



(10) 申请公布号 CN 118401463 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 26

(21) 申请号 202280081057.1

(22) 申请日 2022.12.02

(30) 优先权数据

A50989/2021 2021.12.10 AT

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/AT2022/060424 2022.12.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/102584 DE 2023.06.15

(71) 申请人 海德鲁索利德有限责任公司

地址 奥地利威廉斯堡

(72) 发明人 默克·萨玛拉吉 迈克尔·伦茨

(74) 专利代理机构 北京市万慧达律师事务所

11111

专利代理师 杨倩

(51) Int.Cl.

C01B 3/00 (2006.01)

C01B 21/082 (2006.01)

C01B 25/37 (2006.01)

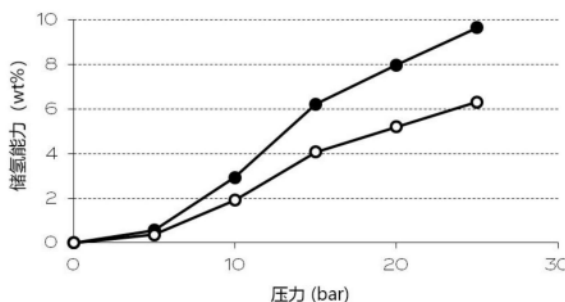
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

由g-C₃N₄/金属复合材料制备纳米片的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备g-C₃N₄/金属复合材料纳米片的方法,包括以下步骤:(A)提供包含FePO₄、尿素和聚丙烯腈或由其组成的起始材料,其中起始材料为平均粒径小于100nm的粉末形式,(b)将起始材料分散在溶剂中,其中溶剂为水,(c)除去溶剂以形成含有起始材料的预混合物,(d)在200°C至700°C、优选400°C至600°C的热解温度下加热预混合物并热解预混合物以形成块体g-C₃N₄金属复合材料,(e)用超声波处理块体g-C₃N₄金属复合材料以形成g-C₃N₄金属复合材料纳米片。



1. 一种制备 $g-C_3N_4$ /金属复合材料纳米片的方法,所述方法包括以下步骤:
 - a. 提供包含铁化合物、 $g-C_3N_4$ 前体材料和聚合物或由其组成的起始材料,
 - i. 其中所述铁化合物为 $FePO_4$,
 - ii. 其中所述 $g-C_3N_4$ 前体材料为尿素,以及
 - iii. 其中所述聚合物为聚丙烯腈,其中所述起始材料为的粉末形式,所述粉末具有平均粒径小于100nm的颗粒,
 - b. 将起始材料分散在溶剂中,其中所述溶剂为水,
 - c. 除去溶剂以形成含有所述起始材料的预混合物,
 - d. 在200°C至700°C、优选400°C至600°C的热解温度下加热所述预混合物并热解所述预混合物以形成块体 $g-C_3N_4$ /金属复合材料。
 - e. 超声处理所述块体 $g-C_3N_4$ /金属复合材料,以形成 $g-C_3N_4$ /金属复合材料纳米片。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(a)中的所述铁化合物的量为相对于所述起始材料的总量的1.0wt%至20wt%之间。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤(b)中的分散在80°C和100°C之间,优选90°C和100°C之间的温度下进行,可选地用超声波处理。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤(d)中加热到所述热解温度的加热速率大于或等于5°C/min。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其特征在于,步骤(d)中的所述热解温度为约450°C,或者步骤(d)中的所述热解温度为约550°C。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其特征在于,所述方法在步骤(d)之后还包括以下另一步骤:
 - 还原所述 $g-C_3N_4$ /金属复合材料中的铁。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤(a)中加入另一金属化合物,其中所述另一金属化合物选自铝、锂、镁、钛、镍、铂、钯、钒化合物或这些化合物的任何混合物。
8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(a)中的所述另一金属化合物的量为相对于所述起始材料的总量的0.5wt%至5.0wt%之间,优选地约为1.0wt%。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于,步骤(d)中的热解在惰性气氛中进行,特别是在氮气气氛中进行。
10. 一种制备 $g-C_3N_4$ /金属复合材料纳米片的方法,包括以下步骤:
 - a. 在200°C至700°C,优选400°C至600°C的热解温度下,通过热解 $g-C_3N_4$ 前体材料和聚合物的混合物提供 $g-C_3N_4$,
 - i. 其中所述 C_3N_4 前体材料为尿素,以及
 - ii. 其中所述聚合物为聚丙烯腈,
 - b. 将所述 $g-C_3N_4$ 与铁化合物混合,其中所述铁化合物选自氧化铁、硫化铁、磷化铁、氮化铁或其任意混合物,以获得预混合物,
 - c. 将所述预混合物研磨至小于100nm的粒度,
 - d. 在400°C至600°C的温度下处理研磨预混合物,以形成 $g-C_3N_4$ /金属复合材料纳米片。
11. 一种纳米片形式的 $g-C_3N_4$ /金属复合材料,可通过根据权利要求1至9中任一项所述

