

Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri Sodium Borohydride Production Methods

M. S. U. Bilici

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, AR-GE Dairesi Başkanlığı, ANKARA

ÖZET: Sodyum borhidrür, çeşitli organik ve inorganik prosesler için uygun bir indirgeyicidir. Ayrıca, sodyum borhidrür fazla miktarda yoğunlaştırılmış hidrojenin güvenli olarak taşınmasına ve depolanmasına olanak sağlayan bir bileşiktir. Ancak, sodyum borhidrürün yüksek üretim maliyeti yaygın olarak kullanımı engellemektedir. Sodyum borhidrürün de diğer yakıtlar içerisinde değerlendirilebilmesi endüstriyel ölçekte üretilebilirliğine bağlıdır. Bu bildiride, sodyum borhidrür üretiminde kullanılan farklı üretim yöntemleri hakkında bilgi verilmektedir.

ABSTRACT: Sodium borohydride is a versatile reducing agent in various organic and inorganic processes. In addition, sodium borohydride such a compound that can be used carry and store impressive amount of concentrated hydrogen safely. However, it has not achieved it's indicated widespread usage simply because of it's high cost. As with all fuels, acceptance of sodium borohydride in the commercial market is partially dependent on the availability of industrial scale quantities. This article relates to different processes for producing sodium borohydride.

1. GİRİŞ

Periyodik tablonun aktinitler dışındaki tüm elemanlarının borhidrürleri bulunmakla birlikte, ticari önemi olanlar alkali metallerin borhidrürleridir. İndirgen maddeler olarak tanımlanan ve pek çok kimyasal reaksiyonun oluşmasında hidrojen kaynağı olarak kullanılan borhidrürler içerisinde en çok bilineni sodyum borhidrürdür (NaBH₄). Sodyum borhidrür, aldehid ve ketonları da içeren birçok organik kimyasal fonksiyonel gruplar ile ilaç ve hassas kimyasal üretim işlemlerindeki uygulamalarda kullanılan metal tuzları için önemli bir indirgeyicidir. Aynı zamanda, endüstriyel atıklardaki metal iyonları ile kimyasal proseslerdeki karbonil ve peroksit empürilerinin uzaklaştırılmasında da saflaştırıcı olarak kullanılabilir. Sodyum borhidrürün sulu çözeltileri, palp ve kağıt endüstrilerinde sodyum hidrosülfidli ağartıcı üretmek amacıyla

kullanılmaktadırlar. Endüstride kullanılmakta olan indirgeyicilerin oluşturduğu pazarın %50'sinden fazlasında sodyum borhidrür söz sahibidir. Katı haldeki sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 1.'de görülmektedir.

Çizelge 1. Sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri

Kimyasal formülü	NaBH ₄
Moleküler ağırlığı	37,84 g/mol
Teorik hidrojen içeriği (ağırlıkça)	%10,60
Ergime noktası (2-6 atm. H ₂ basıncında)	500°C
Bozunma sıcaklığı (vakum altında)	400°C
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik (a=6,15Å)
Oluşum entalpisi(A _f H°) 25°C	-188,6 kJ mol ⁻¹
Oluşum Gibbs enerjisi(A _f G°) 25°C	-123,9 kJ mol ⁻¹
Entropi (S°)	101,3 J mol ⁻¹ K ⁻¹
Isı kapasitesi (C) 25°C	86,8 J mol ⁻¹ K ⁻¹ h

Sodyum borhidrürün indirgeyici özelliğinin yanı sıra özellikle son yıllarda, yakıt hücreleri ve

