

Estudio químico-cuántico de la adsorción y disociación de CO₂ en el catalizador inverso W₃O_x/Cu(111)

Quantum-chemical study of CO₂ adsorption and dissociation on the W₃O_x/Cu(111) inverse catalyst

Presentación: xx/10/2024

Oscar Hurtado-Aular

Instituto de Física del Sur (IFISUR), Universidad Nacional del Sur (UNS-CONICET), Av. L.N. Alem 1253, B8000CPB – Bahía Blanca, Argentina
ohurtadoaular@ifisur-conicet.gob.ar

Ricardo Ferullo

Instituto de Química del Sur (INQUISUR), Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS-CONICET), Av. L.N. Alem 1253, B8000CPB – Bahía Blanca, Argentina
caferull@criba.edu.ar

Patricia Belelli

Instituto de Física del Sur (IFISUR), Universidad Nacional del Sur (UNS-CONICET), Av. L.N. Alem 1253, B8000CPB – Bahía Blanca, Argentina
patricia.belelli@uns.edu.ar

Resumen

Cálculos DFT con corrección de dispersión (DFT-D3) se realizaron para estudiar la adsorción y disociación de CO₂ en catalizadores inversos de W₃O_x/Cu(111) (x = 9 o 6). El agregado de W₃O₉ se adsorbe en varias geometrías mediante la formación de enlaces O—Cu, con una transferencia de carga Cu(111)→W₃O₉. La partícula de W₃O₆ se ancla muy fuertemente mediante la formación de enlaces W—Cu, con una transferencia de carga W₃O₆→Cu(111) que da lugar a una partícula de óxido con carga positiva. El CO₂ se activa solamente en la estructura menos estable de W₃O₉/Cu(111) (la que posee simetría C_s). Por el contrario, el CO₂ se activa en la interfaz óxido-metal de W₃O₆/Cu(111). En ambos casos, la disociación de CO₂ es exotérmica y cinéticamente más favorable que en las superficies puras de Cu(111) y WO₃(001). Nuestros resultados sugieren que la estequiometría y la simetría de los agregados de W₃O_x con soporte de Cu desempeñan un papel crucial en la activación y disociación del CO₂.

Palabras clave: Catalizadores inversos, Hidrogenación de CO₂, DFT

Abstract

Density functional calculations with dispersion correction (DFT-D3) have been performed to study the CO₂ adsorption and dissociation on W₃O_x/Cu(111) inverse catalyst (x = 9 or 6). The W₃O₉ aggregate adsorbs in several different geometries through the formation of O—Cu bonds, in all cases taking electronic charge from the metal surface. The reduced W₃O₆ particle anchors very strongly to Cu(111) by means of W—Cu bonds; in this case, the charge transfer is opposite to W₃O₉/Cu(111), yielding the oxide particle positively charged. CO₂ is activated on W₃O₉/Cu(111) only in the form that is by far the least stable (the one possessing C_s symmetry). In contrast, CO₂ is activated on W₃O₆/Cu(111) at the oxide metal interface; its dissociation was found to be exothermic and kinetically favorable than on the pure counterparts, Cu(111) and WO₃(001) surfaces. Our results suggest that stoichiometry and symmetry of Cu-supported W₃O_x clusters play a crucial role in CO₂ activation and dissociation.

Keywords: Inverse Catalysts, CO₂ hydrogenation, DFT

Introducción

La creciente demanda energética global está vinculada a un aumento significativo en las emisiones de dióxido de carbono (CO₂). Este escenario impone un desafío crucial para la comunidad científica e industrial: desarrollar estrategias que mitiguen las emisiones de CO₂ mientras se satisface la demanda energética. Una de las soluciones más prometedoras es la conversión catalítica de CO₂ en productos químicos de valor agregado (Alami et al., 2020; Morales-García et al., 2021). El paso crítico en estos procesos es la activación del CO₂, donde la molécula acepta electrones, transformándose en la especie CO₂^{δ-}, lo que induce una distorsión en su estructura lineal y alarga los enlaces carbono—oxígeno. Sin embargo, este proceso requiere condiciones extremas debido a la alta estabilidad termodinámica del CO₂.

