



Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca
Școala Doctorală de Inginerie Chimică

În colaborarea cu

Universitatea Tehnică din Dortmund (TU Dortmund University),

Dortmund, Germania

Institutul de Cataliză Leibniz (LIKAT), Rostock, Germania

În cadrul Doctoratului European

Rezumatul tezei de doctorat

**Dezvoltare de catalizatori de bază de titan pentru aplicații
fotocatalitice. Studii cinetice și de curgere într-un
microfotoreactor multicanal cu peliculă descendentă**

Autor: Ing. Biborka Boga

Coordonator de doctorat:

Prof. Dr.-Ing. Vasile-Mircea Cristea

Coordonatori de doctorat în cadrul Doctoratului European:

Prof. Dr.-Ing. Norbert Kockmann (TU Dortmund University)

Prof. Dr. Jennifer Strunk (LIKAT și Technical University of Munich)

2024

Conținutul rezumatului tezei de doctorat

3

Capitolul 1 – Introducere. Motivația cercetării și obiectivele de cercetare.

Capitolul 2 – Contribuții științifice

- (2.1) Abordări bazate pe date experimentale și modelare fenomenologică pentru îmbunătățirea eficienței fotocatalitice a CaTiO_3 9
- (2.2) Rolul SrCO_3 asupra performanței fotocatalitice a compozitelor SrTiO_3 - SrCO_3 16
- (2.3) Dezvoltarea de catalizatori pe bază de SrTiO_3 pentru reducerea fotocatalitică a CO_2 22
- (2.4) Investigări experimentale și numerice ale comportamentului curgerii într-un microreactor cu peliculă descendentă, cu canale deschise, echipat cu elemente de divizare "split & curve" 30
- (2.5) Degradarea fotocatalitică a antibioticelor în microcanalele acoperite cu un strat de catalizator prin aplicarea modelării 2D și 3D a curgerii cu modelare cinetică 40

Capitolul 3– Concluzii finale 41

Capitolul 4 – Bibliografia 46

Cuvinte cheie: reducerea fotocatalitică a CO_2 , combustibili solari, modele de rețele neuronale, catalizator pe bază de SrTiO_3 , corelația structură-funcție, CaTiO_3 , microcanal, curgere multifazică, microcanale acoperite cu strat de TiO_2 , ciprofloxacina, rezolvare numerică, lege de conservare a masei și a impulsului cuplate, CFD, optiSLang.

Conținutul tezei de doctorat

Mulțumire	1
Rezumat (în limba engleză)	3
Rezumat (în limba română)	7
Capitolul 1 – Introducere	
(1.1) Motivația	9
(1.2) Sisteme de reacție fotochimică - Sisteme de conversie chimică excitonică	9
(1.2.1) Principiul reacțiilor fotocatalitice eterogene	10
(1.2.2) Abordări vizând dezvoltarea de fotocatalizatori	12
(1.2.3) Catalizatori pe bază de titan	13
(1.3) Reactoare fotocatalice pentru tratarea apelor uzate	16
(1.3.1) Clasificarea reactoarelor fotocatalice pentru tratarea apelor uzate	16
(1.3.2) Microreactoare fotocatalitice pentru tratarea apelor uzate	18
(1.4) Aspecte selectate ale modelării matematice a reactoarelor fotocatalitice	19
(1.5) Obiective generale și specifice de cercetare	21
Capitolul 2 – Contribuții științifice	
(2.1) Abordări bazate pe date experimentale și modelare fenomenologică pentru îmbunătățirea eficienței fotocatalitice a CaTiO_3	24
(2.2) Rolul SrCO_3 asupra performanței fotocatalitice a compozitelor SrTiO_3 - SrCO_3	51
(2.3) Dezvoltarea de catalizatori pe bază de SrTiO_3 pentru reducerea fotocatalitică a CO_2	75
(2.4) Investigări experimentale și numerice ale comportamentului curgerii într-un microreactor deschis cu peliculă descendentă, cu microcanale deschise, echipat cu elemente de divizare "split&curve"	137
(2.5) Degradarea fotocatalitică a antibioticelor în microcanalele acoperite cu un strat de catalizator prin aplicarea modelării 2D și 3D a curgerii cu modelare cinetică	177
Capitolul 3 – Concluzii finale și contribuții personale	212
Capitolul 4 – Lista publicațiilor, diseminarea rezultatelor	
(4.1) Lista de publicații	217
(4.2) Conferințe	219
Bibliografia	220

Capitolul 1. Introducere

Motivația

„Să fie lumină!”

Lumina are un rol esențial în evoluția formei actuale de viață pe Pământ [1]. Printre procesele asistate de lumină, fotosinteza are o importanță considerabilă [2]. Fotosinteza naturală este considerată o sursă de inspirație pentru dezvoltarea tehnologiilor celulelor solare, fotocatalitice și fotoelectrochimice, precum și a bateriilor reîncărcabile fotovoltaice [2]. În prima parte a acestei lucrări, accentul este pus pe conversia luminii în energie chimică. La organismele fototrofe, conversia energiei solare în energie chimică are loc doar în sisteme foarte organizate și complexe, cunoscute și sub denumirea de proteină de "centru de reacție fotosintetic" (photosynthetic reaction center proteins) [3]. Imitând natura, au fost dezvoltați și aplicați fotocatalizatori cu structură electronică adecvată pentru reducerea CO₂, proces care este cunoscut sub numele de fotosinteză artificială sau reducerea fotocatalitică a CO₂. Fotosinteza artificială poate fi considerată o alternativă promițătoare și prietenoasă cu mediul pentru rezolvarea a două mari probleme de mediu, și anume creșterea concentrației de CO₂ atmosferic (425 ppm [4]), și creșterea necesarului de energie [5], deoarece se bazează pe conversia CO₂ atmosferic în combustibili valoroși (CH₄ sau hidrocarburi superioare).

Mai mult decât atât, dincolo de creșterea concentrației de CO₂ atmosferic și a necesarului de energie, calitatea apei potabile este un alt aspect preocupant care necesită acțiuni urgente. Apariția "contaminanților de interes emergent" (Contaminants of Emerging Concern, CEC) – disruptori endocrini, produse farmaceutice – în apa potabilă a fost demonstrată de studii recente [6]. De exemplu, eficiența relativ scăzută a eliminării ingredientelor farmaceutice active și consecințele acestora, adică dezvoltarea rezistenței antimicrobiene [7] poate duce la probleme de sănătate considerabile. Printre tehnicile bine cunoscute care vizează eliminarea CEC din apele uzate (de exemplu adsorbție, tehnologie membranară), procesele avansate de oxidare (AOP) și mai precis fotocataliza eterogenă au primit o atenție considerabilă în purificarea apei [8] și aerului [9].

Deși ambele procese – reducerea fotocatalitică a CO₂ și fotodegradarea CEC – se bazează pe aplicarea unui fotocatalizator și utilizarea energiei solare, diferențele în aspectele termodinamice și cinetice trebuie discutate.

Principiul reacțiilor fotocatalitice eterogene

Tehnologiile fotocatalitice eterogene sunt clasificate în două categorii principale, și anume tehnologii de purificare și "căi sintetice" (synthetic pathways) [10]. În timp ce tratarea apei și purificarea aerului aparțin categoriei tehnologiilor de purificare, generarea de energie, sinteza organică și combustibilii alternativi fac parte din categoria "căilor sintetice" [10]. Două aplicații fotocatalitice, fotoreducerea CO₂ în fază gazoasă și fotooxidarea contaminanților organici (în soluție apoasă), vor fi acoperite în această teză. Principiul reacțiilor fotocatalitice eterogene va fi discutat înainte de prezentarea caracteristicilor distinctive ale celor două procese menționate anterior.

Fotocataliza heterogenă este un proces complex, care are loc în prezența fotocatalizatorilor sub iradiere electromagnetică. Reprezentarea schematică a etapelor elementare din cadrul fotocatalizei eterogene este dată în Figura 1. Prima etapă se bazează pe excitarea indusă de lumină a fotocatalizatorului pe bază de semiconductor, cu condiția ca energia iradierii (adică, $E_{\text{fotoni}} = h\nu$) să fie mai mare sau echivalentă cu energia benzii interzise (ΔE_g) a fotocatalizatorului (Etapa 1). Aceasta din urmă conduce la translocarea e^- fotoexcitat de la banda de valență (VB) la banda de conducție (CB) a fotocatalizatorului, ceea ce rezultă separarea sarcinilor (adică, e^- în CB și h^+ în VB, Etapa 2). Transportatorii de sarcină fotogenerați (adică, e^- , h^+) migrează la suprafața catalizatorului (Etapa 3), urmată de participarea lor la reacții redox suplimentare cu speciile adsorbite pe suprafața catalizatorului (Etapa 4) [11, 12]. Reacțiile redox cu transportatorii de sarcină fotogenerați sunt constrânse de următoarea condiție: „CB al fotocatalizatorului trebuie să fie mai negativ decât potențialul de reducere” (al reacției de reducere) și „VB trebuie să fie mai pozitiv decât potențialul de oxidare” (al reacției de oxidare țintite) [11]. În final, produșii sunt desorbite (Etapa 5) [12].

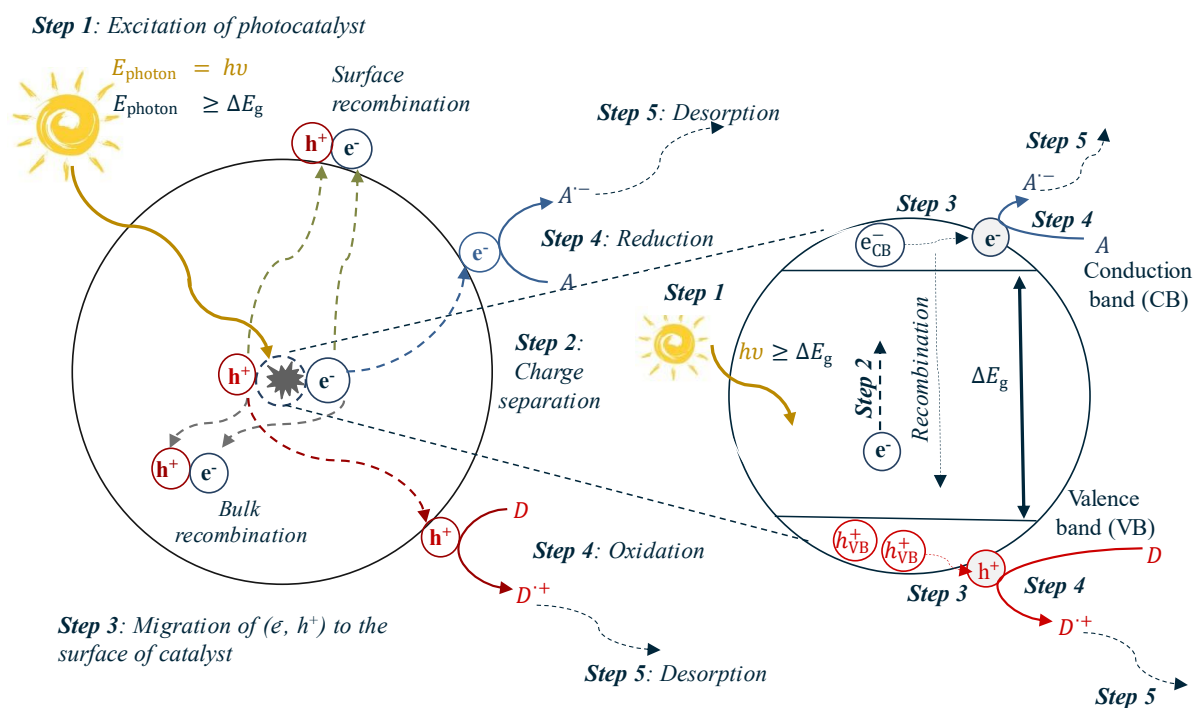


Figura 1. Reprezentarea schematică a fotoexcitației, a posibilelor căi de recombinare a purtătorilor de sarcină fotogenerați și a reacțiilor redox într-un fotocatalizator semiconductor solid (figura din stânga); etape elementare ale fotocatalizei eterogene având în vedere structura electronică unui fotocatalizator semiconductor (figura din dreapta) (Inspirată din [10, 11, 13])*

* Semnificația notației din Figura 1: A – acceptor, D – donor

Reactoare fotocatalitice pentru tratarea apelor uzate

În afară de dezvoltarea catalizatorilor și aspectele legate de ingineria reacțiilor, proiectarea fotoreactoarelor este considerată una dintre elementele fundamentale al fotocatalizei eterogene [14]. Aici, accentul va fi pus pe fotoreactoarele pentru aplicații de tratare a apelor reziduale. Importanța dezvoltării și îmbunătățirii fotoreactoarelor (pentru tratarea apelor reziduale) este dată de următoarele motive: (1) "designurile inovatoare de reactoare" pot "îmbunătăți activitatea fotocatalizatorului" [15], (2) pot deschide noi perspective pentru transpunerea tehnologiei de la stadiul de "cercetare și dezvoltare" la implementarea în lumea reală [15]. Cu toate acestea, potențialul de îmbunătățire a procesului fotocatalitic prin designul reactorului a fost în mare parte neglijat [15].

Teza de doctorat oferă o prezentare generală a clasificării selectate a fotoreactoarelor cu avantajele și dezavantajele lor. Eficiența procesului fotocatalitic este influențată de mai mulți parametri, și anume: debitul (în cazul funcționării continue) [16], concentrația inițială a contaminantului în soluția apoasă [17], "încărcarea" fotocatalizatorului (i.e., photocatalyst loading) [18], pH-ul amestecului de reacție [18], caracteristicile sursei de iradiere – putere și lungime de undă [15], regimul de curgere a fluidelor [15] etc.

În plus, extinderea acestor fotoreactoare de la scară de laborator sau pilot la scară industrială încă prezintă provocări pentru comunitatea științifică [19]. Aplicarea lor „pe scară largă” a fost constrânsă nu doar de designul reactorului sau de problemele legate de catalizator, ci și de "factorii de inginerie" [15]. Indiferent de obstacole, mai multe fotoreactoare remarcabile la scară pilot și industrială au fost implementate cu succes, și anume reactorul care funcționează în Cali, Columbia [15, 20] sau fotoreactorul la scară pilot de la platforma solară din Almeria [21].

Microreactoare fotocatalitice pentru tratarea apelor uzate

Micro-fotoreactoarele sunt definite ca sisteme miniaturizate în care caracteristicile avantajoase ale dispozitivelor microfluidice sunt încorporate în fotoreactoarele fotocatalitice convenționale [22]. Viteza de reacție crescută datorită raportului mare suprafață/volum [23-25], distanța scurtă de difuzie [23] (adică, 10-100 μm [24]), timpul scurt de reacție [26], regimul de operare cu limitări neglijabile de transfer de masă [26] și distribuția relativ uniformă a luminii [27] sunt caracteristicile promițătoare ale micro-fotoreactoarelor fotocatalitice care le diferențiază de fotoreactoarele fotocatalitice convenționale. În plus, efectul de "auto-reîmprospătare" (auto-refreshing) [24] și funcționalitățile multiple ale microreactoarelor trebuie luate în considerare [24].

O clasificare sugerată a microreactoarelor utilizate pentru tratarea fotocatalitică a apelor reziduale distinge (i) microreactoare capilare (cu o singură capilară sau cu mai multe capilare), (ii) microreactoare cu un singur canal sau cu mai multe canale, (iii) microreactoare planare și (iv) microreactoare multifazice [28]. Dintre acestea, microreactoarele multifazice au o importanță considerabilă în tratarea fotocatalitică a apelor uzate datorită necesității de O_2 pentru fotooxidarea moleculelor organice [29]. Prin urmare, prezența fazelor GLS este foarte dorită. Dintre microreactoarele multifazice, microreactoarele cu peliculă descendentă (Falling Film

Microreactors, FFMRs) sunt considerate unele dintre cele mai promițătoare dispozitive microstructurate pentru conducerea reacțiilor fotocatalitice GLS [14, 30] cu contact continuu al fazelor [31]. Atât gravitația, cât și microcanalele contribuie la stabilizarea filmului lichid [32]. FFMR cu canale drepte paralele încorporate într-o placă, FFMR cu canale paralele încorporate într-un cilindru și FFMR cu un singur canal elicoidal pe un cilindru sunt configurațiile bine cunoscute ale FFMR [33]. Conducerea reacțiilor fotocatalitice eterogene în FFMR se poate realiza în două moduri: fie prin microcanale acoperite [34], fie printr-un amestec de reacție de tip suspensie [35]. Informații suplimentare despre principiul de funcționare al acestui tip de reactor vor fi prezentate în secțiunile contribuțiilor științifice (2.4) și (2.5).

Aspecte selectate ale modelării matematice a reactoarelor fotocatalitice

Modelele matematice sunt foarte importante pentru scalarea fotoreactoarelor. "Submodelele" integrate în modelarea fotoreactoarelor sunt conservarea impulsului, modelul de absorbție-împrăștiere a radiației, modelul de emisie a radiației și modelul cinetic [15, 36]. Ecuațiile submodelelor pot fi rezolvate fie cuplate, fie necuplate [15], însă abordarea de rezolvare necuplată este posibilă doar dacă sunt îndeplinite anumite condiții. În teza de doctorat sunt prezentate aspecte selectate legate de modelarea matematică a fotoreactoarelor.

Obiective generale și specifice

După cum s-a subliniat deja în secțiunea anterioară a acestei teze, fotocataliza eterogenă a deschis noi perspective în depoluarea mediului. Această teză de doctorat poate oferi soluții potențiale prin fotocataliză eterogenă pentru problemele legate de calitatea nesatisfăcătoare a apei potabile și creșterea concentrației de CO₂ atmosferic. Cele trei elemente fundamentale ale fotocatalizei eterogene, adică, catalizatorii, fotoreactoarele și ingineria proceselor, sunt integrați în această teză de doctorat. Prin urmare, această lucrare este compusă din două părți principale. În prima parte sunt prezentate diferite abordări care vizează îmbunătățirea eficienței unor fotocatalizatori selectați, iar în a doua parte sunt discutate investigațiile legate de fotoreactoarele studiate și aspectele de inginerie a reacțiilor (micro). Astfel, au fost formulate două obiective generale de cercetare și alte obiective specifice de cercetare, așa cum sunt prezentate mai jos.

Obiectivul general nr. 1: Dezvoltarea unor catalizatori eficienți pe bază de titați de metale alcalino-pământoase (pe bază de CaTiO₃ și SrTiO₃) pentru aplicații fotocatalitice.

Dezvoltarea unui fotocatalizator eficient este necesară pentru desfășurarea proceselor fotocatalitice. Deoarece au fost studiați doi catalizatori de tip perovskit, în cadrul acestei secțiuni au fost propuse două obiective specifice de cercetare (SO1.1 și SO1.2), așa cum sunt prezentate mai jos.

SO1.1. Optimizarea eficienței fotocatalitice a CaTiO₃ sintetizat prin metoda de cristalizare hidrotermală pentru degradarea rodaminei B cu ajutorul modelelor matematice

1. Proiectarea sintezei de CaTiO₃ (*via* cristalizare hidrotermală) prin designul Box-Behnken.
2. Implementarea procedurilor de sinteză a CaTiO₃ conform designului experimental ales, urmată de evaluarea eficienței fotocatalitice.
3. Implementarea diferitelor modele matematice empirice bazate pe datele experimentale.
4. Optimizarea eficienței fotocatalitice a CaTiO₃ (pentru degradarea rodaminei B) bazată pe modele empirice.

SO1.2: Îmbunătățirea eficienței fotocatalitice a SrTiO₃ prin abordarea "trial-and-error" și principii de design strategic pentru reducerea fotocatalitică a CO₂

1. Proiectarea suportului pe bază de SrTiO₃ (SrTiO₃-SrCO₃) prin abordare de "trial-and-error", având ca scop controlul conținutului de SrCO₃.
2. Modificarea ulterioară a suportului pentru îmbunătățirea eficienței (de fotoreducere a CO₂) și controlul selectivității în vederea generării unui anumit combustibil solar.
3. Evaluarea activității de reducere fotocatalitică a CO₂.
4. Stabilirea corelațiilor structură-funcție.

Obiectivul general nr. 2: Caracterizarea experimentală și numerică a curgerii gaz-lichid într-un microreactor multicanal cu peliculă descendentă și aplicarea acestuia pentru studii cinetice ale reacțiilor fotocatalitice multifazice.

Conducerea reacțiilor fotocatalitice multifazice în microreactoare este foarte promițătoare, datorită caracteristicilor avantajoase ale dispozitivelor microfluidice. Cu toate acestea, în ciuda investigațiilor intensive, există încă multe întrebări deschise care vizează aspectele fenomenologice. Prin urmare, această teză poate oferi răspunsuri la anumite întrebări legate de comportamentul fluxului multifază și cinetica acestuia, așa cum este prezentat în obiectivele specifice de cercetare (SO2.1 și SO2.2).

SO2.1. Evaluarea experimentală și numerică a curgerii G-L într-un prototip de microreactor cu peliculă descendentă în canal deschis.

1. Evaluarea distribuției de lichid și a timpului de staționare hidraulică în microcanalele (acoperite/neacoperite cu un strat de TiO_2) prin experimente de trasor folosind diferiți solvenți (etanol, apă).
2. Evaluarea efectelor capilare în microreactor.
3. Evaluarea influenței parametrilor selectați (debitul, unghiul de înclinare al plăcii de reacție, unghiul de contact GLS) asupra comportamentului fluxului (adică, stabilitatea fluxului, grosimea medie a filmului).
4. Stabilirea corelațiilor.

SO2.2. Degradarea fotocatalitică a antibioticelor în microcanale deschise acoperite cu un strat de catalizator în asociere cu modelarea 2D și 3D a curgerii și a cineticii.

