

Estudio experimental/teórico de las propiedades superficiales de CuGaO_2

Fornero, Esteban L.^{1,2}; Murgida, Gustavo E.³; Bosco, Marta V.^{1,4}; Hernández Garrido, Juan C.⁵; Ganduglia-Pirovano, M. Verónica⁶; Bonivardi, Adrian L.^{1,4,*}

¹ Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, Universidad Nacional del Litoral (UNL) y CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina

² Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, UNL, Ciudad Universitaria. Ruta Nacional N° 168 - Km 472,4, 3000 Santa Fe, Argentina.

³ Centro Atómico Constituyentes, G1yA, CNEA, Av. Gral. Paz 1499, B1650 Villa Maipú, Argentina

⁴ Facultad de Ingeniería Química, UNL, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.

⁵ Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Campus Universitario Puerto Real, 11510 Puerto Real, Cádiz, Spain.

⁶ Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, c/Marie Curie 2, 28049, Madrid, Spain.

*abonivar@gmail.com

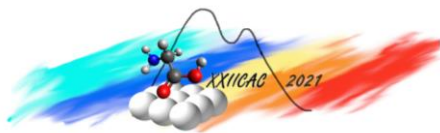
Palabras Claves: delafosita; nanoestructuras; cobre; adsorción de CO

Resumen

Se estudiaron las propiedades superficiales de delafosita de Cu y Ga (CuGaO_2), preparada por síntesis hidrotérmica en microondas. El análisis estructural y composicional por HAADF-STEM y EDS-STEM de CuGaO_2 mostró la formación de nanoplacas con una distribución de Cu, Ga y O homogénea, correspondiente a la estructura R-3m propia de delafosita. La reconstrucción tomográfica 3D y simulaciones de imágenes HAADF indicaron que las caras de dichas nanoplacas expusieron solo cationes Ga^{3+} , y que los bordes fueron típicos de $\text{CuGaO}_2(110)$, con Cu^+ y Ga^{3+} expuestos. XRD indicaron que pretratamientos de oxidación ($-\text{O}_2$) o reducción ($-\text{H}_2$) no produjeron modificaciones en la estructura de CuGaO_2 . XPS sugirieron la presencia de Cu^+ superficial en CuGaO_2 -vacío y CuGaO_2 - H_2 . La adsorción de CO sobre delafosita, seguida por FTIR y simulada mediante DFT, sugirieron que el CO se encuentra principalmente monocordinado sobre sitios Cu^+ , y una pequeña porción monocordinado sobre Cu^0 y dicordinado sobre Cu^{+0} para la muestra expuesta a pretratamiento de reducción.

Abstract

The surface properties of Cu and Ga delafossite (CuGaO_2), prepared by hydrothermal microwave synthesis, were studied. The structural and compositional analysis by HAADF-STEM and EDS-STEM of CuGaO_2 showed the formation of nanoplates with a homogeneous Cu, Ga and O distribution, corresponding to the R-3m structure of delafossite. The 3D tomographic reconstruction and HAADF image simulations indicated that the faces of these nanoplates exposed only Ga^{3+} cations, and that the edges were typical of $\text{CuGaO}_2(110)$, with Cu^+ and Ga^{3+} exposed. XRD indicated that oxidation ($-\text{O}_2$) or reduction (H_2) pretreatments did not produce modifications in the structure of CuGaO_2 . XPS suggested the presence of superficial Cu^+ in CuGaO_2 -vacuo and CuGaO_2 - H_2 . The adsorption of CO on delafossite, followed by FTIR and simulated by DFT, suggested that CO is mainly monocordinated on Cu^+ sites, and a small portion monocordinated on Cu^0 and dicordinated on Cu^{+0} for the sample exposed to reduction pretreatment.