的方法和/或通过根据权利要求10所述的方法获得。

12. 根据权利要求11所述的复合材料,包括平均孔径小于100nm的孔。

13. 根据权利要求11或12所述的复合材料,其特征在于,提供了g-C₃N₄/纳米片,在所述g-C₃N₄/纳米片的表面上携带铁和/或铁化合物,其中所述铁和/或所述铁化合物为粒径小于100nm的颗粒形式。

14. 一种储氢材料,包括根据权利要求11至13中任一项所述的g-C₃N₄/金属复合材料或由其组成。

15. 一种用于水电解的电催化剂,包括根据权利要求11至13中任一项所述的g-C₃N₄/金属复合材料或由其组成。

16. 一种用于水电解的光催化剂,包括根据权利要求11至13中任一项所述的g-C₃N₄/金属复合材料或由其组成。

17. 一种用于水电解的光电催化剂,包括根据权利要求11至13中任一项所述的g-C₃N₄/金属复合材料或由其组成。

由g-C₃N₄/金属复合材料制备纳米片的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及根据独立权利要求1的特征,由g-C₃N₄/金属复合材料制备纳米片的方法。本发明还涉及可通过该方法获得的纳米片、储氢材料以及光催化剂、光电催化剂和电催化剂,其包含根据本发明的纳米片。

背景技术

[0002] 石墨氮化碳,也称为g-C₃N₄,是一种聚合物材料,根据最新技术,可用于各种应用领域,例如用于非均相催化应用或作为分子氢的存储材料。纯g-C₃N₄是一种无金属化合物,其性能通过与金属或金属化合物形成复合材料而定制和改善。

[0003] 然而,已知g-C₃N₄金属复合材料的性能特性不足,特别是对于储氢和水的光催化制氢制氧而言。特别是,储氢能力和/或可达到的产氢速率是已知g-C₃N₄/金属复合材料需要改进的因素。

发明内容

[0004] 因此,本发明目的是克服已知g-C₃N₄/金属复合材料的缺点。特别地,本发明的一个目的是提供一种g-C₃N₄/金属复合材料,该复合材料在下述性能特性中的至少一个方面得到改善:储氢能力、吸氢能力、产氢速率、光电催化中可达到的电流密度和水的电解。

[0005] 在本发明范围内,令人惊讶地发现这些和其它目的尤其可以通过根据本发明的方法生产的复合材料来实现。

[0006] 本发明涉及一种制备g-C₃N₄/金属复合材料纳米片的方法,包括若干步骤。

[0007] 可选地,提供具有以下特征的步骤(a):提供包含铁化合物、g-C₃N₄前体材料和聚合物或由其组成的起始材料。铁化合物可以是磷酸铁(III)。g-C₃N₄前体材料可以是尿素(CH₄N₂O)。聚合物可以是聚丙烯腈。特别是,起始材料是一种平均粒径小于100纳米的粉末。

