

**MATERIALE PE BAZĂ DE $Cd_xZn_{1-x}S$
UTILIZATE
CA FOTOCATALIZATORI ACTIVI
ÎN VIZIBIL PENTRU PRODUCEREA
HIDROGENULUI**

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul INGINERIA MATERIALELOR
de către

ing. Paula Svera

Conducători științifici: prof.univ.dr.ing. Viorel-Aurel Șerban
prof.univ.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin
Referenți științifici: prof.univ.dr.ing. Petru Ilea
prof.univ.dr.ing. Corneliu M.Crăciunescu
prof.univ.dr.dr.habil.PI-1 Mihai V.Putz

Ziua susținerii tezei: 22.10.2019

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 9. Inginerie Mecanică |
| 2. Chimie | 10. Știința Calculatoarelor |
| 3. Energetică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 4. Ingineria Chimică | 12. Ingineria sistemelor |
| 5. Inginerie Civilă | 13. Inginerie energetică |
| 6. Inginerie Electrică | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor |
| 8. Inginerie Industrială | 16. Inginerie și Management |

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2019

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
Tel./fax 0256 403823
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Universității Politehnica Timișoara.

Adresez mulțumiri deosebite conducătorilor de doctorat, domnului Prof. Dr. Ing. Viorel-Aurel Șerban și domnului Prof. Dr. Ing. Nicolae Vaszilcsin, pentru îndrumarea științifică, sprijinul și răbdarea acordată pe parcursul perioadei de cercetare și elaborare a prezentei teze de doctorat. Îmi exprim o deosebită recunoștință față de membrii comisiei de doctorat și de îndrumare care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei și pentru sugestiile științifice acordate în scopul îmbunătățirii lucrării de doctorat. Deosebite mulțumiri adresez domnului C.Ș. I Dr.ing. Viorel Zoltan Sasca și echipei sale, C.Ș. III Dr.ing. Orsina Verdeș, ACS Dr.ing. Mariana Șuba și C.Ș. I Dr.ing. Alexandru Popa, pentru ajutorul acordat în vederea realizării testărilor gaz-cromatografice de la departamentul de Cataliză al Institutului de Chimie "Coriolan Drăgulescu" din Timișoara și pentru experiența profesională dobândită în cadrul acestei perioade. Domnului C.Ș. II Dr.ing. Daniel Ursu îi mulțumesc pentru buna colaborare și pentru cunoștințele împărtășite în scopul realizării cu succes a materialelor fotocatalitice.

Toată recunoștința și cele mai calde mulțumiri adresez părinților mei, Marija și Paun Svera, surorii mele, Aneta Svera, și soțului meu, Cătălin Ianăși, care m-au susținut din toate punctele de vedere, încurajându-mă să continui și să finalizez această teză.

Timișoara, octombrie 2019

Paula Svera (căsătorită Ianasi)

Această lucrare o dedic părinților Marija și Paun Svera

Svera Paula

Materiale pe bază de $Cd_xZn_{1-x}S$ utilizate ca fotocatalizatori activi în vizibil pentru producerea hidrogenului

Teze de doctorat ale UPT, Seria S.15, Nr. 32, Editura Politehnica, 2019, 120 pagini, 82 figuri, 25 tabele.

ISSN: 2285-1720

ISSN-L: 2285-1720

ISBN: 978-606-35-0326-9

Cuvinte cheie: fotocatalizatori, descompunerea apei, CdS, ZnS, semiconductori

Rezumat:

Creșterea populației la nivel global împreună cu dezvoltarea tehnologiei și energiei utilizate, are ca și consecință poluarea tot mai mare a mediului și implicit consumul tot mai mare a combustibililor fosili. Având în vedere cele menționate, noi resurse de energie sunt necesare, în acest sens hidrogenul reprezentând potențial mare de utilizare în viitorul apropiat. Hidrogenul poate fi produs dintr-o varietate de materii prime. Acestea includ gazele naturale și cărbunele, precum și resursele regenerabile, cum ar fi bioamasa și apa, sub influența altor energii regenerabile (lumina soarelui, energia eoliană, sau hidro-energia). În această lucrare s-a urmărit obținerea hidrogenului prin descompunerea fotocatalitică a apei, avantajul metodei față de restul fiind utilizarea a două resurse naturale, nepoluante, apa și lumina solară, iar produsul obținut (hidrogenul) nu este însoțit de alți coproduși. Direcțiile studiului doctoral au urmărit realizarea următoarelor obiective: folosirea unei surse de Zn neutilizate până acum în procesul de descompunere fotocatalitică a apei cu semiconductori de tip $Cd_xZn_{1-x}S$, sinteza și caracterizarea materialelor de tip $Cd_xZn_{1-x}S$ cu abilitatea de a obține hidrogen, conceperea unei instalații de testare a hidrogenului și cercetări experimentale privind influența parametrilor de sinteză (concentrația de Zn, temperatura și durata tratamentului termic, prezența catalizatorului și a stabilizatorului organic) asupra producției de hidrogen. Toate materialele obținute au fost tratate hidrotermal și caracterizate prin difracția razelor X (XRD), spectroscopia UV-Vis (UV-VIS), spectroscopia Raman, microscopia electronică de baleaj (SEM), microscopia electronică de transmisie (TEM), spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDAX), spectrometrie de fluorescență, metoda Brunauer-Emmet-Teller (BET) și gaz-cromatografie (GC).

CUPRINS

CUPRINS	5
Lista de Tabele	10
Lista de Figuri.....	10
INTRODUCERE.....	14
PARTEA 1: STUDIU DE LITERATURĂ.....	15
CAPITOLUL 1 – CARACTERIZAREA GENERALĂ A FOTOCATALIZATORILOR PE BAZĂ DE Cd	15
1.1. Hidrogenul. Generalități.....	15
1.2. Metodele de obținere a hidrogenului	16
1.2.1. Producția hidrogenului din combustibili fosili	17
1.2.1.1. Producția hidrogenului din gaze naturale	17
1.2.1.1.a. Metodele de reformare	17
1.2.1.1.b. Metode de obținere prin piroliză	18
1.2.1.2. Producția hidrogenului din petrol.....	18
1.2.1.3. Producția hidrogenului din cărbune.....	19
1.2.1.3.a. Gazeificarea	19
1.2.2. Producția hidrogenului folosind energia nucleară	19
1.2.2.1. Descompunerea termochimică a apei (termoliza apei)	20
1.2.2.2. Electroliza apei	20
1.2.3. Producția hidrogenului din resurse regenerabile	20
1.2.3.1. Producția hidrogenului folosind bioenergie.....	21
1.2.3.1.a. Tratarea termochimică a biomasei	21
1.2.3.1.b. Fermentația	21
1.2.3.1.c. Biofotoliza.....	22
1.2.3.2. Energia eoliană	22
1.2.3.3. Producția de hidrogen cu ajutorul energiei solare	22
1.2.3.3.a. Metoda termochimică (termoliza)	22
1.2.3.3.b. Descompunerea fotocatalitică a apei (fotocataliza).....	23
1.3. Provoacăările metodei fotocatalitice de descompunere a apei	23
1.4. Fundamentele procesului fotocatalitic de descompunere a apei.....	24
1.4.1. Agentul de sacrificiu	26
1.4.2. Sistemul de mediatori electronici	27

6 Cuprins

1.4.3. Catalizatori	27
1.4.4. Nanocompozitele pentru producerea fotocatalitică a hidrogenului la lumina din domeniul vizibil	28
1.4.5. Heterojoncțiunile	29
1.5. Tipuri de semiconductori pentru degajarea hidrogenului	31
1.5.1. Nanocompozitele pe bază de CdS	31
1.6. Factorii care influențează descompunerea apei	34
1.7. Instalația de fotocataliză	34
PARTEA A 2-a: CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	36
CAPITOLUL 2 – MATERIALE ȘI METODE EXPERIMENTALE	36
2.1. Reactivi și precursori.....	36
2.2. Prepararea materialelor	37
2.2.1. Obținerea precursorilor de CdS	37
2.2.2. Obținerea fotocatalizatorilor.....	38
2.2.2.1. Obținerea fotocatalizatorilor cu $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ca sursă de Zn. 38	
2.2.2.1.1. Obținerea fotocatalizatorilor cu concentrații diferite de Zn	38
2.2.2.2. Obținerea fotocatalizatorilor cu $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ca sursă de Zn.....	40
2.2.2.2.1. Obținerea fotocatalizatorilor cu concentrații diferite	40
2.2.2.2.2. Obținerea fotocatalizatorilor la temperaturi diferite	41
2.2.2.2.3. Obținerea fotocatalizatorilor la perioade de tratament termic diferite.....	41
2.2.2.2.4. Obținerea fotocatalizatorilor în prezența catalizatorului și a stabilizatorului	42
2.3. Procedura de obținere a hidrogenului prin fotocataliză.....	43
2.3.1. Testarea prin măsurarea directă a volumului (testarea volumetrică) 43	
2.3.2. Testarea cu gaz-cromatograf în timp real	44
2.4. Metode de caracterizare	46
2.4.1. Difractometrie de raze X (XRD)	46
2.4.2. Spectroscopia UV-VIZ	46
2.4.3. Spectroscopie Raman.....	47
2.4.4. Microscopia Electronică de Baleaj (SEM)	48
2.4.5. Microscopia Electronică de Transmisie (TEM).....	48
2.4.6. Spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDAX).....	48
2.4.7. Spectrometrie de fluorescență	49

2.4.8. Izoterme de adsorbție-desorbție cu azot	49
2.4.9. Gaz-cromatografie.....	50
CAPITOLUL 3 - CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA PRECURSORILOR ȘI A MATERIALELOR FOTOCATALITICE OBȚINUTE FOLOSIND $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ CA SURSĂ DE Zn.....	51
3.1. Caracterizarea și testarea precursorilor	51
3.1.1. Spectrele de difracție a razelor X.....	51
3.1.2. Spectrele UV-VIZ	53
3.1.3. Testul volumetric.....	54
3.1.4. Determinarea eficienței fotocatalitice cu ajutorul analizei gaz- cromatografice	55
3.2. Caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor cu faza cristalină hexagonal- cubică pornind de la precursorul CdS7	55
3.2.1. Spectrele de difracție a razelor X.....	55
3.2.2. Spectrele UV-VIZ	57
3.2.3. Testul volumetric.....	59
3.3. Caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor cu faza cristalină hexagonală pornind de la precursorul CdS15	59
3.3.1. Spectrele de difracție a razelor X.....	59
3.3.2. Spectrele UV-VIZ	60
3.3.3. Testul volumetric.....	62
3.4. Caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor cu faza cristalină cubică pornind de la precursorul CdS42	63
3.4.1. Spectrele de difracție a razelor X.....	63
3.4.2. Spectrele UV-VIZ	64
3.4.3. Testul volumetric.....	65
CAPITOLUL 4 – CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA MATERIALELOR FOTOCATALITICE OBȚINUTE UTILIZÂND $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ CA SURSĂ DE Zn	66
4.1. Caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor pe bază de CdS7 și $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ cu concentrații de Zn diferite	66
4.1.1. Spectrele de difracție a razelor X.....	66
4.1.2. Analizele EDAX.....	67
4.1.3. Imaginile SEM.....	68
4.1.4. Imaginile TEM	69
4.1.5. Spectrele UV-VIZ	69

8 Cuprins

4.1.6. Spectrele de fluorescență	72
4.1.7. Spectrele Raman	73
4.1.8. Analizele BET	74
4.1.9. Testul volumetric.....	76
4.1.10. Determinarea eficienței fotocatalitice cu ajutorul analizei gaz- cromatografice	77
4. 2. Caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor pe bază de CdS7 și ZnSO ₄ ·7H ₂ O obținuți la temperaturi diferite	78
4.2.1. Spectrele de difracție a razelor X.....	78
4.2.2. Analizele EDAX.....	79
4.2.3. Imaginile SEM.....	79
4.2.4. Imaginile TEM	80
4.2.5. Spectrele UV-VIZ	81
4.2.6. Spectrele de fluorescență	82
4.2.7. Spectrele Raman	83
4.2.8. Analizele BET	84
4.2.9. Determinarea eficienței fotocatalitice cu ajutorul analizei gaz- cromatografice	85
4.3. Caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor tratați termic la perioade diferite.....	85
4.3.1. Spectrele de difracție a razelor X.....	86
4.3.2. Analizele EDAX.....	87
4.3.3. Imaginile SEM.....	87
4.3.4. Imaginile TEM	88
4.3.5. Spectrele UV-VIZ	88
4.3.6. Spectrele de fluorescență	89
4.3.7. Spectrele Raman	90
4.3.8. Analizele BET	91
4.3.9. Determinarea eficienței fotocatalitice cu ajutorul analizei gaz- cromatografice	92
4.4. Caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor în prezența oxidului de grafenă și a catalizatorului de Pd.....	92
4.4.1. Spectrele de difracție a razelor X.....	93
4.4.2. Analizele EDAX.....	94
4.4.3. Imaginile SEM.....	94

4.4.4. Imaginile TEM	95
4.4.5. Spectrele UV-VIZ	95
4.4.6. Spectrele de fluorescență	97
4.4.7. Spectrele Raman	97
4.4.8. Analizele BET	98
4.4.9. Determinarea eficienței fotocatalitice cu ajutorul analizei gaz- cromatografice	100
CAPITOLUL 5 – CONCLUZII.....	101
BIBLIOGRAFIE	105
LISTĂ LUCRĂRI	116

Lista de Tabele

- Tabelul 1 - Cantitățile și raporturile molare folosite în sinteză pentru fotocatalizatorii obținuți din precursorul CdS7 cu faza cristalină hexagonal-cubică
- Tabelul 2 - Cantitățile și raporturile molare folosite în sinteză pentru fotocatalizatorii obținuți din precursorul CdS15 cu faza cristalină hexagonală
- Tabelul 3 - Cantitățile și raporturile molare folosite în sinteză pentru fotocatalizatorii obținuți din precursorul CdS42 cu faza cristalină cubică
- Tabelul 4 - Cantitățile și raporturile molare folosite în sinteză
- Tabelul 5 - Parametrii utilizați în sinteza fotocatalizatorilor tratați la temperaturi diferite
- Tabelul 6 - Parametrii utilizați în sinteza fotocatalizatorilor tratați la perioade de tratament termic diferite
- Tabelul 7 - Parametrii utilizați în sinteza fotocatalizatorilor cu stabilizator și catalizator
- Tabelul 8 - Rezultatele testărilor volumetrice după 12 h
- Tabelul 9 - Rezultatele gaz-cromatografice pentru probele CdS7 și CdS15
- Tabelul 10 - Rezultatele testelor volumetrice după 12 h
- Tabelul 11 - Rezultatele testărilor volumetrice după 12 h
- Tabelul 12 - Rezultatele testărilor volumetrice după 12 h
- Tabelul 13 - Dimensiunea cristalitelor calculată cu ecuația lui Debye-Scherrer
- Tabelul 14 - Parametrii morfologici calculați din izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor cu concentrații diferite de Zn
- Tabelul 15 - Rezultatele volumetrice după 12 h
- Tabelul 16 - Valorile gaz-cromatografice a fotocatalizatorilor cu concentrații diferite de Zn
- Tabelul 17 - Dimensiunea cristalitelor calculate utilizând ecuația lui Debye-Scherrer
- Tabelul 18 - Parametrii morfologici calculați din izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor obținuți la temperaturi diferite
- Tabelul 19 - Valorile gaz-cromatografice a fotocatalizatorilor obținuți la temperaturi diferite
- Tabelul 20 - Dimensiunea cristalitelor calculate cu ecuația lui Debye-Scherrer
- Tabelul 21 - Parametrii morfologici calculați din izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor obținuți la perioade diferite de tratament termic
- Tabelul 22 - Valorile gaz-cromatografice a fotocatalizatorilor obținuți la perioade diferite de tratament termic
- Tabelul 23 - Mărimile particulelor calculate cu ecuația lui Debye-Scherrer
- Tabelul 24 - Parametrii morfologici calculați din izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor în prezența GO și a catalizatorului de paladiu
- Tabelul 25 - Valorile gaz-cromatografice a fotocatalizatorilor în prezența GO și a catalizatorului

Lista de Figuri

- Figura 1 - Clasificarea metodelor de obținere a hidrogenului din combustibili fosili, energie nucleară și energie regenerabilă
- Figura 2 - Resursele principale de producție a hidrogenului
- Figura 3 - Reprezentarea grafică a producției de hidrogen folosind energia nucleară
- Figura 4 - Reprezentarea grafică a producției de hidrogen folosind resursele regenerabile

Figura 5 - Mecanismul de descompunere fotocatalitică a apei
Figura 6 - Reducerea/oxidarea apei în prezența agentului de sacrificiu
Figura 7 - Procesul de descompunere a apei în sistemul Z-schema
Figura 8 - Reprezentarea heterojoncțiunii de tipul 1
Figura 9 - Reprezentarea heterojoncțiunii de tipul 2
Figura 10 - Reprezentarea heterojoncțiunii de tipul 3
Figura 11 - Reprezentarea migrării electronilor fotoexcitați de la banda de conducție a CdS la grafenă
Figura 12 - Reprezentarea mecanismului general de descompunere a apei în procesul de fotocataliză împreună cu componentele de bază ale instalației: 1- reactorul; 2- sursa de lumină; 3- gaz cromatograf
Figura 13 - Reprezentarea mecanismului general de descompunere a apei care are loc în celula fotoelectrochimică împreună cu componentele de bază ale instalației: 1- fotoanodul (semiconductorul); 2- contraelectrodul (metalul); 3- electrolitul; 4- potențiostatul
Figura 14 - Reprezentarea etapelor de obținere pentru precursorii de CdS
Figura 15 - Reprezentarea schematică (stânga) și imaginea (dreapta) autoclavei folosite la sinteza materialelor
Figura 16 - Reprezentarea etapelor de obținere a fotocatalizatorilor utilizând $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ca sursă de Zn în concentrații diferite pornind de la precursorii de CdS cu faza hexagonală, cubică și hexagonal-cubică
Figura 17 - Reprezentarea etapelor de obținere a fotocatalizatorilor utilizând $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ca sursă de Zn în concentrații diferite pornind de la precursorul de CdS cu faza hexagonal-cubică
Figura 18 - Reprezentarea etapelor de obținere a fotocatalizatorilor utilizând $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ca sursă de Zn la diferite temperaturi pornind de la precursorul de CdS cu faza hexagonal-cubică
Figura 19 - Reprezentarea etapelor de obținere a fotocatalizatorilor utilizând $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ca sursă de Zn, la diferite perioade de tratament termic, pornind de la precursorul de CdS cu faza hexagonal-cubică
Figura 20 - Reprezentarea etapelor de obținere a fotocatalizatorilor utilizând $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ca sursă de Zn în prezența catalizatorului și a stabilizatorului pornind de la precursorul de CdS cu faza hexagonal-cubică
Figura 21 - Instalația de testare volumetrică
Figura 22 - Instalația de fotocataliză: 1- lampa de xenon (300W); 2- agitatorul magnetic; 3- reactorul; 4- ventilatorul; 5- biureta; 6- butelia cu azot; 7- pompa de vid
Figura 23 - Instalația de testare cu gaz cromatograf
Figura 24 - Instalația de fotocataliză: 1- lampa de xenon (300W); 2- agitatorul magnetic; 3- reactorul; 4- ventilatorul; 5- gaz cromatograf; 6- butelia cu argon; 7- pompa de vid
Figura 25 - Spectrele XRD a precursorilor de CdS
Figura 26 - Spectrele UV-Viz a precursorilor obținuți
Figura 27 - Benzile interzise calculate a precursorilor obținuți
Figura 28 - Spectrele XRD a fotocatalizatorilor obținuți din precursorul CdS și concentrații de Zn diferite
Figura 29 - Spectrele UV-Viz a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 10%, 20%, 30% și 40%
Figura 30 - Spectrele UV-Viz a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 50%, 80% și 90%

Figura 31 - Benzile interzise calculate a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 10%, 20%, 30% și 40%

Figura 32 - Benzile interzise calculate a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 50%, 80% și 90%

Figura 33 - Spectrele XRD ale fotocatalizatorilor obținuți din precursorul CdS15 și concentrații de Zn diferite

Figura 34 - Spectrele UV-Viz a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 10%, 20%, 30% și 40%

Figura 35 - Spectrele UV-Viz a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 50%, 80% și 90%

Figura 36 - Benzile interzise calculate a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 10%, 20%, 30% și 40%

Figura 37 - Benzile interzise calculate a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 50%, 80% și 90%

Figura 38 - Spectrele XRD a fotocatalizatorilor cu faza cristalină cubică și concentrații de Zn diferite

Figura 39 - Spectrele UV-Viz a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 20%, 40%, 60% și 80%

Figura 40 - Benzile interzise calculate a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 20%, 40%, 60% și 80%

Figura 41 - Spectrele XRD a fotocatalizatorilor cu faza cristalină hexagonal-cubică și concentrații de Zn diferite

Figura 42 - Analizele EDAX a fotocatalizatorilor Zn10%_150/12 și Zn50%_150/12

Figura 43 - Imaginile SEM a fotocatalizatorilor Zn10%_150/12 (stânga) și Zn50%_150/12 (dreapta)

Figura 44 - Imaginile TEM a fotocatalizatorilor Zn10%_150/12 (stânga) și Zn50%_150/12 (dreapta)

Figura 45 - Spectrele UV-Viz a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 2%, 5%, 10% și 20%

Figura 46 - Spectrele UV-Viz a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 40%, 50% și 60%

Figura 47 - Benzile interzise calculate a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 2%, 5%, 10% și 20%

Figura 48 - Benzile interzise calculate a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 40%, 50% și 60%

Figura 49 - Spectrele de luminescență pentru fotocatalizatorii cu concentrațiile Zn de 2%, 5%, 10% și 20%

Figura 50 - Spectrele de luminescență pentru fotocatalizatorii cu concentrațiile Zn de 40%, 50% și 60%

Figura 51 - Spectrele Raman a fotocatalizatorilor cu concentrațiile Zn de 2%, 5%, 10% și 20%

Figura 52 - Spectrele Raman a fotocatalizatorilor cu concentrațiile Zn de 40%, 50% și 60%

Figura 53 - Izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor cu concentrațiile Zn de 2%, 5%, 10% și 20%

Figura 54 - Izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor cu concentrațiile Zn de 40%, 50% și 60%

Figura 55 - Spectrele XRD a fotocatalizatorilor cu faza cristalină hexagonal-cubică obținuți la temperaturi diferite

Figura 56 - Analizele EDAX a fotocatalizatorilor Zn50%_100/12 și Zn50%_230/12

Figura 57 - Imaginile SEM a fotocatalizatorilor Zn50%_{100/12} (stânga) și Zn50%_{230/12} (dreapta)

Figura 58 - Imaginile TEM a fotocatalizatorilor Zn50%_{100/12} (stânga) și Zn50%_{230/12} (dreapta)

Figura 59 - Spectrele UV-Viz a fotocatalizatorilor obținuți la temperaturi diferite

Figura 60 - Benziile interzise calculate a fotocatalizatorilor obținuți la diferite temperaturi

Figura 61 - Spectrele de luminescență pentru fotocatalizatorii obținuți la diferite temperaturi

Figura 62 - Spectrele Raman a fotocatalizatorilor obținuți la diferite temperaturi

Figura 63 - Izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor obținuți la temperaturi diferite

Figura 64 - Spectrele XRD a fotocatalizatorilor cu faza cristalină hexagonal-cubică obținuți la perioade diferite de tratament termic

Figura 65 - Analizele EDAX a fotocatalizatorilor Zn50%_{230/6} și Zn50%_{230/72}

Figura 66 - Imaginile SEM a fotocatalizatorilor Zn50%_{230/6} (stânga) și Zn50%_{230/72} (dreapta)

Figura 67 - Imaginile TEM a fotocatalizatorilor Zn50%_{230/6} (stânga) și Zn50%_{230/72} (dreapta)

Figura 68 - Spectrele UV-Viz a fotocatalizatorilor obținuți la perioade diferite de tratament termic

Figura 69 - Benziile interzise calculate a fotocatalizatorilor obținuți la perioade diferite de tratament termic

Figura 70 - Spectrele de luminescență pentru fotocatalizatorii obținuți la perioade diferite de tratament termic

Figura 71 - Spectrele Raman a fotocatalizatorilor obținuți la perioade diferite de tratament termic

Figura 72 - Izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor obținuți la perioade diferite de tratament termic

Figura 73 - Spectrele XRD a fotocatalizatorilor în prezența GO și a catalizatorului de Pd

Figura 74 - Analizele EDAX a fotocatalizatorilor Zn50%_{230/72G} și Zn50%_{230/72P}

Figura 75 - Imaginile SEM a fotocatalizatorilor Zn50%_{230/72G} (stânga) și Zn50%_{230/72P} (dreapta)

Figura 76 - Imaginile TEM a fotocatalizatorilor Zn50%_{230/72G} (stânga) și Zn50%_{230/72P} (dreapta)

Figura 77 - Spectrele lungimilor de undă a fotocatalizatorilor în prezența GO și a catalizatorului de Pd

Figura 78 - Benziile interzise calculate a fotocatalizatorilor în prezența GO și a catalizatorului de Pd

Figura 79 - Spectrele de fluorescență a fotocatalizatorilor în prezența GO și a catalizatorului de Pd

Figura 80 - Spectrele Raman a fotocatalizatorilor în prezența GO și a catalizatorului de Pd

Figura 81 - Izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor în prezența GO și a catalizatorului secundar

Figura 82 - Reprezentarea schematică a etapelor de cercetare pornind de la precursori până la fotocatalizatorii îmbunătățiți cu catalizator și stabilizator

INTRODUCERE

Fotocatalizatorii de tip $Cd_xZn_{1-x}S$ s-au dovedit a fi materiale potrivite pentru descompunerea apei în scopul obținerii hidrogenului datorită activității pe care o manifestă sub influența luminii din spectrul vizibil. Alte aspecte pozitive ale acestor materiale sunt costurile mici de obținere și alternativele de fabricare.

Sulfura de cadmiu a fost materialul primordial utilizat în procesul fotocatalitic înainte ca materialele de tip $Cd_xZn_{1-x}S$ să fi fost implementate. Datorită instabilității, a fost necesară introducerea unui material asemănător care să elimine acest dezavantaj. Sulfura de zinc este un material foarte asemănător cu sulfura de cadmiu, care are banda interzisă largă, motiv pentru care este foarte stabilă. Materialele cu banda interzisă largă nu au activitate fotocatalitică sub iradiere vizibilă, combinația dintre un material cu banda interzisă îngustă și largă fiind soluția pentru obținerea unui material cu proprietățile dorite.

Strategiile de sinteză a acestor nanomateriale au înfruntat multe schimbări, în pas cu noile descoperiri și cerințe. Pentru îmbunătățirea materialelor s-au aplicat ajustări care includ diferiți precursori, modificarea raportului dintre Cd și Zn, metoda de sinteză, etc. Metoda hidrotermală, în comparație cu alte metode, este simplă și nu necesită stabilizatori sau alți compuși de origine organică care ar putea schimba comportamentul materialelor rezultate și implicit nu limitează controlul asupra procesului de obținere.

În această lucrare, s-a urmărit dezvoltarea materialelor de tip $Cd_xZn_{1-x}S$, utilizând metoda hidrotermală. Activitatea fotocatalitică a materialelor a fost îmbunătățită modificând precursorii utilizați, concentrația Zn, temperatura, durata tratamentului termal și adăugarea catalizatorului și a substratului de oxid de grafenă.

Structura lucrării consistă din 2 părți și 4 capitole însoțite de referințe bibliografice după cum urmează:

PARTEA 1: STUDIU DE LITERATURĂ

CAPITOLUL 1 – Caracterizarea fotocatalizatorilor pe bază de Cd

PARTEA A 2-a: CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL 2 – Materiale și Metode experimentale

CAPITOLUL 3 – Analiza și caracterizarea precursorilor și a materialelor fotocatalitice obținute din $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ca sursă de Zn

CAPITOLUL 4 – Analiza și caracterizarea materialelor fotocatalitice obținute din $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ca sursă de Zn

CAPITOLUL 5 – Concluzii

BIBLIOGRAFIE

PARTEA 1: STUDIU DE LITERATURĂ

CAPITOLUL 1 – CARACTERIZAREA GENERALĂ A FOTOCATALIZATORILOR PE BAZĂ DE Cd

1.1. Hidrogenul. Generalități

Hidrogenul este elementul cel mai abundent din univers, fiind constituentul principal al stelelor alături de heliu. Spre deosebire de heliu care este un gaz nobil, și prin urmare inert din punct de vedere chimic, hidrogenul reacționează cu alte elemente formând o varietate de compuși. În condiții standard de temperatură și presiune, hidrogenul este incolor, inodor, insipid și netoxic. Importanța hidrogenului se oglindește în faptul că prin legarea cu oxigenul, formează cel mai important compus de pe Pământ, apa [1].

Hidrogenul poate fi produs dintr-o varietate de materii prime. Acestea includ gazele naturale și cărbunele, precum și resursele regenerabile, cum ar fi bioamasa și apa, sub influența altor energii regenerabile (lumina soarelui, energie eoliană, valuri sau hidro-energie) [2]. De asemenea, există o varietate de tehnologii utilizate cu scopul obținerii hidrogenului pe cale chimică, biologică, electrolitică, fotolitică și termo-chimică. Fiecare tehnologie este într-un stadiu diferit de dezvoltare și fiecare oferă oportunități unice, beneficii și provocări. Disponibilitatea locală a materiilor prime, progresul tehnologic, cerințele pieței, politica de interes și costurile vor influența alegerea celei mai viabile metode de obținere a hidrogenului [1-2].

În prezent, instalațiile industriale produc aproximativ 55 de milioane de tone de hidrogen la nivel global în fiecare an, cu cererea în creștere de aproximativ 5% pe an [3]. Aproape toată cantitatea de hidrogen produsă este utilizată în industria chimică și de rafinare. Aproximativ 50% din producția globală de hidrogen provine de la reformarea cu abur a gazelor naturale, încă 30% din hidrocarburi superioare prin reformarea gazelor reziduale industriale, 18% din gazeificarea cărbunelui, 3,9% din electroliza apei și o fracțiune foarte mică de aproximativ 0,1% din alte surse [3]. Hidrogenul are o importanță majoră în producția amoniacului care este componentul principal al îngrășămintelor. Alte utilizări ale hidrogenului se referă la îndepărtarea sulfului din benzină și convertirea hidrocarburilor grele în benzină și combustibil [3]. Hidrogenul este utilizat și în industria metanolului, industria alimentară, producția de metale, sticlă, medicamente, etc. În afara utilizărilor tradiționale menționate, hidrogenul este considerat a fi un purtător ideal de energie pentru viitoarele sisteme de energie direcționate pe menținerea sustenabilității economice și ecologice.

Utilizarea gazelor naturale, a căror component principal este metanul, are un dezavantaj mare, care constă în degajarea cantităților mari de dioxid de carbon (aprox. 7 kg CO₂ per kg H₂) în timpul procesului de reformare [4]. Utilizarea combustibililor nu contribuie doar la formarea efectului de seră, dar în paralel accelerează epuizarea resurselor fosile, amenințând dezvoltarea și menținerea societății umane. Este evident că folosirea hidrogenului în acest scop poate fi o soluție, însă doar în cazul în care precursorul este regenerabil [4].

Astfel, biomasa, produs fotosintetic, este o alternativă atractivă de folosire ca și materie primă, fiind considerată un precursor regenerabil de H₂. Obținerea hidrogenului din biomasă implică următoarele operații cum sunt: gazeificarea [5], piroliza bio-uleiurilor [6], reformarea cu abur a alcanilor și alcoolilor derivați din

biomasă [7] și reformarea fazei apoase a hidrocarburilor oxigenate [8]. Strategia de generare a hidrogenului din biomasă poate fi pasul intermediar dintre tehnologia de utilizare a materialelor de origine fosilă și procesul de descompunere a apei cu ajutorul luminii solare. Descompunerea apei cu scopul obținerii hidrogenului este o strategie de viitor, având în vedere că folosește lumina solară care este o sursă infinită și ecologică. Din energia solară se poate obține hidrogen termochimic, prin electroliză, fotoelectrochimic sau fotocatalitic.

Trebuie luat în considerare, de asemenea, costul și eficiența infrastructurilor de depozitare și distribuție a hidrogenului, care în prezent constituie un dezavantaj în comparație cu industria petrochimică, care nu se confruntă cu asemenea probleme. Dificultățile de această natură se explică prin faptul că hidrogenul are densitate de energie mai mică decât benzina (8 MJ/L pt. hidrogen și 32 MJ/L pt. benzină) care rezultă prin necesitatea de folosire a unor rezervoare mai mari de stocare. Stocarea în stare lichidă necesită temperaturi joase până la $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$, care implică complicații și costuri suplimentare [1]. Însă, toate aceste provocări ar trebui să fie o motivație pozitivă pentru cercetători de a dezvolta noi tehnologii, cât mai sustenabile și accesibile consumatorilor.

1.2. Metodele de obținere a hidrogenului

În ceea ce privește sursa din care se obține hidrogenul, putem enumera în linii mari energia nucleară, combustibilii fosili și resursele regenerabile [9-12]. Clasificarea metodelor de obținere este descrisă în Figura 1 [9].

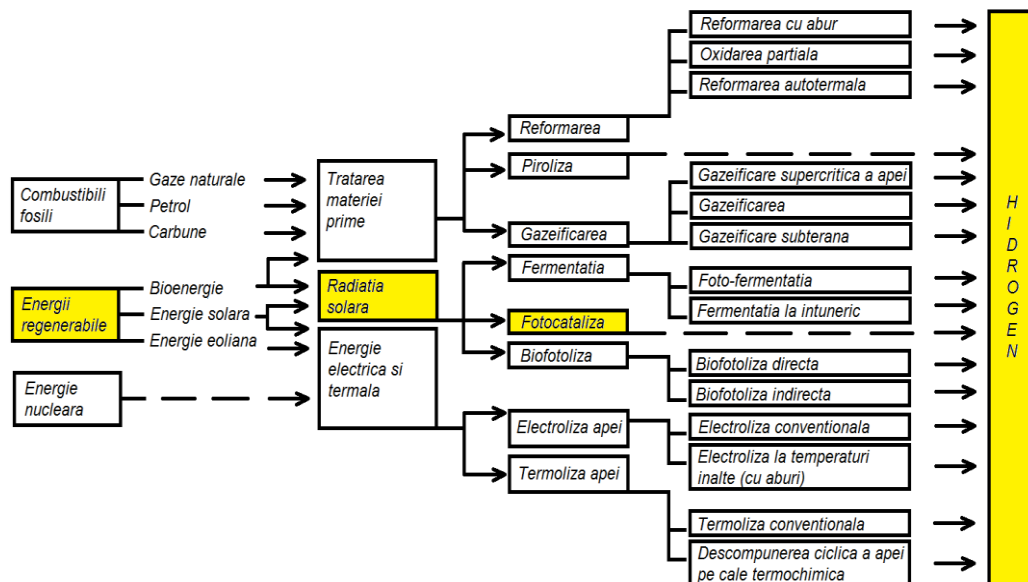


Figura 1 - Clasificarea metodelor de obținere a hidrogenului din combustibili fosili, energie nucleară și energie regenerabilă

1.2.1. Producția hidrogenului din combustibili fosili

În prezent, combustibilii fosili reprezintă principalele resurse pentru producția hidrogenului, mai exact, 96% din producția globală a hidrogenului este obținută din gaze naturale (48%), petrol (30%) și din cărbune (18%), conform Figurii 2 [13].

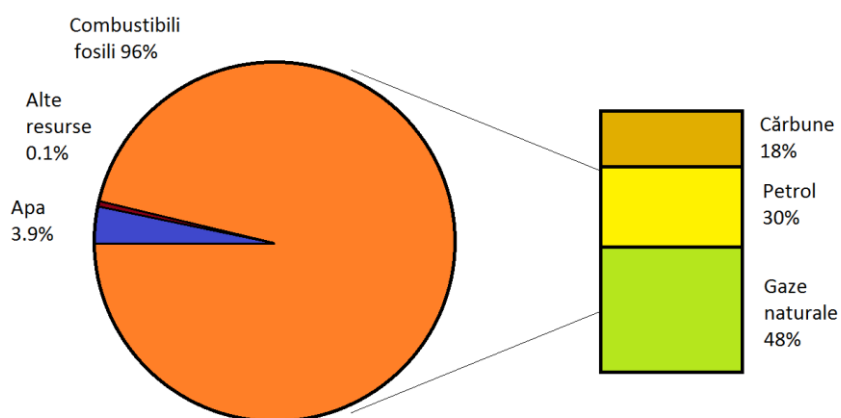


Figura 2 - Resursele principale de producție a hidrogenului

1.2.1.1. Producția hidrogenului din gaze naturale

Gazele naturale sunt amestecuri de gaze inodore și incolor, metanul fiind în cea mai mare cantitate. Procesele dominante în producția hidrogenului din gaze naturale sunt reformarea cu abur, oxidarea parțială și reformarea autotermală. Pe lângă cele menționate, hidrogenul poate fi generat direct din gaze naturale folosind metoda pirolizei [9,11].

1.2.1.1.a. Metodele de reformare

Există trei căi de obținere a hidrogenului prin reformarea gazelor naturale: reformarea cu aburi (Ecuația 1, 2 și 3), oxidarea parțială (Ecuația 4) și reformarea autotermală (Ecuația 5) [14]. Metodele de reformare, la rândul lor, sunt clasificate în reformarea cu abur, oxidarea parțială și reformarea autotermală. Indiferent de tip, reformarea include patru etape: 1) desulfurizarea gazelor naturale, 2) reformarea, 3) reacția de schimb apă-gaz și 4) purificarea hidrogenului [9]. Dintre cele expuse,

reformarea cu abur este cea mai des utilizată și cea mai ieftină, obținându-se H₂ cu puritatea de ≥99%, dezavantajele fiind utilizarea temperaturilor și presiunilor mari (800-1000 °C și 1.4-2 MPa). Procesul de oxidare parțială eliberează căldură suficientă pentru ca întregul sistem să devină exoterm, însă chiar și în aceste condiții necesită căldură în unele etape ale procesului (700-900 °C în prezența catalizatorului și 1300-1500 °C în absența lui). Din punct de vedere termodinamic, metoda autotermică combină caracteristicile metodei de reformare a metanului cu abur și ale oxidării parțiale [15].

Reformarea cu aburi:



Oxidarea parțială:



Reformarea autotermică:



1.2.1.1.b. Metode de obținere prin piroliză

Piroliza termică a gazelor naturale, cunoscută și sub denumirea de cracare termică, este o altă cale de producție a hidrogenului, care presupune descompunerea directă a gazelor naturale (metan) în hidrogen și carbon (Ecuția 6). Din cauza absenței aburului sau a oxigenului/aerului, în reacția de piroliză nu sunt generați oxizii carbonului (ex. CO₂ sau CO), astfel că reacția de schimb apă-gaz și purificarea nu sunt etape necesare în proces [15-16].

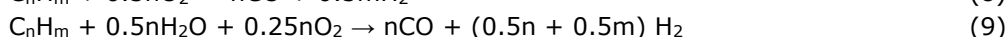
Reacția de piroliză:



1.2.1.2. Producția hidrogenului din petrol

Combustibilii pe bază de petrol reprezintă o altă sursă de materie primă importantă pentru generarea de hidrogen, reprezentând aproximativ 30% din capacitatea totală de producție a hidrogenului. Astfel, procesele de producție ale hidrogenului din petrol se pot baza pe metodele de reformare (reformare cu aburi, oxidare parțială, reformare autotermică) și piroliză (Ecuția 7, 8, 9 și 10). Producția de hidrogen implică patru pași esențiali, similari cu cei menționați în secțiunea I.2.1: desulfurizarea, reformarea, reacția de schimb apă-gaz și purificarea [9,17].

Reacțiile de obținere a hidrogenului din petrol:



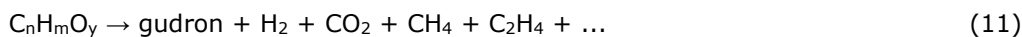
1.2.1.3. Producția hidrogenului din cărbune

Având în vedere costul mic și disponibilitatea ca și sursă de combustibil fosil, cărbunele este folosit ca și materie primă în producția combustibililor, chimicalelor, etc. În ceea ce privește industria hidrogenului, gazeificarea cărbunelui are un rol important, fiind sursă pentru producția de 18% a hidrogenului la nivel global [11,18].

1.2.1.3.a. Gazeificarea

Procesul presupune reacția dintre cărbune, oxigen și vapori într-un gazeificator special conceput, care funcționează în condiții de temperaturi înalte și presiuni moderate, în scopul obținerii amestecurilor de gaze care conțin monoxid de carbon (CO), hidrogen (H₂), precum și cantități mici de dioxid de carbon (CO₂), metan (CH₄) și alți compuși. Etapele procesului de gazeificare includ piroliza, reformarea, oxidarea parțială, reacția de schimb a apei și metanarea (Ecuația 11, 12, 13, 14 și 15) [18].

Reacțiile de gazeificare:



1.2.2. Producția hidrogenului folosind energia nucleară

Energia nucleară se referă la căldura eliberată din reactoarele nucleare controlând procesul de fisiune nucleară, care este folosit în centralele energetice (Figura 3).