M. S. U. Bihâ

hidrojen yakan içten yanmalı motorlar içim gijvetli ve uygun bir hidrojen kaynağı olarak 'kabjil' edilmesi, öneminin ve kullanımının artırılmasında neden olmuştur. Sodyum borhidür, yakıt pilinde anodik yakıt olarak doğrudan veya hidrojen depolayan ortam olarak kullanılabilir. Yapısında ağırlıkça %10,60 oranında hidrojen bulunduran sodyum borhidür, su ile reaksiyona girdiğinde hidrojen açığa çıkmakta ve yan ürün olarak sodyum metaborat (NaBCb) oluşmaktadır (Bilici, 2004). Bununla birlikte, sodyum borhidürün enerji alanında yaygın olarak kullanılmasının önündeki en büyük engelin üretim maliyeti olduğu, kilosu yaklaşık 95 US\$ olan sodyum borhidürün günümüz yakıtları ile rekabet edebilmesi için fiyatının yaklaşık 2,2 US\$/kg olması gerektiği bildirilmektedir (Luzader, 20Q2).

Çizelge 2. Bazı Bileşiklerin Hidrojen Depolama Kapasiteleri (Becker, 2001)

Malzeme	Hidrojen (atom*10 ²² /cm ³)	Hidrojen Miktarı (%Ağırlıkça)
LaNi ₅ H ₆	5,5	1,37
FeTiH ₂	6,0	1,89
Mg ₂ NiH ₄	5,9	3,6
MgH ₂	6,5	7,6
NaBH ₄	6,8	10,60

2. SODYUM BORHİDRÜR ÜRETİM YÖNTEMLERİ

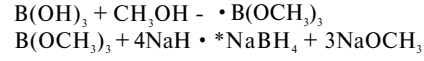
Borhidürlerin üretimi ilk defa, ikinci dünya savaşı sırasında uranyumun uçucu bileşiği üretmek amacıyla ile uranyum borhidür [U(BH₄)₄] formunda gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, ark prosesi sonucu elde edilen diborandan metal borhidürler üretilmiştir. Daha sonraki araştırmalarda, daha pratik ve uygun yöntemler geliştirilmiştir (Herbert, 1962).

Sodyum borhidürün klasik endüstriyel üretim proseslerinde, boraks (Na₂B₄O₇·10H₂O), metalik sodyum ve hidrojen ana hammaddeleri oluşturmaktadır. Sodyum borhidürün ticari olarak yapılan üretimleri incelendiğinde, bir mol sodyum borhidür için dört mol sodyuma gereksinim olduğu görülmektedir. Sodyum borhidür üreticileri, sodyum borhidürün üretim maliyetini etkileyen en

büyük faktörün, kimyasal reaksiyonun ana girdilerinden olan metalik sodyumun fiyatı olduğunu bildirmektedirler. U.S. Geological Survey raporlarına göre, Amerika'da metalik sodyumun tamamına yakınının kullanıldığı alan sodyum borhidür üretimidir (Ortega, 2003).

Sodyum borhidür üretimi ile birçok yöntem bulunmakla birlikte, "Schlesinger Prosesi" ve Alman Bayer AG firması tarafından uygulanan yöntemler en çok bilinen ve uygulama alanı bulmuş yöntemler olarak kabul edilmektedirler.

Schlesinger prosesinde, aşağıdaki reaksiyon gereği, borik asit (B(OH)₃), metanol (CH₃OH) ile reaksiyona sokularak trimetil borata (B(OCH₃)₃) dönüştürülmekte ve trimetil borat sodyum hidür (NaH) ile indirgenerek sodyum borhidür elde edilmektedir.

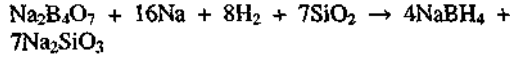


Yukarıdaki reaksiyon ile açıklanan proseste, 1 mol sodyum borhidür üretmek için 4 mol sodyuma gereksinim olması prosesin ekonomikliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Stokiyometrik oranlar dikkate alındığında, gerekli sodyumun %75'inin bir yan ürün olan sodyum metoksite (NaOCH₃) dönüştüğü görülmektedir. Bu verim düşüklüğü yöntemin daha büyük ölçeklerde uygulanabilirliğini engellemektedir. Ayrıca, hem metalik sodyum hem de sodyum hidürün su ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek hidrojen gazı açığa çıkarmaları, bu kimyasalların su ile temaslarının önlenmesini gerektirmektedir. Bu durum, tepkimenin inert gaz ortamında yapılmasını zorunlu kılmaktadır. Su ve sodyum arasında patlayıcı olabilecek reaksiyonların önlenmesi için özel mühendislik ve güvenlik tedbirleri gerekmektedir.

