



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2017 00043**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2021** BOPI nr. **11/2021**

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

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU ELECTROCHIMIE  
ȘI MATERIE CONDENSATĂ- INCEMC  
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 BACAINTI,  
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*

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 7608557 (B2); CN 1792458 (A);  
US 2009321244 (A1)**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A FOTOCATALIZATORILOR  
CALCOGENICI DE TIP PdS/ZnS-CdS ACTIVI ÎN VIZIBIL**



# RO 132704 B1

1           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  
3 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  
5 când cationul metalic este situat în perioadele 4-7 ale sistemului periodic, iar ca și calcogen  
se folosește sulful sau seleniul. Excepție fac sulfurile de zinc și de galiu, care nu absorb  
7 lumina în domeniul vizibil. Această valoare redusă a benzii interzise face ca acest tip de foto-  
catalizatori să poată fi utilizați în scopul transformării deșeurilor de hidrogen sulfurat și dioxid  
9 se sulf în produși utili, cum ar fi sulful sau tiosulfatul de sodiu, concomitent cu obținerea  
hidrogenului gazos.

11           Este cunoscut din brevetul **US 7608557 (B2)** obținerea unui fotocatalizator cu o  
activitate catalitică ridicată, cu o durată lungă de viață, poate utiliza lumina vizibilă așa cum  
13 este pentru reacțiile fotocatalitice, este util în special pentru generarea de hidrogen, fotocata-  
lizatorul cuprinde sulfura de cadmiu, obținerea CdS se realizează prin dizolvarea reactivă a  
15 CdO, ceea ce conferă o morfologie specială produsului obținut având o structură capsulară.

De asemenea, este cunoscut din cererea de brevet **CN 1792458 (A)** un procedeu de  
17 preparare a sulfurii de cadmiu având ca fotocatalizator utilizat pentru prepararea hidrogenului  
include etape precum descompunerea termică a acetatului de cadmiu la 300-600°C pentru  
19 a obține oxid de cadmiu, sulfurare termică la 200-400°C pentru a obține sulfura de cadmiu  
și depunerea Pt prin metoda de reducere optică, avantajele sale sunt activitatea ridicată de  
21 generare a hidrogenului și stabilitatea ridicată pentru rezistența la oxidarea suprafeței și la  
coroziune optică.

23           Este cunoscută din cererea de brevet **US 2009321244 (A1)** conversia apei în  
hidrogen și oxigen și, mai ales, la conversia apei în hidrogen și oxigen folosind lumina  
25 soarelui și un fotocatalizator anorganic ce include un element selectat dintre Cu, Al, Ti, Ga,  
Cd, Zn, W, Fe, Sn, Si sau orice combinație a acestora, apa este sub formă de vapori de apă.

27           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  
29 lungime de undă mai redusă de 500 nm. În general, pentru creșterea eficienței fotocatali-  
zatorilor pe bază de CdS [**Reber J.F., Rusek M., J. Phys. Chem., 1986, 90: 824-34**],  
31 [**Zhang K., Jing D., Xing C., Guo L., Int. J. Hydrogen Energy, 2007, 32: 4685-91**],  
[**Deshpande A., Shah P., Gholap R.S., Gupta N.M., J. ColloidInterface Sci., 2009, 333:**  
33 **263-8**], 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  
35 substanță este reprezentată cel mai adesea de nanoparticule de Pt sau de Pd.

Amestecurile de fotocatalizatori de tip CdS-ZnS au o eficiență fotocatalitică mai bună  
37 pentru reacția de descompunere a apei decât compușii CdS și ZnS aflați în stare pură. În  
același timp, pentru ca eficiența fotocatalizatorilor să fie maximă, este nevoie de un contact  
39 intim între nanoparticulele de CdS și cele de ZnS, pentru a asigura injectarea purtătorilor de  
sarcină generați de radiația electromagnetică între particulele semiconductoare. Acest  
41 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  
43 combinată hidrotermală-precipitare. Raportul molar CdS:ZnS cuprins între 1:1 și 2:1 conduce  
la obținerea celor mai eficienți fotocatalizatori. Utilizarea fotocatalizatorilor suportați pe benzi  
45 polimerice conduce la un proces fotocatalitic mult mai economic deoarece nu este necesară  
agitarea pentru menținerea în suspensie a fotocatalizatorului. Pentru a preveni oxidarea