1. Evaluarea regimului de operare al fotoreactorului.
2. Evaluarea limitărilor de transfer de masă externe și interne prin metode empirice și experimentale.
3. Implementarea unui model 2D și 3D pentru rezolvarea numerică al ecuațiilor de bilanț de masă și a impulsului cuplate
4. Ajustarea parametrilor cinetici.

Capitolul 2. Contribuții științifice

(2.1) Abordări bazate pe date experimentale și modelare fenomenologică pentru îmbunătățirea eficienței fotocatalitice a CaTiO_3 [†]

1. Introducere

Dezvoltarea de fotocatalizatori eficienți poate fi considerată o alternativă promițătoare pentru rezolvarea problemei mediului în legătură cu eficacitatea scăzută a tratării apelor reziduale. Recent, titații de metale alcalino-pământoase (adică, CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3) au atras un interes deosebit în domeniul fotocatalizei [37]. Datorită proprietăților lor electronice promițătoare [37], aceștia pot fi utilizați pentru degradarea coloranților [38-40], pentru producerea de hidrogen [41-43], pentru reducerea Cr^{6+} în apă (în special cu SrTiO_3 [44]), și pentru transformarea CO_2 în produse valoroase prin fotoreducere [45, 46].

Prima parte a acestei lucrări oferă o prezentare generală a relației dintre parametrii selectați de sinteză de cristalizare hidrotermală și eficiența fotocatalitică a CaTiO_3 pentru degradarea RhB prin diferite abordări de modelare. A doua parte oferă o perspectivă asupra interpretării fenomenologice a eficienței fotocatalitice. Abordarea integrată propusă a sintezei fotocatalizatorului, dezvoltarea metodologiei de modelare bazată pe date în asociere cu interpretările fenomenologice și optimizarea condițiilor de sinteză pentru obținerea eficiență de fotodegradare îmbunătățită pot fi considerate contribuțiile principale și noi ale acestei lucrări.

2. Metode și materiale

Substanțele chimice. Substanțele chimice utilizate pentru sinteza hidrotermală a CaTiO_3 au fost următoarele: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Lach-Ner, $\geq 99\%$), CaCl_2 (Chempur, puritate analitică), NaOH (Chempur, puritate analitică), $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ (Sigma-Aldrich, 97%), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (Merck Millipore, puritate analitică). Degradarea colorantului de rodamina B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$) (ReAnal, puritate analitică) în soluție apoasă a fost studiată în această lucrare.

Sinteza de CaTiO_3 . Metoda cristalizării hidrotermale a fost efectuată în condiții specificate (temperatură de sinteză - X_1 : 180, 190 sau 200 °C, durată de sinteză - X_2 : 20, 24 sau 28 h, concentrația agentului de modelare - X_3 : 0,670, 1,005 sau 1,340 M NaOH , tipul precursorului de Ca^{2+} - X_4 : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sau CaCl_2) conform designului experimental ales.

Evaluarea eficienței fotocatalitice. Eficiența fotocatalitică a fost evaluată într-un fotoreactor cilindric de tip "slurry" cu iradiere externă (6×6 W, $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm) pentru degradarea rodaminei B ($C_0 = 10$ μM). Probele au fost prelevate la intervale de timp selectate (0, 0A, 30, 60, 120, 180, 240 min), urmate de centrifugare, filtrare și analiză prin intermediul unui spectrofotometru UV-Vis Analytic Jena Specord 250 Plus.

[†] B borca Boga, Vasile-Mircea Cristea, Istv n Székely, Felix Lorenz, Tamás Gyulav ri, Lucian Cristian Pop, Lucian Baia, Zsolt Pap, Norbert Steinfeldt, and Jennifer Strunk, Experimental data-driven and phenomenological modeling approaches targeting the enhancement of CaTiO_3 photocatalytic efficiency, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2023, 33, 101045 (DOI: 10.1016/j.scp.2023.101045)

Designul experimental. Designul experimental Box-Behnken (BBD) a fost aplicat în mod specific de două ori, în funcție de tipul precursorului de Ca^{2+} , adică fie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, fie CaCl_2 (X_4), și pentru trei factori continui (X_1, X_2, X_3) cu trei nivele (-1,0,+1).

Tabelul 1. Intervalul propus și nivelele variabilelor independente

No.	Factori continui	Nivelul min (-1)	Nivelul central (0)	Nivelul max (+1)
1.	X_1 (°C)	180	190	200
2.	X_2 (h)	20	24	28
3.	X_3 (M)	0.670	1.005	1.340
	Factor categoric	0	1	
4.	X_4	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	CaCl_2	

Analiza de regresie. Modele polinomiale de ordinul 2 au fost alese pentru a descrie relația între variabilele independente și conversia. Efectele individuale și interacțiunile dintre variabile au fost evaluate prin intermediul analizei de varianță (ANOVA) folosind Minitab v18 [47].

Rețelele neuronale artificiale. Modelele de rețele neuronale artificiale de tipul "feedforward back propagation" (FB-ANNs) au fost implementate în MATLAB pentru a prezice eficiența fotocatalitică.

Evaluarea particularităților morfo-structurale și optice ale catalizatorilor sintetizați. Pentru caracterizarea morfologică, structurală și optică a catalizatorilor sintetizați au fost utilizate următoarele echipamente: un difractometru Shimadzu 6000 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonia) echipat cu o sursă Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), un microscop electronic de baleiaj FEI Quanta 3D FEG (SEM) ("acceleration voltage" 25 kV), un NOVAtouch (Quantachrome Instruments), un spectrofotometru JASCO-V650 echipat cu o sferă de integrare ILV-724.

Modelare cinetică. Primul pas în cadrul modelării cinetice a presupus determinarea constantei de viteză a reacției de ordinul pseudo-întâi, luând în considerare modelul cinetic Langmuir-Hinshelwood [48, 49].

În plus, un model matematic bidimensional al unui fotoreactor de tip "slurry" (validat de Palmisano și colegii săi [50]) a fost utilizat pentru a determina constantele de viteză pentru adsorbție (k_{ads}), desorbție (k_{des}), degradare (k_{degr}) și exponentul de intensitate (α) prin optimizare (metoda celor mai mici pătrate).

3. Rezultate și discuții

3.1. Efectul condițiilor de sinteză asupra activității fotocatalitice

Pentru a stabili o relație între condițiile de sinteză (T - X_1 , t - X_2 , C - X_3) și eficiența fotocatalitică (exprimată prin conversie X), primele 30 de seturi de sinteză au fost efectuate conform BBD. Acestea au fost urmate de teste fotocatalitice (așa cum sunt descrise în secțiunea de Metode). Cel mai eficient fotocatalizator (X = 79,4%) din experimentele proiectate a fost sintetizat folosind CaCl_2 ca sursă de Ca^{2+} (denumit R2) și 0,67 M NaOH (C), care au fost supuse unui tratament termal timp de 24 de ore (t) la 200 °C (T). Cel mai puțin eficient fotocatalizator

a fost sintetizat folosind $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ca sursă de Ca^{2+} (denumit R1) și 1,34 M NaOH (C), cu tratament la 180 °C (T) timp de 24 de ore (t). În ultimul caz prezentat s-a observat degradarea doar a 20,4% din poluant.

Două modele bazate pe date, adică modelul polinomial de ordinul 2 (3.1.1.) și FB-ANN (3.1.2.), au fost implementate pentru a stabili corelații între condițiile de sinteză hidrotermală a fotocatalizatorilor CaTiO_3 și eficiența lor fotocatalitică.

3.2. Implementarea modelelor polinomiale și ANOVA

Având în vedere variabila de intrare categorică (X_4 , adică tipul de precursor de Ca^{2+}), au fost implementate două modele polinomiale separate pentru a descrie influența factorilor continui asupra conversiei ($Y_1, Y_2=f(X_1, X_2, X_3)$, R1 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, R2 CaCl_2). Într-o primă abordare, modele polinomiale de ordinul doi au fost implementate prin includerea tuturor termenilor liniari (X_1, X_2, X_3), pătratic (X_1^2, X_2^2, X_3^2) și de interacțiune (X_1X_2, X_1X_3, X_2X_3). Toți coeficienții prezis au fost estimați prin metoda celor mai mici pătrate. Nivelul de semnificație preexpus (α) a fost ales să fie 0,05. Deoarece valorile p asociate anumitor termeni din modelele polinomiale de ordinul doi nu au fost semnificative statistic ($p>0,05$), aceste modele au fost reajustate fără luarea în considerare acestor termeni.

$$Y_{R1} = 881.3 - 26.27 \cdot X_2 - 972 \cdot X_3 - 1.58 \cdot 10^{-2} \cdot X_1^2 + 0.15 \cdot X_2^2 + 92.64 \cdot X_3^2 + 8.94 \cdot 10^{-2} \cdot X_1 \cdot X_2 + 3.58 \cdot X_1 \cdot X_3 + 2.60 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (1)$$

$$Y_{R2} = 1243 - 15.55 \cdot X_1 + 32.64 \cdot X_2 - 264.9 \cdot X_3 + 4.22 \cdot 10^{-2} \cdot X_1^2 - 0.69 \cdot X_2^2 + 110.66 \cdot X_3^2 \quad (2)$$

Compararea între valorile de conversie determinate experimental și cele prezise de model este prezentată în Figura 2.

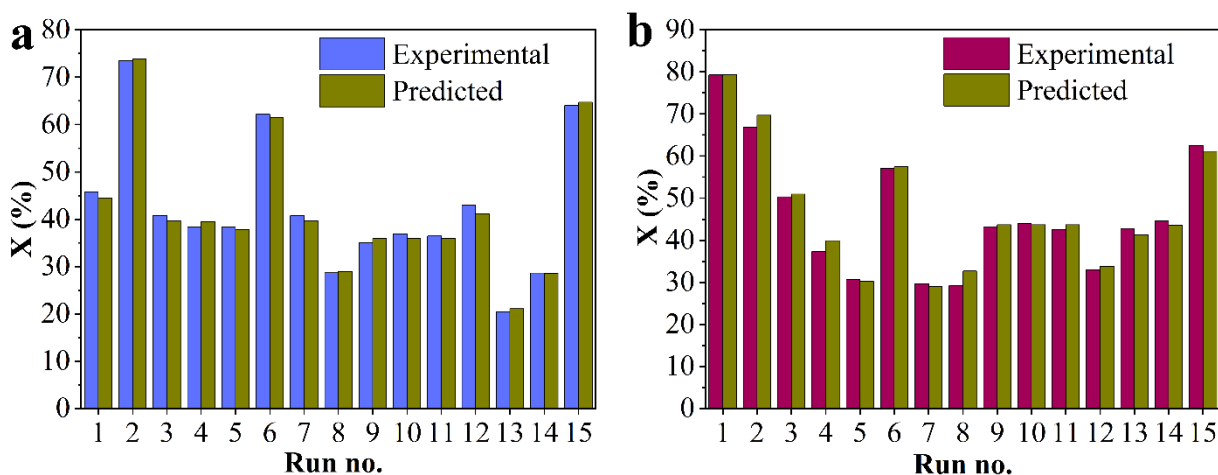


Figura 2. Comparația dintre valorile de conversie experimentală și cele calculate din model: a. R1, b. R2

Rezultatele prezentate au arătat că toți cei trei parametri de sinteză selectați au un efect semnificativ asupra performanței fotocatalitice a CaTiO_3 . Luând în considerare modelele de regresie de ordinul doi implementate în această lucrare, optimizarea conversiei a fost efectuată prin intermediul Optimization Toolbox (optimtool) al MATLAB 2015b. Atât SQP (solver fmincon) cât și algoritmul genetic au fost folosite pentru a găsi conversia maximă și condițiile de sinteză corespunzătoare (T, t, C), în cadrul intervalului predefinit al variabilelor de decizie (T: 180–200 °C, t: 20–28 h, C: 0,67–1,34 M). Condițiile optime de sinteză au fost determinate a fi 180 °C, 20 h și 0,67 M pentru R1, și 200 °C, 23,67 h și 0,67 M pentru R2. Noile experimente folosind condițiile de sinteză optime prin optimizare au condus la conversii de 66% (R1) și de 95,7% (R2). Luând în considerare valorile maxime de conversie experimental determinate și cele calculate prin intermediul modelului, diferențele au fost atribuite de limitările designului experimental ales (BBD) care a implicat un număr redus de experimente. Sub- și supraestimarea conversiei s-a presupus a fi rezultatul lipsei de date experimentale la punctele extreme (180 °C, 20 h, 0,67 M) și în pozițiile intermediare (de exemplu 200 °C, 23,7 h, 0,67 M) utilizate pentru implementarea modelului. Cu toate acestea, pentru R2 (adică atunci când CaCl_2 a fost aplicat ca sursă de Ca^{2+}), investigațiile bazate pe model au condus la identificarea condițiilor optime de sinteză în cadrul cărora eficiența fotocatalitică maximă a fost confirmată de experimente.

3.3. Rețele neuronale artificiale

Datorită setului de date relativ redus (26 perechi de intrare-ieșire), arhitectura rețelei neuronale a fost structurată după cum urmează: un strat de intrare, un strat ascuns și un strat de ieșire (Figura 3). În timp ce numărul de neuroni de intrare și ieșire a fost fixat (adică patru neuroni de intrare: temperatură de sinteză - X_1 , durată de sinteză - X_2 , concentrație a agentului de modelare - X_3 , tip de sursă Ca^{2+} - X_4 , un neuron de ieșire: conversie - X), numărul de neuroni ascunși, funcția de activare și funcția de antrenament au fost selectate prin teste repetate de antrenament.

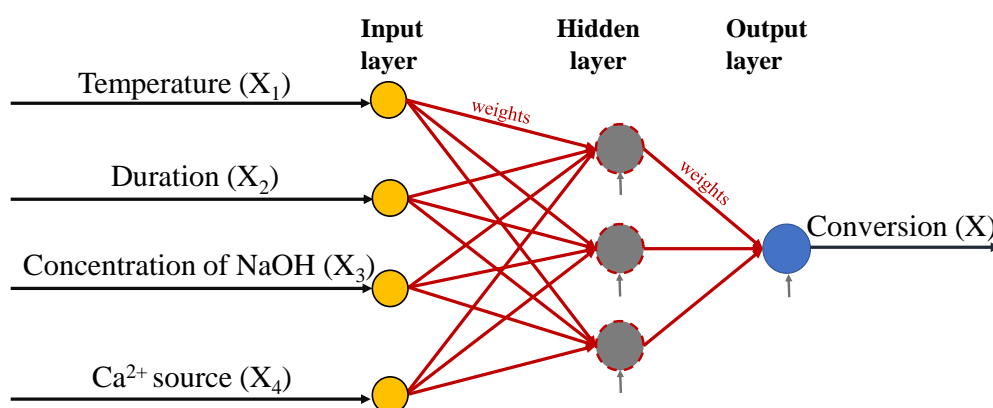


Figura 3. Arhitectura rețelei neuronale artificiale antrenată cu un număr maxim de neuroni ascunși

Conform parametrilor descriși mai sus, cea mai eficientă arhitectură FB-ANN a fost obținută când au fost utilizați trei neuroni ascunși, funcția de transfer tangențial sigmoidală (tansig) și algoritmul de învățare "trainoss". În acest caz, coeficientul de corelație determinat

pentru testare a fost de 0,97 (R_{test}), iar eroarea relativă medie pentru testare a fost de 8,80% ($\Delta\epsilon_{r,\text{mean,test}}$).

De asemenea, s-a efectuat și o procedură de optimizare folosind cel mai eficient FB-ANN pe care a fost proiectat. Eficiența fotocatalitică maximă (76,2%) a fost prezisă atunci când au fost aplicate următoarele condiții de sinteză: 180 °C (X_1), 20 ore (X_2), 0,67 M (X_3) și $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ca sursă de Ca^{2+} (X_4). Condițiile optime de sinteză determinate în acest fel se suprapun cu rezultatele din etapa de optimizare bazată pe modelele polinomiale. Limitarea designului experimental ales (adică lipsa datelor experimentale la punctele extreme) a fost, de asemenea, evidențiată și în acest caz.

3.4. Corelații dintre proprietățile morfologice, structurale, texturale, optice al catalizatorilor de CaTiO_3 și activitatea fotocatalitică al acestora

Scopul principal al acestei lucrări a fost de a evidenția relația dintre parametrii de sinteză și eficiența fotocatalitică, precum și între particularitățile morfologice, structurale și eficiența fotocatalitică, folosind diferite abordări de modelare. Cu toate acestea, acest studiu oferă, de asemenea, o scurtă prezentare a relației cauză-efect între condițiile de sinteză și particularitățile morfologice, structurale ale CaTiO_3 .

Tipul de precursor de Ca^{2+} poate avea un impact considerabil asupra proprietăților morfologice, structurale, optice și fotoelectrochimice ale materialului studiat. Pentru a investiga efectul precursorului de Ca^{2+} asupra proprietăților morfologice și structurale, micrografii SEM ale materialelor sintetizate conform designului punctului central (CE, 190 °C, 24 h, 1 M) au fost comparate. Luând în considerare micrografii SEM, au fost observate două morfologii diferite: microroduri și particule în formă pătrată care nu erau bine definite. Au fost diferențe în raportul și aranjamentul lor. Comparând CE1 și CE2, CE1 a avut o structură stratificată, ceea ce asigură un aspect mai ordonat pentru acest catalizator.

Temperatura de sinteză poate avea un efect considerabil asupra morfologiei [51] și caracteristicilor de suprafață ale perovskitelor [52]. Pentru a investiga acest aspect pentru materialele noastre de CaTiO_3 (adică pe suprafața specifică), suprafața specifică ale unor perechi de eșantioane (din R1) au fost comparate. În anumite cazuri, valorile de suprafața specifică au fost considerabil mai mari pentru materialele (de CaTiO_3) sintetizate la o temperatură de cristalizare mai ridicată (200 °C). Cu toate acestea, în alte cazuri, această tendință nu a putut fi observată. Acest rezultat era de așteptat din cauza efectelor de interacțiune între variabilele de intrare.

Durata tratamentului hidrotermal determină gradul de cristalinitate [53]. Conform literaturii, s-a observat un transfer de sarcină îmbunătățit (de la centru la suprafață) și o activitate fotocatalitică îmbunătățită pentru eșantioanele foarte cristaline [54]. Toate reflexiile identificate în difractogramele de raze X al eșantioanelor studiate au fost atribuite fazei ortorombice CaTiO_3 (JCPDS Nr. 22-0153) [55]. Bazându-ne pe analiza calitativă a modelelor XRD, nu au fost identificate diferențe semnificative între eșantioane.

În cele din urmă, este posibil să se ajusteze ratele de creștere ale anumitor planuri cristalografice prin schimbarea concentrației unui agent modelator adecvat [56]. Cea mai mică

concentrație predefinită a agentului de modelare a rezultat în caracteristicile fotocatalitice dorite.

3.5. Modelare cinetică

Pentru a investiga fotodegradarea rodaminei B, au fost determinați niste parametri cinetici (constantă de viteză a reacției pseudo-prima ordin - k_{obs} , constantă de adsorbție a reactantului - k_{ads} , constanta de desorbție - k_{des} , constantă de viteză de degradare - k_{degr} , exponent de intensitate a luminii - α) folosind modelul matematic implementat și validat de Palmisano și colegii săi [50].

Primul pas în modelarea cinetică a fost legat de evaluarea datelor cinetice, având în vedere mecanismul Langmuir-Hinshelwood. Următorul pas a fost legat de ajustarea parametrilor cinetici. Scopul problemei de optimizare a fost de a minimiza diferența pătrată între constanta de viteză a reacției pseudo-prima ordin calculată teoretic și cea obținută experimental.

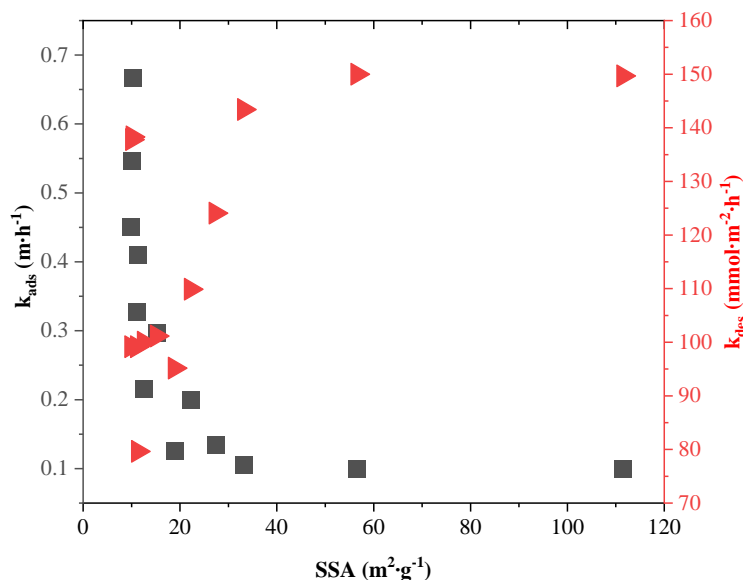


Figura 4. Corelații dintre suprafața specifică (SSA) și contantele de adsorbție, desorbție calculate (k_{ads} , k_{des}) în cazul R1

Calculul lui k_{obs} a presupus calculul unei integrale duble, conform textului principal al manuscrisului. Valorile ajustate ale lui k_{ads} și k_{des} au fost corelate cu suprafața specifică. Acest lucru este prezentat în Figura 4. În timp ce valorile k_{ads} erau situate între 0,10-0,67 $m \cdot h^{-1}$, valorile k_{des} variaua în intervalul 79 - 150 $mmol \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$. Conform Figurii 4, se poate observa că o SSA mai mare a dus la valori mai mici pentru k_{ads} și mai mari pentru k_{des} . Motivul acestei corelații se bazează pe relația dintre SSA, tensiunea superficială și rata proceselor de adsorbție/desorbție. În timp ce o SSA mică este asociată cu o tensiune superficială mare (și implicit o rată de adsorbție mare - k_{ads} mare), o SSA mare este legată de o tensiune superficială scăzută (rată de desorbție mare - k_{des} mare). În plus, formarea de intermediari în timpul degradării (și adsorbției pe suprafața catalizatorului) poate influența rata proceselor de suprafață (adsorbție-desorbție).

