



Artículo científico.

Estudio del mecanismo de reacción de la generación de hidrógeno a partir de borohidruro de sodio (cálculo teórico)

Study of the reaction mechanism of hydrogen generation from sodium borohydride (theoretical calculation)

Valerio Choque Flores^{1*},  Saúl Cabrera² 

1 Grupo de Química Teórica y del Estado Sólido, Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ), UMSA, La Paz-Bolivia, valerionechoqueflores@gmail.com

2. Universidad Mayor De San Andrés Facultad de Ciencias Puras y Naturales: La Paz, Bolivia; iiq@umsa.bo

RESUMEN

En el presente artículo, usando el software Hyperchem Professional versión 8.0, para cálculo teórico con el método semiempírico de ZINDO/1, se estudió el mecanismo de reacción de generación de hidrógeno a partir de borohidruro de sodio tanto en medio neutro como en medio ácido.

Palabras clave: Hyperchem, Generación de hidrógeno, reducción, catálisis, pH

ABSTRACT

In the present paper, by using Hyperchem Professional 8.0 software ZINDO/1 semiempiric method for theoretical calculation, the use of sodium borohydride in the acide and neutral environment was studied.

Keywords: Hyperchem, hydrogen generation, reduction, catalyst, pH

1. INTRODUCCIÓN

Si bien el hidrógeno puede ser generado desde gas natural u otros hidrocarburos, o por procesos electroquímicos desde el agua, su síntesis química es relativamente costosa. Entre las principales fuentes de hidrógeno para una producción química está el borohidruro de sodio, el cual está en la actualidad siendo considerado como la matriz para la generación de celdas de combustible vehicular. A la fecha muchos prototipos de celdas de DISCUSIÓN han sido diseñadas, no obstante, en todas se propone la extracción del hidrógeno desde el borohidruro de sodio, este hidrógeno suele ser combinado con oxígeno en las celdas, reacción que permite producir electricidad base de los motores eléctricos. Por otro lado, en las celdas de reacción, el borohidruro de sodio (BHS) es almacenado en condiciones ambientales en un líquido de combustible (una solución acuosa) (Leu *et al.*, 2020; Manna *et al.*, 2017). El bórax, puede ser encontrado en grandes depósitos naturales, como en el salar de Uyuni de Potosí-Bolivia (Montes de Oca, 1989), la Tabla 1 muestra el potencial de minerales presentes en el salar de Uyuni (Flores, 2008):

Citar como: Choque Flores, V. R., & Cabrera, S. (2023). Estudio del mecanismo de reacción de la generación de hidrógeno a partir de borohidruro de sodio (cálculo teórico): Study of the reaction mechanism of hydrogen generation from sodium borohydride (theoretical calculation). Journal Boliviano De Ciencias, 19 (Especial). 117-130 <https://doi.org/10.52428/20758944.v19iEspecial.406>

Revisado: 16/04/2023

Aceptado: 28/06/2023

Publicado: 30/06/2023

Declaración: Derechos de autor 2023 Valerio René Choque Flores.

Esta obra está bajo una licencia internacional [Creative Commons Atribución 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Los autores/as declaran no tener ningún conflicto de intereses en la publicación de este documento.

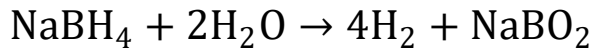


Tabla 1. Potencial de minerales presentes en el salar de Uyuni-Bolivia

ELEMENTO	RESERVAS (T.M.)	% RECUP	VALOR RECUP (T.M.)	CONVERSION T.M. ELEM.	ESTIQUIOM T.M. COMP	COMPUESTO	PRECIO (\$us/T.M.)	VALOR "INSITUS" (\$us)
LITIO	890000	70	6.230.000	13.878	73.878	Li ₂ O	490	16.250.711.241
POTASIO	194000000	70	135.800.000	39.1	74.545	KCl	155	40.079.233.981
BORO	7700000	70	5.390.000	10.8	618	H ₃ BO ₃	400	12.337.111.106
MAGNESIO	211000000	70	147.700.000			Mg. Met	1900	280.630.000.00
VALOR "INSITUS" ESTIMADO DE LITIO, POTASIO, BORO Y MAGNESIO								349.297.056.329

Fuente: Flores, 2008

Por otro lado, el NaBH₄ es preparado a partir de Bórax, donde la liberación de hidrógeno desde su fuente, el borohidruro de sodio en solución acuosa, es dado por la reacción:



A 25 °C, la entalpía estándar de reacción de -273 kJ/mol, es exotérmica. No obstante, cuando el borohidruro de sodio es utilizado para la generación de hidrógeno en celdas de combustible la reacción debe ser acelerada, los procesos de aceleración pueden ser dados por catalizadores que generan el medio ácido (Zhai *et al.*, 2022; Ra *et al.*, 2020; Piazza *et al.*, 2022; Arzac *et al.*, 2021) como: haluros metálicos de transición que en medio acuoso (Kojima *et al.*, 2002), platino coloidal (Sachse *et al.*, 2020), carbón activado (Zaib *et al.*, 2022), Ru soportado (Ruiz-López *et al.*, 2023), o por el incremento de la temperatura de reacción (Xu *et al.*, 2021; Gonçalves *et al.*, 2020). El único producto de la reacción es el metaborato de sodio (análogo al bórax) que es soluble en agua y no contaminante del medio ambiente. Por esta reacción el hidrógeno es generado en medio controlable, a temperatura ambiente, no existiendo subproductos volátiles, donde el H₂ generado es de alta pureza sin CO o S, como ocurre con otras fuentes como los hidrocarburos. La reacción necesita transferir cuatro electrones, almacenados inicialmente en los enlaces B-H que son utilizados para reducir el H₂O y formar H₂. La complejidad del sistema sugiere un estudio del proceso por pasos o etapas de reacción.