Introducción

Los catalizadores basados en cobre han sido utilizados industrialmente a lo largo del último siglo en numerosos procesos catalíticos y han sido extensamente estudiados por la comunidad académica. En general, existe consenso acerca del rol preponderante del Cu^+ en una diversidad de reacciones catalíticas heterogéneas, tales como la síntesis de metanol [1], la oxidación de HCl [2] y la oxidación de CO [3], entre otras. Sin embargo, el problema más severo que presentan dichos catalizadores es que, bajo determinadas condiciones de reacción, el cobre puede oxidarse o reducirse completamente, con la consecuente alteración o pérdida de sitios catalíticamente activos [4]. Además, las partículas de Cu pueden: (i) aglomerarse o re-dispersarse durante el pre-tratamiento y/o reacción, (ii) contener cobre coexistiendo en más de un estado de oxidación y (iii) variar dicho estado de oxidación dinámicamente bajo condiciones de reacción [1]. Es por esto que la comunidad científica aún sigue dedicando esfuerzos conducentes al estudio de catalizadores basados en cobre.

Diferentes estrategias se han evaluado con el objetivo de estabilizar Cu^+ , incluyendo la síntesis de redes metal-orgánicas (MOF), óxidos mixtos y nanopartículas de cobre soportadas sobre carbón, óxidos metálicos, polímeros, zeolitas, entre otros [5,6]. En particular, la familia de las delafositas (de fórmula general $\text{A}^+\text{B}^{3+}\text{O}_2$, $\text{A} = \text{Cu}$) son materiales que han sido escasamente explorados en catálisis heterogénea y, a su vez, ofrecen buenas perspectivas que justifican estudios en mayor profundidad debido a que en la estructura cristalina el cobre se encuentra como Cu^+ y suelen considerarse estables bajo atmósferas oxidantes. Así, por ejemplo, A. P. Amrute y col. estudiaron delafositas del tipo CuBO_2 , donde $\text{B} = \text{Mn}$, Fe , Ga , Al y Cr , indicando que al calentarlas en aire retenían su estructura hasta 400, 500, 600, 800 y 1100 °C, respectivamente [7].

Inspirados en la notoria estabilidad lograda por algunos de nosotros en catalizadores de $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ para la síntesis de metanol a partir de CO_2 [1], donde la interacción cobre-galio se sugiere como responsable del control de la sinterización de las partículas metálicas, así como de evitar la reducción completa del cobre bajo condiciones de reacción, comenzamos a explorar la delafosita CuGaO_2 . Se encontró que CuGaO_2 es considerablemente más activa que $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ frente a la oxidación de monóxido de carbono, CO, utilizada como reacción test [8]. Además, se observó que para CuGaO_2 la T_{50} (temperatura correspondiente al 50% de conversión) frente a la oxidación de CO fue de 210 y 165 °C para la muestra tratada en He (u O_2) y en H_2 , respectivamente, lo que podría deberse a la reducción de una pequeña porción de la superficie de la delafosita a Cu^0 por el tratamiento con H_2 [8].

Con el objetivo de determinar la naturaleza de la delafosita de cobre y galio (CuGaO_2), en este trabajo se conjugan resultados de los estados de oxidación y la coordinación de los cationes superficiales de delafosita cuprosa de galio (CuGaO_2), combinando técnicas experimentales y simulaciones teóricas.

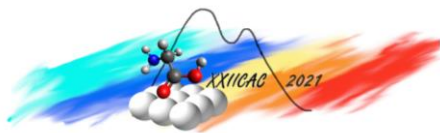
Experimental

Síntesis y caracterización de CuGaO_2

Se sintetizó delafosita de cobre y galio (CuGaO_2) a partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en solución de NaOH, etilenglicol, $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{aq}}$ y agua deionizada a 230 °C durante 60 min en un reactor de microondas (MilestoneEthos UP). El producto se lavó secuencialmente con una solución amoniacal y agua, se centrifugó y se secó en estufa a 110 °C. Se midió el área superficial específica (S_{BET}) del material sintetizado usando un aparato Micromeritics Accusorb 2000E.

