



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00971**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2020** BOPI nr. **12/2020**

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

(73) Titular:

- **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-INCONTRO 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 7608557 (B2); US 2005181942 (A1);
US 4484992 (B2)**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A FOTOCATALIZATORILOR
ACTIVI ÎN VIZIBIL DE TIP PdS/Cd_xZn_{1-x}S UTILIZÂND
PRECURSORI CU PURITATE SCĂZUTĂ**



RO 132634 B1

1 Invenția se referă la o metodă de obținere a unei serii de fotocatalizatori calcogenici de
înaltă eficiență, $Zn_{1-x}Cd_xS$ (ZCS) și $PdS/Zn_{1-x}Cd_xS$ (PZCS) prin utilizarea unor deșeuri provenite
3 din industria acumulatorilor.

Este cunoscută din brevetul **US 7608557 B2** o metodă pentru a obține Pt/CdS ce
5 presupune precipitarea CdS prin adaosul oxidului sau a hidroxidului de cadmiu la o soluție
bazică de Na_2S .

7 De asemenea, din cererea de brevet **US 2005181942 A1** este cunoscută obținerea unor
fotocatalizatori Pt-CdS, aflați în pat subțire inelar sau planar în funcție de tipul fotoreactorului
9 utilizat.

Este cunoscută din brevetul **US 4484992 (B2)** producerea fotocatalizatorilor pe bază de
11 heterostructuri de tip Pt/CdS obținute prin dizolvarea reactiva a particulelor de CdO într-o soluție
apoasă de H_2S , dar cu soluții toxice reziduale cu concentrație ridicată de CdCb.

13 Fotocatalizatorii calcogenici sunt unii dintre cei mai utilizați fotocatalizatori pentru obține-
rea de hidrogen cu mare eficiență, utilizând ca sursă de energie lumina solară și ca materie
15 primă soluții apoase diluate care conțin ioni sulfură și hidrosulfură și/sau ioni sulfid. Dintre
aceștia, CdS cu bandă interzisă de 2,4 eV încărcat cu Pt ca și cocatalizator, este unul dintre cei
17 mai promițători fotocatalizatorii datorită activității fotocatalitice mari și a costurilor reduse de pro-
ducție [Reber J. F., Meier K., *“Photochemical hydrogen production with platinized
19 suspensions of cadmium sulfide and cadmium zinc sulfide modified by silver sulfide”*,
J. Phys. Chem., 1986; 90; 824-34].

21 De asemenea, o soluție verificată pentru îmbunătățirea activității fotocatalitice este
încorporarea ZnS în CdS și obținerea soluției solide $Zn_{1-x}Cd_xS$. Utilizarea Zn prezintă și avantaje
23 economice, reducând costurile de producție ale fotocatalizatorilor activi în vizibil [Zhang K.,
Jing D. W , Xing C. J., Guo L. J. *“Significantly improved photocatalytic hydrogen
25 production activity over Cd].xZnxS photocatalysts prepared by a novel thermal
sulfuration method”*, Int J Hydrogen Energy 2007;32:4685-91].

27 Procedeu de obținere a unei serii de fotocatalizatori calcogenici de înaltă eficiență,
conform invenției se referă la $Zn_{1-x}Cd_xS$ (ZCS) și $PdS/Zn_{1-x}Cd_xS$ (PZCS), cu un grad ridicat de
29 cristalinitate, în sisteme de autoclavare, utilizând ca precursor pentru Cd, deșeuri provenite din
industria acumulatorilor și temperatura de lucru de 200°C.

