AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE PLACAS FOTOCATALÍTICAS PARA PRODUÇÃO DE H2 SOB DIFERENTES REAGENTES DE SACRIFÍCIO

Mayara Mara Rocha de Oliveira1, Emanoel Jessé Rodrigues Sousa1, Antônio Mateus Pires da Silva2, Rinaldo dos Santos Araújo1, Bruno César Barroso Salgado1\*

1Instituto Federal do Ceará, Maracanaú, 61.939-140, Brasil

2Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 60.440-900, Brasil

\* brunocesar@ifce.edu.br

Resumo/Abstract

RESUMO – A produção de hidrogênio (H2) é cada vez mais incentivada devido à escassez de combustíveis fósseis e à necessidade de redução das emissões de CO2. A fotocatálise heterogênea é uma técnica ambientalmente amigável que possibilita reações em condições brandas e pode ser aplicada na produção de compostos de maior valor agregado a partir de resíduos orgânicos, como biomassa. Neste trabalho foi produzido o fotocatalisador TiO2/Pt0,3% utilizando o método de fotodeposição da platina no dióxido de titânio comercial (P25, Degussa). Sua atividade foi testada na produção de hidrogênio por fotocatálise heterogênea na presença de diferentes reagentes de sacrifício: metanol, glicerol, trietanolamina e etilenoglicol. O melhor desempenho fotocatalítico se deu em presença de glicerol, a uma taxa média de produção de hidrogênio em 3 horas de reação de 316 mmol H2.h-1.m-2. A adição de 0,3% de platina no catalisador resultou em estabilidade fotocatalítica por 7 ciclos consecutivos de aplicação, demonstrando operação viável e desempenho constante. Esses resultados abrem perspectivas para a ampliação de escala do processo e desenvolvimento de operações de fluxo contínuo.

*Palavras-chave: Produção fotocatalítica de H2, reagente de sacrifício, placas fotocatalíticas.*

ABSTRACT – The production of hydrogen (H2) is increasingly encouraged due to the scarcity of fossil fuels and the need to reduce CO2 emissions. Heterogeneous photocatalysis is an environmentally friendly technique that enables reactions under mild conditions and can be applied to produce higher value-added compounds from organic waste, such as biomass. This work produced the TiO2/Pt0.3% photocatalyst using the platinum photodeposition method on commercial titanium dioxide (P25, Degussa). Its activity was tested in hydrogen production by heterogeneous photocatalysis in the presence of different sacrificial reagents: methanol, glycerol, triethanolamine, and ethylene glycol. The best photocatalytic performance occurred in the presence of glycerol, at an average hydrogen production rate in 3 hours of reaction of 316 mmol H2.h-1.m-2. Adding 0.3% platinum to the catalyst resulted in photocatalytic stability for 7 consecutive application cycles, demonstrating viable operation and constant performance. These results open perspectives for expanding the scale of the process and developing continuous flow operations.

*Keywords: Photocatalytic H2 production; sacrificial reagent; photocatalytic plates.*

## Introdução

Nos últimos anos, a exploração intensiva de carvão e petróleo tem levado a uma perda exponencial das reservas de combustíveis fósseis, além de causar poluição ambiental em grande escala e alterações climáticas significativas (1,2). Como resultado, a busca por novas alternativas aos combustíveis fósseis tornou-se uma questão prioritária.

O hidrogênio tem sido reconhecido como um dos principais candidatos para servir como portador de energia, permitindo a produção de eletricidade por meio de células de combustível e, consequentemente, a substituição dos motores de combustão interna (3,4).

Apesar desses atributos promissores, muitos cenários globais de energia forneciam uma cobertura relativamente limitada de hidrogênio. Isso começou a mudar, no entanto, com projeções para utilização de hidrogênio em estudos recentes. A partir de 2021, países como Japão, Alemanha, e Coréia do Sul começaram a preparar estratégias de hidrogênio para o lançamento gradual de novas aplicações, infraestrutura, produção técnica e institucional de hidrogênio e regras comerciais (5,6).

A fotocatálise heterogênea surge como tecnologia emergente, sendo considerada uma das formas mais promissoras de converter a energia luminosa em energia química utilizável (7). O desenvolvimento desta técnica com viabilidade econômica pode ser a saída para contornar os desafios energéticos e ambientais no futuro.