Ante esta complejidad, se han dirigido esfuerzos significativos hacia la identificación de materiales innovadores con propiedades óptimas para facilitar la conversión de CO₂. Entre estos, destacan los catalizadores formados por nanopartículas de óxidos metálicos depositadas sobre superficies de metales de transición, conocidos como "catalizadores inversos óxido/metal" (Rodríguez et al., 2016; Kattel et al., 2017a; Kattel et al., 2017b). Diversos óxidos metálicos han sido explorados en la síntesis de estos catalizadores, como en el trabajo de Kang et al. (2022), quienes investigaron la actividad catalítica de SnO_x/Au(111) para la activación y disociación de CO₂ a temperatura ambiente. Recientemente, los catalizadores inversos basados en óxido de tungsteno han emergido como materiales de gran interés. Por ejemplo, Vidal et al. (2012) realizaron cálculos DFT con el funcional PBE para estudiar la reacción de *water-gas shift* en catalizadores inversos de M₃O_x/Cu(111) (M = Mg, Ti, Zr, Mo, W; x = 1, 2, 3), demostrando que la interfaz óxido/metal juega un papel crucial en la adsorción y disociación de agua.

Hasta donde tenemos conocimiento, no se han reportado estudios sobre la activación y disociación de CO₂ en catalizadores inversos basados en óxido de tungsteno. En este trabajo, utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), investigamos la activación y disociación de CO₂ en un modelo de catalizador inverso W₃O_x/Cu(111) (x = 6 o 9). Este estudio se enfoca en tres objetivos principales: primero, analizar los cambios energéticos, electrónicos y estructurales derivados de la adsorción de W₃O_x sobre Cu(111); segundo, investigar la activación de CO₂ en los sistemas W₃O_x/Cu(111) más estables termodinámicamente; y tercero, evaluar la disociación de CO₂ en los casos donde se observa activación de la molécula. Nuestro objetivo es esclarecer el efecto de la simetría y estequiometría del óxido en el proceso de activación y disociación de CO₂.

Desarrollo

Detalles computacionales

Todos los cálculos se realizaron utilizando el funcional de intercambio y correlación PBE (Perdew et al., 1996; Perdew et al., 1998) con corrección de dispersión de Grimme D3 (Grimme, 2006; Grimme et al., 2011), implementado en el programa *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) (Kresse et al., 1993; Kresse et al., 1996). Los agregados de W₃O_x aislados (x = 9 o 6) se modelaron con base en las estructuras más estables en fase gaseosa reportadas en la literatura (Rothgeb et al., 2009; Sai et al., 2012; Di Valentin et al., 2012). En particular, W₃O₉ adopta una estructura en forma de anillo de seis miembros, con cada átomo de tungsteno tetracoordinado. Por su parte, W₃O₆ también presenta una estructura de anillo de seis miembros, aunque en este caso cada átomo de tungsteno es tricoordinado. La superficie de Cu(111) se modeló como un *slab* de cuatro capas atómicas en una celda (6×6) que contiene 144 átomos, permitiendo la relajación únicamente en las dos primeras capas del *slab*. Los modelos de los catalizadores inversos de W₃O_x/Cu(111) se modelaron colocando el agregado de óxido sobre la superficie del metal de transición.

