



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00043

(22) Data de depozit: 26/01/2017

(41) Data publicării cererii:  
30/07/2018 BOPI nr. 7/2018

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU ELECTROCHIMIE  
ȘI MATERIE CONDENSATĂ-INCENM  
TIMIȘOARA,  
STR. DR. PĂUNESCU-PODEANU NR. 144,  
TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:  
• BĂNICĂ RADU, STR. HOREA NR. 180,  
DEVA, HD, RO;

• LINUL PETRICĂ-ANDREI,  
STR. PRINCIPALĂ NR. 194, SAT BACAINȚI,  
COMUNA SIBOT, AB, RO;  
• RACU ANDREI, STR. P. ISPIRESCU  
NR. 1, AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;  
• SVERA PAULA,  
STR. ALEXANDRA INDRIES NR. 10, BL. L,  
AP. 14, TIMIȘOARA, TM, RO;  
• MOSOARCA CRISTINA,  
STR. LIVIU REBREANU, TIMIȘOARA, TM,  
RO;  
• PASCARIU MIHAI-COSMIN, PIAȚA UTA,  
BL. U6, SC. B, ET. IV, AP. 14, ARAD, AR,  
RO

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A FOTOCATALIZATORILOR  
ACTIVI ÎN VIZIBIL, DE TIP PdS/ZnS-CdS, CARE UTILIZEAZĂ  
ZnS PRECRISTALIZATĂ HIDROTERMAL**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor catalizatori calcogenici de tip PdS/ZnS-CdS, utilizați în reacția de descompunere a apei cu ajutorul luminii solare din domeniul vizibil. Procedeu, conform invenției, constă într-o primă etapă de sinteză a ZnS prin încălzirea la temperatura de 200°C a unei suspensii rezultate din sulfat de zinc(II), acid acetic și sulfură de sodiu în apă bidistilată și uscare în vid, după care, într-o a doua etapă, se suspendă ZnS cristalizată în apă sub ultra-

sonare, se adaugă acid acetic glacial, soluție de clorură de paladiu(II) și acetat de cadmiu, amestecul se încălzește la temperatura de 200°C cu o viteză de 2°C/min, timp de 72 h, după care se răcește cu aceeași viteză până la temperatura camerei, rezultând fotocatalizatori ca amestecuri de tip PdS/ZnS-CdS.

Revendicări: 1  
Figuri: 5



## DESCRIEREA INVENȚIEI

### a) TITLUL INVENȚIEI:

Procedeu de sinteză a fotocatalizatorilor activi în vizibil de tip PdS/ZnS-CdS care utilizează

ZnS precristalizată hidrotermal

### b) DOMENIUL TEHNIC:

sinteza de materiale noi

### c) STADIUL TEHNICII:

Invenția se referă la o metodă de obținere a unor fotocatalizatori calcogenici, utilizați în reacția de descompunere a apei cu ajutorul luminii solare din domeniul vizibil. Spre deosebire de fotocatalizatorii oxidici, fotocatalizatorii calcogenici prezintă, în general, o diferență energetică între banda de valență și cea de conducție mai redusă, de 3 eV, atunci când cationul metalic este situat în perioadele 4-7 ale sistemului periodic, iar ca și calcogen se folosește sulfurul sau seleniul. Excepție fac sulfurile de zinc și de galiu, care nu absorb lumina în domeniul vizibil. Această valoare redusă a benzii interzise face ca acest tip de fotocatalizatori să poată fi utilizați în scopul transformării deșeurilor de hidrogen sulfurat și dioxid de sulf în produși utili, cum ar fi sulfurul sau tiosulfatul de sodiu, concomitent cu obținerea hidrogenului gazos.