En 1953 Schlesinger *et al* (Schlesinger, 1953; Aiello *et al.*, 1999) observaron que a temperatura ambiente en un medio sin solución buffer o en la ausencia de ácidos la hidrólisis es extremadamente lenta, y solo un pequeño porcentaje del hidrógeno disponible es liberado, demostrándose que el pH en la solución es un parámetro limitante, así mismo probaron diferentes ácidos: ácidos próticos inorgánicos, ácido oxálico, ácido succínico, pentóxido de fósforo, cloruro de aluminio, y trióxido de

boro, encontrando que los ácidos orgánicos son bastante eficientes. Posteriormente Kaufman y Sen (Gardiner *et al.*, 1965; Kaufman & Sen, 1985; Lyttle *et al.*, 1965) desarrollaron un estudio para evaluar la importancia de varios ácidos, utilizando fundamentalmente ácido perclórico, hidrogenofalato de potasio, y ácido oxálico, demostraron con gráficos de $p[\text{NaBH}_4]$ vs. %molar del ácido, que el ácido oxálico es el doble de eficiente como catalizador que los ácidos monopróticos. A partir de los resultados experimentales encontraron una relación lineal para la aceleración en medio ácido sin buffer (utilizada en celdas de combustibles):

$$p[\text{NaBH}_4] = E + F[\text{H}^+] + G[\text{H}^+]^2$$

donde: $E=1.065\pm 0.003$, $F=11.3\pm 0.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, y $G=0.59\pm 0.03 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Por otro lado, la diferencial con respecto al tiempo les ha permitido encontrar la ecuación:

$$-\frac{d[\text{NaBH}_4]}{dt} = \left(\frac{G}{2,3020}\right)[\text{H}^+][\text{NaBH}_4]$$

Ecuación consistente con un mecanismo biomolecular, propuesto por Gardiner y Collar (Gardiner *et al.*, 1965; Kaufman & Sen, 1985; Lyttle *et al.*, 1965) (Figura 1), quienes plantean que la formación del intermediario $\text{H}_3\text{BH}-\text{HOH}_2$ es lenta, hasta la formación del $\text{B}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$ la cual es violenta.

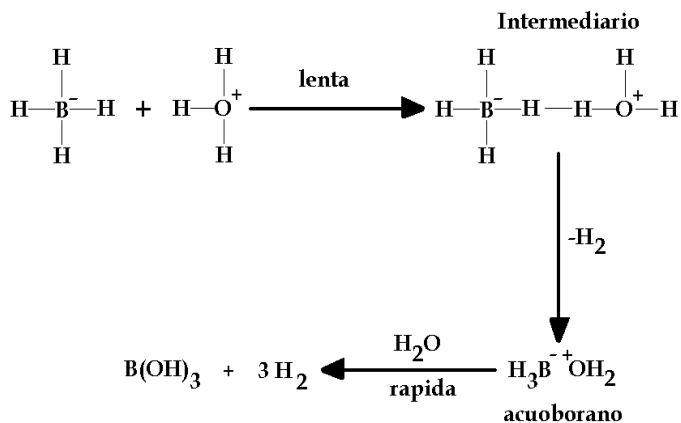


Figura 1. Mecanismo de formación del ácido bórico propuesto por Gardiner y Collar. Fuente: (Gardiner *et al.*, 1965; Kaufman & Sen, 1985; Lyttle *et al.*, 1965)

En este sentido el presente artículo propone un estudio teórico de la reacción de hidrólisis del ion borohidruro en medio acuoso y en medio ácido durante la etapa de avance de la reacción y su influencia en el mecanismo de reacción por la catálisis ácida.

2. MÉTODO DE CÁLCULO

El método de cálculo se realizó mediante el programa Hyperchem 8.0, usando el método semiempírico ZINDO/1 con simulaciones en medio gaseoso y obteniéndose configuraciones estructurales de mínima energía y cargas netas por átomo, cuyos resultados permiten obtener un valor de energía mínima en este medio y con un cálculo semiempírico, obtener las cargas netas por átomo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los cálculos realizados teóricamente, se puede plantear los siguientes mecanismos propuestos:

MEDIO NEUTRO

El mecanismo de reacción de la generación de hidrógeno para una reacción en medio neutro se muestra en la Figura 2. De acuerdo con este mecanismo se puede observar que la formación de hidrógeno ocurre en una etapa lenta. Esto se debe a que primero debe ocurrir la disociación de una molécula de agua para generar H^+ y OH^- la cual se asocia al equilibrio del agua ($K_w = 10^{-14}$), y el H^+ generado durante la disociación, actúa como catalizador lo cual permite la generación de hidrógeno.

