

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

Teză de doctorat - Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul Ingineria Materialelor

autor ing. Paula SVERA

conducători științifici: Prof.univ.dr.ing. Viorel Aurel ȘERBAN

Prof.univ.dr.ing. Nicolae VASZILCSIN

Iulie 2019

INTRODUCERE

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 are alți co-produși.

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;
- cercetări experimentale privind influența parametriilor de sinteză (concentrația de Zn, temperatura și durata tratamentului termic, prezența catalizatorului și a stabilizatorului organic) asupra producției de hidrogen.

PARTEA I: STUDIU DE LITERATURĂ

CAPITOLUL 1 – Caracterizarea fotocatalizatorilor pe bază de Cd

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. 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].

În general, **fotocataliza implică trei procese esențiale**: *excitarea, dispersia materialului și transferul la nivel de suprafață al purtătorilor de sarcină fotoinduse* [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].

Fotocatalizatorii pe bază de CdS reprezintă un potențial mare pentru obținerea fotocatalitică a hidrogenului datorită benzii interzise înguste și poziției benzii de conducție. Mai exact, acest compus poate absorbi lumina vizibilă și de asemenea are abilitatea de a reduce protonii la hidrogen. Totuși, acest fotocatalizator are două dezavantaje mari: 1) recombinarea electroniilor 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 [74-75].

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 nanostructurile de ZnO și CdS [79-81]. 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 o eficiență cuantică mai bună [90]. 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].

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. 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 procesul de descompunere a apei, adăugarea catalizatorului are rolul de a intensifica oxidarea apei sau de a reduce reacțiile care au loc. Cel mai des folosiți catalizatori în descompunerea apei sunt nanoparticulele metalice care formează joncțiuni cu semiconductorii și implicit intensifică separarea sarcinilor purtătoare în cadrul fotocatalizatorului sau a celulei fotoelectrochimice. 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 implicit 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.

Alt element important care influențează procesul de descompunere a apei este instalația de fotocataliză. La descompunerea apei fotocatalizatorii semiconductorii sunt folosiți sub formă de particule sau pudre suspendate în soluții apoase [34], funcționarea sistemelor de acest bazându-se pe 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 (Figura 1). Sistemele de acest tip sunt mai ieftine și mai ușor de realizat comparativ cu celulele fotoelectrochimice. 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 eficiența mai slabă a purtătorilor de sarcină comparativ cu sistemele electrochimice.

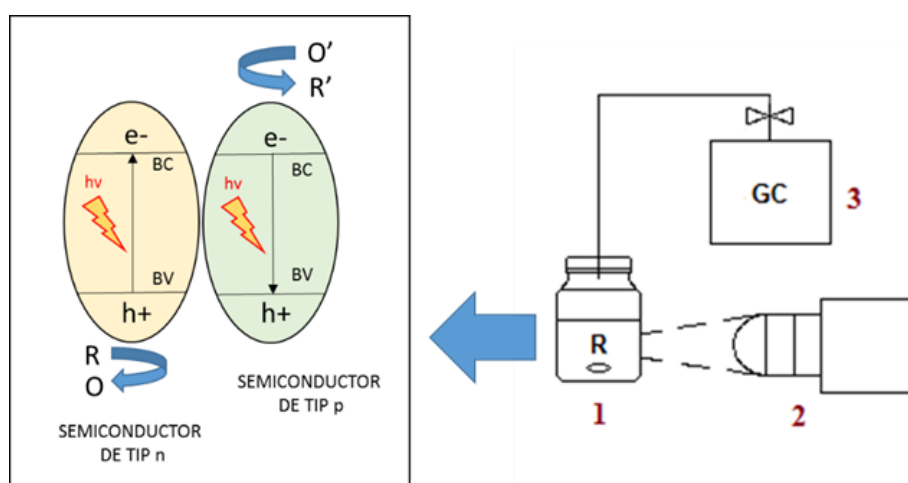


Figura 1 - Reprezentarea mecanismului general de descompunere a apei în procesul de fotocataliză împreună cu componentele de bază ale instalației: 1- reactorul; 2- sursa de lumină; 3- gas cromatograf

PARTEA II – Contribuții originale

CAPITOLUL 2 – Materiale și metode experimentale

În acest capitol au fost descrise materialele și metoda utilizată pentru sinteza precursorilor de CdS și a fotocatalizatorilor de tip $Cd_xZn_{1-x}S$. Toate materialele obținute au fost tratate hidrotermal, autoclava folosită fiind reprezentată în Figura 2.

