



## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ БОРОГИДРИДА НАТРИЯ НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЩЕЛОЧНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ\*

*Х. Селиккан<sup>1</sup>, М. Сахин<sup>2</sup>, М. Левент Аксу<sup>3\*</sup>, Т.Н. Везироглу<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>Университет Гази, факультет естественных наук, кафедра химии, Текникокуллар, Анкара, 06500, Турция

<sup>2</sup>Турецкий Институт исследования и разведки полезных ископаемых, Балгат, Анкара, 06520, Турция

<sup>3</sup>Университет Гази, Факультет образования, кафедра химии, Текникокуллар, Анкара, 06500, Турция

<sup>4</sup>Институт чистой энергии, Университет Майямы, Корал-Гейблс, Майямы, Флорида, 33124, США

doi: 10.15518/isjaee.2018.13-15.080-086

Заключение совета рецензентов: 28.06.17 Заключение совета экспертов: 12.10.17 Принято к публикации: 21.12.17

Данное исследование связано с электрохимическим окислением  $\text{NaBH}_4$  на электродах из Au, Pt, Pd и Ni с помощью циклической вольтамперометрии и вольтамперометрии с прямоугольным сигналом. Установлено, что наиболее эффективным металлом для окисления борогидрида натрия является Au. Электроды из Pt и Pd также показали определенную действенность, в то время как Ni не был эффективен. Наблюдалось, что соединение дает два последовательных шага окисления с переносом 6 и 2 электронов. Проведенные эксперименты при удержании напряжения на уровне  $-0,8$  В показали, что полученное соединение адсорбируется на поверхности электрода и постепенно снижает его каталитическую активность.

Ключевые слова: борогидрид натрия; электрохимия; водный раствор.

## THE INVESTIGATION OF THE ELECTROOXIDATION OF SODIUM BOROHYDRIDE ON VARIOUS METAL ELECTRODES IN AQUEOUS BASIC SOLUTIONS

*Huseyin Celikkan<sup>1</sup>, Mukerrem Sahin<sup>2</sup>, M. Levent Aksu<sup>3\*</sup>, T. Nejat Veziroglu<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>Gazi University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Teknikokullar, Ankara, 06500, Turkey

<sup>2</sup>Turkish Mineral Research and Exploration Institute, Balgat, Ankara, 06520, Turkey

<sup>3</sup>Gazi University, Faculty of Education, Department of Chemistry, Teknikokullar, Ankara, 06500, Turkey

<sup>4</sup>Clean Energy Institute, University of Miami, Coral Gables, Miami, FL, 33124, USA

\*Селиккан Х., Сахин М., Аксу М.Л., Везироглу Т.Н. Исследование процессов электролитического окисления борогидрида натрия на электродах из различных металлов в щелочных водных растворах // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;(13-15):80-86.

Ранее публиковалась в International Journal of Hydrogen Energy (IJHE), 2007;32:588-593. © 2006 International Association for Hydrogen Energy. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.; автор-корреспондент: тел.: +90 312 2126470x3758; e-mail: maksu@gazi.edu.tr (М.Л. Аксу).

This study is related to the electrochemical oxidation of  $\text{NaBH}_4$  on Au, Pt, Pd and Ni electrodes by the use of cyclic and square wave voltammetry. The most effective metal for the oxidation of sodium borohydride was found to be Au. Pt and Pd electrodes also showed certain activity while Ni was not effective. The compound was observed to give two consecutive oxidation steps with 6 and 2 electron transfers. The experiments conducted while keeping the potential at  $-0.8\text{V}$  showed that the resulting compound is adsorbed upon the electrode surface and gradually decrease its catalytic activity.

Keywords: sodiumborohydride; electrochemistry; aqueous solution.



Турхан Н. Везироглу  
T.N. Veziroglu

**Сведения об авторе:** д-р наук (теплообмен), профессор, президент Международной ассоциации водородной энергетики, член 18 научных организаций.

**Образование:** Городской профессиональный колледж, Имперский колледж науки и техники (Великобритания), Лондонский университет по специальности «машиностроение» (1946 г.); доктор наук по теплообмену (1951 г.).

**Награды:** лауреат нескольких международных наград.

**Опыт работы:** профессор, заведующий кафедрой технического факультета в университете Майами (1962–1979 гг.); директор Института чистой энергии (США), Coral Gables, Флорида (1974–2009 гг.); основатель и директор Международного центра технологий по водородной энергетике, Стамбул, Турция (2004–2007 гг.); почетный профессор университета Майами (2009 – по настоящее время); основатель и президент Международной ассоциации водородной энергетики (1976 – по настоящее время); почетный главный редактор Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE).

