

**Raport stiintific privind implementarea proiectului PN-II-RU-TE-2012-3-0403; contract nr. 3/2013
perioada mai 2013 – septembrie 2016**

Etapa IV/2016

Inaintea descrierii succinte a rezultatelor semnificative conform obiectivelor si activitatilor incluse in planul de realizare, etapa IV/2016, vom prezenta un tabel in care sunt incluse principalele probe preparate in cadrul acestei etape, conditiile de sinteza si referintele bibliografice corespunzatoare (Tabel 1).

Tabel 1 Centralizator al probelor de suporturi si precursori catalitici preparati in cadrul etapei IV/2016

Nr.	Proba	Cod proba	Tip proba	Metoda si conditii de sinteza/Tratamente termice/Referinte
1	SBA-15, as-made	SBA-15_as	Suport catalitic	1). Dizolvare P123 cu autosamblarea surfactantului in micle; 2). Formarea retelei de silice in jurul micelilor de surfactant; 3). Tratatment hidrotermal 100 °C, 48 h. 4) Filtrare, spalare. [1]
2	SBA-15, extras 5h	SBA-15_ex5		Metoda proba 1; extractia solid-lichid a P123 in solutie etanolica 96% la 70 °C, 5 ore extractie; uscare 50 °C.
3	SBA-15, calcinat	SBA-15_c		Metoda proba 1; calcinare 550 °C; exicator CaCl ₂ .
4	10 Ga ₂ O ₃ /SBA-15_as, MI 4 zile	Ga[10]_as4		Melt Infiltration (MI): Ga(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O si/sau Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O; mojarare suport si precursor; topire si infiltrare precursor(i), presiune autogena, autoclava Teflon, diferiti timpi de infiltrare (0 – 8 zile); racire la 25 °C; calcinare 500 °C. [2]
5	10 Ga ₂ O ₃ /SBA-15_as, MI 8 zile	Ga[10]_as8		
6	20 Ga ₂ O ₃ /SBA-15_as, MI 0 zile	Ga[20]_as0		
7	20 Ga ₂ O ₃ /SBA-15_as, MI 8 zile	Ga[20]_as8		
8	20 Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c, MI 4 zile	Ga[20]_c4		
9	5CuO/SBA-15_as, MI 0 zile	5CuO/SBA-15_as0		
10	5CuO-1Ga ₂ O ₃ /SBA-15_as MI 0 zile	5CuO-1Ga ₂ O ₃ /SBA-15_as0		
11	5CuO-2.5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_as MI 0 zile	5CuO-2.5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_as0		
12	5CuO-5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_as MI 0 zile	5CuO-5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_as0		
13	5CuO/SBA-15_c, MI 0 zile	5CuO/SBA-15_c0		
14	5CuO-1Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c MI 0 zile	5CuO-1Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c0		
15	5CuO-2.5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c MI 0 zile	5CuO-2.5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c0		
16	5CuO-5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c MI 0 zile	5CuO-5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c0		
17	5CuO-1Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c, MDI	5CuO-1Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c	Mild Drying Impregnation (MDI): M ²⁺ (NO ₃) _{2(aq)} si/sau Ga(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O; 5 wt.% M ⁰ , uscare 25 °C, 5 zile, calcinare 500 °C. [3]	
18	5CuO-2.5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c, MDI	5CuO-2.5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c		
19	5CuO-5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c, MDI	5CuO-5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c		
20	5CuO-1Ga ₂ O ₃ /SBA-15_ex 5h, MDI	5CuO-1Ga ₂ O ₃ /SBA-15_ex5		
21	5CuO-2.5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_ex 5h, MDI	5CuO-2.5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_ex5		
22	5CuO-5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_ex 5h, MDI	5CuO-5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_ex5		
23	4CuO-1NiO/SBA-15_ex 5h, MDI	4CuO-1NiO/SBA-15_ex5		
24	4CuO-1Co ₃ O ₄ /SBA-15_ex 5h, MDI	4CuO-1Co ₃ O ₄ /SBA-15_ex5		

In acord cu planul de realizare, in etapa IV/2016 a proiectului au fost atinse urmatoarele obiective:

