



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00971

(22) Data de depozit: 07/12/2016

(41) Data publicării cererii:  
29/06/2018 BOPI nr. 6/2018

(71) Solicitant:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA, STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO;
- UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN TIMIȘOARA, PIAȚA VICTORIEI NR.2, TIMIȘOARA, TM, RO;
- INSTITUTUL DE CHIMIE TIMIȘOARA AL ACADEMIEI ROMÂNE, STR.MIHAI VITEAZUL NR.24, TIMIȘOARA, TM, RO;
- BEESPEED AUTOMATIZĂRI S. R.L., MODUL 3-INCANTRO 07. DN 59 KM 8+550M STANGA Sad 3, CHISODA, TM, RO

(72) Inventatori:

- BANICA RADU, STR.HOREA NR.180, DEVA, HD, RO;
- URSU DANIEL, STR. LEV TOLSTOI NR. 13, AP. 19, TIMIȘOARA, TM, RO;

- MOȘOARCA CRISTINA, STR. LIVIU REBREANU NR. 1/3, BL. A35, SC. B, AP. 10, TIMIȘOARA, TM, RO;
- RACU ANDREI, STR. P. ISPIRESCU NR. 1, AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- LINUL PETRICA, SAT BACAINȚI NR. 194, COMUNA ȘIBOT, AB, RO;
- NYARI TEREZIA, STR.AȘTRILOR NR.24, AP.12, TIMIȘOARA, TM, RO;
- SVERA PAULA, STR. ALEXANDRA INDRIES NR. 10, BL. L, AP. 14, TIMIȘOARA, TM, RO;
- PASCARIU MIHAI-COSMIN, PIAȚA UTA, BL. U6, SC. B, ET. IV, AP. 14, ARAD, AR, RO;
- NEGREA PETRU, ALEEA CRISTALULUI NR. 14, ET.1, AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- SASCA VIOREL ZOLTAN, STR. ELECTRONICII NR. 34, BL. C23, AP. 14, TIMIȘOARA, TM, RO;
- HEDEȘ ALEXANDRU, STR. CIRCUMVALAȚIUNII NR.30, AP.44, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A FOTOCATALIZATORILOR  
ACTIVI ÎN VIZIBIL DE TIP PdS/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S UTILIZÂND  
PRECURSORI CU PURITATE SCĂZUTĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei serii de fotocatalizatori activi în vizibil, de tip PdS/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S. Procedeu conform invenției constă în sinteza într-o singură etapă, în condiții hidrotermale, utilizând, ca sursă de cadmiu, deșeuri provenite din industria acumulatorilor, ca sursă de ioni sulfură, ZnS provenit din arderea zincului în atmosferă de sulf, sau prin precipitarea cu ioni sulfură a ionilor de zinc

proveniți dintr-o sare solubilă de zinc, precum și 1...2% PdS, într-un sistem simplu de autoclavare, cu încălzirea sistemului până la o temperatură de 200°C, cu o viteză de 50°C/h, cu menținere timp de 70 h, răcirea cu aceeași viteză, rezultând un material având un grad ridicat de cristalinătate.

Revendicări: 5

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



**Procedeu de sinteza a fotocatalizatorilor activi în vizibil de tip  
PdS/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S utilizând precursori cu puritate scazuta**

**Radu BANICA, Daniel URSU, Cristina MOȘOARCA, Andrei RACU, Petrica  
LINUL, Petru NEGREA, Terezia NYARI, Paula SVERA, Mihai-Cosmin  
PASCARIU, Viorel SASCA, Alexandru HEDEȘ**

**Domeniul tehnic: sinteza de materiale noi**

Invenția se referă la o metodă ieftină de obținere a unei serii de fotocatalizatori calcogenici de înalta eficiență, Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S (ZCS) și PdS/ Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S (PZCS) prin utilizarea unor deșeuri provenite din industria acumulatorilor.

Fotocatalizatorii calcogenici sunt unii dintre cei mai utilizați fotocatalizatori pentru obținerea de hidrogen cu mare eficiență, utilizând ca sursă de energie lumina solara și ca materie prima soluții apoase diluate care conțin ioni sulfură și hidrosulfură și/sau ioni sulfid. Dintre aceștia, CdS cu banda interzisă de 2,4 eV încărcat cu Pt ca și cocatalizator, este unul dintre cei mai promițători fotocatalizatorii datorita activității fotocatalitice mari și a costurilor reduse de producție [1].