Desde a descoberta de Fujishima e Honda em 1972, que demonstrou a produção de hidrogênio utilizando luz solar e eletrodos de TiO2 sem a necessidade de uma voltagem externa, os estudos relacionados à produção de hidrogênio por meio de fotocatálise heterogênea vêm recebendo cada vez mais atenção. Nesse processo, semicondutores capazes de serem ativados por energia luminosa são utilizados, o que leva a um estado excitado no qual os elétrons são promovidos da banda de menor energia (BV) para a banda externa mais energética (BC), formando o par elétron/lacuna.

Entre os semicondutores, o TiO2 é tipicamente aplicado como fotocatalisador devido suas características atrativas como estabilidade em solução, baixa toxicidade e possuir uma estrutura de banda adequada (8). Sob irradiação de luz ultravioleta, o TiO2 gera elétrons fotoinduzidos em sua BC, movendo-se para a superfície e levando a redução do H+ para H2.

Para aumentar a atividade dos fotocatalisadores, uma maior atenção tem sido dada à incorporação de cocatalisadores, com o objetivo de reduzir a recombinação do par elétron/lacuna, aumentar a absorção do catalisador na região visível e, consequentemente, aprimorar a atividade fotocatalítica. A platina é o cocatalisador de metal nobre mais estudado por conta de sua elevada performance fotocatalítica comprovada para esse fim (9). A Pt desempenha o papel de um sítio ativo onde dois íons hidrônio se combinam para formar uma molécula de H2. As excelentes propriedades funcionais obtidas a partir da presença desse metal nobre são fundamentadas em diversos aspectos físico-químicos, sendo o mais relevante a sua alta função trabalho, o que favorece a transferência de elétrons dos semicondutores com os quais está presente (10,11).

Além disso, existem diversas estratégias para reduzir a recombinação do par elétron/lacuna na produção fotocatalítica de hidrogênio, e uma delas é o uso de um reagente de sacrifício. Esses reagentes são oxidados pela lacuna, permitindo que os elétrons da banda de condução permaneçam livres para as reações de redução. Dentre os reagentes de sacrifício utilizados estão o n-propanol, a trietanolamina e o sulfeto de sódio. Alguns álcoois também podem ser utilizados como agentes de sacrifício na produção fotocatalítica de hidrogênio, como o glicerol, metanol e etilenoglicol.

Diante desse contexto, este estudo propõe o uso de placas fotocatalíticas impregnadas com TiO2/Pt0,3% para promover a produção de hidrogênio por reações de reforma fotocatalítica de distintos reagentes de sacrifício, avaliando a cinética e estabilidade fotocatalítica da produção de H2.

## Experimental

*Deposição de metal sobre o dióxido de titânio*

Para o estudo foram produzidos fotocatalisadores constituídos de dióxido de titânio adquirido comercialmente pela Evonik® (Degussa, P25), dopado com platina (0,3% m/m). A deposição de Pt na superfície do TiO2 foi realizada baseada por fotodeposição, seguindo metodologia empregada em trabalho prévio (12). Nesse processo, uma massa de ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado (H2PtCl6·6H2O), utilizado como precursor de Pt, foi dissolvido em solução aquosa de metanol (10% v/v) em presença de uma massa de TiO2 P25, conforme a concentração de metal desejada. A suspensão foi irradiada por 4 h com uma lâmpada vapor mercúrio de alta pressão de 150 W, em seguida, levada à centrifugação, havendo sua lavagem com água destilada e secagem a 80°C em estufa.

*Impregnação em placas fotocatalíticas*

As placas fotocatalíticas foram adaptadas com chapas de acrílico (5.0 x 1.0 cm) e rebaixo de 1 mm de profundidade para acomodação do catalisador. Para a impregnação do catalisador, uma solução foi preparada misturando-se 25 mg de catalisador com 25 μL de solução contendo Nafion™ 117 (5%) e 500 μL de álcool etílico, sendo dispersada via ultrassom. Posteriormente, a solução foi espalhada suavemente na placa de acrílico e permaneceu sob aquecimento a 40 ºC por 1 hora para evaporação do solvente.