4. Concluziile

Lucrarea prezentă a evidențiat faptul că selecția adecvată a condițiilor de sinteză ar putea îmbunătăți activitatea fotocatalitică a CaTiO_3 obținut hidrotermal. Modelele polinomiale de ordinul doi și rețelele neuronale artificiale au fost aplicate pentru a stabili corelații între parametrii de sinteză selectați (T , t , C_{NaOH} , tipul de precursor Ca^{2+}) și valorile de conversie pentru fotodegradarea rhodaminei B, care au fost ulterior utilizate pentru optimizare. Au fost efectuate treizeci de sinteze hidrotermale conform designului Box-Behnken, urmate de evaluarea performanței fotocatalitice (conversie 20-80%). Luând în considerare condițiile de sinteză cele mai favorabile determinate din optimizare (200 °C, 23.7 h, 0.67 M, precursor CaCl_2), eficiența fotocatalitică a catalizatorului CaTiO_3 sintetizat ulterior și validat experimental a fost de aproximativ 96%.

Pentru a evidenția particularitățile morfologice, structurale și optice, au fost analizate probe selectate de CaTiO_3 prin metode complementare (de exemplu, SEM: particule în formă de pătrat, XRD: fază cristalină ortorombică, adsorbție de N_2 – suprafața specifică: 10-120 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, DRS - ΔE_g : 3.5-3.6 eV). În cele din urmă, parametrii cinetici specifici (de exemplu, adsorbție - k_{ads} : 0.10-0.67 $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ și constanta de desorbție - k_{des} : 79 - 150 $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, constanta de viteză cinetică absolută - k_{degr} : 0.001-0.01 $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2(1-\alpha)} \cdot \text{W}^{-\alpha} \cdot \text{h}^{-1}$) au fost determinați folosind un model matematic validat din literatură, luând în considerare mecanismul Langmuir-Hinshelwood și presupunerile pseudo-steady state. Următoarele concluzii au fost deduse pe baza modelării cinetice: (1) cu cât activitatea fotocatalitică este mai mare, cu atât este mai mare constanta de viteză cinetică absolută; (2) odată cu creșterea suprafeței specifice, rata de adsorbție a scăzut, iar cea de desorbție a crescut.

(2.2.) Rolul SrCO₃ asupra performanței fotocatalitice a compozitelor SrTiO₃-SrCO₃[‡]

1. Introducere

Materialele pe bază de titan, cum ar fi dioxid de titan, titații de metale alcalino-pământoase, etc., sunt considerate candidați potriviți pentru aplicații fotocatalitice. Printre acestea, SrTiO₃ este un candidat promițător, dat de proprietățile electronice avantajoase, durata lungă de viață a purtătorilor de sarcină fotogenerați, activitatea catalitică considerabilă și stabilitatea chimică și termică. Una dintre proprietățile unice ale SrTiO₃ este direct legată de poziția benzii de conducție (CB) situată la un potențial mai negativ în comparație cu anatazu, ceea ce are o influență directă asupra capacității sale de a descompune apa (photocatalytic water splitting). În timp ce poziția CB a TiO₂ (atât anataza cât și rutilul) nu permite o producție eficientă de H₂ (din H₂O) decât în prezența cocatalizatorilor, această limitare este depășită în cazul SrTiO₃.

În această lucrare, compozitele SrTiO₃-SrCO₃ cu diferit conținut de SrCO₃ au fost sintetizate și aplicate pentru fotodegradarea DCFNa și fotoreducția CO₂. Purificarea preliminară a KOH în asociere cu conducerea sintezei în tehnica liniei Schlenk, excesul de sursă Sr²⁺ și diferiți precursori Ti⁴⁺ (anatază vs. P25) au fost aplicați cu scopul de a controla conținutul de SrCO₃ al catalizatorilor pe bază de SrTiO₃. Conform cunoștințelor noastre, combinarea purificării preliminare a KOH cu tehnica liniei Schlenk și aplicarea diferiților precursori Ti⁴⁺ pentru ajustarea conținutului de SrCO₃ al catalizatorilor pe bază de SrTiO₃ nu au fost încă raportate în literatura de specialitate. Se demonstrează că prezența SrCO₃ crește atât degradarea DCFNa, cât și mineralizarea sa. În plus, sunt discutate unele motive pentru activitatea superioară a SrTiO₃-SrCO₃ în comparație cu SrTiO₃.

2. Partea experimentală

Substanțele chimice: Nitrat de stronțiu (Sr(NO₃)₂, ≥99%, Sigma Aldrich), oxid de titan (IV) - anataz (TiO₂, 99.5%; IoliTec), oxid de titan (IV) - P25 (TiO₂, 99.9%, Evonik), hidroxid de potasiu (KOH, ≥85%, Sigma Aldrich), etanol (C₂H₆O, >99%, Merck), oxalat de amoniu monohidrat ((NH₄)₂C₂O₄·H₂O, ≥99%, Sigma Aldrich), p-benzochinonă (C₆H₄O₂, >98%, Sigma Aldrich), izopropanol (C₃H₈O, 99.9%, Merck), acid tereftalic (C₈H₆O₄, >98%, Merck), 5,5-dimetil-1-pirrolin-N-oxid (C₃H₁₁NO, >98%, Enzo Life Sciences GmbH). Titanatul de stronțiu comercial (SrTiO₃, 99.9%, IoliTec) și carbonatul de stronțiu (SrCO₃, 99.9%, Sigma Aldrich) au fost folosite ca catalizatori de referință. Substanțele chimice pentru sinteză și analiză au fost folosite fără nicio purificare preliminară, cu excepția KOH-ului.

Sinteza. Sinteza catalizatorilor pe bază de SrTiO₃ cu diferit conținut de SrCO₃ (5, 15, 21, 24 wt%) a fost realizată prin tratament hidrotermal (180 °C, 12 ore), urmat de spălare (o dată cu etanol, de trei ori cu apă distilată) și uscare (80 °C, 12 ore).

[‡] Bıborka Boga, Norbert Steinfeldt, Nikolaos G. Moustakas, Tim Peppel, Henrik Lund, Jabor Rabeah, Zsolt Pap, Vasile-Mircea Cristea, Jennifer Strunk, Role of SrCO₃ on photocatalytic performance of SrTiO₃-SrCO₃ composites, *Catalysts*, **2022**, 12(9), 978, (DOI: 10.3390/catal12090978)

Sinteza "de plecare" (STO_15_SCO) a implicat adăugarea precursorilor Sr^{2+} și Ti^{4+} în 70 mL H_2O în raport stoichiometric, obținând astfel o amestecare inițială de reacție cu 0.083 M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ și anatază (adică 1.270 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 0.479 g TiO_2).

STO_5_SCO. Deși s-au obținut aceleași concentrații inițiale de precursori ca în cazul anterior (adică 0.083 M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ și TiO_2 (anatază), 8 M KOH), în acest caz tratamentul hidrotermal s-a efectuat sub linie Schlenk și la o scară mai mică ($V_{\text{autoclav}}=47$ mL, $V_{\text{reactive}} = 30$ mL), dată de complexitatea acestei abordări.

Sinteza STO_21_SCO s-a realizat ca sinteza "de plecare" (adică STO_15_SCO) cu excepția faptului că raportul molar inițial $\text{Sr}^{2+}:\text{Ti}^{4+}$ a fost de 1.250:1.

Diferența în cazul STO_24_SCO (față de sinteza de plecare) a fost legată de utilizarea P25 ca precursor Ti^{4+} (în loc de anatază pură).

Caracterizare. Următoarele echipamente au fost folosite pentru caracterizarea morfo-structurală și optică a probelor: un dispozitiv compact Merlin VP (Zeiss, Oberkochen, Germania), un difractometru Xpert Pro (Panalytical, Țările de Jos) folosind radiația $\text{CuK}\alpha_1\text{K}\alpha_2$ ($\lambda_1=0.15406$ nm, $\lambda_2=0.15443$ nm), un spectrofotometru Lambda 650 (Perkin Elmer, Waltham, MA, SUA), un NOVAtouch (Instrumente Quantachrome) și un dispozitiv Netzsch STA 449 F3 Jupiter.

Evaluarea eficienței fotocatalitice. Experimentele de fotodegradare au avut loc într-un fotoreactor cilindric ($V\sim 120$ mL, Hassa labor). Suspensia a fost iradiată cu o lampă cu arc de xenon (300 W) echipată cu un sistem de reflexie (LOT Quantum Design). Iradierea amestecului de reacție s-a efectuat de sus, unde distanța dintre reactor și sistemul de reflexie a fost de 6 cm. Intensitatea luminii în interiorul reactorului (la o distanță de 8 cm față de sistemul de reflexie) a fost de $625 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Transformarea DCFNa a fost urmărită prin Cromatografie Lichidă de Înaltă Performanță (HPLC). Eficiența de mineralizare a fost evaluată după 4 ore prin evaluarea conținutului total de carbon organic (TOC) al amestecului de reacție filtrat (20 μm). Conținutul de carbonat dizolvat din catalizatorul pe bază de SrTiO_3 a fost cvantificat prin conținutul de carbon anorganic al amestecului de reacție (IC) folosind analizorul TOC (multi N/C, 3100, Analytik Jena).

Aceleași condiții experimentale au fost asigurate în timpul experimentelor de captare a radicalilor liberi ca în timpul experimentelor de degradare, utilizând oxalat de amoniu (AO), p-benzochinonă (PBQ), isopropanol (IPA). Concentrația inițială a captatorilor în amestecul de reacție a fost de 393 μM (AO, PBQ) și 1.57 mM (IPA).

Captarea radicalilor hidroxilici în amestecul final de reacție a fost efectuată conform metodei descrise de Marschall și colaboratorii [64].

Identificarea speciilor active în amestecul de reacție a fost realizată prin măsurători de Rezonanță Paramagnetică Electronică in-situ (*in-situ* EPR) folosind DMPO ca agent de captare. Spectrele EPR X-band au fost înregistrate prin spectrometrul EPR continuu EMX CW-micro de la Bruker.

Activitatea de reducere a CO_2 fotocatalitice a probelor selectate pe bază de SrTiO_3 a fost evaluată într-un sistem de fotoreactor în fază gazoasă de înaltă puritate descris în detaliu de Mei și colab. [65].

3. Rezultate și discuții

3.1. Proprietăți structurale, morfologice, de suprafață și optice

Difractogramele de raze X ale catalizatorilor studiați sunt prezentate în textul principal al manuscrisului. SrTiO₃ disponibil comercial (cSTO) a fost considerat catalizatorul de referință. Notăția utilizată pentru catalizatori sintetizate prin metoda de cristalizare hidrotermală este STO_x_SCO, unde x reprezintă conținutul de SrCO₃ (5, 15, 21 și 24 wt%) al probelor, determinat prin analiza Rietveld. Diferențe considerabile au fost revelate în conținutul de SrCO₃ al probelor în funcție de strategia aplicată (Tabelul 2). Așa cum era de așteptat, cel mai mic conținut de SrCO₃ (adică 5 wt%) a fost evaluat atunci când reactivul alcalin a fost supus purificării preliminare, iar sinteza s-a efectuat în condiții inerte. În plus, dimensiunea cristalitelor primare (PCS) a componentelor este rezumată în Tabelul 2. În timp ce PCS al SrTiO₃ a fost în intervalul 18-28 nm, au fost obținute valori mult mai mari (49-57 nm) în cazul SrCO₃.

Tabelul 2. Un rezumat al strategiei aplicate în vederea controlului conținutului de SrCO₃, dimensiunii cristalitei primare (PCS) a componentelor și a suprafeței specifice BET pentru toți fotocatalizatorii testați

Nr.	Catalizator	Strategia/Observație	PCS _{STO} (nm)	PCS _{SCO} (nm)	SSA (m ² ·g ⁻¹)	ΔE _g (eV)
1	cSTO	--	28	--	15	3.23
2	STO_5_SCO	Purificarea preliminară a KOH și tehnica liniei Schlenk	18	49	16	3.18
3	STO_15_SCO	"Sinteza de pornire"	25	55	45	3.16
4	STO_21_SCO	r _n (Sr ²⁺ :Ti ⁴⁺) = 1.25	20	54	33	3.18
5	STO_24_SCO	Modificarea sursei de Ti ⁴⁺	19	57	41	3.16

Imaginile microscopice SEM ale probelor selectate pe bază de SrTiO₃ sunt prezentate în textul principal al tezei de doctorat. Nu se dezvoltă diferențe morfologice considerabile în cazul probelor selectate. Au fost identificate două morfologii caracteristice, respectiv nanocuburi și microtije (marcate cu linie punctată albă). În timp ce lungimea acestor microtije se situa între 1-1.5 μm, lățimea lor a fost identificată în intervalul de 165-400 nm. Dimensiunea caracteristică a nanocuburilor varia în intervalul de 40-80 nm, ceea ce este în acord cu rezultatele raportate în literatură.

Cea mai mică suprafață specifică (BET-SSA) a fost atribuită SrTiO₃ comercial (Tabelul 2), din cauza morfologiei sale sferice, care este caracterizată de raportul cel mai scăzut între suprafață și volum. În plus, o suprafață specifică relativ scăzută a fost determinată în cazul STO_5_SCO în comparație cu celelalte probe sintetizate hidrotermal (adică STO_x_SCO, unde x: 15, 21, 24).

Spectrele de absorbție ale probelor studiate au fost înregistrate într-un interval de lungime de undă de 200-800 nm, așa cum este prezentat în textul principal al manuscrisului. A

fost aplicată procedura binecunoscută (adică extrapolarea regiunii liniare a graficului Tauc), care a condus la valori ΔE_g situate în intervalul 3.1-3.2 eV (Tabelul 2), în acord cu valorile raportate în literatură. Nu se poate observa o schimbare considerabilă "a marginii de absorbție" (absorption threshold) în cazul probelor cu diferit conținut de SrCO_3 în intervalul înregistrat, deoarece SrCO_3 absoarbe radiația electromagnetică caracterizată prin energie relativ mare (4.9 eV [67]), care nu poate fi inclus în cadrul intervalului înregistrat.

3.2.Rezultate fotocatalitice

3.2.1. Degradarea fotocatalitică a diclofenacului

Activitatea fotocatalitică a $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$ a fost evaluată prin degradarea DCFNa ($C_0=25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) în soluție apoasă sub iradiere ($\lambda = 200\text{-}800 \text{ nm}$). Curbele de degradare sunt prezentate în Figura 5.a. Au fost alocate 30 de minute pentru stabilirea echilibrului de adsorbție-desorbție (amestecare, întuneric) înainte de iradiere. Se poate observa o adsorbție neglijabilă a DCFNa pe toți catalizatorii pe bază de SrTiO_3 după "faza întunecată" (dark phase), ceea ce poate fi explicat prin diferențele relativ scăzute în suprafața specifică ($15\text{-}45 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Degradarea DCFNa a fost aproape completă după 1 oră de iradiere folosind oricare dintre catalizatori studiate (inclusiv SrTiO_3 comercial și $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$).

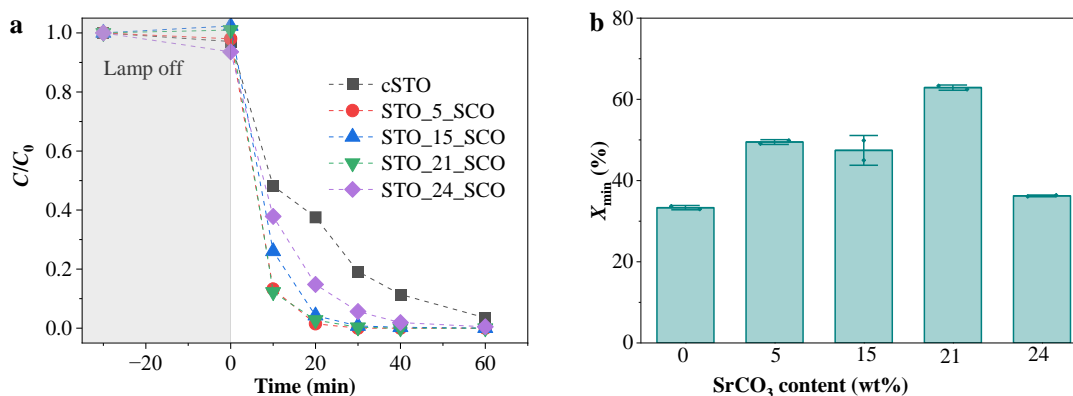


Figura 5. a. Curbele de degradare al DCFNa and b. Efectul conținutului de SrCO_3 asupra mineralizării de DCFNa după 4 h.

Curba de degradare poate fi descrisă prin cinetica de ordinului pseudo-întâi, așa cum s-a raportat anterior. Cea mai rapidă degradare a DCFNa a fost obținută pentru STO_5_SCO și STO_21_SCO. Aici, constanta de viteză a fost de 4 ori mai mare decât cea a SrTiO_3 (cSTO). În plus față de degradarea DCFNa, efectul conținutului de SrCO_3 asupra mineralizării a fost de asemenea investigat după 4 ore. Mineralizarea DCFNa în timpul fotolizei a fost sub 3%, ceea ce este în acord cu rezultatele raportate anterior. Conform Figurii 5.b, s-au observat eficiențe mai mari de mineralizare (X_{\min}) folosind catalizatori cu un anumit conținut de SrCO_3 în comparație cu cSTO. În timp ce eficiențe de mineralizare destul de similare au fost evaluate în cazul STO_5_SCO și STO_15_SCO (~50%), cea mai mare eficiență a fost raportată în cazul STO_21_SCO (62%). Un conținut optim similar de SrCO_3 (adică 19 wt%) al catalizatorului $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$ a fost determinat de Marquez-Herrera în timpul fotodegradării albastrului de metilen.

Pentru a investiga dacă prezența SrCO_3 poate influența cantitatea de $\bullet\text{OH}$ reactive formate în timpul iradierii, reacția de hidroxilare a acidului tereftalic a fost efectuată folosind STO_15_SCO și cSTO (Figura 6.a). Având în vedere proporționalitatea între concentrație și intensitatea fotoluminescenței (PL), cantitatea de $\bullet\text{OH}$ a fost de 3,5 ori mai mare în amestecul de reacție folosind STO_15_SCO în comparație cu cSTO. Deoarece se produce o separare îmbunătățită a sarcinilor în compozitele $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$ [69] (Figura 7), mai multe "goluri" (holes) rămân peste SrTiO_3 , ceea ce ar putea duce la formarea unei cantități mai mari de $\bullet\text{OH}$. Cu toate acestea, acesta este doar un indiciu pentru o mai bună separare a sarcinilor și nu pentru faptul că $\bullet\text{OH}$ este principala specie activă responsabilă pentru fotodegradarea DCFNa.

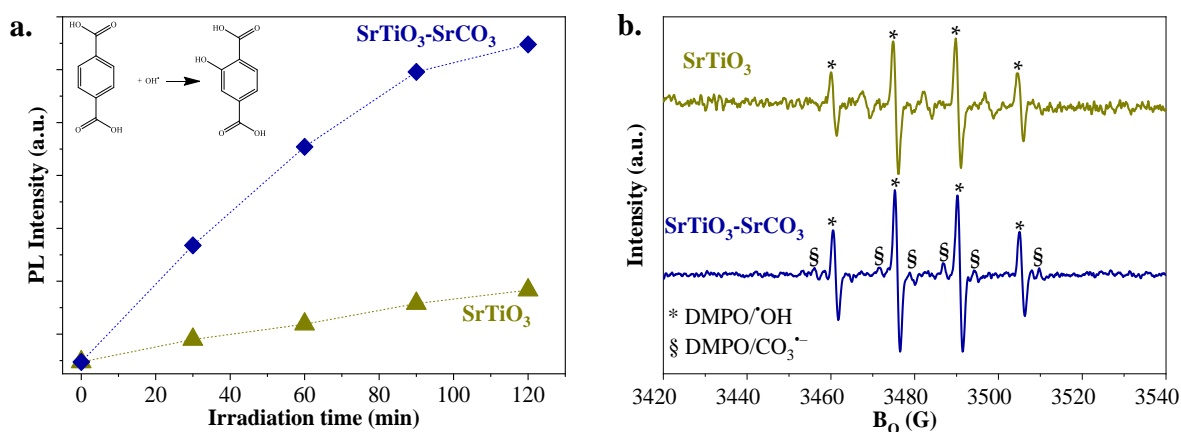


Figura 6. a. Hidroxilarea acidului tereftalic în cazul cSTO și STO_15_SCO. **6.b.** Spectre *in situ* EPR ale amestecului de reacție după adăugarea de DMPO în prezența cSTO și STO_15_SCO.

În plus, pentru a afla dacă, pe lângă $\bullet\text{OH}$, s-au formate și alți radicali în timpul reacției fotocatalitice, au fost efectuate măsurători *in-situ* EPR cu DMPO ca agent de captare, folosind cSTO și STO_15_SCO (Figura 6.b). Analizând valoarea g (2.007) și constantele de scindare hiperfină (hyperfine splitting constants, $a_N/a_H=1$), aductul $\text{DMPO}/\bullet\text{OH}$ ($a_N/a_H=1$ [70]) a fost identificat în amestecul de reacție când s-a folosit cSTO și STO_15_SCO (Figura 6.b). Atunci când s-a folosit STO_15_SCO, s-au observat semnale ale unui al doilea radical, care pot fi atribuite formării unui aduct $\text{DMPO}/\text{CO}_3^{\bullet-}$ ($a_N/a_H=1.37$ [70]).

3.2.2. Reducerea fotocatalitică de CO_2 folosind $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$ într-un reactor de fază gazoasă de puritate înaltă

În această secțiune, catalizatorii de STO_15_SCO și cSTO au fost evaluate pentru a obține o vedere de ansamblu asupra activității de reducere fotocatalitică a CO_2 a compușilor $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$ și a probelor de SrTiO_3 . În prezența CO_2 după 6 ore de iradiere, s-a putut observa formarea a 4.6 ppm și 1.6 ppm de CH_4 peste cSTO și STO_15_SCO, precum și urme de C_2H_6 .