31 Metodele de sinteză a $Zn_{1-x}Cd_xS$ sunt cunoscute și anume, precipitare la presiune
ambientă sau prin reacția sărurilor metalelor cu H_2S gazos [Apama Deshpande, Pallavi Shah,
33 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
35 photocatalytic splitting of water”*, Journal of Colloid and Interface Science, 333, (2009),
263-268], coprecipitare din acetății metalelor, în mediu inert [Xing C. J., Zhang Y. J., Yan W.,
37 Guo L. J., *“Band structure-controlled solid solution of $Cd_{1-x}ZnxS$ photocatalyst for
hydrogen production by water splitting”*, Int J. Hydrogen Energy, 2006;31:2018-24], prin
39 sulfurarea amestecului de oxizi, hidrotermal prin coprecipitarea metalelor cu ionii de sulfură
obținuți prin descompunerea tioureei [Xiande Yang, Zhengshu Wang, XiangzhouLv,
41 Yongqian Wang, Hanxiang Jia, *“Enhanced photocatalytic activity of Zn-doped
dendritic-like CdS structures synthesized by hydrothermal synthesized”*, Journal of
43 Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 329, (2016), 175-181], se referă la metode
de sinteză care implică temperaturi de sinteză mari, uneori un grad scăzut de cristalinitate,
45 multe etape tehnologice sau condiții extreme de lucru (emisii toxice de H_2S , vapori de cadmiu
sau săruri volatile) ce determină o uzură mare a aparaturii de sinteză, condiții de lucru peri-
47 culoase, dar și costuri finale ridicate ale fotocatalizatorilor activi în vizibil.

RO 132634 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum rezultă din descriere, constă în obținerea de fotocatalizatori de înaltă eficiență, activi în vizibil, $Zn_{1-x}Cd_xS$ (ZCS) și $PdS/Zn_{1-x}Cd_xS$ (PZCS), cu un grad ridicat de cristalinitate, utilizând precursori cu puritate scăzută provenite din deșeuri ale industriei acumulatorilor. 1
3

Procedeul de obținere al fotocatalizatorilor de înaltă eficiență, activi în vizibil, $Zn_{1-x}Cd_xS$ și $PdS/Zn_{1-x}Cd_xS$, conform invenției, elimină dezavantajele procedeelor cunoscute, prin aceea că se obține o suspensie pe bază de hidroxid de cadmiu impurificat, rezultat din armăturile de oțel ale acumulatorilor uzați de tip Ni-Cd, ZnS , $PdCl_2$ și apă deionizată; suspensia omogenizată 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 sinteză de $200^\circ C$, temperatura care s-a menționat timp de 70 h. 5
7
9
11

Ca sursă de cadmiu (SC), se utilizează pentru sinteza fotocatalizatorilor de tip ZCS și PZCS, a hidroxidului de cadmiu impurificat cu potasiu, 2,6% nichel, carbon și fier (sub 1%). $Cd(OH)_2$ a fost obținut într-o etapă anterioară prin răzuirea mecanică a hidroxidului de cadmiu de pe armăturile de oțel ale acumulatorilor uzați de tip Ni-Cd. 13
15

Sinteza hidrotermală este utilizată pentru a crește gradul de cristalinitate a fotocatalizatorilor de tip ZCS și PZCS, dar și pentru a asigura puritatea ridicată a acestora. 17

Îmbunătățirea performanțelor fotocatalitice se realizează prin introducerea unei concentrații de maximum 2% de paladiu în structura ZCS într-o singură etapă tehnologică, direct în soluția hidrotermală. 19

Procedeul conform invenției utilizează: 21

- sursa de cadmiu care se obține din deșeuri provenite din industria acumulatorilor și nu necesită o purificare prealabilă; 23

- sursa de ZnS este obținută prin arderea zincului în atmosferă de sulf sau prin precipitarea cu ioni sulfură a ionilor de Zn proveniți dintr-o sare solubilă de zinc; 25

- ZnS ca sursă de ioni sulfură în locul altor substanțe generatoare de ioni sulfură, cum ar fi: hidrogenul sulfurat, sulfuri alcaline și alcalino-pamânțoase solubile, tiouree sau tioacetamida, este preferabilă, deoarece sulfura de zinc este mult mai puțin toxică decât toate celelalte surse de ioni sulfură, nu impune măsuri speciale de manipulare, este ieftină și asigură simultan necesarul de sulf și zinc, ducând la micșorarea prețului de producție a fotocatalizatorului; 27
29

- concentrație mică de numai 1% de PdS pentru o înaltă eficiență fotocatalitică; 31