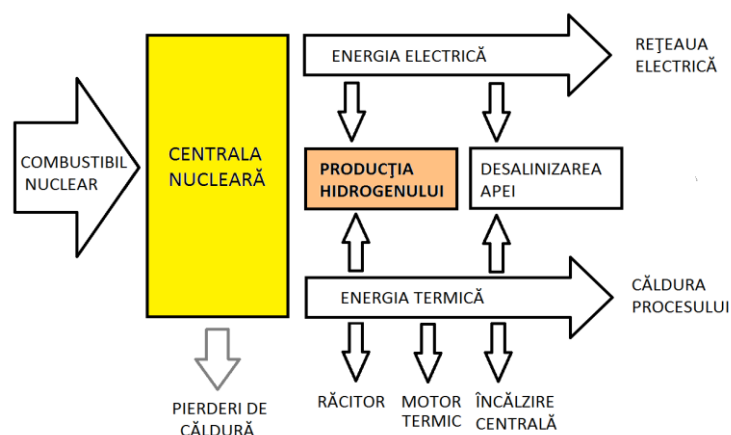


Figura 3 - Reprezentarea grafică a producției de hidrogen folosind energia nucleară

Descompunerea termochimică a apei și electroliza la temperaturi înalte sunt două tehnici de obținere a hidrogenului prin utilizarea directă a energiei termice nucleare [19].

1.2.2.1. Descompunerea termochimică a apei (termoliza apei)

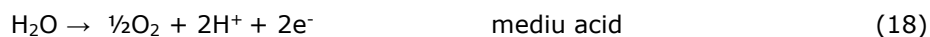
În acest proces, căldura eliberată de la centralele nucleare reprezintă energia necesară pentru desfășurarea reacțiilor chimice în scopul descompunerii apei. Reactanții chimici folosiți în proces sunt reciclați complet, consumul constând doar din apă. Producții finali ale procesului sunt H_2 și O_2 [19].

Reacția decompunerii termochimice a apei:



1.2.2.2. Electroliza apei

Electroliza apei este una dintre cele mai ușoare metode de obținere a hidrogenului, având costurile înalte ca unic dezavantaj. Pentru producția cantităților mici de hidrogen, această metodă este mult mai economică comparativ cu restul metodelor. Alt avantaj al acestei tehnici presupune obținerea hidrogenului cu puritatea de până la 99,989% [20]. În linii mari, electroliza presupune trecerea curentului electric continuu prin soluția sau topitura unui electrolit, mai exact, este un proces de orientare și separare a ionilor unui electrolit [18-19,21]. Reacțiile care au loc sunt descrise în Ecuatiile 17, 18, 19 și 20.



Din punctul de vedere al producției hidrogenului pe cale electrolitică, există trei tipuri de tehnologii și implicit trei tipuri de electrolizoare distincte: electrolizoare alcaline, electrolizoare cu membrane schimbătoare de ioni și electrolizoare cu electrolit de oxizi solizi, care funcționează la temperaturi ridicate [21-22]. Electroliza la temperaturi înalte cu aburi se distinge prin faptul că utilizează energia termică eliberată de reactoarele nucleare în condiții de temperaturi înalte (800-1000 °C) [9].

1.2.3. Producția hidrogenului din resurse regenerabile

Datorită poluării tot mai mari, producția hidrogenului din resurse regenerabile reprezintă un potențial mare de dezvoltare în viitorul apropiat (Figura 4). Resursele cele mai utilizate în acest sens sunt bioenergia, energia eoliană și energia solară [13].

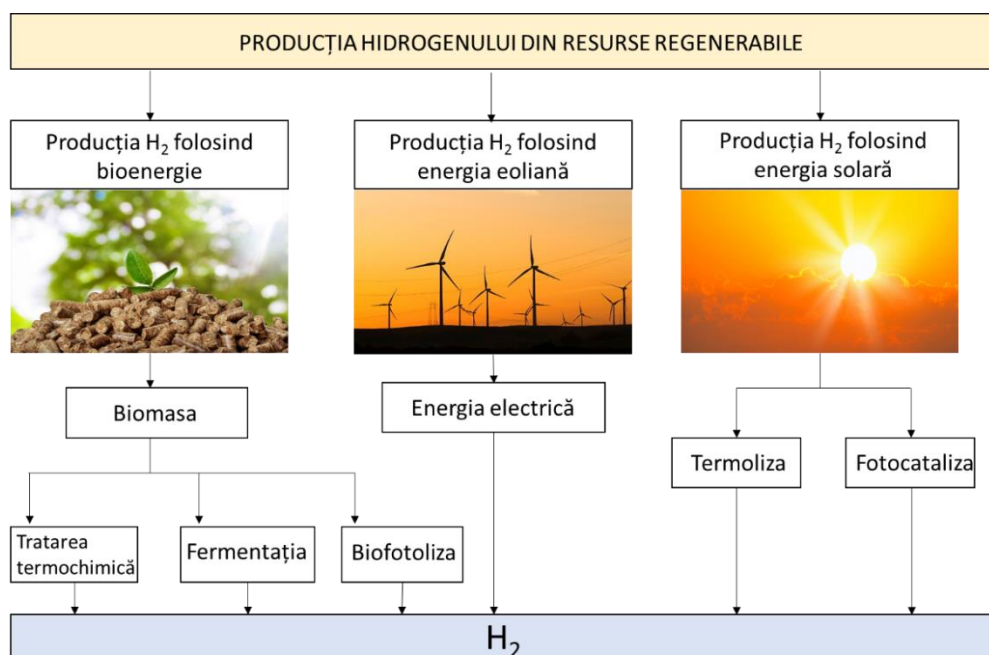


Figura 4 - Reprezentarea grafică a producției de hidrogen folosind resursele regenerabile

1.2.3.1. Producția hidrogenului folosind bioenergie

Această metodă presupune obținerea hidrogenului din resurse biologice, avantajul principal fiind posibilitatea de reciclare a surselor folosite. Principalele categorii ale acestei metode sunt: tratarea termochimică a biomasei și tratarea biologică folosind microorganisme [23].

1.2.3.1.a. Tratarea termochimică a biomasei

Biomasa se referă la plante sau materiale de origine vegetală (alge, copaci, gunoi de grajd etc.) care pot fi folosite ca sursă de combustibil substituind combustibilii fosili. În prezent, sunt disponibile trei căi de transformare a biomasei în hidrogen: pe cale termochimică (piroliză), gazeificare convențională și prin gazeificarea supercritică a apei [18,23]. Piroliza biomasei reprezintă procesul de degradare termică incompletă a materiei prime, biomasa (cu conținut de C, H și O), în combustibili precum cărbunele, bio-uleiurile, și gazele necondensabile (H_2 , CO și CH_4). Similar cu procesul de gazeificare a cărbunelui, gazeificarea biomasei generează pe lângă H_2 produse secundare (CO, CO_2). Gazeificarea supercritică a apei permite uscarea materiei prime (biomasa). Aceasta are loc prin transferul oxigenului la atomii de carbon ai biomasei, generând CO, care mai departe reacționează cu abur formând H_2 , CO și CO_2 [9,18,23].

1.2.3.1.b. Fermentația

Fermentația oferă o abordare ecologică de conversie a substanțelor organice în hidrogen. Procesele pot fi realizate prin foto-fermentare în condiții de lumină și

prin fermentație la întuneric în absența luminii solare. Mai mult decât atât, utilizarea combinată a proceselor aduce la rândul său o producție mai mare de hidrogen. În procesul de foto-fermentație, microorganismele fotosintetice au rolul de convertoare biologice (ex: azotaza) în scopul producerii hidrogenului. Principalele resurse ale procesului sunt energia solară (sursa energetică) și biomasa sau acizii organici (materia primă). Fermentația la întuneric presupune capacitatea bacteriilor și a microalgelor de a transforma carbohidrații la hidrogen, în condiții anaerobe și în absența luminii solare [18,23-24].

1.2.3.1.c. Biofotoliza

Conceptul metodei constă în folosirea organismelor fototropice (de exemplu, bacteriile purpurii, algele verzi și cianobacteriile) pentru a produce hidrogen la temperatură și presiune ambientă prin absorbția energiei solare. Biofotoliza directă implică reacția fotosintetică în care materia primă (apa) este descompusă în H_2 și O_2 în prezența enzimei corespunzătoare. Biofotoliza indirectă este mai avantajoasă, având posibilitatea de a fi folosită atât în prezența luminii, cât și în absența ei. În consecință, această metodă produce H_2 și O_2 în faze separate. Prima fază este o reacție fotosintetică (de fixare a CO_2 și de generare a O_2) în care are loc simultan acumularea carbohidraților și generarea oxigenului. A doua etapă (evoluția CO_2 și generarea H_2) presupune disocierea carbohidraților în H_2 și CO_2 în condiții anaerobe [18,23-24].

1.2.3.2. Energia eoliană

Energia eoliană se referă la utilizarea turbinelor eoliene care transformă energia cinetică a fluxului de aer în energie electrică. Tehnologia convențională de descompunere a apei utilizând energia electrică generată de energia vântului, este considerată a fi o cale curată și simplă pentru a produce hidrogen fără consum de combustibil, precum și fără emisii de dioxid de carbon sau alte gaze periculoase [9].

1.2.3.3. Producția de hidrogen cu ajutorul energiei solare

Conversia energiei solare în combustibil curat (H_2) este tehnologia cea mai promițătoare pentru viitor, datorită posibilității de generare sustenabilă a hidrogenului. Totodată, această metodă este una dintre cele mai mari provocări cu care se confruntă oamenii de știință în secolul XXI. Energia solară pentru producția de hidrogen poate fi folosită sub formă de electricitate (electroliză), căldură (termochimic) sau lumină (fotoelectrochimic și fotocatalitic). Alt avantaj al energiei solare este reprezentat de abundența față de celălalte resurse.

1.2.3.3.a. Metoda termochimică (termoliza)

Descompunerea termochimică a apei (termoliza convențională și descompunerea ciclică a apei pe cale termochimică) generează hidrogen prin utilizarea radiației solare [11,25]. Pentru a asigura energia termică necesară pentru reacțiile endoterme, se folosește un dispozitiv numit colector termic solar care are scopul de a capta radiația solară și convertirea ei sub o formă mai ușor de utilizat [25].

1.2.3.3.b. Descompunerea fotocatalitică a apei (fotocataliza)

În procesul de fotocataliză, energia fonică provenită de la nivelul înalt al spectrului de iradiere solară și anume UV și partea superioară a spectrului în vizibil este convertită în energie chimică, mai exact în hidrogen. Energia fonică este proporțională cu frecvența radiației solare și este dată de $h\nu$, unde h este constanta lui Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J s) și ν este frecvența [26]. În momentul când fotonul lovește particula de fotocatalizator se formează o pereche de electron-gol iar sarcina electrică generată se folosește pentru disocierea apei. Pentru disocierea apei mai este nevoie ca fotocatalizatorul să aibe valori adecvate ale benzii interzise, benzii de conducție și de valență. În concluzie, generarea precum și separarea perechilor de electron-gol, este esențială în alegerea fotocatalizatorului [22,26].

Reacția fotocatalitică de descompunere a apei are loc ca urmare a schimbărilor pozitive ale energiei libere Gibbs care o acompaniază.

Trebuie specificat însă că energia Gibbs a reacției globale de descompunere a apei este o energie pozitivă, iar ca urmare, această reacție din punct de vedere termodinamic este ascendentă. În acest caz energia fonică este transformată și stocată sub forma energiei chimice, mai exact sub formă de moleculă H-H care este mai departe utilizată în calitate de combustibil [27].

Variația energiei libere Gibbs (ΔG°) în reacția de descompunere a apei depășește 237 kJ mol^{-1} , care corespunde la 2.46 eV pe moleculă ($1 \text{ eV/moleculă} = 96.1 \text{ kJ/mol}$). Totodată, această energie este echivalentă cu energia fotonilor a căror lungime de undă se încadrează între 1010 și 500 nm [28]. Din cauza faptului că apa nu absoarbe radiația solară, pentru descompunerea apei este necesară prezența unui foto-semiconductor cu capacitatea de a absorbi eficient energia solară și care să separe moleculele. Foto-semiconductorul, pe lângă rolul de captare a energiei solare, are și rolul de a genera electroni și goluri, care pot reduce, respectiv oxida moleculele de apă adsorbite pe fotocatalizator. În felul acesta, în decursul reacției, energia fonică este transformată în energie chimică, proces întâlnit în fotosinteză, motiv pentru care această metodă este considerată artificială [28].

Pentru folosirea directă a radiației solare în procesul de descompunere a apei este nevoie ca substanța fotocatalitică să fie folosită sub formă de soluție, având în vedere faptul că apa este transparentă în domeniul vizibil [27].

1.3.Provocările metodei fotocatalitice de descompunere a apei

Producția hidrogenului prin descompunerea fotocatalitică a apei folosind lumina solară are potențial mare în ceea ce privește rezolvarea crizei energetice și ecologice la nivel global. Cea mai mare provocare în acest proces este dezvoltarea eficientă a fotocatalizatorilor care trebuie să îndeplinească mai multe criterii, cum ar fi stabilitatea chimică și fotochimică ridicată, separarea eficientă a sarcinilor și absorbția puternică a luminii solare.

În prezent, combustibilii fosili au un rol important în viața oamenilor, asigurând cerințele pe plan mondial datorită disponibilității și prețului redus. Combustibilii s-au format de-a lungul anilor din rămășițele fosilelor, iar odată cu creșterea consumului și până la utilizarea completă a combustibilului, populația terei va fi nevoită să utilizeze altă sursă de energie disponibilă și preferabil ecologică [29]. Până în prezent, arderea combustibililor fosili a produs cantități mari de gaze

poluante, cum ar fi oxizii de azot și oxizii de sulf, provocând schimbări climatice globale. În căutarea energiilor alternative disponibile în cantități suficiente pentru populația curentă și care să fie în același timp și eficiente și fără emisii de carbon, energia solară reprezintă un potențial mărit [30]. Se estimează că aproximativ 0,01% din energia obținută pe timp de o secundă de iradiere solară este suficientă pentru consumul anual de energie al populației globale. Totuși cea mai mare provocare o reprezintă punerea în aplicație a acestei energii, cât și stocarea ei. O soluție este dată de utilizarea hidrogenului ca purtător de energie, cu scopul de a stoca energia solară sub forma legăturilor chimice dintre doi atomi de hidrogen. Molecula de hidrogen formată reacționează la rândul ei cu oxigenul din aer, eliminând energia sa și producând apa ca produs secundar [11,31]. În același proces de obținere a energiei, apa care reprezintă produsul final al procesului este totodată și sursa cea mai abundentă de hidrogen care ar putea fi folosită pentru producția de hidrogen prin descompunerea fotocatalitică a apei. Luând în considerare toate avantajele menționate, producția hidrogenului cu ajutorul fotocatalizei, al energiei solare și a apei a atras atenția în ultimul deceniu. Această tehnologie este considerată ca fiind una potrivită datorită utilizării eficiente a energiei fotonice și a apei. Pe lângă cele menționate, metoda descompunerii fotocatalitice nu presupune obținerea de produși secundari periculoși sau compuși poluanți. Prin urmare, este de așteptat ca procesul de fotocataliză să aducă contribuții importante producției de energie și altor provocării în viitorul apropiat [11,31].

În privința descompunerii fotocatalitice a apei, cea mai importantă sarcină este dezvoltarea fotocatalizatorilor eficienți care să fie capabili să absoarbă lumina solară pentru a descompune apa.

În general, **fotocataliza implică trei procese esențiale**: *excitarea, dispersia materialului și transferul la nivel de suprafață al purtătorilor de sarcină fotoindusi* [32]. Pe lângă cele menționate, un catalizator eficient trebuie să satisfacă câteva condiții în ceea ce privește proprietățile chimice și semiconductoare, structura cristalină și caracteristicile morfo-texturale. Se pot găsi însă întotdeauna și caracteristici deficitare în semiconductori, fiind dificil să se obțină un fotocatalizator ale cărui proprietăți să corespundă tuturor cerințelor impuse. Un exemplu este dezvoltarea preponderentă a fotocatalizatorilor cu activitate în domeniul UV și a fotocatalizatorilor activi doar în prezența agenților de sacrificiu. Fotocatalizatorii simpli, care conțin un singur component nu prezintă interes datorită eficienței cuantice scăzute. Heterojoncțiunile obținute prin contactul direct dintre doi semiconductori s-au dovedit a fi însă eficiente, fotocatalizatorii complecși fiind cercetați mai mult comparativ cu fotocatalizatorii simpli [31]. Prin combinarea a doi semiconductori cu banda interzisă corespunzătoare se poate prelungi durata de viață a purtătorilor de sarcină, acest efect rezultând prin amplificarea procesului de fotocataliză [32].

1.4. Fundamentele procesului fotocatalitic de descompunere a apei

Fujishima și Honda au fost primii cercetători care au reușit să descompună apa cu ajutorul luminii. Descoperirea lor constă în faptul că într-o celulă fotoelectrochimică, TiO_2 și Pt se comportă ca niște electrozi, mai exact ca un anod și catod [33]. Acest sistem avea posibilitatea de a separa apa în hidrogen și oxigen sub

iradiere UV. Câțiva ani mai târziu, Bard et al. a folosit conceptul acestui sistem, introducând astfel procesul de fotocataliză. De atunci, au fost depuse eforturi în direcția dezvoltării semiconductorilor cu capacitatea de a descompune apa în H_2 și O_2 sub influența luminii [34-35].

Pentru a asigura procesul de descompunere a apei sub influența luminii solare este necesară îndeplinirea a trei condiții de bază:

(1) semiconductorul trebuie să absoarbă fotonii luminii și să genereze electroni și goluri în urma excitării;

(2) electronii și golurile obținute în urma excitării trebuie să migreze la suprafața semiconductorului, în urma căruia se recombina din nou în interiorul materialului;

(3) la suprafață, golurile fiind reducători puternici oxidează apa la O_2 (Ecuția 21), iar electronii reduc protonii la H_2 (Ecuția 22). Figura 5 ilustrează schematic pașii esențiali ai descompunerii apei [31].

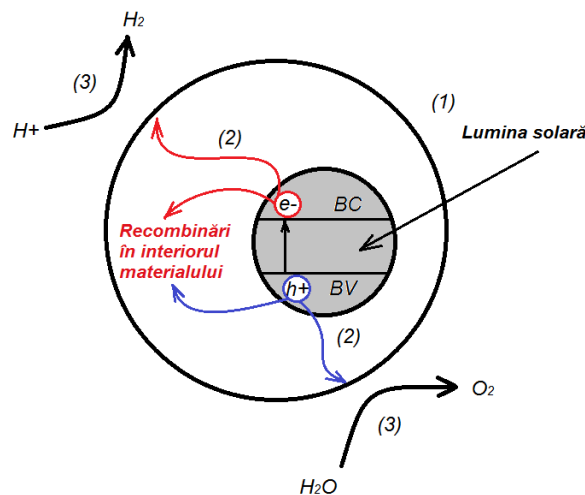


Figura 5 - Mecanismul de descompunere fotocatalitică a apei

Banda interzisă a semiconductorului poate determina exact lungimea de undă care poate fi absorbită din lumina soarelui. De exemplu, un semiconductor cu banda interzisă largă ($E_{bg} > 3$ eV) poate absorbi doar lumina UV, care reprezintă numai 5% din lumina solară. În contrast, banda interzisă îngustă ($E_{bg} < 3$ eV) poate fi activată prin iradiere cu lumina din domeniul vizibil, care constituie 43% din spectrul luminii solare. Pe lângă banda interzisă, poziția benzii de valență și conducție sunt elemente importante în procesul fotocatalitic de descompunere a apei. În scopul producției de H_2 , limita benzii de conducție trebuie să aibă valoare mult mai negativă comparativ cu potențialul de reducere al H^+ la H_2 ($E_{H^+/H_2} = 0$ V în raport cu electrodul normal de hidrogen la pH=0). Pe de altă parte, limita benzii de valență trebuie să fie mult mai pozitivă decât valoarea potențialului de oxidare al apei ($E_{O_2/H_2O} = 1.23$ V în raport cu electrodul normal de hidrogen la pH = 0) în scopul obținerii de oxigen. În consecință, valoarea benzii interzise a semiconductorului ar trebui să fie de cel puțin 1,23 eV

pentru a avea loc procesul de descompunere a apei. Valoarea echivalentă a energiei benzii interzise exprimate în lungimea de undă ar fi 1100 nm, care aparține domeniului infraroșu apropiat din spectrul luminii solare. Luând în considerare alți factori, precum pierderea energiei pe timpul procesului fotocatalitic, semiconductorii folosiți trebuie să aibă domeniul benzii interzise mai mare de 2 eV, care corespunde lungimii de undă mai mică de 620 nm [36-38].

1.4.1. Agentul de sacrificiu

Există semiconductori care au abilitatea de a susține doar una dintre reacțiile de descompunere a apei (reacția de reducere sau oxidare a apei) în prezența agenților de sacrificiu potriviți (donori sau acceptori de electroni). De obicei, agenții de sacrificiu reacționează cu unul dintre purtătorii de sarcină, în timp ce ceilalți reacționează cu apa, producând astfel hidrogen sau oxigen. Electronii rezultați în urma formării golurilor de pe suprafața semiconductorilor apăruți în urma excitării, sunt folosiți pentru reacția de reducere a apei, iar electronii captați sunt cei care rezultă în reacția de oxidare a apei (Figura 6). În general, donorii de electroni sunt mult mai ușor oxidați de către golurile excitate decât de către apă, iar acceptorii de electroni sunt mult mai ușor reduși de către apă decât de către electronii excitați. Cei mai comuni donori de electroni sunt metanolul, etanolul, trietanolamina (TEA) și soluțiile de $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$, în timp ce cationii metalici Ag^+ și Fe^{3+} sunt acceptori de electroni [39].

În ceea ce privește consumul agentului de sacrificiu în procesul de producție a hidrogenului, au fost propuse mai multe mecanisme [40-41]. Datorită potențialului de oxidare mai mic, donorii de electroni reacționează mai ușor cu golurile decât cu apa. Din acest motiv are loc consumul accelerat al golurilor de pe suprafața fotocatalizatorului, prevenindu-se astfel acumularea parțială a sarcinii pozitive, rezultând în protoni și electroni fotoexcitați care pot reacționa împreună mult mai ușor. În cazul în care metanolul reprezintă sursa de electroni donori, hidrogenul va fi produs inclusiv din apă ca și rezultat al conversiei metanolului (Ecuația 23). Totuși, la folosirea compușilor care au mai mulți atomi de carbon, producția de hidrogen scade [42-44].

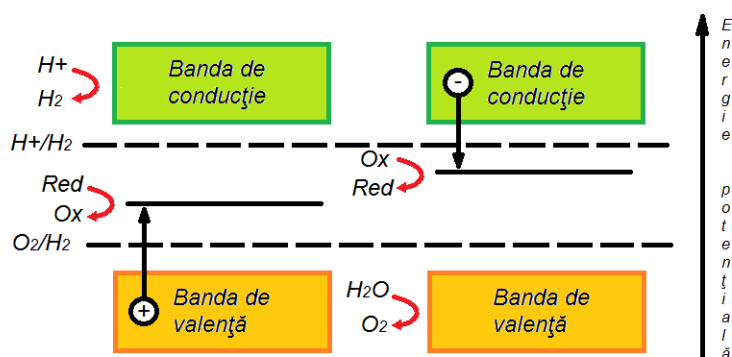


Figura 6 - Reducerea/oxidarea apei în prezența agentului de sacrificiu

1.4.2. Sistemul de mediatori electronici

Sistemul de mediatori electronici mai este denumit și sistemul Z-schematic ("Z-scheme system") sau sistem fotocatalitic dual. Conceptul acestui sistem constă în transferul purtătorilor de sarcini dintr-o soluție, folosind doi mediatori electronici diferiți, după reacția redox, purtătorii de sarcini reîntorcându-se la starea chimică inițială [45]. Mecanismul de descompunere a apei în ansamblu este complet diferit de cele două metode anterioare. În acest caz, este nevoie de doi fotocatalizatori diferiți: un semiconductor cu scopul de a furniza electroni fotoexcitați care să participe la jumătatea reacției de degajare a hidrogenului și al doilea semiconductor, care furnizează goluri fotogenerate, participând în jumătatea reacției de oxidare a apei. În plus, cei doi semiconductori pot fi excitați simultan, iar jumătate din purtătorii de sarcini se vor recombină, aducând astfel purtătorii de sarcini în starea inițială (Figura 7).

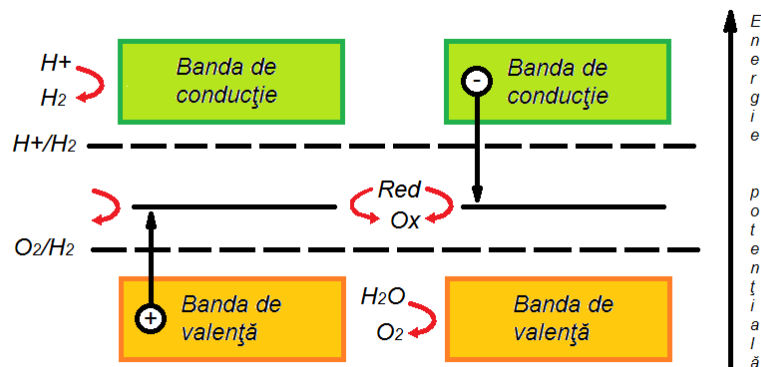


Figura 7 - Procesul de descompunere a apei în sistemul Z-schematic

Luând în considerare dezavantajele, sistemele Z-schematice sunt deseori prea complicate și implicit au nevoie de mai mulți fotoni pentru a produce aceeași cantitate de hidrogen, datorită faptului că jumătate din cantitatea sarcinilor excitate este folosită pentru a readuce mediatorii excitați în starea lor fundamentală, pentru ca reacția să se desfășoare în continuare [45-46].

1.4.3. Catalizatori

Un catalizator presupune un compus care se adaugă semiconductorului în scopul îmbunătățirii activității fotocatalitice.

În procesul de descompunere a apei, catalizatorul are rolul de a intensifica oxidarea apei sau reducerea reacțiilor. Cel mai des folosiți catalizatori în descompunerea apei sunt nanoparticulele metalice care formează joncțiuni Schottky cu semiconductorii și implicit intensifică separarea sarcinilor purtătoare în cadrul fotocatalizatorului sau a celulei fotoelectrochimice [47-48]. În principiu, contactul dintre metal și semiconductor creează un câmp electric care separă electronii și golurile excitate mult mai ușor. Dacă metalul este compatibil cu banda de conducție a semiconductorului, electronii excitați trec de la semiconductor la metal și de acolo

pot reacționa cu apa [49]. Datorită suprapotențialului mic, metalul are capacitatea de a furniza centre active pentru generarea hidrogenului în reacția de reducere a apei. Proprietățile fizice și chimice ale catalizatorului, precum mărimea particulei sau starea de valență, sunt dependente de metoda de depunere care implică afectează performanța producției de hidrogen [31]. Chiar dacă depunerea mai multor catalizatori ar genera mai multe zone active, prezența lor ar reduce abilitatea de absorbție al fotocatalizatorului. Prin urmare, concentrația catalizatorului trebuie optimizată pentru a obține activitatea maximă posibilă de descompunere a apei sub influența luminii.

Există două tehnici de bază de depunere a catalizatorilor pe suprafața semiconductorilor: fotodepunerea in situ și impregnarea. În prima metodă, catalizatorul este redus prin migrarea electronilor fotogenerați pe suprafața semiconductorului, în condițiile în care există agenți de sacrificiu și iradiere cu lumină. Această metodă este cea mai folosită pentru fabricarea structurilor core-shell, ca urmare a combinării pe mai multe etape a semiconductorilor cu o soluție de catalizator precursor [50].

A doua metodă este de obicei urmată și de calcinare. Primul pas constă în impregnarea semiconductorului cu o soluție care conține catalizatorul precursorului, după care este expus evaporării și uscării. După această etapă, amestecul uscat este calcinat în scopul obținerii stării dorite a metalului sau a oxidului de metal. Faza finală a catalizatorului depinde de tratamentul cu gaz, temperatură sau tipul de precursor folosit [51].

Pentru descompunerea apei au fost folosite diferite tipuri de catalizatori incluzând metalele tranzitionale, oxizii metalici și metalele nobile. Totuși, cei mai comuni catalizatori pentru producția hidrogenului sunt Pt, Rh, Au, NiO și RuO [52-57]. Au fost propuse de asemenea și alte tipuri, cum sunt structurile core-shell. Chiar dacă catalizatorii au un rol important în sistemul fotocatalitic, cea mai mare importanță o are totuși activitatea semiconductorului sub iradierea luminii din domeniul vizibil [58].

1.4.4. Nanocompozitele pentru producerea fotocatalitică a hidrogenului la lumina din domeniul vizibil

O serie de studii efectuate până în prezent au demonstrat că proprietățile semiconductorului, precum suprafața specifică, mărimea particulelor, cristalinitatea, faza cristalină și morfologia, au efect considerabil asupra activității fotocatalitice [59-60]. Recombinările centrilor de sarcini reprezintă un defect (în structura cristalină sau pe suprafața fotocatalizatorului) în care are loc recombinarea electronilor și golurilor fotogenerate [60]. Datorită acestui fenomen, majoritatea fotocatalizatorilor au eficiență slabă sub iradierea luminii. Chiar și în cazul cristalelor fără defecte, recombinarea sarcinilor este posibilă, datorită migrărilor nedirecționate și a migrărilor pe distanțe lungi din interiorul fotocatalizatorului spre suprafața sa [61]. Problemele în acest domeniu apar datorită capacității electronilor și a golurilor excitate de a se recombină în mai puțin de 10^{-9} s, în timp ce materialele absorbite reacționează mai lent cu aceste sarcini (10^{-8} - 10^{-3} s) [62]. Odată cu încetinirea procesului de recombinație, se pot dezvolta și fotocatalizatori eficienți, condiție care se poate atinge prin controlul suprafeței specifice a materialului. Suprafața specifică mare a materialelor se manifestă în adsorbția chimică mai bună pe suprafața nanomaterialelor și totodată se mărește considerabil posibilitatea de interacțiune

dintre reactanți. De exemplu, CdS, LaFeO₃ și Ta₃N₅ la nivel nano s-au arătat a fi mult mai eficienți în comparație cu aceiași compuși la nivel micro [63-65]. Astfel că, prin reducerea particulelor, defectele de suprafață și recombinațiile sarcinilor se amplifică. Trebuie menționat însă că cele mai bune randamente nu au fost realizate în cazul celor mai mici particule, de unde reiese că factorul cheie este de fapt găsirea mărimii optime a particulelor pentru obținerea hidrogenului [66-67].

1.4.5. Heterojoncțiunile

Combinarea semiconductorilor cu alți semiconductori, metale și molecule a dus la realizarea heterojoncțiunilor. S-a dovedit că heterojoncțiunile îmbunătățesc performanța celulelor solare la fel ca în cazul dispozitivelor fotoluminescente și electronice. Pe lângă acestea, utilizarea nanocompozitelor pe post de fotocatalizatori în locul semiconductorilor individuali este o abordare eficientă și practică pentru îmbunătățirea performanței fotocatalitice [68]. În cazul acestor nanocompozite, sarcinile excitate migrează de la un semiconductor la celălalt semiconductor (sau metal care se comportă ca un catalizator). Al doilea semiconductor trebuie să îndeplinească câteva criterii cum ar fi poziția corespunzătoare a benzii interzise și să aibă eficiența mai bună în comparație cu primul semiconductor [69-70]. Prin această abordare se poate îmbunătăți semnificativ eficiența fotocatalitică mai ales datorită faptului că reacțiile de reducere și oxidare au loc la doi componenți diferiți.

Pe baza benzii de conducție și valență, toate heterojoncțiunile se împart în trei categorii [71].

În cazul primei categorii, atât electronii, cât și golurile excitate migrează de la semiconductorul 2 spre semiconductorul 1 datorită poziției benzii interzise (Figura 8). De obicei acest tip de heterojoncțiune nu îmbunătățește fotocataliza, deoarece acumularea ambelor sarcini are loc pe un singur semiconductor.

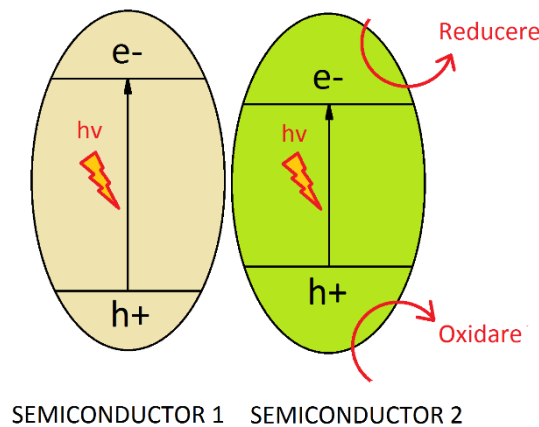


Figura 8 - Reprezentarea heterojoncțiunii de tipul 1

În a doua categorie de heterojoncțiuni, banda de conducție a semiconductorului 1 este mai mică decât cea a semiconductorului 2. În același timp, banda de valență a semiconductorului 1 este mai mare în comparație cu cea a semiconductorului 2 (Figura 9). Ca și rezultat, electronii excitați pot migra de la

semiconductorul 2 la semiconductorul 1, iar golurile generate migrează invers. Dacă ambii semiconductori au suficient contact în timpul iluminării, schimbul de sarcini va fi unul de succes. În consecință, recombinarea sarcinilor este diminuată și astfel purtătorii de sarcini au o durată de viață mai lungă, rezultând o activitate fotocatalitică mai bună.

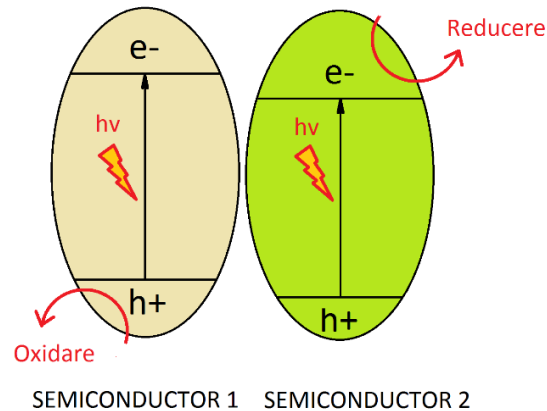


Figura 9 - Reprezentarea heterojoncțiunii de tipul 2

A treia categorie de heterojoncțiuni are la bază un semiconductor a cărui benzi de conducție și de valență sunt mai mici decât benzile de valență și conducție a celui alt semiconductor (Figura 10). Acest tip este întâlnit în cazul sistemelor schematice Z (Z - scheme system) cu un mediator de electroni potrivit sau a unei "punți" care leagă cei doi semiconductori [72]. De exemplu, Wang a sintetizat un nanocompozit core shell de tip ZnO-CdS/Cd în așa fel încât Cd elementar se comportă ca un purtător de sarcini [73].

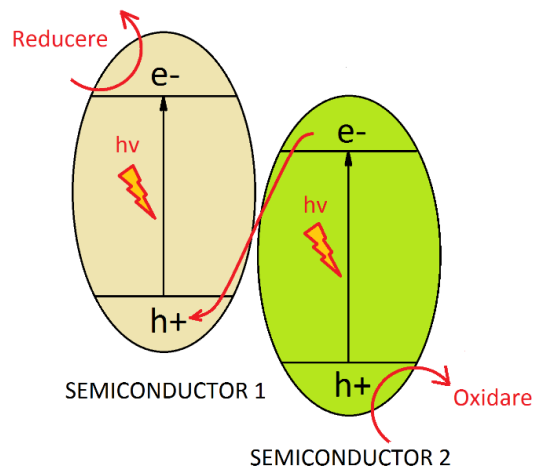


Figura 10 - Reprezentarea heterojoncțiunii de tipul 3

1.5. Tipuri de semiconductori pentru degajarea hidrogenului

Pe baza abilității de a produce hidrogen, toți semiconductorii existenți pot fi clasificați în trei categorii mari: oxizi metalici, sulfurile metalice și semiconductori fără metal.

Majoritatea oxizilor metalici produc hidrogen sub iradierea luminii UV datorită poziției benzii de conducție. Printre ei, cel mai utilizat este dioxidul de titan datorită eficienței sale, stabilității, non toxicității și costurilor mici. Totuși, pentru că au abilitatea de a absorbi doar lumina UV, utilizarea acestor compuși este limitată [55].

Sulfurile metalice au de obicei banda interzisă îngustă, spre deosebire de oxizii metalici. Datorită benzii interzise înguste, ei pot absorbi energia fotonilor din regiunea vizibilă. În plus, banda de conducție a acestor semiconductori este mult mai negativă decât valoarea potențialului de reducere a apei, rezultând astfel hidrogen din apă. Tendința acestor compuși de a se oxida se reflectă în consumul golurilor generate, de unde rezultă instabilitatea semiconductoarelor în timpul reacțiilor fotocatalitice. CdS este unul dintre cei mai buni semiconductori cu o eficiență de producție a hidrogenului mare sub iradiere solară. Datorită instabilității, această sulfură metalică se folosește de obicei în combinație cu alți semiconductori, cu scopul de a îmbunătăți stabilitatea și totodată eficiența fotocatalitică [31].

Pe lângă semiconductorii menționați, unele nitruuri prezintă abilitatea de a produce hidrogen sub influența luminii din spectrul vizibil. Recent, nitruura de carbon grafitic a fost de interes datorită proprietăților sale speciale, printre care se numără absența toxicității și banda interzisă îngustă. Ce este deosebit în privința nitruirii de grafit este faptul că, pe lângă activitatea fotocatalitică la lumină vizibilă, manifestă stabilitate, proprietate care nu este caracteristică sulfurilor metalice. Totuși, conversia energiei este mult mai mică decât cea a dioxidului de titan și a sulfurii de cadmiu, astfel fiind necesare eforturi adiționale în scopul obținerii unui semiconductor cu eficiența mai bună.

1.5.1. Nanocompozitele pe bază de CdS

CdS este unul dintre cei mai buni semiconductori pentru obținerea fotocatalitică a hidrogenului datorită benzii interzise înguste și poziției benzii de conducție. Mai exact, poate absorbi lumina vizibilă și de asemenea are abilitatea de a reduce protonii la hidrogen. Totuși, acest fotocatalizator are două dezavantaje mari: 1) recombinarea electronilor și a golurilor fotoexcitate ca urmare a benzii interzise înguste și 2) corodarea materialului de către golurile excitate datorită instabilității semiconductorului sub iradierea luminii. Dezavantajele menționate pot fi înlăturate prin combinarea CdS cu alți semiconductori [74-76].

Pe lângă absorbția înaltă a luminii din spectrul vizibil (2,42 eV), cercetătorii au încercat îmbunătățirea eficienței fotocatalitice a CdS, una dintre metode fiind modificarea nanostructurii semiconductorului [77]. Această creștere a randamentului se datorează eficienței de separare a sarcinilor, vitezei de deplasare a purtătorilor de sarcină și vitezei de reacție la interfața nanostructurilor de CdS [78].

Oxizilor metalici le sunt de obicei caracteristice benzile interzise largi și inabilitatea de a absorbi lumina vizibilă din spectrul luminos, totuși sunt foarte stabili de-a lungul proceselor fotocatalitice. Prin combinarea unui oxid metalic cu CdS se poate obține un fotocatalizator cu eficiență mai bună, un exemplu fiind

nanostrucurile de ZnO și CdS [79-81]. Un element important a fost de asemenea identificarea unui raport de ZnO/CdS potrivit, factor care s-a reflectat asupra rezultatelor obținute. Cea mai mare eficiență pentru degajarea hidrogenului ($2,96 \text{ mmol h}^{-1}\text{g}^{-1}$) a materialelor de tip $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{CdS})_x$, cu $x=0,2$, a fost de 34,4 ori mai bună în comparație cu ZnO (obținut hidrotermal) și de 7,8 mai bună decât CdS (preparat prin metoda soluției solide - solid solution). În scopul îmbunătățirii eficienței, compusului i s-a mai adăugat și RuO_2 , având rolul de catalizator, rezultatele îmbunătățindu-se cu până la 200%. Pe lângă toate cele menționate, producția de hidrogen a rămas constantă timp de 30 h. Hou et al. au sintetizat un nanocompozit de CdS (2,45 eV) și TaON (2,5 eV) cu structura core-shell [82]. TaON a fost depozitat pe CdS, iar Pt a fost folosită ca și catalizator. Poziția benzilor interzise a semiconductorilor a determinat ca electronii să migreze de la CdS la TaON, iar golurile de la TaON la CdS. Luând în considerare CdS și TaON separat, evoluția hidrogenului a fost de $13,5 \mu\text{mol h}^{-1}$, respectiv $9 \mu\text{mol h}^{-1}$. Prin combinarea compuşilor menționați și în prezența agentului de sacrificiu, evoluția hidrogenului înregistrată a fost de $306 \mu\text{mol h}^{-1}$. Nanocompozitul a produs de două ori mai mult hidrogen prin introducerea a 1% procente masice oxid de grafenă, însă nu s-a cercetat mai departe stabilitatea compusului, nici abilitatea de refolosire, aspecte care sunt importante, luându-se în considerare costurile de producție și protecția mediului înconjurător [31].