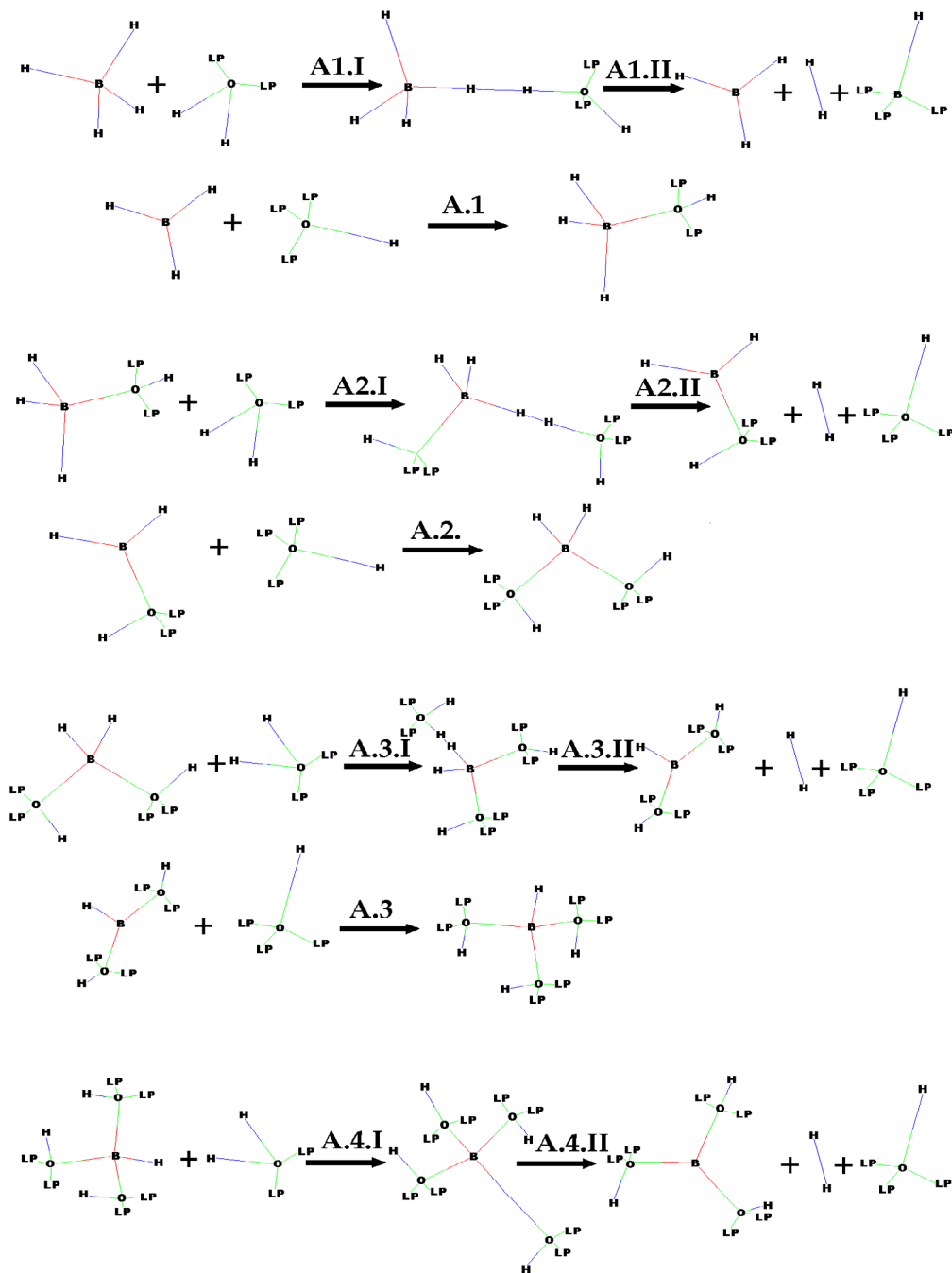


Figura 2. Mecanismo de reacción de la generación de hidrógeno, en medio neutro

Fuente: Elaboración propia.

Considerando los resultados de la Tabla 2, se puede observar en el anterior mecanismo, una generación de hidrógeno previa formación de un producto intermedio a partir de los pasos de reacción (A1_I, A1_{II}, A2_I, A2_{II}, A3_I y A3_{II}), la cual es lenta tal como se observa en la transferencia de carga del B cuya magnitud es un número decimal, dentro de la totalidad de la carga de la molécula y cuya unidad de carga es adimensional.