[0008] 发现在起始材料中使用聚丙烯腈可以获得性能特别好的纳米片。在不局限于这一理论的情况下,假设聚丙烯腈形成的模板会显著影响生成的纳米片的几何参数,特别是长度、宽度、形状和取向。

[0009] 可选地,聚丙烯腈的另一个有利的技术效果是聚丙烯腈的环化可以作为工艺的一部分进行,由此形成导体聚合物,这为g-C₃N₄材料提供了特别的稳定性,特别是在化学、热和机械性能方面。例如,使用聚丙烯腈可以为复合材料提供改进的火焰、防火和耐热性,这在涉及氢气的应用中特别有利,因为潜在的氧氢气混合物和燃烧的氢气不会导致复合材料点火。

[0010] 可选地,提供具有以下特征的步骤(b):将起始材料分散在溶剂中,其中溶剂特别是水。可选地,水在步骤(b)中具有沸腾温度。可选地,该步骤导致起始材料在溶剂中不完全溶解。

[0011] 更好的分散性,特别是通过尽可能小的起始材料颗粒直径可达到的分散性,改善了随后对g-C₃N₄的反应,例如在产率和动力学方面。

[0012] 可选地,提供具有以下特征的步骤(c):除去溶剂以形成含有起始材料的预混合物。

[0013] 可选地,提供具有以下特征的步骤(d):加热步骤(c)中获得的预混合物,并在200℃至700℃,优选400℃至600℃的热解温度下热解预混合物,以形成块体-g-C₃N₄/金属复合材料。

[0014] 在本发明中,“块体-g-C₃N₄/金属复合材料”特别指具有相干分层结构的材料,其中可选地叠置多个层。

[0015] 可选地,提供具有以下特征的步骤(d):超声处理块体-g-C₃N₄/金属复合材料,形成g-C₃N₄/金属复合材料纳米片。

[0016] 超声处理特别导致g-C₃N₄/金属复合材料的剥落,其中纳米片由块体材料形成。可选地,块状材料的分层结构断裂,从而形成纳米片。超声处理的另一个有利效果可能是在g-C₃N₄层之间更好地分布金属,然后这些金属可选地充当稳定间隔物。

[0017] 可选地,用于步骤(e)处理的超声频率在20kHz和100kHz之间。可选地,步骤(d)中超声波输入的能量为每克块体g-C₃N₄/金属复合材料至少0.25W。

[0018] 在本发明中,“纳米片”特别指外部尺寸恰好在纳米范围,即1nm到100nm之间的颗粒。

[0019] 根据本发明方法制备的纳米片或根据本发明的纳米片特别地是纳米多孔的,即它们具有尺寸在100nm以下范围的孔。纳米多孔性特别通过分散和可选的研磨以及步骤(b)中的超声处理来实现。

[0020] 可选地,所提供的是,步骤(a)中的铁化合物的量为相对于起始材料的总量的1.0wt%至20wt%之间。

[0021] 可选地,所提供的是,步骤(b)中的分散在80℃和100℃之间,优选90℃和100℃之间进行。这使得起始材料可以部分溶解,这可选地提高了与g-C₃N₄反应的完整性。

[0022] 可选地,所提供的是,步骤(b)中的分散使用超声处理进行。例如,可以使用插入分散体的超声棒进行处理。可选地,用于步骤(b)中的处理的超声波的频率在20kHz和100kHz之间。可选地,步骤(d)中的超声波的输入能量为至少每毫升分散体0.25瓦。超声处理可改善分散性,可选地改善g-C₃N₄反应的完整性。

[0023] 可选地,步骤(b)中的分散至少需要1小时,特别是大约2小时。

[0024] 可选地,所提供的是,在步骤(d)中加热到热解温度的加热速率大于或等于5℃/min。

[0025] 可选地,所提供的是,步骤(d)中的热解温度约为450℃。因此,在起始材料中使用磷酸铁(III)时,在生成的g-C₃N₄/金属复合材料层中可以得到磷酸铁(III)。