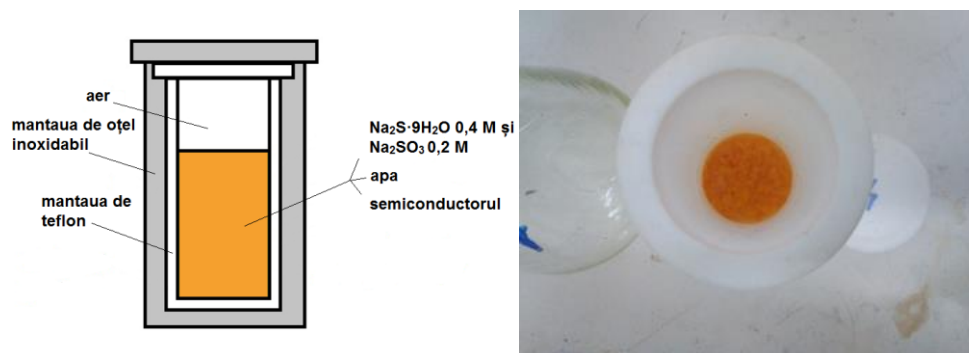


Figura 2 - Reprezentarea schematică (stânga) și imaginea (dreapta) autoclavei folosite la sinteza materialelor

Sinteza precursorilor a pornit de la obținerea materialelor cu faza cristalină cubică, hexagonală și cubic-hexagonală, în scopul determinării materialelor cu cel mai bun randament de hidrogen obținut prin testarea gas-romatografică și implicit continuarea cercetării mai departe de la precursorul cu cele mai bune rezultate. Fotocatalizatorii au fost sintetizați variind concentrațiile de Zn, temperatura și durata tratamentului termic, precum și în prezența catalizatorului și a stabilizatorului organic.

În cadrul studiului a fost concepută instalația de testare a hidrogenului în timp real, care a fost conectată la gas-cromatograf și de asemenea în prima parte a studiului materialelor a fost conectată la o biuretă pentru testare preliminară a materialelor, metodă mult mai rapidă care a putut demonstra fotoactivitatea materialelor.

Procedul de testare, atât pentru instalația conectată la biuretă cât și pentru instalația conectată la gas-cromatograf, a constat în umplerea reactorului cu 100 mL soluție $Na_2S \cdot 9H_2O$ 0,4 M și Na_2SO_3 0,2 M și 0,05 g fotocatalizator, care a fost apoi închis etanș, expus agitării și plasat în cutia cu sistem de recirculare a aerului (ventilator) pentru menținerea temperaturii constante. Ca sursă de lumină a fost folosit un bec de xenon (300 W) cu lumina focalizată pe reactor. Reactorul a fost conectat printr-o buclă la pompa de vid, butelia cu gaz (azot sau argon) și biureta sau gas-cromatograf. A urmat ultrasonarea reactorului și vidarea sistemului, urmând introducerea gazului în sistem pentru crearea atmosferei inerte. În cazul testării preliminare a hidrogenului la biuretă, deplasarea apei în jos din biuretă indica prezența gazului format, iar prin compararea mai multor probe se putea verifica activitatea mai mare sau mică a fotocatalizatorului testat, înainte de testarea la gas-cromatograf.

Materialele au fost analizate folosind nouă metode de caracterizare:

- 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
- Spectrometria de fluorescență

- Metoda Brunauer-Emmet-Teller, BET
- Gas-cromatografia, GC

CAPITOLUL 3 – Caracterizarea și testarea precursorilor și a materialelor fotocatalitice obținute folosind $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ca sursă de Zn

Cei trei precursori de CdS cu faza majoritar cubică (CdS42), hexagonală (CdS15) și cubic-hexagonală (CdS7) au fost analizați, urmând ca cel mai bun precursor să fie folosit mai departe în studiul fotocatalizatorilor.

Planurile specifice observate în spectrul XRD au confirmat prezența fazelor cristaline vizate (Figura 3 stânga):

- prezența a (1 0 0) (0 0 2) (1 0 1) (1 0 2) specifice pentru faza hexagonală obținută pentru proba CdS 15 conform JCPDS Nr. 00-001-0780;
- prezența a (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) (3 3 1) specifice fazei cubice obținute pentru proba CdS 42 conform JCPDS Nr. 00-002-0454.