Pe lângă sistemele binare cu oxizi metalici, s-au dezvoltat și sistemele ternare. În cazul acestor nanostructuri, datorită poziției benzii de valență, golurile generate pot fi transferate de la CdS la oxizii metalici, iar electronii fotoexcitați rămân în banda de conducție a CdS, reducând astfel protonii la hidrogen. Migrarea purtătorilor de sarcină este cu totul diferită față de cazurile anterioare. De obicei, transferul de electroni se desfășoară de la CdS la alți semiconductori, însă în cazul sistemelor ternare golurile sunt transferate, evitându-se astfel recombinarea sarcinilor, consecința fiind lipsa fotocoroziunii. Totuși, trebuie luată în considerare procedura de sinteză, care este de obicei complicată și dificilă pentru a obține cu succes sistemele ternare urmărite [83-84].

O altă metodă de îmbunătățire a CdS presupune modificarea morfologiei materialului în diverse forme [85-86], cum sunt nanocristalele [87], nanofirele [88] și nanostraturile [89] sau prin combinarea cu sulfuri metalice. Dintre sulfurile metalice, ZnS a atras cel mai mult atenția datorită abilității de a forma soluții solide cu CdS rezultând o eficiență cuantică mai bună [90-94]. Un exemplu în acest sens este soluția solidă $(\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$, la care au fost modificate concentrațiile Cd în scopul obținerii unei eficiențe mai bune în prezența ionilor SO_3^{2-} și S_2^{2-} și sub iradierea luminii vizibile. Această soluție solidă conține nanocristale de 2-5 nm și are o bandă interzisă de 2 eV [90]. Nanostructurile descrise au condus la obținerea a $508 \mu\text{mol h}^{-1}$ de hidrogen în absența catalizatorilor și au demonstrat un randament cuantic de 15,7% sub iradierea luminii vizibile, atunci când $x=0,33$. Prin adăugarea a 0,75% Pt, s-a îmbunătățit eficiența de obținere a hidrogenului de până la $1,09 \text{ mmol h}^{-1}$, iar randamentul cuantic obținut a ajuns la valoarea de 31,8%. Pe lângă toate acestea, compusul a fost stabil după 3 cicluri, durata unui ciclu fiind de 12 h. Liu et al. au obținut soluție solidă de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, care poate produce hidrogen în absența metalelor nobile, cu randamentul cuantic de 43% la 425 nm, în prezența agenților de sacrificiu [92]. Shen et al. au îmbunătățit nanocristalele de ZnS/CdS (5-10 nm) introducând In_2S_3 , în absența surfactanților sau altor materiale, la temperatura camerei și presiune normală [87]. Aceste microsferă pot produce $8,1 \text{ mmol h}^{-1}\text{g}^{-1}$ hidrogen la lungimea de undă de 420 nm, dintr-o soluție de ioni de sulfură și sulfid, în absența catalizatorului.

Alte cercetări în direcția îmbunătățirii CdS presupun combinarea cu alte sulfuri metalice în scopul creșterii producției de hidrogen sub iradierea luminii vizibile. Sulfurile potrivite pentru îmbunătățirea producției de hidrogen în combinație cu CdS sunt TiS_2 și TaS_2 datorită benzii interzise înguste, cu valoarea mai mică de 1 eV. Pentru combinațiile menționate, agentul de sacrificiu cel mai uzual folosit este soluția apoasă de alcool benzilic [89]. Rezultatele obținute la lumina vizibilă au arătat că se obțin $1000 \mu\text{moli h}^{-1}\text{g}^{-1}$ de hidrogen în cazul nanocompozitelor pe bază de TiS_2 și CdS și $2320 \mu\text{moli h}^{-1}\text{g}^{-1}$ în cazul TaS_2 și CdS. De asemenea, Zhang et al. au depozitat nanoparticule de NiS pe suprafața CdS folosind metoda hidrotermală [42]. Același studiu raportează că nanocompozitele cu 1,2% NiS au avut cea mai înaltă activitate și randament cuantic. Eficiența cuantică a acestui nanocompozit la lumină vizibilă a fost de 51,3% (420 nm), având rezultatele cele mai bune printre fotocatalizatorii testați în absența metalelor nobile cu rol de catalizator. În plus, evoluția hidrogenului a fost de $2,18 \text{ mmol h}^{-1}$, rezultate care depășesc performanțele CdS de până la 35 de ori. Alte materiale cercetate, cum sunt microsferile de CdLa_2S_4 în combinație cu nanocristalele de CdS, obținute hidrotermal, au pus în evidență o producție de hidrogen de $2250 \mu\text{moli h}^{-1}\text{g}^{-1}$, de 9 ori mai mare decât în cazul CdLa_2S_4 [31].

Proprietățile speciale ale grafenei, cum sunt suprafața specifică mare, mobilitatea ridicată a purtătorilor de sarcini (datorată hibridizării sp^2 bidimensionale) și stabilitatea mecanică bună au înlesnit introducerea lor în procesul de fotocataliză, devenind o metodă des întâlnită în cercetarea actuală [95]. Combinațiile dintre un semiconductor și grafenă au efect benefic în procesul fotocatalitic, datorită abilității grafenei de a îmbunătăți migrarea electronilor fotoexcitați și totodată a încetinirii procesului de recombinare [96-100]. Acest mecanism poate fi explicat prin migrarea electronilor fotoexcitați de la banda de conducție a CdS la grafenă (Figura 11). Li et al. a sintetizat nanoparticule de CdS cu diametrul de 3 nm, care au fost complet dispersate pe nanostraturile de grafenă [101]. Acest nanocompozit, care conține 1 procent masic de grafenă și 0,5 procente masice de Pt, a condus la obținerea a $1,12 \text{ mmol h}^{-1}$ hidrogen într-o soluție de acid lactic, viteza de producție a hidrogenului fiind de 5 ori mai mare decât în cazul CdS.

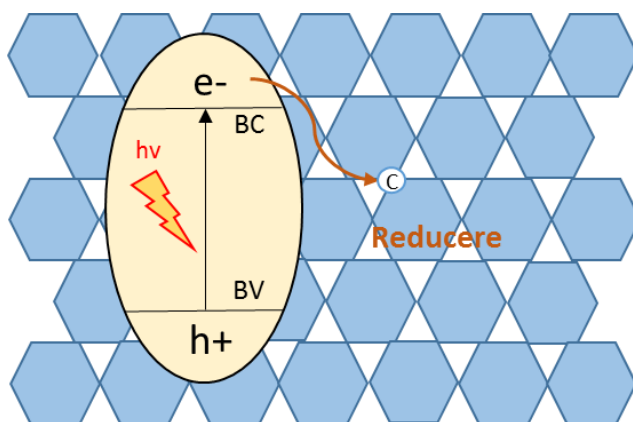


Figura 11 - Reprezentarea migrării electronilor fotoexcitați de la banda de conducție a CdS la grafenă

Există mai multe metode de sintetizare a fotocatalizatorilor pe bază de grafenă, totuși cea mai simplă din punct de vedere tehnologic o constituie combinarea directă a grafenei cu semiconductorii vizați [102-103]. Altă metodă frecventă de

obținere a nanocompozitelor de acest tip presupune creșterea *in situ*, în care oxidul de grafenă sau oxidul de grafenă redus constituie materialul de pornire [104-105]. Nanocristalele de CdS sau alți semiconductori pot crește pe suprafața nanostraturilor de grafenă prin contaminare cu oxigen a grupărilor funcționale, care se comportă ca și centre de nucleație. Structura și proprietățile electrice ale oxidului de grafenă redus (RGO), precum și localizarea benzii de conducție a CdS și RGO duc la transferul electronilor fotoexcitați de la CdS la RGO de unde au posibilitatea de a reduce atomii de hidrogen [106].

1.6. Factorii care influențează descompunerea apei

În producția fotocatalitică a hidrogenului, fotonii cu energie mai mare decât valoarea benzii interzise a fotocatalizatorului garantează generarea de perechi de electroni și goluri în procesul de descompunere a apei. Pe de altă parte, fotonii cu energie mai mică decât cea a benzii interzise nu pot produce perechi de electroni și goluri, ei fiind inutili în producția hidrogenului prin descompunerea apei.

Pentru ca procesul de descompunere a apei să fie eficient trebuie luați în considerare următorii factori [26,107]:

- Banda interzisă cu valoare corespunzătoare pentru a utiliza cât mai mult din spectrul solar (valoarea benzii interzise între 2-2,50 eV);
- Valori corespunzătoare ale benzii de valență și benzii de conducție pentru a avea loc reacțiile de oxidare și de reducere în procesul de descompunere a apei;
- Abilitatea de a separa electronii foto-excitați de golurile reactive formate în urma migrării;
- Minimizarea pierderilor de energie datorate transportului de sarcini și recombinărilor electron-goluri;
- Costuri mici de producție și operare;
- Abundența/disponibilitatea materiei prime folosite;
- Stabilitate chimică la coroziune și foto-coroziune în mediile apoase;
- Sustenabilitate la scară largă.

Factorii care influențează direct fotocataliza și implicit producția hidrogenului sunt: tipul de fotocatalizator, reactorul, donorul de electroni, electrolitul, sursa de lumină.

1.7. Instalația de fotocataliză

Prima instalație de descompunere a apei prin fotocataliză a fost pusă la punct de Honda și Fujishima care implică doi electrozi imersați într-o soluție de electrolit, unul dintre ei având rolul de fotocatalizator realizat din TiO_2 (foto-anod) expus la lumină, iar celălalt fiind un contra-electrod realizat din Pt [33]. Electronii și golurile fotogenerate, ca produs al absorbției luminii cauzate de foto-anod, sunt separate de un câmp electric în cadrul semiconductorului. De aici urmează două etape simultane pe două direcții: golurile fotogenerate migrează spre suprafața semiconductorului unde oxidează moleculele de apă formând oxigen, iar electronii foto-generați se deplasează prin circuitul electric spre contra electrod cu reducerea H^+ la hidrogen [33,108].

Procesul de descompunere a apei s-a extins până la proiectarea sistemelor

care folosesc fotocatalizatori semiconductori sub formă de particule sau pudre suspendate în soluții apoase [34-35]. Funcționarea sistemelor de acest tip constă în faptul că fiecare particulă de fotocatalizator acționează ca un microelectrod, care efectuează atât oxidarea cât și reducerea apei, mai precis fotooxidarea are loc la semiconductorul de tip n și fotoreducerea la semiconductorul p. Sistemele de acest tip sunt mai ieftine și mai ușor de realizat comparativ cu celulele fotoelectrochimice (Figura 12 și Figura 13). De asemenea, un alt avantaj este faptul că nu necesită conductivitate electrică mare, cum e cazul la celula fotoelectrochimică. În plus, eficiența absorbției luminii în suspensii cu pulberi poate atinge un nivel foarte înalt datorită expunerii la lumină a unei suprafețe mari a semiconductorului. Dezavantajul acestor sisteme constă în eficiență mai slabă a purtătorilor de sarcină comparativ cu sistemele electrochimice.

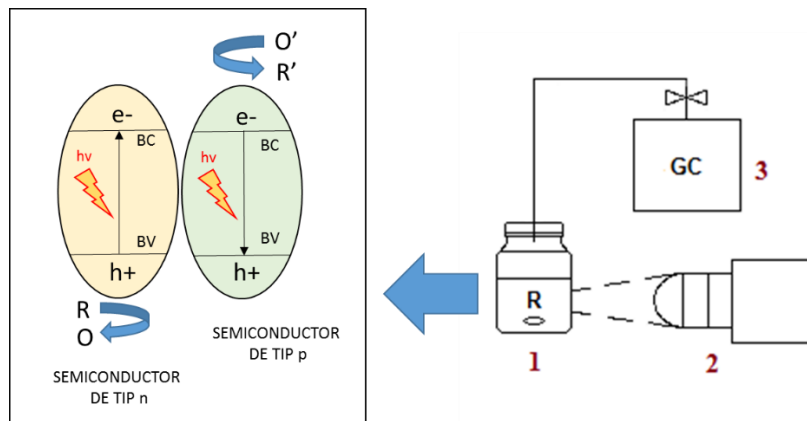


Figura 12 - Reprezentarea mecanismului general de descompunere a apei în procesul de fotocataliză împreună cu componentele de bază ale instalației: 1- reactorul; 2- sursa de lumină; 3- gaz cromatografal

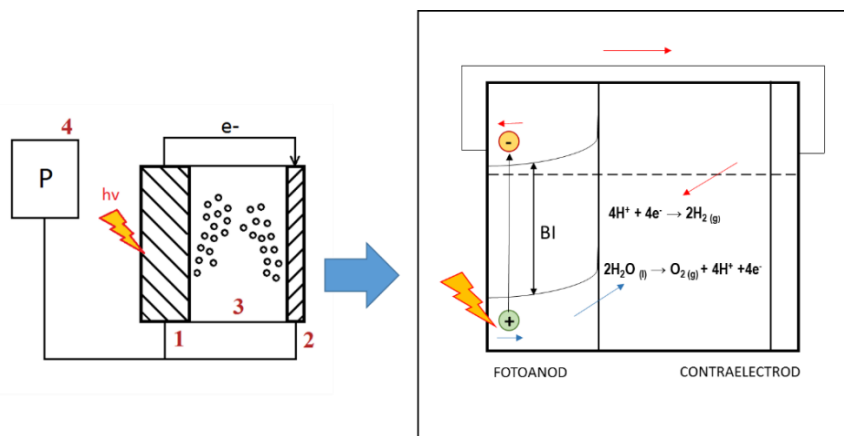


Figura 13 - Reprezentarea mecanismului general de descompunere a apei care are loc în celula fotoelectrochimică împreună cu componentele de bază ale instalației: 1- fotoanodul (semiconductorul); 2- contraelectrodul (metalul); 3- electrolitul; 4- potențiostatul

PARTEA A 2-a: CONTRIBUȚII ORIGINALE

Activitățile întreprinse pentru atingerea obiectivelor au fost:

- Studiul concentrației de Zn, temperaturii, duratei tratamentului termic și a influenței stabilizatorului (oxid de grafenă) și a catalizatorului asupra activității fotocatalitice a materialelor.

Pornind de la obținerea precursorilor cu faze cristaline diferite și două surse de Zn, s-au obținut fotocatalizatori cu concentrații variate, îmbunătățiți ulterior prin tratament termic și în ultima etapă prin adăugarea catalizatorului și a stabilizatorului.

CAPITOLUL 2 – MATERIALE ȘI METODE EXPERIMENTALE

Obiectivele generale ale tezei au fost:

- Obținerea materialelor fotocatalitice folosind un precursor de Zn neutilizat până în prezent în scopul producției de hidrogen;
- Construirea unei instalații de identificare a potențialului fotocatalitic înainte de testarea finală la gaz-cromatograf.

Obiectivele specifice ale tezei:

- Sinteza precursorilor și a fotocatalizatorilor;
- Caracterizarea și testarea fotocatalitică a materialelor obținute în scopul obținerii hidrogenului.

2.1. Reactivi și precursori

În cadrul lucrărilor experimentale au fost utilizați următorii reactivi și precursori achiziționați din comerț:

- Clorura de cadmiu hemi (pentahidrată), 79,5-81,0%, M: 228,36 g/mol, $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich;
- Sulfura de sodiu nonahidrată, $\geq 98,0\%$, M: 240,18 g/mol, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich;
- Azotat de zinc hexahidrat, $\geq 98,0\%$, M: 297,49 g/mol, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich;
- Sulfat de zinc heptahidrat, 99,995%, M: 287,56 g/mol, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich;
- Sulfit de sodiu, $\geq 98,0\%$, M: 126,04 g/mol, Na_2SO_3 , Sigma-Aldrich;
- Tiosulfat de sodiu pentahidrat, $\geq 99,5\%$, M: 248,18 g/mol, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich;
- Clorura de paladiu (II), 99%, M: 177,33 g/mol, PdCl_2 , Sigma-Aldrich;
- Oxid de grafenă, 15-20 straturi, oxidat la margine 4-10%, Sigma-Aldrich;
- Pentru prepararea soluțiilor a fost folosită apa distilată.

2.2. Prepararea materialelor

Toate materialele studiate au fost obținute pe cale hidrotermală, metodă asemănătoare cu cea solvotermală [109], alegerea metodei hidrotermale fiind justificată de posibilitățile de sinteză în soluții apoase.

2.2.1. Obținerea precursorilor de CdS

S-a urmărit obținerea precursorilor de Cd în funcție de faza cristalină, în acest caz precursori cu faza cristalină hexagonală, cubică și hexagonal-cubică (Figura 14).

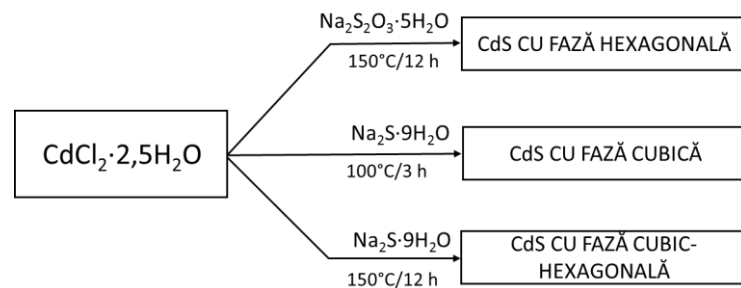


Figura 14 - Reprezentarea etapelor de obținere pentru precursorii de CdS

Pentru prepararea precursorului cu faza cristalină cubic-hexagonală notat CdS7, s-a amestecat 1 g $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ cu 1 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și 20 mL apă. Precursorul CdS15 cu faza cristalină hexagonală a folosit 0,5 g $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ și 0,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ amestec și 20 mL apă. CdS42 cu faza cubică a fost obținut prin amestecul a 0,5 g $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, 0,5 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și 20 mL apă. Toate amestecurile au fost apoi transferate în autoclave din oțel inoxidabil cu căptușeală de teflon (Figura 15) și tratate hidrotermal la diferite temperaturi: 150 °C timp de 12 h pentru CdS7, 150 °C timp de 12 h pentru CdS15 și 100 °C timp de 3 h pentru CdS42. Răcirea a fost efectuată la temperatura camerei, amestecurile fiind filtrate cu apă și apoi uscate timp de 8 h la 80 °C.

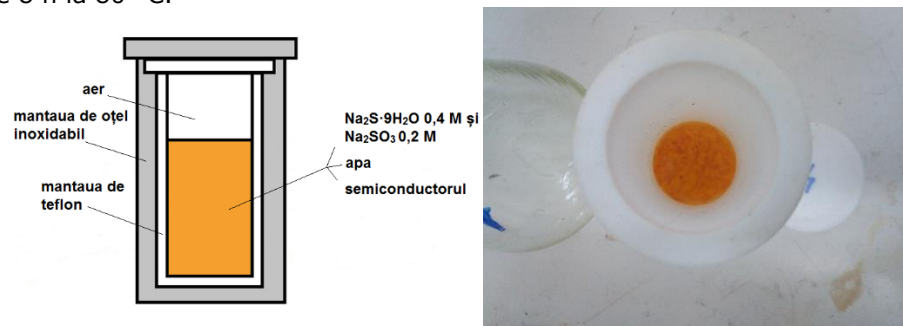


Figura 15 - Reprezentarea schematică (stânga) și imaginea (dreapta) autoclavei folosite la sinteza materialelor

2.2.2. Obținerea fotocatalizatorilor

Au fost sintetizați mai mulți fotocatalizatori în scopul identificării celui mai potrivit material pentru obținerea hidrogenului prin decompunerea fotocatalitică a apei. După stabilirea conținutului optim de Cd, cercetarea a fost direcționată înspre identificarea sursei de Zn potrivite, astfel au fost folosite două surse de Zn: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. După ce s-a identificat materialul fotocatalitic cu proprietățile ideale, cercetarea a fost continuată prin diversificarea parametrilor de influență și obținerea mai multor tipuri de fotocatalizatori **în funcție de concentrația de Zn, temperatura tratamentului hidrotermal, durata tratamentului hidrotermal, precum și prezența catalizatorului și stabilizatorului.**

2.2.2.1. Obținerea fotocatalizatorilor cu $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ca sursă de Zn

2.2.2.1.1. Obținerea fotocatalizatorilor cu concentrații diferite de Zn

În următoarea etapă au fost obținuți fotocatalizatorii de diferite concentrații utilizând $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ca sursă de Zn conform schemei din Figura 16.

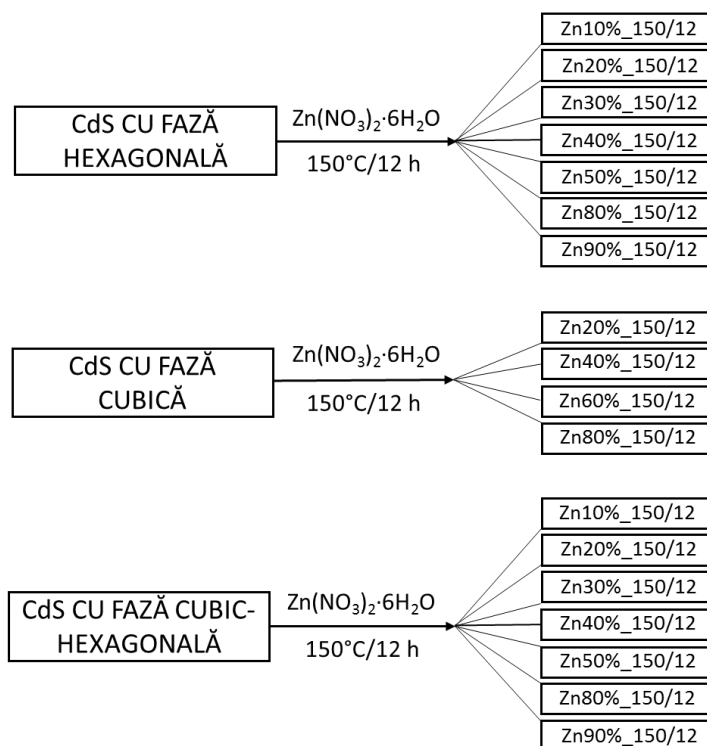


Figura 16 - Reprezentarea etapelor de obținere a fotocatalizatorilor utilizând $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ca sursă de Zn în concentrații diferite pornind de la precursorii de CdS cu faza hexagonală, cubică și hexagonal-cubică

Pornind de la precursorii cu faze cristaline diferite preparați anterior, s-au obținut fotocatalizatorii conform parametrilor din Tabelul 1, Tabelul 2 și Tabelul 3.

Tabelul 1 - Cantitățile și raporturile molare folosite în sinteză pentru fotocatalizatorii obținuți din precursorul CdS7 cu faza cristalină hexagonal-cubică

Denumire	CdCl ₂ ·2,5H ₂ O		Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		Na ₂ S·9H ₂ O		t _{HT} [°C]	θ _{HT} [h]
	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]		
Zn10%_150/12	1,8	0,45	0,2	0,059	2,30	0,5	150	12
Zn20%_150/12	1,6	0,40	0,4	0,12	2,30	0,5	150	12
Zn30%_150/12	1,4	0,35	0,6	0,18	2,30	0,5	150	12
Zn40%_150/12	1,2	0,30	0,8	0,24	2,30	0,5	150	12
Zn50%_150/12	1	0,25	1	0,30	2,30	0,5	150	12
Zn80%_150/12	0,4	0,10	1,6	0,48	2,30	0,5	150	12
Zn90%_150/12	0,2	0,05	1,8	0,54	2,30	0,5	150	12

Pornind de la precursorul cu faza cristalină hexagonal-cubică CdS7, s-au urmărit schimbările de fază prin introducerea treptată a Zn în material (Tabelul 1). Sursa de S folosită a fost Na₂S·9H₂O. Toate materialele au fost obținute la 150 °C, timp de 12 h.

Tabelul 2 - Cantitățile și rapoartele molare folosite în sinteză pentru fotocatalizatorii obținuți din precursorul CdS15 cu faza cristalină hexagonală

Denumire	CdCl ₂ ·2,5H ₂ O		Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O		t _{HT} [°C]	θ _{HT} [h]
	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]		
Zn10%_150/12	1,8	0,45	0,2	0,059	2,30	0,50	150	12
Zn20%_150/12	1,6	0,40	0,4	0,12	2,30	0,50	150	12
Zn30%_150/12	1,4	0,35	0,6	0,18	2,30	0,50	150	12
Zn40%_150/12	1,2	0,30	0,8	0,24	2,30	0,50	150	12
Zn50%_150/12	1	0,25	1	0,30	2,30	0,50	150	12
Zn80%_150/12	0,4	0,10	1,6	0,48	2,30	0,50	150	12
Zn90%_150/12	0,2	0,05	1,8	0,54	2,30	0,50	150	12

A doua categorie de materiale a pornit de la precursorul cu faza hexagonală, CdS15, modificând cantitatea de Zn introdusă, procedeu similar cu obținerea fotocatalizatorilor din precursorul CdS7 (Tabelul 2). Diferența față de categoria anterioară este sursa de sulf folosită, Na₂S₂O₃·5H₂O. Materialele au fost obținute la 150 °C timp de 12 h.

Tabelul 3 - Cantitățile și rapoartele molare folosite în sinteză pentru fotocatalizatorii obținuți din precursorul CdS42 cu faza cristalină cubică

Denumire	CdCl ₂ ·2,5H ₂ O		Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		Na ₂ S·9H ₂ O		t _{HT} [°C]	θ _{HT} [h]
	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]		
Zn20%_150/12	1,6	0,40	0,4	0,12	2,37	0,50	150	12
Zn40%_150/12	1,2	0,30	0,8	0,24	2,37	0,50	150	12
Zn60%_150/12	0,8	0,20	1,2	0,36	2,37	0,50	150	12
Zn80%_150/12	0,4	0,10	1,6	0,48	2,37	0,50	150	12

A treia categorie de materiale (Tabelul 3) a fost obținută pornind de la precursorul cu faza cristalină cubică, modificând cantitatea de Zn. Sursa de sulf

utilizată, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, este identică cu cea folosită la materialele din prima categorie. Durata și temperatura tratamentului termic sunt similare celor două categorii obținute anterior (150 °C, 12 h).

2.2.2.2. Obținerea fotocatalizatorilor cu $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ca sursă de Zn

2.2.2.2.1. Obținerea fotocatalizatorilor cu concentrații diferite

După ce a fost determinat precursorul cel mai eficient (în urma testărilor volumetrice și analizelor gaz-cromatografice), au fost obținuți fotocatalizatorii pe bază de $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ cu diferite concentrații de Zn (Figura 17).

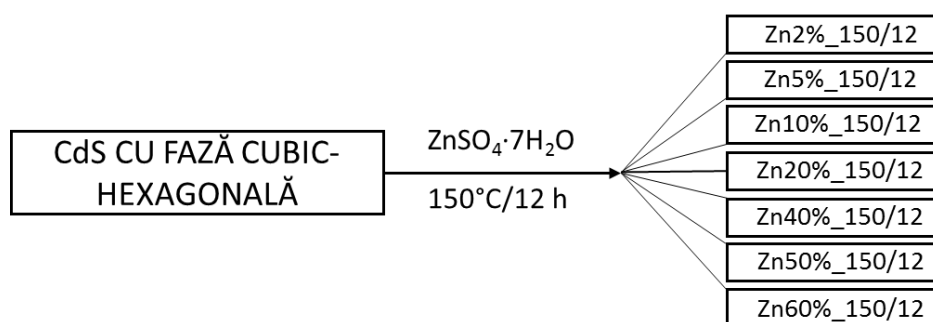


Figura 17 - Reprezentarea etapelor de obținere a fotocatalizatorilor utilizând $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ca sursă de Zn în concentrații diferite pornind de la precursorul de CdS cu faza hexagonal-cubică

În Tabelul 4 au fost prezentate cantitățile și rapoartele molare pentru obținerea fotocatalizatorilor cu $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ca și sursă de zinc.

Tabelul 4 – Cantitățile și rapoartele molare folosite în sinteză

Denumire	$\text{CdCl}_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$		$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$		t_{HT} [°C]	θ_{HT} [h]
	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]		
Zn2%_150/12	1,96	0,49	0,04	0,0115	2,30	0,50	150	12
Zn5%_150/12	1,9	0,475	0,1	0,0287	2,30	0,50	150	12
Zn10%_150/12	1,8	0,45	0,2	0,574	2,30	0,50	150	12
Zn20%_150/12	1,6	0,40	0,4	0,115	2,30	0,50	150	12
Zn40%_150/12	1,2	0,30	0,8	0,230	2,30	0,50	150	12
Zn50%_150/12	1	0,25	1	0,287	2,30	0,50	150	12
Zn60%_150/12	0,8	0,20	1,2	0,344	2,30	0,50	150	12

Soluția apoasă (20 mL) formată din cantități diferite de $\text{CdCl}_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (conform datelor din Tabelul 4) și 0,5 g $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a fost ultrasonată timp de 10 minute, după care s-a adăugat $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. După ce au fost introduși toți compușii, s-a lăsat în baia de ultrasonat timp de 15 minute. Amestecurile au fost transferate în autoclavă și tratate hidrotermal la 150°C, timp de 12 h. După tratament, autoclavele s-au răcit la temperatura camerei. Amestecurile au fost apoi spălate cu apă distilată, filtrate și uscate la 80 °C timp de 8 h.

2.2.2.2.2. Obținerea fotocatalizatorilor la temperaturi diferite

Etapa următoare de îmbunătățire a materialelor existente a constat în expunerea fotocatalizatorilor la temperaturi de sinteză diferite (Figura 18).

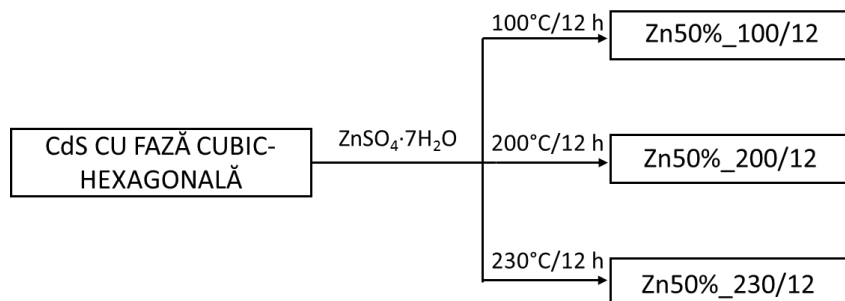


Figura 18 - Reprezentarea etapelor de obținere a fotocatalizatorilor utilizând $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ca sursă de Zn la diferite temperaturi pornind de la precursorul de CdS cu faza hexagonal-cubică

Fotocatalizatorul cu producția de hidrogen cea mai bună, respectiv cu concentrația de Zn optimă, $\text{Zn50\%}_{150/12}$, obținut în categoria anterioară a materialelor, a fost studiat mai departe în condiții de temperaturi diferite prezentate în Tabelul 5.

Tabelul 5 – Parametrii utilizați în sinteza fotocatalizatorilor tratați la temperaturi diferite

Denumire	$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$		$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		t_{HT} [°C]	θ_{HT} [h]
	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]		
$\text{Zn50\%}_{100/12}$	1	0,25	1	0,287	2,30	0,50	100	12
$\text{Zn50\%}_{200/12}$	1	0,25	1	0,287	2,30	0,50	200	12
$\text{Zn50\%}_{230/12}$	1	0,25	1	0,287	2,30	0,50	230	12

Soluția apoasă (20 mL) formată din 0,25 g (1 mmol) $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ și 0,5 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a fost ultrasonată timp de 10 minute după care i s-a adăugat 0,287 g (1 mmol) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. După ce au fost introduși toți compuși s-a lăsat la ultrasonat timp de 15 minute. Amestecurile au fost transferate în autoclavă și tratate hidrotermal la 100 °C, 200 °C și 230 °C timp de 12 h (conform datelor din Tabelul 2). După tratament, autoclavele s-au răcit la temperatura camerei. Amestecurile au fost apoi spălate cu apă distilată, filtrate și uscate la 80°C timp de 8 h.

2.2.2.2.3. Obținerea fotocatalizatorilor la perioade de tratament termic diferite

În Figura 19 s-a prezentat materialul cu rezultatele cele mai bune obținute din etapa anterioară ($\text{Zn50\%}_{230/12}$), împreună cu modificările condițiilor care au avut loc în etapa curentă.

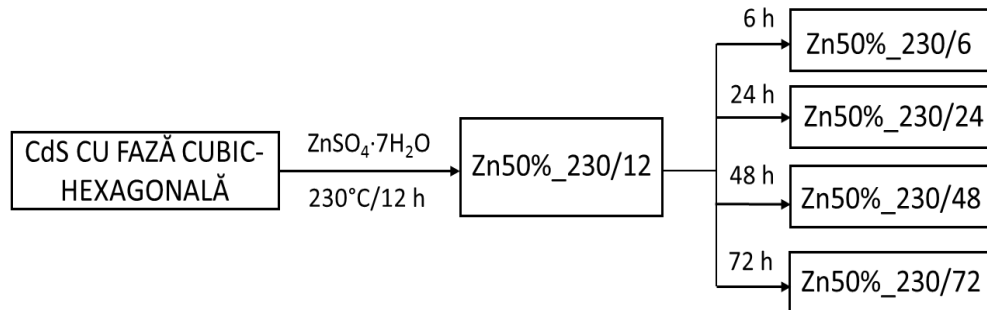


Figura 19 - Reprezentarea etapelor de obținere a fotocatalizatorilor utilizând $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ca sursă de Zn, la diferite perioade de tratament termic, pornind de la precursorul de CdS cu faza hexagonal-cubică

Etapa următoare a studiului a constat în expunerea la durate diferite de tratament termic a materialului obținut anterior, respectiv la temperatura care a asigurat cea mai bună producție a hidrogenului prezentată în Tabelul 6.

În această categorie a fost emisă sinteza pentru materialul tratat la 230 °C timp de 12 ore, având în vedere că acest material a fost deja sintetizat în etapa precedentă, în etapa curentă duratele de tratament termic efectuate pentru analiză fiind la 6 h, 24 h, 48 h și 72 h.

Tabelul 6 – Parametrii utilizați în sinteza fotocatalizatorilor tratați la perioade de tratament termic diferite

Denumire	$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$		$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		t_{HT} [°C]	θ_{HT} [h]
	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]		
Zn50%_230/6	1	0,25	1	0,287	2,30	0,50	230	6
Zn50%_230/24	1	0,25	1	0,287	2,30	0,50	230	24
Zn50%_230/48	1	0,25	1	0,287	2,30	0,50	230	48
Zn50%_230/72	1	0,25	1	0,287	2,30	0,50	230	72

Soluția apoasă (20 mL) formată din 0,25 g (1 mmol) $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ și 0,5 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a fost ultrasonată timp de 10 minute după care s-a adăugat 0,287 g (1 mmol) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. După ce au fost introduși toți compușii, s-a lăsat soluția la ultrasonat timp de 15 minute. Amestecurile au fost transferate apoi în autoclavă și tratate hidrotermal (230 °C) la perioade de timp diferite (conform datelor din Tabelul 6). După tratament, autoclavele s-au răcit la temperatura camerei. Amestecurile au fost apoi spălate cu apă distilată, filtrate și uscate la 80 °C timp de 8 h.

2.2.2.2.4. Obținerea fotocatalizatorilor în prezența catalizatorului și a stabilizatorului

Ultima etapă a cercetării a presupus studiul influenței catalizatorului și a stabilizatorului asupra producției de hidrogen (Figura 20).

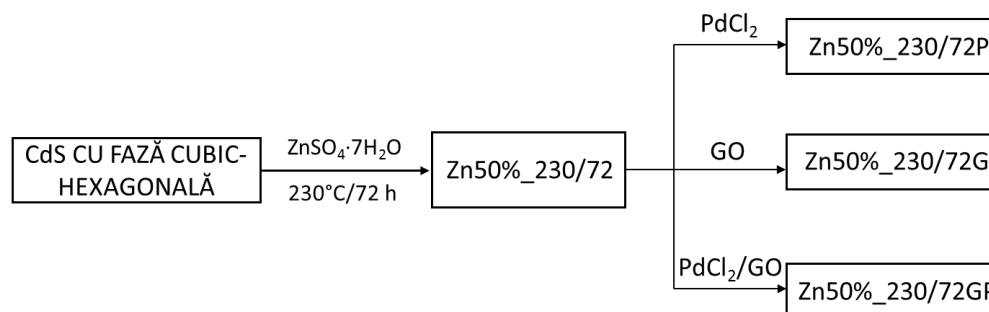


Figura 20 - Reprezentarea etapelor de obținere a fotocatalizatorilor utilizând $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ca sursă de Zn în prezența catalizatorului și a stabilizatorului pornind de la precursorul de CdS cu faza hexagonal-cubică

În ultima etapă, materialului cu cele mai bune rezultate fotocatalitice și obținut anterior ($\text{Zn}_{50}230/72$), a fost adăugat stabilizatorul (oxidul de grafenă) și catalizatorul de Pd conform datelor din Tabelul 7.

Tabelul 7 - Parametrii utilizați în sinteza fotocatalizatorilor cu stabilizator și catalizator

Denumire	$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ [g]	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [g]	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [g]	t_{HT} [°C]	θ_{HT} [h]	PdCl_2 [mL]	GO [mL]
$\text{Zn}_{50}230/72$	0,25	0,287	0,50	230	72	/	/
$\text{Zn}_{50}230/72\text{-G}$	0,25	0,287	0,50	230	72	/	1
$\text{Zn}_{50}230/72\text{-GP}$	0,25	0,287	0,50	230	72	1	1
$\text{Zn}_{50}230/72\text{-P}$	0,25	0,287	0,50	230	72	1	/

Soluția apoasă (20 mL) formată din 0,25 g (1 mmol) $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ și 0,5 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a fost ultrasonată timp de 10 minute, după care i s-au adăugat 0,287 g (1 mmol) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. După ce au fost introduși toți compușii, soluția s-a lăsat la ultrasonat timp de 15 minute. Au fost adăugați apoi catalizatorul (Pd) și stabilizatorul (oxidul de grafenă) conform datelor din Tabelul 7. Amestecurile au fost transferate în autoclavă și tratate hidrotermal la 230 °C timp de 72 h. După tratament, autoclavele s-au răcit la temperatura camerei. Amestecurile au fost apoi spălate cu apă distilată, filtrate și uscate la 80 °C timp de 8 h.

2.3. Procedura de obținere a hidrogenului prin fotocataliză

În vederea determinării producției de hidrogen a materialelor sintetizate a fost utilizată măsurarea directă a volumului biuretei, precum și măsurarea cu ajutorul gaz-cromatografului.

2.3.1. Testarea prin măsurarea directă a volumului (testarea volumetrică)

Într-un reactor (3) cu capacitatea de 120 mL au fost introduse 100 mL de soluție $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,4 M și Na_2SO_3 0,2 M (9,6 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și 2,52 g Na_2SO_3 în 100

mL apă) împreună cu fotocatalizatorul (0,05 g). Reactorul închis etanș și expus agitării (2) a fost plasat într-o cutie de lemn cu sistem de recirculare a aerului (ventilator (4)) pentru menținerea temperaturii constante a soluției (30 °C). Ca sursă de lumină (1) a fost folosit un bec de xenon (300 W) cu lumina focalizată pe reactor. Reactorul prezentat în Figura 21 a fost conectat printr-o buclă la pompa de vid (7), butelia cu azot (6) și biureta (5) de 100 mL. A urmat ultrasonarea reactorului și vidarea sistemului (reactor, furtunile de legătură și biureta), urmând introducerea azotului (<0,1 bar) în sistem pentru crearea atmosferei inerte. Deplasarea apei în jos din biuretă indică prezența gazului format, iar prin compararea mai multor probe se putea verifica activitatea mai mare sau mică a fotocatalizatorului testat.



Figura 21 - Instalația de testare volumetrică

Componentele instalației de testare volumetrică sunt prezentate schematic în Figura 22.

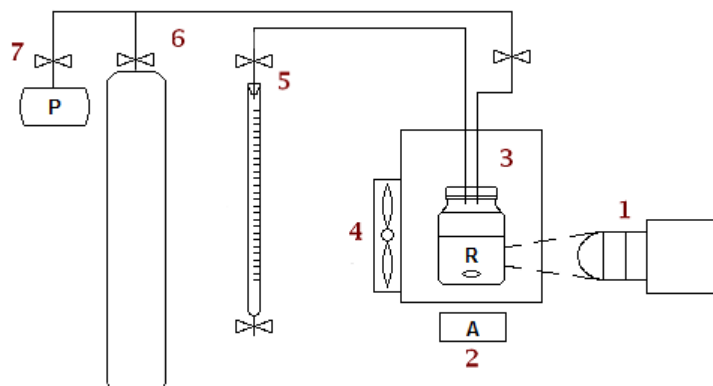


Figura 22 - Instalația de fotocataliză: 1- lampa de xenon (300W); 2- agitatorul magnetic; 3- reactorul; 4- ventilatorul; 5- biureta; 6- butelia cu azot; 7- pompa de vid

2.3.2. Testarea cu gaz-cromatograf în timp real

În reactorul (3) cu capacitatea de 120 mL s-au introdus 100 mL de soluție $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,4 M și Na_2SO_3 0,2 M (9,6 g $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și 2,52 g Na_2SO_3) împreună cu 0,05 g de fotocatalizator. Reactorul a fost apoi închis etanș, expus agitării (2) și plasat în cutia cu sistem de recirculare a aerului (ventilator (4)) pentru menținerea

temperaturii constante a soluției (30 °C). Ca sursă de lumină (1), a fost folosit un bec de xenon (300 W) cu lumina focalizată pe reactor. Reactorul a fost conectat la gaz cromatograf (5) printr-o buclă (a cărei volum a fost calculat anticipat), pompa de vid (7) și butelia cu argon (6) prezentate în Figura 23. După ultrasonarea reactorului și vidarea sistemului (reactor, buclă și furtunele de legătură), a fost introdus argonul (0,5 bar) în sistem pentru a crea atmosferă inertă. Vidarea și introducerea argonului în sistem s-a repetat de 5 ori. S-a notat timpul zero de la pornirea primei măsuratori (fără lumină de la becul de xenon), adică circularea gazului de la reactor până la detector prin intermediul buclei. După o oră de la iluminarea reactorului s-a luat proba 1. La fiecare măsurătoare, s-au menținut condițiile de la pornirea analizei (aceeași oră de măsurare, același timp de încălzire, respectiv răcire, aceeași temperatură a camerei pentru a nu afecta procesul). În total au fost măsurate 7 puncte (un punct drept etalon, fără iluminare și restul 6 sub iluminare), a căror evoluție s-a obținut în cromatogramă. Pe baza lor, au fost ulterior calculate valorile volumului gazelor.

