B 촉매와 Co-B 촉매의 형태차이는 수소 발생에는 크게 관계없으나 입자끼리 연결이 잘 된 Co-P-B 촉매가 수소발생과정에서 손실률이 더 낮을 가능

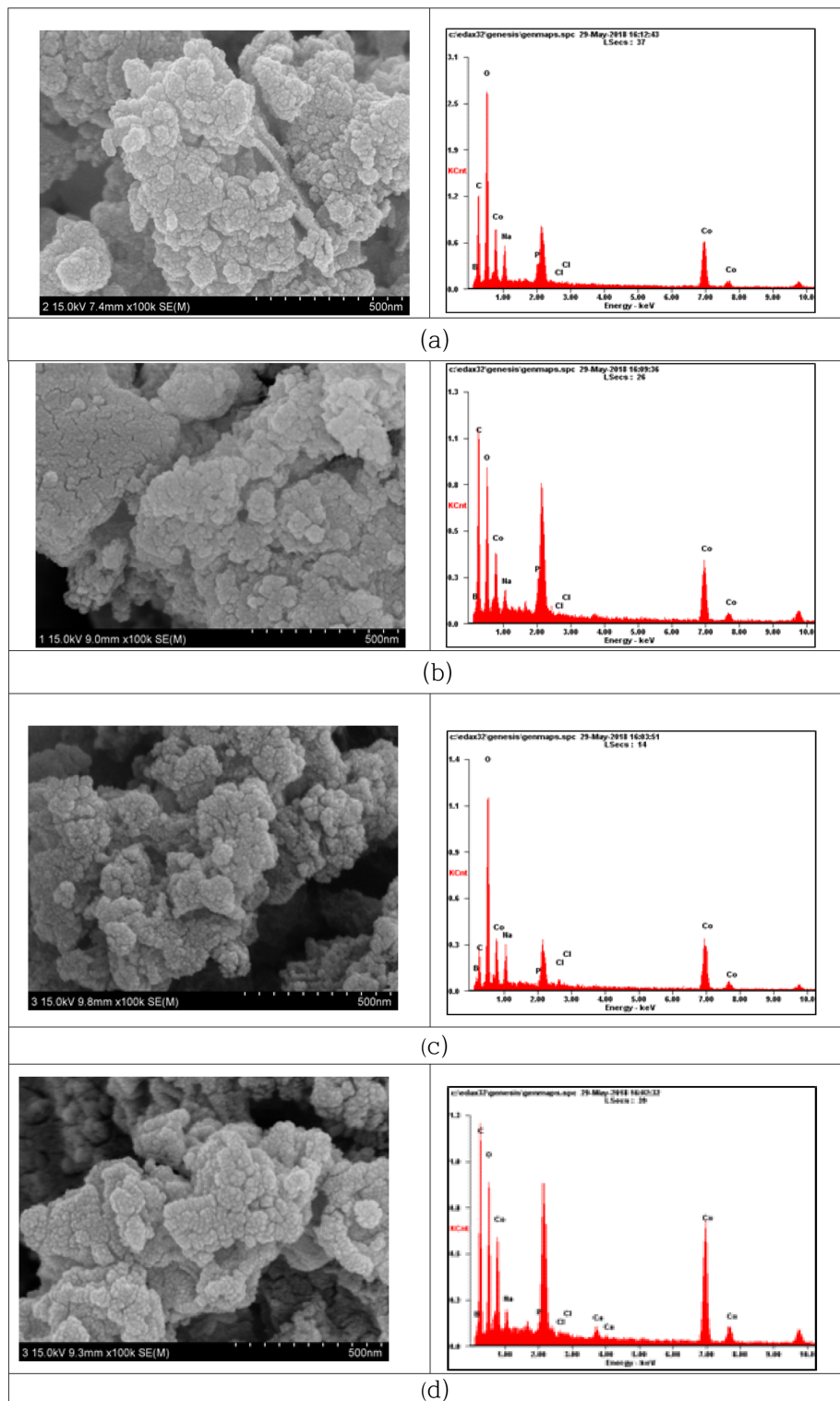

**Fig. 2.** SEM-EDS image of catalysts (a)Co-P-B (b)Co-P-B/C (c)Co-B (d)Co-B/C.

Table 3. Concentration of elements measured by SEM-EDS

	Co		B		P	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
Co-P-B	12.4	3.0	20.0	26.5	1.0	0.5
Co-P-B/C	11.3	2.6	17.1	21.7	1.2	0.6
Co-B	16.2	4.1	28.3	38.8	-	-
Co-B/C	17.1	4.2	18.4	24.4	-	-

성이 있다.