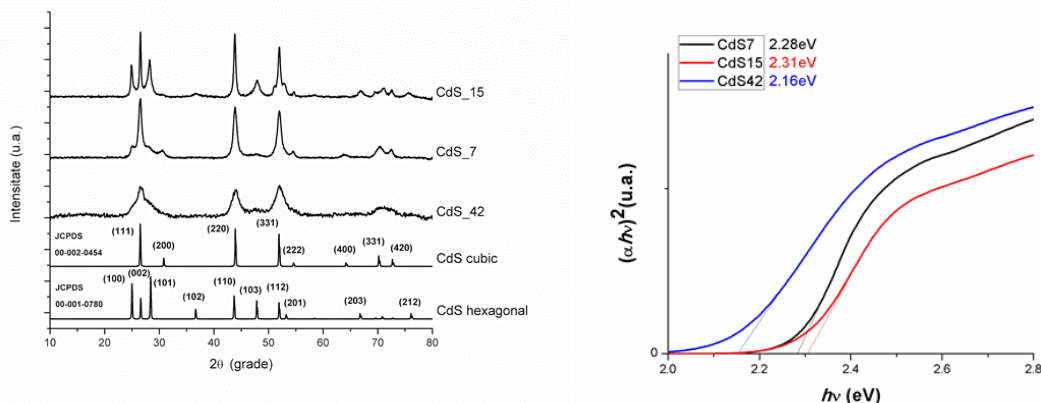


Figura 3 - Spectrele XRD (stânga) și benzile interzise (dreapta) a precursorilor de CdS

Benziile interzise (Figura 3 dreapta) calculate pentru probele CdS7, CdS15 și CdS42 au valorile 2,28 eV, 2,31 eV, respectiv 2,16 eV, fiind similare celor obținute în literatură. Banda interzisă de 2 eV, care corespunde domeniului infraroșu din spectru, este foarte instabilă, procesul de fotocoroziune 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 și datorită electronegativității elementelor constitutive.

Tabelul 1 – Rezultatele testelor volumetric (stânga) și gas-cromatografice (dreapta) pentru probele CdS7, CdS15 și CdS42

Denumire probă	Volum apă din biuretă [mL]	Denumire probă	H ₂ [mmol g ⁻¹ h ⁻¹]
CdS7	5,8	CdS7	0,00060
CdS15	6,2	CdS15	0,00063
CdS42	3,5	CdS42	0,00032

Rezultate volumetric și gas-cromatografice mici ale materialului CdS42 au fost anticipat confirmate de benziile interzise, obținute din spectrele de absorbție UV, de unde se poate concluce importanța benzii 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 gas-cromatografică (Tabelul 1).

CAPITOLUL 4 – Caracterizarea și testarea materialelor fotocatalitice obținute utilizând $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ca sursă de Zn

Diferența de fază a materialelor semiconductoare determină schimbări la nivelul benzii electrice, influențând proprietățile fotochimice, fotocatalitice și fotofizice. Trebuie menționat însă că structura cristalină este puternic influențată de condițiile de preparare (Figura 4).

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 Zn^{2+} (0.74 Å) este mult mai mică decât cea a Cd^{2+} (0.97 Å), substituția ionilor de Zn^{2+} în CdS cauzând descreșterea în spațiul d (d- spacing) și astfel se observă deplasarea liniilor de difracție. 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.

În ceea ce privește tratarea termică a materialelor fotocatalitice, s-a observat că linia de difracție caracteristică planului (2 0 0) și specifică fazei CdS cubic, precum și liniile de difracție specifice planurilor (100) și (102) ale fazei CdS hexagonal, cresc în intensitate odată cu creșterea temperaturii (Figura 4). Din faza cristalină specifică ZnS cubic se observă de asemenea o creștere a intensității cu creșterea temperaturii pentru linia de difracție specifică planului (3 1 1).