Cei mai eficienți fotocatalizatori pentru reacția de obținere fotocatalitică a hidrogenului sunt cei pe bază de sulfură de cadmiu, substanță care absoarbe lumină vizibilă având lungime de undă mai redusă de 500 nm. În general, pentru creșterea eficienței fotocatalizatorilor pe bază de CdS [1-3], compusul trebuie să aibă cristalinitate cât mai bună și să fie în contact fizic cu o substanță pe care suprapotențialul de descărcare al hidrogenului este minim. Această substanță este reprezentată cel mai adesea de nanoparticule de Pt sau de Pd.

În documentele **US20050181942 A1/2005** și **US7608557 B2/2009** se prezintă obținerea CdS prin dizolvarea reactivă a CdO, ceea ce conferă o morfologie specială produsului obținut.

Amestecurile de fotocatalizatori de tip CdS-ZnS au o eficiență fotocatalitică mai bună pentru reacția de descompunere a apei decât compușii CdS și ZnS aflați în stare pură [3]. În același timp, pentru ca eficiența fotocatalizatorilor să fie maximă, este nevoie de un contact intim între nanoparticulele de CdS și cele de ZnS, pentru a asigura injectarea purtătorilor de sarcină generați de radiația electromagnetică între particulele semiconductoare. Acest contact intim a fost obținut prin tratarea cu H<sub>2</sub>S a benzilor polimerice impregnate cu acetati de zinc și cadmiu, prin coprecipitarea la cald a metalelor cu Na<sub>2</sub>S ori printr-o metodă combinată hidrotermală-precipitare. Raportul molar CdS:ZnS cuprins între 1:1 și 2:1 conduce la obținerea celor mai eficienți fotocatalizatori [3]. Utilizarea fotocatalizatorilor suportați pe benzi polimerice conduce la un proces fotocatalitic mult mai economic deoarece nu este necesară agitarea pentru menținerea în suspensie a fotocatalizatorului. Pentru a preveni oxidarea ionilor sulfură din structura CdS (fotocoroziunea fotocatalizatorului), reacțiile de fotocataliză trebuie conduse în prezența ionilor S<sup>2-</sup> și SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, cu rol de captatori de goluri („*hole scavenger*”, în limba engleză) [3, 4]. Chiar și în aceste condiții, după timpi de fotocataliză cuprinși între câteva ore și câteva zeci de ore, activitatea fotocatalizatorului începe să scadă [5-7]. Printr-o metodă nouă de sulfurare termală în două etape se poate obține CdS foarte stabilă [4]. Acoperirea nanobarelor de ZnO cu un strat „fereastră” de CdS pare să fie o soluție alternativă [8]. Pentru a facilita transferul electronului din banda de conducție a CdS la molecula de apă, CdS este adesea „decorată” cu metale nobile, cum ar fi Pt [9, 10], Pd [9-12], Ru [9, 13, 14] și Rh [9, 15], care cresc puternic prețul fotocatalizatorului. Dintre aceste metale, paladiul are cel mai redus preț.

#### **d) PROBLEMA TEHNICĂ:**

Problema pe care o rezolvă invenția este creșterea cristalinității sulfurii de cadmiu și realizarea unor heterojoncțiuni PdS/ZnS-CdS prin utilizarea ZnS precristalizată hidrotermal, „decorată” cu PdS, ca sursă de ioni sulfură. Se cunoaște din literatura de specialitate că, cu cât

dimensiunile nanoparticulelor sunt mai reduse, cu atât concentrația defectelor structurale este mai mare, în primul rând datorită variației lungimii și tăriei legăturii chimice de la exteriorul spre interiorul nanoparticulei. În spectrul XRD caracteristic materialului aceasta se recunoaște prin maxime de difracție de intensități reduse și lățimi la jumătatea înălțimii mari. De asemenea, viteza de solubilizare a nanoparticulelor cu dimensiuni foarte reduse este mai mare iar ionii străini pot difuza cu viteză mai mare dinspre exteriorul spre interiorul nanoparticulei. Dacă ca sursă de ioni sulfură pentru sinteza fotocatalizatorilor se utilizează sulfura de zinc, concentrația ionilor sulfură în sistem va fi cu atât mai mare cu cât dimensiunile cristalitelor de ZnS sunt mai reduse. La adăugarea ionilor de cadmiu în sistem are loc nucleația heterogenă, când centrii de nucleație sunt reprezentați de nanoparticulele de CdS, și nucleația omogenă, fără centri de nucleație. Prin procesul de precristalizare hidrotermală a ZnS, dimensiunile cristalelor cresc, iar densitatea defectelor structurale se diminuează.