# RO 132704 B1

ionilor sulfura din structura CdS (fotocoroziunea fotocatalizatorului), reacțiile de fotocataliză 1  
trebuie conduse în prezența ionilor  $S^{2-}$  și  $SO_3^{2-}$ , cu rol de captatori de goluri („hole 3  
scavenger”, în limba engleză) [Jing D. et al., **International Journal of Hydrogen Energy**, 3  
**2010, 35: 7087-7097**]. Chiar și în aceste condiții, după timpi de fotocataliză cuprinși între 5  
câteva ore și câteva zeci de ore, activitatea fotocatalizatorului începe să scadă [Xing C., 5  
Zhang Y., Yan W., Guo L., **International Journal of Hydrogen Energy**, 2006, 31: 2018- 7  
2024], [Li Y., Du J., Peng S., Xie D., Lu G., Li S., **International Journal of Hydrogen 7  
Energy**, 2008, 33:2007-2013], [ Wang Q., Li J., Bai Y., Lian J., Huang H., Li Z., Lei Z., 9  
Shangguan W., **Green Chem.**, 2014, 16: 2728-2735]. Printr-o metodă nouă de sulfurare 9  
termală în două etape se poate obține CdS foarte stabilă. Acoperirea nanobarelor de ZnO 11  
cu un strat „fereastră” de CdS pare să fie o soluție alternativă [Wang X., Liu G., Lu G.Q., 11  
Cheng H.M., **International Journal of Hydrogen Energy**, 2010, 35: 8199-8205]. Pentru a 13  
facilita transferul electronului din banda de conducție a CdS la molecula de apă, CdS este 13  
adesea „decorată” cu metale nobile, cum ar fi Pt [Sathish M., Viswanathan B., Viswanath 15  
R.P., **International Journal of Hydrogen Energy**, 2006,31:891-898], [ Yan H., Yanga J., 15  
Ma G., Wu G., Zonga X., Lei Z., Shi J., Li C., **Journal of Catalysis**, 2009, 266: 165-168], 17  
Pd [Sasikala R., Gaikwad A.P., Sudarsan V., Rao R., Jagannath, Viswanad B., 17  
Bharadwaj S.R., **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2015, 17: 6896-6904], [Svera P., Racu A.V., 19  
Mosoarcă C., Ursu D., Linul P.A., Băies R., Bănică R., **Journal of Optoelectronics and 19  
Advanced Materials**, 2016, 18: 1027-1032], Ru [ Yang J., Yan H., Zong X., Wen F., Liu 21  
M., Li C., **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical 21  
and Engineering Sciences**, 2013, 371: 20110430], [Zhang Y.J., Zhang L., **Applied Surface 23  
Science**, 2009, 255: 4863-4866], Rh [Rufus I.B., Ramakrishnan V., Viswanathan B., 23  
Kuriacose J.C., **Langmuir**, 1990, 6: 565-567] care cresc puternic prețul fotocatalizatorului.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în creșterea cristalinității sulfurii 25  
de cadmiu și realizarea unor heterojuncțiuni PdS/ZnS-CdS prin utilizarea ZnS precristalizată 27  
hidrotermal, cu adaos de PdS, ca sursă de ioni sulfură.

Cu cât dimensiunile nanoparticulelor sunt mai reduse, cu atât concentrația defectelor 29  
structurale este mai mare, în primul rând datorită variației lungimii și tăriei legăturii chimice 29  
de la exteriorul spre interiorul nanoparticulei. În spectrul XRD caracteristic materialului 31  
aceasta se recunoaște prin maxime de difracție de intensități reduse și lățimi la jumătatea 31  
înălțimii mari. De asemenea, viteza de solubilizare a nanoparticulelor cu dimensiuni foarte 33  
reduse este mai mare iar ionii străini pot difuza cu viteză mai mare dinspre exteriorul spre 33  
interiorul nanoparticulei. Dacă ca sursă de ioni sulfura pentru sinteza fotocatalizatorilor se 35  
utilizează sulfura de zinc, concentrația ionilor sulfura în sistem va fi cu atât mai mare cu cât 35  
dimensiunile cristalitelor de ZnS sunt mai reduse. La adăugarea ionilor de cadmiu în sistem 37  
are loc nucleația heterogenă, când centrii de nucleație sunt reprezentați de nanoparticulele 37  
de CdS, și nucleația omogenă, fără centri de nucleație. Prin procesul de precristalizare 39  
hidrotermală a ZnS, dimensiunile cristalelor cresc, iar densitatea defectelor structurale se 39  
diminuează.