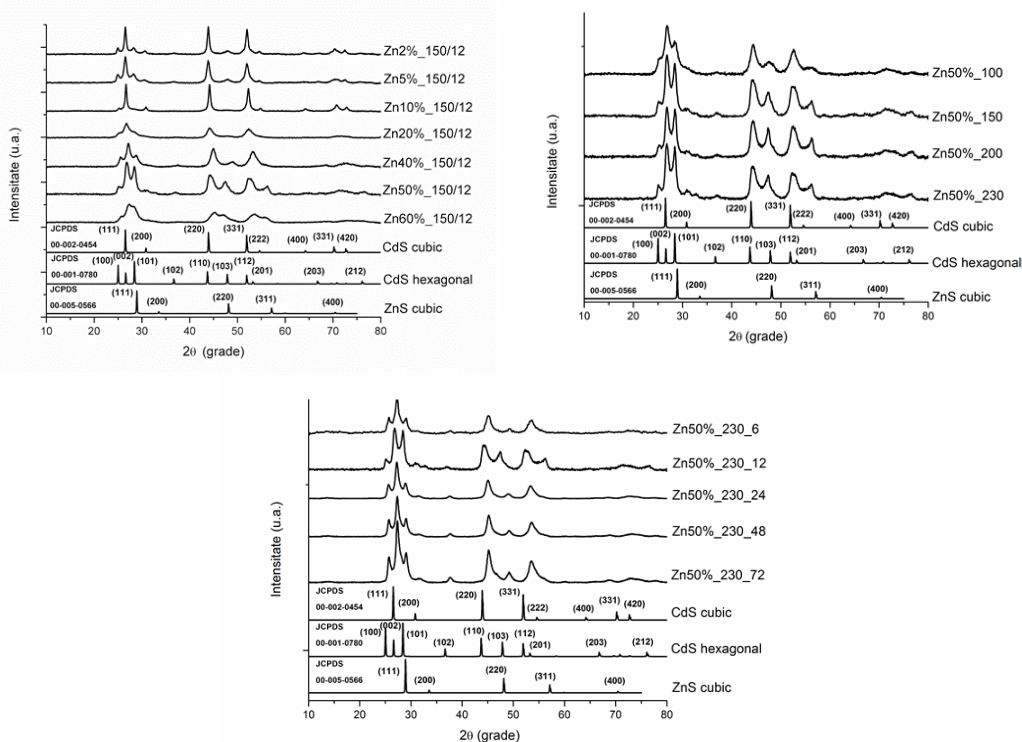


Figura 4 - Spectrele XRD a fotocatalizatorilor la concentrații de Zn diferite (stânga), temperaturi diferite (dreapta) și la perioade de tratament termic diferite (jos)

Valoriile benzilor interzise pentru compușii cu concentrații diferite de Zn au valorile cuprinse între 2,20 la 2,56 eV (Figura 5). Totuși deplasarea benzii interzise spre albastru nu este simetrică cu creșterea conținutului de Zn, existând diferențe foarte mici. Cu modificarea temperaturii, valorile benzilor interzise se mențin între 2,36 eV – 2,38 eV (Figura 6). S-a observat că valorile benzilor

interzise au tendința de a crește odată cu creșterea duratei de tratament hidrotermal, efect datorat defectelor în particulele fotocatalitice care implicit influențează împrăștierea lumini a procesului.

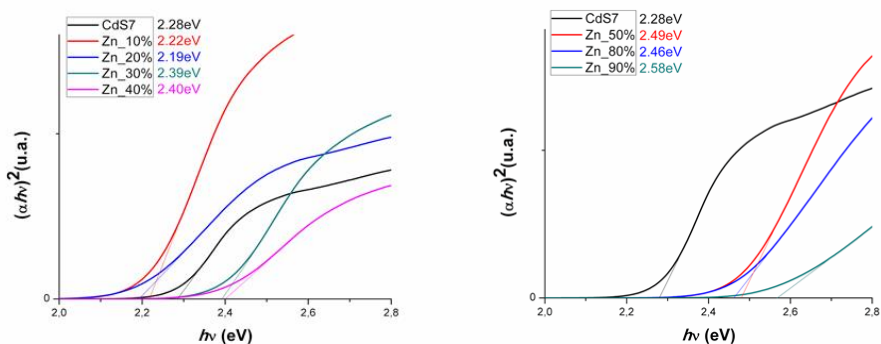


Figura 5 - Benziile interzise calculate a fotocatalizatorilor cu diferite concentrații de Zn