*Reações fotocatalíticas para produção de H2*

Os testes fotocatalíticos foram realizados em sistema de múltiplas reações simultâneas. O fotoreator possui uma lâmpada de Xe (300 W, 200-1000 nm) acomodada em posição central de forma equidistante aos frascos reacionais. 25 mL de reagente de sacrifício 10% (v/v) foram transferidos aos frascos reacionais juntamente com as placas fotocatalíticas, com prévia saturação com N2 para eliminação do O2. As reações foram conduzidas durante 3h de exposição à radiação, conforme ilustra a Figura 1. Alíquotas da fração gasosa foram analisadas para quantificação do H2 através de cromatografia gasosa com detecção por cromatografia de condutividade térmica (GC-TCD).

**Figura 1.** Esquema da metodologia utilizada: (a) preparo da solução, (b) dispersão via sonicador, (c) material na placa e secagem em estufa e (d) reação fotocatalítica.

## Resultados e Discussão

Os resultados obtidos nas reações demonstram que o glicerol foi superior ao demais reagentes de sacrifício quanto à produção fotocatalítica de H2, conforme apresentado na Figura 2. Utilizando a concentração de 1,0 g.L-1 de TiO2/Pt0,3% foram produzidos 26, 45, 271 e 389 mmol.h-1.m-2 de H2 a partir do etilenoglicol, trietanolamina, metanol e glicerol, respectivamente. Além disso, o experimento utilizando apenas o TiO2 e glicerol nas mesmas condições reacionais produziu apenas 22,7 mmol.h-1.m-2, indicando a relevância da presença da Pt na melhora de performance fotocatalítica

A dopagem de platina em fotocatalisador reduz a recombinação elétron/lacuna através da captura de elétrons pela barreira de Schottky, aumentando a atividade fotocatalítica. As nanopartículas metálicas no estado de oxidação zero também ajudam na separação das cargas e na transferência de elétrons para o oxigênio ou outros aceptores de elétrons evitando a recombinação elétron-lacuna (13). Outra contribuição da Pt pode surgir do efeito de plasmon superficial nos portadores de carga e do campo elétrico que promove a separação de cargas na superfície de TiO2 (14).

**Figura 2.** Taxa de produção de H2 (TPH) utilizando diferentes reagentes de sacrifício com TiO2/Pt0,3%.

O comprimento da cadeia de carbono, o número de grupos hidroxila e as características de desidrogenação/descarbonilação dos agentes de sacrifício são os principais recursos no controle da eficiência da produção de H2 (15,16). Além disso, propriedades como polaridade e capacidade de doação de elétrons, capacidade de adsorção na superfície do fotocatalisador, formação de subprodutos e seletividade para reação com lacunas fotogeradas, também podem influenciar fortemente a eficiência

Devido ao percentual de 10% de reagente presente na solução, a água, que está em abundância, é a espécie química que desempenha o papel mais importante nos processos de oxidação e redução. Como resultado, o álcool age principalmente como um sequestrador de radicais hidroxila e lacunas, sendo oxidado no processo. A razão para isso pode estar nas diferentes capacidades de adsorção dos intermediários gerados nos álcoois. Ao realizar um estudo comparativo entre metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol, López *et al.* (17) concluíram que o metanol foi o mais eficiente na produção de hidrogênio. Isso se deve ao fato de que a oxidação do metanol envolve várias etapas que contribuem para a redução de H+ em H2 e, principalmente, ao elevado percentual utilizado, acima de 70%, pois em concentrações mais altas, o mecanismo predominante é a oxidação direta, e o tamanho reduzido de sua cadeia o torna mais fácil de ser oxidado em relação aos outros compostos (18).

Em relação ao etilenoglicol, a baixa produção de H2 ocorre principalmente devido à menor quantidade de hidrogênios alfa (α-H) na molécula, o que limita a formação de radicais alfa hidroxila durante o processo fotocatalítico e, portanto, reduz a eficiência do processo e a produção de hidrogênio. Além disso, a presença de dois grupos hidroxila na molécula do etilenoglicol pode resultar na formação de espécies intermediárias, como o aldeído glicólico, que é menos eficiente como reagente de sacrifício para a produção de H2, corroborando com os poucos estudos que utilizam esse álcool nas reações de produção fotocatalítica de hidrogênio (17,19).