Utilizarea sulfurii de zinc precristalizată pentru sinteza fotocatalizatorilor de tip 41  
PdS/ZnS-CdS, conform invenției ceea ce conduce la obținerea unor cristale mai mari de CdS 43  
prin utilizarea, pentru nucleația heterogenă, a unei suspensii de ZnS cu o densitate redusă 43  
de centri de nucleație și o disponibilitate mai redusă de a forma soluții solide de tipul 45  
 $Zn_{1-x}Cd_xS$ .

# RO 132704 B1

1           Procedeul de obținere a fotocatalizatorilor de tipul PdS/ZnS-CdS în condiții hidro-  
termale conform invenției implică două etape, și anume:

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

7           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  
9           de 200°C, iar la final fotocatalizatorul obținut se usucă în vacuum.

11          Procedeul conform invenției necesită obținerea unui amestec compus din nanopar-  
ticule de ZnS, precristalizate hidrotermal și „decorate” cu PdS, și săruri solubile de cadmiu,  
pentru atingerea unei concentrații a solidului în amestec cuprinsă între 0,5 și 5%. pH-ul  
13          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  
15          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  
17          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  
19          usucă în vacuum sau în mediu inert la temperatura de 60°C.

21          Fotocatalizatorii calcogenici s-au obținut astfel prin creșterea cristalității 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”  
23          nanoparticulele de ZnS se desprind în cursul procesului hidrotermal, atașându-se mai apoi  
cristalelor de CdS.

25          Utilizarea ZnS ca sursă de ioni sulfură prezintă următoarele avantaje:  
- diminuarea prețului de cost și al gradului de toxicitate al sintezei; astfel, din reacție  
27          nu rezultă hidrogen sulfurat ca în cazul utilizării tioureei drept sursă de sulf;  
- nu sunt necesare săruri solubile de zinc;  
29          - 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.

31          Pentru evidențierea faptului că utilizarea unor nanoparticule precristalizate de ZnS  
conduce la formarea unor cristale mari de CdS, fotocatalizatorii au fost caracterizați prin  
33          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  
35          (PdS(0,22%)/ZnS-CdS) și FOT4 (PdS(0,11%)/ZnS-CdS).

37          În fig. 1 se prezintă imaginile TEM (a), STEM (b) și hărțile EDX (c și d) pentru  
fotocatalizatorul FOT1. În fig. 1a și 1b, din imaginile de microscopie electronică de transmisie  
39          (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) evi-  
41          dențiază clar că formațiunile cristalizate hexagonale sunt cristale de CdS, celelalte fiind nano-  
cristale de ZnS încărcate cu cocatalizator pe bază de Pd. În fig. 1c și 1d, hărțile EDX pun în  
43          evidență existența heterojoncțiunilor de tip ZnS/CdS și PdS/ZnS-CdS. Așadar nanoparti-  
culele de PdS care „decorează” nanoparticulele de ZnS se desprind în cursul procesului  
45          hidrotermal, atașându-se mai apoi cristalelor hexagonale de CdS.

47          În fig. 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

# RO 132704 B1

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 fig. 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 fig. 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 (fig. 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  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$  dopate cu paladiu.

În fig. 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 fig. 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 min 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.

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.

## Sinteza ZnS.

Se dizolvă 287,5 g (1 mol)  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  și 5 mL acid acetic în 500 mL apă bidistilată, cu obținerea unei soluții incolore, denumită Soluția 1. Se dizolvă 216 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (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  $200^\circ\text{C}$ . Viteza de creștere a temperaturii este de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Se menține amestecul la temperatura de reacție timp de 20 h, apoi autoclavă se răcește cu viteza de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  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  $60^\circ\text{C}$ . Sinteza fotocatalizatorului de tip PdS/ZnS-CdS

Se suspendă 585 mg ZnS cristalizată în 30 mL apă sub ultrasonare în timp de 30 min. După aceasta, la suspensie se adaugă 2 mL acid acetic glacial sub agitare. După 5 min la suspensie se adaugă 16 mL soluție de  $\text{PdCl}_2$  având concentrația de 0,64 mg/mL PdS. Schimbarea culorii suspensiei de la alb la brun indică reacția dintre ionii de  $\text{Pd}^{2+}$  și ZnS, cu formarea compusului puțin solubil PdS. După 2 min de omogenizare a suspensiei se adaugă 1070 mg acetat de cadmiu dihidrat. Amestecul se transvazează într-o autoclavă căptușită cu o mantă de PTFE. Autoclavă se plasează într-o etuvă la temperatura de  $200^\circ\text{C}$  timp de 72 h. Viteza de creștere a temperaturii este de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . După trecerea acestui timp, autoclavele se răcesc cu viteza de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  la temperatura camerei. Fotocatalizatorul se filtrează, se spală cu apă și la final cu etanol și se usucă sub vacuum la temperatura de  $60^\circ\text{C}$ . 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  $\text{PdCl}_2$ .