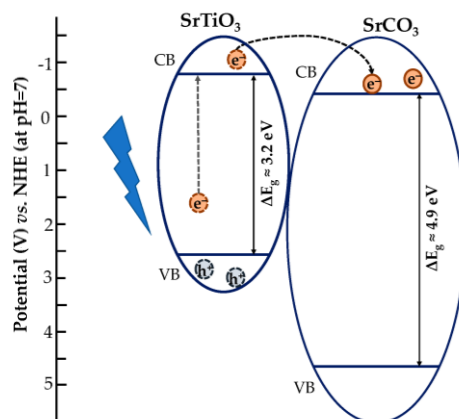


Figura 7. Schema de mecanism în SrTiO₃-SrCO₃ [69, 71].

4. Concluzii

Acest studiu prezintă diferite metode care pot fi aplicate pentru ajustarea conținutului de SrCO₃ al SrTiO₃-SrCO₃ sintetizat prin metoda de cristalizare hidrotermală. Dimensiuni similare ale cristalitelor primare (ale STO: 18-28 nm), energia benzii interzise (3.16-3.23 eV) și valori ale suprafeții specifice (15-45 m²·g⁻¹) au fost determinate în cazul tuturor probelor studiate de SrTiO₃ bazate pe 5, 15, 21 sau 24% wt% SrCO₃.

În plus, performanța fotocatalitică a catalizatorilor SrTiO₃-SrCO₃ a fost evaluată atât în procese de oxidare (mineralizarea diclofenacului) cât și în procese de reducere (reducerea CO₂). Mineralizarea îmbunătățită a diclofenacului (după 4 ore) a fost determinată în cazul tuturor catalizatorilor SrTiO₃-SrCO₃ (vs. SrTiO₃) cu un conținut optim de SrCO₃ de 21 wt% ($X_{\text{mineralizare}} = 62\%$). Mineralizarea sporită a diclofenacului folosind SrTiO₃-SrCO₃ (vs. SrTiO₃) poate fi explicată prin (1) implicarea CO₃^{•-} (*in situ* EPR), (2) o mai bună separare a sarcinilor (și implicit o concentrație mai mare de •OH format), (3) proprietăți morfologice, structurale și de suprafață favorabile (adică, suprafață specifică mai mare). În final, deși o activitate mai mare de reducere a CO₂ a fost evaluată pentru SrTiO₃ în comparație cu SrTiO₃-SrCO₃, sunt necesare investigații suplimentare pentru a clarifica implicarea SrCO₃.

(2.3.) Dezvoltarea de catalizatori pe bază de SrTiO₃ pentru reducerea fotocatalitică a CO₂

§

1. Introducere

Conversia fotocatalitică a CO₂ în combustibili valoroși (CH₄ sau hidrocarburi superioare) folosind catalizatori pe bază de oxizi metalici este o soluție promițătoare pentru a depăși problema creșterii concentrației de CO₂ atmosferic (425 ppm [4]) și a necesarului de energie [5].

În această lucrare, efectul impregnării cu NiO și/sau fotodepunerii cu Au pe diferite suporturi de SrTiO₃ au fost studiate în asociere cu evaluarea activității lor de reducere fotocatalitică a CO₂ și a capacității lor de adsorbție a CO₂ indusă de lumină. Ca suporturi, au fost utilizate SrTiO₃ comercial, SrCO₃ comercial și SrTiO₃-SrCO₃ preparat prin cristalizare hidrotermală. Conform cunoștințelor noastre, combinația componentelor menționate anterior, și anume NiO, Au, SrTiO₃ și SrCO₃, nu a fost studiată anterior în literatură. Punctele suplimentare motivante ale lucrării noastre sunt legate de faptul că, în ciuda potențialului său, un număr relativ mic de studii abordează SrTiO₃-SrCO₃ în aplicațiile de reducere fotocatalitică a CO₂ [71] (este utilizat în principal pentru fotooxidarea NO [69], CH₄ [72] și degradarea ingredientelor farmaceutice active [73]), și că efectul carbonaților structurali este încă o chestiune de dezbatere în reducerea fotocatalitică a CO₂ (de exemplu, TiO₂ [74], ZnO [75]).

2. Partea experimentală

Substanțe chimice. Substanțele chimice folosite pentru sinteză și analiză: nitrat de stronțiu (Sr(NO₃)₂, Sigma Aldrich, Germany, ≥99%), dioxid de titan (IV) (anatază TiO₂, 10-25 nm, Iolitec, Germany, 99.5%;), hidroxid de potasiu (KOH, Sigma Aldrich, Germany, ≥85%), nitrat de nickel hexahidrat (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Merck, Germany, ACS), acid clorauric (III) trihidrat (HAuCl₄·3H₂O, ABCR, Germany, 99.99%), etanol (Merck, Germany, >99%), izopropanol (Merck, Germany, 99.9%). Substanțele chimice pentru sinteză și analiză au fost utilizate fără purificare preliminară. Materialele de referință de suport sunt SrTiO₃ (Iolitec, Germany, 99.99%), SrCO₃ (Merck, Germany, 99.99%).

Prepararea catalizatorilor studiați. Prepararea materialelor studiate a inclus 3 etape, și anume: (I) pregătirea suportului, (II) impregnarea suportului cu NiO și (III) fotodepunerea Au.

Suportul de catalizator optimizat: SrTiO₃-SrCO₃ sintetizat prin cristalizare hidrotermală cu ~ 18 wt% de SrCO₃ (STO-SCO (HT)). Sinteza acestei heterojoncțiuni este descrisă în publicația noastră anterioară [73], cu precizarea că în acest caz raportul inițial dintre Sr²⁺: Ti⁴⁺ precursori este de 1,125.

§ Bíborka Boga, Nikolaos G. Moustakas, Yunyan Han, Haijun Jiao, Carsten Kreyenschulte, Pawel Naliwajko, Thi Thanh Hoa Duong, Shuoping Ding, Anh Binh Ngo, Abdo Hezam, Tim Peppel, Vasile-Mircea Cristea, Norbert Steinfeldt, Jennifer Strunk, Design of SrTiO₃-Based Catalysts for Photocatalytic CO₂ Reduction, Catalysis Science & Technology, 2024 (DOI: 10.1039/D4CY00313F)

Suportul de catalizator de referință: SrTiO₃ comercial (STO), SrCO₃ comercial (SCO) și compozite preparate din catalizatori comerciali prin metoda de suspensie (notația: STO-SCO (SM)).

Prepararea NiO/Suport de catalizator: Impregnarea suporturilor s-a realizat folosind Ni(NO₃)₂·6H₂O, urmată de calcinarea probelor la 700 °C timp de 4 h. Conținutul nominal de NiO a fost de 0,3 wt%, care a fost în concordanță cu conținutul de Ni²⁺ determinat experimental (±5 % eroare relativă).

Fotodepunerea de Au: Fotodepunerea de Au a fost realizată conform unei metode descrise anterior [76]. Conținutul de Au determinat experimental (eroare ±10%, conținut teoretic de Au: 1 wt%) al probelor a fost în concordanță cu conținutul de Au așteptat/teoretic.

Caracterizarea materialelor. Au fost aplicate următoarele metode, și anume: spectroscopia de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES, Varian/Agilent 715-ES, Germania), microscopia electronică de baleiaj (SEM, Merlin VP compact device Zeiss, Oberkochen, Germania), microscopia electronică de transmisie cu baleiaj (STEM, ARM200F, Jeol, Tokyo, Japonia), difracția de raze X (XRD, cu radiație CuKα1Kα2: λ₁=0,15406 nm, λ₂=0,15443 nm, Panalytical), spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS, ESCALAB 2020IXL, Thermo Fischer Scientific), sorbția azotului (NOVAtouch (Quantachrome Instruments), spectroscopie de reflexie difuză (DRS, spectrofotometru Lambda 650, Perkin Elmer), spectroscopie de rezonanță paramagnetică electronică *in situ* (EPR *in situ*, Bruker EMX CW-micro EPR în bandă X Bruker EMX), spectrometrie *in situ* infraroșu cu reflexie difuză *in situ* cu transformata Fourier (DRIFTS *in situ*, spectrometru Nicolet Protégé echipat cu o celulă Harrick HVC DRP-5 și oglinzi Praying Mantis), un sistem de fotoreactor în fază gazoasă de înaltă puritate [77], metode de prim-principiu - i. e., Teoria funcțională a densității (și Teoria funcțională a densității cu corecția Hubbard U (Vienna ab initio simulation package, VASP).

3. Rezultate și discuții

3.1. Proprietăți structurale

Conținuturile experimentale de Au și Ni²⁺ (Au_{exp}, Ni²⁺_{exp}) au fost în concordanță cu valorile teoretice (Au_{theo}, Ni²⁺_{theo}) bazate pe rezultatele ICP-OES (într-o marjă de eroare relativă acceptabilă de ±10%), oferind dovezi despre eficiența proceselor de impregnare și fotodepunere.

Reflexiile fazelor de SrTiO₃ cubic (ICDD 00-035-0734) și SrCO₃ ortorombic (ICDD 01-084-1778) au fost evidențiate în toate difractogramelor de raze X ale probelor pe bază de STO-SCO (HT) (vezi textul principal al manuscrisului). Nu au fost identificate reflexii suplimentare în cazul probei NiO/STO-SCO (HT) (*vs.* STO-SCO (HT)) datorită conținutului relativ scăzut de NiO pe suport [78, 79]. Deși nu erau așteptate reflexii tipice ale speciilor de Au (Au metalic sau Au_xO) în difractogramele de raze X înregistrate la o astfel de conținut scăzut de Au [80, 81], o reflexie suplimentară relativ largă poate fi observată la 38,2° (2θ) în cazul probelor Au-STO-SCO (HT) și Au-NiO/STO-SCO (HT), care corespunde planului (111) al structurii cubice "fațetate" a Au (face centered cubic Au structure) [82].

Conform analizei Rietveld, conținutul de SCO al probelor bazate pe STO-SCO (HT) a fost de 18 wt%, ceea ce a fost în concordanță cu conținutul de carbonat calculat pe baza conținutului de carbon al probelor (EA, 19% greutate), indicând cristalinitatea SCO.

Probele Au-STO-SCO (HT) și Au-NiO/STO-SCO (HT) au fost analizate prin XPS. Pe baza spectrului XP Ni 2p, se poate concluziona că în principal sunt prezente specii de Ni²⁺, o mică fracțiune de specii de Ni³⁺ [83] ar putea fi, de asemenea, prezentă, și că Ni⁰ nu s-a format. În plus, spectrele XP Au 4f au confirmat prezența Au metalic. Spectrele XP sunt prezentate în materialul suplimentar asociat cu manuscris.

Caracteristicile morfologice ale probelor studiate au fost investigate prin SEM și STEM. Imagini SEM ale probelor selectate (optimizate) sunt prezentate în textul principal al manuscrisului. Două entități morfologice pot fi evidențiate în cazul catalizatorilor bazați pe STO-SCO (HT), și anume nanocuburi (STO) și microtije izolate (SCO). În timp ce nanocuburile de STO au dimensiuni medii de particule de 20-30 nm, microtijele de SCO aveau o lungime de 1,0-1,5 μm cu un diametru de aproximativ 150 nm. Pentru a avea o privire mai detaliată asupra morfologiei și a contactului dintre componente, au fost înregistrate imagini STEM, hărți elementare EDXS și spectre EDX pentru compozitul ternar, Au-NiO/STO-SCO (HT). Suportul prezintă particule de SrTiO₃ de formă cubică, care aparent au indentări de suprafață sau pori locali conform zonelor mai întunecate. Imaginea de înaltă rezoluție arată apoi particula de NiO atașată la o astfel de particulă de suport SrTiO₃.

Pentru o prezentare generală a proprietăților texturale ale suporturilor selectate, suprafața specifică, volumul porilor și dimensiunea medie a porilor au fost evaluate și rezumate în textul principal al manuscrisului. Cea mai mare SSA poate fi observată pentru proba STO-SCO (HT), care poate oferi mai multe site-uri de adsorbție a CO₂ și poate facilita implicarea CO₂ adsorbit în reacțiile ulterioare de suprafață. Așa cum era de așteptat, s-a observat o scădere a SSA după sinterizare la 700 °C (adică, de la 52 m²·g⁻¹ pentru STO-SCO (HT) la 16 m²·g⁻¹ pentru NiO/STO-SCO (HT)), însă această scădere a fost evidentă doar în cazul suportului sintetizat hidrotermal.

3.2. *Absorbția luminii și structura electronică*

Toate probele prezintă "o margine de absorbție" (absorption threshold) în regiunea UV (300-400 nm), evidențiată în gri în textul principal al manuscrisului. ΔE_g al SrTiO₃ este determinat și este egal cu 3,2 eV. Determinarea ΔE_g pentru SrCO₃ nu a fost posibilă pe baza spectrului înregistrat în intervalul 200-800 nm. În plus, având în vedere suprapunerea marginilor de absorbție în regiunea UV înregistrată (200-400 nm) și încărcarea scăzută de NiO, determinarea ΔE_g pentru NiO nu este posibilă pe baza spectrelor înregistrate ale sistemelor multicomponente studiate. În cazul probelor care conțin Au (adică, Au-STO-SCO (HT), Au-NiO/STO-SCO (HT)), banda de rezonanță plasmonică este localizată la 540 nm, care este direct corelată cu dimensiunea și forma NP de Au [84].

3.3. *Identificarea speciilor paramagnetice în urma iradierii*

Pentru a identifica și a clarifica prezența speciilor paramagnetice sub iradiere, au fost efectuate înregistrări în serie sub iradiere. Este interesant faptul că în toate probele studiate a

fost identificat un semnal aproape izotrop la $g = 2,004$ ($g_1 = g_2 = g_3$), care a fost atribuit electronilor prinși în vacanțe de oxigen (OV) [85]. Pe de altă parte, a fost identificat un semnal anizotrop relativ slab la 1,978, care poate fi atribuit centrelor Ti^{3+} [85]. În cazul probelor care conțin Au (adică Au-STO-SCO (HT) și Au-NiO/STO-SCO (HT)), se poate observa un semnal relativ larg la $g = 2,066$, care poate fi corelat cu interacțiunea dintre nanoparticulele de Au și OVs din $SrTiO_3$ [85].

3.4. *In Situ DRIFTS*

Formarea speciilor de suprafață după expunerea fotocatalizatorilor testați (selecția) la CO_2 și influența iradierii luminoase asupra adsorbției CO_2 au fost studiate folosind DRIFTS in situ. Diferențele spectrale în timpul adsorbției CO_2 în întuneric vs. sub iradiere pot fi cauzate de: (1) desorbția de oxigen indusă de lumină și implicit creșterea cantității de site-uri acide Lewis [86], (2) activarea diferită a CO_2 adsorbit, (3) interacțiunea diferită a CO_2 cu grupările hidroxil pre-adsorbite, (4) despicarea îmbunătățită a grupărilor hidroxil și transferul de hidrogen către CO_2 adsorbit [87].

Din spectrele prezentate în Materialul Suplimentar (Figurile SI-23 – SI-28), se poate concluziona că nu s-au observat diferențe considerabile pentru toți cei patru fotocatalizatori studiați (Au-NiO/STO-SCO (HT), Au-STO-SCO (HT), NiO/STO-SCO (HT) și STO-SCO (HT)) în condiții de întuneric. Cu alte cuvinte, prezența a ~0,3 wt% NiO și ~1 wt% Au are un efect neglijabil asupra adsorbției CO_2 în întuneric. În spectrele studiate, speciile observate au fost identificate ca fiind CO_2 adsorbit linear, carbonat monodentat, bicarbonați monodentați și carboxilați. În plus față de speciile identificate anterior, carbonatul bidentat a fost identificat în spectrele de Au-STO-SCO (HT). Sub iradiere luminoasă (vizibilă sau UV-A), au fost identificate diferențe remarcabile. O diferență considerabilă este legată de transformarea indusă de lumina vizibilă a bicarbonaților monodentați peste Au-NiO/STO-SCO (HT). În final, indiferent de tratamentul termic efectuat înainte de adsorbția CO_2 (descriș în Secțiunea Experimentală), caracteristica de vibrație corespunzătoare îndoirii COH (la 1222 cm^{-1}) a fost întotdeauna observată, ceea ce este o indicație clară a prezenței grupărilor hidroxil pe suprafața tuturor probelor studiate.

3.5. *Reducerea fotocatalitică al CO_2*

Prođușii formați și concentrațiile lor normalizate (în ppm $g_{cat}^{-1} h^{-1}$) în urma fotoreducerii CO_2 folosind catalizatori pe bază de $SrTiO_3$ și iradiere cu lumină Hg-Xe sunt prezentate în Figura 8. Pe lângă rezultatele prezentate, au fost analizate probe suplimentare, și anume STO-SCO (SM), SCO și Au-SCO. În cazul SCO și Au-SCO nu a fost observată nicio formare de produs. Activitatea STO-SCO (SM) a fost de 17 ppm $g_{cat}^{-1} h^{-1}$ față de generarea de CH_4 .

O activitate și o selectivitate considerabil mai mari au fost observate în cazul probelor susținute de STO-SCO (HT) față de cele susținute de STO. Pentru a înțelege diferențele de activitate în cazul probelor bazate pe STO și STO-SCO, a fost studiat mecanismul de transfer de sarcină. Poziția benzilor de conducție (CB) și de valență (VB) ale componentelor individuale ($SrTiO_3$, $SrCO_3$ și NiO) au fost calculate folosind rezultatele experimentale (diagrama Mott-

Schottky, benzi interzise) și datele din literatura de specialitate. În plus, proprietățile electronice ale SrTiO₃ și SrCO₃ au fost calculate utilizând DFT. Principalele aspecte legate de calcule vor fi prezentate pe scurt în secțiunea următoare.

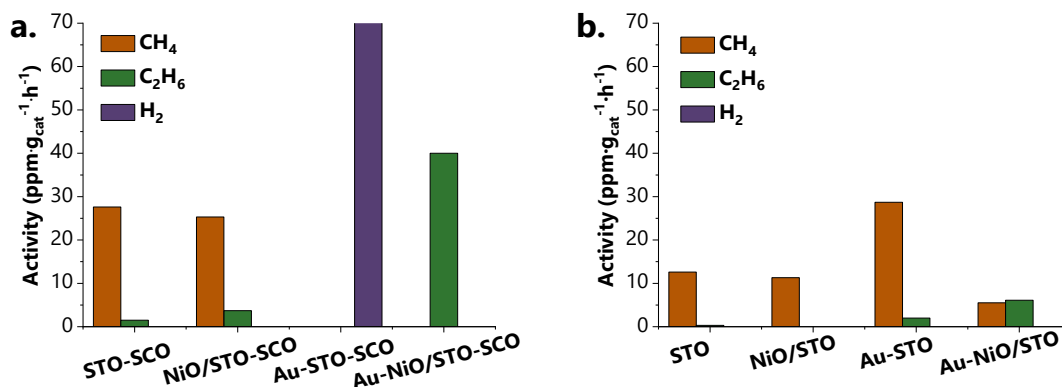


Figura 8. a. Activitatea catalizatorilor de bază de STO-SCO (HT). b. Activitatea seriei de catalizatori de referință (i.e., catalizatori pe bază de STO)

(1) Influența SrCO₃.

(1.1) Mai multe lucrări științifice (Li și colaboratorii [71], Jin și colaboratorii [69]) raportează că separarea eficientă a sarcinilor este asigurată de funcționalitatea SrCO₃ ca o capcană de electroni. Această abordare presupune acumularea de electroni în banda de conducție (CB) a SrCO₃ și localizarea golurilor (holes) în banda de valență (VB) a SrTiO₃. Totuși, pe baza acestei scheme de transfer de sarcină, este foarte probabil ca reducerea CO₂ să aibă loc pe SrCO₃. În același timp, trebuie subliniat că această abordare nu ia în considerare de "îndoirea de benzi" (band bending) și formarea unui câmp electric intern. Se poate explica validitatea acestei abordări prin faptul că, deoarece SrCO₃ este un izolator, nu ar avea loc transfer de sarcină (dat fiind diferența mare de funcție de lucru între SrTiO₃ și SrCO₃) și, în consecință, nu ar exista îndoirea benzilor sau generarea unui câmp electric interfacial.

(1.2) Prin construirea unei heterojuncțiuni semiconductor-izolator (SrTiO₃-SrCO₃) ar putea avea loc o aliniere a nivelului Fermi între SrTiO₃ și SrCO₃, ceea ce ar rezulta în formarea unui câmp electric încorporat care indică de la SrTiO₃ către SrCO₃, așa cum sugerează Han [88] (Figura 9). Având în vedere direcția câmpului electric încorporat, transferul electronilor din CB-ul SrTiO₃ în CB-ul SrCO₃ nu este posibil. Totuși, în timpul formării heterojuncțiunii, ar putea avea loc generarea de vacanțe de oxigen (OV) și doparea suprafeței SrCO₃, ceea ce ar conduce la formarea unui nivel electronic intermediar (IL) pe partea de SrCO₃, aproape de interfață, pentru care $|E_{VB}-E_{IL}| = \Delta E_{(VB-IL)} \leq hv$. În această circumstanță, sub iradiere, translocarea electronilor din VB-ul SrCO₃ către IL și de acolo către CB-ul SrCO₃ ar fi posibilă. Electronii din IL-ul SrCO₃ ar putea fi, de asemenea, transferați în VB-ul SrTiO₃, unde se pot recombină cu golurile (holes) din VB-ul SrTiO₃, ceea ce va suprima recombinarea purtătorilor de sarcină între SrTiO₃ și SrCO₃, $h_{VB,SrTiO_3}^+$ și $e_{CB,SrTiO_3}^-$.