De asemenea, o soluție verificată pentru îmbunătățirea activității fotocatalitice este încorporarea ZnS în CdS și obținerea soluției solide Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S. Utilizarea Zn prezinta și avantaje economice, reducând costurile de producție ale fotocatalizatorilor activi în vizibil [2].

Invenția se referă la un procedeu ieftin de obținere a unei serii de fotocatalizatori calcogenici de înalta eficiență, Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S (ZCS) și PdS/ Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S (PZCS), cu un grad ridicat de cristalinitate, în sisteme de autoclavare, utilizând ca precursor pentru Cd, deșeuri provenite din industria acumulatorilor și temperatura de lucru de 200°C.

Informatiile gasite în literatura referitoare la metodele de sinteza a Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S, și anume, precipitare la presiune ambienta sau prin reactia sarurilor metalelor cu H<sub>2</sub>S gazos [3], coprecipitare din acetatii metalelor, în mediu inert [4], prin sulfurarea amestecului de oxizi [2], hidrotermal prin coprecipitarea metalelor cu ionii de sulfura obtinuti prin descompunerea tioureei [5], se refera la metode de sinteza care implica temperaturi de sinteza mari, uneori un grad scazut de cristalinitate, multe etape tehnologice sau conditii extreme de lucru (emisii toxice de H<sub>2</sub>S, vapori de cadmiu sau

saruri volatile) ce determina o uzura mare a aparaturii de sinteza, conditii de lucru periculoase, dar si costuri finale ridicate ale fotocatalizatorilor activi în vizibil.

De asemenea, documentul **US20010025781 A1/2001** se refera la obținerea unor fotocatalizatori Pt-CdS, aflatii în pat subțire inelar sau planar în functie de tipul fotoreactorului utilizat. Documentul **US20050181942 A1/2005** descrie producerea fotocatalizatorilor pe baza de heterostructuri de tip Pt/CdS obtinute prin dizolvarea reactiva a particulelor de CdO într-o solutie apoasa de H<sub>2</sub>S, dar cu soluții toxice reziduale cu concentratie ridicata de CdCl<sub>2</sub>. Documentul **US7608557 B2/ 2009** propune o metoda diferita pentru a obține Pt/CdS ce presupune precipitarea CdS prin adaosul oxidului sau a hidroxidului de cadmiu la o solutie bazica de Na<sub>2</sub>S.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia este asigurarea unui procedeu de sinteza care sa permita obtinerea de fotocatalizatori de înalta eficiență, activi în vizibil, Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S (ZCS) si PdS/ Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S (PZCS), cu un grad ridicat de cristalinitate, costuri reduse de producție utilizând precursori cu puritate scazuta provenite din deșeuri ale industriei acumulatorilor și o metoda mai ecologica de sinteza.

Procedeul de obtinere al fotocatalizatorilor de înalta eficiență, activi în vizibil, Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S si PdS/ Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S, conform inventiei, elimina dezavantajele procedeelor cunoscute, prin aceea ca se obtine o suspensie pe baza de hidroxid de cadmiu impurificat, rezultat din armaturile de oțel ale acumulatorilor uzați de tip Ni-Cd, ZnS, PdCl<sub>2</sub> și apa deionizata; suspensia omogenizata se introduce în sistemul de autoclavare, realizându-se un grad de umplere de al autoclavei de 70 % și ulterior are loc încălzirea la temperatura de sinteza de 200°C, timp de 70 h.

Solutia propusa consta în utilizarea ca sursa de cadmiu (SC), pentru sinteza fotocatalizatorilor de tip ZCS și PZCS, a hidroxidului de cadmiu impurificat cu potasiu (4,5 %), nichel (2,2 %), carbon și fier (sub 1 %) obținut într-o etapa premergatoare prin razierea mecanica a hidroxidului de cadmiu de pe armaturile de oțel ale acumulatorilor uzați de tip Ni-Cd.

O alta soluție propusă este sinteza hidrotermala pentru a crește gradul de cristalinitate a fotocatalizatorilor de tip ZCS și PZCS, dar și pentru a asigura puritatea ridicata a acestora.

A treia soluție propusă constă în îmbunătățirea performantelor fotocatalitice prin introducerea unei concentrații de maximum 2 % de paladiu în structura ZSC într-o singura etapa tehnologica, direct în soluția hidrotermală.