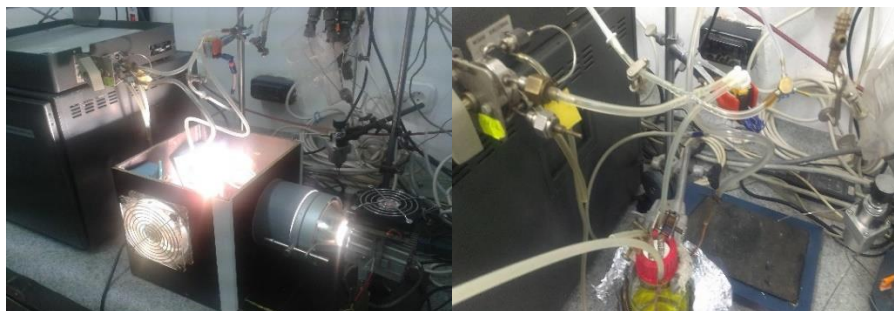


Figura 23 - Instalația de testare cu gaz cromatograf

Componentele instalației de testare gaz-cromatografică sunt prezentate schematic în Figura 24.

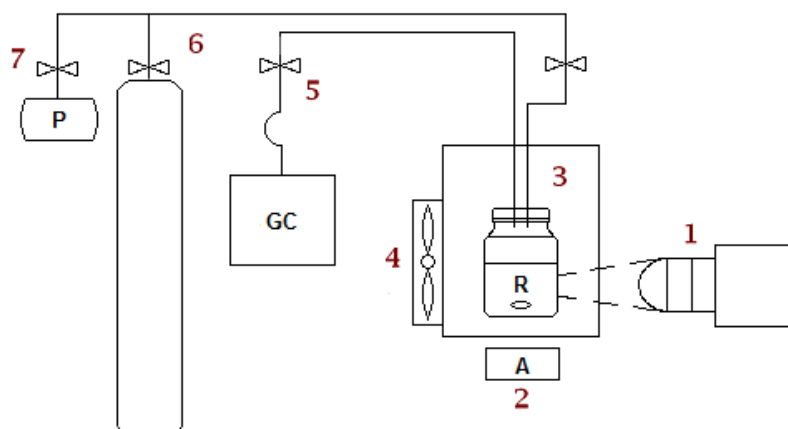


Figura 24 - Instalația de fotocataliză: 1- lampa de xenon (300W); 2- agitatorul magnetic; 3- reactorul; 4- ventilatorul; 5- gaz cromatograf; 6- butelia cu argon; 7- pompa de vid

2.4. Metode de caracterizare

2.4.1. Difractometrie de raze X (XRD)

Este o tehnică cristalografică care implică monitorizarea razelor X după interacțiunea lor cu proba analizată. Se folosește pentru identificarea și cuantificarea fazelor cristaline prezente în materialele solide și pudre [110-113]. Pe baza structurii cristaline se poate determina și dimensiunea nanoparticulelor. Prin direcționarea razelor X spre cristalele probei, o parte din aceste raze este difractată, producându-se astfel o diagramă specifică. Pe baza diagramei obținute, fazele cristaline sunt comparate cu cele din baza de date (International Center of Diffraction Data – ICDD), care conțin modele de referință pentru fiecare material existent.

Difractometria de raze X este o tehnică care se folosește atât pentru materialele anorganice, cât și pentru cele organice. Totuși, această metodă de analiză nu poate fi aplicată materialelor amorfe. Alt dezavantaj îl constituie identificarea limitată a multi-fazelor cu simetrie scăzută din cauza numărului mare de picuri de difracție.

Analiza se bazează pe legea lui Bragg (Ecuția 24):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (24)$$

λ - lungimea de undă a razelor; θ - unghiul dintre raza incidentă și suprafața cristalului; d - distanța dintre straturile de atomi.

Dimensiunea cristalitelor s-a calculat cu formula lui Debye-Scherrer (Ecuția 25):

$$D = 0.9\lambda / w \cos\theta \quad (25)$$

w - lățimea benzii la jumătatea înălțimii ale picurilor din difractogramă; λ - lungimea de undă a radiației incidente; θ - unghiul de difracție.

Toate măsuratoriile au fost efectuate în intervalul $10 < 2\theta < 80$, folosind aparatul Rigaku Ultima IV și un monocromator cu radiație CuK α .

2.4.2. Spectroscopia UV-VIZ

Spectroscopia în domeniul ultraviolet și vizibil (UV-VIZ) este folosită la scară largă în scopul caracterizării cantitative a nanoparticulelor de origine organică și anorganică [110]. Principiul constă în iradierea probei analizate cu unde electromagnetice din domeniul ultraviolet sau vizibil, iar lumina absorbită este analizată din spectrul de absorbție obținut. Din rezultatele obținute se pot determina constituenții, concentrația și grupele funcționale ale substanței analizate în cauză. Metoda oferă posibilitatea de analiză atât a probelor sub formă de lichide și solide, cât și în stare gazoasă. Dimensiunea particulelor care pot fi analizate variază de la câțiva Ångstromi până la clustere de ordin micrometric, lucru care se reflectă și în aspectul picurilor din spectru (lărgirea sau deplasarea picurilor). Lățimea picului este dependentă de compoziția chimică și mărimea particulei, rezultând diferențe între materialul brut și același material cu mărimea particulelor diferită, de unde se obțin benzi în loc de picuri pentru materialele cu dimensiune mai mică. De asemenea, picurile de absorbție ale semiconductorilor nanometrici se deplasează spre lungimi de undă mai mici (de energie mai înaltă) cu scăderea în mărime a cristalelor. [110,113-114]. Tot prin spectroscopie UV-viz se poate determina și banda interzisă care este dependentă de mărimea particulelor, a cărei valoare este invers

proporțională cu creșterea particulelor [115]. Întreaga metodă se bazează pe Legea lui Lambert-Beer (Ecuția 26):

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon LC \quad (26)$$

A- Absorbanța luminii; I_0 - Intensitatea luminii care pătrunde proba; I- Intensitatea luminii existente în probă; C- Concentrația probei; L- Lungimea luminii de-a lungul cuvei; ϵ - Constanta unei anumite soluții și lungimi de undă.

Toate analizele UV-viz au fost efectuate folosind aparatul Perkin Elmer, Lambda 950 UV-VIS Spectrophotometer.

2.4.3. Spectroscopie Raman

Spectroscopia Raman se bazează pe monitorizarea intensității și lungimii de undă a luminii care este dispersată ne-elastic de la molecule sau cristale. Este o metodă potrivită pentru caracterizarea materialelor de origine anorganică și organică. Principiul constă în iradierea probei cu lumina polarizată și la lungime de undă cunoscută (în general în domeniul vizibil și infraroșu). Cu dispersarea ne-elastică (sau Raman) are loc deplasarea lungimii de undă a luminii dispersate. Spectrul luminii dispersate este apoi analizat pentru a se determina schimbările care au loc la lungimea de undă. Trebuie specificat că spectroscopia Raman este o metodă analitică potrivită pentru investigarea calitativă și cantitativă a materialelor [110,113,116-117].

Când fotonii ajung la moleculă pot avea loc trei situații: 1) lumina va fi dispersată elastic fără pierdere de energie (de tip Rayleigh), 2) o parte din energie va fi folosită de moleculă pentru a vibra, dând astfel energie reziduală sub forma unei energii fotonice scăzute (Raman-Stokes) sau 3) energia vibrațională a moleculei este însumată energiei fotonului incident, dispersând o energie fonică mai înaltă (Raman anti-Stokes). Diferența dintre energia fonică dispersată inelastic și energia fonică inițială corespunde energiei vibraționale. Diferența dintre energii este denumită deplasare Raman [118].

Deplasarea lungimii de undă se explică ca fiind rezultatul final al interacțiunii fotonilor cu vibrațiile moleculare (fononi din cristale). Acest proces are loc datorită interacțiunii luminii laser cu fononi, rezultând un schimb de energie. Atunci când moleculele se unesc, pot apărea noi legături, un număr de anumit tip de legături existente poate să se mărească/scadă, grupurile funcționale se schimbă. Chiar dacă apar schimbări la nivelul lungimii de undă, energia nu se pierde. Acest lucru se întâmplă datorită deformării norului de electron din legătură în momentul interacțiunii cu lumina. Mărima deformării este de fapt polarizabilitatea, iar aceasta la rândul său determină deplasarea intensității și frecvenței Raman. Alt fenomen întâlnit este luminescența, care apare în funcție de energia luminii incidente și care rezultă printr-un spectru Raman încețos, lucru care se reflectă la probele analizate (cu creșterea concentrației de Zn, efectul luminescent este mai accentuat) [110,118].

Deplasarea Raman poate fi calculată conform Ecuției 27:

$$\Delta w = (1/\lambda_0 - 1/\lambda_1) \quad (27)$$

Δw - Deplasarea Raman; λ_0 - Lungimea de undă de excitare; λ_1 - Lungimea de undă Raman din spectru.

Toate analizele Raman au fost efectuate utilizând aparatul Shamrock 500i Spectrograph cuplat cu detector CCD (cooled charge-coupled device). Sursa de excitare folosită a fost lumina laser de 514 nm cu puterea de 2 mW. Focusarea luminii laser pe probă și colectarea luminii reflectate în spectrometru a fost realizată folosind microscopul Olympus BX51, echipat cu obiectiv x50 NA 0.40.

2.4.4. Microscopia Electronică de Baleaj (SEM)

Microscopia electronică de baleaj (SEM) se folosește pentru obținerea imaginilor la nivel nano, oferind atât studii topografice, cât și morfologice a probelor cu origine anorganică sau organică. [110,118]. Analiza compozițională a materialului poate fi obținută prin monitorizarea razelor X produse de interacțiunea dintre probă și electroni, obținându-se astfel hărțile detaliate ale distribuției elementale. Principiul de funcționare constă în emiterea unui fascicol de electroni spre probă. În momentul în care electronii ajung la probă, o parte din energia lor este dată electronilor prezenți în probă, rezultând astfel emisia electronilor secundari care au energie mai joasă (aproximativ 20 eV). Acești electroni sunt colectați de un detector (Everhart-Thorley), care sunt convertiți în volți, amplificați și apoi transformați în imagine. Pe lângă acești electroni secundari, există și electroni de energie înaltă care provin de la fascicolul de electroni (care produc razele X) dispersați înapoi. Acești electroni sunt folosiți pentru a detecta contrastul dintre zonele cu compoziție chimică diferită. SEM are rol important în înțelegerea interacțiunilor care au loc, datorită sensibilității puternic dependente de morfologia și topografia suprafețelor. Aparatul utilizat în scopul realizării imaginilor SEM a fost FEI Inspect S.

2.4.5. Microscopia Electronică de Transmisie (TEM)

Principiul de operare al TEM-ului este similar cu cel întâlnit la SEM, cu excepția detectorului, care în cazul TEM-ului este o platformă de fosfor care are abilitatea de captare a imaginilor [119]. Avantajul acestei tehnici de analiză este abilitatea de a furniza imagini cu rezoluție de până la nivelul atomilor. În cazul TEM-ului un fascicol de electroni de energie înaltă este transmis prin stratul subțire al probei analizate în scopul determinării informațiilor cu privire la morfologia, cristalografia, dimensiunea particulelor și compoziția elementală [110]. În momentul trecerii fascicolului electronic prin probă, doar o parte este transmisă rezultând o imagine de amplitudine. Această imagine trece prin lentilele de magnificare, după care este proiectată pe platforma de fosfor unde are loc procesarea imaginii finale. Imaginile TEM expuse în această lucrare au fost obținute cu FEI Titan G2 80-200, în condiții de operare la 200 keV.

2.4.6. Spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDAX)

Este o tehnică de analiză elementală sau caracterizare chimică a materialelor. Principiul metodei se bazează pe interacțiunea dintre radiația electromagnetică și material, analizând radiațiile X emise de material după ce a fost lovit de particule încărcate. Pot fi detectate toate elementele cu numărul atomic mai mare decât 4 (Be) și mai mic decât 92 (U). Totuși, trebuie luat în considerare faptul că majoritatea aparatelor este capabilă să identifice doar elementele cu $Z > 10$ [120-121]. În cadrul aparatului de Microscopie Electronică FEI Inspect S există modulul EDAX cu ajutorul căreia au fost realizate analizele de spectroscopie de raze X cu dispersie de energie.

2.4.7. Spectrometrie de fluorescență

Principiul constă în excitarea moleculelor cu radiații din domeniul vizibil și UV apropiat în urma cărora o parte din energia primită este emisă sub forma radiației luminoase, adică fluorescența. Analiza poate oferi atât fluorescența, cât și fosforescența substanței analizate, diferența constând în intervalul de timp. Diferența dintre radiația excitării și radiația emisiei este pusă în evidență de maximul radiației de fluorescență mai mare comparativ cu maximul radiației de excitare. Din emisia probelor analizate se poate determina următoarele proprietăți: intensitatea, lungimea de undă a emisiei, lățimea picului de emisie, și stabilitatea emisiei [113]. Analizele au fost efectuate cu ajutorul Spectrofluorimetrului Perkin Elmer LS55 în intervalul 500-650 nm. Lungimea de excitare utilizată a fost 396 nm. Nu a fost folosit nici un filtru. Fantele de emisie au fost $\lambda=15$ nm și fanta de excitație $\lambda=7,5$ nm.

2.4.8. Izoterme de adsorbție-desorbție cu azot

Metoda BET (Brunauer-Emmet-Teller) permite determinarea suprafeței specifice. Prin metoda DFT (Density Functional Theory- metoda funcționalei de densitate) s-a determinat dimensiunea medie a micro și mezopozilor, iar cu metoda BJH (Barrett-Joyner-Halenda), atât din ramura de adsorbție cât și din ramura de desorbție, este determinată doar dimensiunea medie a mezopozilor. Valorile d_{BJH} ale ramurii de adsorbție sunt comparate cu valorile d_{BJH} ale ramurii de desorbție, de unde se poate estima uniformicitatea porilor. Valorile VTP (volumul total al porilor) arată volumul total de pori obținut din ultimul punct al ramurii de adsorbție, iar d_{FHH} indică dimensiunea fractală obținută prin metoda FHH (Frenkel-Halsey-Hill). Mărimea d_{FHH} indică de asemenea planicitatea materialelor (2D dacă valoarea este în jur de 2, 3D dacă valoarea este în jur de 3), de unde se poate deduce și rugozitatea mai mică sau mai mare a materialelor.

Prin analiza izotermelor de adsorbție-desorbție obținute punct cu punct, s-a determinat suprafața specifică, volumul total de pori și morfologia porilor. Morfologia porilor oferă informații importante despre geometria, structura, dimensiunea, precum și rugozitatea porilor. Porii, la rândul lor, pot fi clasificați după dimensiune și anume: macropori (>50 nm), mezopori (>2 nm <50 nm) și micropori (<2 nm).

Conform IUPAC, izotermele de adsorbție-desorbție sunt de 6 tipuri. Izotermele întâlnite uzual în literatură sunt de tipul I, II și IV. Izoterma de tipul I de adsorbție-desorbție este concavă la axa P/Po și este întâlnită de obicei când adsorbția este limitată la doar câteva straturi moleculare, fiind tipică pentru materialele microporoase. Acest tip de izotermă prezintă pori de formă cilindrică. Izoterma de tipul II de adsorbție-desorbție este reversibilă și este întâlnită de obicei la materialele nonporoase sau macroporoase. Izotermele de tipul IV de adsorbție-desorbție sunt cele mai întâlnite în literatură și se deosebesc prin prezența histerezei. Aceste materiale sunt întâlnite îndeosebi la materialele mezoporoase. Cele mai uzuale forme ale acestui tip de izotermă sunt cele de tip „ink-bottle”, cilindrică, conică și fantă [122].

Toate probele au fost degazate timp de 6 ore în vid la temperatura camerei și analizate cu aparatul Quantachrome Nova 1200e în mediu de azot la temperatura 77K.

2.4.9. Gaz-cromatografie

Este o metodă de separare a componentelor volatili dintr-un amestec. Rezultatul constă într-o cromatogramă care indică intensitatea răspunsului de la detector în funcție de timp. Timpul de la injectare a probei până la separarea amestecului se numește timp de retenție, care este specific pentru fiecare compus (în condiții instrumentale fixe) și poate indica prezența sau absența unui anumit compus din amestec. Timpul de retenție crește cu creșterea punctului de fierbere a compusului. Un cromatograf constă din următoarele componente: 1) sursa de gaz purtător (helium, hidrogen, azot sau altele) cu debit de curgere setat, 2) zona încălzită care conține septum din cauciuc prin care se introduce compusul analizat în fluxul de curgere al gazului purtător, 3) coloana de separare care conține umplutură (aleasă în funcție de compusul analizat) și este plasată în cuptorul de încălzire, 4) unul sau mai mulți detectori pentru compușii separați din coloană, 5) integrator electric de la care se obține cromatograma intensității în funcție de timp [118].

Cantitatea de hidrogen produs s-a obținut înmulțind valoarea ariilor picurilor atribuite H_2 cu aria buclei calculate anticipat. Au fost efectuate 7 măsurători, dintre care una era în lipsa iluminării, pentru a evidenția activitatea fotocatalizatorilor la lumina vizibilă. Toate analizele au fost efectuate folosind aparatul Chromatron Gaz-Chromatograph GCHF 18.3.

CAPITOLUL 3 - CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA PRECURSORILOR ȘI A MATERIALELOR FOTOCATALITICE OBȚINUTE FOLOSIND $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ CA SURSĂ DE Zn

Sulfura de cadmiu (CdS) este un semiconductor foarte studiat în ultimul deceniu datorită sensibilității la lumina vizibilă și poziționării favorabile a benzii interzise, proprietăți care îi conferă abilitatea de a produce hidrogen [94,123-125]. Totuși, datorită valorii foarte negative a benzii interzise apare fenomenul de fotoinstabilitate (Ecuația 27) care la rândul său duce la fotocoroziune [126-127]:



Studiile au arătat o creștere a interesului spre compușii pe bază de ZnS datorită activității fotocatalitice bune și generării rapide de perechi de electroni și goluri, precum și datorită potențialului negativ al electronilor excitați din banda de conducție [128-129]. Însă datorită benzii foarte largi și inabilității de a absorbi lumina în vizibil, acest material a fost dopat (Cu, Cd, In) sau combinat cu alți compuși (ZnS-CdS, ZnS-CuS, ZnS-WS₂) care au capacitatea de a-i îmbunătăți banda interzisă largă (3,35 eV) [128,130]. Comparativ cu ZnS nedopat sau necombinat, acești compuși au demonstrat abilitate bună de a produce hidrogen prin descompunerea apei. Acest fenomen este explicat prin mecanismul de migrare a electronilor de la banda de valență a unui semiconductor spre banda de conducție a celui alt semiconductor.

Altă metodă de îmbunătățire a proprietăților fotocatalitice constă în schimbarea parametrilor de sinteză [35].

Principalul obiectiv al lucrării de doctorat a constituit dezvoltarea materialelor pe bază de ZnS-CdS și îmbunătățirea proprietăților fotocatalitice prin modificarea condițiilor de sinteză (sursa de Zn, concentrația, temperatura, perioada tratamentului termic, adăugarea catalizatorului și a stabilizatorului). Fotocatalizatorii care au prezentat cel mai mare potențial fotocatalitic au fost analizați prin intermediul a 9 metode: XRD, EDAX, SEM, TEM, UV-vis, fluorescență, Raman, BET, Gaz-cromatografie.

În cazul precursorilor și restul fotocatalizatorilor, pentru probele care au dovedit rezultate pozitive la testul cu biureta, au fost aplicate următoarele metode: difracția de raze X, UV-vis și gaz-cromatografia. Cu ajutorul analizei de difracție s-a identificat faza cristalină care are un rol important în ceea ce privește activitatea fotocatalitică a materialelor, UV-vis fiind utilă în scopul identificării benzii interzise, care conform altor studii reprezintă potențialul fotocatalitic. Testul cu biuretă a fost utilizat ulterior ca și confirmare a celor două metode precedente.

3.1. Caracterizarea și testarea precursorilor

3.1.1. Spectrele de difracție a razelor X

Semiconductorii din grupele II-IV, precum CdS și ZnS, au două faze cristaline: cubică (blenda) și hexagonală (würtzit). În general, pentru CdS faza cea mai stabilă este cea hexagonală, menținându-se de la temperatura camerei până la

temperatura de topire de $1750^\circ C$, în timp ce pentru ZnS, faza stabilă este cea cubică. Diferența de fază a materialelor semiconductoare determină schimbări la nivelul benzii interzise, influențând proprietățile fotochimice, fotocatalitice și fotofizice [131]. Trebuie menționat însă că structura cristalină este puternic influențată de condițiile de preparare. Indiferent de disponibilitatea fazei hexagonale a CdS, trebuie luate în considerare condițiile optime de obținere a materialului dorit. Cea mai utilă metodă de preparare a CdS hexagonal este prin variația temperaturii sau a concentrației și a tipului de sursă sulfurică (de obicei H_2S sau Na_2S). Conform studiilor, prin folosirea Na_2S ca sursă de sulf s-au obținut nanocristalite de CdS mult mai mici decât în cazul folosirii H_2S [131]. Tranziția fazelor se poate obține la temperaturi și presiuni înalte [131-134].

Consecințele tranzițiilor la temperaturi și presiuni înalte se manifestă cel mai des în apariția deformațiilor structurale și uneori schimbării la nivelul compoziției chimice a materialelor. Altă posibilitate de obținere a CdS cu fază cristalină dorită este întrebuițarea stabilizatorilor de origine organică, care însă nu sunt ușor de controlat sau care pot lăsa urme în conținutul materialului final [131].

În cadrul studiilor efectuate, s-a urmărit obținerea precursorilor cu faza cristalină cubică, hexagonală și cubic-hexagonală, utilizând surse de sulf diferite și tratament termal în conformitate cu rezultatele vizate. Toți fotocatalizatorii au fost obținuți pe cale hidrotermală, modificând durata și temperatura tratamentului termic.

În Figura 25 sunt prezentate spectrele razelor X obținute pentru precursorii CdS7, CdS15 și CdS42.

Din spectrele XRD prezentate se observă planurile specifice fazelor corespunzătoare după cum urmează:

- (1 0 0) (0 0 2) (1 0 1) (1 0 2) reprezintă planele specifice pentru faza hexagonală obținută pentru proba CdS 15 conform JCPDS Nr. 00-001-0780;

- planele (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) (3 3 1) specifice a fazei cubice obținută pentru proba CdS 42 este conform JCPDS Nr. 00-002-0454.

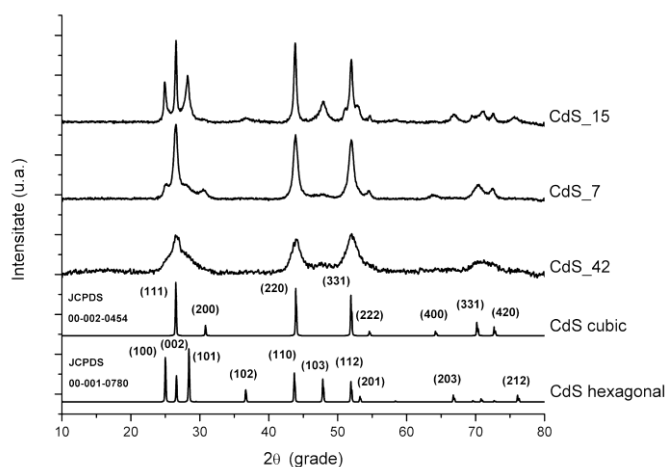


Figura 25 - Spectrele XRD a precursorilor de CdS

În cazul probei CdS 7, ambele faze sunt prezente.

Materialele cu ambele faze prezente au fost descrise și de către Chen et al. care au obținut fotocatalizatori de tipul $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ a căror structură cristalină prezintă atât fază cubică, cât și hexagonală [81]. Produsul obținut a fost utilizat în fotocataliză, punând în evidență faptul că activitatea fotocatalitică este influențată de cristalinitatea materialului.

3.1.2. Spectrele UV-VIZ

În Figura 26 sunt prezentate maximele de absorbție a precursorilor CdS7, CdS15 și CdS42, cu scopul de a verifica domeniul de activitate a acestora și de a calcula banda interzisă. Proprietățile optice ale materialelor semiconductoare depind în mare măsură de banda interzisă, absorbanta optică fiind o metodă excelentă pentru determinarea acesteia [135].

S-a observat că maximele de absorbție pentru probele CdS7, CdS15 și CdS42 sunt similare fiind situate în domeniul vizibil (480-700 nm). Valorile maximelor de absorbție pentru probele CdS7, CdS15 și CdS42 sunt 481 nm, 485 nm și respectiv 481 nm.

Cu toate că proba CdS7 prezintă valori identice cu CdS42, banda interzisă a probei CdS42 prezintă o deplasare batocromă spre o lungime de undă mai mare sau o energie mai scăzută. Comparând proba CdS15 cu proba CdS7 se observă o deplasare hipsocromă, adică spre o lungime de undă mai scurtă sau o energie mai înaltă, dar și hiper Cromă, având o intensitate a absorbției mai mare.

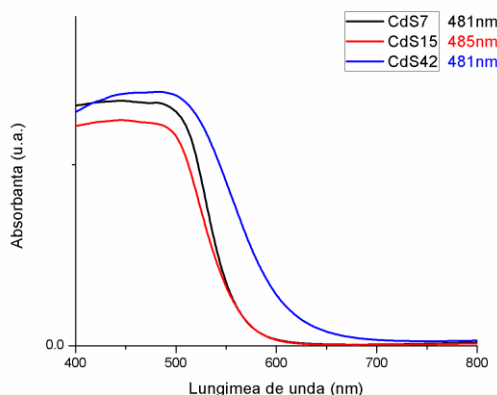


Figura 26 - Spectrele UV-Viz a precursorilor obținuți

Urmărind aceste deplasări ale materialelor, s-a concluzionat că proba CdS42 sugerează o fotocoroziune mai proeminentă față de celălalte probe.

În Figura 27 sunt prezentate benzile interzise ale probelor CdS7, CdS15 și CdS42.

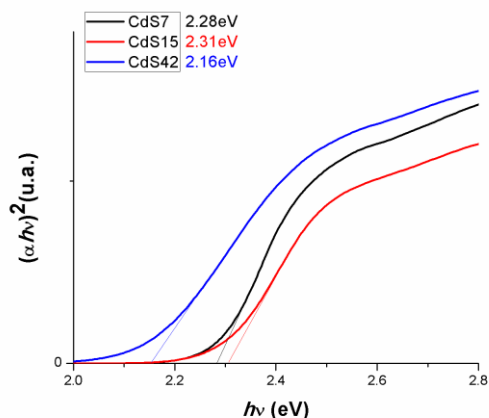


Figura 27 - Benzile interzise calculate a precursorilor obținuți

Benziile interzise au fost calculate pentru probele CdS7, CdS15 și CdS42 având valorile 2,28 eV, 2,31 eV și respectiv 2,16 eV. Valorile obținute ale probelor evaluate sunt similare celor obținute în literatură [136]. Banda interzisă de 2 eV, care corespunde domeniului infraroșu din spectru, este foarte instabilă, procesul de fotocorozieune având loc pe durata fotocatalizei, astfel că din punct de vedere fotocatalitic, banda interzisă ne poate da informații în scopul anticipării compusului cu producția de hidrogen mai bună. Se observă de asemenea deplasările spre valori mai mari ale benzii interzise ale materialelor ca urmare a creșterii în volum a razei atomice și datorită electronegativității elementelor constituite [137].

3.1.3. Testul volumetric

În Tabelul 8 au fost prezentate rezultatele de la testul volumetric în vederea stabilirii activității fotocatalitice a materialelor studiate.

Denumire probă	Volum apă din biuretă [mL]
CdS7	5,8
CdS15	6,2
CdS42	3,5

Testele volumetrice au pus în evidență rezultatele mai bune a probelor CdS7 și CdS15 față de proba CdS42. Acest fenomen poate fi explicat prin faptul că banda interzisă a CdS42 este foarte mică, în consecință CdS42 fiind mult mai fotocoroziv în comparație cu ceilalți precursori preparați. Rezultatele volumetrice obținute confirmă posibilitatea de anticipare a producției de hidrogen pe baza benzilor interzise. Testul volumetric a fost utilizat însă doar pentru identificarea activității fotocatalitice a materialelor, mai departe fiind efectuate și analizele gaz-cromatografice în scopul obținerii cantității exacte de hidrogen, raportată la cantitatea de fotocatalizator.

3.1.4. Determinarea eficienței fotocatalitice cu ajutorul analizei gaz-cromatografice

Analizele gaz-cromatografice au fost efectuate pentru a determina prezența și cantitatea gazelor din materiale.

În Tabelul 9 sunt prezentate datele obținute ale producției de hidrogen pentru precursorii CdS7, CdS15 și CdS42.

Tabelul 9 – Rezultatele gaz-cromatografice pentru probele CdS7 și CdS15

Denumire probă	H ₂ [mmol g ⁻¹ h ⁻¹]
CdS7	0,00060
CdS15	0,00063
CdS42	0,00032

Rezultatele obținute confirmă prezența hidrogenului pentru probele analizate. Cel mai bun rezultat a fost obținut de proba CdS15 cu 0,00063 mmol g⁻¹ h⁻¹, urmat de proba CdS7 cu 0,00060 mmol g⁻¹ h⁻¹, proba CdS având cea mai mică producție de 0,00032 mmol g⁻¹ h⁻¹.

Rezultate volumetrice și gaz-cromatografice mici ale materialului CdS42 au fost anticipat confirmate de benzile interzise, obținute din spectrele de absorbție UV, de unde se poate concluce importanța benzilor interzise în studiul materialelor fotocatalitice. De asemenea, s-a demonstrat importanța structurilor cristaline prezente în materiale, în acest caz structura cristalină cu faza hexagonală și hexagonal-cubică având rezultatele cele mai bune atât la testul volumetric cât și la analiza gaz-cromatografică.

3.2. Caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor cu faza cristalină hexagonal-cubică pornind de la precursorul CdS7

Pornind de la precursorul cu faza cristalină hexagonal-cubică au fost obținuți fotocatalizatorii de tip Cd_xZn_{1-x}S, utilizând diferite concentrații de azotat de Zn.

3.2.1. Spectrele de difracție a razelor X

În Figura 28 sunt reprezentate spectrele de difracție a fotocatalizatorilor Zn10%, Zn20%, Zn30%, Zn50% și Zn60%, obținuți din precursorul CdS7 cu faza cristalină hexagonal-cubică, cu scopul de a evidenția variația structurilor cristaline prin introducerea concentrațiilor de Zn diferite.

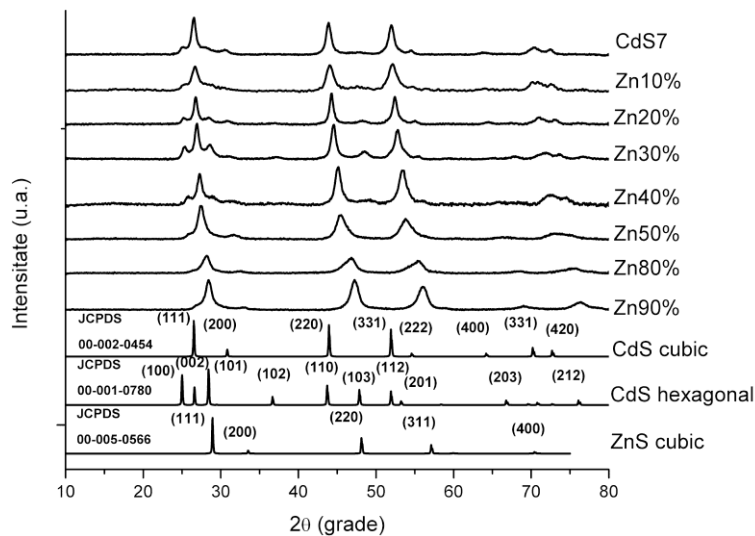


Figura 28 - Spectrele XRD a fotocatalizatorilor obținuți din precursorul CdS7 și concentrații de Zn diferite

Rezultatele difractogramelor XRD arată tranziția fazelor cristaline hexagonal-cubice la faza preponderent ZnS cubică prin mărirea conținutului de Zn (Figura 28). Deplasarea treptată a liniilor de difracție spre valori mai mari 2θ sugerează formarea compușilor de tip $Cd_xZn_{1-x}S$ [138-139].

Toate materialele obținute au prezentat trei semnale intense a liniilor de difracție. Prima linie de difracție este observată la $\approx 27,4^\circ$, a doua la $\approx 44,5^\circ$ și a treia la $\approx 53,2^\circ$. În cazul materialelor CdS7, Zn10%, Zn20%, Zn30% și Zn40% pe lângă cele trei linii de difracție menționate se observă și linii de difracție cu intensitate slabă la $\approx 25,6^\circ$, $\approx 28,9^\circ$, și $\approx 48,8^\circ$, care corespund planurilor specifice (100), (101) și (103) ale CdS cu faza cristalină hexagonală (JCPDS-00-001-0780). Totodată, liniile de difracție cu intensitate slabă corespunzătoare planurilor specifice (200), (222), (331) și (420) ale fazei CdS cubice (JCPDS-00-002-0454) au fost găsite la $\approx 32,2^\circ$, $\approx 55,1^\circ$, $\approx 71,2^\circ$ și $\approx 73,3^\circ$. Pornind de la Zn50% până la Zn90%, are loc lărgirea liniilor de difracție corespunzătoare planurilor specifice (002), (110) și (112), în timp ce liniile de difracție corespunzătoare planurilor specifice (100), (101) și (103) ale fazei hexagonale, respectiv (222), (331) și (420) ale fazei cubice, dispar datorită concentrației de Zn mai mare, astfel se poate conclua că liniile de difracție caracteristice planurilor specifice (111), (220) și (311) a ZnS și anume $\approx 28,7^\circ$, $\approx 46,8^\circ$ și $\approx 56,0^\circ$ înlocuiesc liniile de difracție specifice pentru CdS. Lărgirea liniilor de difracție se datorează modificării dimensiunii cristalitelor, mai exact, are loc micșorarea dimensiunii [140]. În ceea ce privește deplasarea liniilor de difracție, în cazul Zn50%, Zn60%, Zn80% și Zn90% se observă o deplasare mai mare comparativ cu materialele Zn10%, Zn20%, Zn30% și Zn40%.

3.2.2. Spectrele UV-VIZ

În Figura 29 și Figura 30 sunt reprezentate spectrele UV-VIZ ale fotocatalizatorilor Zn10%, Zn20%, Zn30%, Zn40%, Zn50%, Zn80% și Zn90%, obținuți din precursorul CdS7, urmărindu-se domeniul maximelor de absorbție.

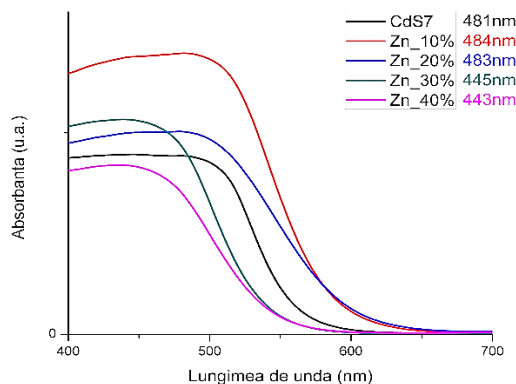


Figura 29 - Spectrele UV-Viz ale fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 10%, 20%, 30% și 40%

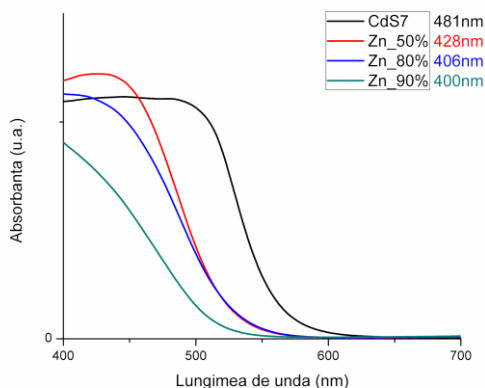


Figura 30 - Spectrele UV-Viz ale fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 50%, 80% și 90%

Din spectrele obținute și prezentate în Figura 29 și 30 se poate observa că valorile maximelor de absorbție prezintă o deplasare hipsocromă odată cu creșterea conținutului de Zn, fiind cuprinse între 484-400 nm. Deplasarea continuă spre o lungime de undă mai mică dar cuprinsă în domeniul 380-750 nm, care indică faptul că fotocatalizatorii obținuți sunt activi în domeniul vizibil al spectrului luminos.

Scăderea valorilor este justificată de valorile maximelor de absorbție diferite ale CdS (care conform literaturii poate avea un maxim de absorbție în domeniul 425-510 nm) [135,141-144] și ZnS (în domeniul 340-323 nm) [145- 147].

În concluzie, conținutul mai mare de Zn în material favorizează deplasarea maximelor de absorbție spre domeniul UV al spectrului luminos. Acest proces are loc datorită efectului de limitare cuantică, ca rezultat al micșorării razei ionice a componentelor din material, fapt confirmat și de raza atomică a Zn (137 pm) mai

mică decât a Cd (152 pm) [145-146,148].

Valoriile benzilor interzise cu variația concentrațiilor de Zn sunt prezentate în Figura 31 și 32.

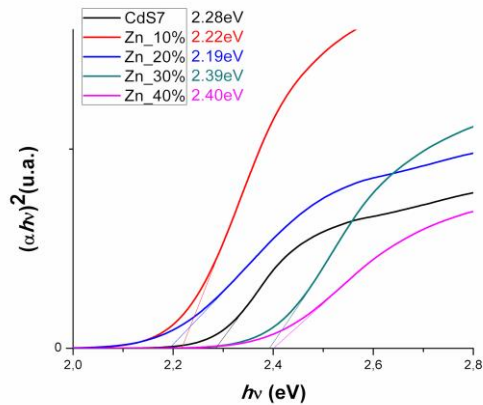


Figura 31 - Benzile interzise calculate a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 10%, 20%, 30% și 40%

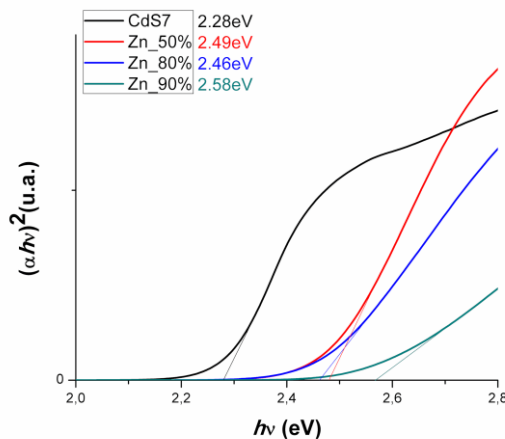


Figura 32 - Benzile interzise calculate a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 50%, 80% și 90%

Din Figurile 31 și 32 se observă că valorile benzilor interzise au tendința de a crește prin mărirea concentrației de Zn, câteva anomalii însă apar în cazul trecerii de la Zn10% la Zn20% și între Zn50% și Zn80%, rezultând în scăderea benzilor interzise. Cauza scăderii benzilor interzise apare ca urmare a trecerii treptate a fazei cristaline de la cea hexagonală la cubică, precum și datorită prezenței simultane a fazelor care poate avea ca rezultat apariția defectelor și a imperfecțiunilor în material [135, 149]. Analizând datele obținute din spectrele UV cu diagramele XRD, putem concluza că valorile crescânde ale benzilor interzise în comparație cu valoarea a CdS7 are loc datorită scaderii dimensiunii medii a cristalitelor [135].

Comportamentul descris coincide cu studiul curent, mai exact în analizele XRD se observă tranzițiile de fază între Zn40% și Zn50%, rezultată prin trecerea de

la faza hexagonală predominantă la cea cubică, și de asemenea o tranziție mai puțin vizibilă (Zn10% și Zn20%), de la faza cubică la faza predominant hexagonală.