Tabla 2. Resultados de ΔH y carga del Boro para las Reacciones en medio neutro

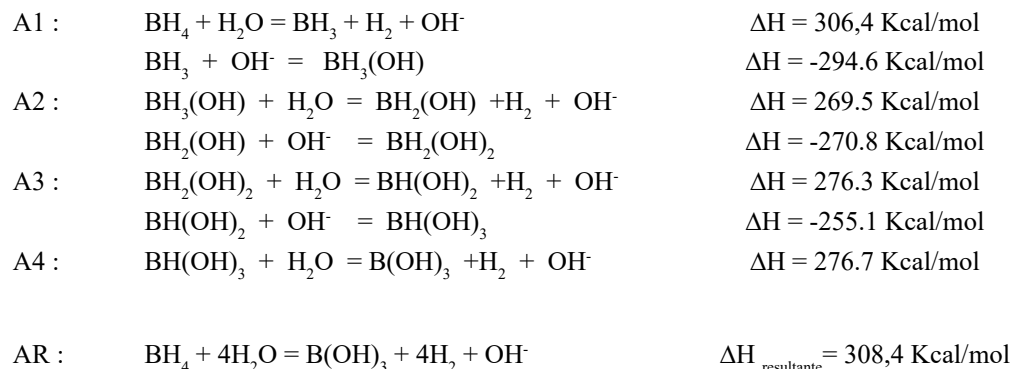
No.	REACCIONES MEDIO NEUTRO	ΔH Kcal/mol	Carga Boro B
	BH ₄	-634,35	-0,691
A1 _I	BH ₄ + H ₂ O = <u>B</u> H ₄ --H ₂ O	41,4	-0,683
A1 _{II}	BH ₄ --H ₂ O = <u>B</u> H ₃ + H ₂ + OH	265,0	-0,084
A1	BH ₄ + H ₂ O = <u>B</u> H ₃ + H ₂ + OH	306,4	-0,084
	BH ₃ + ·OH = <u>B</u> H ₃ (OH)	-294,6	-0,345
A2 _I	BH ₃ (OH) + H ₂ O = <u>B</u> H ₃ (OH)--H ₂ O	67,4	-0,324
A2 _{II}	BH ₃ (OH)--H ₂ O = <u>B</u> H ₂ (OH) + H ₂ + OH	202,1	0,053
A2	BH ₃ (OH) + H ₂ O = <u>B</u> H ₂ (OH) + H ₂ + OH	269,5	0,053
	BH ₂ (OH) + ·OH = <u>B</u> H ₂ (OH) ₂	-270,8	-0,0453
A3 _I	BH ₂ (OH) ₂ + H ₂ O = <u>B</u> H ₂ (OH) ₂ --H ₂ O	97,7	-0,0244
A3 _{II}	BH ₂ (OH) ₂ --H ₂ O = <u>B</u> H(OH) ₂ + H ₂ + OH	178,6	0,272
A3	BH ₂ (OH) ₂ + H ₂ O = <u>B</u> H(OH) ₂ + H ₂ + OH	276,3	0,272
	BH(OH) ₂ + OH = <u>B</u> H(OH) ₃	-255,1	0,196
A4 _I	BH(OH) ₃ + H ₂ O = <u>B</u> H(OH) ₃ --H ₂ O	75,0	0,186
A4 _{II}	BH(OH) ₃ --H ₂ O = <u>B</u> (OH) ₃ + H ₂ + OH	201,8	0,441
A4	BH(OH) ₃ + H ₂ O = <u>B</u> (OH) ₃ + H ₂ + OH	276,7	0,441

Fuente: Elaboración propia.

Para el cálculo de la entalpia de reacción, se utilizó la ley de Hess para calores a presión constante cuya ecuación se indica a continuación:

$$\Delta H_{\text{reaccion}} = \sum n_{\text{productos}} \cdot \Delta H_{\text{formacion productos}} - \sum n_{\text{reactivos}} \cdot \Delta H_{\text{formacion reactivos}}$$