Procedeul conform inventiei prezinta avantajul ca este ieftin și ecologic, si anume :

1. Sursa de cadmiu se obține din deșeuri provenite din industria acumulatorilor și nu necesită o purificare prealabilă;
2. Sursa de ZnS este obținută prin arderea zincului în atmosfera de sulf sau prin precipitarea cu ioni sulfura a ionilor de  $Zn^{2+}$  proveniți dintr-o sare solubilă de zinc;
3. Se utilizează ZnS ca sursa de ioni sulfura în locul altor substanțe generatoare de ioni sulfura, cum ar fi: hidrogenul sulfurat, sulfuri alcaline și alcalino-pământoase solubile, tiouree sau tioacetamida, este preferabilă, deoarece sulfura de zinc este mult mai puțin toxică decât toate celelalte surse de ioni sulfura, nu impune măsuri speciale de manipulare, este ieftină și asigură simultan necesarul de sulf și zinc, ducând la micșorarea prețului de producție a fotocatalizatorului.
4. Concentrație mică de numai 1 % de PdS pentru o înaltă eficiență eficiență fotocatalitică;
5. O singură etapă tehnologică, ce asigură un grad ridicat de cristalinitate și puritate.

Astfel, soluția propusă de invenție rezolvă principalele probleme tehnologice ridicate în procesul de sinteză a fotocatalizatorilor de înaltă eficiență, activi în vizibil, ZCS și PZCS, și anume:

1. Reduce costurile de producție utilizând deșeuri pe bază de Cd fără o purificare prealabilă și Pd în concentrație mică;
2. Reduce numărul de etape tehnologice ale procesului de sinteză la numai unul;
3. Grad ridicat de cristalinitate;
4. Mediul de sinteză perfect ermetic asigurat de sistemul simplu de autoclavare propus de invenție, asigură o puritate a materialului ridicat dar și eliminarea cu desăvârșire a posibilității emanării în atmosferă/mediul înconjurător a substanțelor potențial toxice, cât și reducerea costurilor de producție a materialului, consumurile energetice fiind doar o fracțiune din consumurile în incintele deschise.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției referitor la procedeul de obținere al fotocatalizatorilor de înaltă eficiență  $Zn_{1-x}Cd_xS$  și PdS/  $Zn_{1-x}Cd_xS$  în condiții hidrotermale.

- S-a determinat conținutul exact de cadmiu din sursa de cadmiu (SC) obținută din deșeuri provenite din industria acumulatorilor prin spectroscopie de raze X dispersiva în energie;
- Conform ecuației chimice generale, se amesteca cantitatea necesara de pulbere de SC cu cantitatea stoechiometrica de pulbere de ZnS și cu apa deionizata, pentru atingerea unei concentrații a solidului în amestec cuprinsa între 0,1 și 10 %;  
$$\text{ZnS} + x \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S} + x \text{Zn}^{2+}$$
- În cazul PZCS se adauga în plus maximum 2 % PdCl<sub>2</sub>;
- Se omogenizeaza precursorii viguros timp de cel puțin 10 minute la temperatura camerei cu ajutorul unui agitator cu elice sau a unui agitator magnetic. Concomitent este recomandabila aplicarea câmpului ultrasonor, realizat cu ajutorul unei sonotrode imersate in soluție, pentru spargerea conglomeratelor de particule de dimensiuni mai mari și pentru obținerea unui produs foarte omogen din punct de vedere compozițional;
- pH-ul suspensiei se aduce, sub agitare, la o valoare cuprinsa între 2,0 și 5,0 prin adaosul unei soluții apoase concentrate de acid acetic sau acid sulfuric;
- Neutralizarea ionilor hidroxil proveniți din hidroliza SC se face utilizând acidul acetic, azotic sau sulfuric. Neutralizarea se face sub agitare în timp de maxim 5 minute;
- Amestecul omogenizat este introdus în autoclava de teflon cu un grad de umplere de 70%;
- Se seteaza temperatura sistemului de încălzire astfel: creste până la valoarea de 200 °C cu viteza de 50 °C/h și apoi ramâne în acest regim 70 h;
- Racirea se face cu aceeași viteza de 50 °C/h ;
- La sfârșitul procesului de sinteza, materialul obținut se spală cu apă distilata și se usuca in vacuum de sub 100 mm Hg sau in mediu inert (azot sau argon) la temperatura de 60 °C.