A produção fotocatalítica de H2 empregando trietanolamina (TEOA) como reagente de sacrifício geralmente resulta em menor produção de hidrogênio em comparação com o uso de outros álcoois. Esta redução na eficiência pode ser atribuída à estrutura molecular da TEOA, que contém três grupos hidroxila e é um agente de sacrifício relativamente fraco em comparação com outros álcoois (20). Um estudo realizado por Wang *et al.* (21) utilizando uma solução aquosa de trietanolamina 10%, com nanocompósito de rGO/Pt/TiO2 dopado com 2% em peso de rGO, produziu 1,1 mmol.h-1.g-1 de H2. Sob a irradiação, os elétrons foram excitados para a BC do TiO2 e criaram lacunas na BV. Os elétrons foram atraídos para o rGO devido à força eletrostática e transformados em nanopartículas de Pt, sendo o rGO atuante como um “facilitador” para o transporte de elétrons, resultando na separação dos elétrons/lacuna. Os elétrons efetivamente reduzem H2O para produzir H2, enquanto as lacunas reagem com TEOA como um reagente de sacrifício, que ajuda a evitar/reduzir a reação de superfície.

Embora alguns autores tenham observado que a produção de hidrogênio aumenta com o tamanho da cadeia do composto orgânico, também destacam que álcoois contendo mais de um grupo hidroxila apresentam resultados mais satisfatórios na produção fotocatalítica de hidrogênio (22,23). Entre os agentes de sacrifício testados, o glicerol apresentou a maior taxa de geração de H2 na seguinte ordem: glicerol > metanol > trietanolamina > etilenoglicol. É evidente que o glicerol atuou efetivamente como um agente de sacrifício e ajudou o fotocatalisador para uma melhor produção de H2. A melhor atividade mostrada pela solução aquosa de glicerol pode ser devido a diferentes fatores, como polaridade adequada, comprimento da cadeia de carbono, presença de α-H, captura fácil das lacunas da banda de valência (BV) e formação efetiva de intermediários (24,25).

Na presença de água, a fotoxidação do álcool ocorre por meio da formação de radicais hidroxila alfa (26,27), tornando a presença de átomos de α-H crítica para atingir altas taxas de produção de H2. Diversos estudos utilizam o glicerol como reagente de sacrifício para produção fotocatalítica de H2. Kozlova *et al.* (28) realizaram a dopagem da platina no P25 e o comparou ao CuOx/TiO2, constatando-se que o Pt/TiO2 apresentou superioridade. A aplicação do catalisador disperso em solução de glicerol 3% apresentou uma taxa de produção de H2 de 1,4 mmol.g-1.h-1.

O estudo realizado por Banerjee *et al.* (29) sugere que o potencial de oxidação de álcoois poderia servir como uma melhor forma para definir a capacidade de produção de hidrogênio do agente de sacrifício do que apenas o número de α-H. Os autores observaram uma tendência decrescente da produção de hidrogênio com o aumento dos potenciais de oxidação, corroborando com o estudo realizado por Wang *et al.* (30), que ao avaliar diversos reagentes de sacrifício orgânicos, os potenciais de oxidação mais baixos e maior permissividade foram associados com uma maior produção de H2. Todas essas descobertas confirmam que os reagentes de sacrifício têm contribuições significativas na promoção da fotoatividade de materiais semicondutores devido à produção de elétrons e prótons sobre a superfície do fotocatalisador (31).

Além disso, geralmente os fotocatalisadores são utilizados em forma de suspensão a partir de seu material em pó, o que garante uma boa distribuição na matriz aquosa e, portanto, uma transferência de massa eficiente. No entanto, esse método de aplicação apresenta desvantagem na etapa de separação do fotocatalisador para aplicações em ciclos de reuso, bem como a ampliação de escala.

Quando se formula um novo material fotocatalítico, é importante levar em consideração a aplicação em ciclos de reuso. A separação do fotocatalisador da suspensão é geralmente difícil devido às suas dimensões, tornando a separação inviável e dispendiosa. Uma solução prática para contornar este problema é a impregnação do fotocatalisador em um substrato, como um filme fino. Embora a impregnação possa diminuir a área superficial e limitar a transferência de massa, ela simplifica e reduz o custo do processo, tornando-o mais escalável. Isso é especialmente relevante porque pode ajudar a tornar a tecnologia fotocatalítica viável para aplicações em larga escala (32,33).