Bu proseste elde edilen sodyum borhidür ve sodyum metoksit, bir mineral yağı ortamında bulunmaktadır. Karışım, iki fazlı sulu sodyum hidroksit-sodyum borhidür-metanol karışımı elde etmek için hidroliz edilmekte ve daha sonra metanol disilasyon işlemi ile bu karışımdan ayrılmaktadır. Sulu çözelti, ticari özelliği olan bir ürün olmakla birlikte toz sodyum borhidür, ilaç üretiminde ve hidrojen üretimi uygulamalarında

daha fazla tercih edilmektedir. Katı sodyum borhidrür üretimi için yukarıda anlatılan işlemlere ek olarak çözültiden kazanım, buharlaştırma, kristallendirme ve kurutma adımlarına da gereksinim vardır.

Üretim maliyetini düşürebilmek amacıyla Bayer AG firması tarafından alternatif bir sodyum borhidrür üretim yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde, susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), kuvars (SiO_2) ve metalik sodyum (Na) hidrojen atmosferinde reaksiyona sokulmaktadır.



Susuz boraks ve silis döner bir ergitme fırınına beslenerek sodyum borosilikat camı elde edilmektedir. Soğutulan borosilikat camı merdane' değirmende çok ince öğütülmekte ve yaklaşık 3 atm hidrojen basıncına sahip bir kaptaki 450-500°C arasındaki sıcaklıkta sodyum ile reaksiyona sokulmaktadır. Elde edilen ürün kanştırmalı bir kaptaki sulu amonyak çözeltisi ile reaksiyona sokularak sodyum borhidrür çözeltisi alınmaktadır. Çözelti bir kutucuya beslenerek amonyak buharlaştırılmakta, geriye kalan sodyum borhidrür ise katı ürün olarak elde edilmektedir (Cooper, 1969).

Ancak, bu yöntemde de 1 mol sodyum borhidrür için 4 mol metalik sodyuma ihtiyaç olduğundan diğer yöntemlere göre önemli bir avantajdan söz edilememektedir. Her iki yöntemin diğer bir dezavantajı da, sodyum borhidrür üretimi sırasında oluşan sodyum metoksit ve sodyum silikat gibi yan ürünlerdir. Reaksiyon sonunda büyük miktarlarda oluşacak bu ürünlerin ayrılması için daha fazla enerjiye gereksinim duyulduğu bunun da prosesin maliyetini artırdığı bildirilmektedir (Ortega, 2003).

Sodyum borhidrür üretiminde karşılaşılan bu tür problemler, araştırmacıları Schlesinger ve Bayer proseslerinde bazı düzenlemeler yapmaya ve farklı yöntemler üzerinde çalışmaya yönlendirmiş bunun sonucu olarak da bir çok yeni üretim yöntemi geliştirilmiştir. Ancak bu yeni yöntemlerin, yukarıda bahsedilen dezavantajları gidererek endüstriyel ölçekte ekonomik olarak sodyum borhidrür üretimini sağlayacak özelliklere sahip

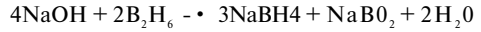
olduklarına dair kesin bilgiler bugün için mevcut değildir.

2.1. Bor-Hidrojen Bileşiklerinin Kullanıldığı Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri

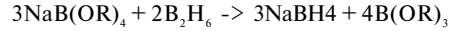
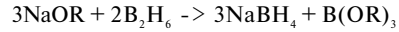
- Aşağıdaki reaksiyona göre diboran (B_2H_6) ve sodyum amalgamın dietil eter içinde 24 saat sürekli reaksiyonu sonucunda sodyum borhidrür elde edilebilmektedir.