Pentru confirmarea unicitatii fazei cristaline, a simetriei corespunzatoare grupului spatial  $P63mc$  și a gradului de cristalinitate am utilizat difractia de raze X la temperatura ambienta, microscopia electronica de baleiaj a permis determinarea dimensiunii particulelor și a uniformitatii distributiei dimensionale a acestora, iar

analizele EDX au pus în evidență compoziția chimică stoichiometrică și puritatea materialului obținut.

Astfel, în **figura 1** sunt prezentate spectrele de difracție de raze X pentru doi compuși ZCS având valoarea lui „x” determinată prin măsurători cantitative EDX de 0,96 și respectiv 0,8. Deplasarea spre dreapta a maximelor de difracție odată cu creșterea conținutului de zinc se datorează înlocuirii în proporții diferite a ionilor de  $\text{Cd}^{2+}$  cu ioni de  $\text{Zn}^{2+}$  care au volum mai redus. Absența altor faze cristaline secundare în spectrul XRD certifica faptul că prin această metodă pot fi obținute soluții solide în sistemul ZnS-CdS, având o înaltă puritate.

În **figura 2** sunt prezentate spectrele EDX pentru deșeurile pe bază de cadmiu și pentru fotocatalizatorul de tip  $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$ . Conform analizei cantitative EDX, prezentată în **figura 2**, deșeurile obținute prin răzuire mecanică de pe anozii de oțel a acumulatorilor uzate conține, în procente masice, peste 75 % cadmiu sub formă de hidroxid și oxid, iar ca impurități principale potasiu și nichel. Se observă clar că în cursul tratamentului hidrotermal sarurile de potasiu și nichel rămân în soluția de electrolit iar cationii de cadmiu înlocuiesc ionii de zinc în structura sulfurii de zinc. Imaginile de microscopie electronică de baleiaj pun în evidență obținerea unui compus nanocristalin, având dimensiunile graunților cristalini cuprinse între câțiva zeci de nanometri și maximum un micrometru. Fotocatalizatorii de tip ZCS au culoare galbenă, iar cei de tip PdZCS culoare galben-brună. De exemplu, fotocatalizatorul de tip Pd(0,2 % masic)/ $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$  (PZCS) are culoare galben-brună și o valoare determinată din spectrele de reflectanță difuză a benzii interzise de 2,5 eV, absorbind complet componenta albastră și o parte din componenta verde a spectrului solar.

În **figura 3** este prezentat un exemplu de experiment fotocatalitic, utilizând 100 mg fotocatalizator de tip Pd(0,2 % masic)/ $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$  (PZCS) și lumina solară simulată obținută cu ajutorul unui simulator solar Oriel prevăzut cu filtru de radiație tip AM 1.5. Aria suprafeței iluminate a fost de cca. 16 cm<sup>2</sup>. Irradianța a fost de cca. 80 mW/cm<sup>2</sup> și a fost determinată cu ajutorul unei celule solare cu siliciu calibrată.

Debitul de hidrogen măsurat în condiții standard de temperatură și presiune, degajat în cursul reacției fotocatalitice desfășurate la 60 °C, conform **figurii 3**, este de peste 144 L (Kg<sub>cat</sub> h)<sup>-1</sup>. Sub iluminare cu lumina solară naturală sau simulată, catalizatorii obținuți din deșeurile prin metoda care face obiectul cererii de brevetare prezintă activitate fotocatalitică foarte bună la 25-35 °C, pentru un timp de cel puțin 40 ore.

