



## Nghiên cứu tổng hợp và khảo sát khả năng khử điện hóa CO<sub>2</sub> của các vật liệu nano Cu Study on synthesis and the CO<sub>2</sub> electrochemical reduction of Cu nanomaterials

Phan Thanh Hải, Huỳnh Thị Miền Trung\*

*Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn, TP Quy Nhơn*

*\*Email: huynhthimientrung@qnu.edu.vn*

### ARTICLE INFO

Received: 10/5/2023

Accepted: 06/6/2023

Published: 30/6/2023

#### Keywords:

nano Cu material, electrocatalyst, CO<sub>2</sub> reduction, electrochemical deposition, time dependence

### ABSTRACT

Electrochemical reduction is considered as one of the simple and effective methods with respect to the CO<sub>2</sub> conversion to value-added chemicals. With this regard, on the study of novel catalysts plays a crucial role for overcoming the chemical inertness and enhance the CO<sub>2</sub> conversion efficiency. In this paper, nano Cu based highly efficient electrocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction are developed by electrochemical deposition from the Cu<sup>2+</sup> containing electrolyte. Crystalline structure and morphology of all synthesized Cu nanomaterials are characterized by means of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Accordingly, all obtained Cu nanomaterials consist of both nanocuboid and dendritic features. The catalytic capability for CO<sub>2</sub> reduction of the fabricated Cu nanomaterials is determined upon using linear sweep voltametry (LSV) method. As a result, the sample electrodeposited for 240s exhibits the highest catalytic characteristics among others with the approximate efficiency of 85 % at the reduction potential of E = -0.5 V so với Ag/AgCl.

### Giới thiệu chung

Trong những thập niên gần đây, nhiều nguồn năng lượng khác nhau được sử dụng để đáp ứng nhu cầu ngày càng cao của con người. Các nguồn năng lượng sẵn có trong tự nhiên như dầu mỏ, khí đốt, than đá, ... đều hữu hạn và không thể tái sinh. Bên cạnh những giá trị tích cực, các nguồn năng lượng này đều tác động tiêu cực đến môi trường, chẳng hạn làm trái đất nóng lên bởi hiệu ứng nhà kính [1-3].

Nhiều giải pháp đã và đang được nghiên cứu và ứng dụng nhằm làm giảm tác động của hiệu ứng nhà kính thông qua việc làm giảm lượng khí thải cacbonic (CO<sub>2</sub>) vào môi trường, trong đó các nghiên cứu về lưu trữ [4, 5] và chuyển đổi khí CO<sub>2</sub> thành nhiên liệu hữu dụng

[6-8] đã và đang được các nhà khoa học quan tâm. Phương pháp khử điện hóa và khử quang điện hóa CO<sub>2</sub> được tập trung nghiên cứu trong thời gian gần đây [9-14]. Tuy nhiên, vì tốc độ phản ứng khử CO<sub>2</sub> chậm, do đó cần nghiên cứu phát triển các chất xúc tác thích hợp để làm tăng tốc độ phản ứng. Các vật liệu xúc tác mới được nghiên cứu và ứng dụng cho quá trình khử điện hóa CO<sub>2</sub> gồm vật liệu kim loại và hợp kim nano [15-18], vật liệu bán dẫn nano [19-21] và vật liệu trên cơ sở của các phân tử hữu cơ. Các vật liệu có kích thước nano của Cu được xem là một trong những vật liệu xúc tác hiệu quả cho quá trình khử điện hóa CO<sub>2</sub> thành các chất có tính kinh tế như C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, ... [22, 23]. Các nghiên cứu gần đây cho thấy, hiệu suất và đặc biệt là tính chọn lọc sản phẩm khử phụ thuộc vào hình thái và định hướng tinh

thể của vật liệu [24, 25]. Chẳng hạn, các vật liệu nano Cu có cấu trúc tinh thể ưu tiên định hướng <100> thì sản phẩm khử chủ yếu là  $C_2H_4$ , định hướng <111> thì sản phẩm chủ yếu là  $CH_4$  [25]. Vì vậy, chế tạo vật liệu nano Cu có hình thái mới hoặc ưu tiên định hướng của tinh thể được xem là những hướng nghiên cứu được quan tâm hiện nay.

Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu nano Cu trên bề mặt điện cực indium tin oxide (ITO) bằng phương pháp lắng đọng điện hóa CA (chronoamperometry). Tính chất điện hóa, cấu trúc, hình thái cũng như khả năng xúc tác khử  $CO_2$  của các vật liệu được khảo sát bằng các phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (cyclic voltammetry – CV), nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction - XRD), hiển vi điện tử quét (scanning electron microscopy – SEM) và quét thế tuyến tính (Linear sweep voltammetry – LSV). Kết quả đạt được mở ra phương pháp tiếp cận mới trong việc chế tạo vật liệu xúc tác kim loại đối với quá trình khử  $CO_2$ .

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất gồm  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (độ tinh khiết 99%, Sigma Aldrich);  $H_2SO_4$  (độ tinh khiết 99%, Sigma Aldrich); nước siêu sạch (nước Milli-Q, điện trở suất > 18  $M\Omega \cdot cm$ , tổng lượng carbon hữu cơ TOC < 4 ppb) được sử dụng để pha các dung dịch; khí  $N_2$  (độ tinh khiết 99%) dùng để loại bỏ khí  $O_2$  trong các dung dịch và làm khô bề mặt vật liệu sau khi chế tạo; khí  $CO_2$  (độ tinh khiết 99%).

Phương pháp điện hóa CA được sử dụng để lắng đọng vật liệu nano Cu lên bề mặt điện cực ITO từ dung dịch  $CuSO_4$  5 mM +  $H_2SO_4$  5 mM. Điểm mấu chốt của phương pháp này là điện cực ITO được áp điện thế xác định giúp các ion  $Cu^{2+}$  thực hiện quá trình khử tạo kim loại Cu có kích thước nano lắng đọng trên bề mặt điện cực ITO, và sự thay đổi về dòng điện/mật độ dòng điện theo thời gian tại giao diện rắn/lỏng sẽ được ghi lại. Vật liệu sau khi chế tạo được rửa bằng nước Milli-Q và được sấy khô bởi khí  $N_2$ .

Tính chất điện hóa của ITO trong các dung dịch  $H_2SO_4$  5 mM và  $H_2SO_4$  5 mM +  $CuSO_4$  5 mM được khảo sát bằng phương pháp điện hóa quét thế vòng tuần hoàn CV. Khả năng xúc tác khử của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp điện hóa quét thế tuyến tính LSV.

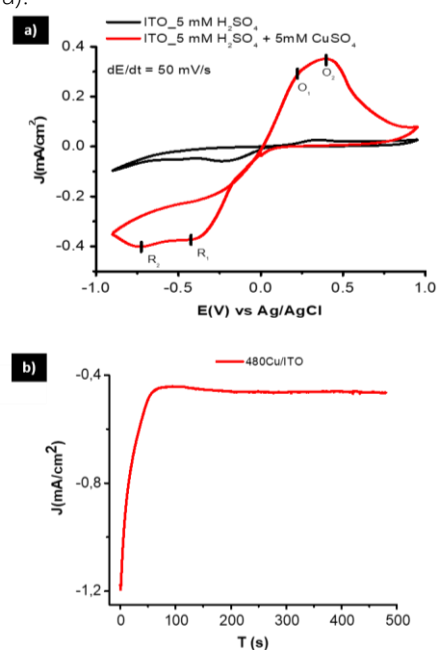
Các phép đo CA, CV và LSV được thực hiện trên thiết bị Potentiostat DY2300 với hệ bình đo điện hóa gồm 3 điện cực (điện cực làm việc ITO, điện cực so sánh Ag/AgCl ( $C_{KCl} = 3 M$ ) (Metrohm) và điện cực đối Pt.

Cấu trúc tinh thể và hình thái của các vật liệu được khảo sát bằng phương pháp XRD trên hệ Bruker D2 với nguồn phát xạ  $CuK\alpha$  và phương pháp SEM trên hệ thiết bị JEOL JSM 700F.