O1/ Sinteza si caracterizarea suporturilor catalitice de tip M₂O₃/SBA-15 -metoda infiltrarii la temperatura de topire (melt infiltration, MI). A1.1. Sinteza si caracterizarea silicei mezoporoase de tip Ga₂O₃/SBA-15

In prima etapa s-a preparat silicea mezoporoasa SBA-15. Sinteza suporturile catalitice de tip $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ prin metoda infiltrarii topitului s-a realizat atat pe suport in forma as-made (SBA-15_as), cat si in forma calcinata (SBA-15_c), folosindu-se diferite compozitii chimice si timpi diferiti de infiltrare. In Tabelul 2 sunt prezentate proprietatile texturale ale suporturilor mezoporoase de tip SBA-15_as, SBA-15_c, SBA-15_ex5, cat si ale materialelor compozite $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, in timp ce Figura 1 contine imagini TEM reprezentative si spectre EDX. Pentru materialele din aceasta serie, caracterizarile prin DRX la unghiuri mici si mari, fizisorbtia N_2 , TEM/EDXS au indicat faptul ca dupa etapa de infiltrare se mentine gradul de ordonare a mezostructurii suportului SBA-15. Cu toate acestea, incorporarea completa a Ga sub forma de particule oxidice inalt dispersate nu este realizata pentru niciunul din materialele sintetizate, majoritatea particulelor fiind detectate sub forma slab dispersata: aglomerate oxidice de dimensiuni mari localizate la suprafata externa a granulelor de SBA-15 sau particule oxidice confinate in mezoporii primari, conducand la blocaje severe ale porilor (Figura 1).

Tabel 2 Proprietatile texturale ale suporturilor mezoporoase $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (fizisorbtia azotului la -196°C)

Proba ^a	S_{BET} , ^b $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	S_{micro} , ^c $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{pori} , ^d $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{micro} , ^e $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	D_{pori} , ^f nm (NL-DFT)
SBA-15_as	391	0	0.83	0	8.5
SBA-15_c	882	256	1.21	0.096	8.4
SBA-15_ex5	802	69	1.86	0.016	9.0
Ga[10]_as4	664	212	0.91	0.099	9.1
Ga[10]_as8	551	125	0.91	0.054	9.4
Ga[20]_as0	291	44	0.45	0.02	8.5
Ga[20]_as8	395	111	0.38	0.059	5.1
Ga[20]_c4	140	12	0.25	0.006	5.1

^avaloarea dintre paranteze reprezinta concentratia teroretica a oxidului corespunzator; ^b S_{BET} = suprafata specifica evaluata cu ecuatia BET ($P/P_0 = 0.1-0.25$); ^c S_{micro} si ^e V_{micro} = suprafata si respectiv volumul microporilor evaluate din reprezentarea t-plot; ^d V_{pori} = volumul total al porilor determinat la $P/P_0 = 0.97$.