La estabilidad de los sistemas W₃O_x/Cu(111) se evaluó mediante la siguiente expresión:

$$\Delta E_{\text{ads}} = E[\text{W}_3\text{O}_x/\text{Cu}(111)] - E[\text{W}_3\text{O}_x] - E[\text{Cu}(111)] \quad (1)$$

donde $E[\text{W}_3\text{O}_x/\text{Cu}(111)]$ representa la energía total del sistema ($x = 6$ o 9), $E[\text{W}_3\text{O}_x]$ es la energía del agregado aislado de óxido de tungsteno, y $E[\text{Cu}(111)]$ es la energía del *slab* de la superficie de Cu(111). La idea detrás de esta evaluación de la energía es imitar el proceso experimental conocido como *soft-landing*, donde la partícula de óxido metálico es sintetizada en fase gaseosa y luego es depositada sobre la superficie metálica. Los cambios electrónicos en el agregado de óxido y la superficie se midieron calculando las cargas atómicas de Bader (Bader, 1991) y las densidades de estado proyectadas (PDOS).

La adsorción de CO_2 se estudió utilizando la ecuación:

$$\Delta E_{\text{ads}} = E[\text{CO}_2/\text{W}_3\text{O}_x/\text{Cu}(111)] - E[\text{W}_3\text{O}_x/\text{Cu}(111)] - E[\text{CO}_2] \quad (2)$$

donde $E[\text{CO}_2/\text{W}_3\text{O}_x/\text{Cu}(111)]$ es la energía del catalizador inverso con una molécula de CO_2 adsorbida, y $E[\text{CO}_2]$ es la energía de la molécula de CO_2 aislada. La reacción de disociación ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$) se estudió evaluando la energía de reacción (ΔE_{rea}) como la diferencia de energía entre los productos y los reactivos. El estado de transición (ET) de la reacción se identificó buscando el camino de mínima energía mediante el método *Climbing-Image Nudge Elastic Band* (CI-NEB) (Henkelman et al., 2000), confirmando su naturaleza a través de una frecuencia imaginaria correspondiente a la dirección de enlace C—O que se disocia. Todos los valores de energía fueron corregidos considerando la energía del punto cero (ZPE).

Adsorción de W_3O_x sobre Cu(111)

El W_3O_9 puede adoptar tres configuraciones distintas sobre la superficie de Cu(111) (ver Figura 1). La primera configuración presenta una simetría C_{3v} ($\Delta E_{\text{ads}} = -3.88$ eV), que se forma cuando el agregado se coloca sobre sitios *top* de la superficie. La segunda es una configuración sin simetría ($\Delta E_{\text{ads}} = -3.56$ eV), que se obtiene al posicionar el agregado inicialmente sobre sitios huecos fcc o hcp de la superficie. La tercera es una configuración con simetría C_s ($\Delta E_{\text{ads}} = -2.41$ eV), generada al modificar la posición de uno de los átomos de W, rompiendo la simetría original C_{3v} . En todas estas configuraciones, el agregado de W_3O_9 se adsorbe mediante la formación de enlaces C—O. De ahora en adelante, vamos a utilizar las siguientes nomenclaturas para referirnos a las diferentes simetrías del W_3O_9 sobre Cu(111): $\text{W}_3\text{O}_9(C_{3v})/\text{Cu}(111)$, $\text{W}_3\text{O}_9(\text{NS})/\text{Cu}(111)$ y $\text{W}_3\text{O}_9(C_s)/\text{Cu}(111)$. En contraste, el W_3O_6 solo adopta una configuración con simetría C_{3v} sobre Cu(111) ($\Delta E_{\text{ads}} = -6.74$ eV), adsorbiéndose a través de la formación de enlaces bimetalícos W—Cu.