**Область научных интересов:** неустойчивость двухфазного потока; внутренняя теплопередача; солнечная энергия; глобальное потепление; экологические проблемы; возобновляемые источники энергии и система использования водородной энергии.

**Публикации:** более 350, редактор 160 книг и трудов конференций, соавтор книги «Солнечная водородная энергетика: сила, которая сохранит Землю».

**Information about the author:** Ph.D. in Heat Transfer, Professor, President of International Association for Hydrogen Energy, a member of 18 scientific organizations.

**Education:** the City and Guilds College, the Imperial College of Science and Technology, University of London with degrees in Mechanical Engineering, 1946, advanced studies in engineering, 1947; Ph.D. in Heat Transfer, 1951.

**Awards:** recipient of several international awards.

**Experience:** University of Miami, Engineering faculty, Department Chairman, Professor, 1962–1979; Clean Energy Research Institute, Coral Gables, FL, Director, 1974–2009; International Centre for Hydrogen Energy Technologies, Istanbul, Turkey, Founding Director, 2004–2007. University of Miami, Professor Emeritus, 2009–present. International Association for Hydrogen Energy, Founding President, 1976–present. Honorary Editor-in-Chief of the International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAEE).

**Research interests:** two-phase flow instabilities; interstitial heat transfer; solar energy; global warming; environmental problems; renewable energy sources and hydrogen energy system.

**Publications:** more than 350, editor of 160 books and proceedings, co-author of the book “Solar Hydrogen Energy: the Power to Save the Earth”.

## 1. Введение

В последние годы поиск альтернативной формы энергии ускорился в связи с тем, что источники органического топлива критически истощены, и в будущем их будет недостаточно для удовлетворения общемирового спроса. Исследования в этой области направлены в основном на поиск экологически безопасной, рентабельной и эффективной формы энергии. Использование газообразного водорода в транспортных средствах позволит значительно снизить выбросы в атмосферу вредных оксидов серы и азота, а также смога. Единственными отходами, образующимися в результате сгорания водорода в двигате-

лях, является вода. Самая большая проблема при использовании водорода в качестве топлива – сложность его хранения. А хранение жидкого водорода в резервуарах является и сложным, и дорогостоящим. Решить эту проблему можно за счёт гидридов металлов, таких как  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{AlH}_3$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{NaBH}_4$  [1],  $\text{LiBH}_4$  [2] и  $\text{NaAlH}_4$ , или за счёт хранения водорода в углеродных нанотрубках или активированном углероде [3]. Боргидриды, которые обладают высокой способностью накопления водорода, имеют очевидное преимущество в сравнении с другими соединениями для хранения водорода.

Уже существуют прототипы автомобилей с водородными топливными элементами, используя

щими  $\text{NaBH}_4$  [4]. При гидролизе половина водорода поступает из  $\text{NaBH}_4$ , а другая половина – из воды. При подходящих условиях количество водорода, которое можно получить из 1 грамма гидроксида, составляет: из  $\text{NaBH}_4$  – 0,213 г, из  $\text{NaH}$  – 0,084 г; из  $\text{LiH}$  – 0,254 г [5].

Борогидрид натрия высокочувствителен к влаге и быстро распадается во влажных условиях. Однако в сильнощелочных растворах борогидрид натрия высокостабилен и может храниться в течение продолжительного времени. Реакция борогидрида натрия в растворе при подходящем катализаторе дает газообразный водород, и гидрид превращается в метаборат натрия ( $\text{NaBO}_2$ ) [5–7]. Полученный метаборат можно перевести обратно в борогидрид натрия [8]. На производство  $\text{NaBH}_4$  имеется множество патентов [9–11], изучение которых показало, что электрохимическое производство  $\text{NaBH}_4$  является наиболее экономичным и перспективным способом [12].

Первый этап электрохимического синтеза соединения – определение его электрохимического поведения. Данная работа посвящена исследованию электрохимического поведения  $\text{NaBH}_4$  в щелочных средах на различных металлических электродах с использованием циклической вольтамперометрии (ЦВ) и вольтамперометрии с прямоугольным сигналом (ВПС). Помимо этих методов электрохимические параметры системы изучались с помощью вращающегося дискового электрода (ВДЭ) с Pt-диском диаметром 2 мм.

## 2. Эксперимент

Исследования проводились в 0,5 М растворе  $\text{NaOH}$  (вод.) с использованием обернутых тефлоном электродов из Au, Pt (2 мм в диаметре) и электродов из Pd и Ni размером 1,13 см<sup>2</sup>. Хроноамперометрические исследования проводились с использованием платинового дискового ультрамикророзэлектрода (УМЭ) диаметром 10 мкм. Контрольным и интегрирующим электродами соответственно были Ag/AgCl (3 М KCl) и Pt-проволока. Все растворы были приготовлены с дистиллированной водой, а электроды полировали оксидом алюминия 0,3 мкм, раствор продували очищенным азотом в течение 15 минут и накрывали после каждого эксперимента.