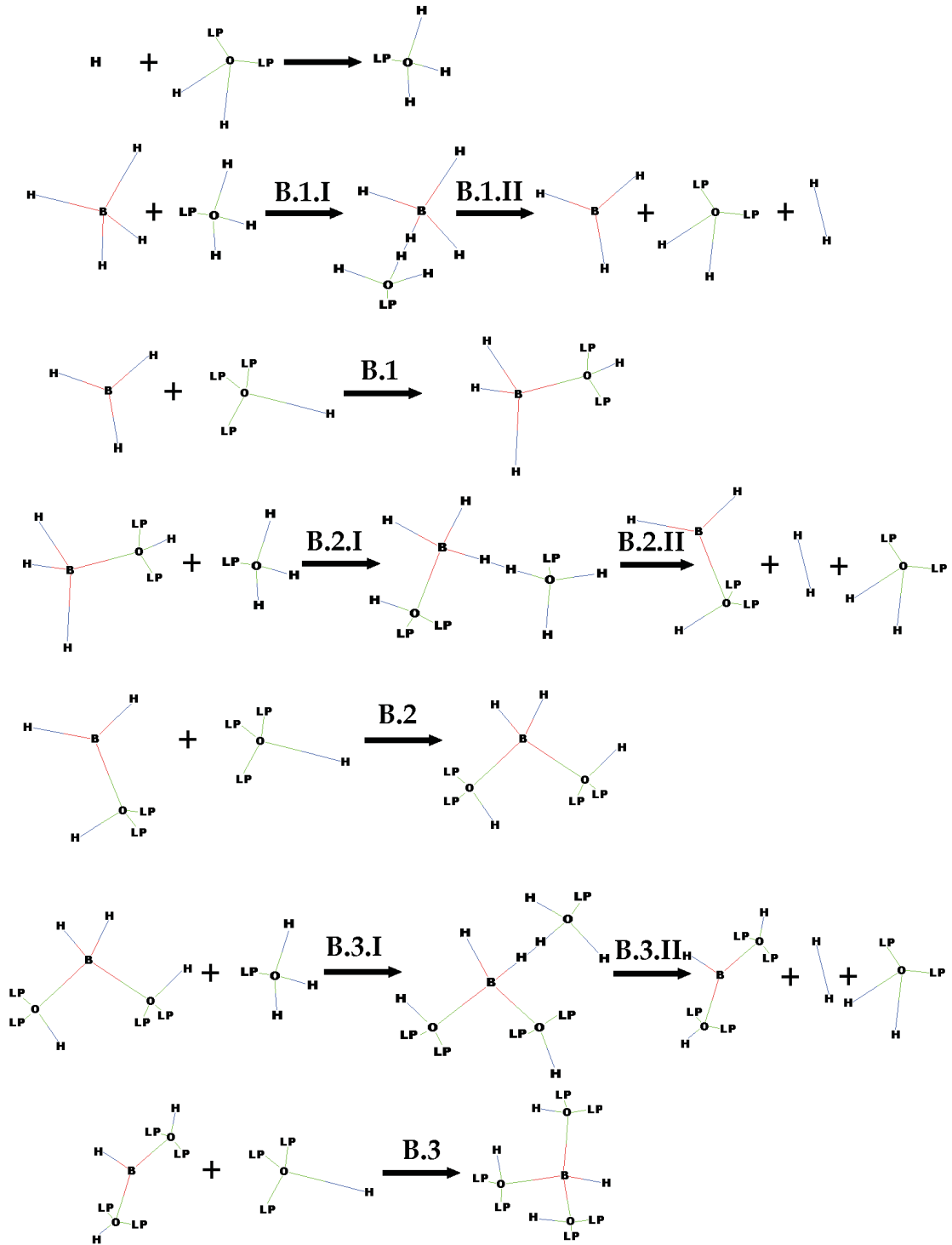
De la Tabla 1 y usando la ley de Hess, se calcula el calor para generar hidrógeno, el cual se indica a continuación:



El resultado indica un valor de 308,4 Kcal/mol, el cual está asociado a un proceso endotérmico cuya generación de hidrógeno ocurre en un proceso lento. Esto concuerda con los resultados experimentales de preparar una solución 0,5M de NaBH_4 que al dejarse a condiciones ambientales deriva en una producción lenta de burbujas de H_2 con una reducción del volumen de partida.

MEDIO ÁCIDO

La Figura 3, muestra el mecanismo de reacción en medio ácido. Los resultados, en este caso, indican que el proceso de generación de hidrógeno ocurre en una etapa rápida. Esto se relaciona con la presencia del medio ácido previa formación del hidronio a partir de la reacción de una molécula de agua con un H^+ que se origina de un medio externo que actúa como catalizador en esta reacción, lo cual hace que la generación de hidrógeno en este tipo de mecanismo sea rápida.



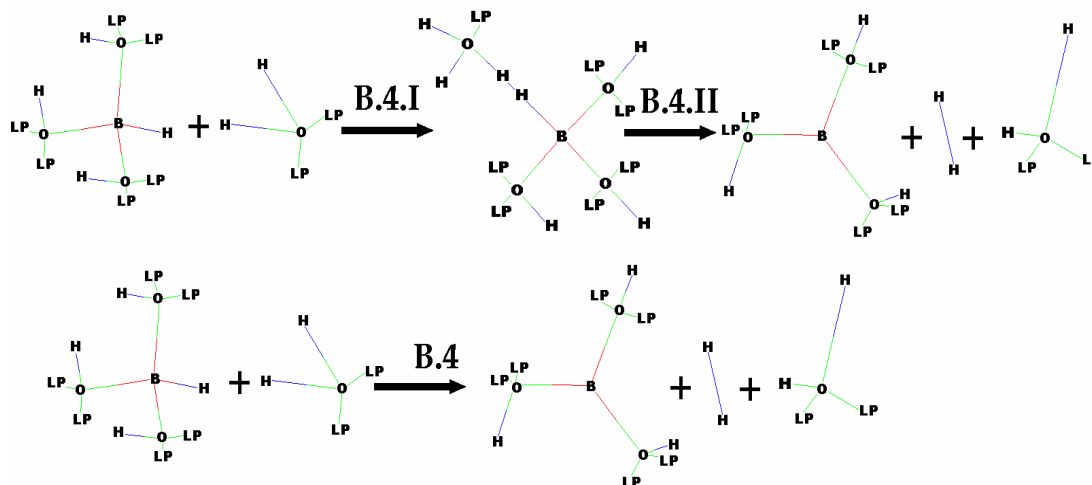


Figura 3. Mecanismo de reacción de generación de hidrógeno en medio ácido

Fuente: Elaboración propia.

