

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Juni 2023 (15.06.2023)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2023/102584 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 3/00 (2006.01) C01B 25/37 (2006.01)
C01B 21/082 (2006.01)

(72) Erfinder: SMAJLAJ, Merkur; Robert-Koch-Straße 42,
30853 Langenhagen (DE), RENZ, Michael; Erberpromene-
nade 7a, 2325 Himberg (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2022/060424

(74) Anwalt: PUCHBERGER & PARTNER PATENTAN-
WÄLTE; Reichsratsstraße 13, 1010 Wien (AT).

(22) Internationales Anmeldedatum:
02. Dezember 2022 (02.12.2022)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO,
JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV,

(25) Einreichungssprache: Deutsch

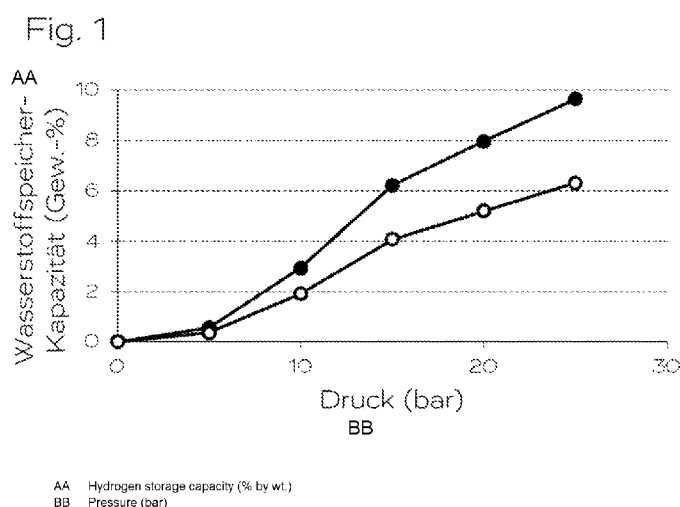
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A50989/2021 10. Dezember 2021 (10.12.2021) AT

(71) Anmelder: HYDROSOLID GMBH [AT/AT]; Siedler-
strasse 31, 3150 Wilhelmsburg (AT).

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING NANOFLAKES FROM G-C₃N₄/METAL COMPOSITE MATERIAL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NANOPLÄTTCHEN AUS G-C₃N₄/METALL-
VERBUNDMATERIAL



(57) Abstract: The present invention relates to a process for producing g-C₃N₄/metal composite material nanoflakes comprising the steps of: (a) providing a starting material comprising or consisting of FePO₄, urea and polyacrylonitrile, wherein the starting material is in the form of powder having particles having an average particle size of less than 100 nm, (b) dispersing the starting material in a solvent, wherein the solvent is water, (c) removing the solvent to form a premixture containing the starting material, (d) heating the premixture and pyrolyzing the premixture at a pyrolysis temperature between 200°C and 700°C, preferably between 400°C and 600°C, to form a bulk-g-C₃N₄/metal composite material, (e) treating the bulk g-C₃N₄/metal composite material with ultrasound to form g-C₃N₄/metal composite material nanoflakes.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von g-C₃N₄/Metall- Verbundmaterial-Nanoplättchen umfassend die folgenden Schritte: (a) Bereitstellen eines Ausgangsmaterials umfassend oder bestehend aus FePO₄, Harnstoff und Polyacrylnitril, wobei das Ausgangsmaterial als Pulver mit Partikeln einer durchschnittlichen Korngröße von kleiner als 100 nm vorliegt, (b) Dispergieren des Ausgangsmaterials in einem Lösungsmittel, wobei das Lösungsmittel Wasser ist, (c) Entfernen des Lösungsmittels zum Bilden einer Vormischung, die das Ausgangsmaterial enthält, (d) Aufheizen der Vormischung und Pyrolysieren der Vormischung bei einer



SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Pyrolysetemperatur zwischen 200°C und 700°C, bevorzugt zwischen 400°C und 600°C, zum Bilden eines Bulk-g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterials, (e) Behandeln des Bulk-g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterials mit Ultraschall zum Bilden von g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen.

Verfahren zur Herstellung von Nanoplättchen aus g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nanoplättchen aus einem g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial gemäß den Merkmalen des unabhängigen Patentanspruchs 1. Die Erfindung betrifft ferner Nanoplättchen, die mit einem derartigen Verfahren erhältlich sind, sowie Wasserstoff-Speichermaterial sowie einen Photokatalysator, einen Photoelektrokatalysator und einen Elektrokatalysator, die erfindungsgemäße Nanoplättchen enthalten.

Graphitisches Kohlenstoffnitrid, auch als g-C₃N₄ bezeichnet, ist ein Polymermaterial, das gemäß dem Stand der Technik in unterschiedlichen Anwendungsgebieten Verwendung findet, beispielsweise für heterogene Katalyse-Anwendungen oder als Speichermaterial für molekularen Wasserstoff. Bei reinem g-C₃N₄ handelt es sich um eine metallfreie Verbindung, deren Eigenschaften durch Bildung von Verbundmaterialien mit Metallen oder Metallverbindungen angepasst und verbessert werden.

Besonders für die Speicherung von Wasserstoff sowie die photokatalytische Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser sind die Leistungscharakteristika bekannter g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterialien jedoch unzureichend. Insbesondere die Speicherkapazität für Wasserstoff und/oder die erzielbare Wasserstoffproduktionsrate sind verbesserungswürdige Faktoren bekannter g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterialien.