Все электрохимические эксперименты проводились на электрохимическом анализаторе CH Instruments 660 В и стенде BAS C и BAS RDE с Pt-электродом.

### 2.1. Методы

*Исследования с циклической вольтамперометрией (ЦВ).* Исследования ЦВ проводились с использованием рабочих электродов из Pt, Pd, Au и Ni в растворе  $\text{NaOH}$  0,5 М, содержащем 1 мМ  $\text{NaBH}_4$ . Кроме того, исследовалось изменение пикового тока при концентрации  $\text{NaBH}_4$ .

*Исследования с вольтамперометрией с прямоугольным сигналом (ВПС).* Были взяты вольтамперо-

граммы 1 мМ  $\text{NaBH}_4$  в 0,5 М растворе  $\text{NaOH}$  на электродах из Au, Pt и Pd. Система поддерживалась при –0,8 В на электроде из Au, который показал самую высокую плотность пикового тока для определенных периодов и был просканирован в положительном направлении.

*Хроноамперометрические исследования (ХАИ).* Для определения коэффициентов диффузии и числа переданных электронов использовались хроноамперометрические угловые коэффициенты Коттрелла для 1 мМ ферроцианида (который давал обратимый перенос 1 электрона) и для 1 мМ  $\text{NaBH}_4$  на Pt УМЭ.

*Исследования вращающегося дискового электрода (ВДЭ).* Для определения значений  $D_0$  и  $n$  использовались кривые ВДЭ для 1 мМ контрольного раствора ферроцианида (в 0,5 М водного  $\text{KNO}_3$ ) и для 1 мМ  $\text{NaBH}_4$  при скорости вращения 1 000 об/мин.

## 3. Результаты и обсуждение

Циклические вольтамперометрические кривые для борогидрида натрия на Au-электроде изображены на рис. 1. Отмечено, что  $\text{NaBH}_4$  окислялся при –0,40 В на Au-электроде при низких скоростях сканирования (рис. 1). Наблюдалось, что этот потенциал смещался до –0,32 В при высоких скоростях сканирования (5 В/с). Было отмечено, что  $\text{NaBH}_4$ , обладавший характером полностью необратимого окисления при низких скоростях сканирования, показал небольшой пик уменьшения около –0,42 на высоких скоростях сканирования. Это указывает на то, что полностью обратимое окисление не происходило при высоких скоростях сканирования, и полученный метаборат не был преобразован в гидрид бора. Наблюдалось смещение потенциалов окисления борогидрида в сторону отрицательных потенциалов по мере увеличения скорости сканирования (рис. 1).

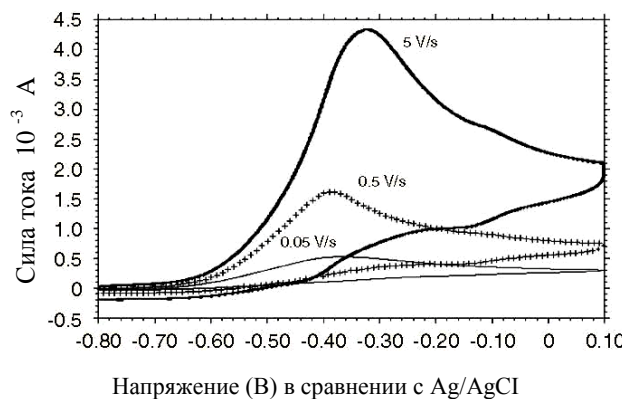


Рис. 1 – Окисление  $1,8 \times 10^{-5}$  М  $\text{NaBH}_4$  на Au-электроде при разных скоростях сканирования  
Fig. 1 – The oxidation of  $1,8 \times 10^{-5}$  М  $\text{NaBH}_4$  on Au electrode at different scan rates

Небольшие симметричные пики, наблюдаемые при –0,2 В, указывают на слабую адсорбцию реагента. Тот факт, что катодный и анодный пики не сим-

метричны, свидетельствует о наличии квазиобратимой реакции. Приведенное ниже уравнение Рэндлса – Шевчика полезно для определения того, контролируется ли электрохимическая реакция диффузией. Линейность графика  $i_p - v^{1/2}$  является проверкой диффузионного контроля (рис. 2).