## Kết quả và thảo luận

### Tổng hợp vật liệu nano Cu trên bề mặt điện cực ITO bằng phương pháp điện hóa CA

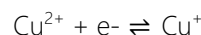
Để xác định điện thế của quá trình chế tạo vật liệu nano Cu theo phương pháp CA, chúng tôi đã tiến hành khảo sát tính chất điện hóa của điện cực ITO trong dung dịch  $H_2SO_4$  5 mM và trong dung dịch  $CuSO_4$  5 mM +  $H_2SO_4$  5 mM bằng phương pháp CV (Hình 1a).



Hình 1: a) Đường cong CV mô tả tính chất điện hóa của điện cực ITO trong dung dịch  $H_2SO_4$  5 mM và trong dung dịch  $CuSO_4$  5 mM +  $H_2SO_4$  5 mM; b) Đường cong CA mô tả quá trình lắng đọng điện hóa Cu từ dung dịch  $CuSO_4$  5 mM +  $H_2SO_4$  5 mM lên bề mặt ITO trong 480s

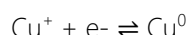
Kết quả nghiên cứu cho thấy, so với hình dạng đường cong CV của ITO trong dung dịch  $H_2SO_4$  5 mM, thì CV của ITO trong dung dịch  $CuSO_4$  5 mM có hai cặp đỉnh ( $R_1/O_1$  và  $R_2/O_2$ ) liên quan đến quá trình oxi hóa khử của điện cực ITO, cụ thể:

Cặp đỉnh thứ nhất có đỉnh khử  $E = -0.39 V$  và đỉnh oxi hóa  $E = 0.25 V$  so với Ag/AgCl được quy cho quá trình khử từ cation  $Cu^{2+}$  về cation  $Cu^+$  và ngược lại:



<https://doi.org/10.51316/jca.2023.023>

Cặp đỉnh thứ hai có đỉnh khử E = -0.73 V và đỉnh oxy hóa E = -0.4 V so với Ag/AgCl được cho là liên quan đến quá trình khử từ cation Cu<sup>+</sup> về Cu<sup>0</sup> và ngược lại:

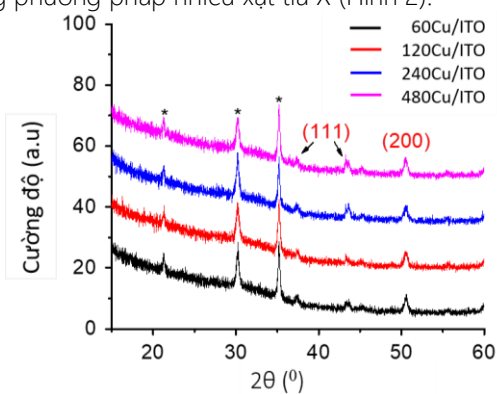


Trên cơ sở đó, để tổng hợp vật liệu nano Cu bằng phương pháp lắng đọng điện hóa CA, giá trị điện thế được chọn để áp vào điện cực ITO là âm hơn -0.73 V, đây là vùng điện thế mà các ion Cu<sup>2+</sup> dễ dàng khử hoàn toàn thành Cu kim loại. Chúng tôi đã tổng hợp 4 vật liệu với thế lắng đọng giống nhau là -0.8 V và thời gian lắng đọng lần lượt là 60s, 120s, 40s và 480s. Các vật liệu được ký hiệu tương ứng là 60Cu/ITO, 120Cu/ITO, 240Cu/ITO và 480Cu/ITO.

Hình 1b là đường cong CA phép đo mật độ dòng theo thời gian quá trình lắng đọng Cu ở -0.8 V so với Ag/AgCl, thời gian lắng đọng là 480s. Mật độ dòng thể hiện tốc độ phản ứng khử Cu<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> → Cu<sup>0</sup>. Mật độ dòng ở 60s đầu tiên giảm tuyến tính, tăng chậm trở lại trong 60s tiếp theo và sau đó đạt trạng thái bão hòa ổn định (steady state). Như vậy, phản ứng bắt đầu xảy ra ở tốc độ khá lớn, sau đó giảm dần trong 60s đầu tiên, rồi tăng chậm đến 120s và đạt trạng thái bão hòa sau đó. Sự khác biệt về tốc độ phản ứng theo thời gian có thể ảnh hưởng đến mật độ, kích thước, hình dạng và cấu trúc của vật liệu nano Cu tạo thành.