[0026] 可选地,所提供的是,步骤(d)中的热解温度约为550℃。因此,在起始材料中使用磷酸铁(III)时,在生成的g-C₃N₄/金属复合材料层中可以得到氧化铁(III)。

[0027] 可选地,步骤(d)中的热解至少需要4小时,特别是大约5小时。

[0028] 可选地,所提供的是,在步骤(d)之后提供以下另一步骤:还原g-C₃N₄/金属复合材料包含的铁。可选地,通过用氢气处理复合材料来实现还原。根据还原的程度,铁可以转化为铁(II)离子或元素铁。

[0029] 可选地,所提供的是,在步骤(a)中加入另一金属化合物,其中该另一金属化合物

选自铝、锂、镁、钛、镍、铂、钯和钷化合物或这些化合物的任何混合物。

[0030] 复合材料的具体特性可通过添加另一金属化合物定制。

[0031] 可选地,所提供的是,步骤(a)中另一种金属化合物的量为相对于起始材料的总量的0.5wt%至5.0wt%之间,优选约1.0wt%。

[0032] 可选地,所提供的是,步骤(d)中的热解在惰性气体气氛中进行,特别是在氮气气氛中进行。这样可以防止组分氧化。

[0033] 可选地,所提供的是,在步骤(a)中,起始材料的组分被研磨,可选地在球磨机中研磨,以达到小于100nm的粒度。

[0034] 研究发现,g-C₃N₄/金属复合材料纳米片也可通过替代方法获得,该方法包括以下几个步骤:

[0035] 可选地,提供具有以下特征的步骤(a'):在200°C至700°C、优选400°C至600°C的热解温度下,通过热解g-C₃N₄前体材料和聚合物的混合物提供g-C₃N₄。g-C₃N₄前体材料特别是尿素。聚合物特别是聚丙烯腈。优选地,该混合物是平均粒径小于100nm的粉末。

[0036] 可选地,热解和步骤(a')期间的温度约为500°。可选地,在步骤(a')中,混合物以大约5°C/min的加热速率加热到热解温度。可选地,步骤(a')中的热解至少需要4小时,特别是大约5小时。

[0037] 可选地,提供具有以下特征的步骤(b'):将步骤(a')中获得的g-C₃N₄与铁化合物混合,其中铁化合物选自氧化铁、硫化铁、磷化铁、氮化铁或其任意混合物,以获得预混合物。在本发明的范围内,发现通过使用氧化铁、硫化铁、磷化铁或氮化铁作为铁化合物,只有提供已经制备的g-C₃N₄才能得到与用磷酸铁(III)得到的结果相似的结果。可选地,在铁化合物周围只形成g-C₃N₄团簇,从而无法获得根据本发明的材料。

[0038] 可选地,提供具有以下特征的步骤(c'):将步骤(b')中获得的预混合物研磨至粒径小于100nm。可选地,这可以通过球磨来实现。

[0039] 可选地,提供具有以下特征的步骤(d'):在400°C和600°C之间的温度下处理研磨预混合物以形成g-C₃N₄/金属复合材料纳米片。

[0040] 特别地,步骤(d')中的温度约为550°C,由此可以得到铁(III)氧化物复合材料。

[0041] 可选地,步骤(d')中的处理会导致纳米片变直,缺陷愈合。

[0042] 可选地,步骤(d')在惰性气体气氛中进行,特别是在氮气气氛中进行。

[0043] 这两种方法都提供g-C₃N₄/金属复合材料纳米片作为最终产品,具有相似的性能。因此,这些方法可以理解为替代方法。

[0044] 可选地,本发明还涉及通过根据本发明方法获得和/或可获得的纳米片。该方法步骤为纳米片提供特殊特性,使其与现有技术中已知的纳米片区别开来。特别是,通过使用本发明的方法,产生了复合材料结构,其使得铁在g-C₃N₄片表面分布特别均匀。