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} D_o^{1/2} C_o v^{1/2} .$$

Это соотношение показывает, что пиковый потенциал изменяется линейно с концентрацией электроактивного соединения. Тот факт, что пик при 0,4 В, который относится к электроокислению борогидрида натрия, изменяется линейно с концентрацией борогидрида, указывает на то, что его удобно было бы использовать при электроаналитическом определении борогидрида натрия (рис. 3 и 4).

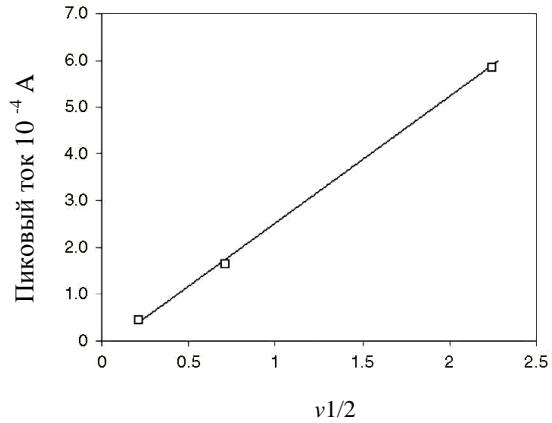


Рис. 2 –  $i_p - v^{1/2}$  график  $1,8 \times 10^{-5}$  М NaBH<sub>4</sub> на Au-электроде  
Fig. 2 –  $i_p - v^{1/2}$  plot of  $1,8 \times 10^{-5}$  M NaBH<sub>4</sub> on Au electrode

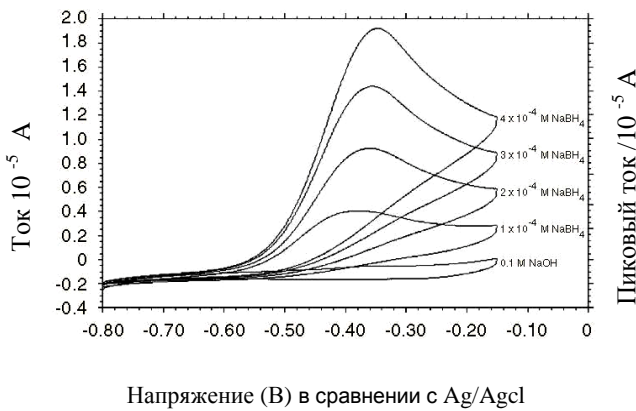


Рис. 3 – Циклическая вольтамперометрическая кривая окисления NaBH<sub>4</sub> на Au при различных концентрациях ( $v = 50$  мВ/с)  
Fig. 3 – The cyclic voltammetric oxidation curve of NaBH<sub>4</sub> on Au at different concentrations ( $v = 50$  mV/s)

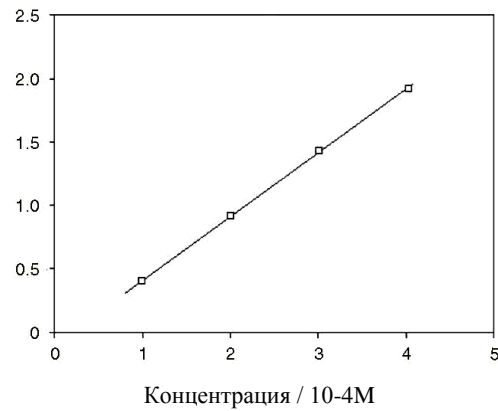


Рис. 4 – Изменение пиковых токов с концентрацией NaBH<sub>4</sub> на Au-электроде  
Fig. 4 – The change of peak currents with NaBH<sub>4</sub> concentration on Au electrode

Исследование циклических вольтамперометрических кривых NaBH<sub>4</sub> на Pt-электроде в щелочных средах показало, что NaBH<sub>4</sub> в основном окисляется в области десорбции водорода Pt-электрода (рис. 5).

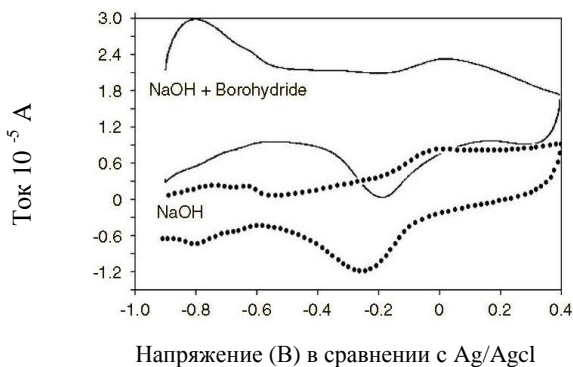


Рис. 5 – Циклические вольтамперограммы 0,5 М NaOH и 0,5 М  $1,8 \times 10^{-3}$  М NaBH<sub>4</sub> на Pt-электроде со скоростью сканирования 50 мВ/с  
Fig. 5 – The cyclic voltammograms 0.5M NaOH and 0.5M NaOH +  $1,8 \times 10^{-3}$  M NaBH<sub>4</sub> on Pt electrode at a scan rate of 50 mV/s

На рисунке показано, что каталитические поверхностные оксиды Pt не были активны в отношении окисления NaBH<sub>4</sub>.