3.2.3. Testul volumetric

În Tabelul 10 sunt reprezentate rezultatele în urma testului volumetric pentru fotocatalizatorii Zn10%, Zn20%, Zn30%, Zn40%, Zn50%, Zn80% și Zn90%, obținuți din precursorul CdS7, în scopul identificării materialului cu producția de hidrogen cea mai bună.

Ca și în cazul precedent, întâlnit la precursorii de CdS, valoarea foarte mică a benzii interzise duce la efectul de fotocoroziune, care se reflectă prin rezultatele mai slabe ale compușilor sintetizați. Același lucru este observat și în cazul benzilor interzise cu valoarea $>2,50$ eV. Cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul probei Zn50%, urmată de probele Zn80% și Zn40%.

Tabelul 10 - Rezultatele testelor volumetriche după 12 h

Denumire	Volum apă din biuretă [mL]
Zn10%_150/12	3,2
Zn20%_150/12	1,5
Zn30%_150/12	5,2
Zn40%_150/12	6,6
Zn50%_150/12	10,2
Zn80%_150/12	7
Zn90%_150/12	3,8

3.3. Caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor cu faza cristalină hexagonală pornind de la precursorul CdS15

Pornind de la precursorul cu faza cristalină hexagonală au fost obținuți fotocatalizatorii de tip $Cd_xZn_{1-x}S$, utilizând diferite concentrații de Zn.

3.3.1. Spectrele de difracție a razelor X

În Figura 33 sunt reprezentate analizele XRD a fotocatalizatorilor Zn10%, Zn20%, Zn30%, Zn40%, Zn50%, Zn80% și Zn90%, obținuți din precursorul CdS15, cu scopul evidențierii schimbărilor structurale care au loc prin variația concentrației de Zn.

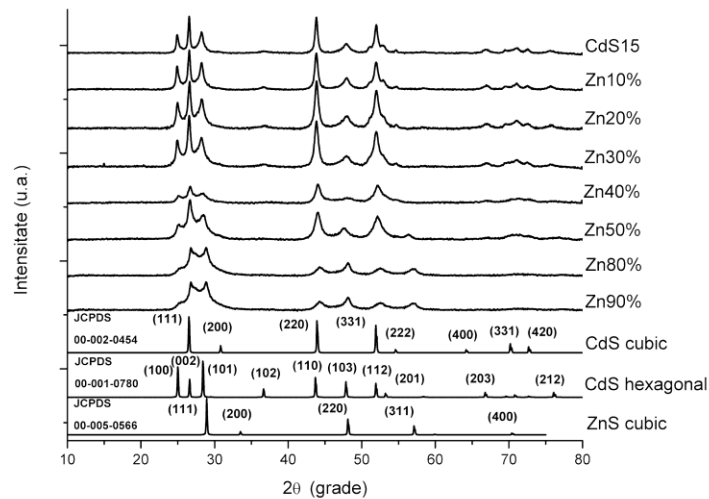


Figura 33 - Spectrele XRD ale fotocatalizatorilor obținuți din precursorul CdS15 și concentrații de Zn diferite

În diagrama XRD s-au observat liniile de difracție atribuite fazei cristaline hexagonale a CdS (JCPDS nr. 00-001-0780) cu planurile specifice (100), (002), (101), (110), (103), (112), (201), (203) și (212), respectiv liniile de difracție atribuite fazei cubice a ZnS (JCPDS nr. 00-005-0566) cu planurile specifice (111), (220) și (311).

Din rezultatele obținute se observă că faza majoritar hexagonală a probelor de la Zn10% până la Zn50% se menține, iar o scădere în intensitatea liniilor de difracție a fost înregistrată în cazul probei Zn40%.

Pentru același compus, și anume Zn40%, liniile corespunzătoare planurilor specifice (102), (112) și (201) dispar complet, urmate de scăderi în intensitate până la ultimul fotocatalizator sintetizat în această categorie, Zn90%. Chiar dacă la Zn50% intensitatea liniilor de difracție revine, există schimbări în intensitatea planurilor (100) și (101). Creșterea intensității a liniei de difracție de la unghiul $\approx 29,0^\circ$ corespunzător planului specific (101) al CdS hexagonal se datorează creșterii cantității de Zn, aceasta linie de difracție fiind intercalată de linia de difracție corespunzătoare planului specific al ZnS, (200). Același fenomen apare și în cazul liniilor de difracție la unghiul $\approx 48,2^\circ$ corespunzător planului specific (103) al CdS hexagonal, care este intercalat de linia de difracție corespunzătoare planului specific (220) pentru ZnS cubic. Fenomenele descrise se pot explica prin evidențierea treptată a fazei cristaline specifice ZnS pornind de la Zn40% până la Zn90% odată cu creșterea conținutului de Zn în materialele sintetizate observată și în cazul liniei de difracție corespunzătoare planului (311) pentru ZnS cubic.

3.3.2. Spectrele UV-VIZ

În Figura 34 și 35 sunt prezentate maximele de absorbție a fotocatalizatorilor obținuți din precursorul CdS15 cărui au fost adăugate diferite concentrații procentuale de zinc.

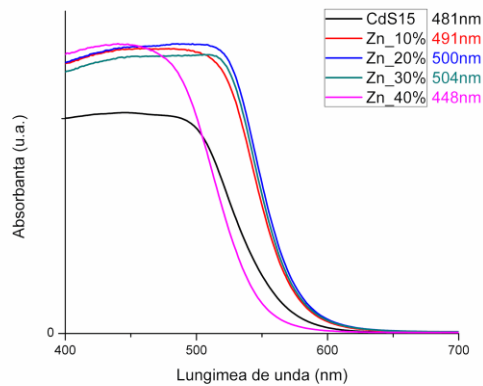


Figura 34 - Spectrele UV-Viz a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 10%, 20%, 30% și 40%

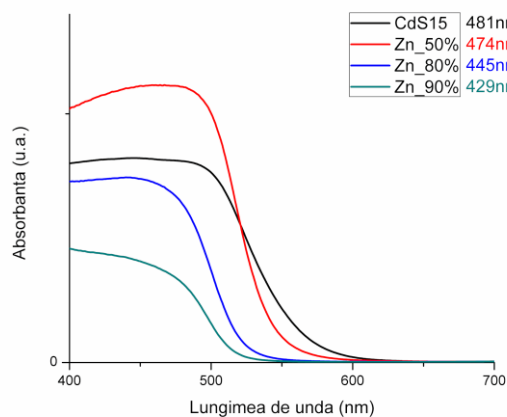


Figura 35 - Spectrele UV-Viz a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 50%, 80% și 90%

Din spectrul UV-VIZ, prezentat în Figura 34 și Figura 35, se observă o deplasare batocromă a maximelor de absorbție odată cu creșterea conținutului de zinc în material, pornind de la proba Zn10% până la proba Zn30%. Cu creșterea conținutului de zinc în materiale, se observă că de la proba Zn40% începe o deplasare hipsocromă a maximelor de absorbție până la ultimul fotocatalizator sintetizat din această categorie, Zn90%.

Comparând fotocatalizatorii obținuți din precursorul CdS7 cu fotocatalizatorii obținuți din precursorul CdS15, se observă o deplasare batocromă a lungimilor de undă de la 400 nm la 429 nm și de la 484 nm la 504 nm. În ceea ce privește CdS15, structura cristalină are un rol major asupra deplasărilor maximelor de absorbție, caz întâlnit și la proba CdS7.

În Figura 36 și 37 sunt prezentate benzile interzise ale fotocatalizatorilor obținuți din precursorul CdS15.

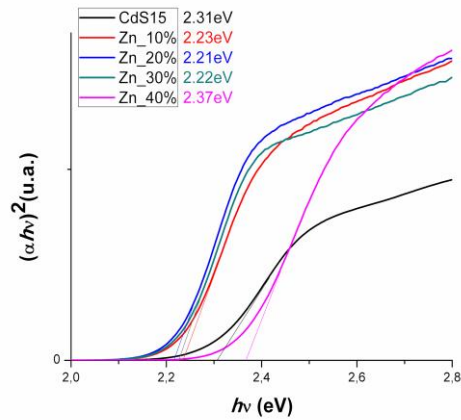


Figura 36 - Benzile interzise calculate a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 10%, 20%, 30% și 40%

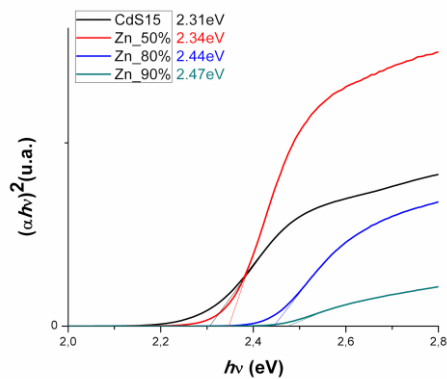


Figura 37 - Benzile interzise calculate a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 50%, 80% și 90%

Benzile interzise înregistrate se situează în intervalul 2,21 eV - 2,47 eV, domeniul fiind asemănător față de cel al fotocatalizatorilor obținuți din CdS7 (2,19 eV - 2,58 eV). În comparație cu proba CdS7, fotocatalizatorii obținuți din CdS15 cuprind o arie mai restrânsă a spectrului, sugerând valori mai apropiate de domeniul infraroșu și implicit o tendință de foto-oxidare mai mare.

Din rezultatele obținute se poate observa o tendință generală de deplasare batocromă a benzilor interzise cu creșterea conținutului de zinc.

3.3.3. Testul volumetric

În Tabelul 11 sunt prezentate rezultatele testelor volumetric.

Tabelul 11 - Rezultatele testărilor volumetrice după 12 h

Denumire	Volum apă din biuretă [mL]
Zn10%_150/12	3.4
Zn20%_150/12	1
Zn30%_150/12	2.2
Zn40%_150/12	7
Zn50%_150/12	7.4
Zn80%_150/12	7.2
Zn90%_150/12	3

Fotocatalizatorii obținuți din precursorul CdS15 au activitate fotocatalitică mai scăzută comparativ cu cei obținuți din precursorul CdS7, acest lucru fiind un indiciu clar că CdS7 are potențial de a fi cercetat în etapa următoare.

Rezultatele obținute sugerează că materialele cu faza hexagonal-cubică (prezentă la fotocatalizatorii obținuți din CdS7) au potențial mai bun de producție a hidrogenului decât cele cu faza hexagonală (prezentă la fotocatalizatorii obținuți din CdS15), fapt confirmat și de analizele UV-VIZ, care sugerează o apropiere de domeniul infraroșu al materialelor și implicit o foto-coroziune mai accentuată.

În concluzie, se poate observa că proba Zn50%_150/12 prezintă rezultatele cele mai bune ale producției de hidrogen.

3.4. Caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor cu faza cristalină cubică pornind de la precursorul CdS42

Pornind de la precursorul cu faza cristalină majoritar cubică au fost obținuți fotocatalizatorii de tip $Cd_xZn_{1-x}S$, utilizând diferite concentrații de Zn.

3.4.1. Spectrele de difracție a razelor X

În Figura 38 au fost prezentate rezultatele analizei de difracție cu raze X pentru fotocatalizatorii obținuți din CdS42.

În cazul materialelor care au la bază precursorul CdS42 se observă deplasarea spre valori mai mari a unghiului 2θ cu creșterea conținutului de Zn, fapt observat și în cazurile anterioare.

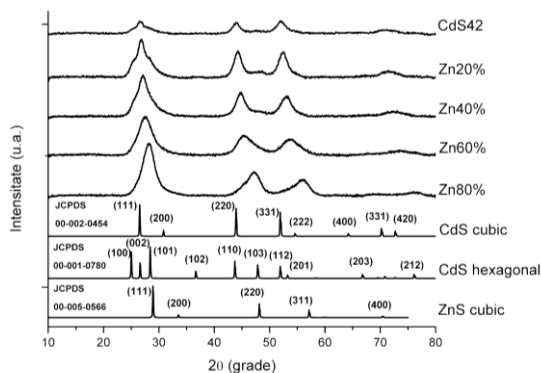


Figura 38 - Spectrele XRD a fotocatalizatorilor cu faza cristalină cubică și concentrații de Zn diferite

Pentru toate materialele au fost detectate trei linii de difracție mai intense la $\approx 26,8^\circ$, $\approx 44,5^\circ$ și $\approx 52,2^\circ$ corespunzătoare planurilor specifice CdS cu faza cristalină cubică. Diagrama XRD arată menținerea fazei cubice de la proba Zn20% până la proba Zn80%. O altă observație este faptul că, odată cu creșterea conținutului de Zn au loc deplasări ale liniilor de difracție la valori mai mari ale unghiului 2θ spre planurile specifice corespunzătoare fazei cubice a ZnS.

3.4.2. Spectrele UV-VIZ

În Figura 39 sunt prezentate maximele de absorbție ale fotocatalizatorilor obținuți din precursorul CdS42.

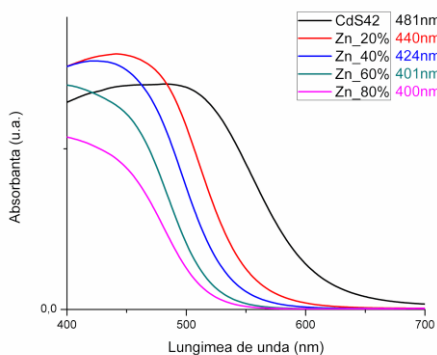


Figura 39 - Spectrele UV-Viz a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 20%, 40%, 60% și 80%

Analizând spectrele UV-VIZ obținute ale materialelor, se poate observa o deplasare hipsocromă spre lungimi de undă mai scurte ale maximele de absorbție cu creșterea conținutului de Zn. Totodată, o deplasare hipsocromă are loc odată cu creșterea conținutului de Zn. Domeniul în care sunt cuprinse maximele de absorbție

(intervalul lungimilor de undă 400 nm - 440 nm) este mai restrâns comparativ cu materialele fotocatalitice obținute atât din precursorul CdS7 cât și din CdS15.

În Figura 40 sunt prezentate benzile interzise ale fotocatalizatorilor cu concentrația de zinc diferită.

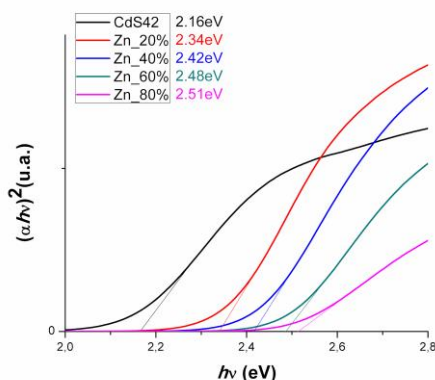


Figura 40 - Benzile interzise calculate a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 20%, 40%, 60% și 80%

Benzile interzise cresc în mod armonios cu creșterea conținutului de Zn. Valoriile benzilor interzise se încadrează în intervalul 2,34 eV – 2,51 eV. Comparând proba Zn20%, obținută din precursorul CdS42, cu proba Zn20% obținută din precursorii CdS7 și CdS15, se observă o valoare a benzii interzise mai mare în cazul materialului cu faza cubică, sugerând o stabilitate la foto-oxidare mai mare în acest caz.

3.4.3. Testul volumetric

În Tabelul 12 sunt prezentate rezultatele testelor volumetric pentru fotocatalizatorii obținuți din CdS42.

Denumire	Volum apă din biuretă [mL]
Zn20%_150/12	4
Zn40%_150/12	6
Zn60%_150/12	6,3
Zn80%_150/12	6,6

Categoria materialelor obținute din precursorul CdS42 au avut cele mai mici valori, chiar dacă benziile interzise au valori asemănătoare cu cele de la CdS7 și CdS15, rezultatele obținute fiind consecința fazelor cristaline prezente. O altă diferență față de categoriile precedente, o constituie faptul că materialul cu producția cea mai mare de hidrogen a fost proba Zn80%, în timp ce pentru materialele obținute din CdS7 și CdS15 a fost proba Zn50%. Și de data aceasta, faza cristalină demonstrează importanța pe care o are în sinteza fotocatalizatorilor cu producție de hidrogen. De asemenea, analiza UV-VIZ a evidențiat valoarea cea mai potrivită a benzii interzise (2,44 eV - 2,50 eV) pentru studiul ulterior al materialelor.

CAPITOLUL 4 – CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA MATERIALELOR FOTOCATALITICE OBTINUTE UTILIZÂND $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ CA SURSĂ DE Zn

4.1. Caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor pe bază de CdS și $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ cu concentrații de Zn diferite

În toate experimentele din cadrul acestui capitol a fost folosită altă sursă de Zn și anume $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Fotocatalizatorii obținuți au pornit de la precursorul cu faza cristalină hexagonal-cubică (CdS) care a demonstrat cea mai bună eficiență la obținerea hidrogenului. În continuare, s-au obținuți fotocatalizatorii de tip $Cd_xZn_{1-x}S$, utilizând diferite concentrații de Zn.

4.1.1. Spectrele de difracție a razelor X

Spectrele de difracție cu raze X a fotocatalizatorilor obținuți din CdS și $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ au fost prezentate în Figura 41.

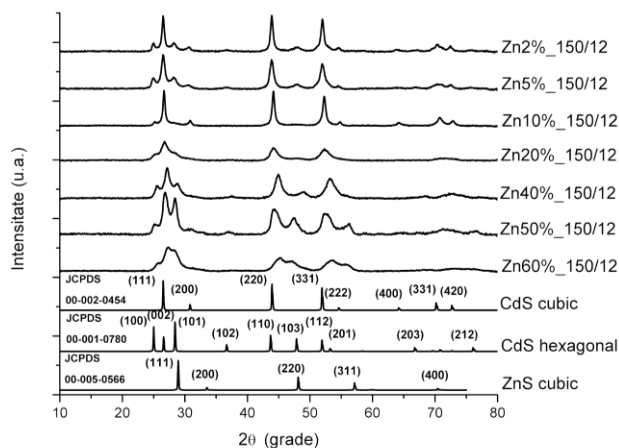


Figura 41 - Spectrele XRD a fotocatalizatorilor cu faza cristalină hexagonal-cubică și concentrații de Zn diferite

Liniile de difracție de la $\approx 26,5^\circ$, $\approx 43,9^\circ$ și $\approx 52,2^\circ$, găsite în spectrele Zn2%, Zn5%, Zn40%, Zn50% și mai puțin accentuate în Zn10%, Zn60% și Zn20%, corespund cu reflexiile (100), (002) și (101) identificate din spectrul JCPDS 00-001-0780 pentru CdS hexagonal. Analiza amănunțită a diagramei ne indică liniile de difracție de la $\approx 28,5^\circ$, $\approx 48,0^\circ$ și $\approx 56,6^\circ$, specifice fazei cubice a ZnS, fiind corespunzătoare planurilor de reflexie (111), (220) și respectiv (311) a fisei JCPDS 00-005-0568.

Se observă că nanoparticulele de Cd_xZn_{1-x}S manifestă deplasări ale liniilor de difracție spre valori mai mari ale unghiului 2θ cu creșterea conținutului de zinc. Acest fenomen se poate explica prin faptul că raza ionică a Zn²⁺ (0.74 Å) este mult mai mică decât cea a Cd²⁺ (0.97 Å), substituția ionilor de Zn²⁺ în CdS cauzând descreșterea în spațiul d (d- spacing) și astfel se observă deplasarea liniilor de difracție [136]. De asemenea, deplasarea succesivă a liniilor de difracție demonstrează formarea soluției solide de Cd_xZn_{1-x}S și nu doar un amestec de ZnS și CdS [138-139].

Utilizând ecuația dezvoltată de către Debye-Scherrer [150], au fost calculate dimensiunile cristalitelor obținute la concentrații de Zn diferite (Tabelul 13).

Analizând datele obținute, s-a observat că pentru concentrația cea mai mică de zinc s-a obținut o dimensiune medie a cristalitelor de 18 nm.

Tabelul 13 - Dimensiunea cristalitelor calculată cu ecuația lui Debye-Scherrer

Denumire	Dimensiunea cristalitelor [nm]
Zn2%_150/12	18
Zn5%_150/12	31
Zn10%_150/12	32
Zn20%_150/12	31
Zn40%_150/12	27
Zn50%_150/12	49
Zn60%_150/12	73

Odată cu creșterea concentrației de zinc a fotocatalizatorilor obținuți se observă o tendință de creștere a dimensiunii medii a cristalitelor până la 73 nm pentru proba Zn60%_150/12. O altă observație constă în faptul că în domeniul concentrațiilor de zinc de la 10% la 40% nu sunt modificări majore ale dimensiunii cristalitelor.

4.1.2. Analizele EDAX

În Figura 42 sunt prezentate analizele EDAX împreună cu procente masice și atomice a fotocatalizatorilor Zn10%_150/12 și Zn50%_150/12.

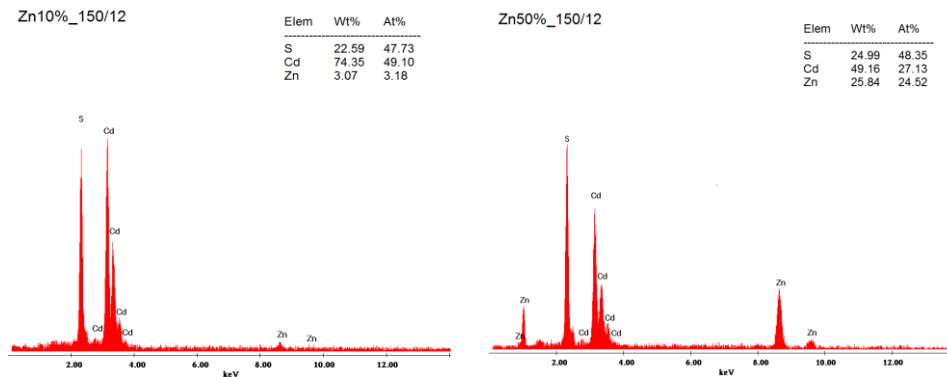


Figura 42 - Analizele EDAX a fotocatalizatorilor Zn10%_150/12 și Zn50%_150/12

Analiza EDAX confirmă puritatea materialului, fiind prezente doar elementele S, Cd și Zn. Ce este de menționat este faptul că procente de S din sistem sunt similare, modificările principale având loc doar în cazul raportului Cd – Zn. Din spectrele EDAX se observă creșterea picurilor specifice pentru Zn cu creșterea concentrației de Zn introdus în sistem.

4.1.3. Imaginile SEM

În Figura 43 au fost reprezentate imaginile SEM pentru fotocatalizatorii Zn10%_150/12 și Zn50%_150/12.

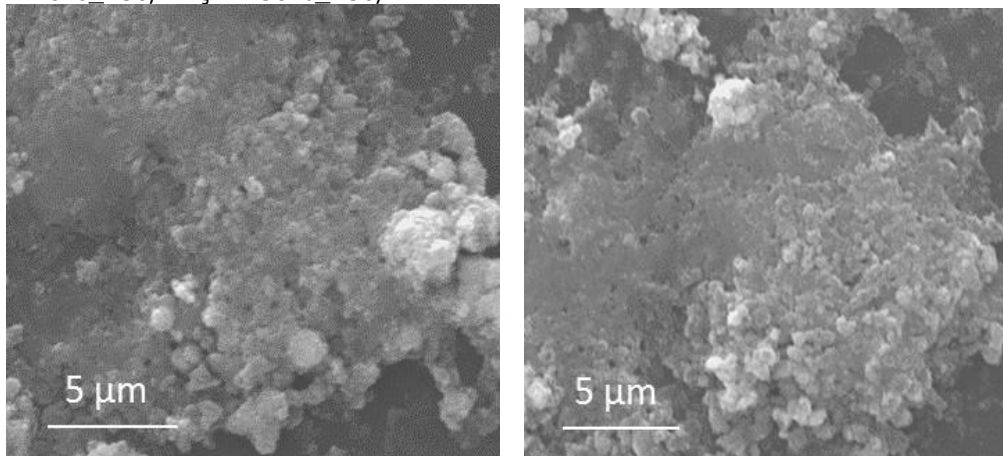


Figura 43 - Imaginile SEM a fotocatalizatorilor Zn10%_150/12 (stânga) și Zn50%_150/12 (dreapta)

Din imaginile SEM se observă că probele analizate se prezintă sub formă de aglomerări cu forme cvasi-sferice, având dimensiuni nanometrice. Pentru o mai bună rezoluție, în scopul determinării formei particulelor au fost efectuate analizele TEM.

4.1.4. Imaginile TEM

Imaginiile TEM a fotocatalizatorilor Zn10%_150/12 și Zn50%_150/12 au fost prezentate în Figura 44.

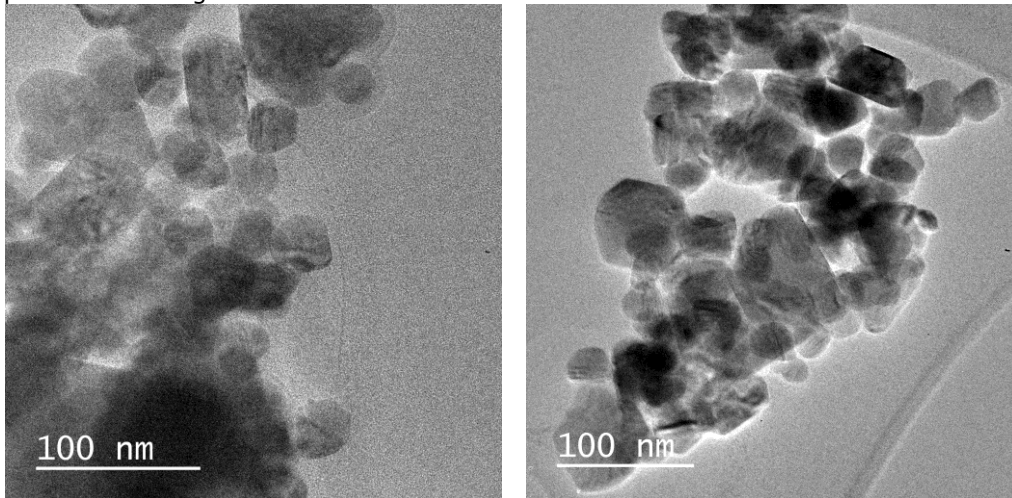


Figura 44 - Imaginile TEM a fotocatalizatorilor Zn10%_150/12 (stânga) și Zn50%_150/12 (dreapta)

Din imaginile TEM se observă că în cazul probei Zn10%_150/12 particulele prezintă o dimensiune medie în jur de 20 nm. În cazul probei Zn50%_150/12, se observă că materialul prezintă particule sub formă hexagonală cu dimensiuni în jur de 60 nm. O tendință generală de aglomerare are loc atât pentru materialele cu concentrații mici de Zn, cât și pentru materialele cu concentrații mai mari. Comparând dimensiunea cristalitelor obținute din XRD cu dimensiunea particulelor din imaginile TEM se pot observa aceleași modificări morfo-structurale în materiale.

4.1.5. Spectrele UV-VIZ

Maximele de absorbție a fotocatalizatorilor Zn2%_150/12, Zn5%_150/12, Zn10%_150/12, Zn20%_150/12, Zn40%_150/12, Zn50%_150/12, Zn60%_150/12, obținuți din precursorii CdS7 și $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, au fost prezentate în Figura 45 și 46.

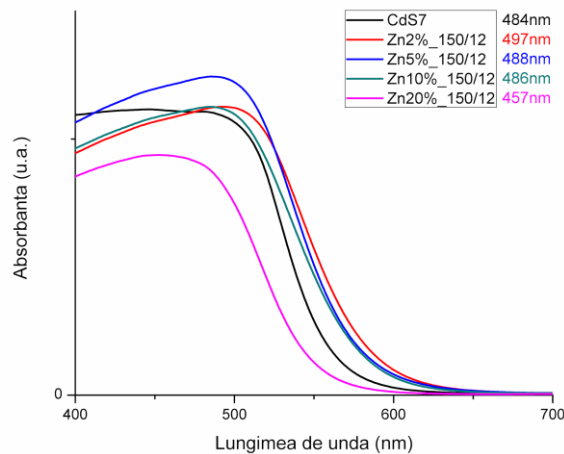


Figura 45 - Spectrele UV-Viz a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 2%, 5%, 10% și 20%

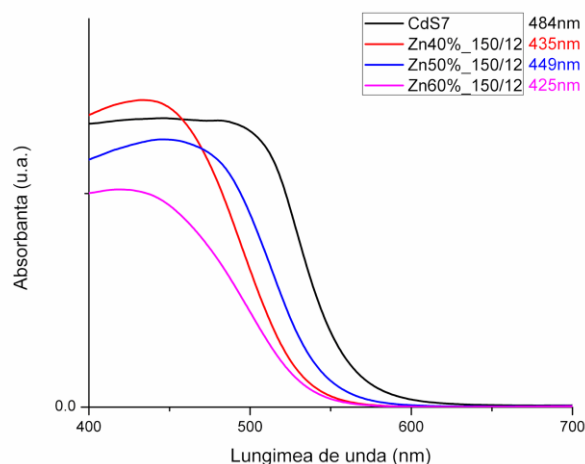


Figura 46 - Spectrele UV-Viz a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 40%, 50% și 60%

Analizând spectrul UV-VIZ se observă o deplasare hipsocromă a maximelor de absorbție la o lungime de undă mai scurtă cu creșterea conținutului de Zn. O excepție se observă în cazul probei Zn50%_150/12 unde maximum de absorbție prezintă o creștere batocromă ușoară indicând și o energie mai scăzută față de proba Zn40%_150/12. Intervalul de lungimi de undă obținut este situat în domeniul vizibil între 497-425 nm.

În Figura 47 și 48 sunt prezentate benzile interzise calculate ale fotocatalizatorilor obținuți din precursorul CdS7 cu variația cantității procentuale (2%-60%) de Zn.

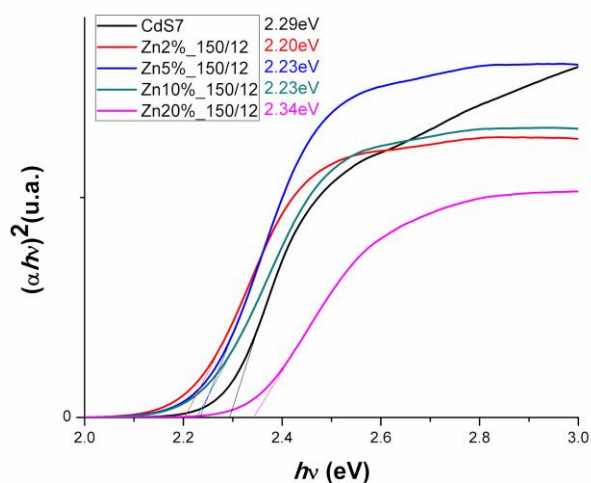


Figura 47 - Benzile interzise calculate a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 2%, 5%, 10% și 20%

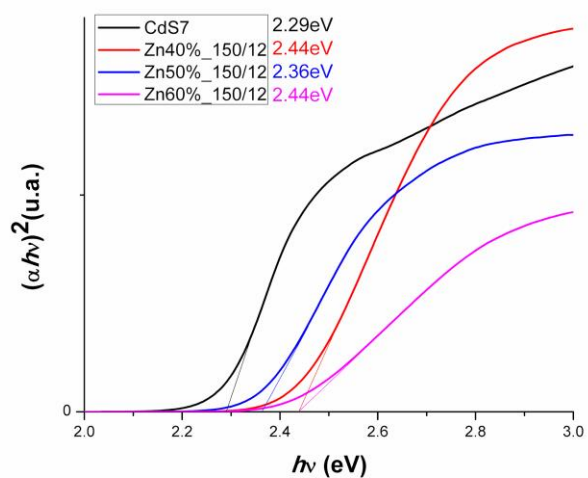


Figura 48 - Benzile interzise calculate a fotocatalizatorilor cu concentrația Zn de 40%, 50% și 60%

Valoriile benzilor interzise obținute au valoriile de la 2,20 la 2,56 eV (Figura 47 și 48). Totuși deplasarea benzii interzise spre albastru nu este simetrică cu creșterea conținutului de Zn, existând diferențe foarte mici.

Anomaliile au fost observate în cazul Zn50% iar deplasarea benzilor spre albastru semnifică și formarea soluțiilor solide [136].

4.1.6. Spectrele de fluorescență

Spectrele de luminescență a fotocatalizatorilor $Zn2\%_{150/12}$, $Zn5\%_{150/12}$, $Zn10\%_{150/12}$, $Zn20\%_{150/12}$, $Zn40\%_{150/12}$, $Zn50\%_{150/12}$, $Zn60\%_{150/12}$, obținuți din CdS7 și $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, au fost prezentate în Figura 49 și 50.

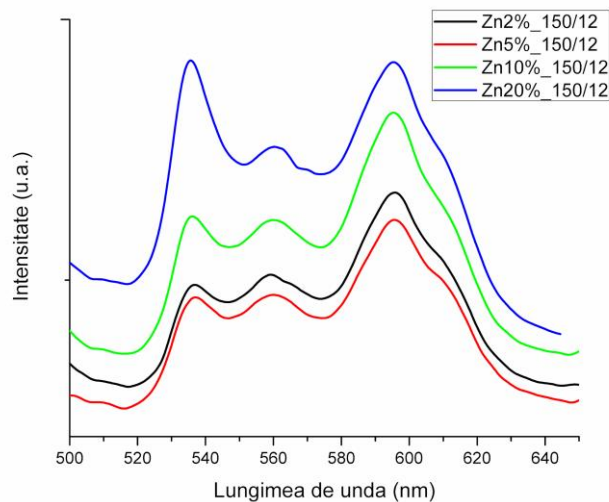


Figura 49 - Spectrele de luminescență pentru fotocatalizatorii cu concentrațiile Zn de 2%, 5%, 10% și 20%

Fenomenul de fotoluminescență are loc la semiconductori atunci când un purtător de sarcină minoritar fotogenerat se recombina cu un purtător de sarcină majoritar existent din prealabil. Ca și rezultat, măsurătoriile de emisie asigură informații importante despre natura suprafeței și recombinarea purtătorilor de sarcină [151]. Declinul luminescenței oferă de asemenea informații importante cu privire la modificările cinetice și mecanice la nivelul purtătorilor de sarcini a materialelor semiconductoare [131]. În cazul CdS deplasarea batocromă apare datorită electronilor vacanți de sulf.

De asemenea, maxima de emisie este dependentă de mărimea particulelor, fiind mai deplasată spre lungimi de undă mai mici cu cât particulele au dimensiuni mai mici [151].

Deplasarea benzii de emisie este influențată de numărul golurilor, fiind cu atât mai evidențiată cu cât numărul capcanelor de electroni este mai mare [131,152].

În unele studii se relatează influența temperaturii asupra intensității și deplasării benzilor de emisie la CdS [131], caz care se regăsește și în studiul de față.

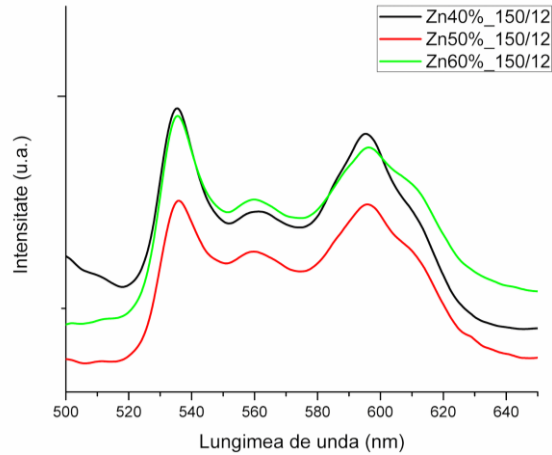


Figura 50 - Spectrele de luminescență pentru fotocatalizatorii cu concentrațiile Zn de 40%, 50% și 60%

La lungimea de undă de 535 nm se observă maxima pentru ZnS, la 560 nm se găsește maxima pentru CdS, iar la 600 nm apare maxima complexului CdZnS [153].

4.1.7. Spectrele Raman

În Figura 51 și 52 sunt prezentate spectrele Raman pentru fotocatalizatorii Zn2%_150/12, Zn5%_150/12, Zn10%_150/12, Zn20%_150/12, respectiv Zn40%_150/12, Zn50%_150/12, Zn60%_150/12, obținuți din CdS7 și $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

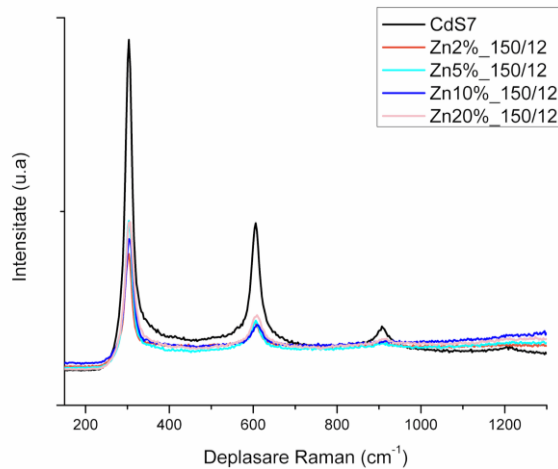


Figura 51 - Spectrele Raman a fotocatalizatorilor cu concentrațiile Zn de 2%, 5%, 10% și 20%

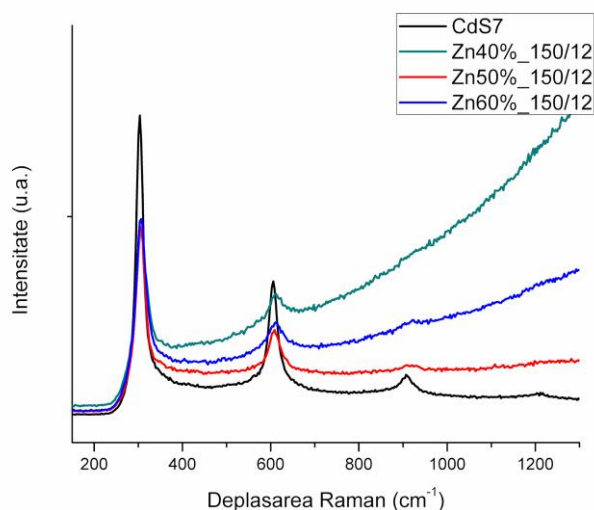


Figura 52 - Spectrele Raman a fotocatalizatorilor cu concentrațiile Zn de 40%, 50% și 60%

Spectroscopia Raman a fost utilizată în scopul furnizării informațiilor despre vibrațiile care au loc la nivel molecular, cât și despre structura cristalină a materialelor analizate.

Studiul prezent arată prezența a trei picuri la 301, 603 și 909 cm^{-1} , care corespund fononilor optici 1 LO, 2 LO și 3 LO (Figura 34 și 35) [154]. Aceste rezultate sunt confirmate și de cele obținute de către Prahbu et al. (2008) [155].

Deplasarea picului Raman 1 LO se datorează schimbării dimensiunii particulelor [155], pic care este totodată și cel mai pronunțat. Se observă că intensitatea picului Raman suferă schimbări datorită deteriorărilor care au loc prin încorporarea Zn, mai exact descreșterea are loc datorită reducerii ionilor vacanți din material [156].

4.1.8. Analizele BET

În Figura 53 și Figura 54 sunt reprezentate izotermele de adsorbție-desorbție ale materialelor Zn2%_150/12, Zn5%_150/12, Zn10%_150/12, Zn20%_150/12, respectiv Zn40%_150/12, Zn50%_150/12, Zn60%_150/12, obținute din CdS7, folosind $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ca și sursă de zinc.

Izotermele de adsorbție-desorbție au fost realizate cu scopul de a evalua morfologic proprietățile materialelor prin variația concentrației de Zn.

În figurile inset au fost prezentate distribuțiile dimensiunii porilor obținute prin metoda BJH ale materialelor.

Conform IUPAC toate izotermele prezente sunt de tipul IV cu histereza de tipul H3, specifice pentru materiale mezoporoase cu o structură a porilor de formă "slit-like", caracteristică pentru materialele adsorbante, cu excepția probei Zn5%_150/12, care prezintă o histereză de tip H1, datorată porilor cu formă cilindrică.

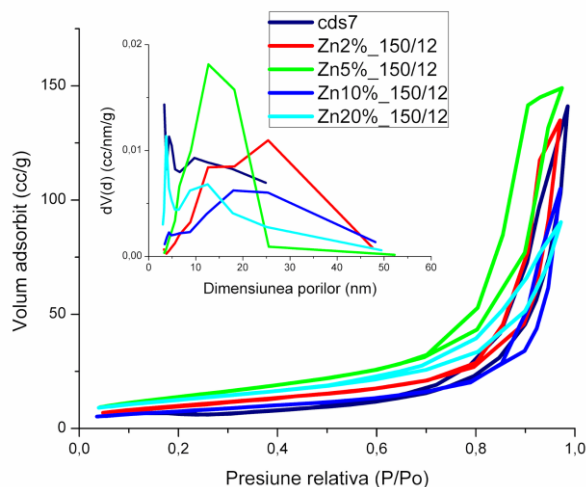


Figura 53 - Izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor cu concentrațiile Zn de 2%, 5%, 10% și 20%

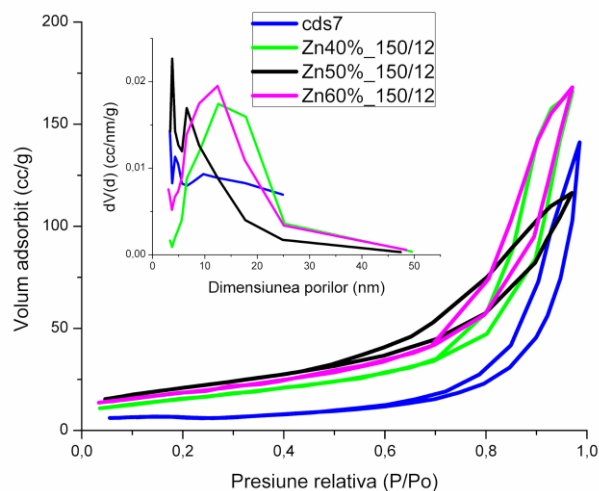


Figura 54 - Izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor cu concentrațiile Zn de 40%, 50% și 60%

Din izotermele de adsorbție-desorbție, au fost calculate valorile distribuției dimensiunii porilor (dBJHads și dBJHdes) care demonstrează o porozitate dezordonată pentru aproape toți compușii. Conform IUPAC, compușii analizați se încadrează în domeniul mezoporiilor (2-50 nm). În cazul probelor CdS7, Zn20%_150/12 și Zn50%_150/12 se observă o distribuție bimodală îngustă, restul probelor prezentând o distribuție unimodală largă.