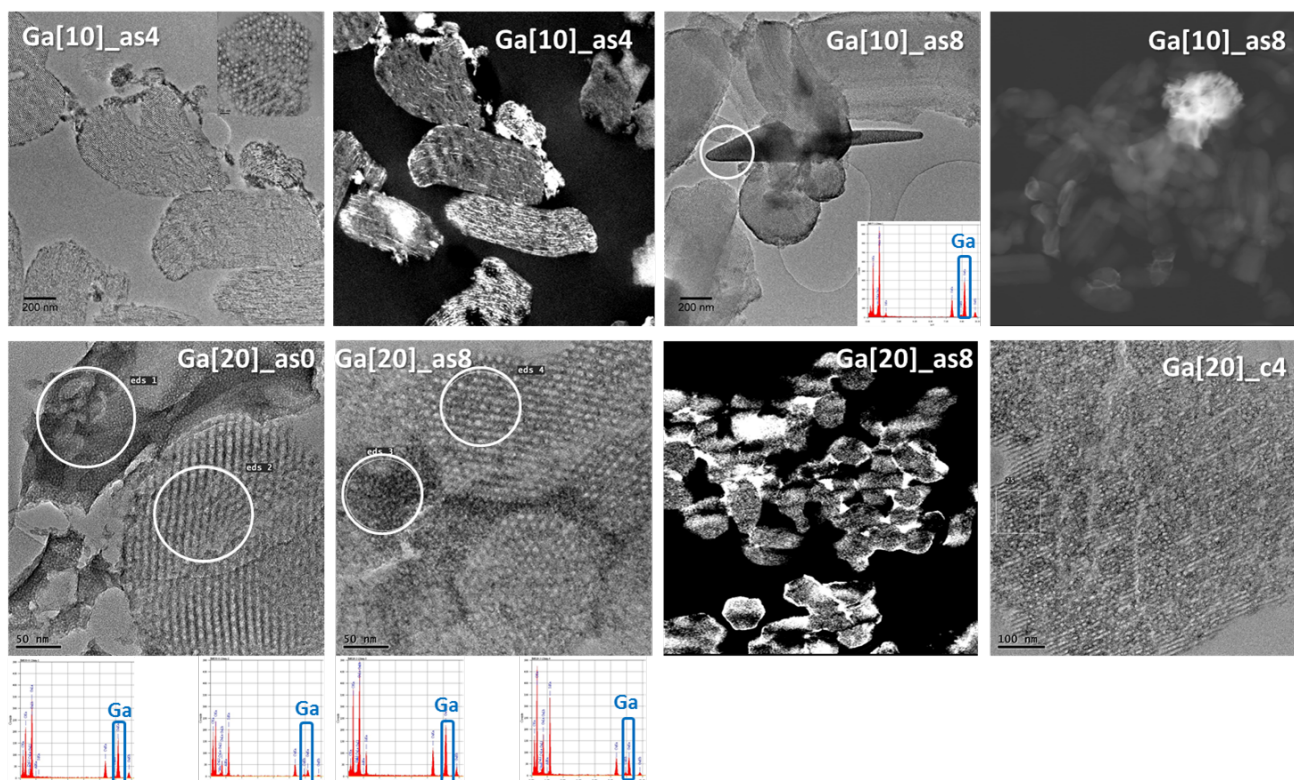


Figura 1. Imagini TEM reprezentative si spectre EDX pentru materialele mezoporoase $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$

Materialele prezinta in general izoterme de adsorbtie/desorbtie de tipul IV, caracteristice mezostructurilor ordonate de tip SBA-15, cu histerzis de tipul H1, specifice materialelor cu o distributie ingusta a marimii porilor (Figura 2A). Suporturile de SBA-15 prezinta suprafete specifice ridicate (Tabel 1), cu valori de $882 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pentru SBA-15_c si $391 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pentru suportul SBA-15_as, acesta din urma avand un continut ridicat de P123 nativ in pori. In cazul probelor cu 20 % Ga_2O_3 , se constata o deformare a buclei de histerzis, mai ales in cazul probei dupa 8 zile de infiltrare, confirmand blocarea mezopozilor cu particule de Ga_2O_3 confinate. In

consecinta, aceste probe au prezentat suprafete specifice foarte scazute (mai mici de $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) si volume reduse ale porilor (mai mici de $0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Pentru suporturile cu un continut de 10% Ga_2O_3 , au fost inregistrate izoterme de adsorbtie/desorbtie asemanatoare cu cele ale suportului utilizat, dar cu o scadere a inaltimii buclei de histererezis comparativ cu suportul, indicand reducerea volumului porilor ca urmare a includerii partiale in pori a particulelor de oxizi de Ga (marea majoritate a particulelor s-a detectat prin TEM la suprafata externa a suportului, sub forma de aglomerate – Figura 1). Difractogramele de raze X sunt redade in Figura 2B, putandu-se observa picuri intense si largi caracteristice oxidului de galiu pentru probele cu incarcare de 20 wt% sintetizate pe suport calcinat sau as-made. Materialul Ga[10]_as4 prezinta doar un umar larg la $\sim 22^\circ$ (2 Theta) caracteristic silicei amorfe. Acest rezultat, coroborat cu rezultatele TEM (Figura 1), sugereaza formarea unor faze de Ga_2O_3 slab cristalizate.