Table 3에 EDS로 분석한 각 원소들의 함량을 비교했다. Co-P-B 촉매는 비담지 촉매가 활성탄 담지 촉매보다 Co와 B가 상대적으로 더 많이 담지 되었고, 그리고 P가 없는 Co-B촉매는 비담지 촉매가 Co는 적게 B는 상대적으로 더 많이 담지된 결과를 보이고 있다. Co-P-B나 Co-P-B/C 촉매의 P 담지량은 원자%로는 각각 0.5%, 0.6%로 매우 작은 양이 담지 되었으나 담지된 촉매 형태와 Co와 B의 양에 영향을 줌을 나타냈다.

### 3-2. 온도 영향 및 활성화 에너지

활성탄 담지 Co-P-B/C 촉매에 의한  $\text{NaBH}_4$  가수분해 반응의 온도영향을 확인하기 위해 50~80 °C 온도 범위에서 온도를 변화시키며 수소발생량을 측정한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 본 연구에서는 담지체가 다르고 동일한 조건에서 실험한 Co-P-B/FeCrAlloy 촉매 결과[15]와 비교하기 위해 Co-P-B/C 촉매만 측정하였다.  $\text{NaBH}_4$  용

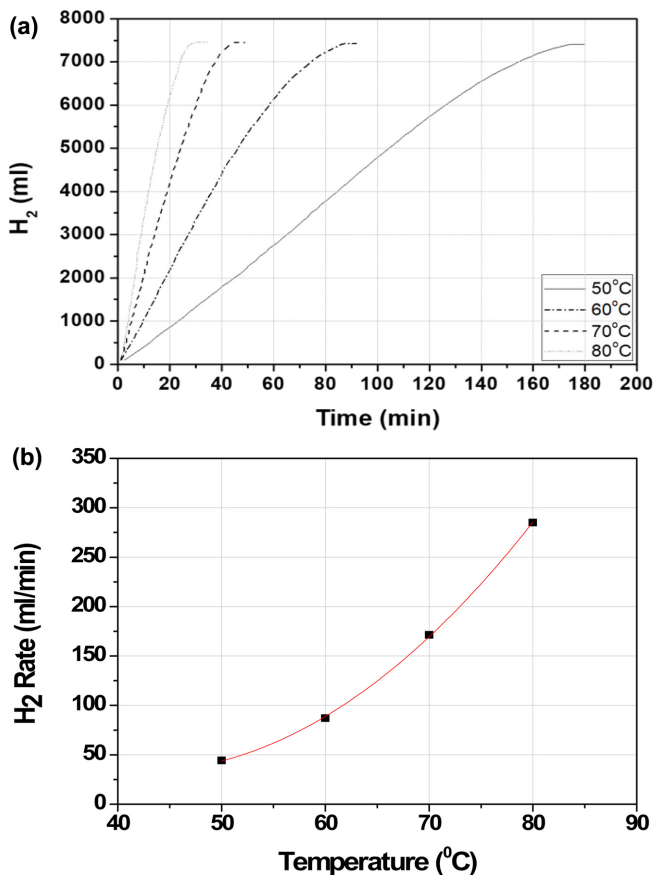


Fig. 3. Hydrogen evolution according to temperature by Co-P-B/C catalyst in batch reactor (a) accumulation volume of hydrogen (b) evolution rate of hydrogen.