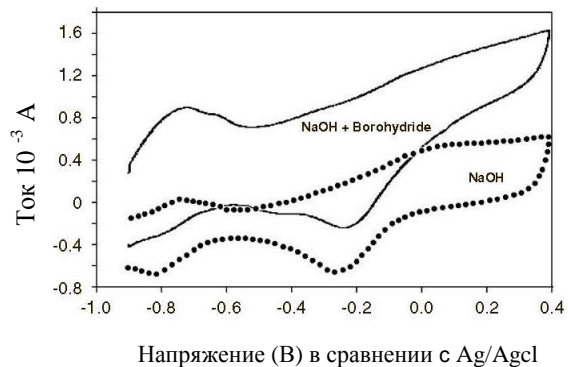
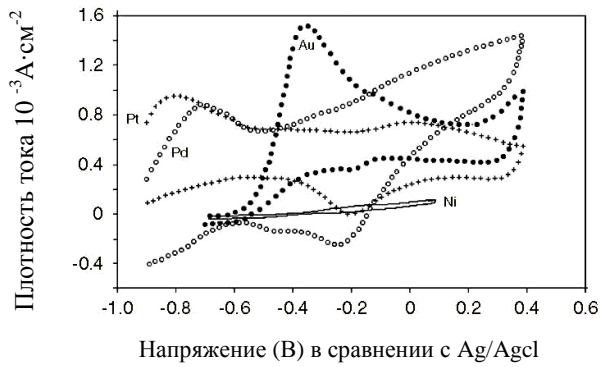
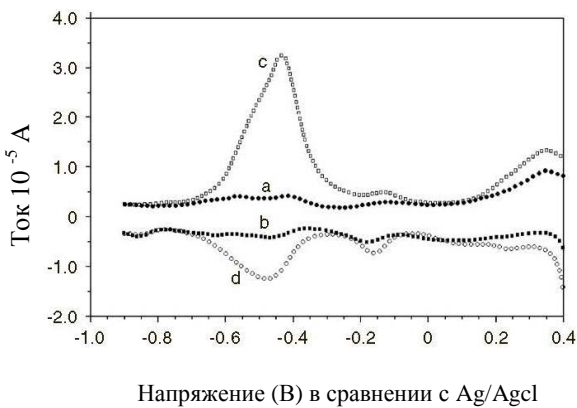


Рис. 6 – Циклические вольтамперограммы 0,5 М NaOH и  $1,8 \times 10^{-3}$  М NaBH<sub>4</sub> на Pd-электроде со скоростью сканирования 50 мВ/с  
Fig. 6 – The cyclic voltammograms 0.5M NaOH and 0.5M NaOH +  $1,8 \times 10^{-3}$  M NaBH<sub>4</sub> on Pd electrode at a scan rate of 50 mV/s

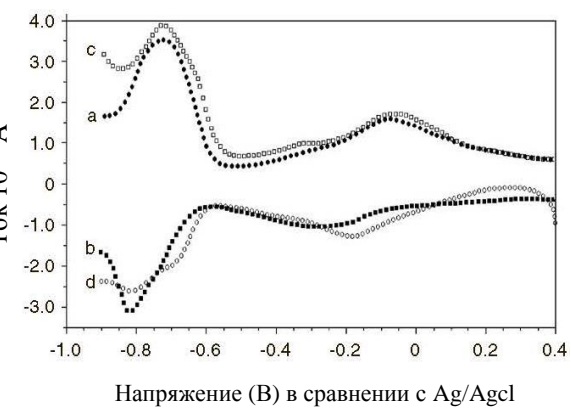
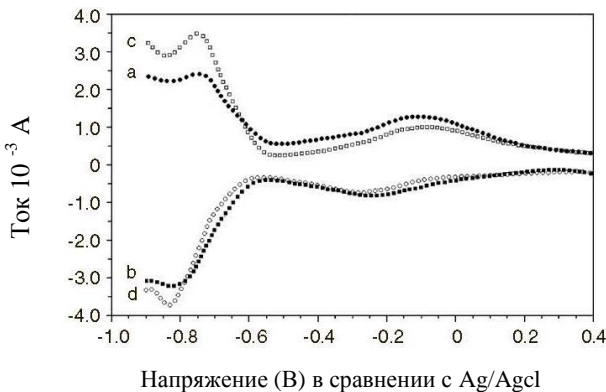