El análisis de carga indicó que el W_3O_9 adquiere una carga de $-1.27e$, $-1.18e$ y $-0.83e$ en los sistemas $\text{W}_3\text{O}_9(C_{3v})/\text{Cu}(111)$, $\text{W}_3\text{O}_9(\text{NS})/\text{Cu}(111)$ y $\text{W}_3\text{O}_9(C_s)/\text{Cu}(111)$, respectivamente. Por el contrario, el W_3O_6 adquiere una carga de $+0.44e$ en el sistema $\text{W}_3\text{O}_6/\text{Cu}(111)$. Las densidades de estados proyectadas (PDOS) muestran que los sistemas $\text{W}_3\text{O}_9(C_{3v})/\text{Cu}(111)$ y $\text{W}_3\text{O}_9(\text{NS})/\text{Cu}(111)$ carecen de estados electrónicos alrededor del nivel de Fermi, lo que sugiere que no disponen de electrones para participar en reacciones químicas (ver Figura 2). En cambio, los sistemas $\text{W}_3\text{O}_9(C_s)/\text{Cu}(111)$ y $\text{W}_3\text{O}_6/\text{Cu}(111)$ presentan estados electrónicos W 5d cerca del nivel de Fermi, lo que sugiere la disponibilidad de electrones que juegan un papel importante en la activación de CO_2 .

Adsorción y disociación de CO_2 .

La molécula de CO_2 no se activó en los sistemas $\text{W}_3\text{O}_9(C_{3v})/\text{Cu}(111)$ y $\text{W}_3\text{O}_9(\text{NS})/\text{Cu}(111)$. Las optimizaciones geométricas mostraron que el CO_2 prefiere adsorberse de forma lineal sobre Cu(111) (ver Figura 1), con ΔE_{ads} de -0.32 y -0.26 eV en $\text{W}_3\text{O}_9(C_{3v})/\text{Cu}(111)$ y $\text{W}_3\text{O}_9(\text{NS})/\text{Cu}(111)$, respectivamente. El análisis de las cargas atómicas tampoco reveló una transferencia significativa de carga (ver Tabla 1), lo cual se explica por la ausencia de electrones disponibles en estos sistemas catalíticos. Por el contrario, la molécula de CO_2 se activó en la interfaz óxido/metal de los sistemas $\text{W}_3\text{O}_9(C_s)/\text{Cu}(111)$ y $\text{W}_3\text{O}_6/\text{Cu}(111)$. Los cálculos mostraron que el CO_2 prefiere adsorberse perdiendo la linealidad original, con un átomo de oxígeno enlazado al agregado de óxido y el átomo de carbono unido a Cu(111) (ver Figura 1). La molécula se adsorbió con un ΔE_{ads} de -1.24 y -0.25 eV en $\text{W}_3\text{O}_9(C_s)/\text{Cu}(111)$ y $\text{W}_3\text{O}_6/\text{Cu}(111)$, respectivamente. Además, el análisis de las cargas atómicas mostró una

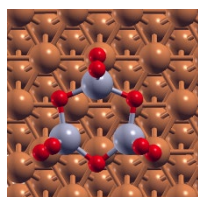
transferencia significativa de carga hacia la molécula (ver Tabla 1), confirmando la formación de la especie activada $\text{CO}_2^{\delta-}$. Es importante recordar que el sistema $\text{W}_3\text{O}_9(\text{C}_s)/\text{Cu}(111)$ es el menos estable termodinámicamente entre los estudiados, por lo cual podríamos esperar que su aparición fuese menos probable en términos de la distribución de Boltzmann. No obstante, es interesante destacar que una pequeña distorsión en la estructura del W_3O_9 pueda cambiar significativamente su reactividad hacia la activación de CO_2 , lo cual nos lleva a creer que la estabilidad de la partícula $\text{W}_3\text{O}_9(\text{C}_s)$ merece ser investigada más a fondo en futuras investigaciones.