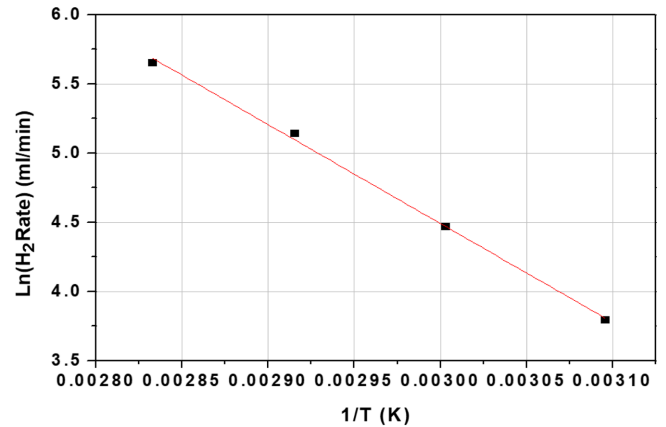


Fig. 4. Arrhenius plot of hydrogen evolution by Co-P-B/C catalyst with 20 wt%  $\text{NaBH}_4$  solution.

액을 회분식 반응기에 넣고 일정 온도에서 반응이 완료될 때까지 누적 수소발생량을 Fig. 3(a)에, (b)에는 각 온도에서 평균 수소발생속도를 나타냈다. 온도가 상승할수록 수소발생속도가 증가하고 있다. 70~80 °C의 온도에서는 수소 발생 속도가 일정한데 낮은 온도 50~60 °C에서는 초기에는 발생속도가 높다가 시간이 지나면서 감소하였다. 이것은 낮은 온도에서는  $\text{NaBH}_4$ 와 결합된 부산물의 겔이 형성되기 때문이라고 보고되었다[18]. Fig. 3을 이용해 아레니우스 plot하여 Fig. 4와 같은 직선을 얻었다. 이 직선의 기울기에 의해 활성화 에너지를 계산한 결과 59.4 kJ/mol이었다. 본 연구에서는 동일한 조건에서 실험한 Co-P-B/FeCrAlloy 촉매가 20 wt%  $\text{NaBH}_4$ 에서 활성화 에너지가 68.9 kJ/mol이었는데[15] 이보다 더 낮아 촉매 활성이 우수함을 확인하였다. 50~60 °C에서 겔 형성이 가수분해 반응 속도를 낮추는 주요 원인인데 비표면적이 높은 활성탄 담지 촉매가 50~60 °C 온도에서 겔 형성 속도가 감소했기 때문이라고 본다.

### 3-3. 활성탄 담지촉매의 수소발생

$\text{NaBH}_4$  20 wt% 용액을 연속반응기에 공급하면서 수소발생속도를 측정해 Fig. 5에 나타냈다. 활성탄 담지 촉매의 수소발생속도가 전체적으로 비담지 촉매에 비해 약간 낮다. 담지체인 활성탄을 포함시킨

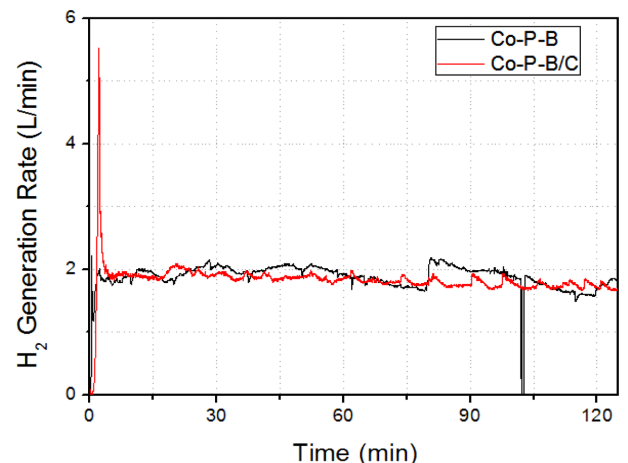


Fig. 5. Comparison of hydrogen evolution with Co-P-B and Co-P-B/C catalyst in continuous reactor.