#### **e) EXPUNEREA INVENȚIEI:**

Invenția se referă la utilizarea sulfurii de zinc precristalizată pentru sinteza fotocatalizatorilor de tip PdS/ZnS-CdS, ceea ce conduce la obținerea unor cristale mai mari de CdS prin utilizarea, pentru nucleația heterogenă, a unei suspensii de ZnS cu o densitate redusă de centrii de nucleație și o disponibilitate mai redusă de a forma soluții solide de tipul  $Zn_{1-x}Cd_xS$ .

Acest procedeu ieftin de obținere a fotocatalizatorilor de tipul PdS/ZnS-CdS în condiții hidrotermale implică două etape, și anume:

Etapa 1. Sinteza ZnS: suspensia obținută din sulfat de zinc(II), acid acetic și sulfură de sodiu în apă bidistilată se încălzește într-un reactor închis la temperatura de 200 °C, apoi precipitatul de ZnS se usucă în vacuum;

Etapa 2: Sinteza fotocatalizatorului de tip PdS/ZnS-CdS: se suspendă ZnS cristalizată în apă sub ultrasonare, se adaugă acid acetic glacial, soluție de clorură de paladiu(II) și acetat de

cadmiu, amestecul se încălzește într-un reactor închis la temperatura de 200 °C, iar la final fotocatalizatorul obținut se usucă în vacuum.

Procedeul care face obiectul invenției necesită obținerea unui amestec compus din nanoparticule de ZnS, precristalizate hidrotermal și „decoreate” cu PdS, și săruri solubile de cadmiu, pentru atingerea unei concentrații a solidului în amestec cuprinsă între 0,5 și 5 %. pH-ul suspensiei se aduce, sub agitare, la o valoare cuprinsă între 2,0 și 5,0 prin adaos de acid acetic glacial sau a unei soluții de acid acetic. Amestecul omogenizat este introdus în autoclava prevăzută cu manta de Teflon (reactorul închis), până la un grad de umplere de 80 %. Temperatura autoclavei este crescută până la valoarea de 200 °C cu viteza de 2 °C/min și apoi rămâne în acest regim timp de 72 h, răcirea făcându-se cu aceeași viteză. La sfârșitul procesului de tratament termic, materialul obținut se spală cu apă distilată și cu etanol și se usucă în vacuum sau în mediu inert la temperatura de 60 °C.

Fotocatalizatorii calcogenici s-au obținut astfel prin creșterea cristalinității CdS și realizarea unor heterojoncțiuni PdS/ZnS-CdS, prin utilizarea ZnS precristalizată (ca sursă de ioni sulfură) „decorată” cu PdS. O parte dintre nanoparticulele de PdS care „decorează” nanoparticulele de ZnS se desprind în cursul procesului hidrotermal, atașându-se mai apoi cristalelor de CdS.

#### **f) AVANTAJELE INVENȚIEI:**

Utilizarea ZnS ca sursă de ioni sulfură prezintă următoarele avantaje:

- diminuarea prețului de cost și al gradului de toxicitate al sintezei; astfel, din reacție nu rezultă hidrogen sulfurat ca în cazul utilizării tioureei drept sursă de sulf;
- nu sunt necesare săruri solubile de zinc;
- nucleația heterogenă a CdS pe ZnS conduce la obținerea unei bune joncțiuni CdS/ZnS și implicit la transferul rapid al electronilor în banda de conducție a ZnS.