	$\text{W}_3\text{O}_9(\text{C}_{3v})/\text{Cu}(111)$	$\text{W}_3\text{O}_9(\text{NS})/\text{Cu}(111)$	$\text{W}_3\text{O}_9(\text{C}_s)/\text{Cu}(111)$	$\text{W}_3\text{O}_6/\text{Cu}(111)$
ΔE_{ads} (eV)	-0.32	-0.26	-1.24	-0.25
q CO_2 (e)	-0.09	-0.01	-0.90	-0.89
d C-O (Å)	1.18 / 1.18	1.18 / 1.18	1.32 / 1.26	1.30 / 1.26
$\angle \text{O-C-O}$ (°)	179.4	179.4	119.5	123.4

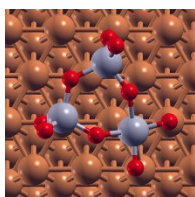
Tabla 1: Resultados obtenidos para la adsorción de CO_2 en los sistemas $\text{W}_3\text{O}_x/\text{Cu}(111)$ ($x = 9$ o 6).

La disociación de CO_2 solamente se estudió en los sistemas donde se observó su activación: $\text{W}_3\text{O}_9(\text{C}_s)/\text{Cu}(111)$ y $\text{W}_3\text{O}_6/\text{Cu}(111)$. La molécula prefiere disociarse manteniendo un átomo de oxígeno enlazado al agregado del óxido metálico, mientras que el fragmento de CO se adsorbe a través del carbono sobre Cu(111) (ver Figura 1). La reacción de disociación de CO_2 resultó ser exotérmica tanto en $\text{W}_3\text{O}_9(\text{C}_s)/\text{Cu}(111)$ ($\Delta E_{\text{rea}} = -0.66$ eV) como en $\text{W}_3\text{O}_6/\text{Cu}(111)$ ($\Delta E_{\text{rea}} = -0.76$ eV), y ocurre superando una barrera de activación de 0.59 y 0.71 eV, respectivamente.

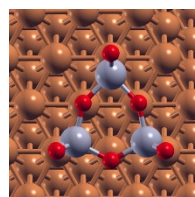
$\text{W}_3\text{O}_9(\text{C}_{3v})/\text{Cu}(111)$



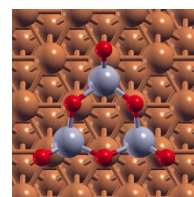
$\text{W}_3\text{O}_9(\text{NS})/\text{Cu}(111)$



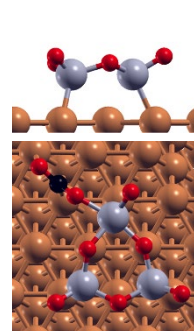
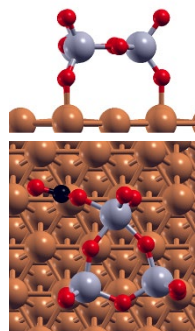
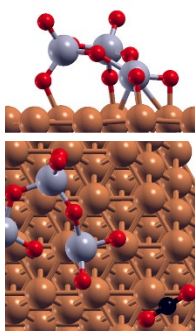
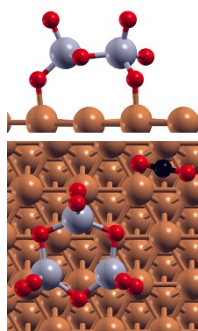
$\text{W}_3\text{O}_9(\text{C}_s)/\text{Cu}(111)$



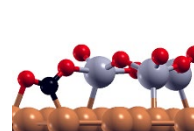
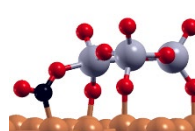
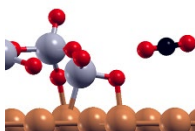
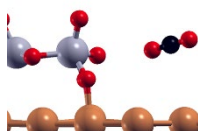
$\text{W}_3\text{O}_6/\text{Cu}(111)$



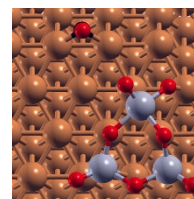
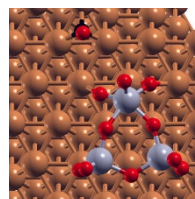
Adsorción de W_3O_x