Se realizaron medidas de difracción de rayos X (XRD), con un equipo Shimadzu XD-D1 (Cu $K\alpha$, 30 kV, 40 mA), de la muestra sin tratamiento y con tratamiento previo (exsitu) en 20 % O_2/Ar a 400 °C o en H_2 puro a 280 °C.

Los espectros XPS se registraron en un equipo MultitécnicaSpecs (analizador hemisférico PHOIBOS 150, modo FAT, energía de paso de 30 eV), con ánodo de Mg (200 W). Se analizaron las regiones espectrales Cu 2p, Cu LMM, Ga 2p, O 1s y O 2s ($\text{BE}_{\text{ref}} \text{C } 1\text{s} = 285 \text{ eV}$) sobre el material sintetizado pretratado in situ como sigue: (i) evacuación a 300 °C (CuGaO_2 -vacío) y (ii) reducción bajo



flujo de 5% H₂/Ar a 280 °C (CuGaO₂-H₂). Los espectros fueron procesados con el software Casa XPS (Casa Software Ltd., UK).

Se estudió la adsorción de CO por espectroscopia infrarroja (FTIR), utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo Nicolet Magna 550 Serie II (detector MCT-A). Pastillas autoportadas de CuGaO₂ (~ 20 mg, 1 cm de diámetro) se colocaron en una celda de vidrio Pyrex con ventanas de NaCl, conectada a un “manifold” apto para pretratamientos *in situ*. Se tomaron los espectros FTIR (50 scans, 4 cm⁻¹) luego de la adsorción de 100 Torr de CO sobre las muestras pretratadas en vacío a 400 °C (CuGaO₂-vacío) y en H₂ puro a 280 °C (CuGaO₂-H₂).

Se empleó microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para caracterizar en detalle la estructura y composición de la delafosita mediante un microscopio de aberraciones corregidas FEI Titan³ Themis 60-300, operando con un voltaje de aceleración de 200 kV. Se utilizó un detector campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) en modo de barrido-transmisión (STEM) y espectroscopía por energía dispersiva de rayos X (EDS). La simulación de imágenes HAADF-STEM se realizó mediante el programa TEMSIM [9]. Los modelos estructurales usados como datos de entrada en estas simulaciones se generaron empleando el paquete de herramientas Rhodius, desarrollado en la Universidad de Cádiz [10]. Para la reconstrucción tomográfica se adquirieron 70 proyecciones de imágenes HAADF-STEM cada 2 grados, desde -70° a +70°. La serie tomográfica fue alineada y reconstruida usando el programa Inspect3D. La reconstrucción 3D fue realizada aplicando el algoritmo TVM (Total Variation Minimization).

Cálculos teóricos DFT

Los cálculos de propiedades estructurales electrónicas y vibracionales se llevaron a cabo en el marco de la DFT, en sus aproximaciones PBE+U y HSE06, empleando el paquete de simulación *ab initio* Viena (VASP). Luego de optimizar la celda unidad de CuGaO₂, las superficies se modelaron con celdas 1×1, 1×2 y 2×2 de nueve capas atómicas dejando un espacio vacío de 15 Å, donde se relajaron las posiciones atómicas de las seis primeras capas manteniendo fija la última tricapa. En los cálculos se utilizó una energía de corte para las ondas planas de 500 eV y grillados de Monkhorst-Pack de 4×4×1, 4×2×1 y 2×2×1 puntos k para las superficies 1×1, 1×2 y 2×2 respectivamente.

Resultados y discusión

La superficie específica (S_{BET}) de la delafosita de cobre y galio, CuGaO₂, fue de 71 m²/g. Los resultados de XRD indicaron la presencia de sólo la fase cristalina romboédrica con grupo espacial R-3m propia de delafosita, sin detectarse picos correspondientes a otra fase derivadas de galio y/o cobre. Además, no se observaron cambios de fase luego de tratamientos de oxidación (20 % O₂/Ar, 400 °C) o reducción (H₂, 280 °C). Por su parte, los resultados de XPS indican que en CuGaO₂-vacío y CuGaO₂-H₂ el cobre se encuentra principalmente como Cu⁺, no pudiendo descartarse una pequeña proporción de Cu⁰ para la muestra reducida en H₂.