- Diboran ve sulu sodyum hidroksit çözeltisinden aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi sodyum borhidrür ve sodyum metaborat hazırlanabilmektedir (Adams, 1964).

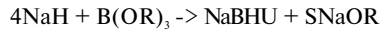


- Sodyum alkoksit ve tetrametoksiboratın aşağıdaki reaksiyonları sonucunda sodyum borhidrür elde edilebilmektedir.

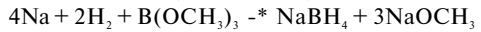


2.2. Alkoksit Bor Bileşikleri ve Bor Trimetil Esterlerin Kullanıldığı Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri

- Otoklavda, sodyum hidrür ve metil veya etil boratların yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu ile sodyum borhidrür ve sodyum alkoksit üretilmektedir.



- Borhidrürlerin alkali boratlardan ve alkali metal hidrürlerden üretiminde genellikle metil borat ($\text{B(OCH}_3)_3$) kullanılmaktadır. Hidrojen kullanarak aşağıdaki reaksiyon sonucunda sodyum borhidrür üretilmesine rağmen verim çok düşük olmaktadır. Bu nedenle hidrürlerden üretim daha avantajlı kabul edilmektedir (Adams, 1964).

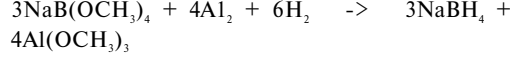


- Sodyum borhidrür, sodyum tetrametoksi boratın ($3\text{NaB(OCH}_3)_4$) aktif alüminyum üzerinde

M. S. U. Bilici

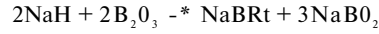
hidrojen ile indirgenmesi sonucunda elde edilebilmektedir.

diğlim

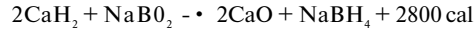


2.3. Bor Kaynağı Olarak Boksit ve Borlu Bileşiklerin Kullanıldığı Yöntemler

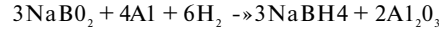
- Tane boyutu 45 mikron olan bor oksit, sodyum metali ve hidrojen önceden ısıtılmış basınç kontrollü bilyalı değirmende aşağıdaki reaksiyona göre sodyum borhidrür laboratuvar ölçekte üretilmiştir (Schechter et al., 1954).



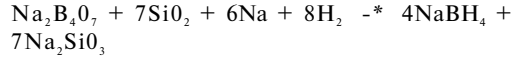
- Toprak alkalihidrürlerin, sodyum metaborat veya boroksiti indirgemesi sonucunda, alkali metal oksitler ve borhidrür elde edilmektedir.



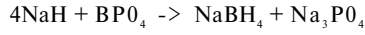
- Sodyum metaborat, 100 atm hidrojen basıncında alüminyum veya silis kullanılarak sodyum borhidriire indirgenebilmektedir.



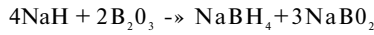
- Sodyum, hidrojen ve silisyumdioksit kullanılarak 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda borakstan sodyum borhidrür üretilmektedir.



- Sodyumhidrür ve borfosfat kullanılarak sodyum borhidrür elde edilebilmektedir (Adams, 1964).



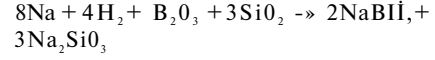
- Sodyum hidrür ve boroksit 300-350°C'de 20-48 saat süre ile bilyalı değirmende öğütülmekte ve aşağıdaki denklığıne göre reaksiyona girerek sodyum borhidrür elde edilebilmektedir.



Bu yöntemin verimi %60 gibi düşük bir değerdir. Diğer dezavantajları ise yüksek sıcaklık gerektirmesi ve reaksiyonun tamamen havadan

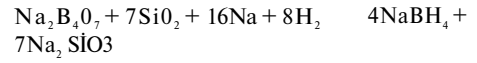
anndınılmış bir ortamda yapılmasını gerektirmesidir (Schlesinger, 1950).