#### **g) PREZENTAREA FIGURILOR:**

Pentru evidențierea faptului că utilizarea unor nanoparticule precristalizate de ZnS conduce la formarea unor cristale mari de CdS, fotocatalizatorii au fost caracterizați prin microscopie electronică de transmisie (TEM) și analiză EDX. Fotocatalizatorii utilizați au fost denumiți astfel: FOT1 (PdS(0,89%)/ZnS-CdS), FOT2 (PdS(0,44%)/ZnS-CdS), FOT3 (PdS(0,22%)/ZnS-CdS) și FOT4 (PdS(0,11%)/ZnS-CdS).

În Figura 1 se prezintă imaginile TEM (a), STEM (b) și hărțile EDX (c și d) pentru fotocatalizatorul FOT1. În Figurile 1a și 1b, din imaginile de microscopie electronică de transmisie (TEM) și de scanare (STEM) se observă clar faptul că există două tipuri de cristale, unele de dimensiuni mai mari având morfologie hexagonală, iar altele de dimensiuni mai reduse cu formă neregulată. Hărțile de spectroscopie de raze X dispersivă în energie (EDX) evidențiază clar că formațiunile cristalizate hexagonale sunt cristale de CdS, celelalte fiind nanocristale de ZnS încărcate cu cocatalizator pe bază de Pd. În Figurile 1c și 1d, hărțile EDX pun în evidență existența heterojoncțiunilor de tip ZnS/CdS și PdS/ZnS-CdS. Așadar nanoparticulele de PdS care „decorează” nanoparticulele de ZnS se desprind în cursul procesului hidrotermal, atașându-se mai apoi cristalelor hexagonale de CdS.

În Figura 2a sunt ilustrate spectrele de reflectanță difuză (a) și determinarea benzii interzise (b) pentru probele FOT1 – FOT4. Spectrele de reflectanță difuză evidențiază scăderea valorii reflectanței difuze la lungimea de undă de 750 nm, odată cu creșterea încărcării cu cocatalizator de la circa 60%, pentru un grad de încărcare cu PdS de 0,11% masic (FOT4), la 37%, pentru un grad de încărcare cu PdS de 0,89% (FOT1). În Figura 2b sunt prezentate valorile benzii interzise calculate pentru toți fotocatalizatorii. Valoarea acesteia este de  $2,41 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$ , ceea ce dovedește că PdS nu produce modificarea valorii benzii interzise prin difuzia ionilor de  $\text{Pd}^{2+}$  sau  $\text{Zn}^{2+}$  în CdS.

În Figura 3 se prezintă spectre EDX pentru fotocatalizatorii FOT1 – FOT4, normalizate la linia K a sulfului (a) și variația raportului molar Cd/Zn în funcție de încărcarea cu PdS a

fotocatalizatorului (b). Analizele EDX (Figurile 3a și 3b) pun în evidență scăderea raportului Cd/Zn odată cu creșterea încărcării ZnS cu paladiu. Toate aceste rezultate dovedesc faptul că fotocatalizatorii sunt amestecuri de tip PdS/ZnS-CdS, și nu soluții solide de tipul  $Zn_{1-x}Cd_xS$  dopate cu paladiu.

În Figura 4 sunt ilustrate spectre XRD pentru fotocatalizatori încărcăți cu diverse concentrații de paladiu. Din spectrele de difracție de raze X (XRD) se poate observa că sulfura de cadmiu cristalizată hexagonal, crescută preferențial în direcția (101), reprezintă faza cristalină majoritară în sistem. Faza cubică a ZnS este de asemenea prezentă. Prezența ionilor de paladiu (II) în sistem influențează creșterea CdS, intensitatea maximelor XRD corespunzătoare planelor având indicii Miller (101-105) indicate de săgeți crescând cu creșterea cantității de PdS în sistem.