[0045] 可选地,所提供的是,复合材料包括孔,其中孔的平均孔径小于100nm。

[0046] 可选地,提供g-C₃N₄纳米片,在其表面携带铁和/或铁化合物,其中铁和/或铁化合物以粒径小于100nm的颗粒形式存在。

[0047] 可选地,本发明还涉及包含根据本发明的g-C₃N₄/金属复合材料纳米片或由其组成的储氢材料。可选地,本发明涉及根据本发明的g-C₃N₄/金属复合材料纳米片作为储氢材料的用途。

[0048] 可选地,本发明涉及一种储氢方法,包括用氢气装载根据本发明的 $g-C_3N_4$ /金属复合材料纳米片。可选地,装载在大于10巴的压力下进行,优选地小于25巴。

[0049] 可选地,氢气的解吸是通过加热装载的复合材料实现的,例如加热到60°C和100°C之间的温度。

[0050] 电场的影响能够增强装载。电场电压可选地大于1000V。

[0051] 可选地,本发明还涉及包含根据本发明的 $g-C_3N_4$ /金属复合材料纳米片或由其组成的光催化剂。可选地,本发明涉及根据本发明的 $g-C_3N_4$ /金属复合材料纳米片作为光催化剂的用途。

[0052] 可选地,本发明还涉及包含根据本发明的 $g-C_3N_4$ /金属复合材料纳米片或由其组成的光电催化剂。可选地,本发明涉及根据本发明的 $g-C_3N_4$ /金属复合材料纳米片作为光电催化剂的用途。

[0053] 可选地,本发明还涉及包含根据本发明的 $g-C_3N_4$ /金属复合材料纳米片或由其组成的电催化剂。可选地,本发明涉及使用根据本发明 $g-C_3N_4$ /金属复合材料纳米片作为电催化剂。

[0054] 由于根据本发明的 $g-C_3N_4$ /金属复合材料是通过掺杂等改变带隙的半导体,因此具有催化活性。这就是为什么它也可以用作光催化剂,电催化剂或光电催化剂,除储氢之外。

[0055] 可选地,本发明涉及一种水的光电催化方法和氢的制造方法,包括将本发明的 $g-C_3N_4$ /金属复合材料纳米片引入水中。可选地,用辐射源(可选地为紫外/可见光源)照射引入水中的 $g-C_3N_4$ /金属复合材料纳米片。可选地,辐射源发射波长在200nm和1000nm之间的电磁辐射。

[0056] 从权利要求、附图和实施例描述中,本发明的进一步可选特征变得明显。

[0057] 下面,将参考示例性实施例详细解释本发明。

附图说明

[0058] 在附图中:

[0059] 图1示出了根据第一实施例的 $g-C_3N_4$ /金属复合材料的储氢能力;

[0060] 图2示出了根据第二实施例的 $g-C_3N_4$ /金属复合材料的储氢能力;以及

[0061] 图3示出了根据第三实施例的 $g-C_3N_4$ /金属复合材料的贮氢能力,具有电压辅助装载。

具体实施方式

[0062] 实施例1

[0063] 第一实施例示出了 $g-C_3N_4$ /铁复合材料的生产,其中使用2wt%磷酸铁(III)、95wt%尿素和3wt%聚丙烯腈的混合物作为起始材料。组分在球磨机中以600转/分的速度混合研磨约45分钟,形成平均粒径小于100nm的起始材料。

[0064] 所得起始材料使用分散器和超声波浴在约95°C的温度下分散在尽可能少的水中。

[0065] 当分散完成后,水被除去,剩余的材料在 N_2 气氛中在约550°C的热解温度下热解约5小时。直到达到热解温度,加热速率约为5°C/min。

[0066] 得到层状块体 $g-C_3N_4$ /复合材料,其中氧化铁(III)包括在层之间。

[0067] 然后将制得的块体 $g-C_3N_4$ /复合材料经超声处理剥离,以形成 $g-C_3N_4$ /金属复合材料纳米片。

[0068] 该化合物可用作储氢材料。在高达25bar下,在 -20°C 左右可以达到9.2wt%的储氢能力,在 25°C 左右可以达到6.1wt%的储氢能力。在大约 80°C 下发生基本完全解吸。