Es ist somit eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Nachteile von bekannten g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterialien zu überwinden. Insbesondere kann eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin gesehen werden, ein g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial zu schaffen, das in Hinblick auf zumindest eines der folgenden Leistungscharakteristika verbessert ist: Speicherkapazität für Wasserstoff, Adsorptionskapazität für Wasserstoff, Wasserstoffproduktionsrate, erzielbare Stromdichte bei Photoelektrokatalyse und Elektrolyse von Wasser.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde überraschenderweise festgestellt, dass diese und weitere Aufgaben insbesondere durch ein Verbundmaterial erreicht werden können, das mit einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen, das mehrere Schritte umfasst.

Gegebenenfalls kann ein Schritt (a) vorgesehen sein, der folgende Merkmale aufweist: Bereitstellen eines Ausgangsmaterials umfassend oder bestehend aus einer Eisenverbindung, einem g-C₃N₄-Precursormaterial und einem Polymer. Die Eisenverbindung kann Eisen(III)-Phosphat sein. Das g-C₃N₄-Precursormaterial kann Harnstoff (CH₄N₂O) sein. Das Polymer kann Polyacrylnitril sein. Insbesondere ist das Ausgangsmaterial ein Pulver, dessen Partikel eine durchschnittliche Korngröße von kleiner als 100 nm aufweisen.

Es wurde herausgefunden, dass die Verwendung von Polyacrylnitril im Ausgangsmaterial den Erhalt von Nanoplättchen mit besonders vorteilhaften Eigenschaften erlaubt. Ohne an diese Theorie gebunden zu sein, wird davon ausgegangen, dass das Polyacrylnitril ein Templat bildet, das die geometrischen Parameter, insbesondere Länge, Breite, Form und Orientierung, der hergestellten Nanoplättchen maßgeblich beeinflusst.

Gegebenenfalls ist ein weiterer vorteilhafter technischer Effekt von Polyacrylnitril, dass im Rahmen des Verfahrens eine Cyclisierung des Polyacrylnitrils stattfinden kann,

wodurch ein Leiterpolymer gebildet wird, das dem g-C₃N₄-Material besondere Stabilität, insbesondere in Hinblick auf chemische, thermische und mechanische Eigenschaften, verleiht. Beispielsweise kann das Verbundmaterial durch die Verwendung von Polyacrylnitril eine verbesserte Flamm-, Feuer- und Hitzeresistenz erhalten, was insbesondere bei Anwendungen in Zusammenhang mit Wasserstoff vorteilhaft ist, da es bei potentieller Bildung von Knallgas-Gemischen und brennendem Wasserstoff-Gas zu keiner Entzündung des Verbundmaterials kommen kann.

Gegebenenfalls kann ein Schritt (b) vorgesehen sein, der folgende Merkmale aufweist: Dispergieren des Ausgangsmaterials in einem Lösungsmittel, wobei das Lösungsmittel insbesondere Wasser ist. Das Wasser weist in Schritt (b) gegebenenfalls Siedetemperatur auf. Gegebenenfalls kommt es in diesem Schritt zu einer unvollständigen Lösung des Ausgangsmaterials im Lösungsmittel.

Eine bessere Dispersion, insbesondere erreichbar durch möglichst kleine Durchmesser der Partikel des Ausgangsmaterials, begünstigt die folgende Reaktion zu g-C₃N₄, beispielsweise in Hinblick auf Ausbeute und Kinetik.

Gegebenenfalls kann ein Schritt (c) vorgesehen sein, der folgende Merkmale aufweist: Entfernen des Lösungsmittels zum Bilden einer Vormischung, die das Ausgangsmaterial enthält.

Gegebenenfalls kann ein Schritt (d) vorgesehen sein, der folgende Merkmale aufweist: Aufheizen der in Schritt (c) erhaltenen Vormischung und Pyrolysieren der Vormischung bei einer Pyrolysetemperatur zwischen 200°C und 700°C, bevorzugt zwischen 400°C und 600°C, zum Bilden eines Bulk-g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterials.

„Bulk-g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial“ bezeichnet in Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung insbesondere Material mit zusammenhängender, schichtförmiger Struktur, bei dem gegebenenfalls eine Vielzahl von Schichten überlagert ist.

Gegebenenfalls kann ein Schritt (d) vorgesehen sein, der folgende Merkmale aufweist: Behandeln des Bulk-g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterials mit Ultraschall zum Bilden von g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen.

Die Ultraschallbehandlung bewirkt insbesondere eine Exfoliation des g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterials, wobei aus dem Bulk-Material Nanoplättchen gebildet werden. Gegebenenfalls wird die Schichtstruktur des Bulk-Materials aufgebrochen, wodurch die Nanoplättchen gebildet werden. Ein weiterer vorteilhafter Effekt der Ultraschallbehandlung kann in einer besseren Verteilung des Metalls zwischen den g-C₃N₄-Schichten bestehen, die dann gegebenenfalls als stabilisierende Spacer fungieren können.

Gegebenenfalls weist der Ultraschall, der zur Behandlung in Schritt (d) eingesetzt wird eine Frequenz zwischen 20 kHz und 100 kHz auf. Gegebenenfalls beträgt der Energieeintrag durch den Ultraschall in Schritt (d) mindestens 0,25 W pro g des Bulk-g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterials.

In Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung werden mit „Nanoplättchen“ insbesondere Partikel bezeichnet, die genau ein Außenmaß im nanoskaligen Bereich, d.h. zwischen 1 nm und 100 nm, aufweisen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Nanoplättchen bzw. die erfindungsgemäßen Nanoplättchen sind insbesondere nanoporös, d.h. sie weisen Poren mit einer Dimension im sub-100 nm-Bereich auf. Die Nanoporosität wird insbesondere durch die Dispergierung und ein optionales Vermahlen und eine Ultraschallbehandlung in Schritt (b) erreicht.