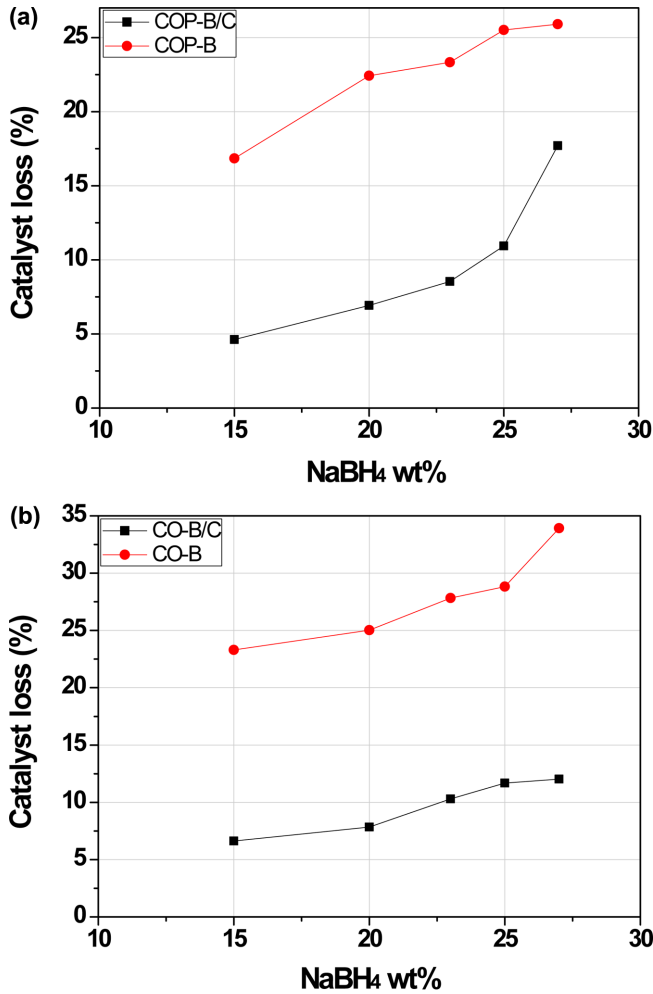


Fig. 6. Comparison of catalyst loss during  $\text{NaBH}_4$  hydrolysis reaction in continuous reactor (a) Co-P-B vs Co-P-B/C (b) Co-B vs Co-B/C.

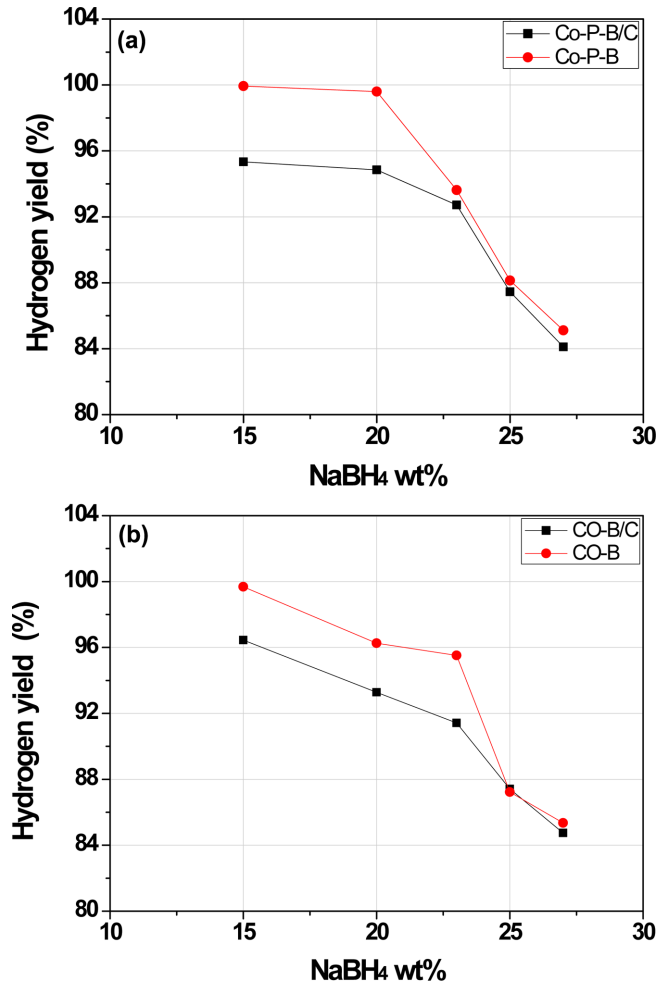


Fig. 7. Comparison of hydrogen yields in continuous reactor (a) Co-P-B vs Co-P-B/C (b) Co-B vs Co-B/C.