En el mecanismo, se puede observar la formación de hidrógeno, a la cual se relaciona con la transferencia de carga del B de acuerdo con la Tabla 3, sin embargo, dicha transferencia ocurre previa formación del ion hidronio durante el mecanismo de reacción cuyo valor de entalpia de formación del hidronio, de acuerdo con la Tabla 4, es de $-253,2$ Kcal/mol.

Tabla 3. Resultados de ΔH y carga del Boro para las reacciones en medio ácido

No.	REACCIONES MEDIO ÁCIDO	$\Delta H(\text{reacción})$ Kcal/mol	Carga del Boro (\underline{B})
	BH_4	-634,35	-0,960
B1 _I	$\text{BH}_4 + \text{H}_3\text{O} = \underline{\text{B}}\text{H}_4\text{---H}_3\text{O}$	-108,63	-0,608
B1 _{II}	$\text{BH}_4\text{---H}_3\text{O} = \underline{\text{B}}\text{H}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	45,46	-0,084
B1	$\text{BH}_4 + \text{H}_3\text{O} = \underline{\text{B}}\text{H}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-63,17	-0,084
	$\text{BH}_3 + \cdot\text{OH} = \underline{\text{B}}\text{H}_3(\text{OH})$	-294,6	-0,345
B2 _I	$\text{BH}_3(\text{OH}) + \text{H}_3\text{O} = \underline{\text{B}}\text{H}_3(\text{OH})\text{---H}_3\text{O}$	-97,34	-0,236
B2 _{II}	$\text{BH}_3(\text{OH})\text{---H}_3\text{O} = \underline{\text{B}}\text{H}_2(\text{OH}) + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-2,71	0,053
B2	$\text{BH}_3(\text{OH}) + \text{H}_3\text{O} = \underline{\text{B}}\text{H}_2(\text{OH}) + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-100,05	0,053
	$\text{BH}_2(\text{OH}) + \cdot\text{OH} = \underline{\text{B}}\text{H}_2(\text{OH})_2$	-270,8	-0,0453
B3 _I	$\text{BH}_2(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{O} = \underline{\text{B}}\text{H}_2(\text{OH})_2\text{---H}_3\text{O}$	-75,25	0,0202
B3 _{II}	$\text{BH}_2(\text{OH})_2\text{---H}_3\text{O} = \underline{\text{B}}\text{H}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-17,98	0,272
B3	$\text{BH}_2(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{O} = \underline{\text{B}}\text{H}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-93,23	0,272
	$\text{BH}(\text{OH})_2 + \text{OH} = \underline{\text{B}}\text{H}(\text{OH})_3$	-255,1	0,196
B4 _I	$\text{BH}(\text{OH})_3 + \text{H}_3\text{O} = \underline{\text{B}}\text{H}(\text{OH})_3\text{---H}_3\text{O}$	-96,605	0,269
B4 _{II}	$\text{BH}(\text{OH})_3\text{---H}_3\text{O} = \underline{\text{B}}(\text{OH})_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3,79	0,441
B4	$\text{BH}(\text{OH})_3 + \text{H}_3\text{O} = \underline{\text{B}}(\text{OH})_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-92,81	0,441

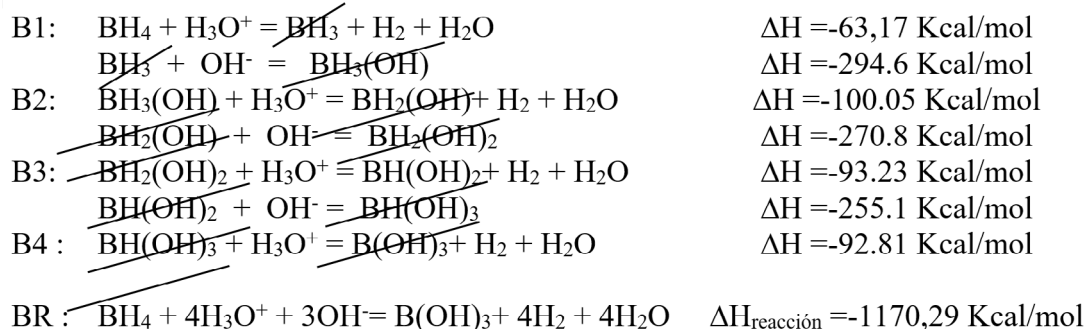
Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4. Reacciones adicionales para las reacciones en medio neutro y medio ácido

No.	REACCIONES ADICIONALES	$\Delta H(\text{reacción})$ Kcal/mol
X ₁	$2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O} + \text{OH}^-$	369,56
X ₂	$\text{H}_2\text{O} + \text{H} = \text{H}_3\text{O}^+$	-253,2
X ₃	$\text{H}_2\text{O} + \text{OH} = \text{OH---H}_2\text{O}$	-622,1
X ₄	$\text{H} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}$	0
X ₅	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH} = 2\text{H}_2\text{O}$	-369,56

Fuente: Elaboración propia.