Gegebenenfalls ist vorgesehen, dass die Menge der Eisenverbindung in Schritt (a) zwischen 1,0 Gew.-% und 20 Gew.-% in Bezug auf die Gesamtmenge des Ausgangsmaterials beträgt.

Gegebenenfalls ist vorgesehen, dass das Dispergieren in Schritt (b) bei einer Temperatur zwischen 80°C und 100°C, bevorzugt zwischen 90°C und 100°C erfolgt.

Dadurch kann eine teilweise Lösung des Ausgangsmaterials erfolgen, was gegebenenfalls die Vollständigkeit der Reaktion zu g-C₃N₄ verbessert.

Gegebenenfalls ist vorgesehen, dass das Dispergieren in Schritt (b) unter Behandlung mit Ultraschall erfolgt. Die Behandlung kann beispielsweise mit einem Ultraschallstab erfolgen, der in die Dispersion eingebracht wird. Gegebenenfalls weist der Ultraschall, der zu Behandlung in Schritt (b) eingesetzt wird eine Frequenz zwischen 20 kHz und 100 kHz auf. Gegebenenfalls beträgt der Energieeintrag durch den Ultraschall in Schritt (d) mindestens 0,25 W pro mL der Dispersion. Durch die Ultraschallbehandlung kann eine verbesserte Dispergierung erreicht werden, was gegebenenfalls die Vollständigkeit der Reaktion zu g-C₃N₄ verbessert.

Gegebenenfalls dauert das Dispergieren in Schritt (b) zumindest 1 Stunde, insbesondere etwa 2 Stunden.

Gegebenenfalls ist vorgesehen, dass die Heizrate beim Aufheizen auf die Pyrolysetemperatur in Schritt (d) größer gleich 5°C/min ist.

Gegebenenfalls ist vorgesehen, dass die Pyrolysetemperatur in Schritt (d) etwa 450°C beträgt. Dadurch kann bei Verwendung von Eisen(III)-Phosphat im Ausgangsmaterial Eisen(III)-Phosphat in den Schichten des hergestellten g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterials erhalten werden.

Gegebenenfalls ist vorgesehen, dass die Pyrolysetemperatur in Schritt (d) etwa 550°C beträgt. Dadurch kann bei Verwendung von Eisen(III)-Phosphat im Ausgangsmaterial Eisen(III)-Oxid in den Schichten des hergestellten g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterials erhalten werden.

Gegebenenfalls dauert die Pyrolyse in Schritt (d) zumindest 4 Stunden, insbesondere etwa 5 Stunden.

Gegebenenfalls ist vorgesehen, dass nach Schritt (d) folgender weiterer Schritt vorgesehen ist: Reduzieren des Eisens im g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial.

Gegebenenfalls erfolgt das Reduzieren durch Behandlung des Verbundmaterials mit Wasserstoff. Je nach Ausmaß der Reduktion kann das Eisen in Eisen-(II)-Ionen oder in elementares Eisen umgewandelt werden.

Gegebenenfalls ist vorgesehen, dass in Schritt (a) eine weitere Metallverbindung zugegeben wird, wobei die weitere Metallverbindung ausgewählt ist aus einer Aluminium-, Lithium-, Magnesium-, einer Titan-, einer Nickel-, Platin-, Palladium- und Vanadiumverbindung oder einer beliebigen Mischung dieser Verbindungen.

Durch Zugabe einer weiteren Metallverbindung können die spezifischen Eigenschaften des Verbundmaterials angepasst werden.

Gegebenenfalls ist vorgesehen, dass die Menge der weiteren Metallverbindung in Schritt (a) zwischen 0,5 Gew.-% und 5,0 Gew.-%, bevorzugt etwa 1,0 Gew.-%, in Bezug auf die Gesamtmenge des Ausgangsmaterials beträgt.

Gegebenenfalls ist vorgesehen, dass die Pyrolyse in Schritt (d) unter einer Inertgas-Atmosphäre, insbesondere unter einer Stickstoff-Atmosphäre, erfolgt. Dadurch wird eine Oxidation der Komponenten verhindert.

Gegebenenfalls ist vorgesehen, dass die Komponenten des Ausgangsmaterials in Schritt (a) vermahlen werden, gegebenenfalls in einer Kugelmühle, um eine Korngröße von kleiner als 100 nm zu erreichen.

Es wurde herausgefunden, dass g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen auch mit einem alternativen Verfahren erhalten werden kann, das mehrere Schritte umfasst:

Gegebenenfalls kann ein Schritt (a') vorgesehen sein, der folgende Merkmale aufweist: Bereitstellen von g-C₃N₄ durch Pyrolysieren eines Gemischs aus einem g-C₃N₄-Precursormaterial und einem Polymer bei einer Pyrolysetemperatur zwischen 200°C und 700°C, bevorzugt zwischen 400°C und 600°C. Das g-C₃N₄-Precursormaterial ist insbesondere Harnstoff. Das Polymer ist insbesondere Polyacrylnitril. Bevorzugt ist das

Gemisch ein Pulver mit Partikeln einer durchschnittlichen Korngröße von kleiner als 100 nm.

Gegebenenfalls beträgt die Temperatur beim Pyrolysieren und Schritt (a') etwa 500°. Gegebenenfalls wird die Mischung in Schritt (a') mit einer Heizrate von etwa 5°C/min auf die Pyrolysetemperatur erhitzt. Gegebenenfalls dauert die Pyrolyse in Schritt (a') zumindest 4 Stunden, insbesondere etwa 5 Stunden.