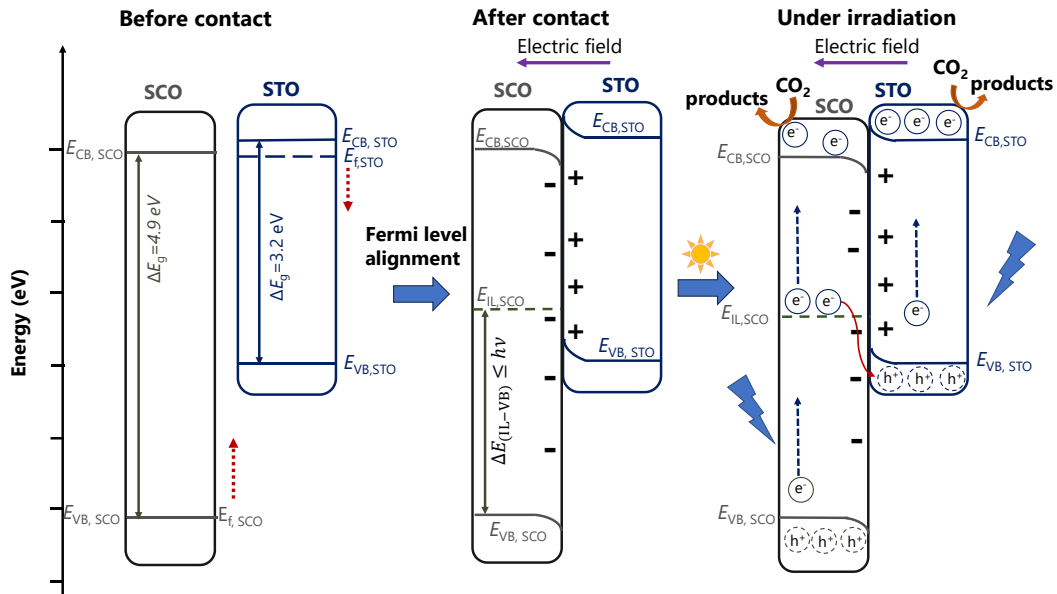


Figura 9. Schema transferului de sarcină în cazul SrTiO₃-SrCO₃ prin considerarea formării unui câmp electric intern - reconstruită pe baza lucrării scrise de Han și colaboratorii [88] (CB – banda de conducție, IL – nivel intermediar, SCO – SrCO₃, STO – SrTiO₃, VB – banda de valență; Notă: Săgețile roșii din partea stângă ("înainte de contact") indică alinierea nivelului Fermi al fiecărei componente).

Pentru a investiga posibilitatea formării unui câmp electric intern în cazul SrTiO₃-SrCO₃, așa numitul "work function" (și implicit nivelul Fermi) al materialelor pure (i.e., SrTiO₃, SrCO₃) și dopate (SrTiO₃ dopat cu C, SrCO₃ dopat cu Ti) a fost calculată prin metode computaționale. Modelele de straturi SrTiO₃(110) și SrCO₃(111) au fost construite. În ceea ce privește SrTiO₃(110), au fost considerate două terminații diferite (SrO- și TiO-). Pentru a studia interacțiunea dintre SrTiO₃(110) și SrCO₃(111), ambele terminații ale SrTiO₃(110) au fost dopate cu un atom de C, adică un atom de Ti de la suprafață a fost înlocuit cu un atom de C. În cazul SrCO₃(111), un atom de C de la suprafață a fost înlocuit cu un atom de Ti. Apoi, densitatea stărilor tuturor suprafețelor a fost calculată. În plus, "work function" (Φ) a fost calculată pe baza formulei $\Phi = E_{vac} - E_f$ (E_{vac} este potențialul de vid și E_f este energia Fermi). Funcțiile de lucru sunt listate în Tabelul 3. Pe baza rezultatelor computaționale listate în Tabelul 3, terminația SrTiO₃ (fie SrO- sau TiO-terminată, cazurile 1.1 și 1.2) influențează semnificativ valoarea absolută a valorii work function (i.e., 5.7 vs. 2.1 eV). Rezultatele computaționale susțin ipotezele legate de direcția deplasării nivelului Fermi (Tabelul 3, $\Delta\Phi$) după interacțiunea dintre cele două componente (așa cum este marcat în Figura 9).

Rata de formare a metanului în timpul "curățării în lot" (batch cleaning, amestec de gaze: He+H₂O) folosind catalizatori de STO-SCO (HT) a fost mai mare comparativ cu cea a STO, ceea ce indică participarea SrCO₃ la formarea CH₄. Aici, CH₄ ar putea fi format prin reacția speciilor de carbon adsorbite sub purtătorii de sarcină fotogenerați. Deoarece nu s-a observat formarea de metan atunci când s-a utilizat SCO, se presupune că activitatea mai mare a STO-SCO (HT) comparativ cu STO se datorează în principal unui număr mai mare de specii fotocatalitice active. Cu toate acestea, participarea directă a fazei de SrCO₃ la formarea produsului pe STO-SCO (HT) nu poate fi complet exclusă. Pentru a exclude influența particularităților structurale ale SrCO₃ și SrTiO₃ în cazul probelor sintetizate prin cristalizare

hidrotermală și al celor disponibile comercial (morfologii diferite), activitatea STO și a STO-SCO (SM) în reducerea CO₂ au fost de asemenea comparate (adică, 12 vs. 17 ppm·g_{cat}⁻¹·h⁻¹ STO vs. STO-SCO (SM)). Din nou, prezența SCO (în STO-SCO (SM)) duce la o activitate mai mare.

Tabelul 3. Valorile work funcțion pentru suprafețele studiate

Cazul	Suprafața	Φ (eV)	Suprafața modificată	Φ (eV)	$\Delta\Phi$ (eV)
1. SrTiO₃	1.1. SrTiO ₃ (110) cu terminația de SrO	5.7	SrTiO ₃ (110) cu terminația dopat cu C	6.1	0.4
	1.2. SrTiO ₃ (110) cu terminația de TiO	2.1	SrTiO ₃ (110) cu terminația dopat cu C	2.3	0.2
2. SrCO₃	SrCO ₃ (111)	5.7	SrCO ₃ (111) dopat cu Ti	5.3	-0.4

(2) Influența NiO. Mecanismul de transfer de sarcină (în principal pentru scindarea fotocatalitică a H₂O) a fost deja raportat pentru NiO/SrTiO₃ [68, 89] și NiO/TiO₂ [78, 79]. Funcționalitatea NiO rămâne aceeași în cazul sistemelor NiO/STO-SCO (HT) (având în vedere alinierea nivelurilor Fermi) atâta timp cât $\Phi(\text{STO-SCO(HT)}) < \Phi(\text{NiO})$. Cu toate acestea, din cauza conținutului scăzut de NiO în compozit, se aștepta ca efectul global al NiO asupra reducerii CO₂ să fie relativ scăzut (Figura 8: STO vs. NiO/STO, STO-SCO (HT) vs. NiO/STO-SCO (HT)).

(3) Influența Au. Analizând mecanismul ipotetic de transfer de sarcină în cazul Au-SrTiO₃ [90], electronii sunt injectați din Au în banda de conducție (CB) a SrTiO₃, iar reducerea CO₂ are loc pe SrTiO₃. Totuși, dacă este prezent SrCO₃ și are loc alinierea nivelului Fermi între SrTiO₃ și SrCO₃ înainte de contactul cu Au, sunt posibile mecanisme diferite conform alinierii nivelului Fermi între SrTiO₃ și SrCO₃. Dacă $E_{F, \text{aliniat}}(\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3) < E_F(\text{Au})$, câmpul electric intern va indica de la metal (Au) către SrTiO₃-SrCO₃, ceea ce ghidează electronii de la suport către Au [90]. În cazul contrar ($E_{F, \text{aliniat}}(\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3) > E_F(\text{Au})$), transportul purtătorilor de sarcină este similar cu cel din cazul Au-SrTiO₃.

Producția îmbunătățită de CH₄ a fost observată pe probele Au-STO comparativ cu probele STO (Figura 8.b), care poate fi corelată cu implicarea nanoparticulelor de Au ca donator de electroni. În contrast, pe Au-STO-SCO (HT), formarea de produse pe bază de carbon în prezența CO₂ a fost similară cu cea observată în "curățarea în lot" (batch cleaning), iar H₂ a fost principalul produs în reducerea CO₂ pe acest catalizator. Un motiv pentru produșii de reacție variate obținute pe Au-STO și Au-STO-SCO (HT) ar putea fi diferențele între nivelul Fermi al suportului corespunzător și nivelul Fermi al Au.

(4) Efectul reciproc al Au și NiO în sistemele bazate pe STO. Rezultatele STEM și SEM nu oferă indicii despre formarea unui aliaj Au-Ni. Conform Fig. 8, reducerea CO₂ pe Au-NiO/STO are loc cu rate mai mici decât în cazul Au-STO (Fig. 8.b). Interesant este că prezența ambelor NiO și Au pe STO îmbunătățește ușor formarea de C₂H₆ comparativ cu suportul pur. Totuși, pe Au-NiO/STO-SCO (HT) (Fig. 8.a) C₂H₆ a fost observat ca produs unic, cu o rată de formare relativ ridicată. Formarea produselor C₂ din CO₂ urmează un traseu de reacție complex, al cărui pas cheie este o cuplare C-C [91]. Se pare că prezența simultană a Au și NiO susține astfel de procese de cuplare, care apar în catalizatorii monometalici doar într-o măsură minoră. Rolul compusului individual în procesul de formare a C₂ este încă neclar. Un motiv pentru selectivitatea ridicată a C₂H₆ ar putea fi temperatura locală crescută a suprafeței Au-NiO/STO-SCO (HT) (datorită prezenței simultane a unei joncțiuni Schottky și a defectelor de oxigen, așa cum sugerează Cai și colaboratorii [80]), care facilitează mobilitatea intermediarilor formați, precum și desorbția produselor C₂ de pe suprafața fotocatalizatorului [80]. Astfel, NiO ar putea juca un rol în activarea CO₂ [87].

4. Concluziile

În concluzie, a fost studiată influența individuală și simultană a SrCO₃, NiO și Au asupra activității fotocatalitice de reducere a CO₂ a materialelor pe bază de SrTiO₃. Pe baza investigațiilor experimentale și computaționale, se pot trage următoarele concluzii:

- Prezența SrCO₃ are un efect pozitiv asupra activității fotocatalitice a SrTiO₃ în reducerea CO₂. Se presupune că, prin utilizarea unei heterojoncțiuni SrTiO₃-SrCO₃, un număr mai mare de specii reactive sunt disponibile pentru reacția sub iradiere în comparație cu SrTiO₃ pur.
- Cantitatea redusă de NiO (0,3 wt%) (pe oricare dintre suporturi: SrTiO₃, SrTiO₃-SrCO₃) are doar un efect minor asupra activității și formării produsului.
- Producția de reducere a CO₂ din probele care conțin Au sunt afectate de suport. În cazul Au-SrTiO₃ s-a format în principal CH₄, în timp ce pentru Au-SrTiO₃-SrCO₃ H₂ a fost principalul produs. Această diferență în formarea produselor ar putea fi explicată luând în considerare alinierea nivelului Fermi.
- Prezența simultană a Au și NiO pe suprafața SrTiO₃-SrCO₃ susține dimerizarea intermediarilor C1.

(2.4) Investigări experimentale și numerice ale comportamentului curgerii într-un microreactor cu peliculă descendentă, cu canale deschise, echipat cu elemente de divizare "split & curve"***

1. Introducere

Microreactorul cu peliculă descendentă (Falling film micoreactor, FFMR) este un reprezentant bine cunoscut al sistemelor microstructurate de fază continuă [92], unde gravitația este responsabilă pentru curgerea filmului de lichid [92]. Diferite construcții de microreactoare de tipul "falling film" au fost implementate pentru contactarea fazelor G-L, cum ar fi cele sferice, cilindrice și plate [93]. Grosimea raportată a filmului de lichid se situează între 0,5-3,0 mm în sistemele convenționale cu peliculă descendentă [32, 94], totuși generarea de filme stabile cu o grosime de până la 100 μm a fost raportată în cazul FFMR dezvoltat de IMM (Institut für Mikrotechnik Mainz) [32].

Recent, un interes considerabil a fost acordat conducerii reacțiilor fotoindu în FFMR echipate cu o fereastră de inspecție [30] (de exemplu, fotooxidarea α -terpinenului [95]), oferind proprietăți promițătoare de penetrare a luminii.

Studii CFD extinse au fost realizate pentru a obține o înțelegere mai bună a fluxului G-L în FFMR, totuși în majoritatea cazurilor a fost simulată doar o singură fază (de exemplu, faza gazoasă [31, 96]). Lucrarea științifică publicată de Ho și colaboratorii săi poate fi considerată o referință în investigarea numerică a fluxului G-L în FFMR, deoarece ambele faze au fost luate în considerare în timpul modelării.

Această lucrare are ca scop oferirea unei perspective experimentale asupra fluxului fazei lichide a reactorului, inclusiv asupra "elementelor de divizare" (split & curve splitting elements) și asupra cel 64 de canale, precum și asupra situației fluxului G-L în microcanalele deschise. Evaluarea experimentală a situației fluxului este realizată prin experimentul de trasor (cu intrare de tip impuls), măsurători de "reținere" (holdup), în combinație cu studiul CFD.

2. Materiale și metode

Setupul experimental. Conform Fig. 10.a, principalele elemente constitutive ale microreactorului cu peliculă descendentă (FFMR, Little Things Factory, Elsoff, Germania, Fig. 10.a-c) studiat sunt: (i) placa superioară de acoperire, numită și "modulul superior al reactorului" (upper reaction plate), care conține un dreptunghi deschis (de exemplu, pentru utilizarea unei ferestre translucide, lungime: 66 mm, lățime: 80 mm, rază = 3,5 mm), (ii) placa de reacție structurată detașabilă și (iii) modulul schimbător de căldură fix. Placa de reacție este plasată între modulul schimbător de căldură fix și placa superioară de acoperire, așa cum este prezentat în Fig. 10.a-c. Intrările și ieșirile pentru faza gazoasă (marcate cu verde) și lichid (intrare: albastru, ieșire: roșu) sunt poziționate pe modulul superior al carcasei (așa cum este marcat în Fig. 10.a). Totuși, trebuie subliniat că G nu a fost introdus în reactor în timpul experimentelor. Deoarece deschiderea dreptunghiulară de pe modulul superior al carcasei nu a

*** Báborka Boga, Kevin Baur, Vasile-Mircea Cristea, Norbert Steinfeldt, Norbert Kockmann, Experimental and numerical investigations of flow behavior in an open falling film microreactor equipped with curved flow splitting elements *Chemical Engineering Science*, 2024, 120338 (DOI: 10.1016/j.ces.2024.120338)

fost închisă în timpul studiului, condițiile de canal deschis au fost asigurate pentru toate cele 58 de canale vizibile pe o anumită lungime a canalului (66 mm). Deschiderea permite nu doar observarea directă a distribuției fluxului de lichid [31], dar și utilizarea acestui reactor pentru aplicații fotocatalitice. O structură specifică de divizare și curbare, 64 de microcanale (cu o lungime totală de 100 mm, lățime de 0,9 mm și adâncime de 0,5 mm) și un domeniu colector sunt încorporate în placa de reacție (Fig. 10.b). Rețeaua unidirecțională cu structură bifurcată este caracteristică pentru partea de distribuție [97], așa cum este ilustrat în Fig. 10.b.

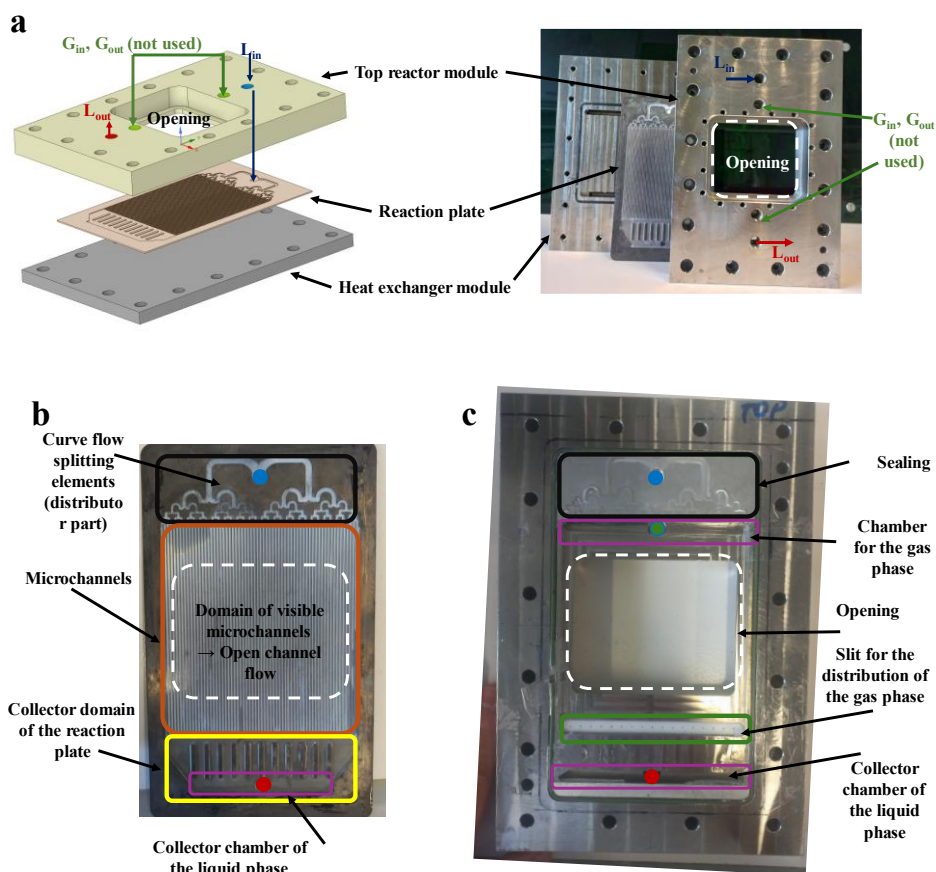


Figure 10. a. Vedere explodată a microreactorului, b. Placa de reacție, c. Vedere din spate a "modulului superior" al reactorului (upper cover plate)

Debitul dorit la intrarea FFMR a fost stabilit printr-o pompă HPLC de înaltă precizie (PrepStar, Varian, SUA). Lichidul a fost aspirat din partea colectorului (Figura 10.c) printr-o pompă peristaltică (tip FF201-60, Cole-Parmer Instrument, SUA). Unghiul de înclinare între FFMR și planul orizontal a fost fixat printr-un suport la un unghi de 35° .

Caracterizarea experimentală a situației de curgere în microreactor

Experimente de trasor cu intrare de tip impuls. Asigurând diferite debite de intrare (adică, $2-14 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) pentru lichidele studiate selectate (apă și etanol), injecția traserului fluorescent a fost realizată printr-o valvă cu șase porturi (VICI Valco Instruments Co Inco, Model E60, Serial 39611, $V_{loop}=150 \mu\text{L}$), care a fost inserată între pompa HPLC și intrarea reactorului. Vizualizarea traserului fluorescent a fost efectuată utilizând o lampă UV (KW 254 nm, LV 366 nm) și o cameră digitală. Extracția cadrelor din intervale de timp echidistante a

fost realizată prin intermediul software-ului OpenShot. Procesarea cadrelor extrase a inclus (i) delimitarea și nomenclatura canalelor, (ii) măsurarea distanței de la front până la traseul trasorului, (iii) estimarea vitezei maxime și a timpului de rezidență.

Măsurători reținerii de lichid (Liquid holdup). Reținerea lichidului în FFMR-ul studiat a fost calculată ca fracțiunea ocupată de lichid în volumul total din structura de "split&curve", microcanale și partea colectoare a reactorului.

Forțele capilare din microreactor. Metoda autodezvoltată se bazează pe plasarea plăcilor reactorului, atât acoperite, cât și neacoperite, în poziție verticală într-un rezervor umplut cu apă sau etanol. Pentru a cuantifica efectul capilar, a fost determinată înălțimea de ridicare a lichidului în microcanale.

Unghiul de contact. Un microscop specializat (Leica Z16 APO, Elveția) a fost folosit pentru vizualizarea unghiului de contact static prin aplicarea unei picături pe suprafețele studiate (oțel inoxidabil și suprafața acoperită).

Acoperirea plăcii de reacție cu un strat, și caracterizarea acestuia

Metoda optimizată de depunere a suspensiei a fost aplicată pentru depunerea dioxidului de titan comercial (P25, Merck, Germania) în structura de divizare și curbare și în microcanale. Acoperirea la baza și pereții laterali a fost evaluată prin intermediul microscopului Leica specializat, descris anterior.

Evaluarea curgerii prin corelații empirice

Informațiile obținute din corelațiile empirice au fost utilizate pentru a estima aproximativ caracteristicile fluxului (adică, regimul de curgere) pentru implementarea simulărilor 2D și 3D în ANSYS Fluent. O discuție detaliată despre corelațiile empirice poate fi găsită în textul principal al manuscrisului.

Simulation of the multiphase flow

Mai întâi, simulările tranzitorii 2D multifazice au fost implementate pentru a obține o imagine de ansamblu asupra fizicii curgerii în microcanale în ANSYS Fluent 2023 R1, urmate de implementarea simulărilor 3D (cu specificații similare) pentru un domeniu reprezentativ al microcanalului.

Geometria. Geometria folosită pentru simulări de 2D, și 3D au fost construite în Space Claim (Ansys 2023 R1).

Meshing. Generarea gridului computațional a fost realizată în ANSYS Meshing 2023 R1, care a fost importat în Fluent. Elemente de tipul "Hexa" au fost folosite ca și elemente de control pentru generarea gridului computațional.

Setup. Metoda multifazică de Volume of Fluid (VoF) a fost aplicată, ceea ce este o metodă de "interface-tracking" pentru simularea curgerii "free-surface".