- Yüksek sıcaklık gerektiren başka bir yöntemde de reaksiyon, yaklaşık 350-450°C arasında ve 4-100 atm hidrojen basıncı altında bir otoklav içerisinde kanştınlarak gerçekleştirilmektedir.



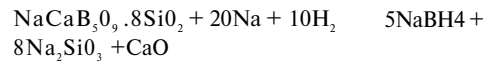
Bu reaksiyon iki adımda da yapılabilmektedir. İlk basamakta, sodyum (Na) ve boroksit (B_2O_3) bir otoklav içerisinde 300°C'de 4 atm hidrojen basıncında 2,5 saat süre ile kanştınılıp, NaH- B_2O_3 karışımı elde edilmekte daha sonra bu karışım deniz kumu ile 450°C sıcaklık ve 4 atm basıncında 3 saat süre ile bir otoklavda tepkimeye sokularak sodyum borhidrür elde edilmektedir (GB patent, 1964).

- Bor kaynağı olarak susuz boraksın ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) kullanıldığı bu proste reaksiyon, sıvı hidrokarbon ortamında gerçekleşmektedir.



Hidrokarbon ortamı, keleşmeyi önlemenin yanısıra sabit sıcaklıkta kontrolü de sağlamaktadır. Reaksiyon, 400-500°C sıcaklık arasında, 3-40 atm basınç arasında ve 2-4 saat süre ile yapılmaktadır. Reaksiyon verimi Na (veya NaH), susuz boraks ve SiO_2 'nin toz boyutlarda öğütülmesine bağlı olarak artmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda verim yaklaşık %88 olmakta iken, yaklaşık %96 saflıkta NaBFLt elde edilmektedir. Bu yöntemin, Almanya'da Bayer firması tarafından kullanıldığı bildirilmektedir (Adams, 1964).

- Susuz boraks ve SiO_2 1000-1100°C aralığındaki sıcaklıkta bir refrakter pota içerisinde 6 saat süre ile reaksiyona sokulup soğutulmaktadır.

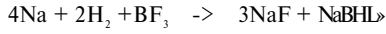


Elde edilen borosilikat camı sodyum ile 450-500°C arasında 4 atm hidrojen basıncı altında ve 4 saat süre ile bir otoklavda tepkimeye sokulmakta, elde edilen NaBH_4 sıvı amonyakla ayrılmaktadır (Schubert, 1963).

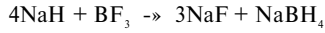
2.4. Borhalojenürler kullanılarak Sodyum Borhidrür Üretimi

- Metalik sodyumun hidrojen ve bortriflorür içine atomize edilerek püskürtülmesi sonucunda sodyum borhidrür üretilmektedir (Jackson, 1956).

180°C

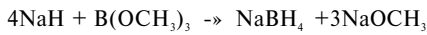


- Bilyalı bir değirmene kekleşmeyi önleyici, sodyumhidrür ve gaz halde bortriflorür ilave edilerek meydana gelen reaksiyon sonucunda sodyum borhidrür elde edilebilmektedir (Hansley, 1952).



2.5. Bor Kaynağı Olarak Metil Borat'ın Kullanıldığı Yöntemler:

- Reaktör olarak otoklavın kullanıldığı bu yöntemde, otoklav kuru nitrojenle iyice temizlenmekte ve toz halindeki sodyum hidrür hava veya nemle temas etmeden reaktöre konulmaktadır. NaH, 200-275°C arasına ısıtılırken metil borat [B(OCH₃)₃] yaklaşık 40-60 dakika içerisinde ortama eklenmektedir. Reaksiyona giren NaH katı, metil borat ise sıvı veya buhar fazındadır. Metil borat eklenmesi bittikten sonra sıcaklığa, karıştırma hızına, sodyum hidrürün tane boyutuna bağlı olarak 10 dakika ile 2 saat arasında reaksiyon devam ettirilmektedir.