Adsorción de CO_2



Disociación de CO₂



Estados de
transición

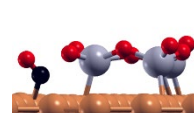
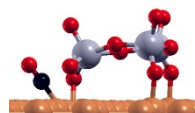
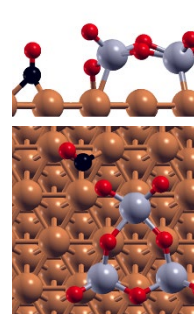
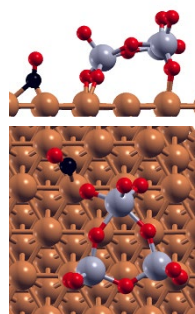


Figura 1: Estructuras optimizadas de los sistemas W₃O_x/Cu(111), CO₂/W₃O_x/Cu(111) y CO+O/W₃O_x/Cu(111), donde x = 6 o 9. Las simetrías de cada sistema se muestran entre paréntesis. Las esferas rojas, grises, marrones y negras representan los átomos de O, W, Cu y C, respectivamente.

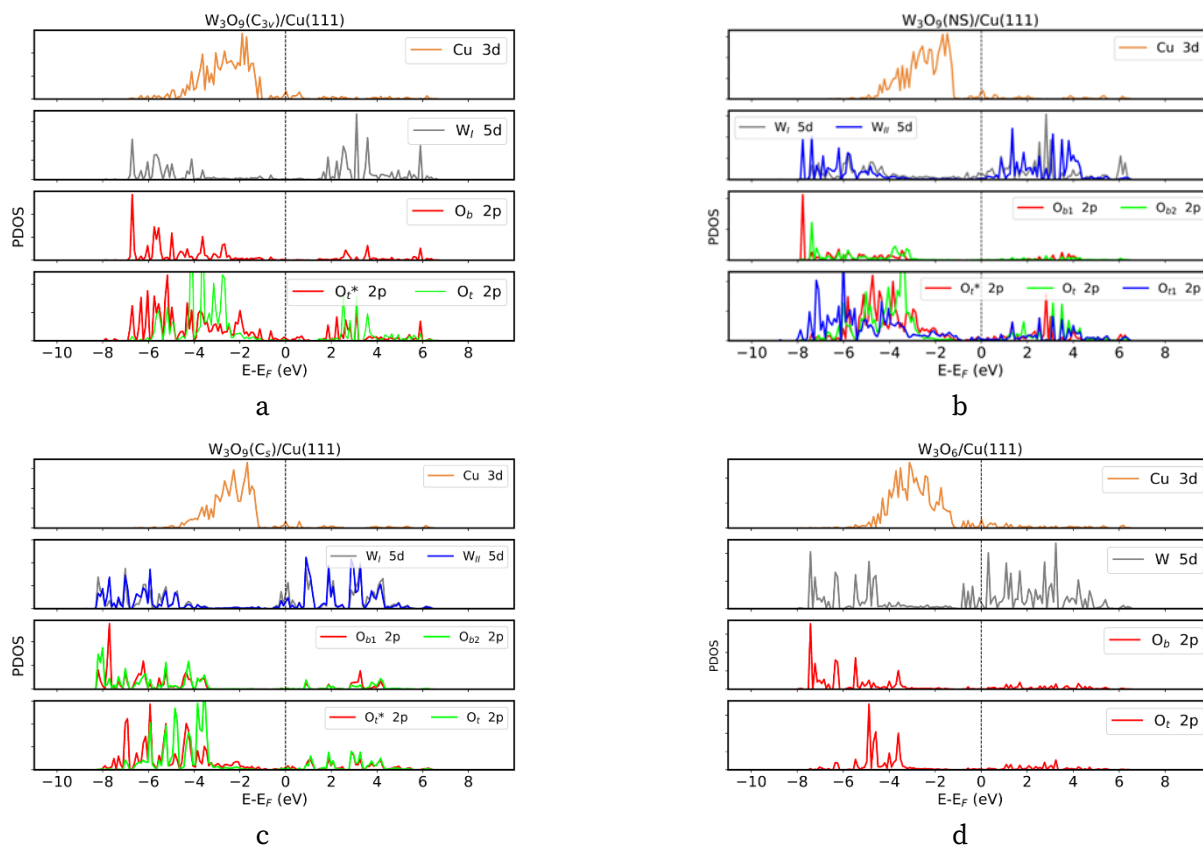


Figura 2: Densidad de estados parciales (PDOS) de los sistemas de $W_3O_x/Cu(111)$.

Es importante destacar que también se evaluó la activación y disociación de CO_2 en las superficies limpias de $WO_3(001)$ y $Cu(111)$. En la superficie de $WO_3(001)$, el CO_2 se adsorbe de manera lineal con un ΔE_{ads} de -0.55 eV y se disocia con una ΔE_{rea} de 4.94 eV. No se calculó la barrera de activación para este proceso, ya que el valor de ΔE_{rea} es significativamente mayor que las barreras de activación determinadas para los modelos de catalizadores inversos. En el caso de la superficie de $Cu(111)$, el CO_2 también se adsorbe en una geometría lineal con un ΔE_{rea} de -0.24 eV y se disocia con un ΔE_{rea} de 0.30 eV. La disociación ocurre superando una barrera de activación de 1.10 eV, la cual es más alta que las barreras encontradas en los catalizadores inversos de $W_3O_9(C_s)/Cu(111)$ y $W_3O_6/Cu(111)$. Estos resultados sugieren que los catalizadores inversos basados en óxido de tungsteno soportado en $Cu(111)$ son materiales prometedores para procesos de captura y conversión de CO_2 .

Conclusiones

Se realizaron cálculos DFT-D3 para investigar la adsorción y disociación de CO_2 en modelos teóricos de catalizadores inversos basados en $W_3O_x/Cu(111)$ ($x = 9$ o 6).