Parametrii morfologici obținuți din izotermele de adsorbție-desorbție sunt prezentați în Tabelul 14.

Tabelul 14 - Parametrii morfologici calculați din izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor cu concentrații diferite de Zn

Proba	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	d_{DFT} [nm]	d_{BJH} ads [nm]	d_{BJH} des [nm]	VTP [cm ³ g ⁻¹]	d_s FHH
CdS7	18,61	12,55	31,82	25,38	0,219	2,374
Zn2%_150/12	36,82	28,36	31,82	25,38	0,209	2,373
Zn5%_150/12	51,68	14,46	23,37	12,68	0,231	2,377
Zn10%_150/12	27,51	18,55	32,06	17,98	0,163	2,385
Zn20%_150/12	45,32	5,88	8,98	3,73	0,140	2,490
Zn40%_150/12	56,70	13,94	23,07	12,57	0,258	2,382
Zn50%_150/12	76,00	8,78	6,14	3,76	0,180	2,527
Zn60%_150/12	66,78	9,42	15,19	12,44	0,261	2,415

Cea mai mare suprafață specifică dintre compușii cu concentrație diferită de Zn a fost înregistrată în cazul probei Zn50%_150/12 având o suprafață specifică de 76,0 m² g⁻¹ și cea mai mică suprafață specifică cu o valoare de 27,5 m² g⁻¹ a fost obținută în cazul probei Zn20%_150/12 (Tabelul 14); Zn20%_150/12 indică de asemenea cel mai mic volum total de pori (VTP).

Utilizând metoda DFT și urmărind valorile lățimii porilor (d_{DFT}) observăm de asemenea că, în materialele obținute, sunt prezenți doar mezoporii. Valorile dimensiunii fractale (d_s FHH) demonstrează o rugozitate aproape similară între toate probele în domeniul mezoporos.

4.1.9. Testul volumetric

În Tabelul 15 sunt prezentate testele volumetrice pentru fotocatalizatorii obținuți din precursorul CdS7 prin variația cantității de Zn utilizate.

Denumire	Volum apă din biuretă [mL]
Zn2%_150/12	3,8
Zn5%_150/12	2,3
Zn10%_150/12	1,9
Zn20%_150/12	4,2
Zn40%_150/12	9,5
Zn50%_150/12	14
Zn60%_150/12	10,9

Testul volumetric a dovedit că această categorie de materiale, folosind un precursor de ZnSO₄·7H₂O este mai potrivită comparativ cu restul probelor testate anterior (Tabelul 15).

Corelând rezultatele cu suprafețele specifice și valoarea dimensiunii porilor determinată prin BET și respectiv DFT, s-a observat că valoarea suprafeței specifice mai mare cu o dimensiune a porilor de aproximativ 9 nm prezintă valorile cele mai bune în vederea producției de hidrogen.

4.1.10. Determinarea eficienței fotocatalitice cu ajutorul analizei gaz-cromatografice

În vederea determinării eficienței fotocatalitice a materialelor sintetizate, s-au efectuat măsurătorile în timp real la gaz-cromatograf a reactorului iluminat. Tabelul 16 conține rezultatele analizei gaz-cromatografice pentru fotocatalizatorii Zn2%_{150/12}, Zn5%_{150/12}, Zn10%_{150/12}, Zn20%_{150/12}, Zn40%_{150/12}, Zn50%_{150/12} și Zn60%_{150/12}, obținuți din CdS7 și ZnSO₄·7H₂O.

Tabelul 16 - Valoriile gaz-cromatografice a fotocatalizatorilor cu concentrații diferite de Zn

Denumire probă	H ₂ [mmol g ⁻¹ h ⁻¹]
Zn2% _{150/12}	0,028
Zn5% _{150/12}	0,018
Zn10% _{150/12}	0,014
Zn20% _{150/12}	0,024
Zn40% _{150/12}	0,039
Zn50% _{150/12}	0,128
Zn60% _{150/12}	0,125

Conform rezultatelor obținute, nu există alte picuri în afara celui specific hidrogenului (Tabelul 16). Toate măsurătorile au durat 6 ore, pornind de la măsurătoarea zero în absența luminii, cu spălări alternative ale sistemului cu argon și vacuum. Cantitatea de hidrogen (în micromoli) a fost obținută prin înmulțirea ariei picului cu factorul de corecție calculat. În scopul obținerii valorii finale a cantității de hidrogen (H₂(μmol)_{final}), a fost necesar volumul buclei (V₁) și volumul total al spațiului gol dintre reactor și buclă (V_t) care s-au calculat conform Ecuației 28:

$$H_2 (\mu\text{mol})_{\text{final}} = (H_2 (\mu\text{mol}) \cdot V_t/V_1) \quad (28)$$

Pentru a determina cantitatea de hidrogen în mmol g⁻¹ h⁻¹, valoarea a H₂(μmol)_{final} a fost divizată la cantitatea exprimată în grame a fotocatalizatorului și la durata în ore a procesului fotocatalitic.

4. 2. Caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor pe bază de CdS și $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obținuți la temperaturi diferite

Studiul tezei a continuat de la cel mai bun fotocatalizator Zn50%_150/12 studiat anterior la diferite concentrații de Zn. În acest subcapitol s-a cercetat influența temperaturii asupra eficienței de obținere a hidrogenului.

4.2.1. Spectrele de difracție a razelor X

În Figura 55 este prezentată diagrama XRD obținută pentru fotocatalizatorii Zn50%_100/12, Zn50%_150/12, Zn50%_200/12 și Zn50%_230/12, sintetizați la temperaturi diferite, conținând același precursor de cadmiu (CdS) și aceeași sursă de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

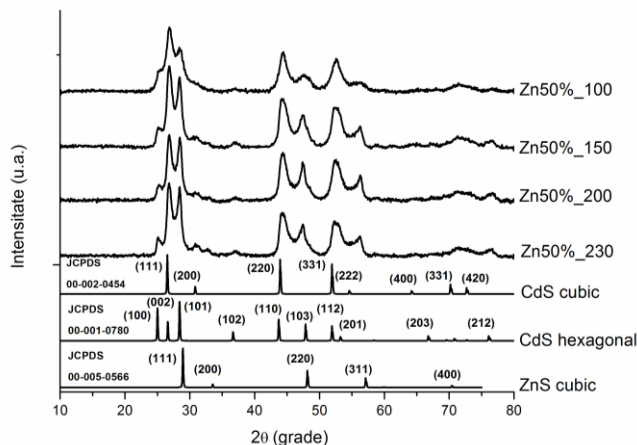


Figura 55 - Spectrele XRD a fotocatalizatorilor cu faza cristalină hexagonal-cubică obținuți la temperaturi diferite

Urmărind diagrama XRD, observăm că linia de difracție de la unghiul $\sim 32^\circ$ caracteristică planului (2 0 0) și specifică fazei CdS cubic, crește în intensitate odată cu creșterea temperaturii.

În cazul fazei cristaline CdS hexagonal, se observă o creștere a intensității cu temperatura, mai precis creșterea liniilor de difracție de la unghiul $\sim 26^\circ$ specifice planului (1 0 0) și $\sim 37^\circ$, specifice planului (1 0 2).

Din faza cristalină specifică ZnS cubic se observă de asemenea o creștere a intensității cu creșterea temperaturii pentru linia de difracție de la unghiul $\sim 57^\circ$ specifică planului (3 1 1).

Se observă o suprapunere a liniilor de difracție de la $\sim 29^\circ$ și $\sim 47^\circ$ specifice atât fazei CdS hexagonal cât și fazei ZnS. Aceste maxime cresc în intensitate odată cu creșterea temperaturii.

În Tabelul 17 sunt prezentate dimensiunile medii ale cristalitelor determinate prin ecuația lui Debye-Scherrer [133].

Tabelul 17 – Dimensiunea cristalitelor calculate utilizând ecuația lui Debye-Scherrer

Denumire	Dimensiunea cristalitelor [nm]
Zn50%_100/12	47
Zn50%_150/12	48
Zn50%_200/12	45
Zn50%_230/12	44

Urmărind rezultatele obținute ale materialelor caracterizate, s-a observat că dimensiunea cristalitelor prezintă o scădere ușoară cu creșterea temperaturii, având o valoare medie în jur de 45 nm.

4.2.2. Analizele EDAX

În Figura 56 este prezentată analiza EDAX pentru fotocatalizatorii Zn50%_100/12 și Zn50%_230/12, mai exact, analiza pentru fotocatalizatorul obținut la cea mai mică și cea mai mare temperatură de sinteză din această categorie.

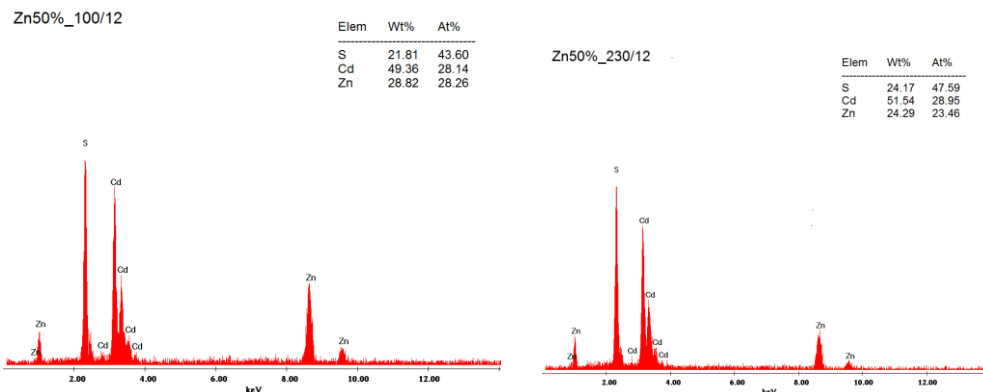


Figura 56 - Analizele EDAX a fotocatalizatorilor Zn50%_100/12 și Zn50%_230/12

Analiza EDAX confirmă puritatea materialului prin prezența elementelor S, Cd și Zn. Se observă că prin creșterea temperaturii, scade ușor concentrația de Zn și crește cea de Cd.

4.2.3. Imaginile SEM

Imaginile SEM a fotocatalizatorilor Zn50%_100/12 și Zn50%_230/12 sunt prezentate în Figura 57.

Și în cazul probelor Zn50%_100/12 și Zn50%_230/12 este greu de detectat și identificat clar forma sau mărimea cristalitelor, totuși se observă tendința de formare a aglomeratelor ca și în cazul probelor obținute la concentrații diferite de Zn.

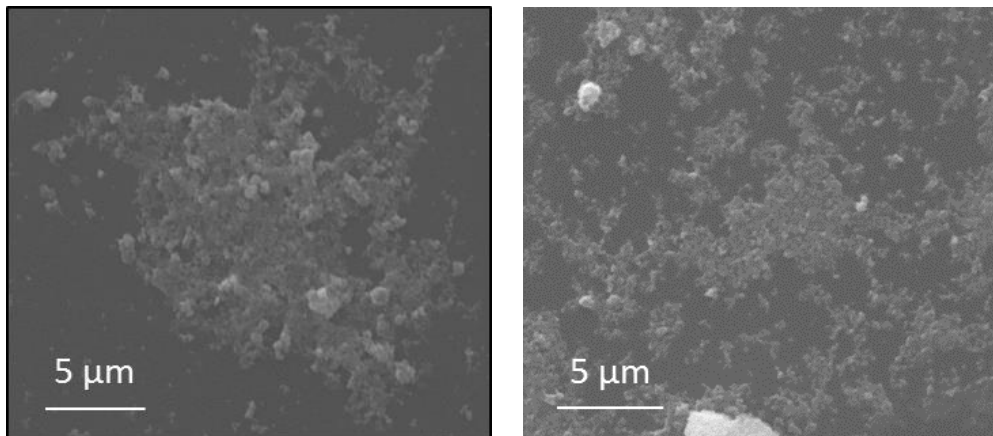


Figura 57 - Imaginile SEM a fotocatalizatorilor Zn50%_100/12 (stânga) și Zn50%_230/12 (dreapta)

Comparând cele două imagini din Figura 57, se observă o diferență în structură. În cazul probei obținute la temperatura mai mică (Zn50%_100/12), este vizibilă o aglomerare mai intensă, iar dimensiunea particulelor este mai mică față de proba Zn50%_230/12. Această aglomerare se datorează dimensiunilor foarte mici. În cazul probei obținută la temperatură mai mare, particulele au dimensiuni mult mai mari și mai răsfirate.

4.2.4. Imaginile TEM

În Figura 58 sunt prezentate imaginile TEM pentru compuşii Zn50%_100/12 și Zn50%_230/12.

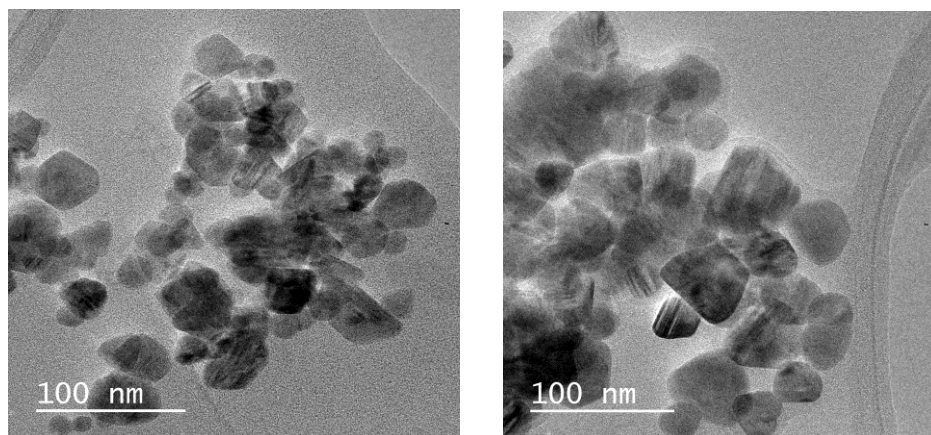


Figura 58 - Imaginile TEM a fotocatalizatorilor Zn50%_100/12 (stânga) și Zn50%_230/12 (dreapta)

Din imaginile TEM, se observă o ușoară creștere a cristalitelor sub influența temperaturii confirmând și datele obținute din imaginile SEM. De asemenea, se observă apariția unor efecte (dungi drepte) pe suprafața nanoparticulelor Zn50%_230/12 datorită tratamentului hidrotermal. Efectele apar ca rezultat al defectelor, structurilor compacte sau prezenței „nano-gemenilor” [157].

Comparând dimensiunea cristalitelor din spectrele XRD cu dimensiunea particulelor din imaginile TEM (aproximativ 50 nm) se poate deduce că materialele nu indică o diferență majoră, ci formarea unei singure particule.

4.2.5. Spectrele UV-VIZ

În Figura 59 sunt prezentate spectrele UV-VIZ ale maximelor de absorbție pentru fotocatalizatorii Zn50%_100/12, Zn50%_150/12, Zn50%_200/12 și Zn50%_230/12 sintetizați la temperaturi diferite.

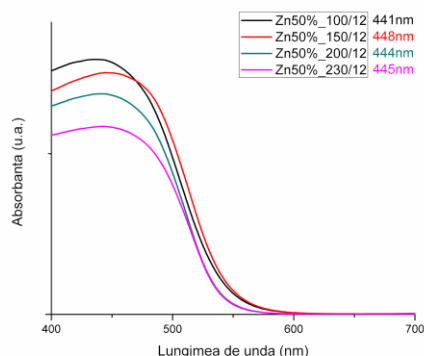


Figura 59 - Spectrele UV-Viz a fotocatalizatorilor obținuți la temperaturi diferite

În cazul fotocatalizatorilor pe bază de CdS și ZnSO₄·7H₂O se observă din spectrele UV-VIZ o tendință de deplasare batocromă la lungimi de undă mai mari a maximelor de absorbție odată cu creșterea temperaturii. O excepție se observă în cazul probei Zn50%_150/12, aceasta având și valoarea maximă de absorbție, situată în domeniul vizibil, alături de celălalte materiale din această serie.

În Figura 60 este prezentat spectrul benzilor interzise pentru materialele obținute odată cu creșterea temperaturii.

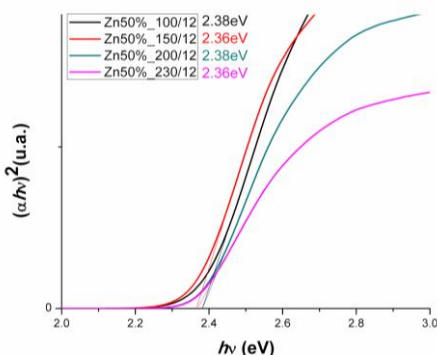


Figura 60 - Benziile interzise calculate a fotocatalizatorilor obținuți la diferite temperaturi

În ceea ce privește valorile benzilor interzise, s-a remarcat că nu există diferențe mari în aceste materiale, intervalul fiind cuprins între 2,36 eV – 2,38 eV.

4.2.6. Spectrele de fluorescență

În Figura 61 sunt reprezentate spectrele de fluorescență pentru fotocatalizatorii Zn50%_100/12, Zn50%_150/12, Zn50%_200/12 și Zn50%_230/12.

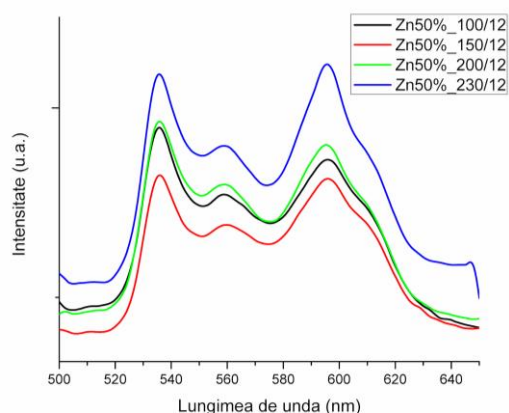


Figura 61 - Spectrele de luminescență pentru fotocatalizatorii obținuți la diferite temperaturi

Maximele specifice ZnS sunt vizibile la lungimea de undă de ~ 535 nm, iar maxima specifică CdS este întâlnită la ~ 560 nm. Complexul de CdZnS este observat la lungimea de undă ~ 600 nm. Toate benzile lungimilor de undă menționate nu prezintă deplasări odată cu creșterea temperaturii. Se observă doar o tendință de creștere a intensității odată cu creșterea temperaturii. Intensitatea cea mai mare o prezintă proba Zn50%_230, care apare datorită numărului mai mare de electroni vacanți, facilitând schimbul de ioni în procesul de fotocataliză. De aici putem concluziona că intensitatea luminescenței ne poate da un indiciu pentru un fotocatalizator mai potrivit.

Nanda et al. (1988) a pus în evidență importanța și influența mărimii particulelor asupra spectrului de luminescență, explicând că poziția și intensitatea luminescenței scade cu creșterea mărimii cristalitelor [158]. Efectul se datorează creșterii raportului suprafață/volum, care ca și rezultat final se reflectă în creșterea "benzii de suprafață". Electronul excitat este capturat de către suprafață sau defectul de suprafață înainte de apariția recombinării radiative directe, reducând astfel intensitatea fotoluminescenței. Această relație este în contrast cu studiul efectuat de Agata (1990), care pune în evidență faptul că deplasarea spre domeniul roșu al spectrului și implicit creșterea intensității maxime de absorbție se datorează descreșterii dimensiunii microparticulelor preparate [158-159]. Efectul observat se datorează tranzițiilor electronilor captați la suprafața benzii de valență.

4.2.7. Spectrele Raman

Spectrele Raman a fotocatalizatorilor Zn50%_100/12, Zn50%_150/12, Zn50%_200/12 și Zn50%_230/12 au fost prezentate în Figura 62.

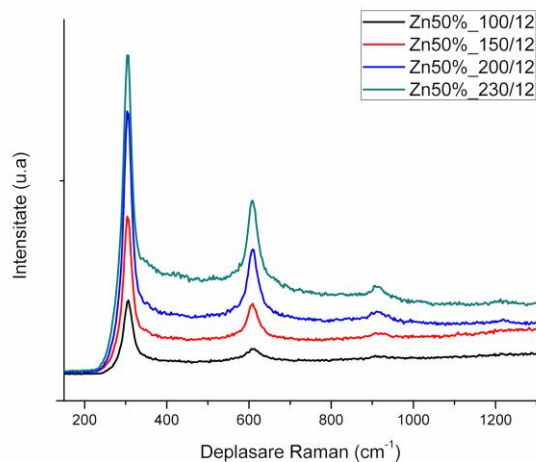


Figura 62 - Spectrele Raman a fotocatalizatorilor obținuți la diferite temperaturi

Conform studiilor anterioare, s-a observat că proprietățile optice ale cristalelor se schimbă în funcție de dimensiunea cristalitelor, mai exact se observă un comportament diferit atunci când cristalitele sunt de dimensiune foarte mică [160]. Ca urmare, în cazul particulelor mici, lățimea picurilor Raman crește și intensitatea maximă poate fi deplasată în comparație cu cristalele mari. Aceste schimbări se datorează modificărilor la nivelul suprafeței care implică influențarea spectrului vibrațional, rezultată prin modificarea aranjării atomilor la suprafață [160-161]. Spectrul Raman al particulelor a fost înregistrat doar în regiunea Stokes, folosind excitarea cu lumina laser la 514,5 nm.

Este cunoscut faptul că semiconductorii și izolatorii cristalini prezintă deplasări ale picurilor Raman care corespund fononilor optici de tip longitudinal (LO) în timp ce restul modurilor, precum cel optic transversal (TO) și fononii de suprafață (SP), nu sunt detectabili datorită intensităților mici pe care le posedă [162]. Același autor, Nanda (1999), susține că, prin trecerea particulelor de la aglomerate la nanoparticule, se înregistrează o creștere a lățimii din jumătatea înălțimii maximelor (FWHM) precum și a intensității [162].

Picurile de tip LO observate în acest studiu, specifice pentru CdS, la $\sim 305 \text{ cm}^{-1}$ (1LO) și $\sim 605 \text{ cm}^{-1}$ (2LO), au fost înregistrate și în cercetările anterioare, prezența lor fiind o consecință a modificărilor de suprafață [160,162]. În cazul formării particulelor agregate, interacțiunile dipol-dipol dintre particule se manifestă în lărgirea aparentă și deplasarea benzilor [160].

Studiul prezent arată prezența a trei benzi de la 301, 603 și 909 cm^{-1} , care corespund fononilor optici 1 LO, 2 LO și 3 LO (Figura 61). Aceste rezultate sunt confirmate și de cercetarea condusă de Prahbu (2008) [155].

4.2.8. Analizele BET

În Figura 63 sunt prezentate izotermele de adsorbție-desorbție cu azot ale materialelor tratate termic la diferite temperaturi. Inset-ul prezentat descrie distribuția dimensiunii porilor a materialelor obținute utilizând metoda BJH.

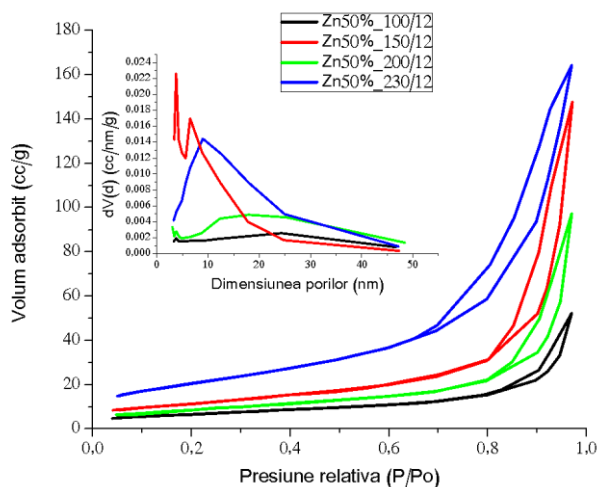


Figura 63 - Izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor obținuți la temperaturi diferite

Izotermele de adsorbție-desorbție indică faptul că toate izotermele sunt de tipul IV cu histereza H3 indicand o structură mezoporoasă.

Urmărind distribuția dimensiunii porilor prin metoda BJH se poate observa că în cazul probelor Zn50%_100/12 și Zn50%_200/12 s-au obținut distribuții într-un domeniu mult mai larg, în intervalul 5-40 nm. În cazul probei Zn50%_150/12 materialul prezintă o distribuție bimodală, având un maxim la ~ 3 nm și un maxim la ~ 9 nm. În cazul probei Zn50%_230/12, materialul prezintă o distribuție a porilor unimodală cu un maxim în jur de 9 nm.

În Tabelul 18 sunt prezentați parametrii morfologici ai materialelor obținute la diferite temperaturi.

Tabelul 18 - Parametrii morfologici calculați din izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor obținuți la temperaturi diferite

Proba	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	d_{DFT} [nm]	d_{BJH} ads [nm]	d_{BJH} des [nm]	VTP [cm ³ g ⁻¹]	d_s FHH
Zn50%_100/12	23,63	17,28	3,63	24,33	0,081	2,513
Zn50%_150/12	76,00	8,78	6,14	3,76	0,180	2,527
Zn50%_200/12	31,08	18,55	23,54	17,92	0,151	2,439
Zn50%_230/12	74,71	9,42	8,75	8,97	0,255	2,453

Comparând materialele tratate hidrotermal la diferite temperaturi (Zn50%_100/12, Zn50%_150/12, Zn50%_200/12, Zn50%_230/12), reiese că Zn50%_230/12 are suprafața specifică cea mai mare de 74,7 m² g⁻¹ și Zn50%_100/12 cea mai scăzută suprafața specifică de 23,6 m² g⁻¹ (Tabelul 19). Trebuie menționat însă că temperatura influențează în totalitate volumul total al porilor și suprafața specifică. Zn50%_230/12 este de asemenea evidențiat prin porozitate ordonată, ceea ce nu este cazul celorlalte probe (Figura 63).

4.2.9. Determinarea eficienței fotocatalitice cu ajutorul analizei gaz-cromatografice

Tabelul 19 conține datele gaz-cromatografice pentru fotocatalizatorii Zn50%_100/12, Zn50%_150/12, Zn50%_200/12 și Zn50%_230/12, obținuți la temperaturi hidrotermale diferite.

Tabelul 19 - Valoriile gaz-cromatografice a fotocatalizatorilor obținuți la temperaturi diferite

Denumire probă	H ₂ [mmol g ⁻¹ h ⁻¹]
Zn50%_100/12	0,032
Zn50%_150/12	0,128
Zn50%_200/12	0,112
Zn50%_230/12	0,543

Conform rezultatelor obținute, nu există alte picuri în afara celui specific hidrogenului (Tabelul 19). Cu creșterea temperaturii se observă creșterea cantităților de hidrogen obținut.

Prin comparația rezultatelor obținute din izotermele de adsorbție-desorbție, putem trage concluzia că materialele care prezintă o suprafață mai mare produc mai mult hidrogen. Similar analizei fotocatalizatorilor obținuți la concentrații de Zn diferite și în cazul fotocatalizatorilor obținuți la temperaturi diferite putem evidenția faptul că materialele care prezintă dimensiuni ale porilor de 9 nm au valori maxime ale eficienței fotocatalitice pentru obținerea hidrogenului. O altă observație importantă a ieșit în evidență prin compararea fotocatalizatorilor Zn50%_150/12 și Zn50%_230/12 cu valoarea dimensiunii medii a porilor de 9 nm, constatându-se că materialul în care pori sunt mai ordonați prezintă eficiență fotocatalitică de obținere a hidrogenului mai mare.

4.3. Caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor tratați termic la perioade diferite

Studiul tezei a continuat cu cel mai bun fotocatalizator Zn50%_230/12 studiat anterior la diferite temperaturi. În acest subcapitol s-a cercetat influența perioadei de tratament termic asupra eficienței de obținere a hidrogenului.

4.3.1. Spectrele de difracție a razelor X

Spectrele de difracție a fotocatalizatorilor Zn50%_230/6, Zn50%_230/12, Zn50%_230/24, Zn50%_230/48 și Zn50%_230/72 au fost prezentate în Figura 64.

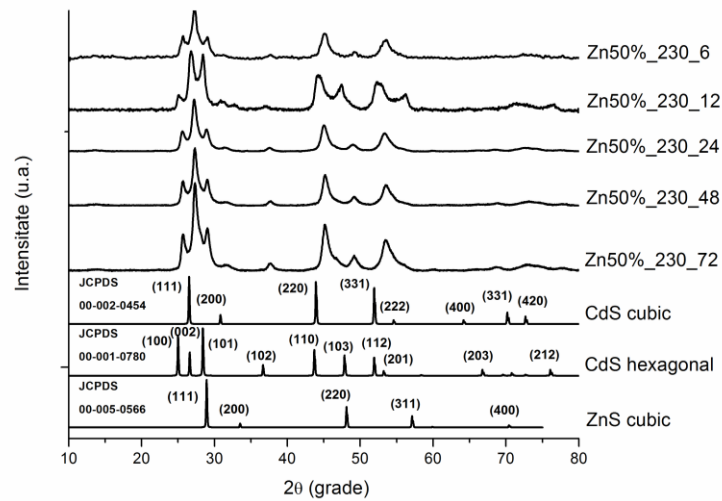


Figura 64 - Spectrele XRD a fotocatalizatorilor cu faza cristalină hexagonal-cubică obținuți la perioade diferite de tratament termic

În cazul probelor tratate hidrotermal la perioade de timp diferite, s-au observat deplasări minore ale liniilor de difracție spre valori 2θ mai mari. Tendința generală a materialelor este de creștere a fazei cristaline cu modificarea timpului de tratament termic. Amestecul de faze este prezent și în această categorie de materiale, caz similar cu seriile precedente. La unghiul de aproximativ 47° se observă că liniile de difracție specifice pentru faza hexagonală a CdS cu planul (1 0 3) caracteristic, cât și pentru faza cubică a ZnS cu planul (2 2 0) caracteristic, există o deplasare spre valori mai mari odată cu creșterea timpului de tratament termic.

O concluzie generală este că în materialul, după ce a fost supus unui interval mai mare de tratament termic, faza cubică a ZnS devine tot mai pronunțată, mai exact pentru planurile cristaline de la (2 2 0) și (3 1 1).

În Tabelul 20 sunt prezentate dimensiunile cristalitelor obținute prin ecuația lui Debye-Scherrer.

Din Tabelul 20 se observă că valorile medii ale dimensiunii cristalitelor prezintă o creștere semnificativă odată cu creșterea timpului de tratament termic.

Tabelul 20 – Dimensiunea cristalitelor calculate cu ecuația lui Debye-Scherrer

Denumire	Dimensiunea cristalitelor [nm]
Zn50%_230/6	13,3
Zn50%_230/24	17,6
Zn50%_230/48	24
Zn50%_230/72	36

4.3.2. Analizele EDAX

În Figura 65 au fost prezentate rezultatele de la analiza EDAX pentru fotocatalizatorii Zn50%_230/6 și Zn50%_230/72.

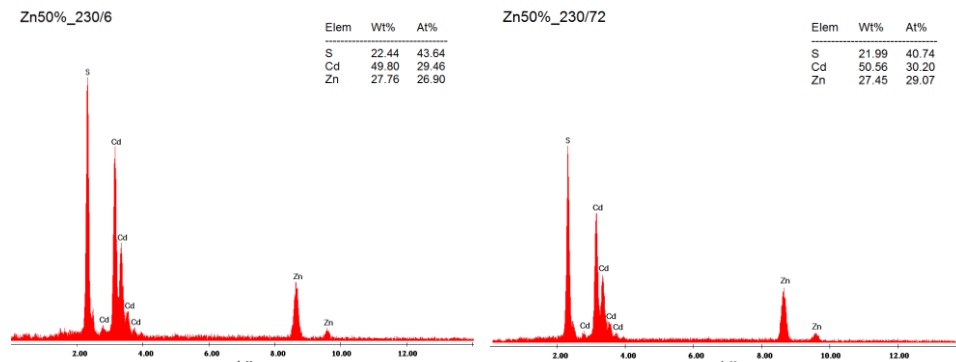


Figura 65 - Analizele EDAX a fotocatalizatorilor Zn50%_230/6 și Zn50%_230/72

Din spectrul EDAX se observă prezența elementelor S, Cd și Zn, confirmând puritatea materialului (Figura 65). Sub influența tratamentului termic îndelungat, nu se observă diferențe mari, doar o ușoară creștere a conținutului de Cd și implicit scăderea procentului de Zn, ceea ce a fost observat și în cazul tratamentului hidrotermal la temperaturi diferite. Din rezultatele curente, se poate concluce că durata tratamentului termic are influență mai mică asupra nanoparticulelor decât temperatura la care a fost expus materialul.

4.3.3. Imaginile SEM

Imaginile SEM pentru compuşii Zn50%_230/6 și Zn50%_230/72 sunt prezentate în Figura 66.

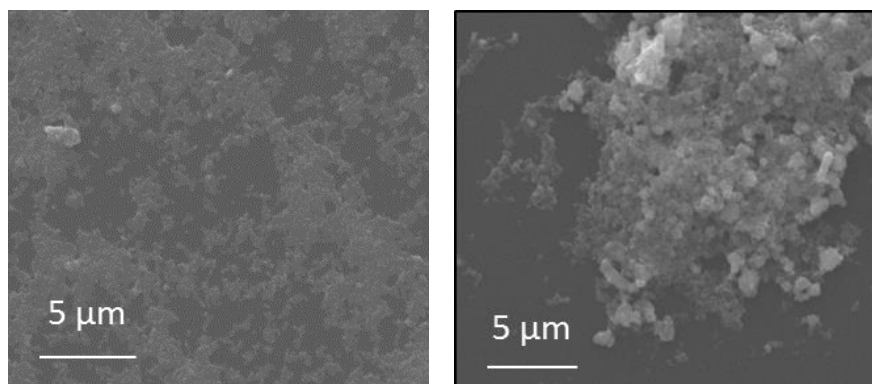


Figura 66 - Imaginile SEM a fotocatalizatorilor Zn50%_230/6 (stânga) și Zn50%_230/72 (dreapta)

Din imaginile SEM se observă că materialele tratate termic într-o perioadă mai scurtă de timp prezintă dimensiuni ale particulelor mai mici în domeniul nanometric și mult mai rarefiate față de materialele tratate termic într-o perioadă mai lungă. În cazul probelor tratate termic într-o perioadă mai lungă se observă o agregare a materialelor mai mare, efect care poate duce la apariția defectelor.

4.3.4. Imaginile TEM

În Figura 67 sunt prezentate imaginile TEM pentru fotocatalizatorul cu cea mai scurtă durată de tratament termic Zn50%_230/6, respectiv fotocatalizatorul cu cea mai lungă durată de tratament termic Zn50%_230/72 .

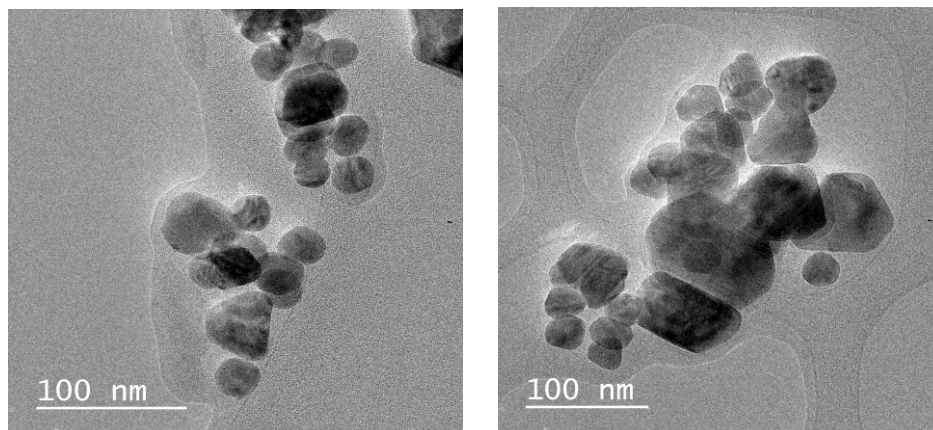


Figura 67 - Imaginile TEM a fotocatalizatorilor Zn50%_230/6 (stânga) și Zn50%_230/72 (dreapta)

Imaginile TEM confirmă creșterea particulelor odata cu creșterea timpului de tratament termic. În cazul probelor Zn50%_230/6 și Zn50%_230/72 de asemenea se observă prezența liniilor dealungul nanoparticulelor specifice defectelor în structură, în consecință, temperatura de 230 °C, indiferent de durata tratamentului, influențează aproape identic morfologia nanoparticulelor. Apariția defectelor afectează pozitiv activitatea fotocatalitică a materialelor, fapt demonstrat și de testele obținute cu ajutorul analizei gaz-cromatografice.

4.3.5. Spectrele UV-VIZ

În Figura 68 sunt prezentate maximele de absorbție a fotocatalizatorilor Zn50%_230/6, Zn50%_230/24, Zn50%_230/48 și Zn50%_230/72.

Creșterea duratei de tratament hidrotermal se oglindește prin tendința de deplasare hipsocromă a lungimilor de undă mai scurte a maximelor de absorbție având și o energie mai înaltă, cu excepția Zn50%_230/12 (Figura 59).

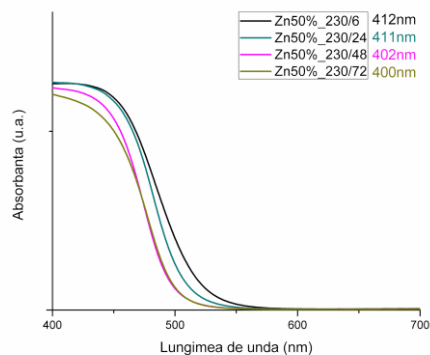


Figura 68 - Spectrele UV-Viz a fotocatalizatorilor obținuți la perioade diferite de tratament termic

Se observă de asemenea că, odată cu creșterea timpului de tratament termic, are loc o deplasare hipocromă, adică intensitatea adsorbției scade, spre valori de 400 nm aflate în domeniul apropiat luminii UV.

În Figura 69 sunt prezentate spectrele benzilor interzise ale fotocatalizatorilor obținuți la perioade diferite de tratament termic.

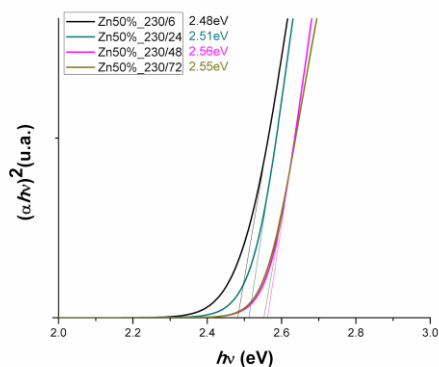


Figura 69 - Benzile interzise calculate a fotocatalizatorilor obținuți la perioade diferite de tratament termic

S-a observat că valorile benzilor interzise au tendința de a crește cu creșterea duratei de tratament hidrotermal, efect datorat defectelor în particulele fotocatalitice care implică influențarea împrăștierea luminii a procesului.

4.3.6. Spectrele de fluorescență

Spectrele de fluorescență pentru fotocatalizatorii Zn50%_230/6, Zn50%_230/24, Zn50%_230/48 și Zn50%_230/72 au fost prezentate în Figura 70.

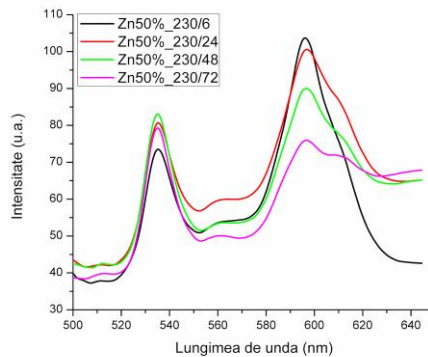


Figura 70 - Spectrele de luminescență pentru fotocatalizatorii obținuți la perioade diferite de tratament termic

Se observă că, odată cu creșterea timpului de tratament termic au loc modificări majore în spectrele de luminescență. În cazul maximelor de la lungimea de undă 560 nm, se observă dispariția semnalelor ZnS, însă apare o nouă maximă la lungimea de undă 615 nm ca urmare a apariției complexilor formați cu Cd în urma timpului mai lung de tratament termic. Se observă o scădere clară a intensității maxime de la lungimea de undă 600 nm specifice complexului CdZnS.