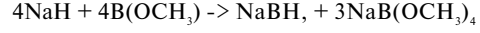


Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan NaBH₄ ve NaOCH₃ karışımı soğutulup uygun bir çözücü ile ayrılır. NaBHL içeren çözelti kaynatılıp çözücü uçurulduktan sonra NaBHL çöktürülmektedir (Schlesinger et al, 1950).

- Başka bir yöntemde, 65 atm hidrojen basıncı ve 240-250°C arası sıcaklıkta 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirilmektedir. Reaksiyon sonucu oluşan beyaz toz parçalan piridin ile ayrılarak NaBH₄ elde edilmektedir. Bu reaksiyon sonucunda oluşan beyaz toz parçalan

%15 NaBH₄ ve %85 sodyumtrimetoksiborhidrit içermektedir (Schlesinger et al, 1953).

THF



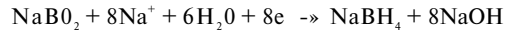
Bu yöntemin en büyük dezavantajı, yüksek hidrojen basıncı gerektirmesi ve düşük NaBH₄ verimidir.

- Sodyum borhidrür üretimi konusunda Japonya'da yapılan çalışmaların temelini, sodyum-alüminyum hidrür ya da halojenler ile trimetil boratın bir organik ortam içerisinde 50-170°C arasında değişen sıcaklıklarda reaksiyona sokulması oluşturmaktadır. Oluşan sodyum borhidrür, herhangi bir fazı çözebilen organik çözücü yardımıyla kanşımından katı ya da çözelti olarak ayrılmaktadır (Tetsuya, 1990)-

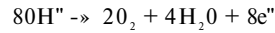
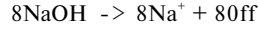
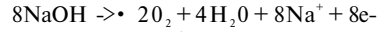
2.6. Elektroliz Yöntemi ile Sodyum Borhidrür Üretimi

Sodyum borhidrür üretim maliyeti içinde en büyük paya sahip metalik sodyum kullanımından kaçınma düşüncesi, sodyum borhidrürün elektroliz yöntemi ile üretimini gündeme getirmiştir. Bu yöntemde, alkali borhidrür içeren bir çözeltinin üretimi amaçlanmakta ve bu amaçla katot ve anot bölümlerinin katyon seçimli membran ile ayrıldığı bir elektroliz hücresinden faydalanılmaktadır. Borat iyonları içeren çözelti katot bölümünde, alkali metal katyonlarını içeren çözelti ise anot kısmında yer almaktadır. Katyonlar, membrandan geçerek borat anyonlarının borhidrür iyonlarına indirgendiği katot bölümüne doğru ilerlemektedirler. Prosesin ana hedefi, katot bölümünde alkali koşulları sağlanarak, alkali metal borhidrür ürününü stabilize etmek ve alkali metal borhidrürün hidrolize uğrayarak alkali metal borat ve hidrojen formuna dönüşmesini minimuma indirmektir.

Katot reaksiyonu :

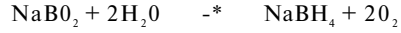


Anot reaksiyonu :



Toplam reaksiyon :

8 Faradays



NaOH

M S. U Bihci

Yukarıda reaksiyo denklemleri verilen bu prosesin en önemli özelliği, katot çözeltisi içindeki borat iyonlan, sulu sodyum metaborat çözeltisinden, anot çözeltisi içindeki alkali metal kanyonları ise sulu sodyum hidroksit çözeltisinden sağlanmasdır (Cooper, 1973).

Bu üstün yanlarına karşılık bugün için endüstriyel ölçekte elektroliz yöntemi ile sodyum borhidrür üretimi yapıldığı hakkında bilgi mevcut değildir.