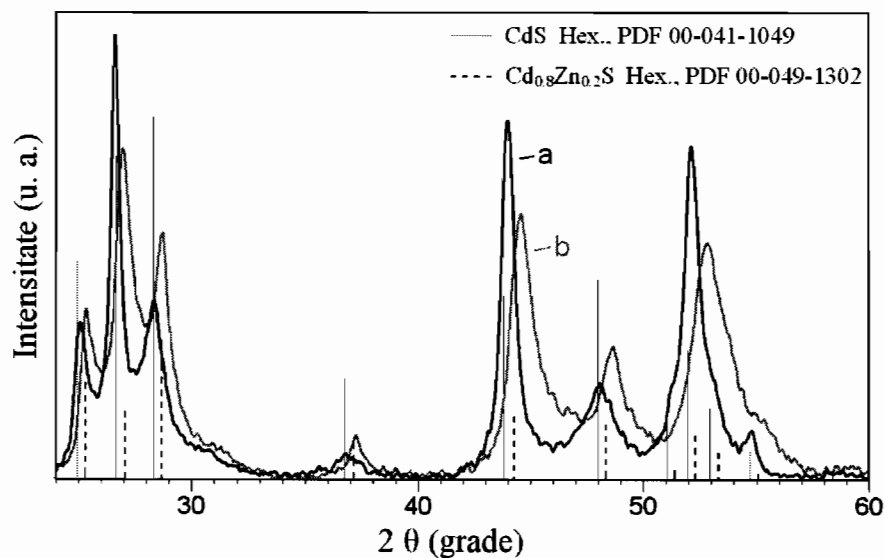


Figura 1. Spectre XRD ale fotocatalizatorilor de tip  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{S}$  (a) și  $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$  (b).

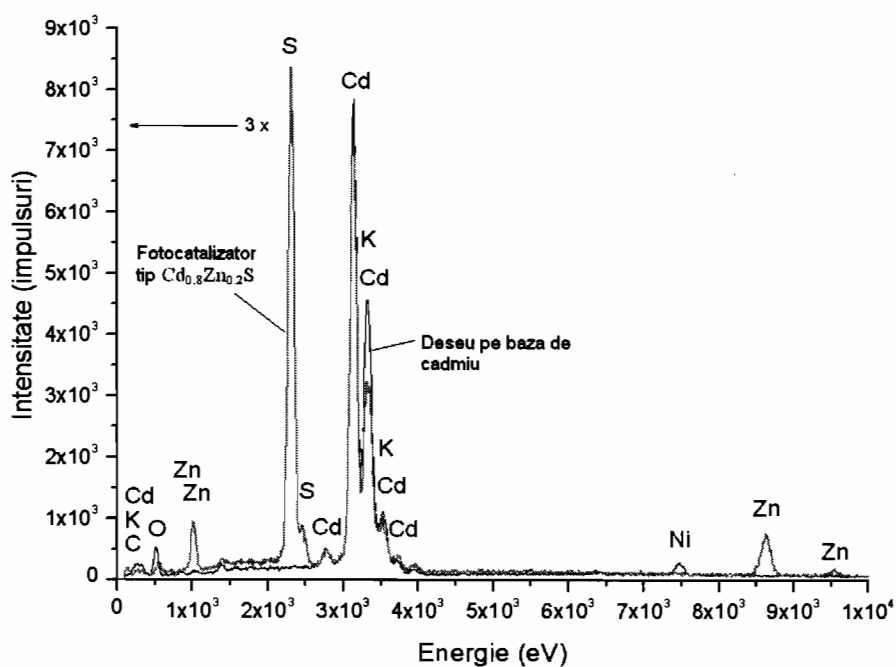
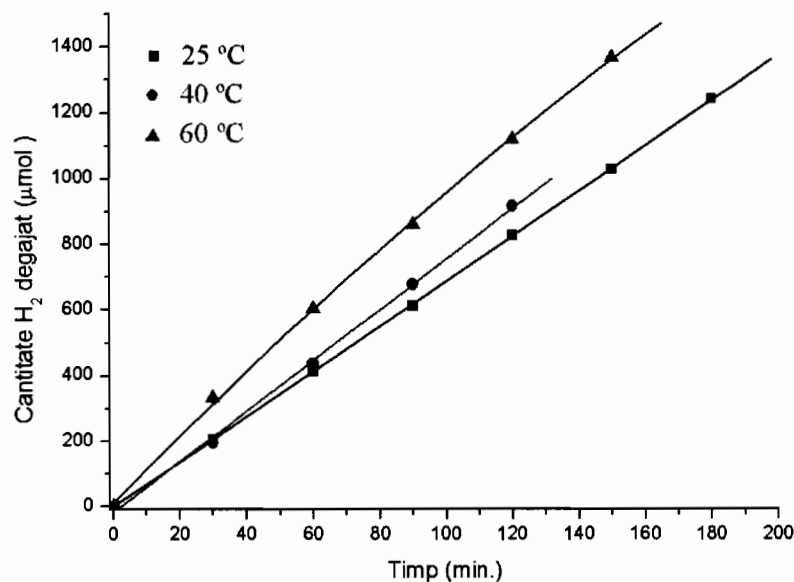


Figura 2. Spectrele EDX pentru deșeu pe bază de cadmiu, folosit ca precursor, și pentru fotocatalizatorul de tip  $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ .



**Figura 3.** Degajarea hidrogenului pe 100 mg fotocatalizator de tip Pd(0,2 % masic)/Cd<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>S, suspendat în soluție apoasă 0,5 M Na<sub>2</sub>S și 0,25 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> la 25, 40 și 60 grade Celsius și iluminare cu lumina solară simulată

#### **Referințe:**

1. Reber JF, Meier K., Photochemical hydrogen production with platinumized suspensions of cadmium sulfide and cadmium zinc sulfide modified by silver sulfide, *J Phys Chem* 1986;90:824–34.
2. Zhang K, Jing DW, Xing CJ, Guo LJ. Significantly improved photocatalytic hydrogen production activity over Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S photocatalysts prepared by a novel thermal sulfuration method. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:4685–91.
3. Aparna Deshpande, Pallavi Shah, R.S. Gholap, Narendra M. Gupta, Interfacial and physico-chemical properties of polymer-supported CdS·ZnS nanocomposites and their role in the visible-light mediated photocatalytic splitting of water, *Journal of Colloid and Interface Science* 333 (2009) 263–268.
4. Xing CJ, Zhang YJ, Yan W, Guo LJ. Band structure-controlled solid solution of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S photocatalyst for hydrogen production by water splitting. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:2018–24.
5. Xiande Yang, Zhengshu Wang, Xiangzhou Lv, Yongqian Wang, Hanxiang Jia, Enhanced photocatalytic activity of Zn-doped dendritic-like CdS structures synthesized by hydrothermal synthesis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 329 (2016) 175–181.



## Revendicari

1. Procedul ieftin de obținere a unei serii de fotocatalizatori calcogenici de înalta eficiență,  $Zn_{1-x}Cd_xS$  (ZCS) și  $PdS/Zn_{1-x}Cd_xS$  (PZCS), **caracterizat prin aceea ca:**

- a. Se obține un amestec stoichiometric omogen din pulbere de sursa de cadmiu (SC) și ZnS. Se adauga apa deionizata, pentru atingerea unei concentrații a solidului în amestec cuprinsa între 0,1 și 10 %;
- b. În cazul PZCS se adauga în plus maximum 2 %  $PdCl_2$ ;
- c. Se omogenizeaza precursorii viguros timp de cel puțin 10 minute la temperatura camerei cu ajutorul unui agitator cu elice sau a unui agitator magnetic. Concomitent este recomandabila aplicarea câmpului ultrasonor, realizat cu ajutorul unei sonotrode imersate in soluție, pentru spargerea conglomeratelor de particule de dimensiuni mai mari și pentru obținerea unui produs foarte omogen din punct de vedere compozițional;
- d. pH-ul suspensiei se aduce, sub agitare, la o valoare cuprinsa între 2,0 și 5,0 prin adaosul unei soluții apoase concentrate de acid;
- e. Neutralizarea ionilor hidroxil proveniți din hidroliza SC se face utilizând acidul acetic, azotic sau sulfuric. Neutralizarea se face sub agitare în timp de maxim 5 minute;
- f. Amestecul omogenizat este introdus în autoclava de teflon cu un grad de umplere de 70%;
- g. Se seteaza temperatura sistemului de încălzire astfel: creste până la valoarea de 200 °C cu viteza de 50 °C/h și apoi ramâne în acest regim 70 h;
- h. Racirea se face cu aceeași viteza de 50 °C/h;
- i. La sfârșitul procesului de sinteza, materialul obținut se spală cu apă distilata și se usuca in vacuum sau in mediu inert (azot sau argon) la temperatura de 60 °C.

2. Procedul conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, sursa de cadmiu se obține din deșeuri provenite din industria acumulatorilor și nu necesită o purificare prealabila.

3. Procedeul conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, procesul de sinteza are o singura etapa tehnologica la temperatura de lucru de 200°C, ceea ce permite un grad ridicat de cristalinitate al materialului obținut.
4. Procedeul conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, introducerea sarii de Pd în sinteza fotocatalizatorului se face înainte de efectuarea procesului hidrotermal.
5. Procedeul conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, mediul de sinteza este perfect ermetic în sistemul simplu de autoclavare, asigurând o puritate ridicata a materialului obtinut dar și eliminarea cu desavârsire a posibilitatii emanarii în atmosfera/mediul înconjurator a substantelor potential toxice.