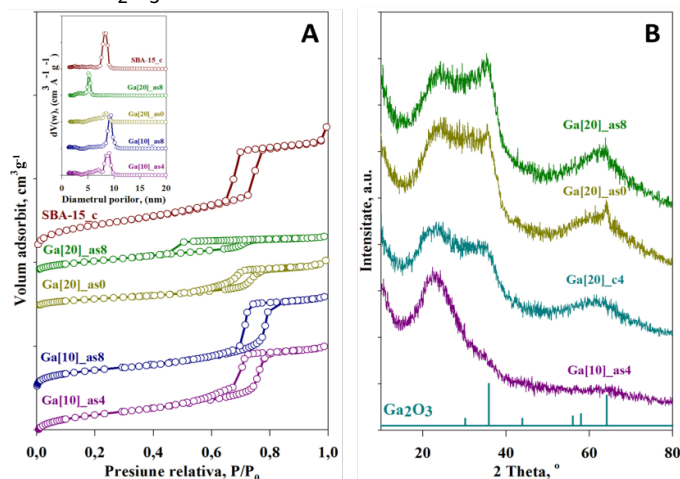


Figura 2. A Izotermele de fizisorbtie a N_2 si distributia marimii porilor pentru SBA-15_c, Ga[20]_as8, Ga[20]_as0, Ga[10]_as8 si Ga[10]_as4; **B** Difractogramele de raze X la unghiuri mari pentru Ga[20]_as8, Ga[20]_as0, Ga[20]_c4 si Ga[10]_as4.

Se poate astfel aprecia ca la grade de incarcare $\geq 10\%$ Ga_2O_3 , spre deosebire de sistemele pe baza de Al_2O_3 si Fe_2O_3 raportate in etapa III/2015, metoda infiltrarii topitului de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ nu se constituie ca o metoda eficienta de functionalizare a materialului SBA-15, in scopul obtinerii de suporturi mezoporoase compozite, pentru depunerea ulterioara in medii controlate a unor faze metalice catalic active.

O2/ Investigarea proprietatilor geometrice si electronice ale nanoparticulelor metalice depuse pe suporturile de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$. A2.1. Sinteza si caracterizarea catalizatorilor monometalici pe baza de cupru. A2.2. Sinteza si caracterizarea catalizatorilor monometalici pe baza de cobalt. A2.3. Sinteza si caracterizarea catalizatorilor bimetalici pe baza de cupru si cobalt.

Analizand rezultatele nesatisfacatoare obtinute la O1, s-a luat decizia implementarii unui plan de contingenta care consta din activitati avand scopul de a studia efectul promotor al fazelor oxidice de Ga_2O_3 asupra proprietatilor nanoparticulelor metalice pe baza de cupru, acestea reprezentand sistemele catalitice cele mai promitatoare pentru aplicatii in reactia de hidrogenare prevazuta, dupa cum s-a demonstrat in etapele anterioare ale proiectului. In aceasta idee, pe suporturile SBA-15_as, SBA-15_c si SBA-15_ex5, s-au preparat patru serii de noi catalizatori mono- si bimetalici pe baza de Cu si Ga (5% Cu; diferite rapoarte molare Cu:Ga = 5, 2 si 1) - precursorii au fost introdusi simultan in sinteza, aplicand metodele MI si MDI. In plus, pe suporturi SBA-15_ex5, tinand cont de rezultatele deosebit de interesante obtinute pe sistemele monometalice de cupru (raportate in etapa III), au fost preparate prin MDI probe bimetalice de tip Cu-Ni si Cu-Co (4% Cu; rapoarte molare Cu:M = 4; M = Ni sau Co). Dupa calcinare/reducere, formele oxidice/metalice au fost analizate prin diverse tehnici, precum: DRX la unghiuri mari, fizisorbtia azotului la -196°C , TEM/EDX, TPR- H_2 , chemisorbtia dissociativa a N_2O la 70°C pentru a studia compozitia chimica, proprietatile morfo-structurale si texturale, reductibilitatea precursorilor metalici, proprietatile superficiale (dispersie, suprafata activa a catalizatorilor, dimensiunea medie a nanoparticulelor metalice de Cu) etc.