En el caso de W_3O_9 , los modelos $W_3O_9(C_{3v})/Cu(111)$ y $W_3O_9(NS)/Cu(111)$ son más estables termodinámicamente que $W_3O_9(C_s)/Cu(111)$, aunque resultaron inactivos en la activación de CO_2 . En cambio, el modelo $W_3O_9(C_s)/Cu(111)$, sí mostró favorecer la activación y disociación de CO_2 . La activación de CO_2 en estos sistemas está fuertemente influenciada por la disponibilidad de electrones. Los modelos $W_3O_9(C_{3v})/Cu(111)$ y $W_3O_9(NS)/Cu(111)$ carecen de estados electrónicos alrededor del nivel de Fermi, lo que explica su inactividad, mientras que el modelo $W_3O_9(C_s)/Cu(111)$ sí los tiene, facilitando la activación de CO_2 en la interfaz óxido/metal. Algo similar ocurre sobre el modelo $W_3O_6/Cu(111)$, que demostró ser el más estable de todos los estudiados y presentó una elevada actividad hacia la activación y disociación de CO_2 . Los resultados sugieren que algunos sistemas inversos poseen propiedades químicas y físicas necesarias para promover la activación de CO_2 en comparación con las superficies limpias de $WO_3(001)$ y $Cu(111)$.

Nuestros resultados ponen de manifiesto que la capacidad de los catalizadores inversos basados en óxido de tungsteno con soporte de Cu(111) está fuertemente influenciada por la estequiometría y simetría del agregado. Estos aspectos son esenciales en el diseño de catalizadores para la reutilización de CO₂ debido a que las propiedades del catalizador inverso pueden ser moduladas, dando lugar a la aparición de sitios activos capaces de activar la molécula de CO₂. El agregado con simetría C_s, que puede activar fuertemente el CO₂, no es adecuado para catalizadores inversos con soporte de Cu(111) debido a su baja estabilidad; por lo tanto, la búsqueda de nuevas superficies para lograr su estabilidad permitiría el diseño de nuevos catalizadores activos en CO₂.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento para llevar a cabo este estudio a la Universidad Nacional Tecnológica (UTN), proyecto “Diseño de Nuevos Materiales Catalíticos para la Remediación de Contaminantes Gaseosos” (MSINIBB0010065TC), a la Universidad Nacional del Sur (UNS), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por apoyo financiero.