### Cấu trúc tinh thể và hình thái của các vật liệu nano Cu

Cấu trúc tinh thể của các vật liệu Cu/ITO được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (Hình 2).

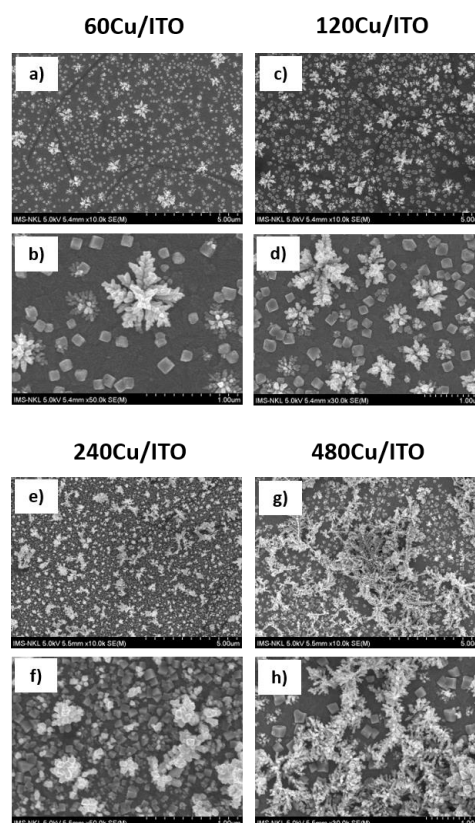


Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của các vật liệu 60Cu/ITO, 120Cu/ITO, 240Cu/ITO và 480Cu/ITO

Kết quả thu được cho thấy, các đỉnh đặc trưng cho vật liệu ITO (được đánh dấu bằng dấu sao trên hình) có cường độ giống nhau ở các mẫu vật liệu. Ngoài ra, trong cả 4 vật liệu đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại 37,5°, 43° và 51°. Hai đỉnh nhiễu xạ đầu tiên đặc trưng cho mặt mạng (111), còn đỉnh thứ ba là của mặt mạng (200) trong các vật liệu Cu chế tạo được theo phổ

chuẩn PDF-00-004-0836. Cường độ mặt mạng (200) tương đối giống nhau trong cả 4 vật liệu nhưng cường độ mặt (111) trong vật liệu 240Cu/ITO và 480Cu/ITO cao hơn so với vật liệu 60Cu/ITO và 120Cu/ITO. Sự khác biệt này có thể gây ra sự khác biệt về độ chọn lọc sản phẩm (ưu tiên tạo sản phẩm khử nào) nếu sử dụng các vật liệu này cho quá trình khử CO<sub>2</sub> [24,25].

Hình thái bề mặt của các vật liệu Cu trên ITO được khảo sát bằng phương pháp SEM (Hình 3).

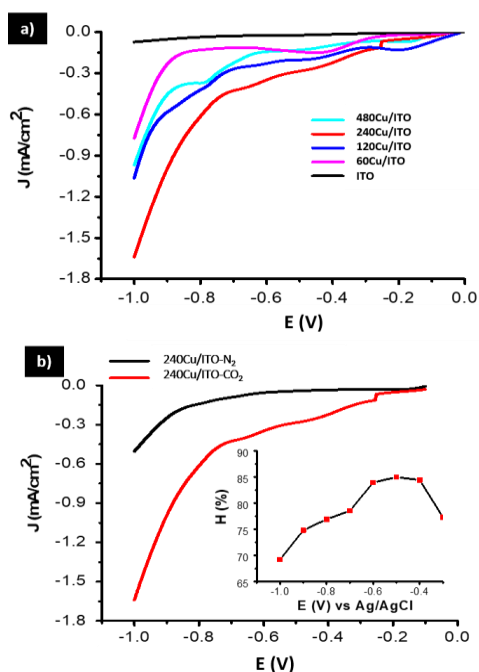


Hình 3: Hình ảnh SEM mô tả hình thái bề mặt đo bằng của các vật liệu 60Cu/ITO, 120Cu/ITO, 240Cu/ITO và 480Cu/ITO