Gegebenenfalls kann ein Schritt (b') vorgesehen sein, der folgende Merkmale aufweist: Mischen des in Schritt (a') erhaltenen g-C₃N₄ mit einer Eisenverbindung, wobei die Eisenverbindung ausgewählt ist aus Eisen-Oxid, Eisen-Sulfid, Eisen-Phosphid, Eisen-Nitrid oder einer beliebigen Mischung daraus, zum Erhalten einer Vormischung. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, dass durch Verwendung von Eisen-Oxid, Eisen-Sulfid, Eisen-Phosphid oder Eisen-Nitrid als Eisenverbindung nur dann analoge Ergebnisse wie mit Eisen(III)-Phosphat erhalten werden können, wenn bereits hergestelltes g-C₃N₄ bereitgestellt wird. Gegebenenfalls würde andernfalls lediglich eine Bildung von g-C₃N₄-Clustern um die Eisenverbindungen stattfinden, wodurch kein erfindungsgemäßes Material erhalten werden könnte.

Gegebenenfalls kann ein Schritt (c') vorgesehen sein, der folgende Merkmale aufweist: Vermahlen der in Schritt (b') erhaltenen Vormischung auf eine Partikelgröße von kleiner als 100 nm. Gegebenenfalls kann dies durch Kugelmahlen erreicht werden.

Gegebenenfalls kann ein Schritt (d') vorgesehen sein, der folgende Merkmale aufweist: Behandeln der vermahlenden Vormischung bei einer Temperatur zwischen 400 °C und 600°C zum Bilden von g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen.

Insbesondere beträgt die Temperatur in Schritt (d') etwa 550°C, wodurch ein Eisen(III)-Oxid-Verbundmaterial erhalten werden kann.

Das Behandeln in Schritt (d') bewirkt gegebenenfalls ein Richten der Nanoplättchen und ein Ausheilen von Defekten.

Gegebenenfalls wird Schritt (d') in einer Inertgas-Atmosphäre durchgeführt, insbesondere in einer Stickstoff-Atmosphäre.

Die beiden Verfahren liefern beide g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen als Endprodukt, die vergleichbare Eigenschaften aufweisen. Daher können die Verfahren als Alternativverfahren angesehen werden.

Gegebenenfalls betrifft die Erfindung auch Nanoplättchen, die mit einem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten und/oder erhältlich sind. Durch die Verfahrensschritte werden den Nanoplättchen besondere Eigenschaften verliehen, die diese von im Stand der Technik bekannten Nanoplättchen unterscheidet. Insbesondere wird durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Verbundmaterial-Struktur geschaffen, die eine besonders homogene Verteilung von Eisen auf der Oberfläche von g-C₃N₄-Plättchen erlaubt.

Gegebenenfalls ist vorgesehen, dass das Verbundmaterial Poren umfasst, wobei die Poren eine durchschnittliche Porengröße von kleiner als 100 nm aufweisen.

Gegebenenfalls ist vorgesehen, dass g-C₃N₄-Nanoplättchen vorgesehen sind, auf deren Oberfläche Eisen und/oder die Eisenverbindung getragen ist, wobei das Eisen und/oder die Eisenverbindung in partikulärer Form mit einem Teilchendurchmesser von kleiner als 100 nm vorliegt.

Gegebenenfalls betrifft die Erfindung auch ein Wasserstoff-Speichermaterial enthaltend oder bestehend aus erfindungsgemäßen g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen. Gegebenenfalls betrifft die Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäßen g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen als Wasserstoff-Speichermaterial.

Gegebenenfalls betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Speicherung von Wasserstoff umfassend das Beladen von erfindungsgemäßen g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen mit Wasserstoff-Gas. Gegebenenfalls erfolgt das Beladen bei einem Druck von größer als 10 bar, bevorzugt kleiner als 25 bar.

Gegebenenfalls kann eine Desorption des Wasserstoffs durch Erhitzen des mit beladenen Verbundmaterials erreicht werden, beispielsweise auf eine Temperatur zwischen 60°C und 100°C.

Das Beladen kann durch den Einfluss eines elektrischen Feldes verbessert werden. Die Spannung des elektrischen Feldes beträgt gegebenenfalls mehr als 1000 V.

Gegebenenfalls betrifft die Erfindung auch einen Photokatalysator enthaltend oder bestehend aus erfindungsgemäßen g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen. Gegebenenfalls betrifft die Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäßen g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen als Photokatalysator.

Gegebenenfalls betrifft die Erfindung auch einen Photoelektrokatalysator enthaltend oder bestehend aus erfindungsgemäßen g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen. Gegebenenfalls betrifft die Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäßen g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen als Photoelektrokatalysator.

Gegebenenfalls betrifft die Erfindung auch einen Elektrokatalysator enthaltend oder bestehend aus erfindungsgemäßen g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen. Gegebenenfalls betrifft die Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäßen g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen als Elektrokatalysator.

Da es sich bei dem erfindungsgemäßen g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial um einen Halbleiter handelt, dessen Bandlücke mittels Dotierung etc. verändert wird, weist dieser auch katalytische Aktivität auf. Daher ist neben der Wasserstoffspeicherung auch eine Verwendung als Photokatalysator, als Elektrokatalysator oder als Photoelektrokatalysator möglich.