La Fig. 1 muestra los resultados de microscopía electrónica de CuGaO₂. Se observa la formación de nanoplacas hexagonales delgadas, de 5 a 15 nm. de espesor, y pequeñas aglomeraciones de partículas (Fig. 1a y b). Los mapas composicionales realizados por STEM-EDS indican que la distribución de Cu y Ga es homogénea (Fig. 1c), tanto en placas delgadas como en las aglomeraciones de pequeñas partículas. A su vez, se encontró que la superficie de estas nanoplacas es porosa.

La imagen en modo HAADF-STEM de un canto de estas nanoplacas (Fig. 1d), de 5 nm. de espesor, permite observar la alternancia de contrastes entre diferentes planos cristalinos. La distancia entre los planos de alto contraste, 5.70 Å, y entre los de alto y bajo contraste, 2.78 Å, observados en la Fig. 1e se corresponde con la distancia entre átomos de Ga-Ga y Ga-Cu propios de la estructura de CuGaO₂ (Fig. 1g). El análisis composicional de dicha nanoplaca (Fig. 1f) confirman que la alternancia de contrastes en las bandas (Fig. 1h) se corresponde con las distancias entre planos Ga-Cu-Ga, planos (111) de la estructura R-3m CuGaO₂, con $d_{\text{teórica}} = 5.7237$ Å. Además, se observa que las caras de las placas terminan con átomos de galio (Fig. 1h).

Con el objetivo de determinar el origen de las bandas de contraste observadas, y su correlación con planos cristalográficos expuestos del CuGaO_2 , se realizó una reconstrucción tomográfica 3D y simulaciones de imágenes HAADF. La Fig. 2a presenta la reconstrucción 3D de la imagen observada en la Fig. 1d. Se observa que la nanopartícula simulada es densa, compacta y con porosidad en su superficie. En la Fig. 2b se presentan dos modelos de partículas, generados a partir de las imágenes de microscopía electrónica. Para dichos modelos, se tomó el plano (001) como base y planos equivalentes a (110) como límites para dichas partículas. Es decir, los planos (110), (-210) y (1-20) para el triángulo; y los planos (1-21), (2-1-1), (11-2), (-12-1), (-211) y (-1-12) para el hexágono. Las Figs. 2c y d presentan las nanopartículas simuladas a partir del plano basal (001) y los planos perpendiculares equivalentes a (110). La Fig. 2e y f presentan la imagen HAADF simulada y su correspondiente perfil de intensidades. Se confirma que la alternancia de bandas se corresponde con la alternancia de planos de cationes Ga y Cu, con una relación de intensidades ($I_{\text{Ga}}/I_{\text{Cu}}=1.19$) muy cercanas al valor teórico considerando los números atómicos de los cationes de la delafosita ($Z^{1.8}_{\text{Ga}}/Z^{1.8}_{\text{Cu}}=1.12$).

En resumen, el análisis estructural y composicional por HAADF-STEM y EDS-STEM de CuGaO_2 , y correspondientes simulaciones, mostró la formación de nanoplacas porosas con una distribución de Cu, Ga y O homogénea, donde las caras de dichas nanoplacas expusieron solo cationes Ga^{3+} , los bordes fueron típicos de $\text{CuGaO}_2(110)$, dejando expuestos Cu^+ y Ga^{3+} .