3. Rezultate și discuții

3.1. Rezultate experimentale

Experimente de trasor cu intrare de tip impuls au fost efectuate pentru a evalua distribuția fluxului de lichid în microcanale (și implicit pentru a determina regimul de operare de debit care rezultă o distribuție relativ uniformă a fluxului de lichid), și pentru a estima viteza maximă și timpul de staționare hidraulic în microcanale.

Oțel inoxidabil - Etanol. Debiturile de intrare studiate au fost 2, 4, 8, 12, 14 mL·min⁻¹. În timp ce o distribuție relativ uniformă a fost observată în cazul debitelor de 4, 8 și 12 mL·min⁻¹, s-a identificat un surplus de flux (overflow) atunci când la intrare a fost atribuit debitul de 14 mL·min⁻¹. Deja când debitul atribuit a fost de 12 mL·min⁻¹, "contaminarea încrucișată" (cross contamination) a anumitor canale a putut fi observată, ceea ce poate fi corelat cu efectele capilare.

Oțel inoxidabil - Apa. Experimentele cu trasor folosind apă ca faza lichidă la intrare au fost realizate într-un mod similar ca în cazul anterior (adică ca în cazul sistemului oțel inoxidabil - etanol), însă de această dată detectarea asistată de UV a trasorului nu a fost posibilă în microcanale. Pentru a crește vizibilitatea situației fluxului în microcanale, condițiile de iradiere și înregistrare au fost modificate. Pentru a evalua în continuare capacitatea slabă de umezire a oțelului inoxidabil de către apă, unghiul de contact (θ) a fost evaluat experimental. S-a observat un unghi de contact relativ mare la interfața oțel-apă-aer, ceea ce a oferit o explicație pentru slabă "umezibilitate" (wetting behaviour).

Microcanale acoperite - Apa. Deoarece multe reacții gaz/lichid pot fi realizate în soluție apoasă, hidroflicitatea suprafeței plăcii de reacție din oțel a fost crescută prin depunerea de un strat de dioxid de titan cu ajutorul unui "airbrush" folosind TiO₂ (P25) disponibil comercial. Placa a fost cântărită înainte și după depunere. Presupunând că dioxidul de titan a fost depus doar pe fundul canalului, s-a estimat o grosime maximă a stratului de 0,36 μm. În caz contrar, deși toate canalele au fost umezite, nu s-a putut obține o distribuție uniformă a fluxului folosind un debit de 4 mL·min⁻¹. Fenomenul de "overflow" în anumite canale a putut fi observat când s-a aplicat un debit de 12 mL·min⁻¹. Prin urmare, rezultatele experimentelor cu trasor cu debite de 6, 8 și 10 mL·min⁻¹ au fost ilustrate pentru sistemul microcanale acoperite – apă - aer (Figura 11.a-c). Valorile medii estimate ale vitezei au fost de 16, 22 și 22,5 mm·s⁻¹ pentru debitele menționate anterior (adică, 6, 8, 10 mL·min⁻¹).

În timp ce timpul de staționare mediu estimat a fost de aproximativ 5,83 s când debitul global de intrare a fost de 6 mL·min⁻¹, acest timp caracteristic a scăzut la 4,88 s și respectiv 4,23 s pentru 8 și 10 mL·min⁻¹. Estimările timpului de staționare pentru faza lichidă în canalele individuale pentru sistemul oțel-etalon-aer au fost efectuate conform tabelului 4.

Tabelul 4 compară valorile timpului de staționare hidraulic determinat experimental ($\langle\tau_{\text{exp}}\rangle$) cu valorile calculate teoretic ($\langle\tau_{\text{theo}}\rangle$). Valorile estimate ale timpului de staționare experimentale ($\langle\tau_{\text{exp}}\rangle$) au fost mai mari în comparație cu cele calculate empiric ($\langle\tau_{\text{theo}}\rangle$), ceea ce a fost considerat un indiciu al dezvoltării unui film lichid mai gros în microcanale, așa cum era

de așteptat conform teoriei lui Nusselt. De asemenea, deviația standard (SD) calculată a valorilor timpului de reședință experimental oferă indicații despre uniformitatea timpului de staționare (și a vitezei) în cele 58 de microcanale (vizibile) ale reactorului studiat. Cu alte cuvinte, cu cât deviația standard era mai mică, cu atât era mai bună uniformitatea distribuției timpului de staționare (și a vitezei). În general, deviația standard a scăzut odată cu creșterea debitului. S-a observat o distribuție relativ uniformă a timpului de staționare în cazul sistemului strat acoperitor-apă-aer comparativ cu sistemul oțel inoxidabil-etanol-aer (Tabelul 4).

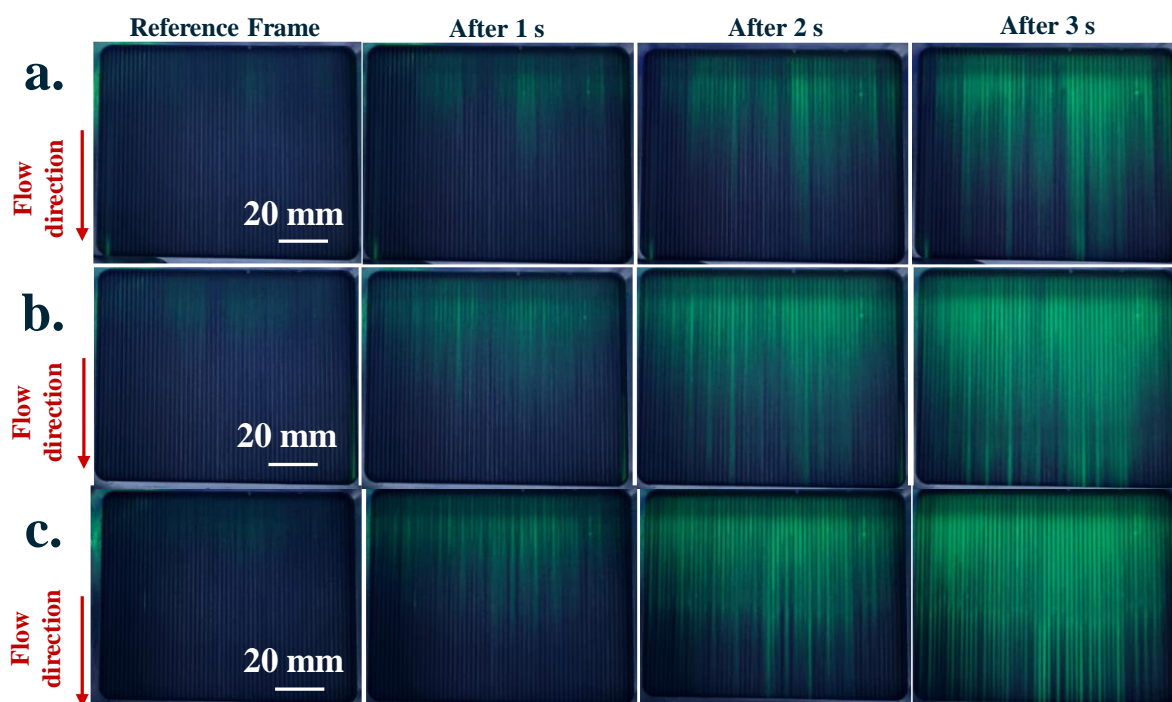


Figura 11. Cadre extrase care arată evoluția temporală a fluorescenței în cazul sistemului de microcanale acoperite – apă – aer când debitul alocat al fazei lichide a fost de a. 6, b. 8 și c. 10 mL·min⁻¹

Tabelul 4. Valoriile de timp de staționare hidraulic teoretic și experimental ($\langle\tau_{\text{theo}}\rangle$ și $\langle\tau_{\text{exp}}\rangle$)

Q_{global} (mL·min ⁻¹)	Strat de acoperire – apă			Oțel inoxidabil - etanol		
	$\langle\tau_{\text{theo}}\rangle$ (s)	$\langle\tau_{\text{exp}}\rangle$ (s)	SD (s)	$\langle\tau_{\text{theo}}\rangle$ (s)	$\langle\tau_{\text{exp}}\rangle$ (s)	SD (s)
4	4.15	--	---	4.72	7.00	3.24
6	3.17	5.83	2.49	3.60	--	--
8	2.16	4.88	2.01	2.98	6.92	3.70
10	2.25	4.24	1.82	2.56	--	--
12	2.00	--	--	2.27	3.96	1.93

Pentru a obține o perspectivă suplimentară asupra grosimii filmului și timpului de staționare, s-a efectuat o măsurare a reținerii lichidului cu un debit de intrare de 8 mL·min⁻¹ în mod de recirculare. Având în vedere că partea colectorului este complet umplută cu apă, raportul dintre volumul ocupat și volumul maxim este de 0,92, ceea ce indică din nou că valorile reale ale grosimii filmului lichid sunt mai mari decât cele calculate empiric.

Mai mult, pe baza experimentelor auto-proiectate, care vizează evaluarea forțelor capilare, se poate concluziona că manifestarea forțelor capilare în microcanalele acoperite cu TiO_2 a fost cea mai considerabilă folosind apa ca fază lichidă.

3.2. Evaluarea empirică a curgerii

Deoarece $\text{Re}_L < 20$, acest lucru indică faptul că curgere laminară cu "neglijibile rippling" este caracteristic pentru sistemul studiat [98]. În plus, au fost calculate numerele adimensionale Bond (Bo), capilar (Ca) și Weber (We). În cazul microdispozitivelor, ordinul tipic al numărului Bond este 10^{-3} [99], ceea ce este în concordanță cu rezultatele noastre (Bo: de la $4,53 \cdot 10^{-4}$ la $1,50 \cdot 10^{-3}$). Acest rezultat confirmă dominanța forței de tensiune superficială asupra forței gravitaționale și este, de asemenea, un indiciu clar al manifestării forțelor capilare în microcanal. Mai mult, valoarea tipică a numărului Ca în cazul microdispozitivelor este 10^{-4} [99], ceea ce este în acord cu rezultatele noastre. În final, forțele de tensiune superficială au un impact mult mai mare asupra fluxului decât forțele inerțiale ($\text{We} < 1$) [100]. Rezultatele empirice nu au oferit doar o bază de comparație pentru rezultatele numerice (adică, grosimea filmului și viteza, Figura 12), ci au asigurat și configurarea corectă a simulării (regim, luarea în considerare a efectului tensiunii superficiale, etc.).

3.3. Simularea curgerii multifazice

Ca primă abordare, simulările 2D ale fluxului G-L au fost implementate pentru debite selectate (adică, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) conform specificațiilor descrise în secțiunea Metode. Așa cum era de așteptat, rezultatele simulărilor 2D sunt în concordanță cu rezultatele empirice.

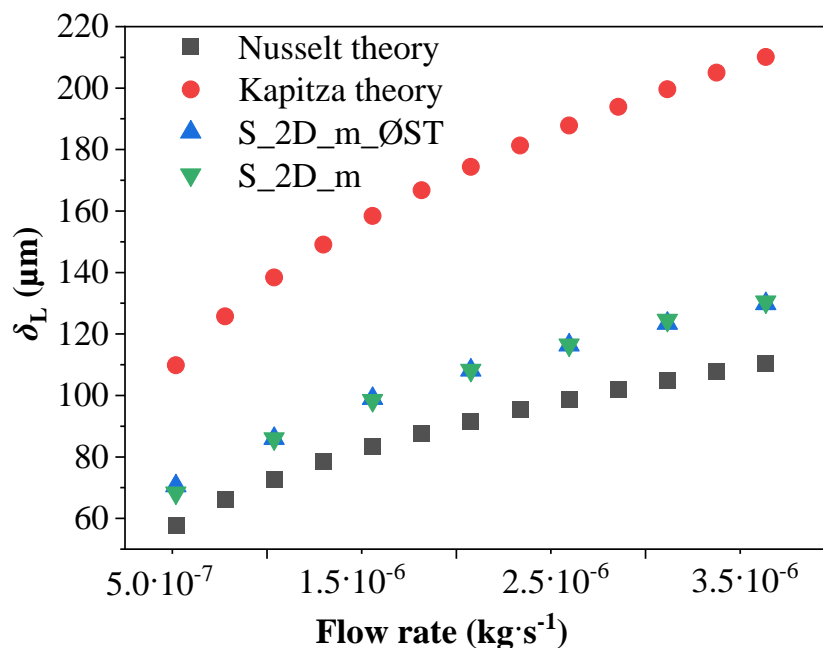


Figura 12. Comparația valorilor de grosimea filmului de lichid numerice (valori integrate de un interval de timp: 0.60-0.80 s pentru S_2D_m_ØST, și 0.70-0.82 s pentru S_2D_m, la $x/L_{\text{modelled}} = 0.5$) și cele empirice vs. debitul la intrare

Importanța simulărilor 3D este indiscutabilă, având în vedere efectul considerabil al pereților laterali discutat în detaliu de Kögel și Aksel, și anume: (i) viteza scăzută în vecinătatea pereților datorită condiției de frontieră "nonslip" și (ii) viteza crescută a fluidului în apropierea pereților laterali din cauza ridicării capilare [101]. Simulările 3D au fost implementate atribuind debitele de intrare corespunzătoare intervalului studiat (adică, $Q_{\text{global}} = 2 - 14 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Spre deosebire de simulările 2D, inițializarea a fost făcută cu canal complet umplut. Condițiile de stare staționară au fost evaluate prin analizarea înălțimii filmului lichid tranzitoriu în diferite locații (adică, la $x/L_{\text{modelat}} = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.7$). Condițiile de stare staționară au fost atinse după 0,17 s în cazul tuturor datelor extrase. Pentru a avea o imagine de ansamblu asupra grosimii filmului lichid în diferite poziții de lungime, valorile grosimii filmului lichid au fost mediate în intervalul de 0,17-0,25 s (la $y = 0 \text{ mm}$), așa cum este ilustrat în Figura 13 (pentru simulările selectate, și anume S_3D_3, S_3D_4, S_3D_5). Analizând Figura 13, se poate concluziona că poziția de-a lungul lungimii canalului are o influență mai mare asupra grosimii filmului decât debitul real atribuit în simulări. Nonuniformitatea grosimii filmului de-a lungul lungimii canalului (Figura 13, $\delta_L(x/L_{\text{modelat}} = 0.1) < \delta_L(x/L_{\text{modelat}} = 0.2) < \delta_L(x/L_{\text{modelat}} = 0.3) < \delta_L(x/L_{\text{modelat}} = 0.4)$) poate fi legată de presiunea capilară și, implicit, de curgere inversă (backflow).

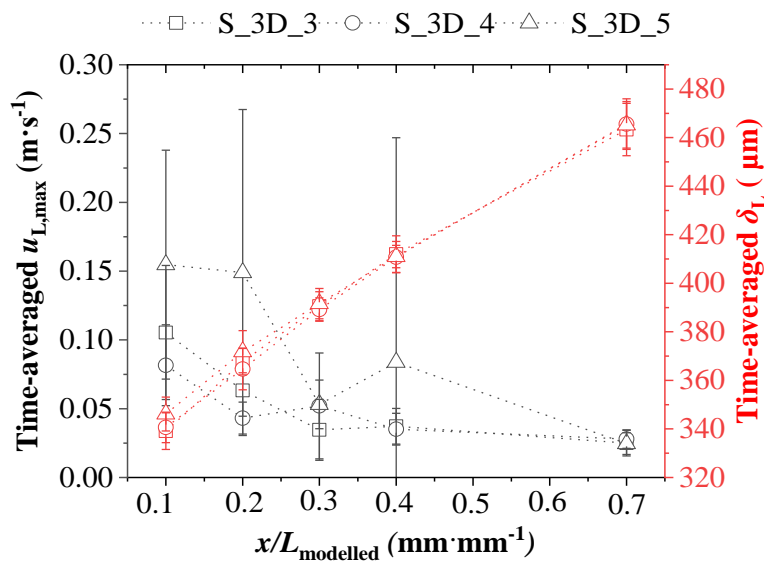


Figura 13. Valorile medii de grosimea filmului de lichid și de viteză maximă (media făcută în intervalul de 0.17-0.25 s) de la planul central (i.e., $y = 0 \text{ mm}$) de-a lungul lungimii canalului pentru debite de intrare diferite (S-3D_3: $6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, S_3D_4: $8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ și S_3D_5: $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Așa cum era de așteptat, formarea unui film de lichid mai gros a fost observată în cazul simulărilor 3D (comparativ cu simulările 2D și cele calculate din corelații empirice), ceea ce a fost raportat și de Anastasiou și colaboratorii săi în microcanale înguste [102]. Grosimea relativ mare a filmului (care rezultă într-o ocupare mare a canalelor) este în concordanță cu grosimea filmului estimată din măsurătorile de reținere a lichidului (adică, 92% umplere a canalelor).

În plus, valorile maxime ale vitezei medii în timp pe direcția x au fost analizate de-a lungul lungimii canalului, așa cum este prezentat în Figura 13. S-a observat o scădere a vitezei

maxime pe direcția x de-a lungul lungimii canalului (Figura 13), fenomen probabil datorat fenomenului de curgere inversă (backflow).

Pentru a evalua influența unghiului de înclinare a plăcii, au fost realizate și analizate simulări cu unghiuri de înclinare ale plăcii de 15° , 35° și 75° . Așa cum era de așteptat din teoria lui Nusselt, s-a observat o valoare mai mare a grosimii filmului lichid când unghiul de înclinare al plăcii era mai mic (adică, 15° comparativ cu 35° , Figura 14.a). Formarea unui film lichid instabil a fost observată când unghiul de înclinare al plăcii a fost setat la 75° (Figura 14.a). La unghiuri de înclinare mari (cum ar fi 75°), pot apărea instabilități cauzate de accelerația gravitațională prin componenta $g \cdot \sin\beta$ [103, 104].

Pentru a studia efectul unghiului de contact GLS în cadrul condiției de frontieră a peretelui lateral în afara de cazul de bază (adică, $\theta = 40^\circ$, G_3D_3), au fost realizate simulări suplimentare atribuind 10° (S_3D_3_con10) și 70° (S_3D_3_con70) ca valoare a acestui parametru (adică, unghiul de contact GLS la interfața perete-apă-aer). Figura 14.b compară grosimea filmului de-a lungul lățimii canalului pentru un debit identic și unghiuri de contact diferite. Rezultatele pot fi explicate doar prin diferențele de viteză a fluxului (adică, viteză mai mare în cazul unei grosimi mai mici a filmului lichid, adică unghi de contact mai mare).

Diferențele de lungime a curburii interfeței au fost minore când unghiul de contact atribuit era de 10° sau 40° . În contrast cu aceasta, a fost identificată o lungime considerabil mai mică a curburii interfeței când unghiul de contact era de 70° .

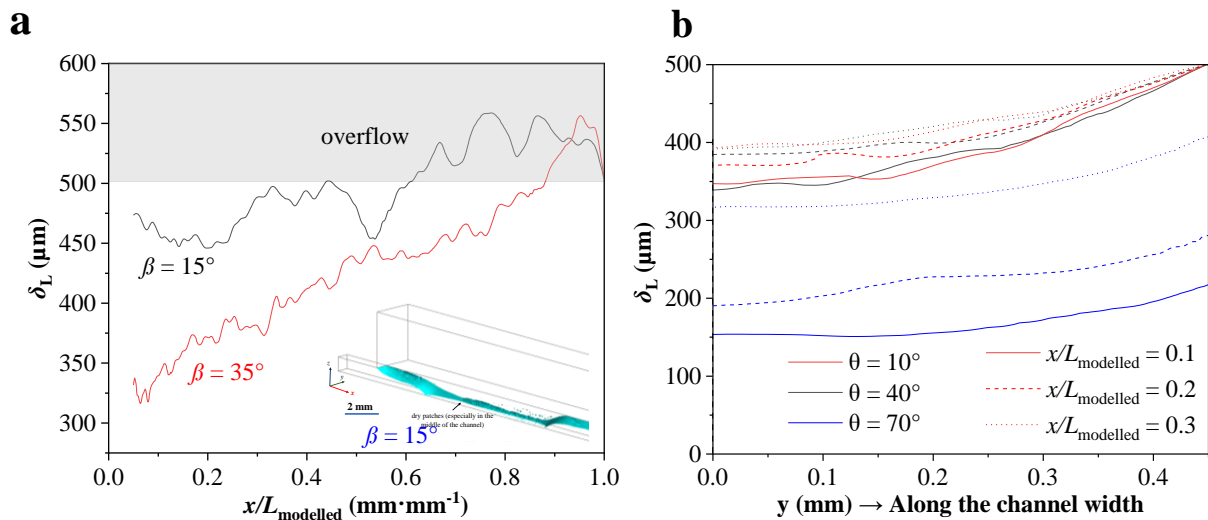


Figura 14. a. Grosimea filmului de lichid de-a lungul lungimii canalului la $y = 0$ mm cu unghiuri de înclinare diferite la $t = 0.25$ s. b. Profilul suprafeței de lichid (considerând planul transversal, adică planul YZ) când $\theta = 10^\circ$, 40° și 70° după ce condițiile de stare staționare au fost atinse (debitul global de $6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

4. Concluziile

Acest studiu a vizat caracterizarea unui microreactor cu peliculă descendentă, echipat cu elemente de distribuire de tipul "split&curve" și 64 de microcanale. Studiul a oferit o perspectivă asupra situației fluxului G-L (adică aer-apă, aer-etanol) în microcanalele deschise (neacoperite cu un strat de dioxid de titan, i.e., oțel inoxidabil și acoperite cu un strat de dioxid de titan) prin metode experimentale și numerice. Regimuri operaționale similare ($4 - 12 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) au fost determinate pentru sistemul oțel inoxidabil - etanol și canalele acoperite cu dioxid de titan - apă. Valorile mai mari ale timpului de staționare experimentale (comparativ cu valorile empirice) au indicat formarea unei grosimi mai mari a filmului lichid decât cea calculată din teoria Nusselt și Kapitza. S-a demonstrat că acoperirea microcanalelor cu un strat de dioxid de titan a dus la scăderea unghiului de contact GLS (îmbunătățirea umectabilității) și la întărirea presiunii capilare prin porii din structura catalizatorului. În special, aceasta din urmă cauzează formarea unei suprafețe interfaciale mai mari (între filmul lichid și faza gazoasă), ceea ce poate contribui la îmbunătățirea transferului de masă G-L. Evaluarea experimentală (măsurarea reținerii de lichid) și rezultatele simulării au confirmat formarea unor grosimi mai mari ale filmului lichid decât cele așteptate conform teoriei Nusselt, aspect important de cunoscut când se folosește reactorul pentru reacții chimice. Se presupune că curgere inversă este cauza grosimii mai mari a filmului.