Tabelul 3 centralizeaza proprietatile texturale ale probelor de tip Cu si Cu-Ga preparate prin MDI si MI pe suporturile SBA-15_as, SBA-15_c si respectiv SBA-15_ex5, precum si date de chemisorbtie a N_2O pentru catalizatori selectionati (dupa reducere). S-a constatat ca materialele obtinute prezinta suprafete specifice ridicate ($> 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), volume mari de pori ($> 0.95 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) si distributie ingusta a marimii porilor (nu sunt integrate in raport). De asemenea, toate solidele au prezentat izoterme de adsorbtie/desorbtie a azotului

caracteristicile solidelor poroase ordonate SBA-15 - tipul IV, cu histerzis de tipul H1 (nu sunt integrate in raport), fara a indica fenomene de blocare a mesoporilor primari cu nanoparticule confinate.

Tabel 3 Proprietatile texturale ale catalizatorilor obtinuti pe suporturile SBA-15_c, SBA-15_as si SBA-15_ex5 si date de chemosorbție a N₂O

Proba	S _{BET} , m ² ·g ⁻¹	S _{microporiz} , m ² ·g ⁻¹	V _{poriz} , cm ³ ·g ⁻¹	V _{microporiz} , cm ³ ·g ⁻¹	D _{poriz} , nm	Chemosorbție N ₂ O la 70 °C		
						D _{Cu} , nm	D, %	S _{Cu} , m ² ·Cu·g _{cat} ⁻¹
5CuO/SBA-15_as0	750	203	0.98	0.101	8.4	-	-	-
5CuO-1Ga ₂ O ₃ /SBA-15_as0	734	198	0.99	0.099	8.4	-	-	-
5CuO-2.5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_as0	717	200	1.03	0.097	8.4	-	-	-
5CuO-5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_as0	785	216	1.20	0.102	8.4	-	-	-
5CuO/SBA-15_c0	801	219	1.18	0.100	8.4	-	-	-
5CuO-1Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c0	842	228	1.21	0.103	8.4	-	-	-
5CuO-2.5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c0	775	195	0.95	0.084	8.4	-	-	-
5CuO-5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c0	716	165	1.07	0.076	8.4	-	-	-
5CuO/SBA-15_c	725	148	1.07	0.066	8.4	21.6	4.6	1.4
5CuO-1Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c	609	114	0.97	0.052	8.4	-	-	-
5CuO-2.5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c	614	119	0.98	0.058	8.4	3.1	32	10.8
5CuO-5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c	649	120	0.99	0.060	8.4	-	-	-
5CuO-1Ga ₂ O ₃ /SBA-15_ex5	816	181	1.20	0.085	8.1	1.6	62	21.2
5CuO-2.5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_ex5	750	171	1.12	0.080	8.1	2.1	47	16.1
5CuO-5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_ex5	708	163	1.01	0.076	8.1	1.3	77	26.1
4CuO-1NiO/SBA-15_ex5	699	156	1.01	0.069	8.4	-	-	-
4CuO-1Co ₃ O ₄ /SBA-15_ex5	655	42	1.22	0.050	8.4	-	-	-