4.3.7. Spectrele Raman

Spectrele Raman pentru compușii obținuți la diferite perioade de tratament termic sunt prezentate în Figura 71.

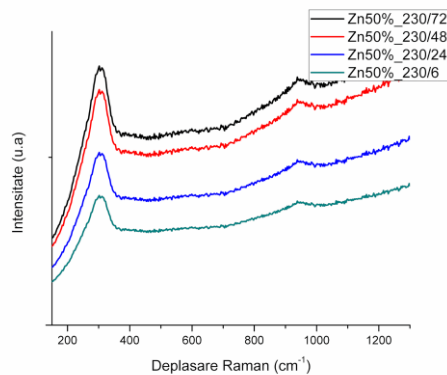


Figura 71 - Spectrele Raman a fotocatalizatorilor obținuți la perioade diferite de tratament termic

Materialele expuse tratamentului termic pe durate de timp diferite au fost caracterizate prin spectroscopia Raman, urmărindu-se schimbările la nivelul structurii cristaline și ale altor proprietăți (Figura 71). Se observă că, în cazul acestor probe, poziția maximului 1 LO nu prezintă deplasări în urma perioadelor diferite de tratament

termic, însă apar modificări la jumătatea lățimii maxime a picului ("full width at half maximum") [155].

Descreșterea jumătății lățimii maxime a picului poate apărea datorită modificărilor în structura cristalină, efect care nu se regăsește în spectrele XRD, și datorită reducerii defectelor din material [155].

4.3.8. Analizele BET

În Figura 72 sunt prezentate izotermele de adsorbție-desorbție ale materialelor obținute prin modificarea timpului de tratament termic, menținând atât concentrația, cât și temperatura folosite la categoriile de materiale anterioare.

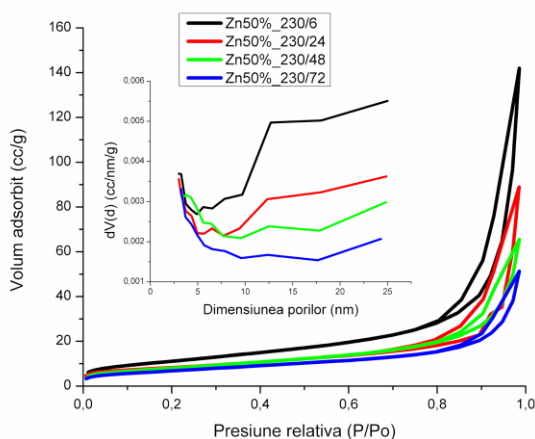


Figura 72 - Izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor obținuți la perioade diferite de tratament termic

Izotermele de adsorbție-desorbție cu azot pentru toate materialele obținute indică izoterme de tipul IV cu histerize de tipul H3 conform clasificării IUPAC.

Din izotermele de adsorbție-desorbție parametrii texturali au fost determinați și prezentați în Tabelul 21.

Tabelul 21 - Parametrii morfologici calculați din izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor obținuți la perioade diferite de tratament termic

Proba	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	d_{DFT} [nm]	$d_{BJH\ ads}$ [nm]	$d_{BJH\ des}$ [nm]	VTP [cm ³ g ⁻¹]	d_s FHH
Zn50%_230/6	30,79	18,55	3,41	24,99	0,220	2,475
Zn50%_230/24	29,11	18,55	3,41	24,87	0,138	2,543
Zn50%_230/48	29,04	5,68	3,07	3,79	0,102	2,534
Zn50%_230/72	25,01	4,73	3,07	3,23	0,080	2,554

Prin comparația materialelor expuse tratamentului termic cu durata de timp diferită (Zn50\%_230/6 , Zn50\%_230/24 , Zn50\%_230/48 , Zn50\%_230/72), s-a conchis că suprafața specifică și volumul total al porilor scade cu creșterea duratei de timp, iar dimensiunea porilor calculată prin metoda DFT scade de asemenea. Se observă că rugozitatea materialelor crește cu creșterea duratei de timp a tratamentului termic. Comparând proba Zn50\%_230/48 cu proba Zn50\%_230/72 , se observă că ambele materiale prezintă porozitate ordonată, proba Zn50\%_230/72 având însă pori mult mai ordonați.

4.3.9. Determinarea eficienței fotocatalitice cu ajutorul analizei gaz-cromatografice

Rezultatele gaz-cromatografice pentru fotocatalizatorii obținuți la perioade diferite de tratament termic sunt prezentate în Tabelul 22.

Tabelul 22 - Valoriile gaz-cromatografice a fotocatalizatorilor obținuți la perioade diferite de tratament termic

Denumire probă	H_2 [$\text{mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$]
Zn50\%_230/6	0,275
Zn50\%_230/24	0,320
Zn50\%_230/48	0,634
Zn50\%_230/72	0,702

Mărirea perioadei de tratament termic influențează pozitiv creșterea eficienței de obținere a hidrogenului. Urmărind datele obținute din izotermele de adsorbție-desorbție cu azot utilizând metoda DFT, putem observa că scăderea dimensiunii particulei similar probelor cu variația concentrației de zinc și probelor tratate termic la diferite temperaturi poate îmbunătăți semnificativ producția de hidrogen.

Din spectru se observă că nu există alte picuri în afara celui specific hidrogenului (Tabelul 22).

4.4. Caracterizarea și testarea fotocatalizatorilor în prezența oxidului de grafenă și a catalizatorului de Pd

Studiul tezei a continuat cu cel mai bun fotocatalizator Zn50\%_230/72 studiat anterior la perioade diferite de tratament termic. În acest subcapitol s-a cercetat influența stabilizatorului și a catalizatorului asupra eficienței de obținere a hidrogenului.

4.4.1. Spectrele de difracție a razelor X

Pentru compușii cu oxid de grafenă și catalizator de Pd au fost prezentate spectrele de difracție în Figura 73.

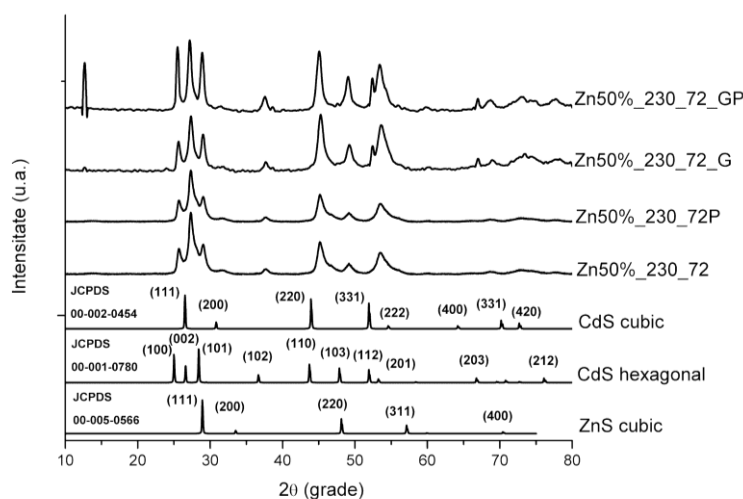


Figura 73 - Spectrele XRD a fotocatalizatorilor în prezența GO și a catalizatorului de Pd

Spectrele XRD confirmă prezența oxidului de grafenă, care este menționat și în alte studii la unghiurile ~ 10 , 30 , 40 și 63° [182]. Liniile de difracție de la unghiul $\sim 10^\circ$ sunt întodeauna mult mai evidențiate, iar celalalte linii de difracție prezintă intensitate foarte mică, fenomen menționat și de către Johra și Liu [157,164-166]. Liniile de difracție specifice grafenei de la ~ 10 și 63° sunt întâlnite și pentru materialele obținute.

Liniile de difracție mai înguste sugerează ordonarea straturilor de oxid de grafenă [157,164]. În prezența Pd, liniile de difracție specifice grafenei sunt mult mai intense, de unde se poate concluda că Pd determină o structură mai ordonată a compusului.

Valorile dimensiunii cristalitelor sunt prezentate în Tabelul 23.

Tabelul 23 - Mărimile particulelor calculate cu ecuația lui Debye-Scherrer

Denumire	Dimensiunea cristalitelor [nm]
Zn50%_230/72	36
Zn50%_230/72G	81,9
Zn50%_230/72GP	77,6
Zn50%_230/72P	49,8

Se observă că în cazul materialelor care contin grafenă, dimensiunea cristalitelor crește aproape dublu, având valori in jur de 80 nm.

4.4.2. Analizele EDAX

În Figura 74 sunt prezentate rezultatele analizei EDAX ale fotocatalizatorilor Zn50%_230/72G și Zn50%_230/72P pentru a evidenția prezența atât a Pd, cât și a grafenei în sistem.

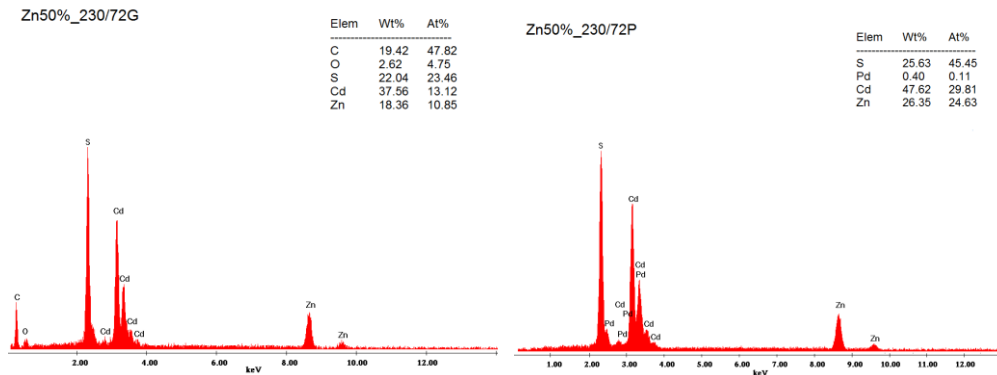


Figura 74 - Analizele EDAX a fotocatalizatorilor Zn50%_230/72G și Zn50%_230/72P

Din spectrele EDAX se observă prezența oxidului de grafenă introdus, astfel că elementele prezente în cazul Zn50%_230/72G sunt C, O, S, Cd și Zn. Prezența oxigenului confirmă existența grupărilor libere rămase. Din spectrul EDAX al Zn50%_230/72P se observă prezența elementelor prevăzute: S, Pd, Cd, Zn (Figura 74). Raportul dintre Zn și Cd nu este schimbat luând în considerare analizele EDAX anterioare. Cu excepția analizelor EDAX, absența Pd a fost înregistrată în analizele XRD și Raman.

4.4.3. Imaginile SEM

În Figura 75 sunt redate imaginile SEM pentru Zn50%_230/72G și Zn50%_230/72P.

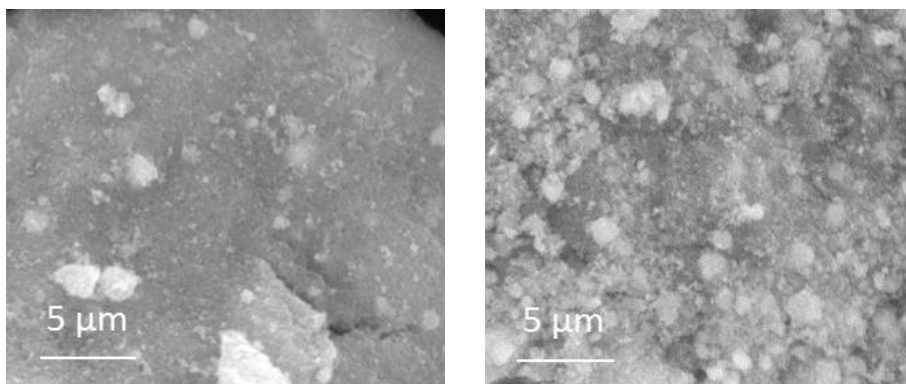


Figura 75 - Imaginile SEM a fotocatalizatorilor Zn50%_230/72G (stânga) și Zn50%_230/72P (dreapta)

În ambele cazuri se observă obținerea unor aglomerate sub formă de monoliți. Se presupune că aglomerările de pe suprafața probei Zn50%_230/72P provin de la Pd care s-a depus prin tratamentul hidrotermal (Figura 75).

4.4.4. Imaginile TEM

Imaginile TEM pentru fotocatalizatorii Zn50%_230/72G și Zn50%_230/72P sunt reprezentate în Figura 76.

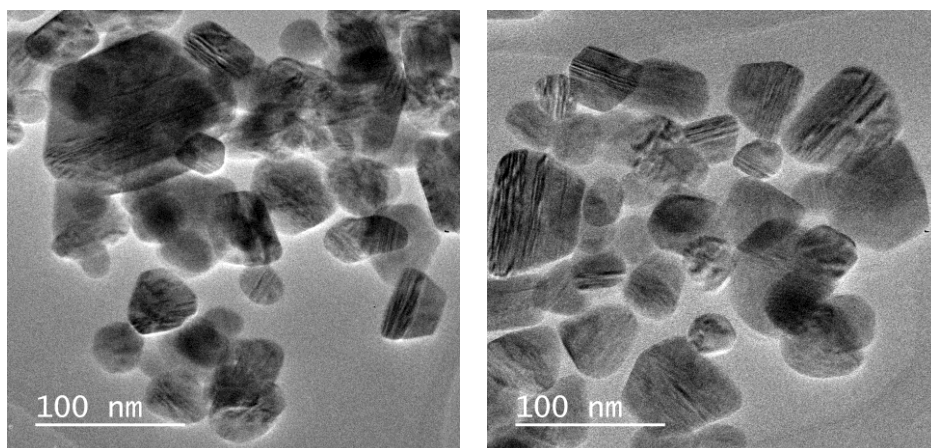


Figura 76 - Imaginile TEM a fotocatalizatorilor Zn50%_230/72G (stânga) și Zn50%_230/72P (dreapta)

În cazul probelor Zn50%_230/72G și Zn50%_230/72P, pe suprafața nanoparticulelor a fost redată existența liniilor specifice defectelor de structură (Figura 76).

În cazul probei Zn50%_230/72G se observă o polidispersitate mai mare a dimensiunii particulelor, având o valoare medie în jur de 30 nm. În cazul probei Zn50%_230/72P, se observă o ordonare mai mare a particulelor, având o dimensiune medie de ~50nm.

4.4.5. Spectrele UV-VIZ

Maximele de absorbție rezultate din spectrele UV-VIZ pentru compușii cu oxid de grafenă și catalizator de Pd sunt redată în Figura 77.

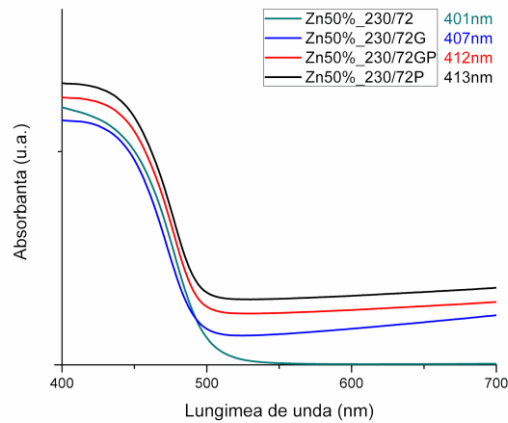


Figura 77 - Spectrele lungimilor de undă a fotocatalizatorilor în prezența GO și a catalizatorului de Pd

Se observă că odată cu adăugarea oxidului de grafenă și a precursorului de Pd în materiale, lungimile de undă prezintă o deplasare batocromă, având și energii mai scăzute. Se observă totuși că, prin adăugarea paladiului în soluția de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, intensitatea energiilor este cea mai scăzută, compusul obținut fiind mult mai stabil.

În Figura 78 sunt prezentate benzile interzise ale compușilor cu oxid de grafenă și catalizator de Pd.

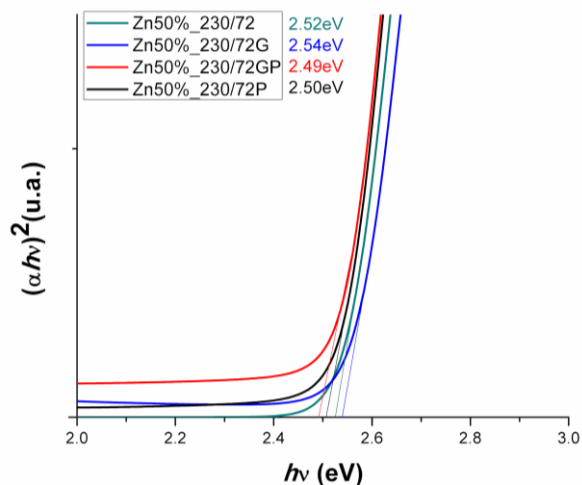


Figura 78 - Benzile interzise calculate a fotocatalizatorilor în prezența GO și a catalizatorului de Pd

Benzile interzise au valori apropiate, cea mai mare valoare fiind în cazul compusului cu GO (Figura 78). Conform altor studii, este de așteptat să scadă valoarea benzii interzise cu introducerea GO [157], acest lucru este vizibil însă doar în prezența Pd și GO, confirmat și în cazul analizei XRD.

4.4.6. Spectrele de fluorescență

În Figura 79 sunt prezentate spectrele de fluorescență pentru compușii Zn50%_230/72, Zn50%_230/72G, Zn50%_230/72GP și Zn50%_230/72P.

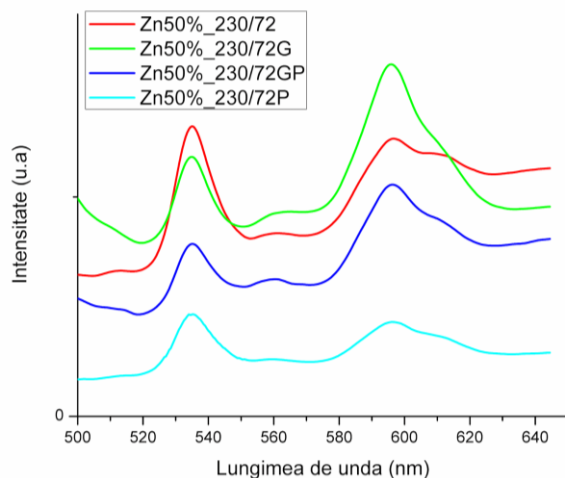


Figura 79 - Spectrele de fluorescență a fotocatalizatorilor în prezența GO și a catalizatorului de Pd

Din spectrul se observă scăderea fluorescenței odată cu introducerea oxidului de grafenă și a precursorului de paladiu, cea mai evidentă fiind în cazul probei Zn50%_230/72P.

Se știe că rolul principal al GO în compusul fotocatalitic este de a capta și transfera electronii fotogenerați, lungind astfel viața purtătorilor de sarcini și implicit îmbunătățind performanțele fotocatalitice a compușilor sintetizați [157]. Maxima poziționată la 538 nm poate fi atribuită tranziției radiative a golurilor apărute datorită stărilor vacante de sulf [167]. Acest lucru a fost confirmat, repetând experimentele cu un conținut mai mare de sulf în compoziția materialelor [167]. Maxima de la 538 nm descrește cu creșterea conținutului de sulf (Figura 79), sugerând că această maximă corespunde de fapt tranzițiilor de la stările vacante ale sulfurii, care se reduc cu creșterea conținutului de S prin reacția chimică [167].

4.4.7. Spectrele Raman

Spectrele Raman pentru Zn50%_230/72, Zn50%_230/72G, Zn50%_230/72GP și Zn50%_230/72P sunt prezentate în Figura 80.

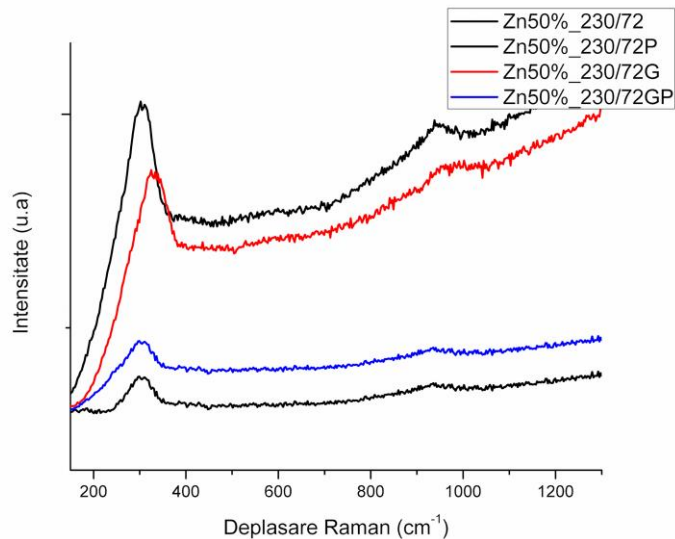


Figura 80 - Spectrele Raman a fotocatalizatorilor în prezența GO și a catalizatorului de Pd

Ca și în cazurile precedente, nu au fost observați fononi optici transversali (TO) în afara celor LO. Dispariția modului TO apare ca și consecință a fondului puternic de fluorescență și a intensității extrem de slabe în comparație cu modul LO. Diferitele intensități dintre modurile TO și LO demonstrează efectul electro-optic [168-169]. Deplasarea poziției picurilor LO și lărgirea asimetrică spre frecvența mai joasă apare datorită regulii fundamentale de relaxare $q \sim 0$ (unde q este vectorul de împrăștiere), permițând participarea fononilor din afara centrului Brillouin și contribuind astfel la împrăștierea Raman [167-168].

Nu s-a observat picul specific pentru Pd, nici cel caracteristic oxidului de grafenă, de unde se poate deduce că Pd și oxidul de grafenă au patruns în interiorul nanocristalelor gazdă, în acest caz CdZnS (Figura 80). Această teorie este discutată și în studiul lui Sethi (2010), care prezintă absența picului specific Ag ca fiind confirmarea dopajului reușit [167].

4.4.8. Analizele BET

În Figura 81 sunt prezentate izotermele de adsorbție-desorbție cu azot în vederea evaluării morfologiei materialelor prin adăugarea oxidului de grafenă și a catalizatorului de paladiu.

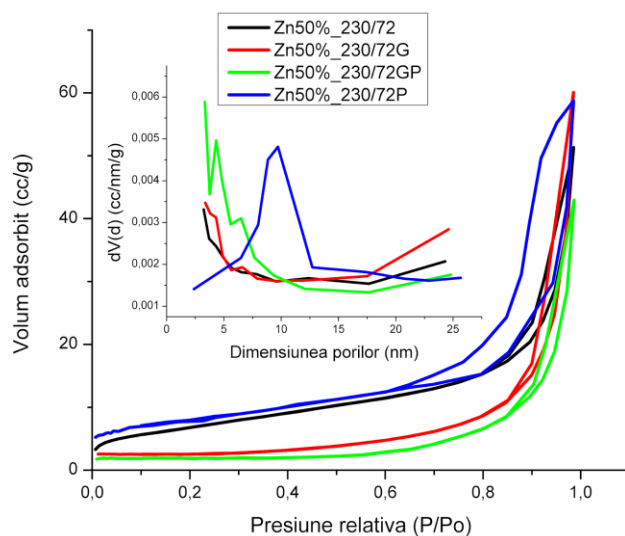


Figura 81 - Izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor în prezența GO și a catalizatorului secundar

Din Figura 81 se observă că toate izotermele de adsorbție-desorbție sunt de tipul IV conform clasificării IUPAC.

Prezența histerezei ne indică faptul că materialele sunt mezoporoase. În cazul probei Zn50%_230/72P histereza este de tipul H1 specifică porilor cilindrici. Celelalte probe arată histereze de tipul H3 specifice materialelor sub formă de plăci.

În Tabelul 24 sunt prezentate datele obținute din izotermele de adsorbție-desorbție cu azot, în care a fost utilizat atât oxidul de grafenă, cât și un catalizator de paladiu, pentru a urmări influența parametrilor morfologici asupra fotocatalizei.

Tabelul 24 - Parametri morfologici calculați din izotermele de adsorbție-desorbție a fotocatalizatorilor în prezența GO și a catalizatorului de paladiu

Proba	S _{BET} [m ² g ⁻¹]	d _{DFT} [nm]	d _{BJH ads} [nm]	d _{BJH des} [nm]	VTP [cm ³ g ⁻¹]	d _s FHH
Zn50%_230/72	25,01	4,73	3,07	3,23	0,080	2,554
Zn50%_230/72G	15,50	7,86	3,37	15,31	0,093	2,471
Zn50%_230/72GP	10,40	4,926	3,34	10,68	0,066	1,777
Zn50%_230/72P	23,01	9,21	8,91	8,93	0,056	2,512

Din datele analizelor efectuate asupra materialelor în prezența paladului și a oxidului de grafenă (Zn50%_230/72G, Zn50%_230/72GP, Zn50%_230/72P), reiese că proba Zn50%_230/72P are suprafața specifică cea mai mare (23,01 m²/g), iar Zn50%_230/72GP cea mai mică suprafață specifică (10,40 m²/g) (Tabelul 24). Proba

Zn50%_230/72P se mai evidențiază și prin valorile foarte apropiate ale dimensiunii porilor d_{BJHads} și d_{BJHdes} , sugerând pori ordonați. Și în cazul probei Zn50%_230/72GP, valorile d_{BJHads} și d_{BJHdes} sunt relativ apropiate, însă nu în aceeași măsură precum la proba Zn50%_230/72P. Din valorile obținute ale izotermelor de adsorbție-desorbție, metoda DFT indică faptul că toate probele analizate sunt mezoporoase (mezopori > 2,5 nm). Prin metoda DFT se observă de asemenea creșterea dimensiunii porilor cu adăugarea oxidului de grafenă și a catalizatorului de paladiu. În ceea ce privește volumul total al porilor, proba Zn50%_230/72P indică cea mai mică valoare. Rugozitatea foarte mică în prezența Pd și a oxidului de grafenă sugerează compactarea materialului de unde și reiese lipsa ionilor din analiza fluorescenței. Relatarea aceasta ar fi în contrast cu analiza metodei FHH obținută a Zn50%_230/72P, care are rugozitatea mult mai mare decât Zn50%_230/72GP, prin analiza prezentă confirmându-se comportamentul oxidului de grafenă ca și suport, aceeași activitate a oxidului de grafenă fiind relatată și în alte studii [170].

4.4.9. Determinarea eficienței fotocatalitice cu ajutorul analizei gaz-cromatografice

Analizând datele obținute din izotermele de adsorbție-desorbție cu analiza gaz-cromatografică prezentată în Tabelul 25 se poate concluce că prin adăugarea oxidului de grafenă și a paladiului eficiența de obținere a hidrogenului este mai mare. O altă observație este faptul că cea mai bună eficiență a hidrogenului a fost obținută pentru proba Zn50%_230/72P ce coincide cu valoarea de aproximativ 9 nm a dimensiunii porilor obținută prin DFT, prezentând totodată și pori foarte ordonați.

Tabelul 25 - Valorile gaz-cromatografice a fotocatalizatorilor în prezența GO și a catalizatorului

Denumire probă	H ₂ [mmol g ⁻¹ h ⁻¹]
Zn50%_230/72	0,70
Zn50%_230/72G	0,79
Zn50%_230/72GP	1,52
Zn50%_230/72P	1,99

Din rezultatele finale se observă că **cea mai bună eficiență de obținere a hidrogenului** a fost în cazul **Zn50%_230/72P prezentând și cea mai mică fluorescență**. Activitatea fotocatalitică mai scăzută a Zn50%_230/72GP se datorează cantităților prea mari de GO care a blocat centrii de reacție.

CAPITOLUL 5 – CONCLUZII

Studiul de doctorat relatat în această lucrare a avut ca scop principal obținerea materialelor cu activitate fotocatalitică de descompunere a apei (Figura 82). Primul pas al părții experimentale a constat în sintetizarea CdS cu faze cristaline diferite și identificarea celui mai prestigios material în procesul fotocatalitic prin testare. Toți fotocatalizatorii obținuți în acest studiu sunt pe bază de CdS la care a fost adăugat al doilea semiconductor pe bază de Zn. Sursa de Zn a fost de asemenea cercetată, confirmând faptul că $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ este mai adecvat pentru obținerea hidrogenului. Următoarea etapă a constat în modificarea temperaturii de sinteză și a timpului de tratament termic. În ultima etapă a părții experimentale s-a adăugat cocatalizatorul și stabilizatorul urmărindu-se apoi influența lor împreună și separat asupra producerii de hidrogen. Rezultatele finale demonstrează importanța cocatalizatorului, prin creșterea producției de hidrogen de la $0,70 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ până la $1,99 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Prin adăugarea cocatalizatorului a fost observat încă un fenomen și anume scăderea suprafeței specifice.

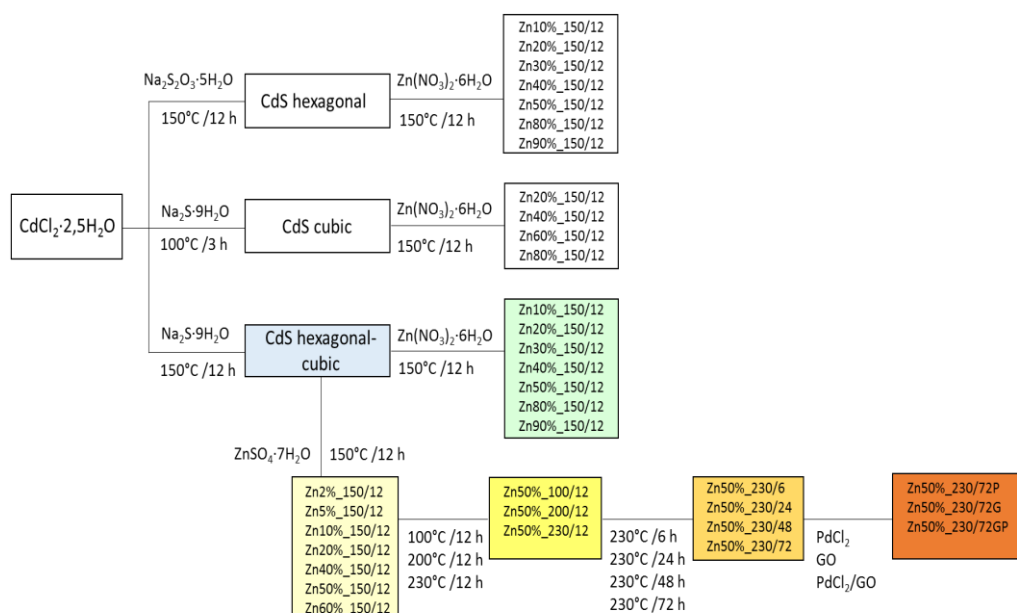


Figura 82 – Reprezentarea schematică a etapelor de cercetare pornind de la precursorii până la fotocatalizatorii îmbunătățiți cu catalizator și stabilizator

Această situație a fost descrisă și de Oros-Ruiz (2016) care a relatat o suprafață specifică a CdS de $173 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ și care a descrescut odată cu încărcarea catalizatorilor metalici (1% masic) astfel fiind obținute rezultatele de 167, 151 și $137 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pentru Cu/CdS, Au/CdS și Ni/CdS [171]. Aceeași cercetare demonstrează din imaginile TEM formarea NiO, CuO și Cu₂O pe suprafața CdS, care ca și consecință a

combinării cu CdS modifică nivelele benzii de conducție de la suprafața semiconductorului, facilitându-se transferul de sarcini pe suprafața joncțiunilor dintre metalele fotodepozitate și suprafața CdS [171-172].

Acești electroni transferați asigură reducerea protonilor și diminuează recombinările dintre electroni și goluri (h^+ și e^-), de unde se explică activitatea fotocatalitică ridicată a catalizatorilor sub influența luminii vizibile. Selectarea catalizatorului potrivit este foarte important, din motivul că prezența unui catalizator neadecvat duce la apariția stărilor de oxidare nepotrivite care împiedică activitatea fotocatalitică [171-172].

Alt autor Han (2016) a combinat semiconductorul CdS de tip n cu un catalizator (MoS_2) de tip p, pentru a avea loc procesul de separare a electronilor și a golurilor fotogenerate, susținând că prin descreșterea suprafeței specifice (prin tratament termic) a avut loc scăderea activității fotocatalitice, fapt care contrazice studiul relatat de Oros-Ruiz și prezenta lucrare [173]. Alt autor, Zong (2008), a comparat Pt cu MoS_2 , sugerând importanța influenței joncțiunilor dintre MoS_2 și CdS. Același autor susține că heterojoncțiunile dintre MoS_2 /CdS apar doar la temperaturi înalte datorită transferului interelectronic îmbunătățit dintre cei doi compuși [174].

În cercetările curente sulfura de paladiu este considerată un catalizator potrivit pentru oxidarea sulfurilor și a sulfiților (10). Yang (2013) expune îmbunătățirea drastică a procesului fotocatalitic prin încărcarea PdS pe suprafața CdS [175]. Această îmbunătățire are loc la reacția de oxidare, reacția de reducere putând fi îmbunătățită prin prezența unui alt cocatalizator în scopul reducerii protonilor [175-177]. Un exemplu în acest sens este adaosul Pt în sistemul PdS/CdS. Chiar dacă reacția de reducere este cea care îmbunătățește producția hidrogenului, reacția de oxidare este cea care încetinește recombinarea purtătorilor de sarcini fotogenerați. Rezultatele obținute sunt demonstrate de suprimarea intensității lungimilor de unda ale spectrelor de fluorescență mult mai mare în cazul PdS/CdS decât în cazul Pt/CdS, fapt care confirmă într-adevar preponderența reacției de oxidare în sistem și implicit anihilarea recombinărilor de sarcini fotogenerate. Totodată prin încărcarea (loading) catalizatorului de PdS, sulfura de cadmiu este protejată de fotocoroziune, în cazul curent fotooxidare, compușii PdS/CdS și Pt/PdS/CdS fiind foarte stabili în condițiile reacțiilor de fotocataliză. Tendința de oxidare a golurilor fotogenerate este o problemă generală care apare în toate sistemele fotocatalitice, soluția fiind la toate aceași, eliminarea golurilor fotogenerate din semiconductor prin introducerea catalizatorilor de oxidare [175].

Mai mulți autori sugerează menținerea stabilității fazei cristaline la adăugarea catalizatorilor, unica schimbare înregistrată fiind scăderea în intensitate a picurilor comparativ cu CdS [171,178], efectul fiind invers în cazul utilizării unei matrice de grafenă [179]. Chiar dacă Pd are efecte puternice asupra procesului de fotocataliză, nu au fost observate picurile specifice în studiul actual și nici în alte studii relatate, datorită cantităților mici folosite [178-179].

La temperaturi mai înalte picurile de difracție sunt mai clare și de intensitate mai mare, indicând totodată cristalinitate mai mare [178]. Cu adăugarea paladiului și a altor catalizatori, scăderea intensității picurilor din spectrele XRD se atribuie descreșterii dimensiunii particulelor și dispersiei mărite a nanoparticulelor de CdS [178,180].

Absorbția puternică în domeniul vizibil al spectrului UV se atribuie absorbției intrinseci a sulfurii de cadmiu. Probele cu Pd au maxima de absorbție cuprinsă într-o zonă mai largă a spectrului vizibil și este totodată de o intensitate mai mare în comparație cu CdS, având absorbanta mai bună compusul cu Pd. Aceasta indică faptul că proba deține o concentrație de purtător de sarcini mai mare, având în vedere

că absorbția optică în această regiune a lungimii de undă se datorează prezenței purtătorilor de sarcini libere proveniți de la electronii din banda de conducție (conduction electrons). Noutatea care o pune în evidență studiul actual este determinarea activității fotocatalitice a compusului pe bază de CdS încărcat cu Pd prin gaz-cromatografie, degradarea RhB fiind metoda cea mai comună [178]. În consecință, prezența PdS (sau a unui catalizator potrivit) inhibă recombinările electronilor și golurilor fotogenerați [171,175,178]. Motivul se explică prin rolul de acceptor al Pd, care transferă electronii generați în CdS, încetinind astfel probabilitatea de recombinare a electronilor și golurilor fotogenerați, rezultând prin mai mulți purtători de sarcini care formează noi specii reactive. Banda interzisă de 1.60 eV a PdS este mult mai îngustă decât cea a CdS (2,42 eV). În aditie, PdS are valoarea benzii de conducție 0.26 V și a benzii de valență de +1.34 V, mult mai mică decât cea a CdS [181]. Din acest punct de vedere, PdS are rolul de centru de captare temporar a sarcinilor provenite de la electronii fotoindusi, inhibând recombinarea perechilor de electroni-goluri la suprafața fotocatalizatorului [178].

Altă proprietate importantă este contactul interfacial dintre catalizator și semiconductor. Han (2014) susține această idee, contactul interfacial dintre grafenă și semiconductor fiind responsabilă pentru utilizarea în cantități suficiente a electronilor conductivi grafenici care implicit îmbunătățesc fotoactivitatea [182-184]. În această direcție, s-a continuat dezvoltarea contactului interfacial dintre grafenă și semiconductor prin optimizarea căii de transfer a purtătorilor de sarcini dintre grafenă și semiconductor, și implicit controlul reacțiilor de fotoreducție care au loc [179].

Una dintre modalități este prin introducerea cantităților mici de ioni metalici (Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+}) care au rolul de mediatori în stratul interfacial dintre grafenă și semiconductorul de CdS. Metalele nobile au comportamentul unor catalizatori duali împreună cu grafena, având abilitatea de a separa și transfera purtătorii de sarcini de-a lungul interfeței, efect care rezultă prin îmbunătățirea performanței fotocatalitice [97-100]. Cele mai bune rezultate în această direcție au fost obținute prin introducerea nanoparticulelor de paladiu în sistemul format din matricea de grafenă și CdS. În cazul compușilor CdS-GR și CdS-(GR-Pd), faza cristalină și dimensiunea cristalelor rămâne neschimbată, lucru care nu este întâlnit și în studiul actual. Totuși, picul de difracție al Pd nu a fost observat nici într-un compus, și nici în studiul cercetat, absența lui fiind datorată cantităților mici și a distribuției mari a nanoparticulelor de Pd. În timp ce Han relatează absența totală a picului specific pentru grafenă, în studiul prezent, el este foarte vizibil, fiind și mai intens în prezența paladiului. Absența picului se datorează acumulării stratului după reacția redox a grafitului și intensității joase a picului la $26,0\ 2\theta$ care este acoperit de picul de la $26,5\ 2\theta$ specific CdS [179,183,185].

Conform analizelor optice, se observă creșterea graduală a absorbției în spectrul vizibil (500-800 nm) cu creșterea cantității de grafenă. Efectul rezultat este atribuit absorbției grafenei care este neagră și datorită tranzițiilor electronice dintre grafenă și CdS. Același fenomen a fost observat și în cazul nanocompozitelor CdS-GR, demonstrând că introducerea nanoparticulelor de Pd nu alterează proprietățile optice ai compușilor în comparație cu CdS-GR [179].

Analizele de luminescență au investigat procesele care au loc la suprafață, implicând purtătorii de sarcini fotoexcitați ai semiconductorului. Cu creșterea conținutului de grafenă, intensitatea luminescenței scade, indicând o inhibare mai eficientă a recombinării perechilor de electroni-goluri, ceea ce este logic, având în vedere că straturile grafenice au abilitatea să accepte și să transporte electronii fotogenerați de la CdS datorită conductivității sale și a compatibilității benzilor interzise dintre grafenă și CdS. Comparând CdS-(GR-Pd) și CdS-GR, se observă că

scade intensitatea luminescenței la adăugarea Pd. Rezultatele obținute din spectrul de luminescență confirmă transferul optimizat al purtătorilor de sarcină de-alungul interfeței dintre grafenă și CdS și implicit timpul de viață prelungit al sarcinilor fotogenerate [179,186].

În consecință, ținând cont de rezultatele obținute ale studiului de doctorat în comparație cu alte cercetări din domeniu se poate conclure că:

- Spectrele XRD ale acestui studiu confirmă cristalinitatea compușilor
- Analiza GC a confirmat producția hidrogenului sub iradierea luminii vizibile
- Analizele BET au arătat importanța distribuției porilor și a dimensiunii porilor, în special în cazul fotocatalizatorilor cu tratament termic de durată diferită
- Fotocatalizatorii cu cele mai bune rezultate au fost testați în prezența unui catalizator Pd conducând la cea mai bună performanță fotocatalitică obținută de Zn50%_230/72P preparat la 230 °C, timp de 72 ore, cu 50% Zn și în prezența catalizatorului Pd.