Gegebenenfalls betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Photoelektrokatalyse von Wasser sowie zur Herstellung von Wasserstoff umfassend das Einbringen von erfindungsgemäßen g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen in Wasser. Gegebenenfalls werden die in Wasser eingebrachten g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-

Nanoplättchen mit einer Strahlungsquelle bestrahlt, die gegebenenfalls eine UV/Vis-Quelle ist. Gegebenenfalls emittiert die Strahlungsquelle elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 200 nm und 1000 nm.

Weitere optionale Merkmale der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den Patentansprüchen, den Figuren sowie der Beschreibung der Ausführungsbeispiele.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von exemplarischen Ausführungsbeispielen im Detail erklärt.

Dabei zeigen:

Fig. 1 die Wasserstoffspeicher-Kapazität eines g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterials gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel;

Fig. 2 die Wasserstoffspeicher-Kapazität eines g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterials gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel; und

Fig. 3 die Wasserstoffspeicher-Kapazität eines g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterials gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel bei spannungsunterstützter Beladung.

Ausführungsbeispiel 1

Das erste Ausführungsbeispiel zeigt die Herstellung eines g-C₃N₄/Eisen-Verbundmaterials, wobei als Ausgangsmaterial eine Mischung aus 2 Gew.-% Eisen(III)-Phosphat, 95 Gew.-% Harnstoff und 3 Gew.-% Polyacrylnitril verwendet wird. Die Komponenten werden gemischt und in einer Kugelmühle für etwa 45 min bei 600 rpm vermahlen, um ein Ausgangsmaterial mit einer durchschnittlichen Korngröße von unter 100 nm zu bilden.

Das erhaltene Ausgangsmaterial wird in möglichst wenig Wasser unter Verwendung eines Dispergierstabs und eines Ultraschallbads bei einer Temperatur von etwa 95°C dispergiert.

Nach Abschluss der Dispergierung wird das Wasser entfernt und das verbleibende Material wird unter N₂-Atmosphäre bei einer Pyrolysetemperatur von etwa 550°C für

etwa 5 h pyrolysiert. Die Heizrate bis zum Erreichen der Pyrolysetemperatur beträgt etwa 5°C/min.

Es wird ein schichtartig aufgebautes Bulk-g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial erhalten, wobei Eisen(III)-Oxid zwischen den Schichten eingelagert ist.

Anschließend wird das hergestellte Bulk-g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial mittels Ultraschallbehandlung exfoliert, um g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen zu bilden.

Die Verbindung kann als Wasserstoff-Speichermaterial eingesetzt werden. Bei bis zu 25 bar kann eine Wasserstoffspeicher-Kapazität von 9,2 Gew.-% bei etwa -20°C und eine Wasserstoffspeicher-Kapazität von 6,1 Gew.-% bei etwa 25°C erreicht werden. Eine im Wesentlichen vollständige Desorption erfolgt bei etwa 80°C.

Fig. 1 zeigt die Wasserstoffspeicher-Kapazität des gemäß dem ersten Ausführungsbeispiel hergestellten g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterials in Abhängigkeit des Drucks und im Vergleich zwischen etwa -20°C (schwarze Kreise) und etwa 25°C (weiße Kreise).

Ausführungsbeispiel 2

Das zweite Ausführungsbeispiel zeigt die Herstellung eines g-C₃N₄/Eisen-Titan-Verbundmaterials, wobei als Ausgangsmaterial eine Mischung aus 1 Gew.-% Eisen(III)-Phosphat, 95 Gew.-% Harnstoff und 3 Gew.-% Polyacrylnitril unter weiterer Zugabe von 1 Gew.-% Titandioxid verwendet wird.

Die weiteren Verfahrensschritte werden analog zu jenen aus dem ersten Ausführungsbeispiel durchgeführt.

Es werden Ti-dotierte g-C₃N₄/Fe-Verbundmaterial-Nanoplättchen erhalten, die als Wasserstoff-Speichermaterial eingesetzt werden können. Bei bis zu 25 bar kann eine Wasserstoffspeicher-Kapazität von 9,6 Gew.-% bei etwa -20°C und eine

Wasserstoffspeicher-Kapazität von 6,3 Gew.-% bei etwa 25°C erreicht werden. Eine im Wesentlichen vollständige Desorption erfolgt bei etwa 80°C.

Fig. 2 zeigt die Wasserstoffspeicher-Kapazität des gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel hergestellten g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterials in Abhängigkeit des Drucks und im Vergleich zwischen etwa -20°C (schwarze Kreise) und etwa 25°C (weiße Kreise).

Ausführungsbeispiel 3

Das dritte Ausführungsbeispiel zeigt die Herstellung eines g-C₃N₄/Eisen-Titan-Verbundmaterials, wobei als Ausgangsmaterial eine Mischung aus 3 Gew.-% Eisen(III)-Phosphat, 90 Gew.-% Harnstoff und 5 Gew.-% Polyacrylnitril unter weiterer Zugabe von 1 Gew.-% Titandioxid verwendet wird. Die Komponenten werden gemischt und in einer Kugelmühle für etwa 45 min bei 600 rpm vermahlen, um ein Ausgangsmaterial mit einer durchschnittlichen Korngröße von unter 100 nm zu bilden.

Das erhaltene Ausgangsmaterial wird in möglichst wenig Wasser unter Verwendung eines Dispergierstabs und eines Ultraschallbads bei einer Temperatur von etwa 95°C dispergiert.

Nach Abschluss der Dispergierung wird das Wasser entfernt und das verbleibende Material wird unter N₂-Atmosphäre bei einer Pyrolysetemperatur von etwa 450°C für etwa 5 h pyrolysiert. Die Heizrate bis zum Erreichen der Pyrolysetemperatur beträgt etwa 5°C/min.