Cật liệu Cu lắng đọng trên bề mặt của ITO tồn tại ở hai hình thái gồm dạng lập phương (nanocubic) có kích thước trung bình khoảng 100 nm và dạng nhánh cây (dendritics). Mật độ, tỷ lệ của các dạng này trên bề mặt ITO phụ thuộc vào thời gian lắng đọng. Cụ thể, với thời gian 60s, mật độ hạt của cả hai dạng hình thái khá thấp, đặc biệt là các hạt nano Cu hình nhánh cây (Hình 3a-b). Mật độ hạt của hai dạng hình thái tăng lên khi thời gian lắng đọng tăng (Hình 3c-h). Thêm vào đó, hình thái lập phương chiếm ưu thế trong thời gian lắng đọng 240s, hình thái nhánh cây chiếm ưu thế khi thời gian lắng đọng là 480s. Điều này được cho là sẽ ảnh hưởng đến khả năng xúc tác của chúng vì sự khác nhau về số lượng các mặt mạng (111) và (200) trên các vật liệu [25].

### Khả năng xúc tác khử điện hóa CO<sub>2</sub> của các vật liệu nano Cu

Khả năng xúc tác khử điện hóa CO<sub>2</sub> của các vật liệu ITO, 60Cu/ITO, 120Cu/ITO, 240Cu/ITO và 480Cu/ITO được khảo sát bằng phương pháp LSV trong dung dịch K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.1 M bão hòa CO<sub>2</sub> (Hình 4a). Vùng điện thế khảo sát E = 0.0 V ÷ -1.0 V, đây là vùng điện thế có xảy ra phản ứng khử của CO<sub>2</sub> [26]. Cần lưu ý rằng điện thế khử CO<sub>2</sub> và khử H<sub>2</sub>O tạo H<sub>2</sub> là giao thoa nhau [26].



Hình 4: a) Khả năng xúc tác khử CO<sub>2</sub> của các vật liệu 60Cu/ITO, 120Cu/ITO, 240Cu/ITO và 480Cu/ITO; b) Các đường LSV của vật liệu 240Cu/ITO trong dung dịch K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.1 M bão hòa N<sub>2</sub> (đường màu đen) và bão hòa CO<sub>2</sub> (đường màu đỏ); Hiệu suất khử CO<sub>2</sub> theo thế điện cực được mô tả trong hình chèn

Kết quả phép đo cho thấy mật độ dòng hiệu dụng của tất cả 4 vật liệu nano Cu đều cao hơn rất nhiều so với vật liệu ITO, trong đó vật liệu 240Cu/ITO có giá trị mật độ dòng hiệu dụng cao nhất, chứng tỏ vật liệu này thể hiện tính xúc tác cao hơn với các vật liệu còn lại. Điều này có thể do mật độ các hạt nano Cu dạng nancuboid trong vật liệu 240Cu/ITO chiếm ưu thế, do đó góp phần làm tăng khả năng xúc tác khử CO<sub>2</sub> [25].

Để xác định hiệu suất khử CO<sub>2</sub> của vật liệu 240Cu/ITO, chúng tôi đã so sánh mật độ dòng hiệu dụng thông qua các phép đo LSV của vật liệu 240Cu/ITO trong dung dịch K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.1 M bão hòa N<sub>2</sub> và dung dịch K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.1 M bão hòa CO<sub>2</sub> (Hình 4b). Phép so sánh này dựa trên giả định rằng dòng đo được trong điều kiện N<sub>2</sub> bão hòa trong vùng điện thế khảo sát chủ yếu là dòng