[0069] 图1示出了根据第一实施例生产的 $g-C_3N_4$ /金属复合材料的储氢能力,该储氢能力是压力的函数,并与大约 -20°C (黑圈)和大约 25°C (白圈)进行比较。

[0070] 实施例2

[0071] 第二实施例示出了 $g-C_3N_4$ /铁-钛复合材料的生产,其中使用1wt%磷酸铁、95wt%尿素和3wt%聚丙烯腈与进一步添加的1wt%二氧化钛的混合物。

[0072] 该另一方法步骤以与第一实施例相同的方式进行。

[0073] 得到Ti掺杂的 $g-C_3N_4$ /Fe复合材料纳米片,其可用作储氢材料。在高达25bar下,在 -20°C 左右可以达到9.6wt%的储氢能力,在 25°C 左右可以达到6.3wt%的储氢能力。在大约 80°C 下发生基本完全解吸。

[0074] 图2示出了根据第二实施例生产的 $g-C_3N_4$ /金属复合材料的储氢能力,该储氢能力是压力的函数,并与大约 -20°C (黑圈)和大约 25°C (白圈)进行比较。

[0075] 实施例3

[0076] 第三实施例示出了 $g-C_3N_4$ /铁-钛复合材料的生产,其中使用3wt%磷酸铁、90wt%尿素和5wt%聚丙烯腈与进一步添加的1wt%二氧化钛的混合物作为起始材料。组分在球磨机中以600转/分的速度混合研磨约45分钟,形成平均粒径小于100nm的起始材料。

[0077] 所得起始材料使用分散器和超声波浴在约 95°C 的温度下分散在尽可能少的水中。

[0078] 分散完成后,除去水,在 N_2 气氛下,在约 450°C 的热解温度下将剩余材料热解约5小时。直到达到热解温度,加热速率约为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0079] 得到层状块体 $g-C_3N_4$ /金属复合材料,其中磷酸铁(III)包括在层之间。

[0080] 然后将制得的块体 $g-C_3N_4$ /复合材料经超声处理剥离,以形成 $g-C_3N_4$ /金属复合材料纳米片。

[0081] 该化合物可用作储氢材料。在高达25巴时,可实现7.4wt%的储氢能力。

[0082] 如果复合材料在外加电压为1400V左右的电场作用下装载,可实现11.7wt%的储氢能力。

[0083] 图3显示了根据第三个实施例生产的 $g-C_3N_4$ /金属复合材料的储氢能力,作为压力的函数,比较了没有电压辅助装载(黑圈)和具有电压辅助装载(白圈)的能力。

[0084] 实施例4

[0085] 根据第三实施例制备的具有Ti和Fe的 $g-C_3N_4$ /金属复合材料,与本发明的任何其他复合材料一样,可用作从水中生产氢气和氧气的电子光催化剂。

[0086] 如果使用UV/Vis光源照射 $g-C_3N_4$ /金属复合材料在水中的分散体,可以达到约 $35.3\text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 的产氢速率。在制氢过程中,可测量约96mV的过电压。电流密度约为 $2.67\text{mA}/\text{cm}$ 。