Es wird ein schichtartig aufgebautes Bulk-g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial erhalten, wobei Eisen(III)-Phosphat zwischen den Schichten eingelagert ist.

Anschließend wird das hergestellte Bulk-g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial mittels Ultraschallbehandlung exfoliert, um g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen zu bilden.

Die Verbindung kann als Wasserstoff-Speichermaterial eingesetzt werden. Bei bis zu 25 bar kann eine Wasserstoffspeicher-Kapazität von 7,4 Gew.-% erreicht werden.

Erfolgt die Beladung des Verbundmaterials unter zusätzlichem Einfluss eines elektrischen Feldes mit einer Spannung von etwa 1400 V, kann eine Wasserstoffspeicher-Kapazität von 11,7 Gew.-% erreicht werden

Fig. 3 zeigt die Wasserstoffspeicher-Kapazität des gemäß dem dritten Ausführungsbeispiel hergestellten g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterials in Abhängigkeit des Drucks, wobei die Kapazität ohne spannungsunterstützte Beladung (schwarze Kreise) und mit spannungsunterstützter Beladung (weiße Kreise) verglichen wird.

Ausführungsbeispiel 4

Das gemäß dem dritten Ausführungsbeispiel hergestellte g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial mit Ti und Fe kann – wie auch beliebige andere erfindungsgemäße Verbundmaterialien – als Elektrophotokatalysator bei der Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser eingesetzt werden.

Wird eine Dispersion des g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterials in Wasser mittels UV/Vis-Quelle bestrahlt, kann eine Wasserstoffproduktionsrate von etwa 35,3 mmol/(g*h) erreicht werden. Während der Erzeugung von Wasserstoff kann eine Überspannung von etwa 96 mV gemessen werden. Die Stromdichte beträgt etwa 2,67 mA/cm.

Patentansprüche

1. **Verfahren** zur Herstellung von g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen umfassend die folgenden Schritte:
 - a. Bereitstellen eines Ausgangsmaterials umfassend oder bestehend aus einer Eisenverbindung, einem g-C₃N₄-Precursormaterial und einem Polymer,
 - i. wobei die Eisenverbindung FePO₄,
 - ii. wobei das g-C₃N₄-Precursormaterial Harnstoff, und
 - iii. wobei das Polymer Polyacrylnitril ist,wobei das Ausgangsmaterial als Pulver mit Partikeln einer durchschnittlichen Korngröße von kleiner als 100 nm vorliegt,
 - b. Dispergieren des Ausgangsmaterials in einem Lösungsmittel, wobei das Lösungsmittel Wasser ist,
 - c. Entfernen des Lösungsmittels zum Bilden einer Vormischung, die das Ausgangsmaterial enthält,
 - d. Aufheizen der Vormischung und Pyrolysieren der Vormischung bei einer Pyrolysetemperatur zwischen 200°C und 700°C, bevorzugt zwischen 400°C und 600°C, zum Bilden eines Bulk-g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterials,
 - e. Behandeln des Bulk-g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterials mit Ultraschall zum Bilden von g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der Eisenverbindung in Schritt (a) zwischen 1,0 Gew.-% und 20 Gew.-% in Bezug auf die Gesamtmenge des Ausgangsmaterials beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergieren in Schritt (b) bei einer Temperatur zwischen 80°C und 100°C, bevorzugt zwischen 90°C und 100°C, sowie gegebenenfalls unter Behandlung mit Ultraschall, erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Heizrate beim Aufheizen auf die Pyrolysetemperatur in Schritt (d) größer gleich $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Pyrolysetemperatur in Schritt (d) etwa 450°C beträgt, oder dass die Pyrolysetemperatur in Schritt (d) etwa 550°C beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren nach Schritt (d) folgenden weiteren Schritt umfasst:
 - Reduzieren des Eisens im $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Metall-Verbundmaterial}$.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (a) eine weitere Metallverbindung zugegeben wird, wobei die weitere Metallverbindung ausgewählt ist aus einer Aluminium-, Lithium-, Magnesium-, Titan-, Nickel-, Platin-, Palladium, Vanadiumverbindung oder einer beliebigen Mischung dieser Verbindungen.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der weiteren Metallverbindung in Schritt (a) zwischen 0,5 Gew.-% und 5,0 Gew.-%, bevorzugt etwa 1,0 Gew.-%, in Bezug auf die Gesamtmenge des Ausgangsmaterials beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Pyrolyse in Schritt (d) unter einer Inertgas-Atmosphäre, insbesondere unter einer Stickstoff-Atmosphäre, erfolgt.
10. **Verfahren** zur Herstellung von $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen}$ umfassend die folgenden Schritte:
 - a. Bereitstellen von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ durch Pyrolysieren einer Mischung aus einem $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Precursormaterial und einem Polymer bei einer Pyrolysetemperatur zwischen 200°C und 700°C , bevorzugt zwischen 400°C und 600°C ,
 - i. wobei das C_3N_4 -Precursormaterial Harnstoff ist, und
 - ii. wobei das Polymer Polyacrylnitril ist,