**Рис. 7** – Сравнение окисления  $\text{NaBH}_4$  на электродах из Au, Pt, Pd и Ni  
**Fig. 7** – The comparison of the oxidation of  $\text{NaBH}_4$  on Au, Pt, Pd and Ni electrodes



**Рис. 8** – Квадратно-волновые вольтамперограммы  $\text{NaBH}_4$  на Au-электроде (вкл.  $E_s = 0,001$  В, ампл. имп. = 25 мВ): а – для NaOH в анодном направлении; б – для NaOH в катодном направлении; с – для  $\text{NaBH}_4$  в анодном направлении; д – для  $\text{NaBH}_4$  в катодном направлении  
**Fig. 8** – The square wave voltammograms of  $\text{NaBH}_4$  on Au electrode (Inc  $E_s = 0,001$  V, pulse amp. = 25 mV): (a) for NaOH in anodic direction; (b) for NaOH in cathodic direction; (c) for  $\text{NaBH}_4$  in anodic direction; (d) for  $\text{NaBH}_4$  in cathodic direction



**Рис. 9** – Квадратно-волновые вольтамперограммы  $\text{NaBH}_4$  на Pt-электроде (вкл.  $E_s = 0,001$  В, ампл. имп. = 25 мВ): а – для NaOH в анодном направлении; б – для NaOH в катодном направлении; с – для  $\text{NaBH}_4$  в анодном направлении; д – для  $\text{NaBH}_4$  в катодном направлении  
**Fig. 9** – The square wave voltammograms of  $\text{NaBH}_4$  on Pt electrode (Inc  $E_s = 0,001$  V, pulse amp. = 25 mV): (a) for NaOH in anodic direction; (b) for NaOH in cathodic direction; (c) for  $\text{NaBH}_4$  in anodic direction; (d) for  $\text{NaBH}_4$  in cathodic direction

**Рис. 10** – Квадратно-волновые вольтамперограммы  $\text{NaBH}_4$  на Pd-электроде (вкл.  $E_s = 0,001$  В, ампл. имп. = 25 мВ): а – для NaOH в анодном направлении; б – для NaOH в катодном направлении; с – для  $\text{NaBH}_4$  в анодном направлении; д – для  $\text{NaBH}_4$  в катодном направлении  
**Fig. 10** – The square wave voltammograms of  $\text{NaBH}_4$  on Pd electrode (Inc  $E_s = 0,001$  V, pulse amp. = 25 mV): (a) for NaOH in anodic direction; (b) for NaOH in cathodic direction; (c) for  $\text{NaBH}_4$  in anodic direction; (d) for  $\text{NaBH}_4$  in cathodic direction

Было установлено, что потенциал окисления  $\text{NaBH}_4$  равен  $-0,4$  на всех кривых ЦВ. Количество электронов, перенесенных в пиках, наблюдаемых на вольтамперограммах, определялось с помощью УМЭ, ХАИ и ВДЭ.

Для сравнения на рис. 11 и 12 показаны хроноамперометрические кривые Коттрелла и кривые УМЭ для ферроцианида и борогидрида.

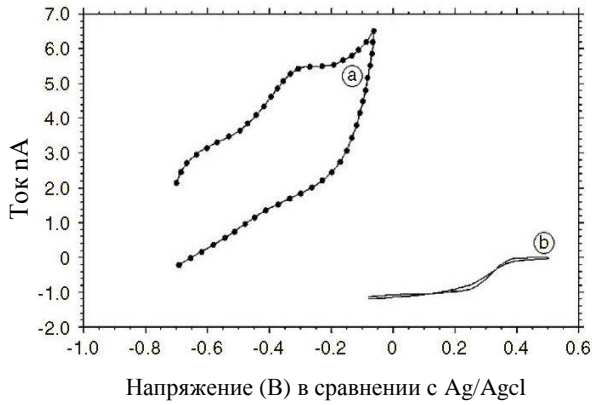


Рис. 11 – Поведение NaBH<sub>4</sub> (a) и ферроцианида (b) на золотом УМЭ

Fig. 11 – The behaviors of NaBH<sub>4</sub> (a) and ferrocyanide (b) on gold UME

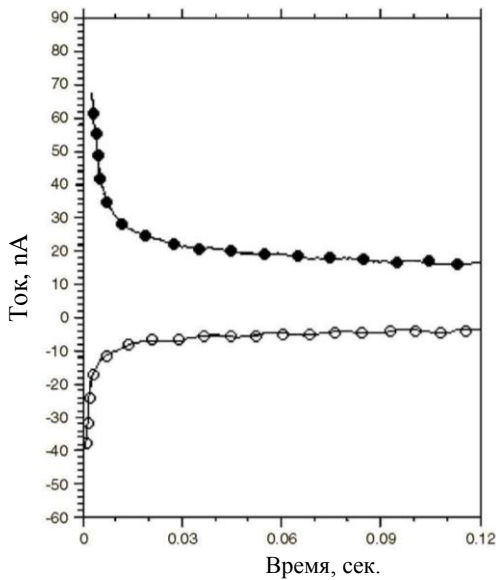


Fig. 12 – Хроноамперометрические кривые для NaBH<sub>4</sub> (---) и ферроцианида (---)