# RO 132704 B1

1

## Revendicare

3

Procedeu de obținere a fotocatalizatorilor calcogenici de tip PdS/ZnS-CdS utilizați în reacția de descompunere a apei cu ajutorul luminii solare, **caracterizat prin aceea că**,  
5 cuprinde următoarele etape:

5

7

- se obține un amestec omogen din nanoparticule de sulfură de zinc, precristalizată hidrotermal din sulfat de zinc, acid acetic și sulfură de sodiu în apă bidistilată la care se adaugă clorură de paladiu și acetat de cadmiu pentru atingerea unei concentrații a solidului în amestec cuprinsă între 0,5 și 5%;

9

11

- 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;

13

- se ajustează temperatura sistemului de încălzire 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;

15

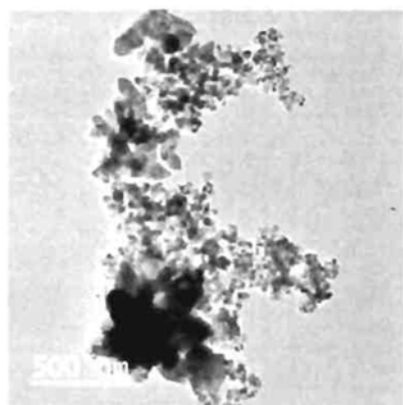
- materialul obținut se spală cu apă distilată și cu etanol și se usucă în vacuum sau în mediu inert la temperatura de 60°C rezultând fotocatalizatorul de tip PdS/ZnS-Cd.

(51) Int.Cl.

**B01J 27/02** (2006.01);

**B01J 27/04** (2006.01);

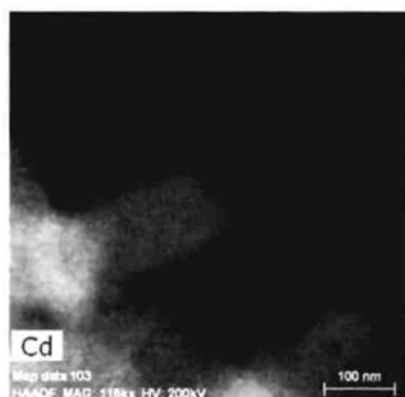
**B01J 35/02** (2006.01)



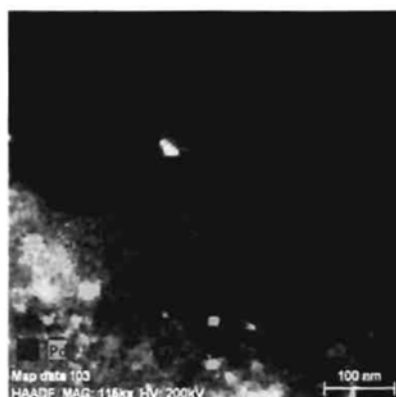
a)



b)



c)



d)

Fig. 1

(51) Int.Cl.