BIBLIOGRAFIE

- [1] International Energy Agency, Hydrogen production and storage, R&D Priorities and Gaps, Hydrogen Implementing Agreement (2006) 5-30.
- [2] M.A. Pena, J.P. Gomez, J. L.G. Fierro, New catalytic routes for syngas and hydrogen production, *Appl. Catal. A: General* 144 (1996) 7-57.
- [3] N.Z. Muradov, T.N. Veziroglu, From hydrocarbon to hydrogenecarbon to hydrogen economy, *Int.J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 225-237.
- [4] A.E. Farrell, R. J. Plevin, B.T. Turner, A.D. Jones, M. O'Hare, D.M. Kammen, Ethanol can contribute to energy and environmental goals, *Science* 311 (2006) 506-508.
- [5] G. Chen, J. Andries, H. Spliethoff, M. Fang, P.J. van der Enden, Biomass gazification integrated with pyrolysis in a circulating fluidised bed, *Solar Energy* 76 (2004) 345-349.
- [6] G. Taralas, M.G. Kontominas, Pyrolysis of solid residues commencing from the olive oil food industry for potential hydrogen production, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 76 (2006) 109-116.
- [7] R.M. Navarro, M.C. Alvarez-Galvan, M.C. Sanchez-Sanchez, F. Rosa, J.L.G. Fierro, Production of hydrogen by oxidative reforming over Pt supported on Al₂O₃ modified with Ce and La, *Appl. Catal. B: Environ.* 55 (2005) 229-241.
- [8] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, Hydrogen from catalytic reforming of biomass derived hydrocarbons in liquid water, *Nature* 418 (2002) 964-966.
- [9] D. Xu, L. Dong, J. Ren, Introduction of Hydrogen Routines, in *Hydrogen Economy: Supply Chain, Life Cycle Analysis and Energy Transition for Sustainability*, Academic Press Elsevier (2017) 35-55.
- [10] C.M. Kalamaras, A.M. Efstathiou, Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments, *Conference Papers in Energy 2013* (2013) 1-9.
- [11] I. Dincer, A.S. Joshi, S. Anand, Hydrogen Production Methods, in *Solar Based Hydrogen Production Systems*, SpringerBriefs in Energy (2013) 7-20.
- [12] I. Dincer, C. Zamfirescu, Sustainable hydrogen production options and the role of IAHE, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 16266 -16286.
- [13] B.C.R. Ewan, R.W.K. Allen, A figure of merit assessment of the routes to hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 809 -819.
- [14] G. Laurenczy, Hydrogen Generation-Homogeneous, in *Encyclopedia of catalysis*, Wiley Interscience (2010).
- [15] S.A. Bhat, J. Sadhukhan, Process Intensification Aspects for Steam Methane Reforming: An Overview, *AIChE Journal* 55 (2009) 408-422.
- [16] A. Abanades, C. Rubbia, D. Salmieri, Thermal cracking of methane into Hydrogen for a CO₂-free utilization of natural gas, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 8491-8496.
- [17] I. Dincer, C. Zamfirescu, Hydrogen and Its Production, in *Sustainable Hydrogen Production* (2016) 65-97.
- [18] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, A comparative overview of hydrogen production processes, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 67 (2017) 597-611.
- [19] B. Yildiz, M.S. Kazimi, Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 77 - 92.
- [20] G. Badea, R.A. Felseghi, Comparative study regarding the global influence of energy storage medium on autonomous hybrid systems for a building with economical energy consumption, *Computer Applications in Environmental Sciences*

- and Renewable Energy, International Conference on Renewable Energy Sources (2014) 209–216.
- [21] I. Iordache, I. Stefanescu, *Obtinerea hidrogenului- Metode si procedee*, Editura AGIR (2011) 125–164.
- [22] C.H. Liao, C.W. Huang, J.C.S. Wu, Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting, *Catalysts* 2 (2012) 490–516.
- [23] H. Balat, E. Kirtay, Hydrogen from biomass-Present scenario and future prospects, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 7416 – 7426.
- [24] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catal. Today* 139 (2009) 244–260.
- [25] A. Steinfeld, Solar thermochemical production of hydrogen—a review, in *Solar Energy* 78 (2005) 603–615.
- [26] C. Acar, I. Dincer, G.F. Naterer, Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production, *Int. J. Energy Res.* 40 (2016) 1449–1473.
- [27] I. Marin, *Akademios Revistă de știință, inovare, cultură și artă*, 3 (46) (2017) 56–59 ISSN 1857-0461.
- [28] K.S. Kang, C.H. Kim, W.C. Cho, K.K. Bae, S.H. Kim, C.S. Park, Novel two-step thermochemical cycle for hydrogen production from water using germanium oxide: KIER 4 thermochemical cycle, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 4283–4290.
- [29] N.S. Lewis, D. G. Nocera, Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103 (2006) 15729–15735.
- [30] C. Acar, I. Dincer, *Comprehensive Energy Systems*, 1.13 Hydrogen Energy, Volume 1, Elsevier (2018) 568–605.
- [31] M.R. Gholipour, C.T. Dinh, F. Beland, T.O. Do, Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting, *Nanoscale* 7 (2015) 8187–8208.
- [32] F. Gazpari, *Comprehensive Energy Systems*, 2.10 Semiconductors, Volume 2, Elsevier (2018) 266–302.
- [33] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238 (1972) 37–38.
- [34] A.J. Bard, Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors, *J. Photochem.* 10 (1979) 59–75.
- [35] A.J. Bard, Photoelectrochemistry, *Science* 207 (1980) 139–144.
- [36] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects, *Int. J. Hydrogen Energy* 7 (2002) 991 – 1022.
- [37] B.D. Alexander, P.J. Kulesza, I. Rutkowska, R. Solarska, J. Augustynski, Metal oxide photoanodes for solar hydrogen production, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 2298–2303.
- [38] S. Shen, J. Shi, P. Guo, L. Guo, Visible-light-driven photocatalytic water splitting on nanostructured semiconducting materials *Int. J. Nanotechnol.* 8 (2011) 523–591.
- [39] J. Schneider, D.W. Bahnemann, Undesired Role of Sacrificial Reagents in Photocatalysis, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4 (20) (2013) 3479–3483.
- [40] J. Hou, C. Yang, Z. Wang, S. Jiao, H. Zhu, Hydrothermal synthesis of CdS/CdLa₂S₄ heterostructures for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production, *RSC Adv.* 2 (2012) 10330–10336.
- [41] J.S. Jang, D.J. Ham, N. Lakshminarasimhan, J.S. Lee, Role of platinum-like tungsten carbide as cocatalyst of CdS photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation, *Appl. Catal. A* 346 (2008) 149–154.

- [42] W. Zhang, Y. Wang, Z. Wang, Z. Zhong, R. Xu, Highly efficient and noble metal-free NiS/CdS photocatalysts for H₂ evolution from lactic acid sacrificial solution under visible light, *Chem. Commun.* 46 (2010) 7631–7633.
- [43] H. Yan, J. Yang, G. Ma, G. Wu, X. Zong, Z. Lei, J. Shi, C. Li, Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt–PdS/CdS photocatalyst, *J. Catal.* 266 (2009) 165–168.
- [44] L. Yuliaty, M. Kimi, M. Shamsuddin, High activity of Ag-doped Cd_{0.1}Zn_{0.9}S photocatalyst prepared by the hydrothermal method for hydrogen production under visible-light irradiation, *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 (2014) 587–595.
- [45] P. Zhou, J. Yu, M. Jaroniec, All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems, *Adv. Mater.* 26 (2014) 4920–4935.
- [46] K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa, A new photocatalytic water splitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis, *J. Photochem. Photobiol. A* 148 (2002) 71–77.
- [47] S. Khan, S. Majumder, Optimization of p-silicon surface by etching and electrodeposition of Pt and Ni for photosplitting of water, *Int. J. Hydrogen Energy* 14 (1989) 653–660.
- [48] J. Akikusa, S.U. Khan, Stability and photoresponse of nanocrystalline n-TiO₂ and TiO₂/Mn₂O₃ thin film electrodes during water splitting reactions, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 863–870.
- [49] J.S. Jang, S.H. Choi, H. G. Kim, J.S. Lee, Location and State of Pt in Platinized CdS/TiO₂ Photocatalysts for Hydrogen Production from Water under Visible Light, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17200–17205.
- [50] K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, Photocatalyst releasing hydrogen from water, *Angew. Chem., Int. Ed.* 118 (2006) 7970–7973.
- [51] X. Zong, G. Lu, L. Wang, Nanocatalysts for water splitting, in *Nanocatalysis: Synthesis and Applications*, John Wiley & Sons (2013) 495–559.
- [52] K. Domen, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, Photocatalytic decomposition of liquid water on a NiO–SrTiO₃ catalyst, *Chem. Phys. Lett.* 92 (1982) 433–434.
- [53] S. Sato, J. White, Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalysts, *Chem. Phys. Lett.* 72 (1980) 83–86.
- [54] J. Lehn, J. Sauvage, R. Zlessel, L. Hilaire, Water photolysis by UV irradiation of rhodium loaded strontium titanate catalysis. Relation between catalytic activity and nature of the deposit from combined photolysis and ESCA studies, *Isr. J. Chem.* 22 (1982) 168–172.
- [55] K. Yamaguti, S. Sato, Photolysis of Water over Metallized Powdered Titanium Dioxide, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 81 (1985) 1237–1246.
- [56] A. Iwase, H. Kato, A. Kudo, Nanosized Au Particles as an Efficient Cocatalyst for Photocatalytic Overall Water Splitting, *Catal. Lett.* 108 (2006) 7–10.
- [57] Y. Inoue, O. Hayashi, K. Sato, Photocatalytic activities of potassium-doped lead niobates and the effect of poling, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 2277–2282.
- [58] A. Kudo, H. Kato, I. Tsuji, Strategies for the development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting, *Chem. Letters* 33 (2004) 1534–1535.
- [59] P. Wang, J. Zhang, H. He, X. Xua, Y. Jin, The important role of surface ligand on CdSe/CdS core/shell nanocrystals in affecting the efficiency of H₂ photogeneration from water, *Nanoscale* 7 (2015) 5767–5775.
- [60] R. Marschall, Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 2421–2440.

- [61] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.
- [62] W. Fan, Q. Zhang and Y. Wang, Semiconductor-based nanocomposites for photocatalytic H₂ production and CO₂ conversion, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 2632–2649.
- [63] M. Sathish, B. Viswanathan, R. Viswanath, Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 891–898.
- [64] K. Parida, K. Reddy, S. Martha, D. Das, N. Biswal, Fabrication of nanocrystalline LaFeO₃: An efficient sol-gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 12161–12168.
- [65] L. Yulianti, J.H. Yang, X. Wang, K. Maeda, T. Takata, M. Antonietti, K. Domen, Highly active tantalum(V) nitride nanoparticles prepared from a mesoporous carbon nitride template for photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 4295–4298.
- [66] S. Ikeda, A. Tanaka, K. Shinohara, M. Hara, J.N. Kondo, K. Maruya, Effect of the particle size for photocatalytic decomposition of water on Ni-loaded K₄Nb₆O₁₇, *Microporous Materials* 9 (1997) 253–258.
- [67] N. Bao, L. Shen, T. Takata, K. Domen, A. Gupta, K. Yanagisawa, C. A. Grimes, Facile Cd-thiourea complex thermolysis synthesis of phase-controlled CdS nanocrystals for photocatalytic hydrogen production under visible light, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 17527–17534.
- [68] S. Wang, J.H. Yun, B. Luo, T. Butburee, P. Peerakiatkhajohn, S. Thaweesak, M. Xiao, L. Wang, Recent Progress on Visible Light Responsive Heterojunctions for Photocatalytic Applications, *Journal of Materials Science & Technology*, 33(1) (2017) 1-22.
- [69] I. Gur, N.A. Fromer, M.L. Geier, A.P. Alivisatos, Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution, *Science* 310 (2005) 462-465.
- [70] Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, C. Niwa, Y. Kubota, A. Fujishima, Multicolour photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles, *Nat. Mater.* 2 (2003) 29-31.
- [71] S.N. Ahmed, W. Haider, Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review, *Nanotechnology* 29 (342001) (2018) 1-30.
- [72] J. Low, C. Jiang, B. Cheng, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, J. Yu, A Review of Direct Z-Scheme Photocatalysts, *Small Methods* 1 (1700080) (2017) 1-21.
- [73] X. Wang, G. Liu, L. Wang, Z.G. Chen, G.Q.M. Lu, H.M. Cheng, ZnO–CdS–Cd Heterostructure for Effective Photocatalytic Hydrogen Generation, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 42–46.
- [74] P. Svera, A.V. Racu, C. Mosoarca, D. Ursu, P.A. Linul, R. Baies, R. Banica, Influence of precursor crystallinity on photocatalytic activity of PdS/CdS–ZnS, *J. Optoelectron. Adv. M.* 18 (2016) 1027 – 1032.**
- [75] P. Svera, D. Niznansky, M.N. Stefanut, D. Ursu, P. Sfirloaga, A. Dabici, B.O. Taranu, A.M. Putz, V.A. Serban, Studies on the hydrothermal synthesis of Cd_xZn_{1-x}S compounds, *Processing and Application of Ceramics* 12 (2018) 287–294.**
- [76] R. Banica, P. Svera, C. Mosoarca, M. Miclău, T. Nyari, D. Ursu, New synthesis method of cheap and highly efficient PdS/Zn_{1-x}Cd_xS-type photocatalysts for hydrogen production, *J. Optoelectron. Adv. M.* 12 (2018) 613-616.**

- [77] D. Jing, L. Guo, A Novel Method for the Preparation of a Highly Stable and Active CdS Photocatalyst with a Special Surface Nanostructure, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 11139–11145.
- [78] J. Cao, J.Z. Sun, J. Hong, H.Y. Li, H.Z. Chen, M. Wang, Carbon Nanotube/CdS Core-Shell nanowires Prepared by a simple room-temperature chemical reduction method, *Adv. Mater.* 16 (2004) 84–87.
- [79] S. Huang, Y. Lin, J.H. Yang, Y. Yu, CdS-Based Semiconductor Photocatalysts for Hydrogen Production from Water Splitting under Solar Light, in *Nanotechnology for Sustainable Energy*, ACS Symposium Series (2013) 219-241.
- [80] X. Wang, G. Liu, G.Q. Lu, H. M. Cheng, Stable photocatalytic hydrogen evolution from water over ZnO-CdS core-shell nanorods, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 8199–8205.
- [81] Y. Chen, L. Guo, Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production from water using Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/TNTs (titanate nanotubes) nanocomposites without noble metals, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 7507–7514.
- [82] J. Hou, Z. Wang, W. Kan, S. Jiao, H. Zhu, R. Kumar, Efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production using CdS-TaON core-shell composites coupled with graphene oxide nanosheets, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 7291–7299.
- [83] T. Kida, G. Guan, A. Yoshida, LaMnO₃/CdS nanocomposite: a new photocatalyst for hydrogen production from water under visible irradiation, *Chem. Phys. Lett.* 371 (2003) 563–567.
- [84] J. Choi, S.Y. Ryu, W. Balcerski, T. Lee, M.R. Hoffmann, Photocatalytic production of hydrogen on Ni/NiO/KNbO₃/CdS nanocomposites using visible light *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 2371–2378.
- [85] S. Rengaraj, S. Venkataraj, S.H. Jee, Y. Kim, C.Tai, E. Repo, A. Koistinen, A. Ferancova, M. Sillanp, Cauliflower-like CdS Microspheres Composed of Nanocrystals and Their Physicochemical Properties, *Langmuir* 27 (2011) 352–358.
- [86] S. Kudera, L. Carbone, L. Manna, W.J. Parak, Growth mechanism, shape and composition control of semiconductor nanocrystals, in *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*, Springer (2008) 1-34.
- [87] Z. Shen, G. Chen, Q. Wang, Y. Yu, C. Zhou, Y. Wang, Sonochemistry synthesis and enhanced photocatalytic H₂-production activity of nanocrystals embedded in CdS/ZnS/In₂S₃ microspheres, *Nanoscale* 4 (2012) 2010–2017.
- [88] Z. Khan, T. R. Chetia, M. Qureshi, Rational design of hyperbranched 3D heteroarrays of SrS/CdS: synthesis, characterization and evaluation of photocatalytic properties for efficient hydrogen generation and organic dye degradation, *Nanoscale* 4 (2012) 3543–3550.
- [89] U. Gupta, B.G. Rao, U. Maitra, B.E. Prasad, C.N.R. Rao, Visible-Light-Induced Generation of H₂ by Nanocomposites of Few-Layer TiS₂ and TaS₂ with CdS Nanoparticles, *Chem. – Asian J.* 9 (2014) 1311–1315.
- [90] W. Zhang, Z. Zhong, Y. Wang and R. Xu, Doped Solid Solution: (Zn_{0.95}Cu_{0.05})_{1-x}Cd_xS Nanocrystals with High Activity for H₂ Evolution from Aqueous Solutions under Visible Light, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17635–17642.
- [91] M. Alomar, Y. Liu, W. Chen, Surface Decorated Zn_{0.15}Cd_{0.85}S Nanoflowers with P25 for Enhanced Visible Light Driven Photocatalytic Degradation of Rh-B and Stability, *Applied Sciences* 8 (2018) 327.
- [92] M. Liu, L. Wang, G. M. Lu, X. Yao, L. Guo, Twins in Cd_{1-x}Zn_xS solid solution: Highly efficient photocatalyst for hydrogen generation from water *Energy, Environ. Sci.* 4 (2011) 1372–1378.
- [93] A. Deshpande, P. Shah, R. Gholap, N. M. Gupta, Interfacial and physico-chemical properties of polymer-supported CdSZnS nanocomposites and their role in the

- visible-light mediated photocatalytic splitting of water, *J. Colloid Interface Sci.* 333 (2009) 263–268.
- [94] S.R. Lingampalli, U.K. Gautam, C.N.R. Rao, Highly efficient photocatalytic hydrogen generation by solution-processed ZnO/Pt/CdS, ZnO/Pt/Cd_{1-x}Zn_xS and ZnO/Pt/CdS_{1-x}Se_x hybrid nanostructures, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 3589–3594.
- [95] K.S. Novoselov, Graphene: materials in the Flatland (Nobel lecture), *Angew. Chem., Int. Ed.* 50 (2011) 6986–7002.
- [96] A.K. Agegnehu, C.J. Pan, J. Rick, J.F. Lee, W.N. Sub, B. Joe Hwang, Enhanced hydrogen generation by cocatalytic Ni and NiO nanoparticles loaded on graphene oxide sheets, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 13849–13854.
- [97] T. Peng, K. Li, P. Zeng, Q. Zhang, X. Zhang, Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production over Graphene Oxide–Cadmium Sulfide Nanocomposite under Visible Light Irradiation, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 22720–22726.
- [98] Q. Li, B. Guo, J. Yu, J. Ran, B. Zhang, H. Yan, J. R. Gong, Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 10878–10884.
- [99] L. Jia, D.H. Wang, Y.X. Huang, A.W. Xu, H.Q. Yu, Highly Durable N-Doped Graphene/CdS Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water under Visible Light Irradiation, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 11466–11473.
- [100] L. Ge, F. Zuo, J. Liu, Q. Ma, C. Wang, D. Sun, L. Bartels, P. Feng, Synthesis and Efficient Visible Light Photocatalytic Hydrogen Evolution of Polymeric g-C₃N₄ Coupled with CdS Quantum Dots, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 13708–13714.
- [101] Q. Li, B. Guo, J. Yu, J. Ran, B. Zhang, H. Yan, J.R. Gong, Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 10878–10884.
- [102] J. Liu, H. Bai, Y. Wang, Z. Liu, X. Zhang, D.D. Sun, Self-assembling TiO₂ nanorods on large graphene oxide sheets at a two-phase interface and their anti-recombination in photocatalytic applications, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 4175–4181.
- [103] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, Graphene-based semiconductor photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 782–796.
- [104] W. Tu, Y. Zhou, Z. Zou, Versatile Graphene-Promoting Photocatalytic Performance of Semiconductors: Basic Principles, Synthesis, Solar Energy Conversion, and Environmental Applications, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 4996–5008.
- [105] T. Peng, K. Li, P. Zeng, Q. Zhang, X. Zhang, Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production over Graphene Oxide–Cadmium Sulfide Nanocomposite under Visible Light Irradiation, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 22720–22726.
- [106] S. Bai, X. Shen, Graphene–inorganic nanocomposites, *RSC Adv.* 2 (2012) 64–98.
- [107] R.M. Navarro, F. del Valle, J.A. Villoria, J.L.G. Fierro, Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light: Concept and Catalysts Development, in *Advances in Chemical Engineering Volume 36*, Elsevier (2009) 111–143.
- [108] R.F. de Souza, J.C. Padilha, R.S. Goncalves, M.O. de Souza, J. Rault-Berthelot, Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 792–798.
- [109] R. Banica, D. Ursu, T. Nyari, P. Svera, N. Vaszilcsin, Study of copper diffusion under solvothermal conditions in In₂S₃ layers synthesized by spray pyrolysis, *J. Optoelectron. Adv. M.* 17 (2015) 1012–1020.**

- [110] K. Kalantar-zadeh, B. Fry, *Nanotechnology-Enabled Sensors*, Springer (2008) 211–281.
- [111] B.E. Warren, *X-ray diffraction*, Addison-Wesley Pub. (1969) 3–20.
- [112] D.K. Bowen, B.K. Tanner, *High Resolution X-Ray Diffraction and Topography*, Taylor & Francis (1998) 1–45.
- [113] A.F. Dăneț, *Analiza Instrumentală - Partea I*, Editura Universității din București (2010) 67-104.
- [114] N. Venkatram, D. Narayana Rao, M.A. Akundi, Nonlinear absorption, scattering and optical limiting studies of CdS nanoparticles, *Optics Express* 13 (2005) 867–872.
- [115] J. Tauc, *Optical Properties of Solids Academic, Press Inc.* (1966).
- [116] C. Ross, K.T. Carron, *Raman Spectroscopy*, in *Encyclopedia of Analytical Science 2nd Edition*, Elsevier (2004) 105–110.
- [117] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, Elsevier Science (1994) 2–91.
- [118] R.W. Cahn, *Concise Encyclopedia of Materials Characterization Second Edition*, Elsevier Science (2005) 1052.
- [119] G. Eddy, J. Poinern, *A Laboratory Course in Nanoscience and Nanotechnology*, CRC Press, Taylor & Francis Group (2015) 100-150.
- [120] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3rd edition, Springer (2003) 1-353.
- [121] M. Scimeca, S. Bischetti, H.K. Lamsira, R. Bonfiglio, E. Bonanno, Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis, *Eur. J. Histochem.* 62 (2018) 2841, 1-10.
- [122] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1052-1069.
- [123] Y. Xu, W. Zhao, R. Xu, Y. Shi, B. Zhang, Synthesis of ultrathin CdS nanosheets as efficient visible-light-driven water splitting photocatalysts for hydrogen evolution, *Chem. Commun.* 49 (2013) 9803–9805.
- [124] L. Shang, B. Tong, H. Yu, G.I.N. Waterhouse, C. Zhou, Y. Zhao, M. Tahir, L.Z. Wu, C.H. Tung, T. Zhang, CdS Nanoparticle-Decorated Cd Nanosheets for Efficient Visible Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1501241, 1–7.
- [125] X. Li, J. Low, J. Yu, *Photocatalytic Hydrogen Generation*, in *Photocatalysis: Applications*, RSC (2016) 255–302.
- [126] D. Zheng, G. Zhang, X. Wang, Integrating CdS quantum dots on hollow graphitic carbon nitride nanospheres for hydrogen evolution photocatalysis, *Appl. Catal. B: Environ.* 179 (2015) 479–488.
- [127] J. Yang, D. Wang, H. Han, C. Li, Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1900–1909.
- [128] E. Hong, D. Kim, J. H. Kim, Heterostructured metal sulfide (ZnS-CuS-CdS) photocatalyst for high electron utilization in hydrogen production from solar water splitting, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3869–3874.
- [129] H.R. Rajabi, M. Farsi, Effect of transition metal ion doping on the photocatalytic activity of ZnS quantum dots: Synthesis, characterization, and application for dye decolorization, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 399 (2015) 53–61.
- [130] K. Zhang, D. Jing, C. Xing, L. Guo, Significantly improved photocatalytic hydrogen production activity over Cd_{1-x}Zn_xS photocatalysts prepared by a novel thermal sulfuration method, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4685–4691.

- [131] P.V. Kamat, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, Semiconductor nanoparticles, in Nanostructured Materials and Nanotechnology 1st Edition, Elsevier Academic Press (2002) 129–182.
- [132] R.J. Bandaranayake, G.W. Wen, J.Y. Lin, H.X. Jiang, C.M. Sorensen, Structural phase behavior in II–VI semiconductor nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 831–833.
- [133] M. Haaset, A.P. Alivisatos, Arrested Solid-Solid Phase Transition in 4-nm-Diameter CdS Nanocrystals, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 6756–6762.
- [134] S.H. Tolbert, A.P. Alivisatos, Size Dependence of a First Order Solid-Solid Phase Transition: The Wurtzite to Rock Salt Transformation in CdSe Nanocrystals, *Science* 265 (1994) 373–376.
- [135] K. Sarma, Characterization of cadmium telluride (CdTe) and cadmium sulphide (CdS) thin films with specific applications of optoelectronic and optical techniques, Guahati University (2009) 98.
- [136] R. Gaur, P. Jeevanandam, Synthesis and Characterization of Cd_{1-x}Zn_xS (x=0–1) Nanoparticles by Thermal Decomposition of Bis (thiourea) cadmium–zinc acetate Complexes, *ChemistrySelect* 1 (2016) 2687–2697.
- [137] I.E. Castelli, J.M. Garcia-Lastra, K.S. Thygesen, K.W. Jacobsen, Bandgap calculations and trends of organometal halide perovskites, *APL Mater.* 2 (2014) 0815141–0815147.
- [138] Z. Xiong, M. Zheng, C. Zhu, B. Zhang, L. Ma, W. Shen, One-step synthesis of highly efficient three-dimensional Cd_{1-x}Zn_xS photocatalysts for visible light photocatalytic water splitting, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 334, 1–6.
- [139] I. Tsuji, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, Photocatalytic H₂ evolution reaction from aqueous solutions over band structure-controlled (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ solid solution photocatalysts with visible-light response and their surface nanostructures, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 13406–13413.
- [140] P. Scardi, M. Leoni, K.R. Beyerlein, On the modelling of the powder pattern from a nanocrystalline material, *Z. Kristallogr.* 226 (2011) 924–933.
- [141] A.M.A. Al-Hussam, S.A.-J. Jassim, Synthesis, structure, and optical properties of CdS thin films nanoparticles prepared by chemical bath technique, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* 11 (2012) 27–31.
- [142] N. Qutub, S. Sabir, Optical, Thermal and Structural Properties of CdS Quantum Dots Synthesized by A Simple Chemical Route, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8 (2) (2012) 111–120.
- [143] Y. Zou, D. Li, D. Yang, Shape and phase control of CdS nanocrystals using cationic surfactant in noninjection synthesis, *NRL* 6 (2011) 374.
- [144] Z. Wang, X. Xing, Y. Yan, R. Zhao, T. Zou, Z. Wang, Y. Wang, One-step hydrothermal synthesis of thioglycolic acid capped CdS quantum dots as fluorescence determination of cobalt ion, *Sci Rep.* 8953 (8) (2018) 1–12.
- [145] M. Moussaoui, R. Saoudi, A. V. Tishchenko, F. Chassagneux, Tunable optical properties of ZnS nanoparticles, *Electromagnetic and Light Scattering XII - International conference in Helsinki, Finland, June 28 — July 2 (2010)* 178–181.
- [146] A.D. Yoffe, Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems, *Advances in Physics*, 50(1) (2001) 1–208.
- [147] V.K. Sharma, Optical and structural properties of CdS and ZnS multilayer nano thickness films, University of Lucknow (2018) 52.
- [148] L. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2555–2560.

- [149] U. Pal, R. Silva-Gonzalez, G. Martinez-Montes, M. Gracia-Jimenez, M.A. Vidal, Sh. Torres, Optical characterization of vacuum evaporated cadmium sulfide films, *Thin Solid Films* 305 (1997) 345-350.
- [150] A. Taylor, *X-ray Metallography*, Wiley (1961) 674.
- [151] S.V. Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge Studies in Modern Optics, Cambridge University Press (1998) 79-107.
- [152] C. W. White, J. D. Budai, A. L. Meldrum, S. P. Withrow, R. A. Zuhr, E. Sonder, A. Puzosky, D. B. Geohegan, J.G. Zhu, D.O. Henderson, Encapsulated nanocrystals and quantum dots formed by ion beam synthesis, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 121-128 (1997) 545-552.
- [153] A. Minotto, F. Todescato, R. Signorini, J.J. Jasieniak, R. Bozio, Influence of core-shell interfaces on exciton and multi-exciton dynamics of CdSe-Cd_xZn_{1-x}S quantum dots, *Proc. SPIE* 9161, *Nanophotonic Materials XI* (2014) 9161031-9161038.
- [154] D.K. Dwivei, D. Dayashankar, M. Dubey, Synthesis, Structural and Optical Characterization of CdS Nanoparticles, *Journal of Ovonic Research* 6 (2010) 57-62.
- [155] R.R. Prabhu, M.A. Khadar, Study of optical phonon modes of CdS nanoparticles using Raman spectroscopy, *Bull. Mater. Sci.* 31 (2008) 511-515.
- [156] V. Narasimman, V.S. Nagarethinam, K. Usharani, A.R. Balu, Structural, Morphological, Optical and Electrical Properties of Spray Deposited Ternary CdZnS Thin Films, *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec.* 5 (2016) 17-24.
- [157] M. Chen, P. Wu, Y. Zhu, S. Yang, Y. Lu, Z. Lin, Enhanced photocatalytic H₂ production activity of CdZnS with stacking faults structure assisted by ethylenediamine and NiS, *Int. J. Hydrog. Energy* 43 (2018) 1-12.
- [158] K.K. Nanda, S.N. Sarangi, S. Mohanty, S.N. Sahu, Optical properties of CdS nanocrystalline films prepared by a precipitation technique, *Thin Solid Films* 322 (1998) 21-27.
- [159] M. Agata, H. Kurase, S. Hayashi, K. Yamamoto, Photoluminescence spectra of gas-evaporated CdS microcrystals, *Solid State Commun.* 76 (1990) 1061-1065.
- [160] M. Abdulkadar, B. Thomas, Study of raman spectra of nanoparticles of CdS and ZnS, *Nanostruct. Mater.* 5 (1995) 289-298.
- [161] P. Nandakumar, C. Vijayan, M. Rajalakshmi, A.K. Arora, Y. Murti, Raman spectra of CdS nanocrystals in Nafion: longitudinal optical and confined acoustic phonon modes, *Physica E: Low-dimens. Syst. Nanostruct.* 11 (2001) 377-383.
- [162] K.K. Nanda, S.N. Sarangi, S.N. Sahu, S.K. Deb, S.N. Behera, Raman spectroscopy of CdS nanocrystalline semiconductors, *Physica B* 262 (1999) 31-39.
- [163] K.Viswanathan, T.Ravi, R. Boddula, Synthesis Graphene Based Sensor for strain data and its characterization, *Materials Science for Energy Technologies* (2019).
- [164] F.T. Johra, J.W. Lee, W.G. Jung, Facile and safe graphene preparation on solution based platform, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2883-2887.
- [165] S. Lu, Y. Chen, X. Wu, Z. Wang, Y. Li, Three-Dimensional Sulfur/Graphene Multifunctional Hybrid Sponges for Lithium-Sulfur Batteries with Large Areal Mass Loading, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4629, 1-4.
- [166] C. Fu, G. Zhao, H. Zhang, S. Li, Evaluation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 6269-6280.
- [167] R. Sethi, L. Kumar, P.K. Sharma, A.C. Pandey, Tunable Visible Emission of Ag-Doped CdZnS Alloy Quantum Dots, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 96-102.
- [168] Y.Y. Luo, G. T. Duan, G.H. Li, Resonant Raman scattering and surface phonon modes of hollow ZnS microspheres, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 2019111-2019113.

[169] M.V. Putz, P. Svera, A.M. Putz, F. Cataldo, Quantum particles on graphenic systems. Part 2. Bondons by absorption Raman spectra, Fuller. Nanotub. Car. N. 26 (2018) 330-341.

[170] A. Ye, W. Fan, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, CdS-graphene and CdS-CNT nanocomposites as visible-light photocatalysts for hydrogen evolution and organic dye degradation, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 969-978.

[171] S. Oros-Ruiz, A. Hernández-Gordillo, C. García-Mendoza, A.A. Rodríguez-Rodríguez, R. Gómez, Comparative activity of CdS nanofibers superficially modified by Au, Cu, and Ni nanoparticles as co-catalysts for photocatalytic hydrogen production under visible light, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91 (2016) 2205-2210.

[172] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, S.E. Collins, A. Hernandez-Gordillo, R. Gomez, Photocatalytic hydrogen production by Au-M_xO_y (M=Ag, Cu, Ni) catalysts supported on TiO₂, *Catal. Comm.* 47 (2014) 1-6.

[173] B. Han, Y.H. Hu, MoS₂ as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen production from water, *Energy Science and Engineering* 4 (2016) 285-304.

[174] X. Zong, H. Yan, G. Wu, G. Ma, F. Wen, L. Wang, C. Li, Enhancement of Photocatalytic H₂ Evolution on CdS by Loading MoS₂ as Cocatalyst under Visible Light Irradiation, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 7176-7177.

[175] J. Yang, D. Wang, H. Han, C. Li, Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1900-1909.

[176] Y. Sasaki, A. Iwase, H. Kato, A. Kudo, The effect of co-catalyst for Z-scheme photocatalysis systems with an Fe³⁺/Fe²⁺ electron mediator on overall water splitting under visible light irradiation, *J. Catal.* 259 (2008) 133-137.

[177] Y. Zhong, K. Ueno, Y. Mori, T. Oshikiri, H. Misawa, Co-catalyst Effects on Hydrogen Evolution in a Plasmon-induced Water-splitting System, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 8889-8897.

[178] Q. Wang, J. Li, Y. Bai, X. Lu, Y. Ding, S. Yin, H. Huang, H. Ma, F. Wang, B. Su, Photodegradation of textile dye Rhodamine B over a novel biopolymer-metal complex wool-Pd/CdS photocatalysts under visible light irradiation, *J. Photoch. Photobio. B: Biology* 126 (2013) 47-54.

[179] C. Han, M.Q. Yang, N. Zhang, Y.J. Xu, Enhancing the visible light photocatalytic performance of ternary CdS-(graphene-Pd) nanocomposites via a facile interfacial mediator and co-catalyst strategy, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 19156-19166.

[180] C. Wang, Y.H. Ao, P.F. Wang, J. Hou, J. Qian, S.H. Zhang, Controlled synthesis in large-scale of CdS mesospheres and photocatalytic activity, *Mater. Lett.* 64 (2009) 439-44.

[181] H. Yan, J.H. Yang, G.J. Ma, G.P. Wu, X. Zong, Z.B. Lei, J.Y. Shi, C. Li, Visible-light driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt-PdS/CdS photocatalyst, *J. Catal.* 266 (2009) 165-168.

[182] M.Q. Yang, Y.J. Xu, Selective photoredox using graphene-based composite photocatalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 19102-19118.

[183] N. Zhang, Y. Zhang, X. Pan, M.Q. Yang, Y.J. Xu, Constructing Ternary CdS-Graphene-TiO₂ Hybrids on the Flatland of Graphene Oxide with Enhanced Visible-Light Photoactivity for Selective Transformation, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 18023-18031

[184] A. Mukherji, B. Seger, G.Q. Lu, L. Wang, Nitrogen Doped Sr₂Ta₂O₇ Coupled with Graphene Sheets as Photocatalysts for Increased Photocatalytic Hydrogen Production, *ACS Nano* 5 (2011) 3483-3492.

[185] N. Zhang, Y. Zhang, X. Pan, X. Fu, S. Liu, Y.J. Xu, Assembly of CdS Nanoparticles on the Two-Dimensional Graphene Scaffold as Visible-Light-Driven

- Photocatalyst for Selective Organic Transformation under Ambient Conditions, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 23501–23511.
- [186] Y.T. Liang, B.K. Vijayan, K.A. Gray, M.C. Hersam, Minimizing graphene defects enhances titania nanocomposite-based photocatalytic reduction of CO₂ for improved solar fuel production, *Nano Lett.* 11 (2011) 2865–2870.

LISTĂ LUCRĂRI

A. Lucrări științifice publicate în tematica de cercetare a tezei

1. P. Svera, D. Niznansky, M. Stefanut, D. Ursu, P. Sfirloaga, A. Dabici, B.O. Taranu, A.M. Putz, V.A. Serban, Studies on the hydrothermal synthesis of $Cd_xZn_{1-x}S$ compounds, *Processing and Application of Ceramics*, 2018, 12(3), 287–294 (FI: 1.15).
2. M.V. Putz, P. Svera, A.M. Putz, F. Cataldo, Quantum particles on graphenic systems. Part 2. Bondons by absorption Raman spectra, *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2018, 26 (6) 330–341 (FI: 0.92).
3. R. Banica, P. Svera, C. Mosoarca, M. Miclau, T. Nyari, D. Ursu, New synthesis method of cheap and highly efficient $PdS/Zn_{1-x}Cd_xS$ -type photocatalysts for hydrogen production, *Optoelectronics and advanced materials-rapid communications*, 2018, 12 (9-10), 613-616 (FI: 0.38).
4. P. Svera, A.V. Racu, C. Mosoarca, D. Ursu, P.A. Linul, R. Baies, R. Banica, Influence of precursor crystallinity on photocatalytic activity of $PdS/CdS-ZnS$, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2016, 18 (11-12), 1027-1032 (FI: 0.29)
5. R. Banica, D. Ursu, T. Nyari, P. Svera, N. Vaszilcsin, Study of copper diffusion under solvothermal conditions in In_2S_3 layers synthesized by spray pyrolysis, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2015, 17 (7-8) 1012-1020 (FI: 0.29).

B. Lucrări prezentate la manifestări științifice

1. P. Svera, Study on the photocatalytic behavior of $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ materials in different thermal condition, 13th Central European Training School on Neutron Techniques, Budapest Neutron Centre, 5-10 mai 2019, Budapesta (Ungaria), Book of abstracts, pp. 37.
2. P. Svera, C. Ianasi, M.V. Putz, The Influence of Organic Stabilizers in the Water Splitting Process Using Semiconductor Photocatalysts, *NANO-MODELING OF STRATEGIC MATERIALS FOR KNOWLEDGE ECONOMY (NANO-MOD)*, 22-23 aprilie 2019, Timișoara (România), Book of abstracts, pp. 46.
3. P. Svera, V. Sasca, C. Ianasi, A.I. Bucur, B.O. Taranu, Influence of Pd and GO loading on $Cd_{1-x}Zn_xS$ photocatalysts, *The 11th Symposium with International Participation - New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection*, 28-29 iunie 2018, Timișoara (România), Book of abstracts.
4. M.V. Putz, P. Svera, D.L. Buzatu, MODELING THE QUANTUM-RELATIVISTIC PHASE TRANSITIONS ON FULLERENIC GRAPHENE BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY, *Math/Chem/Comp 2018 30th MC2 Conference*, 18–23 iunie 2018, Dubrovnik (Croatia), Book of abstracts, pp 6.
5. M.V. Putz, P. Svera, M.I. Iorga, MODELING THE BONDING OF QUANTUM DOTS (BONDOTS) ON FULLERENIC GRAPHENE BY RAMAN SPECTROSCOPY, *Math/Chem/Comp 2018 30th MC2 Conference*, 18–23 iunie, 2018, Dubrovnik (Croatia), Book of abstracts, pp 7.
6. P. Svera, C. Ianasi, O. Verdes, M. Suba, A. Andelescu, D. Ursu, M. Miclau, Precursor influence on photocatalytic performance of $Cd_xE_{1-x}S$ compounds ($E=Zn$,

Co), 12th Conference for Young Scientists in Ceramics CYSC 2017, 18-21 octombrie, 2017, Novi Sad (Serbia), Book of abstracts, OA-59.

7. P. Svera, C. Mosoarca, R. Banica, The influence of cadmium precursors upon PdS/Zn_{1-x}Cd_xS photocatalysts efficiency in water splitting reaction, 22nd International Symposium on Analytical and Environmental Problems Conference Proceedings, (ISAEP), 10 octombrie 2016, Szeged (Ungaria), Book of abstracts, pp 301.

8. P. Svera, A. Racu, R. Banica, N. Vaszicsin, A.V. Serban, C. Mosoarca, L. Petrica, D. Ursu, T. Nyari, Precursor crystallinity influence on chalcogenide photocatalyst water splitting efficiency, RomCat Conference 2016, 11th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, 6 iunie 2016, Timișoara (România), Book of abstracts.

9. P. Svera, A.V. Racu, C. Mosoarca, D. Ursu, R. Baies, R. Banica, Effects of the precursors on the photocatalytic water splitting activity of ZnS/CdS compounds, 21st International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 28 septembrie 2015, Szeged (Ungaria), Book of abstracts.

10. P. Svera, A.V. Racu, C. Mosoarca, D. Ursu, R. Baies, R. Banica, Influence of precursor crystallinity on photocatalytic performance of CdS/ZnS, 15th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science – IBWAP 2015, 2-4 iulie 2015, Constanța (România), Book of abstracts.

Brevete:

1. Daniel Ursu, Radu Bănică, Terezia Nyari, Marinela Miclau, Petrică Linul, Mihai-Cosmin Pascariu, **Paula Svera**, Instalație mobilă de producere fotocatalitică a hidrogenului utilizând energia solară, înregistrat OSIM nr. A/00633 din 12.09.2017

2. Radu Bănică, Daniel Ursu, Cristina Moșoarcă, Andrei Racu, Petrică Linul, Petru Negrea, Terezia Nyari, **Paula Svera**, Mihai-Cosmin Pascariu, Viorel Sasca, Alexandru, Procedeu de sinteză a fotocatalizatorilor activi în vizibil de tip PdS/Cd_xZn_{1-x}S utilizând precursori cu puritate scăzută, înregistrat OSIM nr. A/00971 din 07.12.2016.