Referencias

- Alami, A. H., Hawili, A. A., Tawalbeh, M., Hasan, R., Al Mahmoud, L., Chibib, S., ... & Rattanapanya, P. (2020). Materials and logistics for carbon dioxide capture, storage and utilization. *Science of The Total Environment*, 717, 137221. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137221>.
- Bader, R. F. (1991). A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chemical Reviews*, 91 (5), 893-928. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00005a013>.
- Di Valentin, C., Rosa, M., & Pacchioni, G. (2012). Radical versus nucleophilic mechanism of formaldehyde polymerization catalyzed by (WO₃)₃ clusters on reduced or stoichiometric TiO₂ (110). *Journal of the American Chemical Society*, 134 (34), 14086-14098. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja304661g>.
- Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15), 1787-1799. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- Grimme, S., Ehrlich, S., & Goerigk, L. (2011). Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, 32(7), 1456-1465. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- Henkelman, G., Uberuaga, B. P., & Jónsson, H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22), 9901-9904. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1329672>.
- Kattel, S., Liu, P., & Chen, J. G. (2017a). Tuning selectivity of CO₂ hydrogenation reactions at the metal/oxide interface. *Journal of the American Chemical Society*, 139(29), 9739-9754. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05362>.
- Kattel, S., Ramírez, P. J., Chen, J. G., Rodriguez, J. A., & Liu, P. (2017b). Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts. *Science*, 355(6331), 1296-1299. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aal3573>.
- Kang, J., Rui, N., Rosales, R., Tian, Y., Senanayake, S. D., & Rodriguez, J. A. (2022). Understanding the Surface Structure and Catalytic Activity of SnO_x/Au (111) Inverse Catalysts for CO₂ and H₂ Activation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(10), 4862-4870. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c00138>.
- Kresse, G., & Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47(1), 558. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16), 11169. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- Morales-García, Á., Viñes, F., Gomes, J. R., & Illas, F. (2021). Concepts, models, and methods in computational heterogeneous catalysis illustrated through CO₂ conversion. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 11(4), e1530. DOI: <https://doi.org/10.1002/wcms.1530>.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. J. P. R. L. (1998). Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, 80(4), 891. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.891>.

- Rothgeb, D. W., Hossain, E., Kuo, A. T., Troyer, J. L., & Jarrold, C. C. (2009). Structures of $\text{Mo}_{(x)}\text{W}_{(3-x)}\text{O}_{(6)}$ ($x=0-3$) anion and neutral clusters determined by anion photoelectron spectroscopy and density functional theory calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 131(4), 044310-044310. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3180825>.
- Rodriguez, J. A., Liu, P., Graciani, J., Senanayake, S. D., Grinter, D. C., Stacchiola, D., ... & Fernández-Sanz, J. (2016). Inverse oxide/metal catalysts in fundamental studies and practical applications: a perspective of recent developments. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(13), 2627-2639. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b00499>.
- Sai, L., Tang, L., Huang, X., Chen, G., Zhao, J., & Wang, J. (2012). Lowest-energy structures of $(\text{WO}_3)_n$ ($2 \leq n \leq 12$) clusters from first-principles global search. *Chemical Physics Letters*, 544, 7-12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.06.050>.
- Vidal, A. B., & Liu, P. (2012). Density functional study of water-gas shift reaction on $\text{M}_3\text{O}_{3x}/\text{Cu}(111)$. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(48), 16626-16632. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CP42091K>.