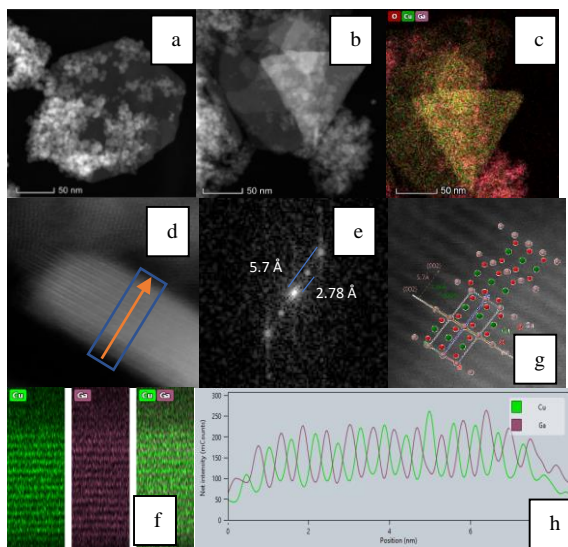


Figura 1: a,b) TEM de nanoplacas de CuGaO_2 ; c) mapa composicional realizado por STEM-EDS de Cu, Ga, y O; d) HAADF-STEM, e) patrón de difracción y f) análisis composicional del borde de una nanoplaca; g) distribución de átomos y h) alternancia de planos de estructura R-3m CuGaO_2 .

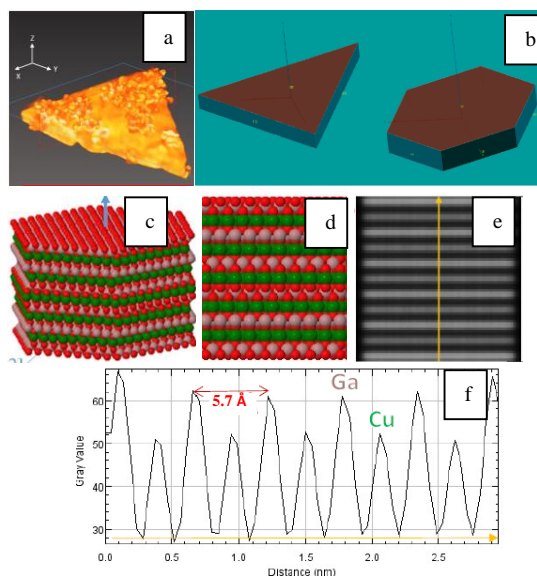


Figura 2: a) Reconstrucción tomográfica de una partícula de CuGaO_2 , b-d) Modelos de partícula generados, e) Imagen HAADF y f) alternancia de planos simulada para un borde de nanoplaca.

Con el objetivo de estimar la proporción de superficies de bordes (planos 110), con respecto a la correspondiente a caras, de las partículas de CuGaO_2 , se calculó la S_{BET} asumiendo que todas las nanoplacas son hexágonos con poros que atraviesan dichas caras (también hexagonales). En base a las imágenes de TEM, se adoptó para el cálculo nanoplacas hexagonales con medidas en promedio de 10 nm de espesor, poros hexagonales de 1.7 nm de diagonal y una densidad de 0.036 poros/ nm^2 . La Fig. 3. indica que, para nanoplacas hexagonales con lados de longitudes entre 100 y 500 nm, la S_{BET} estimada varía entre 80 y 70 m^2/g , lo que es congruente con el valor experimental observado. Además, la proporción de bordes (cantos y poros) sería de aproximadamente 56 %, es decir, la mitad de la superficie expuesta de la delafosita estaría conformada por planos equivalentes (110).