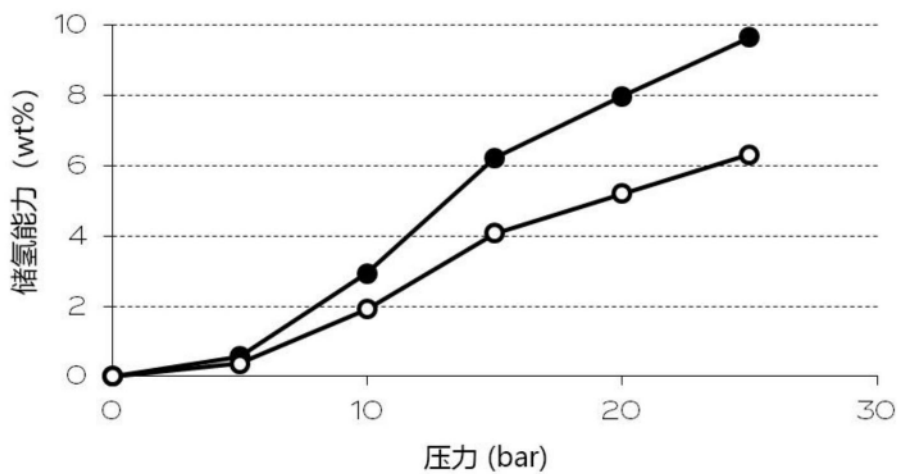


图1

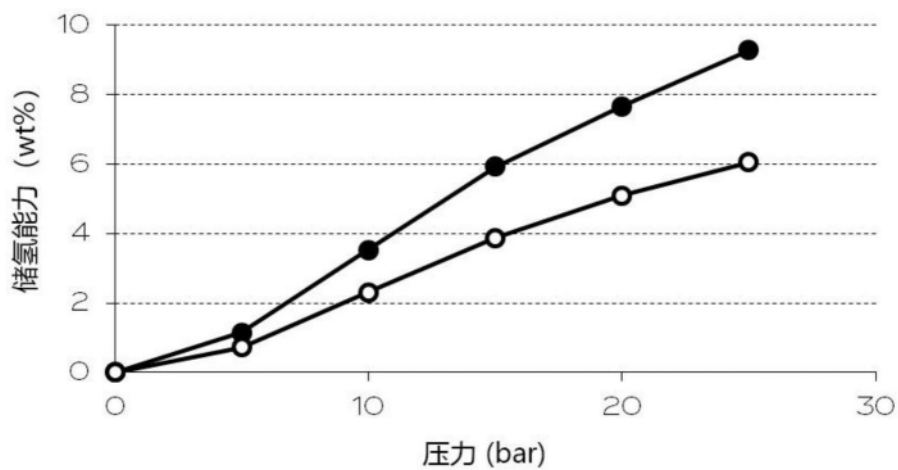


图2

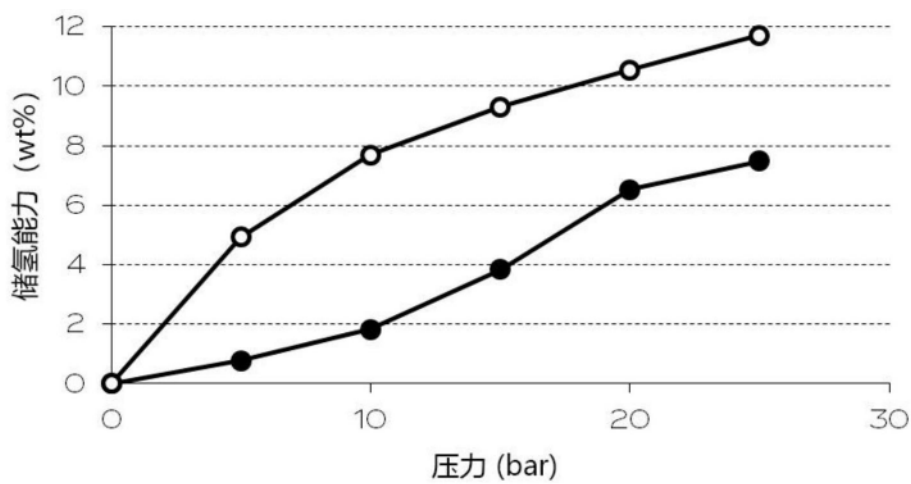


图3