În Figura 5 se prezintă curbele de evoluție ale hidrogenului pentru fotocatalizatorii FOT1 – FOT4. Acest experiment fotocatalitic a utilizat 50 mg fotocatalizatori de tip FOT1, FOT2, FOT3 și FOT4 și lumină albastră (400 nm), obținută cu ajutorul diodelor LED. Ca soluție de electrolit s-a utilizat o soluție 0,35 M sulfură, 0,25 M sulfid, degazată prin aplicarea concomitentă timp de 5 minute a vacuumului (17 mbar) și a câmpului ultrasonor. Determinarea calitativă a hidrogenului degajat s-a făcut prin gaz-cromatografie iar volumul de gaz s-a determinat prin măsurarea cantității de lichid dezlocuit de hidrogenul gazos.

#### **h) PREZENTAREA UNUI MOD DE REALIZARE A INVENȚIEI:**

În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției referitor la procedeul de obținere a fotocatalizatorilor de tipul PdS/ZnS-CdS în condiții hidrotermale.

##### **A. Sinteza ZnS**

Se dizolvă 287,5 g (1 mol)  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  și 5 mL acid acetic în 500 mL apă bidistilată, cu obținerea unei soluții incolore, denumită Soluția 1. Se dizolvă 216 g  $Na_2S \cdot 9H_2O$  (0,9 mol) în 500 mL apă bidistilată cu formarea unei soluții incolore, numită Soluția 2. Se adaugă

Soluția 2 în picături peste Soluția 1, sub agitare, cu formarea unei suspensii albe. Se transvazează suspensia în autoclave de oțel căptușite cu manta de Teflon care se închid etanș și se încălzesc la temperatura de 200 °C. Viteza de creștere a temperaturii este de 2 °C/min. Se menține amestecul la temperatura de reacție timp de 20 h, apoi autoclava se răcește cu viteza de 2 °C/min la temperatura camerei. Precipitatul se filtrează și se spală cu apă bidistilată pe hârtia de filtru, apoi cu alcool etilic absolut. Pulberea de ZnS cristalizată se usucă în vacuum la temperatura de 60 °C.

#### B. Sinteza fotocatalizatorului de tip PdS/ZnS-CdS

Se suspendă 585 mg ZnS cristalizată în 30 mL apă sub ultrasonare în timp de 30 minute. După aceasta, la suspensie se adaugă 2 mL acid acetic glacial sub agitare. După 5 minute la suspensie se adaugă 16 mL soluție de PdCl<sub>2</sub> având concentrația de 0,64 mg/mL PdS. Schimbarea culorii suspensiei de la alb la brun indică reacția dintre ionii de Pd<sup>2+</sup> și ZnS, cu formarea compusului puțin solubil PdS. După 2 minute de omogenizare a suspensiei se adaugă 1070 mg acetat de cadmiu dihidrat. Amestecul se transvazează într-o autoclavă căptușită cu o mantă de PTFE. Autoclava se plasează într-o etuvă la temperatura de 200 °C timp de 72 ore. Viteza de creștere a temperaturii este de 2 °C/min. După trecerea acestui timp, autoclavele se răcesc cu viteza de 2 °C/min la temperatura camerei. Fotocatalizatorul se filtrează, se spală cu apă și la final cu etanol și se usucă sub vacuum la temperatura de 60 °C. Proba se numește FOT1. În mod similar se prepară fotocatalizatorii denumiți FOT2, FOT3 și FOT4, adăugând suspensiei de ZnS câte 8, 4 și respectiv 2 mL soluție PdCl<sub>2</sub>.

#### i) BIBLIOGRAFIE:

1. Reber JF, Rusek M, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90: 824–34.
2. Zhang K, Jing D, Xing C, Guo L, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, 32: 4685–91.
3. Deshpande A, Shah P, Gholap RS, Gupta NM, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, 333: 263–8.
4. Jing D et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 7087–7097.