Se empleó la adsorción de CO, seguida por infrarrojo, para determinar la naturaleza de las especies de cobre presentes en la superficie de CuGaO_2 . La Fig. 4 muestra los espectros IR en la región de

vibración de carbonilos luego de la adsorción de CO (100 Torr) a temperatura ambiente. En el caso de CuGaO_2 -vacío la banda ancha entre $2160\text{--}2080\text{ cm}^{-1}$ está compuesta por dos picos localizados a aprox. 2129 y 2112 cm^{-1} . Por su parte, la misma muestra reducida muestra al menos dos bandas solapadas a aprox. 2122 y 2106 cm^{-1} , y una banda entre 1925 y 2025 cm^{-1} . La mayoría de los autores concuerda que bandas de IR entre $2110\text{--}2140\text{ cm}^{-1}$ se pueden asignar al estiramiento C-O de CO monocoordinado sobre sitios Cu^{1+} [$\nu(\text{Cu}^+-\text{CO}) = 2110\text{--}2140\text{ cm}^{-1}$]; mientras que por encima de 2140 cm^{-1} y por debajo de 2110 cm^{-1} la asignación es $\nu(\text{Cu}^{2+}-\text{CO})$ y $\nu(\text{Cu}^0-\text{CO})$, respectivamente [11]. Por su parte, la tendencia general sobre diversos metales (e.g., Pd o Pt) es que especies carbonilos dicoordinadas vibran a números de ondas menores que las monocoordinadas [11,12]. La Fig. 4 muestra que existen diferentes bandas solapadas cuya posición depende del tratamiento de la muestra, por lo tanto, no resulta trivial realizar una asignación de las mismas (ver más abajo).

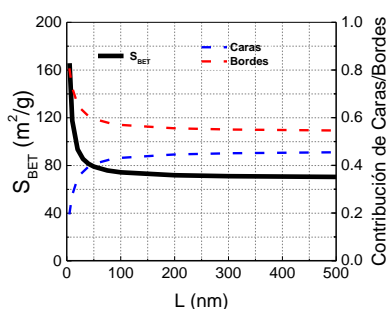


Figura 3: Estimación de la S_{BET} de nanoplacas de CuGaO_2 , y contribución de caras y bordes a la superficie total.

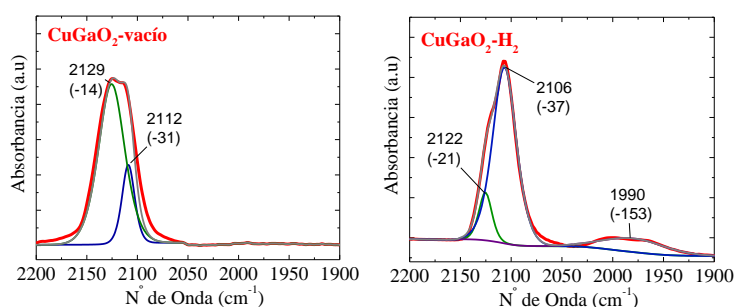


Figura 4: Espectros IR de CO (100 Torr) adsorbido sobre los CuGaO_2 -vacío o $-\text{H}_2$. Se presentan entre paréntesis los corrimientos respecto de la frecuencia de CO en fase gas.

Se simuló mediante DFT la estructura de la delafosita de cobre y galio, y se estudió la adsorción de CO sobre $\text{CuGaO}_2(110)$ con el objetivo de asignar con mayor precisión las frecuencias de adsorción determinadas experimentalmente (Fig. 4). En primera instancia se realizó un análisis de estabilidad de distintas superficies de CuGaO_2 , concluyendo que la dirección de corte más factible es la (110), que corresponde a un corte oblicuo respecto al eje de simetría (111), ver Fig 5a.

Luego, sobre dicha superficie relajada se situaron molécula/s de CO en diferentes posiciones, para evaluar su posible adsorción. Se consideraron las siguientes posiciones de CO: lineal monocoordinado (prefijo t-) sobre Cu^+ y sobre Ga^{3+} , y dicordinado o *punteado* (prefijo b-) sobre dos átomos de Cu^+ o Ga^{3+} .