- o singură etapă tehnologică, ce asigură un grad ridicat de cristalinitate și puritate. 31

Procedeul conform invenției, rezolvă principalele dezavantaje tehnologice ridicate în procesul de sinteză a fotocatalizatorilor de înaltă eficiență, activi în vizibil, ZCS și PZCS, și anume: 33

- reduce costurile de producție utilizând deșeuri pe bază de Cd fără o purificare prealabilă și Pd în concentrație mică; 35

- reduce numărul de etape tehnologice ale procesului de sinteză la numai unul; 37

- conduce la obținerea unui grad mare de cristalinitate printr-un proces puțin energofag.; 37

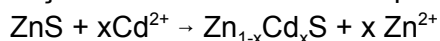
- mediul de sinteză perfect ermetic asigurat de sistemul simplu de autoclavare propus de invenție, asigură o puritate a materialului ridicată dar și eliminarea cu desăvârșire a posibilității emanării în atmosferă/mediul înconjurător a substanțelor potențial toxice, cât și reducerea costurilor de producție a materialului, consumurile energetice fiind doar o fracțiune din consumurile în incintele deschise. 39
41
43

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: 45

- s-a determinat conținutul exact de cadmiu din sursa de cadmiu (SC) obținută din deșeuri provenite din industria acumulatorilor prin spectroscopie de raze X dispersivă în energie; 47
49

RO 132634 B1

1 - conform ecuației chimice generale, se amestecă cantitatea necesară de pulbere de SC
cu cantitatea stoechiometrică de pulbere de ZnS și cu apă deionizată, pentru atingerea unei
3 concentrații a solidului în amestec cuprinsă între 0,1 și 10%;



5 - în cazul PZCS se adaugă în plus maximum 2% PdCl₂;
- se omogenizează precursorii viguros timp de cel puțin 10 min la temperatura camerei
7 cu ajutorul unui agitator cu elice sau a unui agitator magnetic. Concomitent este recomandabilă
aplicarea câmpului ultrasonor, realizat cu ajutorul unei sonotrode imersate în soluție, pentru
9 spargerea conglomeratelor de particule de dimensiuni mai mari și pentru obținerea unui produs
foarte omogen din punct de vedere compozițional;

11 - pH-ul suspensiei se aduce, sub agitare, la o valoare cuprinsă între 2,0 și 5,0 prin
adaosul unei soluții apoase concentrate de acid acetic sau acid sulfuric;

13 - neutralizarea ionilor hidroxil proveniți din hidroliza SC se face utilizând acidul acetic,
azotic sau sulfuric. Neutralizarea se face sub agitare în timp de maximum 5 min;

15 - amestecul omogenizat este introdus în autoclava de teflon cu un grad de umplere de
70%;

17 - se setează temperatura sistemului de încălzire astfel: crește până la valoarea de 200°C
cu viteza de 50°C/h și apoi rămâne în acest regim 70 h;

19 - răcirea se face cu aceeași viteza de 50°C/h;

21 - la sfârșitul procesului de sinteză, materialul obținut se spală cu apă distilată și se usucă
în vacuum de sub 100 mm Hg sau în mediu inert (azot sau argon) la temperatura de 60°C.

23 Pentru confirmarea purității fazei cristaline, a simetriei corespunzătoare grupului spațial
și a gradului de cristalinitate s-a utilizat difracția de raze X la temperatura ambientă, microscopia
25 electronică de baleiaj a permis determinarea dimensiunii particulelor și a uniformității distribuției
dimensionale a acestora, iar analizele EDX au pus în evidență compoziția chimică și puritatea
materialului obținut.

27 Astfel, în fig. 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.
29 Deplasarea spre dreapta a maximelor de difracție odată cu creșterea conținutului de zinc se
datorează înlocuirii în proporții diferite a ionilor de Cd²⁺ cu ioni de Zn²⁺ care au volum mai redus.
31 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.