Na Figura 3, é apresentado o desempenho das placas fotocatalíticas de TiO2 dopadas com 0.3% em dez ciclos consecutivos de aplicação, seguidos de lavagem com água destilada após cada reação. A concentração de Pt de 0.3% permitiu manter a taxa de produção de hidrogênio estável até o 7º ciclo de aplicação, com uma média de 361,2 mmol H2.h-1.m-2, e após isso, houve uma redução de aproximadamente 29% no desempenho, com uma média de 257,3 mmol H2.h-1.m-2 nos ciclos seguintes. Essa diminuição de desempenho pode ter ocorrido devido à perda gradual do catalisador durante a lavagem das placas ou pela sua lenta lixiviação durante as reações fotocatalíticas.

**Figura 3.** Produção de hidrogênio em ciclos de reuso. CGlicerol = 10% (v/v).



A Figura 4 apresenta uma imagem MEV de TiO2/Pt0,3% e o mapeamento elementar para Ti, O e Pt que constituem o material. Os resultados do mapeamento elementar por energia dispersiva de raios X (EDS) mostram que a platina foi fotodepositada de forma homogênea na superfície do catalisador. A Figura 4 (a) é uma imagem MEV da superfície do TiO2 e as imagens (b – e) apresentam o mapeamento elementar.

**Figura 4.** Imagens da MEV (a) e mapeamento elementar por EDS (b - e) das nanopartículas de TiO2/Pt0,3%.



A propriedade óptica dos fotocatalisadores foi avaliada utilizando espectroscopia de reflectância difusa, como ilustrado na Figura 5. O *bandgap* do fotocatalisador foi determinado aplicando a função Kubelka-Munk (F(R)) aos dados espectrais de reflectância do material.

**Figura 5.** DRS e *bandgap* do TiO2 e TiO2/Pt0,3%.

A incorporação de Pt no TiO2 resultou em uma diminuição da reflectância do catalisador e, consequentemente, um deslocamento do *bandgap* para um nível menos energético. Esse *redshift* pode ser atribuído à formação de novos níveis de impureza, resultando em um efeito batocrômico no nível de energia de excitação do material.

## Conclusões

O fotocatalisador TiO2/Pt0,3% demonstrou alta eficiência na produção fotocatalítica de hidrogênio, em comparação com trabalhos anteriores que utilizaram este catalisador e os álcoois estudados. Os resultados obtidos foram promissores quando comparados com outros estudos na literatura. Este fato indica a viabilidade da utilização de sistemas na forma de placas fotocatalíticas, trazendo boas perspectivas de ampliação da escala do processo, evitando a necessidade de etapas de separação do catalisador e permitindo o desenvolvimento de operações em fluxo contínuo. Além disso, a utilização do glicerol como reagente de sacrifício resultou em uma taxa de produção de hidrogênio superior aos demais reagentes investigados. Este estudo demonstra que a utilização de reagentes de sacrifício adequados são necessários para obter altas eficiências e evolução duradoura de H2.

## Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP).