Având în vedere rezultatele simulărilor 3D, pe lângă parametrii deja cunoscuți, cum ar fi geometria canalului și tensiunea superficială a lichidului, situația de curgere într-un singur canal este, de asemenea, puternic afectat de aderența pereților (pe pereții laterali) și de unghiul de contact GLS. Acesta din urmă poate fi controlat prin materialul solid depus. Mai mult, simulările arată că stabilitatea filmului de lichid este influențat de unghiul de înclinare al plăcii de reacție. La un unghi de înclinare prea mic, poate apărea o "supraîncărcare a canalului" (overflow) deja înainte de sfârșitul canalului, iar la unghiuri de înclinare prea mari, poate apărea destabilizarea filmului de lichid. Aceste descoperiri oferă o contribuție importantă pentru proiectarea microreactorului cu peliculă descendentă cu strat de catalizator imobilizat.

(2.5) Degradarea fotocatalitică a antibioticelor în microcanalele acoperite cu un strat de catalizator prin aplicarea modelării 2D și 3D a curgerii cu modelare cinetică^{††}

Unul dintre elementele fundamentale ale Politicii Europene de Mediu este asigurarea accesului fiecărui cetățean la apă curată. Probleme de sănătate din ce în ce mai mari au fost asociate cu prezența ingredientelor farmaceutice active în apa potabilă în cazul națiunilor europene și asiatice la concentrații relativ ridicate [105].

În această lucrare, degradarea fotocatalitică a ciprofloxacinei, un reprezentant bine cunoscut al antibioticelor fluorochinolone [106], a fost studiată într-un prototip de microreactor cu peliculă descendentă (fabricat de Little Things Factory, Elsoff, Germania) cu 64 de microcanale deschise. Microcanalele au fost acoperite cu un strat subțire de TiO₂ (P25) prin metoda de slurry washcoating. Pentru modelarea fotoreactorului studiat, legiile de conservare a masei și a impulsului cuplate au fost luate în considerare dată de regimul de funcționare al fotoreactorului. Pentru descrierea cineticii de degradare a ciprofloxacinei în reactorul menționat anterior s-a utilizat modelul Langmuir-Hinshelwood. Parametrii caracteristici din modelul Langmuir-Hinshelwood, și anume constanta de adsorbție și constanta de viteză Langmuir-Hinshelwood, au fost ajustați cu luarea în considerare a modelelor 2D și 3D ale fotoreactorului. Investigațiile au evidențiat importanța modelelor 3D în cazul microreactoarelor dată de influența considerabilă a pereților laterali asupra caracteristicilor de curgere și asupra transferului de masă al componentelor.

Observație: Rezultatele acestei cercetări sunt în curs de publicare cu titlul specificat într-un jurnal de specialitate.

^{††}Bíborka Boga, Kevin Baur, Elisabeta-Cristina Timiș, Henrik Lund, Tim Peppel, Vasile-Mircea Cristea, Norbert Kockmann, Norbert Steinfeldt, Photocatalytic antibiotic degradation in coated open microchannels by applying 2D and 3D flow modeling with kinetics, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Submission in progress

Capitolul 3. Concluzii finale

Secțiunea 2.1 Studiul s-a concentrat pe optimizarea activității fotocatalitice a CaTiO_3 pentru degradarea rodaminei B într-un fotoreactor anular de tip suspensie cu iradiere externă. Designul sintezei CaTiO_3 a fost realizat conform designului Box-Behnken, având ca parametri de intrare temperatura de sinteză, durata, concentrația "agentului de modelare" (shaping agent) și tipul precursorului Ca^{2+} . Sinteza celor 30 de catalizatori a fost realizată prin cristalizare hidrotermală conform designului Box-Behnken, urmată de evaluarea activității fotocatalitice al acestor catalizatori. Conversia rodaminei B după 4 ore în condițiile experimentale studiate a fost cuprinsă între 22-80%. Au fost implementate diferite modele empirice, și anume modele polinomiale de ordinul 2 și rețele neuronale artificiale, pentru a descrie relația dintre condițiile de sinteză și eficiența fotocatalitică. Modelele implementate au fost folosite pentru optimizare. Optimizarea a dus la îmbunătățirea activității fotocatalitice până la 96% în condițiile studiate.

Contribuții personale:

- Identificarea parametrilor/descriptorilor cheie (adică temperatura și durata sintezei, concentrația agentului de modelare, precum și tipul de precursor de Ca^{2+}), care au o influență considerabilă asupra proprietăților structurale ale catalizatorului și implicit asupra performanței fotocatalitice.
- Găsirea condițiilor optime de sinteză de CaTiO_3 , care duc la conversia aproape maximă a rodaminei B (~96%)
- Integrarea modelării matematice în știința materialelor pentru optimizarea catalizatorului.

În **secțiunea 2.2**, diferite strategii pentru controlul conținutului de SrCO_3 în compozitelor $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$ sunt prezentate. Prima strategie s-a bazat pe (i) reducerea conținutului de K_2CO_3 din KOH (prin metoda de purificare cu CaO descrisă în literatură), și (ii) reducerea posibilității dizolvării CO_2 atmosferic în amestecul de reacție (prin realizarea pasului de omogenizare sub linie Schlenk). Conținutul de SrCO_3 al catalizatorului $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$ a fost redus la 5 wt%. O altă strategie a constat în adăugarea unui exces din precursorul Sr^{2+} ($\text{Sr}^{2+} : \text{Ti}^{4+} = 1:1$ sau 1.25:1), ceea ce a facilitat formarea simultană a SrCO_3 (21% vs. 15% SrCO_3) în timpul sintezei hidroterme a SrTiO_3 . În cele din urmă, ultima strategie s-a bazat pe aplicarea diferiților precursori Ti^{4+} (anatază pură vs. P25), ceea ce a condus la un conținut de 15% SrCO_3 (când precursorul Ti^{4+} a fost anatază pură) și 24% SrCO_3 (când precursorul Ti^{4+} a fost P25) în catalizatorul final. Prezența SrCO_3 a fost benefică și a dus la o eficiență fotocatalitică îmbunătățită pentru procesele de oxidare și reducere. Conținutul optim de 21% SrCO_3 a dus la cea mai mare mineralizare a diclofenacului în soluție apoasă (62%) în condițiile studiate. Experimentele de hidroxilare a acidului tereftalic (folosind fotoluminescența) au confirmat generarea unei cantități de radicali hidroxil de 3.5 ori mai mare în prezența $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$ față de SrTiO_3 . Pe lângă concentrația relativ ridicată de radicali hidroxil, radicalul anion carbonat (carbonate anion radical) ar putea contribui la îmbunătățirea mineralizării diclofenacului în condițiile studiate.

Contribuții personale:

- Identificarea parametrilor de sinteză care au influență directă asupra conținutului de SrCO₃ al heterojoncției SrTiO₃-SrCO₃ sintetizată prin cristalizare hidrotermală, și anume conținutul de K₂CO₃ al KOH, tip de precursor Ti⁴⁺, adăugarea unui exces de precursor Sr²⁺.
- Identificarea of radicalul anion carbonat (carbonate anion radical) prin intermediul *in situ* EPR ca o specie activă în prezența de catalizator de SrTiO₃-SrCO₃ sub iradiere.
- Identificarea problemelor de stabilitate în cazul catalizatorilor cu conținut de SrCO₃ în mediu apos (prin dizolvarea anumitor conținut de SrCO₃ din structura catalizatorului) prin analiza Rietveld (înainte și după reacție), și prin evaluarea conținutului de carbon anorganic al amestecului de reacție înainte și după reacție.

Secțiunea 2.3. se oferă o perspectivă asupra ajustării selectivității fotocatalizatorului de bază de SrTiO₃ în timpul reducției CO₂ prin modificarea acestuia cu NiO (prin impregnare) și/sau cu Au (fotodepunere). Au fost utilizate două catalizatoare de suport, și anume SrTiO₃ comercial (IoliTec, notat: STO) și SrTiO₃-SrCO₃ sintetizat hidrotermal (~18% SrCO₃ wt%, notat: STO-SCO (HT)). Catalizatoarele de referință suplimentare au fost analizate și modificate ulterior pentru comparație, cum ar fi SrCO₃ comercial (Merck, notat: SCO), SrTiO₃-SrCO₃ pregătit prin metoda de washcoating folosind catalizatoarele comerciale menționate anterior (~18 wt.% SrCO₃, notat: STO-SCO (SM)). În timp ce formarea predominantă de CH₄ a fost observată folosind catalizatori de STO-SCO (HT) și NiO/STO-SCO (HT), H₂ a fost generat utilizând catalizatorul Au-STO-SCO (HT), iar C₂H₆ a fost produs cu folosirea catalizatorului de Au-NiO/STO-SCO (HT). În toate catalizatori care au avut un anumit conținut de STO (adică STO, NiO/STO, Au-STO, Au-NiO/STO), s-a observat formarea predominantă de CH₄.

Pentru a înțelege motivul activității mai ridicate în cazul probelor care conțin SrCO₃, au fost analizate și revizuite mecanismele de transfer de sarcină deja raportate. Mecanismul larg acceptat în cazul heterojuncțiilor SrTiO₃-SrCO₃ presupune translocarea electronilor din banda de conducție a SrTiO₃ în banda de conducție a SrCO₃. Prin urmare, reducerea CO₂ ar avea loc hipotetic peste SrCO₃, ceea ce este relativ puțin probabil. În același timp, este important să subliniem că această abordare nu ia în considerare nici alinierea nivelului Fermi, nici formarea câmpului electric intern la contactul dintre cele două componente. Prin urmare, întrebarea noastră de cercetare formulată a fost legată de posibilitatea unui mecanism alternativ de transfer de sarcină în cazul SrTiO₃-SrCO₃, în care alinierea nivelului Fermi și stabilirea câmpului electric încorporat ar avea loc. Astfel, valorile de "work function" al (și implicit nivelul Fermi) materialelor pure (SrTiO₃ și SrCO₃) și dopate (SrTiO₃ dopat cu C și SrCO₃ dopat cu Ti) au fost calculate. Rezultatele computaționale au susținut ipoteza privind ajustarea nivelului Fermi după interacțiunea dintre SrTiO₃ și SrCO₃. Acest studiu a evidențiat că terminarea de SrTiO₃ (SrO-sau TiO₂) are un impact semnificativ asupra nivelului său Fermi (prin calcule DFT), și implicit asupra mecanismului în timpul reducției CO₂.

Se presupune că diferențele ulterioare în formarea produselor, cum ar fi în cazul catalizatorilor conținând Au (produs: CH₄) față de Au-STO-SCO (HT) (produs: H₂), ar putea fi

datorate diferențelor în alinierea nivelului Fermi între SrTiO_3 și $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$. În concluzie, următoarele funcționalități/roluri au fost asociate cu componentele studiate: (i) SrCO_3 are o influență pozitivă asupra activității fotocatalitice a SrTiO_3 , (ii) datorită cantității reduse de NiO (~0.3 wt%), influența sa asupra suporturilor (SrTiO_3 , $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$) nu este considerabilă, (iii) diferențele în formarea produselor în cazul catalizatorilor conținând Au pot fi datorate alinierii diferite a nivelului Fermi între Au și SrTiO_3 , respectiv Au și $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$, (iv) dimerizarea produsului C1 este favorabilă în cazul prezenței simultane a Au și NiO pe $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$.

Contribuții personale:

- Prepararea și evaluarea activității fotocatalitice de reducere a CO_2 pentru catalizatori de NiO/ $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$, Au- $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$, Au-NiO/ $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$
- Identificarea factorilor care influențează mecanismul de transfer de sarcină, și produsul obținut în urma reducerii fotocatalitice al CO_2 în cazul catalizatorii studiate (de exemplu de factorii identificați: terminarea de SrTiO_3 în conatct cu SrCO_3)
- Propunere de mecanism de transfer de sarcină pentru NiO/ $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$, Au- $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$, Au-NiO/ $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$.
- Stabilirea corelației de structură-funcționalitate

În **secțiunea 2.4.** este prezentată evaluarea situației de curgere prin metode experimentale și numerice într-un prototip de microreactor cu peliculă descendentă, dotat cu microcanale deschise. A fost implementată o metodă auto-proiectată pentru evaluarea distribuției fluxului și a timpului de staționare - prin experimente de trasor cu intrare de tip impuls- utilizând etanol sau apă ca solvent, și fluoresceină ca marcator fluorescent.

Datorită lipsei de hidrofilicitate a microcanalelor din oțel inoxidabil atunci când apa era folosită ca fază lichidă la intrare, structura de divizare "split&curve" și microcanalele au fost acoperite cu un strat subțire de dioxid de titan (P25) sau de SrTiO_3 pentru a asigura o hidrofilicitate îmbunătățită a canalelor. S-a observat o distribuție relativ uniformă a filmului lichid atât în microcanalele acoperite (în cazul apei sau etanolului), cât și în cele neacoperite (doar în cazul etanolului). Valorile de timp de stațioanre estimate experimental au fost mai mari decât cele calculate empiric, indicând posibilitatea formării unui film lichid mai gros în microcanale decât se aștepta din calculațiile empirice.

În plus, au fost efectuate simulări în 2D și 3D în ANSYS Fluent 2023R2, utilizând modelul multiphase Volume of Fluid pentru o porțiune reprezentativă a microcanalului. Rezultatele simulărilor 3D au confirmat formarea unui film lichid mai gros. S-a observat și o creștere a grosimii filmului lichid de-a lungul microcanalului. Creșterea grosimii filmului lichid de-a lungul lungimii canalului a fost corelată cu fenomenele de curgere inversă (backflow) și cu efectele capilare în microcanal.

Pe baza simulărilor 3D suplimentare, au fost trase următoarele concluzii: (i) unghiul de înclinare al plăcii are o influență considerabilă asupra stabilității grosimii filmului lichid, (ii) suprafața umedă transversală este determinată de unghiul de contact GLS la pereții laterali.

Contribuții personale:

- Implementarea procedurii de depunere a stratului de catalizator ($\text{TiO}_2\text{-P25}$ și SrTiO_3) "prin metoda slurry washcoating" (mai precis compoziția suspensiei și temperatura aplicată în timpul tratamentului termic) pentru acoperirea microcanalelor
- Implementarea strategiei de a controla grosimea stratului de catalizator prin intermediul masei suspensiei de catalizator aplicat.
- Implementarea unui experiment auto-proiectat de traser de intare de tip impuls pentru estimarea timpului de staționare în canalele (58 de microcanale vizibile).
- Implementarea unei metode auto-proiectate pentru evaluarea forțelor capilare.
- Implementarea strategiei privitoare de estimarea grosimii filmului de lichid bazat pe experimente de reținere de lichid, și de experimente de traser
- Implementarea de modele CFD 2D și 3D pentru simularea fazelor G-L în ANSYS Fluent considerând o porțiune reprezentativă al unui microcanal
- Identificarea faptului că unghiul de înclinare a reactorului determină stabilitatea curgerii (când unghiul de înclinare (θ) a fost 15° - "overflow", când $\theta = 75^\circ$ - formarea unui film instabil).
- Identificarea parametrilor (în plus de parametrii deja cunoscuți) care au influență asupra curgerii: GLS unghiul de contact (care poate fi ajustată în funcție de proprietățile stratului de acoperire).
- Identificarea curgerii inverse (backflow) în microcanale pe baza unor investigații experimentale și numerice.
- Stabilirea corelațiilor: creșterea grosimii peliculei de-a lungul lungimii canalului – curgere inversă (backflow) - efect capilar.

În secțiunea 2.5 este prezentat o analiză cinetică strategică a degradării ciprofloxacinei în soluție apoasă într-un prototip de microreactor cu peliculă descendentă cu microcanale acoperite cu TiO_2 (P25) sau SrTiO_3 . Din cauza stabilității nesatisfăcătoare (adică dezactivare) al catalizatorului de SrTiO_3 în timpul experimentelor consecutive (recyclability experiments), doar catalizatorul de referință (TiO_2 - P25) a fost utilizat în continuare pentru studii cinetice. Regimul de funcționare a fotoreactorului a fost evaluat prin intermediul numerelor adimensionale (Péclet, Damköhler II). Investigațiile au evidențiat faptul că distribuția eterogenă a concentrației este caracteristică de-a lungul grosimii peliculei lichide. Prin urmare, legea de conservare a masei și a momentului cuplate a fost rezolvată numeric pentru cazul 2D în MATLAB 2023a. Modelul 2D nu a oferit o predicție precisă a concentrației de ieșire în microcanale, prin urmare, modelul 3D a fost implementat în ANSYS Fluent. Investigațiile noastre au evidențiat importanța modelului 3D dată de efectele pereților laterali în microcanale. Modelul 2D implementat poate fi utilizat pentru modelarea reactoarelor cu peliculă descendentă, unde influența pereților laterali este neglijabilă asupra curgerii și asupra transferului de masă. Modelul 3D implementat poate fi aplicat pentru modelarea microreactoarelor cu peliculă descendentă în care distribuția eterogenă a concentrației este caracteristică de-a lungul grosimii lichide.

Contribuții personale:

- Evaluarea limitărilor de transfer de masă externe și interne prin metode experimentale și empirice.
- Descrierea cineticii de degradare a ciprofloxacinelui în cazul catalizatorului de TiO₂-P25 prin intermediul modelului Langmuir-Hinshelwood (LH)
- Implementarea modelului matematic 2D al filmului de lichid în microcanal considerând legiile de conservare a impulsului și a masei cuplate
- Discretizarea ecuației diferențiale parțiale (pentru cazul 2D) folosind metoda liniei
- Ajustarea parametrilor cinetici selectați pe baza modelului 2D implementat
- Implementarea unui model simplificat 3D în ANSYS Fluent.
- Ajustarea parametrilor cinetici selectați pe baza modelului 3D în OptiSLang.

În concluzie, această teză de doctorat poate oferi o perspectivă asupra aspectelor favorabile legate de combinarea investigațiilor experimentale și computaționale nu numai pentru studiile de curgere, ci și pentru dezvoltarea catalizatorilor. Cred că ideile referitoare la metodele autoimplementate prezentate și la interdisciplinaritatea aplicată ar putea fi un ghid pentru dezvoltări ulterioare.

Chapter 4. Bibliography

- [1] N. László, B. Fisher, K. Hernadi, N. Krisztina, J. Vincze Photosynthetic Reaction Centres—from Basic Research to Application, *Notulae Scientia Biologicae*, 2 (2010) 07-13.
- [2] J. Lv, J. Xie, A.G.A. Mohamed, X. Zhang, Y. Feng, L. Jiao, E. Zhou, D. Yuan, Y. Wang, Solar utilization beyond photosynthesis, *Nature Reviews Chemistry*, 7 (2023) 91-105.
- [3] T. Szabó, M. Magyar, K. Hajdu, M. Dorogi, E. Nyerki, T. Tóth, M. Lingvay, G. Garab, K. Hernádi, L. Nagy, Structural and functional hierarchy in photosynthetic energy conversion—from molecules to nanostructures, *Nanoscale Research Letters*, 10 (2015) 1-12.
- [4] NASA, NASA Global Climate Change, 2024. Available from: <https://science.nasa.gov/climate-change/>. Last accessed on 05.02.2024, 10:15 CET
- [5] D. Raimi, Y. Zhu, R.G. Newell, B.C. Prest, A. Bergman, *Global Energy Outlook 2023: Sowing the Seeds of an Energy Transition*, 2023, 3-4.
- [6] P. Valbonesi, M. Profita, I. Vasumini, E. Fabbri, Contaminants of emerging concern in drinking water: Quality assessment by combining chemical and biological analysis, *Science of the Total Environment*, 758 (2021) 143624.
- [7] S. Daouk, N. Chèvre, N. Vernaz, C. Widmer, Y. Daali, S. Fleury-Souverain, Dynamics of active pharmaceutical ingredients loads in a Swiss university hospital wastewaters and prediction of the related environmental risk for the aquatic ecosystems, *Science of The Total Environment*, 547 (2016) 244-253.
- [8] Y. Aguas, M. Hincapie, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Polo-López, Solar photocatalytic disinfection of agricultural pathogenic fungi (*Curvularia* sp.) in real urban wastewater, *Science of the total environment*, 607 (2017) 1213-1224.
- [9] R. Portela, R.F. Tessinari, S. Suarez, S.B. Rasmussen, M.D. Hernández-Alonso, M.C. Canela, P. Avila, B. Sánchez, Photocatalysis for continuous air purification in wastewater treatment plants: from lab to reality, *Environmental Science & Technology*, 46 (2012) 5040-5048.
- [10] J.O. de Brito Lira, H.G. Riella, N. Padoin, C. Soares, An overview of photoreactors and computational modeling for the intensification of photocatalytic processes in the gas-phase: state-of-art, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 105068.
- [11] M. Tasbihi, M. Schwarze, R. Schomäcker, *Photocatalytic CO₂ Reduction and Beyond, Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Applications in Energy Conversion and Depollution*, (Ed. J. Strunk), (2021) Wiley-VCH, Weinheim, Germany , 287-302.
- [12] Z. Sun, N. Talreja, H. Tao, J. Texter, M. Muhler, J. Strunk, J. Chen, Catalysis of carbon dioxide photoreduction on nanosheets: fundamentals and challenges, *Angewandte Chemie International Edition*, 57 (2018) 7610-7627.
- [13] R. Li, C. Li, *Photocatalytic water splitting on semiconductor-based photocatalysts*, *Advances in Catalysis* (Ed. C. Song), (2017) Academic Press, Amsterdam, Netherlands, 1-57.
- [14] J.Z. Bloh, R. Marschall, *Heterogeneous photoredox catalysis: reactions, materials, and reaction engineering*, *European Journal of Organic Chemistry*, 2017 (2017) 2085-2094.
- [15] D. Wang, M.A. Mueses, J.A.C. Márquez, F. Machuca-Martínez, I. Grčić, R.P.M. Moreira, G.L. Puma, Engineering and modeling perspectives on photocatalytic reactors for water treatment, *Water Research*, 202 (2021) 117421.