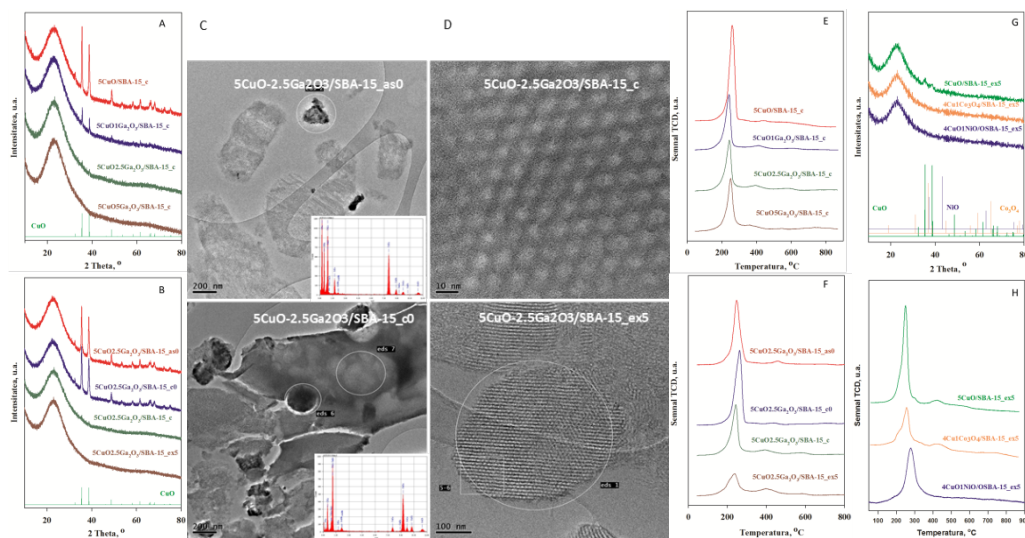


Figura 3. Rezultate reprezentative pentru probele pe baza de Cu preparate prin MDI si MI pe suporturile SBA-15_as, SBA-15_c si SBA-15_ex5: **A, B, G** DRX la unghiuri mari; **C, D** Imagini TEM/spectre EDX; **E, F, H** Profiluri TPR;

Figura 3 ilustreaza efectul metodei de sinteza, al compozitiei chimice a nanoparticulelor, precum si al naturii suportului asupra dimensiunii cristalitelor de precursori de Cu, localizarii acestora la nivelul structurii suportului, precum si a reductibilitatii. Astfel, la aceeasi compozitie chimica (de ex. 5CuO-2.5Ga₂O₃), spre deosebire de catalizatorii preparati pe suporturi SBA-15_as si SBA-15_c prin MI, care prezinta cristalite de dimensiuni mari situate la suprafata externa, in cazul catalizatorilor preparati pe suporturile SBA-15_c si SBA-15_ex5 prin MDI, se obtin nanoparticulele oxidice mixte Cu-Ga sub forma inalt dispersata, avand dimensiuni medii ale cristalitelor sub 3 nm - conform DRX si TEM (Figura 3B, C si D). Conform analizelor DRX prezentate in Figura 3A, dimensiunea cristalitelor de CuO scade gradual cu cresterea cantitatii de Ga₂O₃, efectul pozitiv al acestui promotor fiind asociat cel mai probabil cu formarea unor faze de nanospinelii de CuGa₂O₄ caracterizate prin interactii puternice Cu-Ga₂O₃, prevenind astfel sinterizarea nanoparticulelor de cupru in timpul calcinarii si reducerii [4]. Intr-adevar, conform datelor de chemosorbție a N₂O prezentate in Tabelul 3, dispersia fazelor metalice creste spectaculos de la 4.6 % pentru proba fara galiu la 32 % pentru proba continand 2.5% Ga₂O₃, in acord cu scaderea D_{Cu} (de la 21.6 la 3.1 nm), dar si cu imbunatatirea reductibilitatii

precursorilor de Cu (de la 260 la ca. 240 °C, Figura 3E). Totodata, se remarca probele bimetalice Cu-Ga, Cu-Ni si Cu-Co obtinute prin MDI pe suportul SBA-15_ex5, caracterizate printr-o inalta dispersie a nanoparticulelor (> 45%, Tabel 3, DRX - Figura 3G). De exemplu, proba 4CuO-1NiO/SBA-15_ex5 a prezentat proprietati deosebite in termeni de dispersie, dar si de stabilitate la sinterizare a nanoparticulelor pe baza de Cu, in conditii oxidative si reductive, similare cu cele ale unor materiale obtinute prin metode, precum precipitarea sau depunere-precipitarea [5].

O3/ Evaluarea proprietatilor catalitice ale materialelor preparate in hidrogenarea cinamaldehydei. A3.1. Hidrogenarea cinamaldehydei in prezenta catalizatorilor pe baza de Cu; A3.2. Hidrogenarea cinamaldehydei in prezenta catalizatorilor pe baza de Co; A3.3. Hidrogenarea cinamaldehydei in prezenta catalizatorilor pe baza de CuCo;

Tabel 4. Centralizator al rezultatelor catalitice obtinute in cadrul etapei IV/2016