Fig. 12 – The chronoamperometric curves for NaBH<sub>4</sub> (---) and ferrocyanide (---)

Коэффициенты диффузии можно легко определить с помощью хроноамперометрического уравнения Коттрелла:

$$i = \frac{nFA C_0 D_0^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$$

и установившегося ультрамикротока, определенного Барански [13]:

$$i_{ss} = 4rFnC_0D_0,$$

где  $A$ ,  $r$  and  $D_0$  обозначают площадь рабочего электрода, диаметр УМЭ и коэффициент диффузии соединения. Было найдено, что значения  $D_0$  ферроцианида и NaBH<sub>4</sub> равны  $4,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  и  $4,02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Принцип метода ВДЭ довольно прост. Предельный ток переноса одного электрона (в данном случае в ферроцианиде) сравнивается с предельным током исследуемого соединения. Если такие параметры, как концентрация, скорость вращения, площадь электрода остаются постоянными, то количество передаваемых электронов будет зависеть только от предельного тока и коэффициентов диффузии в соответствии с уравнением Левича, приведенным ниже. Кривые ВДЭ для NaBH<sub>4</sub> и ферроцианида при скорости вращения 1 000 об/мин показаны на рис. 13.

$$i_L = 0,29nFD_0^{2/3} \omega^{-1/2} \nu^{-1/6} C_0.$$

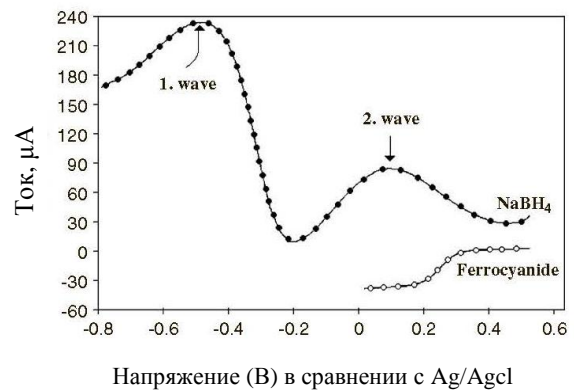


Рис. 13 – Кривые ВДЭ для NaBH<sub>4</sub> (---) и ферроцианида (---)

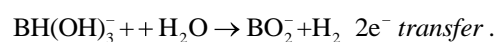
Fig. 13 – The RDE curves for NaBH<sub>4</sub> (---) and ferrocyanide (---)

Было установлено, что предельные токи первой и второй волн окисления равны 225 µA и 87 µA соответственно.

Предельный ток для ферроцианида составляет 40 µA (рис. 13). Используя уравнение Левича и предполагая, что кинематическая вязкость воды не изменяется, эти предельные токи могут быть записаны в следующем виде:

$$\frac{i_{(1) \text{ Ferrocyanide}}}{i_{(1) \text{ Borohydride}}} = \frac{1 \times (D_{\text{Ferrocyanide}}^0)^{3/2}}{n \times (D_{\text{Borohydride}}^0)^{3/2}}.$$

С помощью этого уравнения было определено, что число электронов, переданных этими волнами, равно 6,01 и 2,32 соответственно. Поэтому можно записать следующий механизм окисления NaBH<sub>4</sub> в щелочной среде:



Предыдущие исследования утверждают, что в первую очередь происходит перенос 2e [13].

Данные ВДЭ показали, что сначала было два последовательных переноса электронов с реакцией

гидролиза  $be$ , за которой последовала  $2e$ , как показано выше при сравнении пиковых токов с ферроценом, который, как известно, дает полностью обратимую волну переноса  $1e$ . Тот факт, что передача  $be$

рассматривается как одна волна, показывает, что имели место быстрые реакции переноса электронов, следующие друг за другом.