33 În fig. 2, sunt prezentate spectrele EDX pentru deșeurile pe bază de cadmiu și pentru
fotocatalizatorul de tip Cd_{0,8}Zn_{0,2}S. Conform analizei cantitative EDX, prezentată în fig. 2, deșeurile
35 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
37 nichel. Se observă clar că în cursul tratamentului hidrotermal sărurile de potasiu și nichel rămân
în soluția de electrolit iar cationii de cadmiu înlocuiesc ionii de zinc în structura sulfurii de zinc.
39 Imaginile de microscopie electronică de baleiaj pun în evidență obținerea unui compus
nanocristalin, având dimensiunile grăunților cristalini cuprinse între câțiva zeci de nanometri și
41 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)/Cd_{0,8}Zn_{0,2}S (PZCS)
43 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
45 a spectrului solar.

47 În fig. 3, este prezentat un exemplu de experiment fotocatalitic, utilizând 100 mg fotoca-
talizator de tip Pd(0,2% masic Cd_{0,8}Zn_{0,2}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

RO 132634 B1

de circa 12,8 cm². Irradianța a fost de circa 100 mW/cm² și a fost determinată cu ajutorul unei celule solare cu siliciu calibrată. Solutia apoasă folosită ca mediu de reacție a avut concentrația 0,5 M Na₂S și 0,25 M Na₂SO₃

Debitul de hidrogen măsurat în condiții standard de temperatură și presiune, degajat în cursul reacției fotocatalitice desfășurate la 60°C, conform fig. 3, este de peste 144 L (Kg_{cat} h)⁻¹. Sub iluminare cu lumina solară naturală sau simulată, catalizatorii obținuți din deșeuri prin metoda care face obiectul cererii de brevetare prezintă activitate fotocatalitică foarte bună la 25...35°C, pentru un timp de cel puțin 40 h.

RO 132634 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeul de obținere de fotocatalizatori calcogenici de tip $Zn_{1-x}Cd_xS$ (ZCS) și $PdS/Zn_{1-x}Cd_xS$ (PZCS), **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:

5

- se obține un amestec stoechiometric omogen din pulberea deseurilor industriei acumulatorilor ca sursă de cadmiu și ZnS, ca sursă de ioni sulfură, provenită din arderea zincului în atmosferă de sulf, se diluează cu apă deionizată, la concentrații ale solidului în amestec cuprins între 0,1...10%;

9

- în cazul $PdS/Zn_{1-x}Cd_xS$ se adaugă în plus maximum 2% $PdCl_2$;

11

- se omogenizează precursorii timp de cel puțin 10 min la temperatura camerei, concomitent cu aplicarea câmpului ultrasonor, realizat cu ajutorul unei sonotrode imersate în soluție, pentru spargerea conglomeratelor de particule de dimensiuni mai mari și pentru obținerea unui produs foarte omogen din punct de vedere compozițional;

13

- pH-ul suspensiei se aduce, sub agitare, la o valoare cuprinsă între 2,0 și 5,0 prin adaosul unei soluții apoase concentrate de acid, neutralizarea ionilor hidroxil se face utilizând acidul acetic, azotic sau sulfuric, neutralizarea se face sub agitare în timp de maximum 5 min;

17

- amestecul omogenizat este introdus în autoclavă la o temperatura care crește până la valoarea de 200°C cu viteza de 50°C/h și apoi rămâne în acest regim 70 h; răcirea se face cu aceeași viteză de 50°C/h;

19

- la sfârșitul procesului de sinteză, materialul obținut se spală cu apă distilată și se usucă în vacuum sau în mediu inert (azot sau argon) la temperatura de 60°C.

21

2. Procedeul conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, sursa de cadmiu se obține din deșeuri provenite din industria acumulatorilor și nu necesită o purificare prealabilă.

23

3. Procedeul conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, procesul de sinteză are o singură etapă la o temperatură de 200°C, permițând obținerea un grad ridicat de cristalinitate al materialului.

25

27

4. Procedeul conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, introducerea sării de Pd în sinteza fotocatalizatorului se face înainte de efectuarea procesului hidrotermal.