무게를 비담지 촉매의 무게와 동일하게 해서 수소를 발생시켜서 실제 촉매량이 작기 때문이다. 수소발생의 안정성 면에서는 Co-P-B/C 활성탄 담지 촉매의 수소발생 표준편차와 최고 편차가 각각 0.11, 0.14 l/min 으로 비담지 촉매의 0.13, 0.17 l/min 보다 낮아 안정성이 더 우수함을 나타내고 있다. Co-B/C 촉매도 Co-B에 비해 수소발생이 더 안정적이었다. 활성탄 담지 촉매가  $\text{NaBH}_4$  용액과 촉매접촉이 팩 내에서 보다 안정적으로 이뤄질 수 있기 때문이라고 본다.

촉매 손실률을  $\text{NaBH}_4$  무게%에 따라 Fig. 6에 나타냈다. 전체적으로  $\text{NaBH}_4$  무게% 증가하면서 용액의 점성증가에 따라 손실률이 증가하였다[19]. Co-P-B/C는 Co-P-B에 비해 손실률이 약 1/2로 감소했고 Co-B/C는 Co-B에 비해 손실률이 약 1/3로 감소했다. 활성탄 담지체가 반응 중에 촉매를 지지해 줌으로써 촉매가 팩을 통과해 유실되는 것을 방지한 효과라고 본다. SEM 사진에서 보인 것처럼 (Fig. 2) Co-B 촉매가 Co-P-B 촉매에 비해 구형이어서 Co-P-B에 비해서 손실률이 높는데 활성탄에 담지함으로써 손실을 방지에 더 큰 효과를 본 것을 알 수 있다.

수소수율을  $\text{NaBH}_4$  무게%에 따라 Fig. 7에 나타냈다. 전체적으로  $\text{NaBH}_4$  농도가 증가하면서 용액의 점성증가에 따라 수소수율이 감소하였다[18]. 용액의 점도 증가에 따라 촉매와  $\text{NaBH}_4$ 의 접촉이 어

려워지기 때문이다[19]. 그리고 활성탄 담지 촉매의 수소수율이 비담지 촉매보다 전체적으로 작는데 탄소가 차지하는 무게 때문에 Co-P-B 촉매량이 작기 때문이다. 그렇지만  $\text{NaBH}_4$  무게%가 23% 이상에서는 비담지와 차이가 감소했는데 이는  $\text{NaBH}_4$  농도가 높아질 때 활성탄 지지체가 촉매와 용액의 접촉을 향상시켜주기 때문이라고 판단된다. 무인항공기 등 이송용 연료전지의 수소공급원으로  $\text{NaBH}_4$  가수분해를 이용하기 위해서는 경량화가 필수적이고 이를 위해서  $\text{NaBH}_4$  용액이 고농도로 적용되고 있다. 이런 면에서 볼 때 23%이상에서 수소수율이 비담지와 차이가 크지 않고 촉매 손실률이 작은 활성탄 담지 촉매가 이송용 연료전지 시스템에 적합하다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

활성탄에  $\text{NaBH}_4$  가수분해 촉매를 담지시킴으로써 BET 면적이 2~3배 증가한 500  $\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 Co-B/C, Co-P-B/C 촉매를 제조할 수 있었다.

BET 면적이 증가하였지만 수소발생속도가 증가하지는 않았고, 활성탄에 촉매를 담지함으로써 수소발생특성이 비담지 촉매보다 더 안정적인 효과가 있었다.