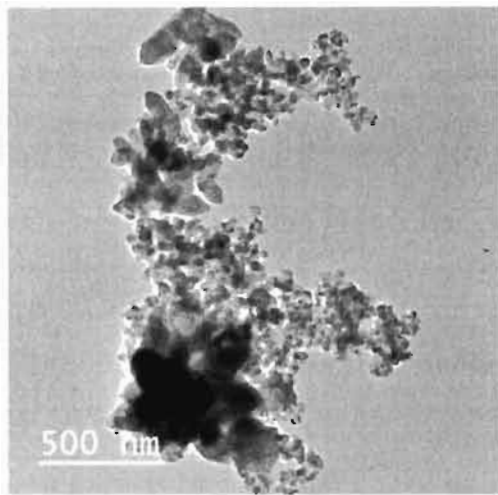
5. Xing C, Zhang Y, Yan W, Guo L, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31: 2018–2024.
6. Li Y, Du J, Peng S, Xie D, Lu G, Li S, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33: 2007–2013.
7. Wang Q, Li J, Bai Y, Lian J, Huang H, Li Z, Lei Z, Shangguan W, *Green Chem.*, 2014, 16: 2728–2735.
8. Wang X, Liu G, Lu GQ, Cheng HM, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 8199–8205.
9. Sathish M, Viswanathan B, Viswanath RP, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31: 891–898.
10. Yan H, Yanga J, Ma G, Wu G, Zonga X, Lei Z, Shi J, Li C, *Journal of Catalysis*, 2009, 266: 165–168.
11. Sasikala R, Gaikwad AP, Sudarsan V, Rao R, Jagannath, Viswanad B, Bharadwaj SR, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17: 6896–6904.
12. Svera P, Racu AV, Mosoarcă C, Ursu D, Linul PA, Băies R, Bănică R, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2016, 18: 1027–1032.
13. Yang J, Yan H, Zong X, Wen F, Liu M, Li C, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2013, 371: 20110430.
14. Zhang YJ, Zhang L, *Applied Surface Science*, 2009, 255: 4863–4866.
15. Rufus IB, Ramakrishnan V, Viswanathan B, Kuriacose JC, *Langmuir*, 1990, 6: 565–567.

## REVENDICĂRILE

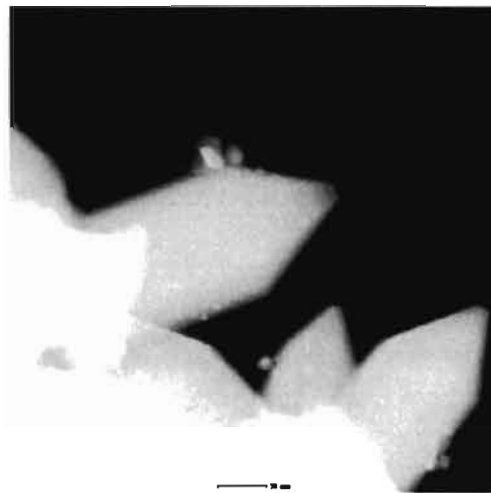
I. Procedeu ieftin de obținere a fotocatalizatorilor calcogenici de tip PdS/ZnS-CdS caracterizat prin aceea că:

- a) Se obține un amestec omogen din nanoparticule de ZnS, precristalizată hidrotermal și „decorată” cu PdS, și săruri solubile de cadmiu pentru atingerea unei concentrații a solidului în amestec cuprinsă între 0,5 și 5 %;
- b) pH-ul suspensiei se aduce, sub agitare, la o valoare cuprinsă între 2,0 și 5,0 prin adaos de acid acetic glacial sau a unei soluții de acid acetic;
- c) Amestecul omogenizat este introdus în autoclava prevăzută cu manta de Teflon, până la un grad de umplere de 80 %;
- d) Se ajustează temperatura sistemului de încălzire astfel: crește până la valoarea de 200 °C cu viteza de 2 °C/min și apoi rămâne în acest regim 72 h, răcirea făcându-se cu aceeași viteză sau cu viteză mai redusă;
- e) La sfârșitul procesului de tratament termic, materialul obținut se spală cu apă distilată și cu etanol și se usucă în vacuum sau în mediu inert la temperatura de 60 °C.