**B01J 27/02** (2006.01),

**B01J 27/04** (2006.01),

**B01J 35/02** (2006.01)

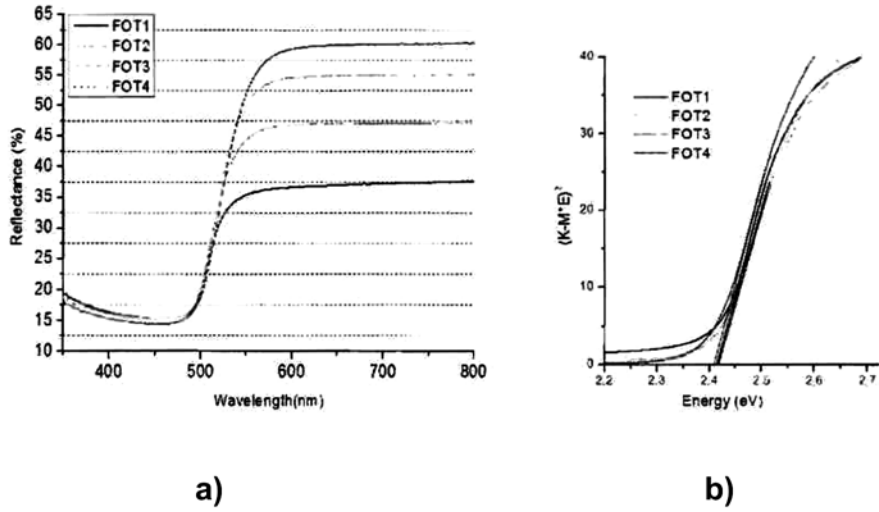


Fig. 2

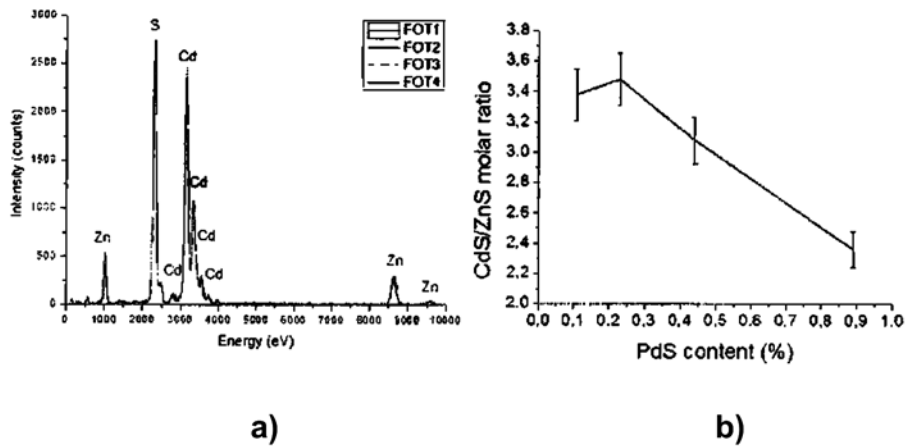


Fig. 3



(51) Int.Cl.

**B01J 27/02** (2006.01);

**B01J 27/04** (2006.01);

**B01J 35/02** (2006.01)

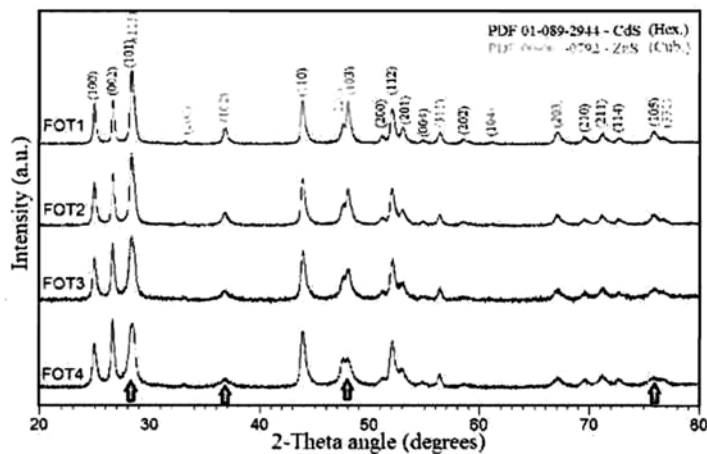


Fig. 4

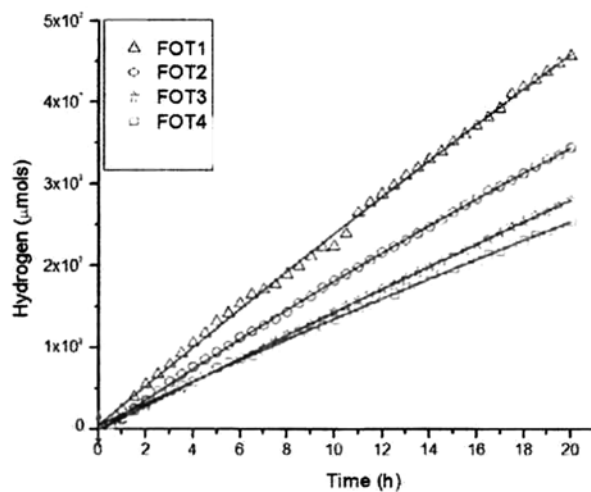


Fig. 5



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
 sub comanda nr. 516/2021