Para bajos cubrimientos de CO sobre CuGaO_2 (25-50 %), la energía de cohesión obtenida fue en el siguiente orden: $t\text{-Cu}^+ > t\text{-Ga}^{3+} > b\text{-Cu}^+ > b\text{-Ga}^{3+}$. Sin embargo, para mayores cubrimientos de CO (100 % en átomos de cobre o galio), tales como los realizados experimentalmente (Fig. 4), las moléculas de CO sufren un reordenamiento, posiblemente por las interacciones entre dichas moléculas. Las estructuras finales (relajadas) revelan la presencia de CO en posición $t\text{-Cu}^+$ (Fig. 5b), y de dos moléculas de CO en un Cu^+ (Fig. 5c), es decir un gem dicarbonilo ($g\text{-Cu}^+$). Las frecuencias de estiramiento C-O calculadas para dichas estructuras, $t\text{-Cu}^+$ y $g\text{-Cu}^+$, presentan un corrimiento respecto del estiramiento CO de fase gas de -33 y -41 cm^{-1} .

Con el objetivo de evaluar teóricamente la posibilidad de reducción de $\text{CuGaO}_2(110)$ y determinar las frecuencias de adsorción de CO sobre dicha superficie reducida, se generaron vacancias de oxígeno

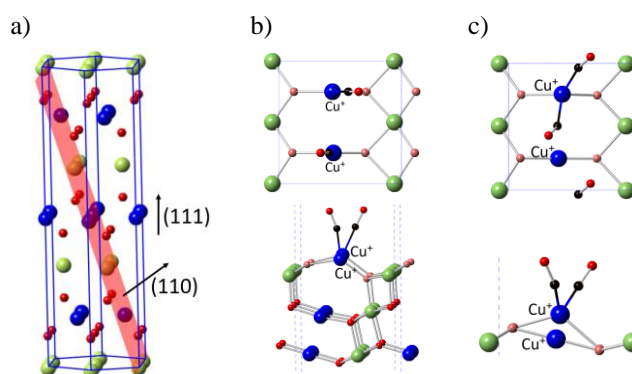


Figura 5. a) $\text{CuGaO}_2(110)$, y Adsorción de CO en posición b) $t\text{-Cu}^+$, y c) $g\text{-Cu}^+$.

en posición superficial y sub-superficial. En base a las energías de formación calculadas, se considera factible la formación de una vacancia superficial. Considerando ahora la posible adsorción de CO (alto cubrimiento) sobre CuGaO_2 (110) reducido, las posiciones finales estables de CO (Fig. 6), y su correspondiente corrimiento de frecuencia, son las siguientes: $t\text{-Cu}^{+/0}$ (-37 cm^{-1}), $g\text{-Cu}^0$ (-41 cm^{-1}) y $t\text{-Cu}^0$ (-36 cm^{-1}) / $b\text{-Cu}^{+/0}$ (-173 cm^{-1}).

Así, comparando vis-a-vis las tendencias en los corrimientos teóricos y experimentales, para CuGaO_2 -vacío (muestra oxidada), la banda a $\sim 2129\text{ cm}^{-1}$ puede atribuirse a $t\text{-Cu}^+$, mientras que la banda a $\sim 2112\text{ cm}^{-1}$ correspondería a $g\text{-Cu}^+$. Por su parte para $\text{CuGaO}_2\text{-H}_2$ (muestra reducida), la banda a $\sim 2122\text{ cm}^{-1}$ puede atribuirse a $t\text{-Cu}^{+/0}$, la banda a $\sim 2106\text{ cm}^{-1}$ a $g\text{-Cu}^0$, y la banda a $\sim 1990\text{ cm}^{-1}$ correspondería a $b\text{-Cu}^{+/0}$. Es decir, tanto la muestra oxidada como reducida presenta sitios de adsorción Cu^+ , lo que es esperable para la delafosita independientemente del tratamiento previo (-vacío o $-\text{H}_2$) según lo confirmado por los resultados de XPS.