của lớp điện kép do sự hấp phụ của các ion tại giao diện rắn/lỏng, dòng H<sub>2</sub> bay hơi từ phản ứng khử H<sub>2</sub>O. Trong khi đó dòng đo được trong điều kiện CO<sub>2</sub> bão hòa là kết quả của quá trình hấp phụ ion, H<sub>2</sub> bay hơi từ phản ứng khử H<sub>2</sub>O và khử điện hóa CO<sub>2</sub>. Một cách gần đúng có thể chấp nhận rằng dòng gây ra bởi sự hấp phụ của các ion và H<sub>2</sub> bay hơi trong hai trường hợp là tương tự nhau, thì sự sai khác về giá trị mật độ dòng trong hai đường cong được cho là dòng sinh ra từ quá trình khử điện hóa CO<sub>2</sub>. Từ đó, hiệu suất của quá trình khử điện hóa CO<sub>2</sub> được tính theo công thức:

$$H\% = \left( \frac{J_{CO_2} - J_{N_2}}{J_{CO_2}} \right) \times 100$$

Hiệu suất khử CO<sub>2</sub> của vật liệu 240Cu/ITO theo thế điện cực được mô tả trong hình chèn của Hình 4b. Hiệu suất khử CO<sub>2</sub> cao nhất có giá trị là 85% tại điện thế khử E = -0.5 V so với Ag/AgCl.

### Kết luận

Các vật liệu nano Cu trên nền ITO đã được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng điện hóa tại điện thế E = -0.8 V với các thời gian lắng đọng là 60s, 120s, 240s và 480s. Các vật liệu nano Cu có hai hình thái chính là lập phương và nhánh cây chứa các mặt mạng (111) và (200). Hình thái lập phương chiếm ưu thế khi thời gian lắng đọng là 240s, còn hình thái nhánh chiếm ưu thế khi thời gian lắng đọng là 480s. Tất cả các vật liệu nano Cu trên nền ITO đều tăng cường khả năng xúc tác khử điện hóa CO<sub>2</sub>, trong đó vật liệu lắng đọng ở 240s có khả năng xúc tác cao nhất với hiệu suất xúc tác cực đại là 85% tại thế khử của CO<sub>2</sub> là E = -0.5V so với Ag/AgCl.

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ giáo dục và đào tạo trong đề tài mã số B2022-DQN-07.

### Tài liệu tham khảo

1. W.F. Lamb, T. Wiedmann, J. Pongratz, R. Andrew, M. Crippa, J.G.J. Olivier, D. Wiedenhofer, G. Mattioli, A.A. Khouardjie, J. House, S. Pachauri, M. Figueroa, Y. Saheb, R. Slade, K. Hubacek, L. Sun, S.K. Ribeiro, S. Khennas, S. de la Rue du Can, L. Chapungu, S.J. Davis, I. Bashmakov, H. Dai, S. Dhakal, X. Tan, Y. Geng, B. Gu, J. Minx, Environmental Research Letters 16 (2021) 073005.