## Referências

1. L. Guan; W. W. Zhang; F. Ahmad; B. Naqvi. *Resources Policy*. **2021**, 72, 0301-4207.
2. N. Liu; H. Sun; L. Xu; Y. *Cai. Environ Int*. **2021**, 152:106471.
3. A. Larimi; F. Khorasheh. *Int J Hydrogen Energy*. **2019**, 44(16):8243–51.
4. P. D. Vaidya; J. A. Lopez-Sanchez. *ChemistrySelect*. **2017**, 2(22):6563–76.
5. J. González Palencia; Y. Itoi; M. Araki. *Energies (Basel).* **2022,** 15(21):7938.
6. I. Staffell; D. Scamman; A. Velazquez Abad; P. Balcombe; P. E. Dodds; P. Ekins. *Environ Sci*. **2019**, 12(2):463–91.
7. J. Fu; Q. Xu; J. Low; C. Jiang; J. Yu. *Appl Catal B*. **2019**, 243:556–65.
8. Z. Chu; L. Qiu; Y. Chen; Z. Zhuang; P. Du; J. Xiong. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **2020**, 136:109138.
9. F. J. López-Tenllado; R. Estévez; J. Hidalgo-Carrillo; S. López-Fernández; F. J. Urbano; A. Marinas. *Catal Today*. **2022,** 390–391:92–8.
10. S. Yu; B. Han; Y. Lou; Z. Liu; G. Qian; Z. Wang. *Int J Hydrogen Energy*. **2020**, 45(53):28640–50.
11. I. Barba-Nieto; U. Caudillo-Flores; M. N. Gómez-Cerezo; A. Kubacka; M. Fernández-García. *Chemical Engineering Journal*. **2020**, 398:125665.
12. M. Oliveira; E. Sousa; A. Silva; R. Araújo; B. Salgado. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2023**.
13. V. Vaiano; M. A. Lara; G. Iervolino; M. Matarangolo; J. Á. Navio; M. C. Hidalgo. J *Photochem Photobiol A Chem*. **2018**, 365:52–9.
14. X. Yue; J. Hou; H. Zhao; P. Wu; Y. Guo; Q. Shi. *Journal of Energy Chemistry*. **2020**, 49:1–7.
15. A. Speltini; F. Gualco; F. Maraschi; M. Sturini; D. Dondi; L. Malavasi. *Int J Hydrogen Energy*. **2019**, 44(8):4072–8.
16. F. Li; Q. Gu; Y. Niu; R. Wang; Y. Tong; S. Zhu. *Appl Surf Sci*. **2017**, 391:251–8.
17. C. R. López; E. P. Melián; J. Á. Ortega Méndez; D. E. Santiago; J. M. Doña Rodríguez; O. González Díaz. *J Photochem Photobiol A Chem*. **2015**, 312:45–54.
18. L. Li; W. Ouyang; Z. Zheng; Y. Guo; Y. Qin. *Chinese Journal of Catalysis*. **2022**, 43(5):1258–66.
19. X. Fu; X. Wang; D. Y. C. Leung; Q. Gu; S. Chen; H. Huang. *Appl Catal B*. **2011**, 106(3–4):681–8.
20. M. Liu; P. Xia; L. Zhang; B. Cheng; J. Yu. *ACS Sustain Chem Eng*. **2018**, 6(8):10472–80.
21. P. Wang; S. Zhan; Y. Xia; S. Ma; Q. Zhou; Y. Li. *Appl Catal B*. **2017**, 207:335–46.
22. C. W. Huang; B. S. Nguyen; J. C. S. Wu; V. H. Nguyen. *Int J Hydrogen Energy*. **2020**, 45(36):18144–59.
23. M. Eder; C. Courtois; P. Petzoldt; S. Mackewicz; M. Tschurl; U. Heiz. *ACS Catal*. **2022**, 12(15):9579–88.
24. M. Tahir; S. Tasleem; B. Tahir. *Int J Hydrogen Energy*. **2020**, 45(32):15985–6038.
25. M. Yasuda; T. Matsumoto; T. Yamashita. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2018**, 81:1627–35.
26. Y. Chung; K. Han; C. Lin; D. O’Neill; G. Mul; B. Mei. *Catal Today*. **2020**, 356:95–100.
27. A. Tiwari; N. Duvva; V. Rao; S. Venkatakrishnan; L. Giribabu; U. Pal. *Journal of Physical Chemistry C*. **2019**, 123(1):70–81.
28. E. A. Kozlova; A. Y. Kurenkova; E. Y. Gerasimov; N. V. Gromov. *Mater Lett*. **2021**, 283:128901.
29. D. Banerjee; N. Kushwaha; N. Shetti; T. Aminabhavi; E. Ahmad. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2022**, 167:112827.
30. M. Wang; S. Shen; L. Li; Z. Tang; J. Yang. *J Mater* Sci. **2017**, 52(9):5155–64.
31. J. Kennedy; H. Bahruji; M. Bowker M; P. Davies; E. Bouleghlimat; S. Issarapanacheewin. *J Photochem Photobiol A Chem*. **2018**, 1;356:451–6.
32. S. Kurajica; J. Macan; V. Mandić; M. Galjer; K. Mužina; J. R. Plaisier. *Mater Res Bull*. **2018**, 105:142–8.
33. H. Nishiyama; T. Yamada; M. Nakabayashi; Y. Maehara; M. Yamaguchi; Y. Kuromiya. *Nature*. **2021**, 598(7880):304–7.