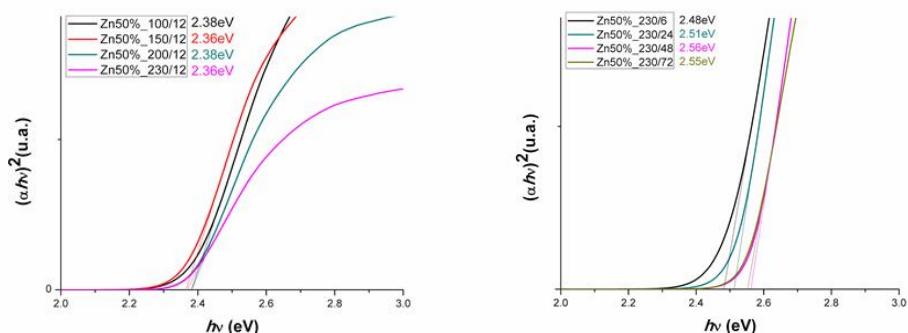


Figura 6 - Benziile interzise calculate a fotocatalizatorilor obținuți la temperaturi (stânga) și perioade (dreapta) diferite de tratament termic

Izotermele de adsorbție-desorbție au fost realizate cu scopul de a evalua morfologic proprietățile materialelor prin variația concentrației de Zn, temperaturii și perioadei de expunere la tratament termic. Din izoterme au fost extrași parametrii morfologici constatandu-se că 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 $76,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ și cea mai mică suprafață specifică cu o valoare de $27,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a fost obținută în cazul probei Zn20%_150/12 indică de asemenea cel mai mic volum total de pori (VTP).

Tabelul 2 - Valoriile gas-cromatografice a fotocatalizatorilor cu concentrații de Zn (stânga), temperaturi (dreapta sus) și perioade de tratament termic diferite (dreapta jos)

Denumire probă	H ₂ [mmol g ⁻¹ h ⁻¹]	Denumire probă	H ₂ [mmol g ⁻¹ h ⁻¹]
Zn2%_150/12	0,028	Zn50%_100/12	0,032
Zn5%_150/12	0,018	Zn50%_150/12	0,128
Zn10%_150/12	0,014	Zn50%_200/12	0,112
Zn20%_150/12	0,024	Zn50%_230/12	0,543
Zn40%_150/12	0,039		
Zn50%_150/12	0,128	Denumire probă	H ₂ [mmol g ⁻¹ h ⁻¹]
Zn60%_150/12	0,125	Zn50%_230/6	0,275
		Zn50%_230/24	0,320
		Zn50%_230/48	0,634
		Zn50%_230/72	0,702

Comparând materialele tratate hidrotermal la diferite temperaturi, reiese că Zn50%_230/12 are suprafața specifică cea mai mare de $74,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ și Zn50%_100/12 cea mai scăzută suprafață

specifică de $23,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. 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. Prin comparația materialelor expuse tratamentului termic cu durata de timp diferită, s-a conștientizat 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.

Comparând rezultatele gas-cromatografice obținute, compusul Zn50%_150/12 cu suprafața specifică cea mai mare din categoria materialelor obținute la diferite concentrații de Zn, are totodată randamentul fotocatalitic cel mai bun (Tabelul 2). Din rezultatele obținute s-a constatat că 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.

CAPITOLUL 5 – Concluzii

Studiul de doctorat relatat în această lucrare a avut ca scop principal obținerea materialelor cu activitate fotocatalitică de descompunere a apei. 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 catalizatorul și stabilizatorului urmărindu-se apoi influența lor împreună și separați asupra producerii de hidrogen. Rezultatele finale demonstrează importanța catalizatorului, 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 catalizatorului a fost observat încă un fenomen și anume scăderea suprafeței specifice.

Rezultatele finale obținute ale studiului de doctorat în comparație cu alte cercetări din domeniu aduce la cunoștință următoarele relatări:

- Spectrele XRD ale materialelor studiate confirmă cristalinitatea compușilor
- Analiza GC a demonstrat 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 cocatalizator 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:

- [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.
- [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.

[27] I. Marin, *Akados Revistă de știință, inovare, cultură și artă*, 3 (46) (2017) 56-59 ISSN 1857-0461.

[32] F. Gaspari, *Comprehensive Energy Systems*, 2.10 Semiconductors, Volume 2, Elsevier (2018) 266-302.

[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.

[34] A.J. Bard, Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors, *J. Photochem.* 10 (1979) 59–75.

[39] J. Schneider, D.W. Bahnemann, Undesired Role of Sacrificial Reagents in Photocatalysis, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4 (20) (2013) 3479–3483.

[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.

[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.

[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.

[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.