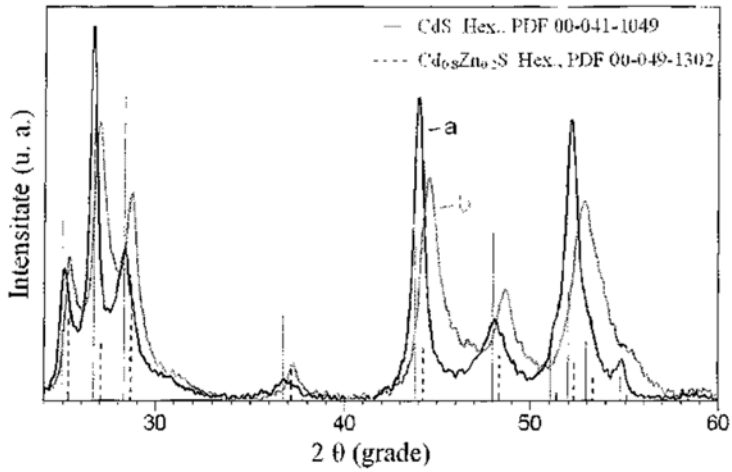


Fig. 1

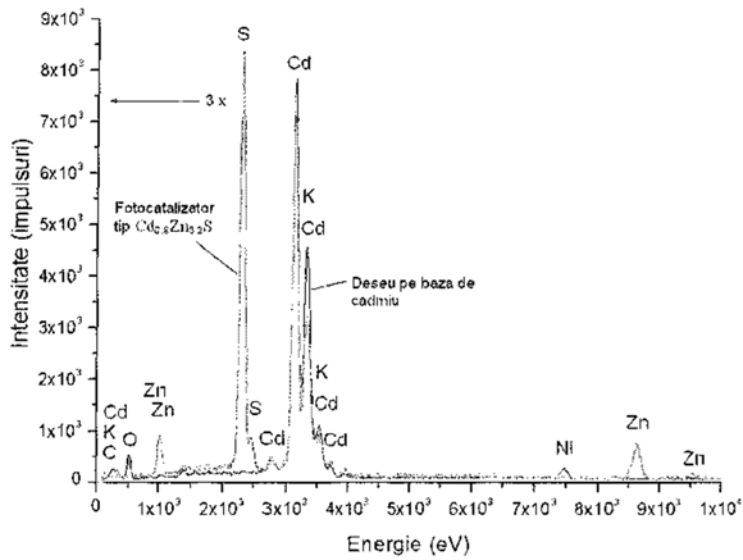


Fig. 2

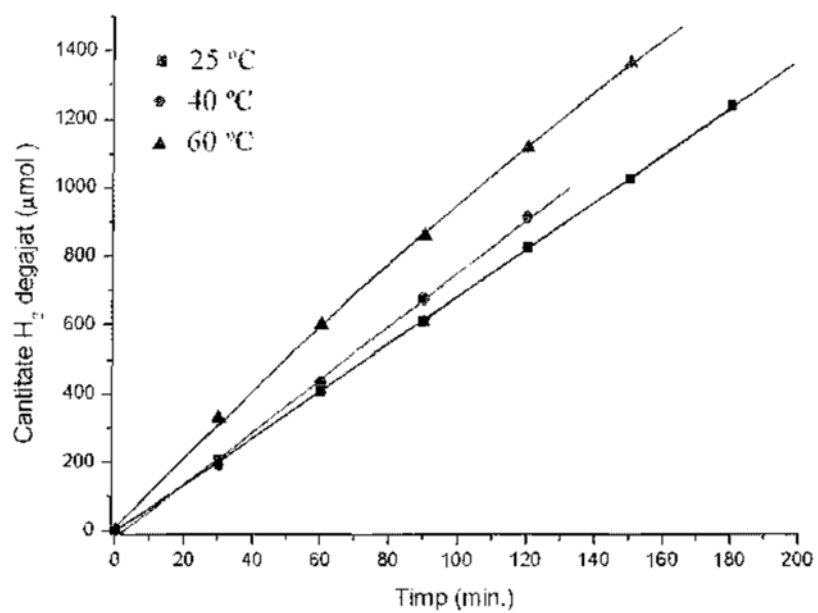


Fig. 3