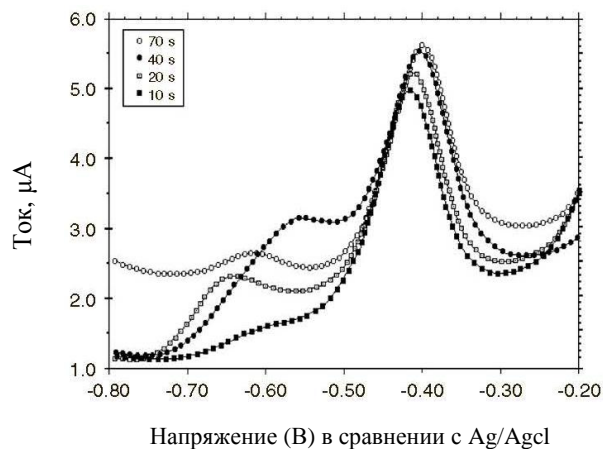


Рис. 14 – Поведение ВПС  $NaBH_4$  при  $-0,8$  В в разные периоды  
Fig. 14 – The SWV behavior of  $NaBH_4$  kept at  $-0.8V$  for different periods

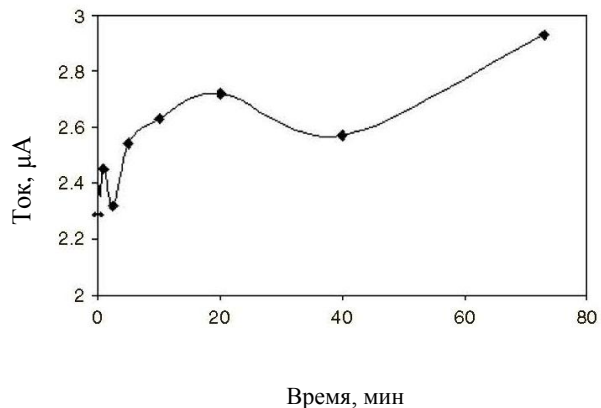


Рис. 15 – Изменение текущих значений  $NaBH_4$  по сравнению с периодом ожидания при  $0,8$  В  
Fig. 15 – The change of current values of  $NaBH_4$  against the waiting period at  $0.8V$

$NaBH_4$  удерживался на  $-0,8$  В, значения выше его окислительного потенциала, в разные периоды (рис. 14). Установлено, что токи увеличиваются, а напряжения смещаются в сторону положительных значений с увеличением периода. График времени ожидания по отношению к пиковым значениям тока увеличивается экспоненциально (рис. 15). Это показывает, что соединение адсорбируется на поверхности и уменьшает свою электрокаталитическую способность.

#### 4. Заключение

Установлено, что наиболее эффективным металлом для окисления борогидрида натрия является Au. Электроды из Pt и Pd также показали определенную активность, в то время как Ni был неэффективен. Наблюдалось, что соединение проходит два последовательных шага окисления с 6 и 2 переносами электрона. Эксперименты, проведенные с удержанием напряжения на  $-0,8$  В, показали, что полученное соединение адсорбируется на поверхности электрода и постепенно снижает его каталитическую активность.

#### References

[1] Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M. A safe, portable hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2000;25:969–75.  
[2] Kojima Y., Kawai Y., Kimbara M., Nakanishi H., Matsumoto S. Hydrogen generation by hydrolysis reaction of lithium borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004;29:1213–7.

[3] Fakioglu E., Yurum Y., Veziroglu T.N. A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004;29:1371–6.

[4] <http://www.millenniumcell.com/solutions/natrium.html>

[5] Kojima Y., Suzuki K., Fukumoto K., Sasaki M., Yamamoto T., Kawai Y., Hayashi H. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2002;27:1029–34.

[6] Kim J., Lee H., Han S., Kim H., Song M., Lee J. Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004;29:263–7.

[7] Amendola S., Binder M., Sharp-Goldman S., Kelly M., Petillo P. Process for making a hydrogen generation catalyst. US Patent 6,683,025; 26 October 2004.

[8] Kojima Y., Haga T. Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003;28:989–93.

[9] Li Z.P., Morigazaki N., Liu B.H., Suda S. Preparation of sodium borohydride by the reaction of  $MgH_2$  with dehydrated borax through ball milling at room temperature. *J. Alloys Comp.*, 2003;349:232–6.

[10] James B.D., Wallbridge M.G.H. Metal tetrahydroborates. *Prog. Inorg. Chem.*, 1970;11:99–231.

[11] Snover J., Wu Y. Recycle of discharged sodium borate fuel. US Patent 6,706,909; 12 May 2003.

[12] Cooper B.H. Electrolytic process for the production of alkali metal borohydrides. US Patent 3,734,842; 22 May, 1973.

[13] Baranski A.S., Fawcett W.R., Gilbert C.M. Use of microelectrodes for the rapid determination of the number of electrons involved in an electrode reaction. *Anal. Chem.*, 1985;57:166.