3. SONUÇ

Özel bor kimyasalları içinde önemli bir potansiyele sahip olan sodyum borhidrür, günümüzde hidrojen depolama ve taşıma ortamı olarak büyük bir önem kazanmıştır. Sodyum borhidriürün benzer amaçlı diğer bileşiklere oranla daha fazla hidrojen depolayabilmesi, yanıcı ve patlayıcı olmaması, kolay kontrol edilebilir bir reaksiyon ile hidrojenini verebilmesi gibi özellikleri, yeni ve temiz enerji politikaları ile birlikte değerlendirildiğinde ülkemizin zengin bor kaynakları için yaygın ve kalıcı bir tüketim alanı yaratabilecektir.

Bununla birlikte, sodyum borhidriürün özellikle enerji alanında yaygın olarak kullanılmasının önündeki en büyük engel, üretim maliyetidir. Bu amaca yönelik yeni üretim teknolojilerin geliştirilmesi için dünyada özellikle de Amerika ve Avrupa'da büyük bütçeli araştırma projelerinin devam ettiği bilinmektedir.

Dünyadaki iki büyük bor üreticisinden birisi olan ve dünya bor rezervlerinin yaklaşık %65'ini topraklarında bulunduran ülkemizin bor ürünlerinden daha fazla gelir elde edebilmesi, sodyum borhidrür gibi getirişi yüksek özel bor ürünlerini kendi imkanları ile üretebilmesine bağlıdır. Ülkemizin dünyadaki sodyum borhidrür vb. özel bor ürünlerinin üretim teknolojileri ve kullanım alanlarındaki hızlı gelişimin gerisinde kalmaması için bu tür ürünlerin ekonomik olarak üretimim sağlayacak araştırma geliştirme çalışmalarına ivedilikle başlaması ve aralıksız sürdürmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Adams R.M., 1964. *Metallo-Boron Compounds and Boranes*, Interscience Publishers.

Becker L., 2001. "Hydrogen Storage", <http://www.csa.com>

Bilici M.S.U., 2004. *Enerji Taşıyıcısı Hidrojen, Hidrojen Taşıyıcısı Sodyum Borhidrür*, Madencilik Bülteni, Sayı:67.

Cooper H.B.H., 1969. *Production Of Alkali Metal Borohydrides*, US Patent No:3,473,899.

Cooper H.B.H., 1973. *Electrolytic Process For The Production Of Alkali Metal Borohydrides*, US Patent No:3,734,842.

GB Patent No:961,467,1964.

Hansley V.L., Pryde E.H., 1952. US Patent No:2,934,401.

Herbert C.B., 1962. *Hydroboration*, W.C. Benjamin. Inc. N.Y.

Jackson C.B., Hills F., 1956. *Production Of Compounds Containing Boron And Hydrogen*, US Patent No:2,744,810.

Kocakuşak S., Kalafatoğlu E., Yalaz N., 1986. *Sodyum Borhidrür Literatür Araştırması*, TÜBİTAK-MAM Rapor No: 86/03, Gebze-KOCAELİ.

Luzader R., 2002. *Millennium Cell Sees Borax as Future*, Washington Automotive Press Association, September.

Ortega J.V., Wu Y., Amendola S.C., Kelly M.T., 2003. *Processes For Synthesizing Alkali Metal Borohydride Compounds*, U.S. Patent No:6,586,563 B1.

Schechter W.H., Jackson C.B., Adams R., 1954. *Boron Hydrides and Related Compounds*, Callery Chemical Co.

Schlesinger H.I., Brown H.C., 1950. US Patent No:2,534,533.

Schlesinger H.I., Brown H.C., Finhold A.E., 1953.
*The Preparation Of Sodium Borohydride By The
High Temperature Reaction Of Sodium Hydride
With Borate Esters*, Journal Of American
Chemical Society, Vol. 75, p 213.

Schubert F., 1963. US Patent No:3,077,306.

Tetsuya L, 1990. Japan Patent No:2,217,303, Japan
Patent 2,217,304.