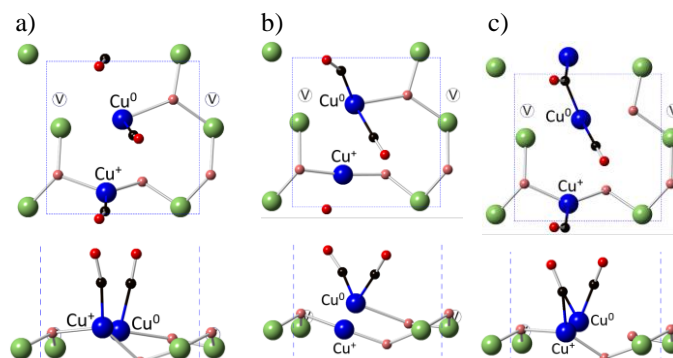


Figura 6. Adsorción de CO en posición a) $t\text{-Cu}^{+/0}$, b) $g\text{-Cu}^0$ y c) $t\text{-Cu}^0$ / $b\text{-Cu}^{+/0}$.

Conclusiones

Se sintetizó delafosita de cobre y galio (CuGaO_2), un material formado por nanoplacas hexagonales con una distribución de Cu, Ga y O homogénea, donde las caras de dichas nanoplacas exponen solo cationes Ga^{3+} y los bordes son típicos de $\text{CuGaO}_2(110)$, dejando expuestos Cu^+ y Ga^{3+} . Además, la mayor parte de la superficie expuesta de la delafosita, en torno al 50 %, estaría conformada por planos equivalentes (110). Se concluye, en base a resultados de XPS, FTIR y DFT, que en la superficie de la delafosita el cobre se encuentra principalmente como Cu^+ , independientemente del tratamiento previo de la muestra (-vacío, $-\text{O}_2$ o $-\text{H}_2$), lo que indica que CuGaO_2 permite estabilizar dicho catión.

Referencias

- [1] P.B. Sanguineti, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi; Appl. Catal. A: Gen. 504 (2015) 476-481.
- [2] C. Mondelli, A.P. Amrute, T. Schmidt, J. Pérez-Ramírez; Chem. Comm. 47 (2011) 7173-7175.
- [3] F. Xu, K. Mudiyansele, A.E. Baber, M. Soldemo, J. Weissenrieder, M.G. White, D.J. Stacchiola; J. Phys. Chem. C 118 (2014) 15902-15909.
- [4] A.E. Baber, X. Yang, H.Y. Kim, K. Mudiyansele, M. Soldemo, J. Weissenrieder, S.D. Senanayake, A. Al-Mahboob, J.T. Sadowski, J. Evans, J.A. Rodriguez, P. Liu, F.M. Hoffmann, J.G. Chen, D.J. Stacchiola; Angew. Chem. Int. Ed. 53 (2014) 5336-5340.
- [5] K. Chen, J.-L. Ling, C.-D. Wu; Angew. Chem. Int. Ed. 132 (2020) 1941-1947.
- [6] M.B. Gawande, A. Goswami, F.-X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R.S. Varma; Chem. Rev. 116 (2016) 3722-3811.
- [7] A.P. Amrute, Z. Łodziana, C. Mondelli, F. Krumeich, J. Pérez-Ramírez; Chem. Mater. 25 (2013) 4423-4435.
- [8] M.V. Bosco, E.L. Fornero, P.B. Sanguineti, J.C. Hernández Garrido, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi en Anales del XXI Congreso Argentino de Catálisis. Santa Fe (2019) ID-215.
- [9] E.J. Kirkland, Advanced Computing in Electron Microscopy (Springer, 2010).
- [10] S. Bernal, F. Botana, J. Calvino, C. López-Cartes, J.A. Pérez-Omil, J. Rodríguez-Izquierdo; Ultramicroscopy 72 (1998) 135-164.
- [11] O. Dulacourt, X. Courtois, V. Perrichon, D. Bianchi; J. Phys. Chem. B 104 (2000) 6001-6011.
- [12] V. Arunajatesan, B. Subramaniam, K.W. Hutchenson, F.E. Herkes; Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 5062 - 5069.