- [16] H. Eskandarloo, A. Badiei, Fabrication of an inexpensive and high efficiency microphotoreactor using CO₂ laser technique for photocatalytic water treatment applications, *Environmental technology*, 36 (2015) 1063-1073.
- [17] E. Colombo, M. Ashokkumar, Comparison of the photocatalytic efficiencies of continuous stirred tank reactor (CSTR) and batch systems using a dispersed micron sized photocatalyst, *RSC Advances*, 7 (2017) 48222-48229.
- [18] R. Binjhade, R. Mondal, S. Mondal, Continuous photocatalytic reactor: Critical review on the design and performance, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (2022) 107746.
- [19] Z. Kusanov, B. Bakbolat, A. Baimenov, A. Issadykov, M. Yeleuov, C. Daulbayev, Photocatalysts for a sustainable future: Innovations in large-scale environmental and energy applications, *Science of The Total Environment*, 885 (2023) 163914.
- [20] F. Machuca Martinez, J.A. Colina Marquez, Photocatalysis process applied in order to eliminate recalcitrant compounds from industrial wastewater, (2012). patent publication, last accessed on 01.05.2024, <http://www.wipo.int/patentscope/search/en/WO2011055234>
- [21] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Applied Catalysis B: Environmental*, 37 (2002) 1-15.
- [22] K. Shukla, S. Agarwalla, S. Duraiswamy, R.K. Gupta, Recent advances in heterogeneous micro-photoreactors for wastewater treatment application, *Chemical Engineering Science*, 235 (2021) 116511.
- [23] P. Watts, C. Wiles, Recent advances in synthetic micro reaction technology, *Chemical Communications*, (2007) 443-467.
- [24] N. Wang, X. Zhang, Y. Wang, W. Yu, H.L. Chan, Microfluidic reactors for photocatalytic water purification, *Lab on a Chip*, 14 (2014) 1074-1082.
- [25] H. Lindstrom, R. Wootton, A. Iles, High surface area titania photocatalytic microfluidic reactors, *AIChE journal*, 53 (2007) 695-702.
- [26] S. Das, V.C. Srivastava, Microfluidic-based photocatalytic microreactor for environmental application: a review of fabrication substrates and techniques, and operating parameters, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 15 (2016) 714-730.
- [27] S.R. Pradhan, V. Nair, D.A. Giannakoudakis, D. Lisovytskiy, J.C. Colmenares, Design and development of TiO₂ coated microflow reactor for photocatalytic partial oxidation of benzyl alcohol, *Molecular Catalysis*, 486 (2020) 110884.
- [28] G. Dong, B. Chen, B. Liu, L.J. Hounjet, Y. Cao, S.R. Stoyanov, M. Yang, B. Zhang, Advanced oxidation processes in microreactors for water and wastewater treatment: Development, challenges, and opportunities, *Water Research*, 211 (2022) 118047.
- [29] D. Heggo, S. Ookawara, Multiphase photocatalytic microreactors, *Chemical Engineering Science*, 169 (2017) 67-77.
- [30] T.H. Rehm, S. Gros, P. Löb, A. Renken, Photonic contacting of gas-liquid phases in a falling film microreactor for continuous-flow photochemical catalysis with visible light, *Reaction Chemistry & Engineering*, 1 (2016) 636-648.
- [31] N. Steinfeldt, N. Kockmann, Experimental and Numerical Characterization of Transport Phenomena in a Falling Film Microreactor with Gas-Liquid Reaction, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59 (2020) 4033-4047.

- [32] V. Hessel, P. Angeli, A. Gavriilidis, H. Löwe, Gas– liquid and gas– liquid– solid microstructured reactors: contacting principles and applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 9750-9769.
- [33] V. Hessel, P. Löb, K. Mevissen, F. Schönfeld, Pseudo 3-D simulation of a falling film microreactor based on realistic channel and film profiles, *Chemical Engineering Science*, 63 (2008) 5149-5159.
- [34] B. Stephan, L. Ludovic, W. Dominique, Modelling of a falling thin film deposited photocatalytic step reactor for water purification: Pesticide treatment, *Chemical Engineering Journal*, 169 (2011) 216-225.
- [35] G. Li Puma, P.L. Yue, Enhanced photocatalysis in a pilot laminar falling film slurry reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 3246-3254.
- [36] Y. Boyjoo, M. Ang, V. Pareek, Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics, *Chemical Engineering Science*, 101 (2013) 764-784.
- [37] R.R. Solís, J. Bedia, J.J. Rodríguez, C. Belver, A review on alkaline earth metal titanates for applications in photocatalytic water purification, *Chemical Engineering Journal*, 409 (2021) 128110.
- [38] L. Bai, Q. Xu, Z. Cai, Synthesis of Ag@ AgBr/CaTiO₃ composite photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29 (2018) 17580-17590.
- [39] L.F. da Silva, O.F. Lopes, V.R. de Mendonça, K.T. Carvalho, E. Longo, C. Ribeiro, V.R. Mastelaro, An understanding of the photocatalytic properties and pollutant degradation mechanism of SrTiO₃ nanoparticles, *Photochemistry and Photobiology*, 92 (2016) 371-378.
- [40] S. Kappadan, T.W. Gebreab, S. Thomas, N. Kalarikkal, Tetragonal BaTiO₃ nanoparticles: An efficient photocatalyst for the degradation of organic pollutants, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 51 (2016) 42-47.
- [41] R. Wang, S. Ni, G. Liu, X. Xu, Hollow CaTiO₃ cubes modified by La/Cr co-doping for efficient photocatalytic hydrogen production, *Applied catalysis B: environmental*, 225 (2018) 139-147.
- [42] K. Yu, C. Zhang, Y. Chang, Y. Feng, Z. Yang, T. Yang, L.-L. Lou, S. Liu, Novel three-dimensionally ordered macroporous SrTiO₃ photocatalysts with remarkably enhanced hydrogen production performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 200 (2017) 514-520.
- [43] T. Chen, J. Meng, S. Wu, J. Pei, Q. Lin, X. Wei, J. Li, Z. Zhang, Room temperature synthesized BaTiO₃ for photocatalytic hydrogen evolution, *Journal of Alloys and Compounds*, 754 (2018) 184-189.
- [44] G. Xing, L. Zhao, T. Sun, Y. Su, X. Wang, Hydrothermal derived nitrogen doped SrTiO₃ for efficient visible light driven photocatalytic reduction of chromium (VI), *SpringerPlus*, 5 (2016) 1-13.
- [45] T. Soltani, X. Zhu, A. Yamamoto, S.P. Singh, E. Fudo, A. Tanaka, H. Kominami, H. Yoshida, Effect of transition metal oxide cocatalyst on the photocatalytic activity of Ag loaded CaTiO₃ for CO₂ reduction with water and water splitting, *Applied Catalysis B: Environmental*, 286 (2021) 119899.
- [46] C. Luo, J. Zhao, Y. Li, W. Zhao, Y. Zeng, C. Wang, Photocatalytic CO₂ reduction over SrTiO₃: Correlation between surface structure and activity, *Applied Surface Science*, 447 (2018) 627-635.

- [47] X. Peng, G. Yang, Y. Shi, Y. Zhou, M. Zhang, S. Li, Box–Behnken design based statistical modeling for the extraction and physicochemical properties of pectin from sunflower heads and the comparison with commercial low-methoxyl pectin, *Scientific Reports*, 10 (2020) 3595.
- [48] E.-Z. Kedves, I. Székely, L. Baia, M. Baia, A. Csavdári, Z. Pap, The comparison of the photocatalytic performance shown by TiO₂ and TiO₂/WO₃ composites—a parametric and kinetic study, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19 (2019) 356-365.
- [49] A. Mehrizad, P. Gharbani, Novel ZnS/carbon nanofiber photocatalyst for degradation of rhodamine 6G: kinetics tracking of operational parameters and development of a kinetics model, *Photochemistry and Photobiology*, 93 (2017) 1178-1186.
- [50] G. Palmisano, V. Loddo, V. Augugliaro, M. Bellardita, G.C. Roda, F. Parrino, Validation of a two-dimensional modeling of an externally irradiated slurry photoreactor, *Chemical Engineering Journal*, 262 (2015) 490-498.
- [51] W. Dong, G. Zhao, B. Song, G. Xu, J. Zhou, G. Han, Surfactant-free fabrication of CaTiO₃ butterfly-like dendrite via a simple one-step hydrothermal route, *CrystEngComm*, 14 (2012) 6990-6997.
- [52] M. Hernández-Alonso, S. García-Rodríguez, B. Sánchez, J. Coronado, Revisiting the hydrothermal synthesis of titanate nanotubes: new insights on the key factors affecting the morphology, *Nanoscale*, 3 (2011) 2233-2240.
- [53] S. Ebnesajjad, P.R. Khaladkar, *Fluoropolymer applications in the chemical processing industries: the definitive user's guide and handbook* (2017). William Andrew, Oxford, United Kingdom, 10-15.
- [54] W. Cen, T. Xiong, C. Tang, S. Yuan, F. Dong, Effects of morphology and crystallinity on the photocatalytic activity of (BiO)₂CO₃ nano/microstructures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 15002-15011.
- [55] C. Han, J. Liu, W. Yang, Q. Wu, H. Yang, X. Xue, Photocatalytic activity of CaTiO₃ synthesized by solid state, sol–gel and hydrothermal methods, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 81 (2017) 806-813.
- [56] J. Zhang, K. Huang, L. Yuan, S. Feng, Mineralizer effect on facet-controllable hydrothermal crystallization of perovskite structure YbFeO₃ crystals, *CrystEngComm*, 20 (2018) 470-476.
- [57] A. Ward, L. Tordai, Time-dependence of boundary tensions of solutions I. The role of diffusion in time-effects, *The Journal of Chemical Physics*, 14 (1946) 453-461.
- [58] M. Nasr, C. Eid, R. Habchi, P. Miele, M. Bechelany, Recent progress on titanium dioxide nanomaterials for photocatalytic applications, *ChemSusChem*, 11 (2018) 3023-3047.
- [59] J.-I. Fujisawa, T. Eda, M. Hanaya, Comparative study of conduction-band and valence-band edges of TiO₂, SrTiO₃, and BaTiO₃ by ionization potential measurements, *Chemical Physics Letters*, 685 (2017) 23-26.
- [60] G. Wu, P. Li, D. Xu, B. Luo, Y. Hong, W. Shi, C. Liu, Hydrothermal synthesis and visible-light-driven photocatalytic degradation for tetracycline of Mn-doped SrTiO₃ nanocubes, *Applied Surface Science*, 333 (2015) 39-47.
- [61] H.L. Chou, B.J. Hwang, C.L. Sun, *Catalysis in fuel cells and hydrogen production, New and Future Developments in Catalysis: Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells*, Elsevier BV2013, 217-270.

- [62] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 253-278.
- [63] G. Canu, V. Buscaglia, Hydrothermal synthesis of strontium titanate: thermodynamic considerations, morphology control and crystallisation mechanisms, *CrystEngComm*, 19 (2017) 3867-3891.
- [64] R. Marschall, A. Mukherji, A. Tanksale, C. Sun, S.C. Smith, L. Wang, G.Q.M. Lu, Preparation of new sulfur-doped and sulfur/nitrogen co-doped CsTaWO₆ photocatalysts for hydrogen production from water under visible light, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 8871-8879.
- [65] B. Mei, A. Pougin, J. Strunk, Influence of photodeposited gold nanoparticles on the photocatalytic activity of titanate species in the reduction of CO₂ to hydrocarbons, *Journal of Catalysis*, 306 (2013) 184-189.
- [66] D. Jiang, X. Sun, X. Wu, L. Shi, F. Du, Hydrothermal synthesis of single-crystal Cr-doped SrTiO₃ for efficient visible-light responsive photocatalytic hydrogen evolution, *Materials Research Express*, 7 (2020) 015047.
- [67] A. Márquez-Herrera, V.M. Ovando-Medina, B.E. Castillo-Reyes, M. Meléndez-Lira, M. Zapata-Torres, N. Saldaña, A novel synthesis of SrCO₃-SrTiO₃ nanocomposites with high photocatalytic activity, *Journal of nanoparticle research*, 16 (2014) 1-10.
- [68] N. Zhang, J. Li, G. Liu, X. Chen, K. Jiang, Photodegradation of diclofenac in aqueous solution by simulated sunlight irradiation: kinetics, thermodynamics and pathways, *Water Science and Technology*, 75 (2017) 2163-2170.
- [69] S. Jin, G. Dong, J. Luo, F. Ma, C. Wang, Improved photocatalytic NO removal activity of SrTiO₃ by using SrCO₃ as a new co-catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 227 (2018) 24-34.
- [70] F.A. Villamena, *EPR Spin Trapping in Reactive Species Detection in Biology* (2017). Elsevier. Amsterdam, The Netherlands, 163-202.
- [71] Z. Li, P. Zheng, W. Zhang, S. Gong, L. Zhu, J. Xu, F. Rao, X. Xie, G. Zhu, Constructing SrCO₃/SrTiO₃ nanocomposites with highly selective photocatalytic CO₂-to-CO reduction, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 650 (2022) 129686.
- [72] X. Pan, X. Chen, Z. Yi, Photocatalytic oxidation of methane over SrCO₃ decorated SrTiO₃ nanocatalysts via a synergistic effect, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (2016) 31400-31409.
- [73] B. Boga, N. Steinfeldt, N.G. Moustakas, T. Peppel, H. Lund, J. Rabeah, Z. Pap, V.-M. Cristea, J. Strunk, Role of SrCO₃ on photocatalytic performance of SrTiO₃-SrCO₃ composites, *Catalysts*, 12 (2022) 978.
- [74] A. Pougin, M. Dilla, J. Strunk, Identification and exclusion of intermediates of photocatalytic CO₂ reduction on TiO₂ under conditions of highest purity, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (2016) 10809-10817.
- [75] C. Xin, M. Hu, K. Wang, X. Wang, Significant enhancement of photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O over ZnO by the formation of basic zinc carbonate, *Langmuir*, 33 (2017) 6667-6676.
- [76] J.F. Fernando, M.P. Shortell, C.J. Noble, J.R. Harmer, E.A. Jaatinen, E.R. Waclawik, Controlling Au photodeposition on large ZnO nanoparticles, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 14271-14283.

- [77] N.G. Moustakas, M. Klahn, B.T. Mei, A. Pougin, M. Dilla, T. Peppel, S. Ristig, J. Strunk, A high-purity gas–solid photoreactor for reliable and reproducible photocatalytic CO₂ reduction measurements, *HardwareX*, 15 (2023) e00448.
- [78] T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO₂ supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol–gel process with surfactant template, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 1053-1062.
- [79] R. Vinoth, P. Karthik, K. Devan, B. Neppolian, M. Ashokkumar, TiO₂–NiO p–n nanocomposite with enhanced sonophotocatalytic activity under diffused sunlight, *Ultrasonics Sonochemistry*, 35 (2017) 655-663.
- [80] S. Cai, J. Chen, Q. Li, H. Jia, Enhanced photocatalytic CO₂ reduction with photothermal effect by cooperative effect of oxygen vacancy and Au cocatalyst, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (2021) 14221-14229.
- [81] A.I. Rabee, D. Zhao, S. Cisneros, C.R. Kreyenschulte, V. Kondratenko, S. Bartling, C. Kubis, E.V. Kondratenko, A. Brückner, J. Rabeah, Role of interfacial oxygen vacancies in low-loaded Au-based catalysts for the low-temperature reverse water gas shift reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 321 (2023) 122083.
- [82] H. Sun, J. He, J. Wang, S.-Y. Zhang, C. Liu, T. Sritharan, S. Mhaisalkar, M.-Y. Han, D. Wang, H. Chen, Investigating the multiple roles of polyvinylpyrrolidone for a general methodology of oxide encapsulation, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 9099-9110.
- [83] Y. Chen, J. Kang, B. Chen, B. Gao, L. Liu, X. Liu, Y. Wang, L. Wu, H. Yu, J. Wang, Microscopic mechanism for unipolar resistive switching behaviour of nickel oxides, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45 (2012) 065303.
- [84] S. Linic, P. Christopher, D.B. Ingram, Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy, *Nature Materials*, 10 (2011) 911-921.
- [85] J.B. Priebe, M. Karnahl, H. Junge, M. Beller, D. Hollmann, A. Brückner, Water reduction with visible light: synergy between optical transitions and electron transfer in Au-TiO₂ catalysts visualized by in situ EPR spectroscopy, *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (2013).
- [86] P. Naliwajko, T. Peppel, J. Strunk, Thermal and light induced infrared blackening of ZnO revisited: Rediscovery of fundamental scientific knowledge, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 135 (2022) 2291-2305.
- [87] X. Chang, T. Wang, J. Gong, CO₂ photo-reduction: insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts, *Energy & Environmental Science*, 9 (2016) 2177-2196.
- [88] S. Han, X. Li, Y. Tan, Y. Huang, Z. Wu, M. Wang, W. Ho, S.-c. Lee, In-situ self-sacrificed fabrication of insulator-based SrTiO₃/SrCO₃ heterojunction interface for gaseous HCHO and NO photocatalytic degradation, *Applied Surface Science*, 612 (2023) 155806.
- [89] K. Domen, A. Kudo, T. Onishi, N. Kosugi, H. Kuroda, Photocatalytic decomposition of water into hydrogen and oxygen over nickel (II) oxide-strontium titanate (SrTiO₃) powder. 1. Structure of the catalysts, *The Journal of Physical Chemistry*, 90 (1986) 292-295.
- [90] W. Guo, J. Huang, W.D. Wei, Plasmonic metal/semiconductor heterostructures, *Plasmonic Catalysis: From Fundamentals to Applications*, (Eds. H.C.P. Camargo, & E. Cortés) (2021), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 295-322

- [91] L. Liao, G. Xie, X. Xie, N. Zhang, Advances in modulating the activity and selectivity of photocatalytic CO₂ reduction to multicarbon products, *The Journal of Physical Chemistry C*, 127 (2023) 2766-2781.
- [92] B.K. Vankayala, P. Löb, V. Hessel, G. Menges, C. Hofmann, D. Metzke, U. Krttschil, H.-J. Kost, Scale-up of process intensifying falling film microreactors to pilot production scale, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5 (2007).
- [93] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry 2000*, Wiley, Weinheim, Germany, 244-247.
- [94] D.F. Fletcher, B.S. Haynes, J. Aubin, C. Xuereb, Modeling of microfluidic devices, *Micro process engineering, A comprehensive handbook, Vol 1*, (V. Hessel, A. Renken, J.C. Schouten, J.-I. Yoshida, Eds.) (2009) Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 117-144.
- [95] O. Shvydkiv, K. Jaehnisch, N. Steinfeldt, A. Yavorsky, M. Oelgemoeller, Visible-light photooxygenation of α -terpinene in a falling film microreactor, *Catalysis Today*, 308 (2018) 102-118.
- [96] J.-M. Commenge, T. Obein, G. Genin, X. Framboisier, S. Rode, V. Schanen, P. Pitiot, M. Matlosz, Gas-phase residence time distribution in a falling-film microreactor, *Chemical Engineering Science*, 61 (2006) 597-604.
- [97] N. Kockmann, Microfluidic networks, *Micro Process Engineering*, (2009) 41-59.
- [98] R.B. Bird, Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., *Transport phenomena, Second Edition*. (2002), John Wiley & Sons, USA, 42-46.
- [99] V. Hessel, S. Hardt, H. Löwe, A multi-faceted, hierarchic analysis of chemical micro process technology: In, *Chemical Micro Process Engineering*, (2004), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 66-124.
- [100] A.B. Vir, S.R. Kulkarni, J. Picardo, A. Sahu, S. Pushpavanam, Holdup characteristics of two-phase parallel microflows, *Microfluidics and Nanofluidics*, 16 (2014) 1057-1067.
- [101] A. Kögel, N. Aksel, Stability of the channel flow—New phenomena in an old problem, *Acta Mechanica*, 231 (2020) 1063-1082.
- [102] A.D. Anastasiou, A. Gavriilidis, A.A. Mouza, Study of the hydrodynamic characteristics of a free flowing liquid film in open inclined microchannels, *Chemical Engineering Science*, 101 (2013) 744-754.
- [103] M. Rietz, B. Scheid, R. Kneer, Dynamics of falling films under the influence of a destabilizing body force, *Lehrstuhl für Wärme-und Stoffübertragung*, 2020.
- [104] D.H. Sharp, An overview of Rayleigh-Taylor instability, *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 12 (1984) 3-18.
- [105] R. Tröger, H. Ren, D. Yin, C. Postigo, P.D. Nguyen, C. Baduel, O. Golovko, F. Been, H. Joerss, M.R. Boleda, What's in the water?—Target and suspect screening of contaminants of emerging concern in raw water and drinking water from Europe and Asia, *Water Research*, 198 (2021) 117099.
- [106] T. Mathai, T. Pal, N. Prakash, S. Mukherji, Portable biosensor for the detection of enrofloxacin and ciprofloxacin antibiotic residues in food, body fluids, environmental and wastewater samples, *Biosensors and Bioelectronics*, 237 (2023) 115478.