- b. Mischen des g-C₃N₄ mit einer Eisenverbindung, wobei die Eisenverbindung ausgewählt ist aus Eisen-Oxid, Eisen-Sulfid, Eisen-Phosphid, Eisen-Nitrid oder einer beliebigen Mischung daraus, zum Erhalten einer Vormischung,
 - c. Vermahlen der Vormischung auf eine Partikelgröße von kleiner als 100 nm,
 - d. Behandeln der vermahlenden Vormischung bei einer Temperatur zwischen 400 °C und 600°C zum Bilden von g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen.
11. **g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial** in Form von Nanoplättchen erhältlich mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und/oder mit einem Verfahren nach Anspruch 10.
12. Verbundmaterial nach Anspruch 11, umfassend Poren mit einer durchschnittlichen Porengröße von kleiner als 100 nm.
13. Verbundmaterial nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass g-C₃N₄-Nanoplättchen vorgesehen sind, auf deren Oberfläche Eisen und/oder die Eisenverbindung getragen ist, wobei das Eisen und/oder die Eisenverbindung in partikulärer Form mit einem Teilchendurchmesser von kleiner als 100 nm vorliegt.
14. **Wasserstoff-Speichermaterial** enthaltend oder bestehend aus g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 13.
15. **Elektrokatalysator** für die Wasserelektrolyse umfassend oder bestehend aus g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 13.
16. **Photokatalysator** für die Wasserelektrolyse umfassend oder bestehend aus g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 13.
17. **Photoelektrokatalysator** für die Wasserelektrolyse umfassend oder bestehend aus g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 13.

Fig. 1

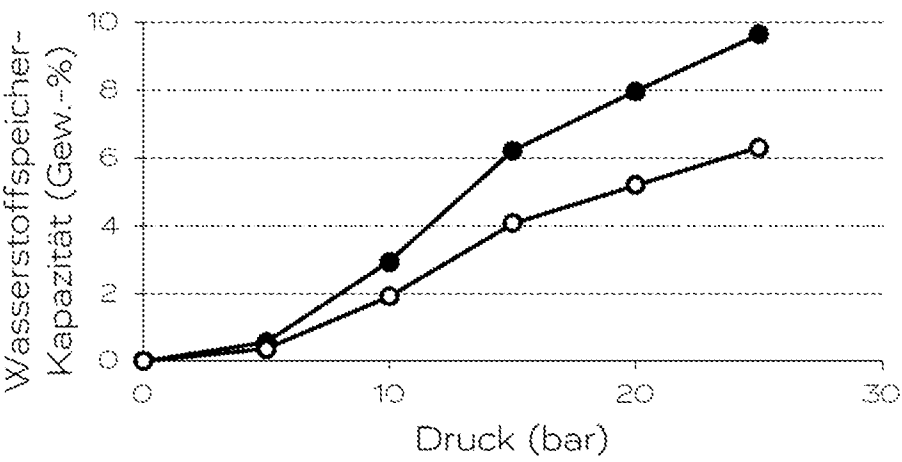


Fig. 2

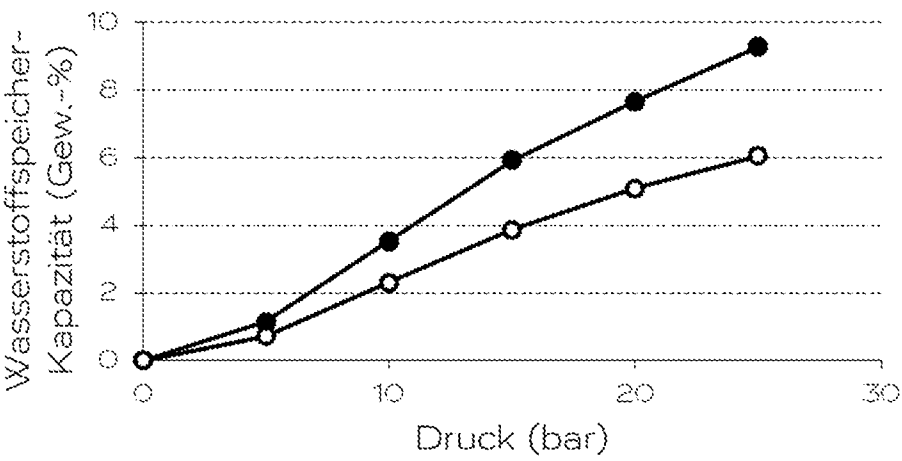
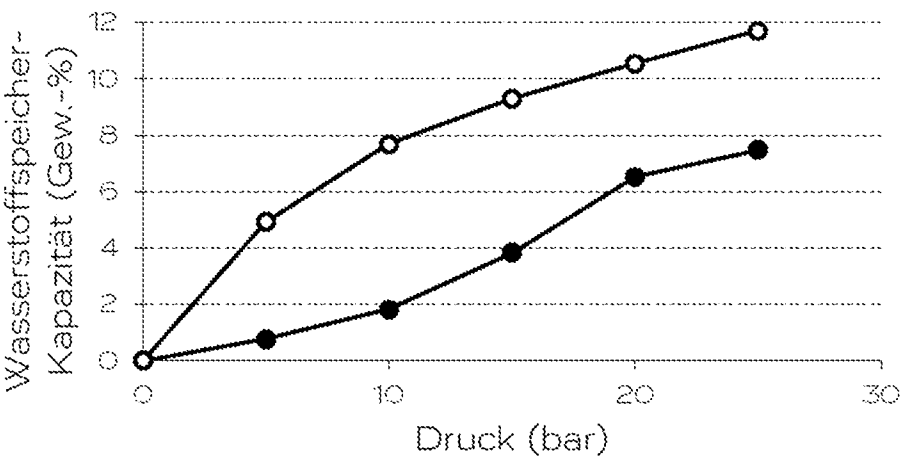


Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AT2022/060424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01B 3/00</i> (2006.01)i; <i>C01B 21/082</i> (2006.01)i; <i>C01B 25/37</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B; C01C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JI SIYANG ET AL. "Facile Production of a Fenton-Like Photocatalyst by Two-Step Calcination with a Broad pH Adaptability" <i>NANOMATERIALS</i> , Vol. 10, No. 4, 11 March 2020 (2020-03-11), page 676, Retrieved from the Internet: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/ivip/2079-4991/10/4/676 DOI: 10.3390/nano10040676 ISSN: 2079-4991, XP093027835	11-13,16,17
Y	abstract "Preparation of the Catalysts" the whole document	14,15
X	Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 2015, No. 36, AN 2015-28892V, Retrieved from: DATABASE WPI [online] XP002808742 & CN 104437643 A (UNIV INNER MONGOLIA NATIONALITY) 25 March 2015 (2015-03-25)	11-13,16,17
Y	abstract; claims 1-6; example embodiment 3 citations refer to the machine translation into English the whole document	14,15
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 March 2023		Date of mailing of the international search report 14 March 2023
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Straub, Thomas Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AT2022/060424

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 2020, AN 2019-A0709B, Retrieved from: DATABASE WPI [online] XP002808743 & CN 110479345 A (CNBM BENGBU GLASS IND DESIGN & RES INST) 22 November 2019 (2019-11-22)	11-13,16,17
Y	abstract; claim 1 the whole document	14,15
X	Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 2019, No. 90, AN 2019-960322, Retrieved from: DATABASE WPI [online] XP002808744 & CN 110429277 A (HEFEI GUOXUAN HIGH TECH POWER SOURCE CO) 08 November 2019 (2019-11-08)	1-13
Y	abstract; claims 1,2; examples 1-5 citations refer to the machine translation into English; paragraphs [0004] - [0011] the whole document	1-10
Y	NASRI ATEFEH ET AL. "Facile synthesis of graphitic carbon nitride/chitosan/Au nanocomposite: A catalyst for electrochemical hydrogen evolution" <i>INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES, ELSEVIER BV, NL</i> , Vol. 164, 21 August 2020 (2020-08-21), pages 3012-3024, [retrieved on 2020-08-21] DOI: 10.1016/J.IJBIOMAC.2020.08.143 ISSN: 0141-8130, XP086334489 abstract 2.6 Electrochemical measurement and hydrogen evolution and storage mechanism the whole document	14,15
Y	Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 2021, No. 001, AN 2021-037843, Retrieved from: DATABASE WPI [online] XP002808749 & CN 112156662 A (UNIV DONGHUA) 01 January 2021 (2021-01-01) abstract	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/AT2022/060424

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	104437643	A	25 March 2015	NONE	
CN	110479345	A	22 November 2019	NONE	
CN	110429277	A	08 November 2019	NONE	
CN	112156662	A	01 January 2021	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C01B3/00 C01B21/082 C01B25/37 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C01B C01C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JI SIYANG ET AL: "Facile Production of a Fenton-Like Photocatalyst by Two-Step Calcination with a Broad pH Adaptability", NANOMATERIALS, Bd. 10, Nr. 4, 11. März 2020 (2020-03-11), Seite 676, XP93027835, ISSN: 2079-4991, DOI: 10.3390/nano10040676 Gefunden im Internet: URL:https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/ivip/2079-4991/10/4/676>	11-13, 16, 17
Y	Zusammenfassung "Preparation of the Catalysts" das ganze Dokument ----- -/--	14, 15
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1. März 2023		14/03/2023
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Straub, Thomas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 201536 Thomson Scientific, London, GB; AN 2015-28892V XP002808742, -& CN 104 437 643 A (UNIV INNER MONGOLIA NATIONALITY) 25. März 2015 (2015-03-25)	11-13, 16,17
Y	Zusammenfassung; Ansprüche 1-6; Beispiel embodiment 3 citations refer to the machine translation into English das ganze Dokument -----	14,15
X	DATABASE WPI Week 2020 Thomson Scientific, London, GB; AN 2019-A0709B XP002808743, -& CN 110 479 345 A (CNBM BENGBU GLASS IND DESIGN & RES INST) 22. November 2019 (2019-11-22)	11-13, 16,17
Y	Zusammenfassung; Anspruch 1 das ganze Dokument -----	14,15
X	DATABASE WPI Week 201990 Thomson Scientific, London, GB; AN 2019-960322 XP002808744, -& CN 110 429 277 A (HEFEI GUOXUAN HIGH TECH POWER SOURCE CO) 8. November 2019 (2019-11-08)	1-13
Y	Zusammenfassung; Ansprüche 1,2; Beispiele 1-5 citations refer to the machine translation in to English; Absätze [0004] - [0011] das ganze Dokument -----	1-10
Y	NASRI ATEFEH ET AL: "Facile synthesis of graphitic carbon nitride/chitosan/Au nanocomposite: A catalyst for electrochemical hydrogen evolution", INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES, ELSEVIER BV, NL, Bd. 164, 21. August 2020 (2020-08-21), Seiten 3012-3024, XP086334489, ISSN: 0141-8130, DOI: 10.1016/J.IJBIOMAC.2020.08.143 [gefunden am 2020-08-21] Zusammenfassung 2.6 Electrochemical measurement and hydrogen evolution and storage mechanism das ganze Dokument -----	14,15
	----- -/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE WPI Week 2021001 Thomson Scientific, London, GB; AN 2021-037843 XP002808749, -& CN 112 156 662 A (UNIV DONGHUA) 1. Januar 2021 (2021-01-01) Zusammenfassung -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2022/060424

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 104437643	A	25-03-2015	KEINE
CN 110479345	A	22-11-2019	KEINE
CN 110429277	A	08-11-2019	KEINE
CN 112156662	A	01-01-2021	KEINE