Nr.	Catalizator [#]	Conditii test/Performante catalitice [X_{CNA} dupa 360 min. de reactie; S_{PROD} la izoconversie: $X_{CNA} \sim 20\%$]			
		P=10 bar; 130 °C, 1 mL CNA, 40 mL iPOH, 250 mg cat.			
		X_{CNA} , %	S_{CNOL} , %	S_{HCNA} , %	S_{HCNOL} , %
1	5CuO/SBA-15_as0	60.2	21.1	65.9	13.0
2	5CuO-1Ga ₂ O ₃ /SBA-15_as0	46.2	16.4	77.7	5.9
3	5CuO-2.5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_as0	54.1	22.3	70.3	7.4
4	5CuO-5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_as0	73.4	23.3	61.7	15.0
5	5CuO/SBA-15_c0	22.4	31.5	60.0	8.5
6	5CuO-1Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c0	25.7	23.9	68.6	7.5
7	5CuO-2.5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c0	27.3	27.7	66.2	6.1
8	5CuO-5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c0	28.0	24.1	69.3	6.6
9	5CuO/SBA-15_c	8.4	-	-	-
10	5CuO-1Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c	92.7	27.4	49.8	22.8
11	5CuO-2.5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c	70.0	38.6	48.8	12.6
12	5CuO-5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_c	89.4	27.7	53.9	18.4
13	5CuO-1Ga ₂ O ₃ /SBA-15_ex5	63.9	32.0	50.6	17.4
14	5CuO-2.5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_ex5	58.9	39.5	48.3	12.2
15	5CuO-5Ga ₂ O ₃ /SBA-15_ex5	54.8	39.6	48.2	12.2
16	4CuO-1NiO/SBA-15_ex5	98.6	10.6	69.2	20.2
17	4CuO-1Co ₃ O ₄ /SBA-15_ex5	98.0	27.9	44.4	27.7

[#]catalizator redus la 350 °C ; iPOH – 2-propanol

Materialele au fost testate in reactia de hidrogenare in faza lichida a CNA sub presiune (10 bar H₂) iar rezultatele obtinute sunt incluse in Tabelul 4. In conditiile de activare/reactie utilizate, performantele catalitice reflecta influenta unor factori importanti (e.g., natura suportului, metoda de sinteza, natura/dispersia nanoparticulelor metalice, gradul de incarcare cu promotori, efecte sinergice in sisteme bimetalice, si mai ales mediul local in care fazele active sunt depuse). Se remarca influenta semnificativa a adaugarii Ga, Ni sau Co asupra performantelor catalitice ale fazelor de Cu, rezultate remarcabile in termeni de activitate fiind obtinute in cazul catalizatorilor bimetalici preparati prin MDI. De exemplu, prin adaugarea graduala a galiului, activitatea catalitica creste considerabil, comparativ cu catalizatorii monometalici de Cu (e.g., proba 5CuO-5Ga₂O₃/SBA-15_c - $X_{CNA} = 89.4$ vs 8.4%), in acord cu datele de chemosorbție. In concluzie, rezultatele prezentate reitereaza ideea ca optimizarea mediului local in care sunt dispersate nanoparticulele metalice de cupru se constituie intr-o strategie eficienta in proiectarea unor nanocatalizatori performanti pentru reactia de hidrogenarea a cinamaldehydei.

Rezultatele au constituit subiectul a 3 comunicari la manifestari stiintifice internationale, 1 articol ISI publicat, 2 articole ISI in evaluare.

Referinte:

- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., *Science* 1998, 279, 548;
- Ciotonea, C., Mazilu, I., Dragoi, B., Catrinescu, C., Dumitriu, E., Ungureanu, A., Alamdari, H., Petit, S., Royer, S., rezultate nepublicate;
- Ungureanu, A.; Dragoi, B.; Chiriac, A.; Royer, S.; Duprez, D.; Dumitriu, E. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 12529;
- Sanguineti, P.B.; Baltanas, M.A.; Bonivardi, A.L. *Appl. Catal. A* 2015, 504, 476;
- Chiriac, A.; Dragoi, B.; Ungureanu, A.; Ciotonea, C.; Mazilu, I.; Royer, S.; Mamede, A.S.; Rombi, E.; Ferino, I.; Dumitriu, E. *J. Catal.* 2016, 339, 270.

**Director proiect,
Conf. dr. ing. Adrian UNGUREANU**