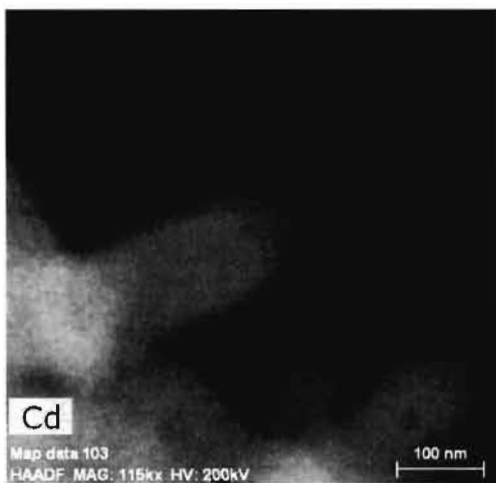
DESENELE EXPLICATIVE



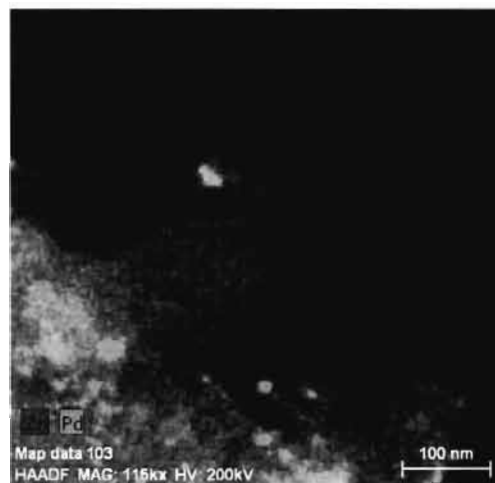
a)



b)

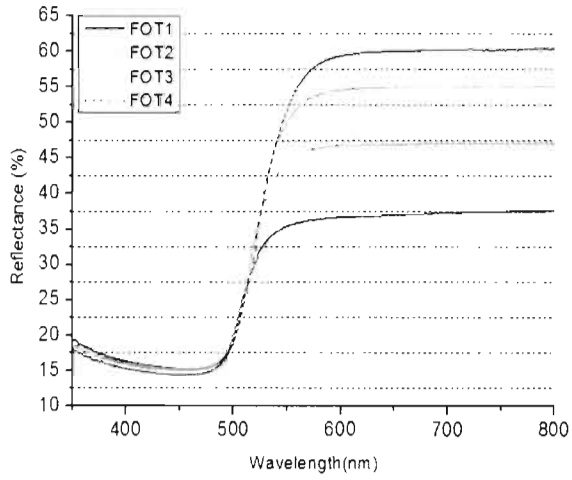


c)

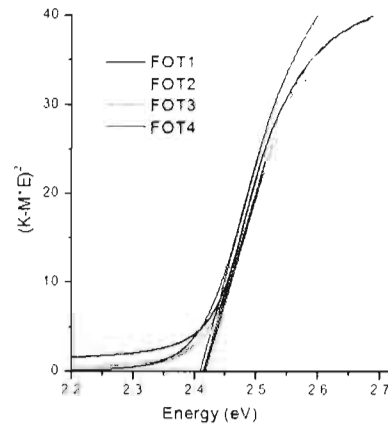


d)

Figura 1

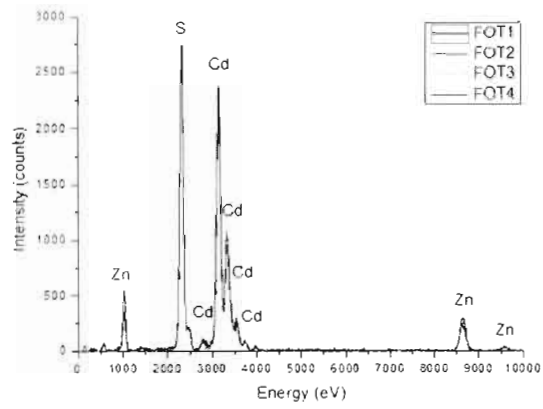


a)