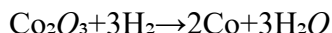
Similar procedimiento del cálculo se realiza en medio **ácido**. De la Tabla 3 y usando la ley de Hess, se calcula la entalpía de reacción para generar hidrógeno, la cual se indica a continuación:



El resultado indica un valor de -1170,29 Kcal/mol la cual está asociado a un proceso exotérmico cuya generación de hidrógeno ocurre en un proceso rápido.

La reacción en medio ácido, de acuerdo con el mecanismo de reacción y la Tabla 3, se ve favorecida por una catálisis ácida, con generación rápida de hidrógeno (H_2), la cual, de acuerdo a los resultados de la entalpia de reacción, es exotérmica.

Para comprobar los resultados teóricos, se realizó un estudio adicional con el uso del $NaBH_4$ para la reducción de catalizadores. En este caso se sintetizó un catalizador basado en Co y soportado en SiO_2 en la cual se preparó una microemulsión de $NaBH_4$ en aceite-agua y otra microemulsión de una sal de cobalto en aceite-agua y se mezclaron ambas. Los resultados de difracción de rayos X (DRX) confirmaron la reducción del Co^{+3} a Co^0 metálico de acuerdo con la siguiente reacción:



En los resultados del estudio adicional, el pH de la solución mezclada indica un valor de 1,6, la cual favorece el mecanismo de reacción en medio **ácido** siendo óptimo para la reducción de catalizadores, cuyo mecanismo de generación de hidrógeno permite obtener catalizadores reducidos con una posible formación de microdominios dentro del catalizador. Este catalizador reducido, es adecuado para reacciones del tipo Fischer-Tropsch (FT). Por otro lado, el hecho de que teóricamente se genere hidrógeno se relaciona con la transferencia de carga que sufre el B, en función de la etapa de reacción de acuerdo con la Figura 2:

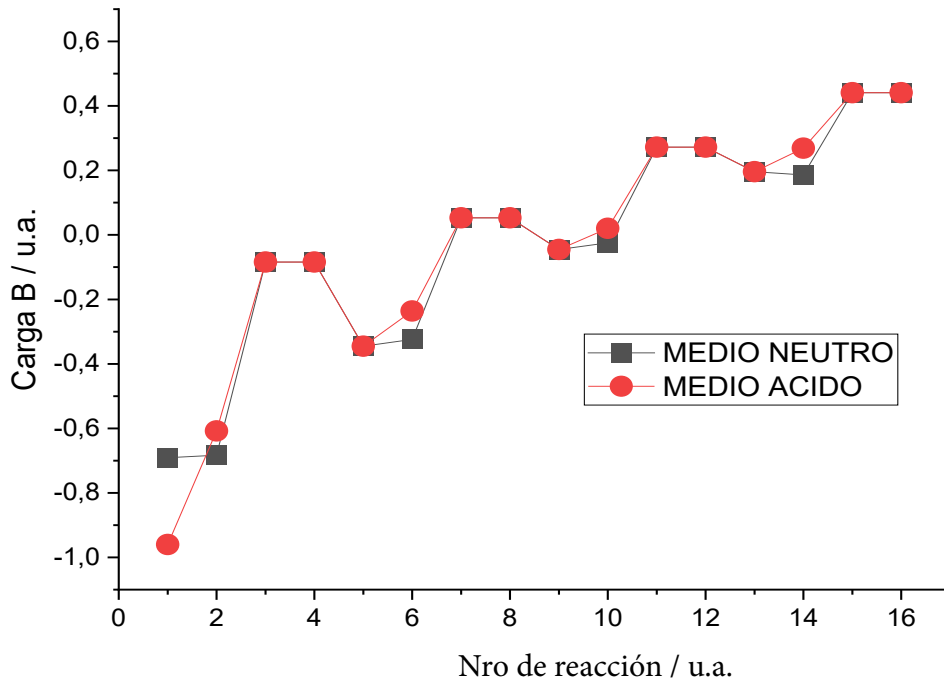


Figura 4. Transferencia de carga del B en función de la etapa de reacción

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 4, se puede observar que la transferencia de carga del B en medio neutro y en medio **ácido** poseen el mismo comportamiento durante el avance de la reacción. Sin embargo, en las etapas 6 y 14, hay una leve diferencia de la carga del B, esto se asocia con la formación de un compuesto intermedio entre los reactivos y productos, en el caso del medio neutro: la etapa 6 con formación del $\text{BH}_3(\text{OH})-\text{H}_2\text{O}$ y la etapa 14 con formación del $\text{BH}(\text{OH})_3-\text{H}_2\text{O}$, y el medio **ácido**: la etapa 6 con formación del $\text{BH}_3(\text{OH})-\text{H}_3\text{O}^+$ y la etapa 14 con formación del $\text{BH}(\text{OH})_3-\text{H}_3\text{O}^+$.