- <https://10.1088/1748-9326/abee4e>.
2. F. Perera, *Int J Environ Res Public Health* 15 (2017) 16.  
<https://10.3390/ijerph15010016>.
  3. S. Fawzy, A.I. Osman, J. Doran, D.W. Rooney, *Environmental Chemistry Letters* 18 (2020) 2069-2094.  
<https://10.1007/s10311-020-01059-w>.
  4. P. Kelemen, S.M. Benson, H. Pilorgé, P. Psarras, J. Wilcox, *Frontiers in Climate* 1 (2019).  
<https://10.3389/fclim.2019.00009>
  5. S.Ó. Snæbjörnsdóttir, B. Sigfússon, C. Marieni, D. Goldberg, S.R. Gislason, E.H. Oelkers, *Nature Reviews Earth & Environment* 1 (2020) 90-102.  
<https://10.1038/s43017-019-0011-8>.
  6. A. Bogaerts, G. Centi, *Frontiers in Energy Research* 8 (2020).  
<https://10.3389/fenrg.2020.00111>.
  7. G. Wang, J. Chen, Y. Ding, P. Cai, L. Yi, Y. Li, C. Tu, Y. Hou, Z. Wen, L. Dai, *Chemical Society Reviews* 50 (2021) 4993-5061.  
<https://10.1039/D0CS00071J>.
  8. S. Xu, H. Chen, C. Hardacre, X. Fan, *Journal of Physics D: Applied Physics* 54 (2021) 233001.  
<https://10.1088/1361-6463/abe9e1>.
  9. S. Dongare, N. Singh, H. Bhunia, P.K. Bajpai, A.K. Das, *ChemistrySelect* 6 (2021) 11603-11629.  
<https://10.1002/slct.202102829>.
  10. S. Jin, Z. Hao, K. Zhang, Z. Yan, J. Chen, *Angewandte Chemie International Edition* 60 (2021) 20627-20648.  
<https://10.1002/ange.202101818>.
  11. W. Ye, X. Guo, T. Ma, *Chemical Engineering Journal* 414 (2021) 128825.  
<https://10.1016/j.cej.2021.128825>.
  12. V. Kumaravel, J. Bartlett, S.C. Pillai, *ACS Energy Letters* 5 (2020) 486-519.  
<https://10.1021/acscenergylett.9b02585>.
  13. P. Ding, T. Jiang, N. Han, Y. Li, *Materials Today Nano* 10 (2020) 100077.  
<https://10.1016/j.mtnano.2020.100077>.
  14. R. Kamata, H. Kumagai, Y. Yamazaki, M. Higashi, R. Abe, O. Ishitani, *Journal of Materials Chemistry A* 9 (2021) 1517-1529.  
<https://10.1039/D0TA07351B>.
  15. B. Zhou, P. Ou, N. Pant, S. Cheng, S. Vanka, S. Chu, R.T. Rashid, G. Botton, J. Song, Z. Mi, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 117 (2020) 1330-1338.  
<https://10.1073/pnas.1911159117>.
  16. A. Abdelwahab, F. Carrasco-Marín, A.F. Pérez-Cadenas, *Materials* 13 (2020) 3531.  
<https://10.3390/ma13163531>.
  17. T.N. Nguyen, M. Salehi, Q.V. Le, A. Seifitokaldani, C.T. Dinh, *ACS Catalysis* 10 (2020) 10068-10095.  
<https://10.1021/acscatal.0c02643>.
  18. F. Franco, C. Rettenmaier, H.S. Jeon, B. Roldan Cuenya, *Chemical Society Reviews* 49 (2020) 6884-6946.  
<https://10.1039/D0CS00835D>.
  19. B. Shan, S. Vanka, T.-T. Li, L. Troian-Gautier, M.K. Brennaman, Z. Mi, T.J. Meyer, *Nature Energy*, 4 (2019) 290-299.  
<https://10.1038/s41560-019-0345-y>.
  20. H.-L. Wu, X.-B. Li, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Advanced Materials* 31 (2019) 1900709.  
<https://10.1002/adma.201900709>.
  21. S. Kreft, D. Wei, H. Junge, M. Beller, *EnergyChem* 2 (2020) 100044.  
<https://10.1016/j.enchem.2020.100044>.
  22. H.-L. Zhu, J.-R. Huang, X.-W. Zhang, C. Wang, N.-Y. Huang, P.-Q. Liao, X.-M. Chen, *ACS Catalysis* 11 (2021) 11786-11792.  
<https://10.1021/acscatal.1c02980>.
  23. A. Engelbrecht, C. Uhlig, O. Stark, M. Hämmerle, G. Schmid, E. Magori, K. Wiesner-Fleischer, M. Fleischer, R. Moos, *Journal of The Electrochemical Society* 165 (2018) J3059-J3068.  
<https://10.1149/2.0091815jes>.
  24. A. Bagger, W. Ju, A.S. Varela, P. Strasser, J. Rossmeisl, *ACS Catalysis* 9 (2019) 7894-7899.  
<https://10.1021/acscatal.9b01899>.
  25. G.L. De Gregorio, T. Burdyny, A. Loiudice, P. Iyengar, W.A. Smith, R. Buonsanti, *ACS Catalysis* 10 (2020) 4854-4862.  
<https://10.1021/acscatal.0c00297>.
  26. T.H. Phan, K. Banjac, F.P. Cometto, F. Dattila, R. García-Muelas, S.J. Raaijman, C. Ye, M.T.M. Koper, M. T. N. López, M. Lingenfelder, *Nano Lett.* 21 (2021) 2059-2065.  
<https://10.1021/acs.nanolett.0c04703>.