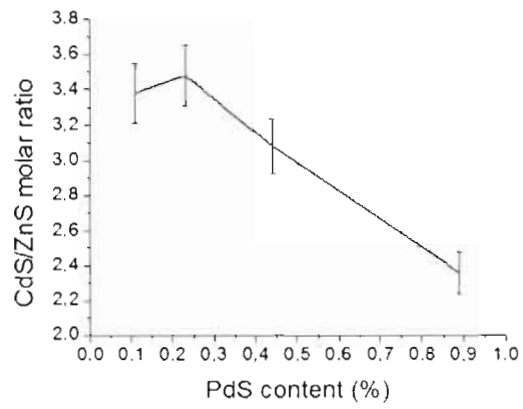


b)

Figura 2



a)



b)

Figura 3

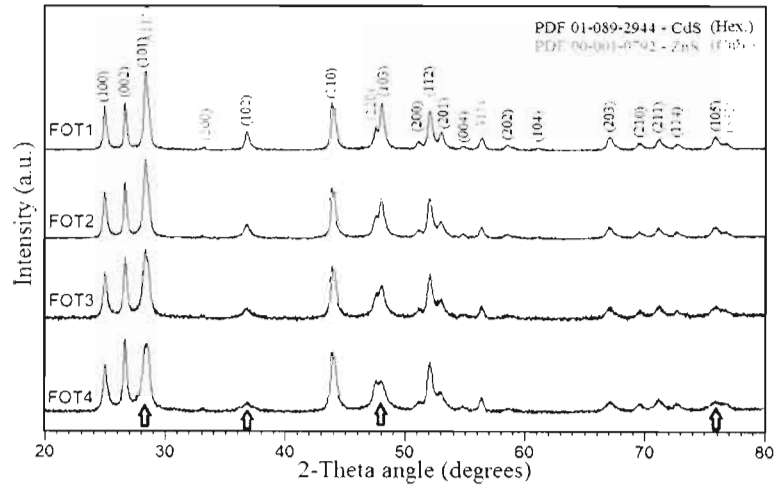


Figura 4

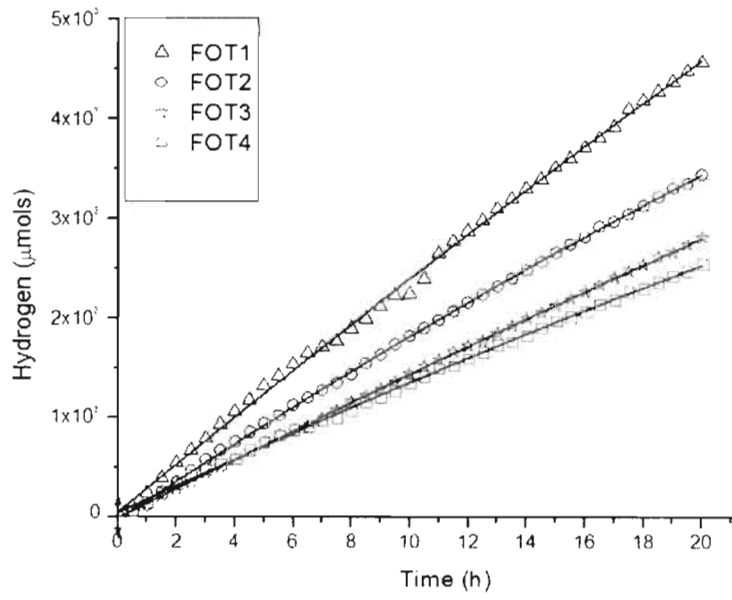


Figura 5