Co-P-B/C 촉매 활성화 에너지는 59.4 kJ/mol로 FeCrAlloy담지체를 이용한 Co-P-B/FeCrAlloy 촉매보다 9.5 kJ/mol 낮은 값을 보였다.

탄소가 차지하는 무게로 인해 활성탄 담지 촉매는 Co-P-B 촉매양이 작기 때문에 수소수율이 비담지 촉매보다 낮지만, NaBH<sub>4</sub> 농도 23 wt% 이상에서는 비담지 촉매와 비슷한 수소수율을 나타냈다.

Co-P-B/C는 Co-P-B에 비해 촉매 손실률이 약 1/2로 감소했고 Co-B/C는 Co-B에 비해 촉매 손실률이 약 1/3로 감소되어 촉매 팩을 이용한 비담지 촉매의 내구성 문제점을 해결할 수 있었다.

## References

1. 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](http://wintergreenresearch.com/reports/Commercial%20UAS.html).
2. Bradley, T. H., Moffitt, B. A., Mavris, D. N. and Parekh, D. E., "Development and Experimental Characterization of a Fuel Cell Powered Aircraft," *J. Power Sources*, **171**, 793-801(2007).
3. Liu, B. H. and Li, Z. P., "A Review: Hydrogen Generation from Borohydride Hydrolysis Reaction," *J. Power Sources*, **187**, 527-534(2009).
4. Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A. and Filippi, M., "Studies on Catalytic Behavior of Co-Ni-B in Hydrogen Production by Hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **298**, 1-6(2009).
5. 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).
6. Fernandes, R., Patel, N. and Miotello, A., "Hydrogen Generation by Hydrolysis of Alkaline NaBH<sub>4</sub> Solution with Cr-promoted Co-B Amorphous Catalyst," *Appl. Catal. B*, **92**, 68-74(2009).
7. 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<sub>4</sub>," *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 2893-2900(2009).
8. Moon, G. Y., Lee, S. S., Yang, G. R. and Song, K. H., "Effects of Organic Acid Catalysts on the Hydrogen Generation from NaBH<sub>4</sub>," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(2), 474-479(2010).
9. 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).
10. Simagina, V. I., Netskina, O. V., Komova, O. V., Odegova, G. V., Kochubei, D. I. and Ishchenko, A. V., "Activity of Rh/TiO<sub>2</sub> Catalysts in NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis: The Effect of the Interaction Between RhCl<sub>3</sub> and the Anatase Surface During Heat Treatment," *Kinetics and Catalysis*, **49**(4), 568-573(2008).
11. 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).
12. 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," *Kinetics and Catalysis*, **48**(1), 168-175(2007).
13. Demirci, U. B. and Garin, F., "Promoted Sulphated-zirconia Catalysed Hydrolysis of Sodium Tetrahydroborate," *Catal. Commun.*, **9**(6), 1167-1172(2008).
14. Chen, Y. and Kim, H., "Ni/Ag/silica Nanocomposite Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> Solution," *Mater. Lett.*, **62**, 1451-1454(2008).
15. Hwang, B. C., Jo, A. R., Sin, S. J., Choi, D. K., Nam, S. W. and Park, K. P., "NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis Reaction Using Co-P-B Catalyst Supported on FeCrAlloy," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 35-41(2013).
16. Lee, H. R., Na, I. C. and Park, K. P., "Characteristics of Hydrolysis Reaction Using Unsupported Catalyst at High Concentration of NaBH<sub>4</sub> Solutions," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(5), 587-592(2016).
17. Oh, S. J., Jung, H. S., Jeong, J. J., Na, I. C., Ahn, H. G. and Park, K. P., "Hydrolysis Reaction of NaBH<sub>4</sub> Using Unsupported Co-B, Co-P-B Catalyst," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(1), 11-15(2015).
18. 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<sub>4</sub> Hydrolysis Reaction," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(5), 516-520(2011).
19. Hwang, B. C., Jo, A. R., Sin, S. J., Choi, D. K., Nam, S. W. and Park, K. P., "Durability of Co-P-B/Cu Catalyst for NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis Reaction," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(4), 627-631(2012).