4. CONCLUSIONES

La generación de hidrógeno en medio neutro, de acuerdo con el mecanismo de reacción, muestra una etapa lenta, la cual se asocia con un proceso endotérmico ($\Delta H = 308,4 \text{ Kcal/mol}$) que, comparado con la generación de hidrógeno en medio ácido, representa un proceso exotérmico rápido con un valor de $\Delta H = -1170,29 \text{ Kcal/mol}$.

La transferencia de carga del B en medio neutro y en medio **ácido** poseen el mismo comportamiento durante el avance del mecanismo de reacción. Por otro lado, las etapas 6 y 14, presentan una leve diferencia de la carga del B que se relaciona con la formación de un compuesto intermedio entre los reactivos y productos, en el caso del medio neutro: la etapa 6 con formación del $\text{BH}_3(\text{OH})-\text{H}_2\text{O}$ y la etapa 14

con formación del $\text{BH}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$, y el medio **ácido**: la etapa 6 con formación del $\text{BH}_3(\text{OH}) - \text{H}_3\text{O}^+$ y la etapa 14 con formación del $\text{BH}(\text{OH})_3 - \text{H}_3\text{O}^+$.

De acuerdo con los cálculos teóricos, la reacción en medio ácido es óptima para la reducción de catalizadores. Usando el método de las microemulsiones combinado con la generación de hidrógeno permite obtener catalizadores reducidos con una posible formación de microdominios dentro del catalizador. Este catalizador reducido, es adecuado para reacciones del tipo Fischer-Tropsch (FT) y/u otros procesos catalíticos.

El medio ácido actúa como un catalizador, lo cual favorece la generación de hidrógeno a partir del borohidruro de sodio, permitiendo obtener hidrógeno (H_2) como energía del futuro.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto de IDH-UMSA: “Investigación de nuevos catalizadores para craqueo catalítico que favorezca la producción de diésel en Bolivia”.

5. REFERENCIAS

J. Leu, A. Su, J. Kang, Z. Ming huan, *Catalysis* 10 (2020) 451

J. Manna, B. Roy, D. Pareck, P. Sharma, *Catalysis, Structure Reactivity*, 3 (4) (2017) 157

Montes de Oca, I., 1989 « *Geografía y Recursos Naturales de Bolivia* »-Editorial Educacional del M.E.C. La Paz, 574.

Alejandro Flores, Eliana Thelma, “*reactivación económica del departamento de potosí en base al aprovechamiento de los recursos evaporíticos del salar de Uyuni*”, *Tesis de Grado*, (2008) UMSA, La Paz-Bolivia.

Zhai, S.; Jiang, S.; Liu, C.; Li, Z.; Yu, T.; Sun, L.; Ren, G.; Deng, W. *Journal Physical and Chemical Letter*, 13 (2022) 8586.

Ra, E.C.; Kim, K.Y.; Kim, E.H.; Lee, H.; An, K.; Lee, J.S. *ACS Catalysis*. 10 (2020) 11318

Piazza, V.; Junior, R.B.S.; Gazzoli, D.; Groppi, G.; Beretta, A., *Chemical Engineering Research and Design*, 181 (2022) 458–472.

Arzac, G.M.; Fernández, A.; Godinho, V.; Hufschmidt, D.; de Haro, M.C.J.; Medrán, B.; Montes, O., *Nanomaterials*, 11 (2021) 2326

Kojima Y. Et. Al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 1029

R. sachse, D. Bernsmeier, R. Schmack, I. Hausler, A. Hertwing, K. Krafft, J. Nissen, R. Kraehnert, *Catalysis Science Technology*, 2057 (2020) 10. DOI:10.1039/c9cy02285f.

Q. Zaib, D. Kyung, *Scientific Reports*, 8845 (2022) 12, doi.org/10.1038/s41598-022-12787-0

E. Ruiz-Lopez, M. Ribota Pelaez, M. Blasco Ruz, M. Dominguez, M. Martinez Tejada, S. Ivanova, M. A. Centeno, *Materials*, 472 (2023) 16, doi.org/10.3390/ma16020472.

Xu, R.; Lu, W.; Toan, S.; Zhou, Z.; Russell, C.K.; Sun, Z.; Sun, Z. *Journal Materials Chemical A*, 9 (2021) 24241–24260.

Gonçalves, L.P.L.; Christensen, D.B.; Meledina, M.; Salonen, L.M.; Petrovykh, D.Y.; Carbó-Argibay, E.; Sousa, J.P.S.; Soares, O.S.G.P.; Pereira, M.F.R.; Kegnæs, S.; et al. *Catalysis Science & Technology*, 10 (2020) 1991–1995.

H. I. Schlesinger, *Journal American Chemical Society* 5 (1953) 215

Aiello, R. Et. al. Production of hydrogen from chemical hydride via hydrolysis with steam. *International Journal Hydrogen Energy*, 24 (1999) 1123

J. A. Gardiner and J. W. Collat, *Journal American Chemical Society*, 87 (1965) 1692

Clifford M. Kaufman and Buddhadev Sen, *Journal Chemical Society Dalton trans* (1985) 306

D.A. Lyttle, E. H. Jensen, and W. A. Struck, *Journal American Chemical Society*, 87 (1965) 1692