

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50989/2021
(22) Anmeldetag: 10.12.2021
(43) Veröffentlicht am: 15.05.2023

(51) Int. Cl.: **C01B 21/082** (2006.01)
C01B 3/00 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(56) Entgegenhaltungen:
CN 112938936 A
Nasri Atefeh et al. "Facile synthesis of graphitic carbon nitride/chitosan/Au nanocomposite: A catalyst for electrochemical hydrogen evolution" International Journal of Biological Macromolecules 164, 3012-3024. 21. August 2020 (21.08.2020) [online], [abgerufen am 25.08.2022]. Abgerufen von EPOQUE: XPESP, <XP086334489> <doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.08.143>
CN 110479345 A
CN 108246333 A
Inagaki Michio et al. "Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials" Carbon, 141, 580-607. 04. Oktober 2018 (04.10.2018) [online], [abgerufen am 24.08.2022]. Abgerufen von EPOQUE: XPESP, <XP085537110> <doi:10.1016/j.carbon.2018.09.082>

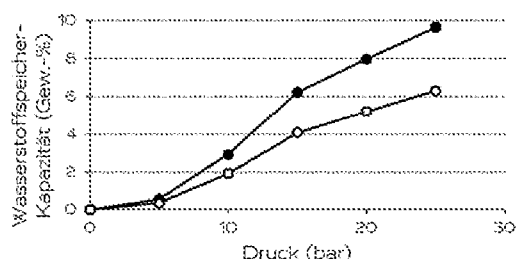
(71) Patentanmelder:
HydroSolid GmbH
3150 Wilhelmsburg (AT)

(74) Vertreter:
Puchberger & Partner Patentanwälte
1010 Wien (AT)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Nanoplättchen aus g-C₃N₄/Metall-Verbundmaterial**

(57) 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 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.

Fig. 1



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 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.

Fig. 1

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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Metall}$ -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 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Metall}$ -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 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Metall}$ -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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ bereitgestellt wird. Gegebenenfalls würde andernfalls lediglich eine Bildung von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen.
11. **$\text{g-C}_3\text{N}_4$ /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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /Metall-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 13.
15. **Elektrokatalysator** für die Wasserelektrolyse umfassend oder bestehend aus $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /Metall-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 13.
16. **Photokatalysator** für die Wasserelektrolyse umfassend oder bestehend aus $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /Metall-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 13.
17. **Photoelektrokatalysator** für die Wasserelektrolyse umfassend oder bestehend aus $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /Metall-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 13.

Fig. 1

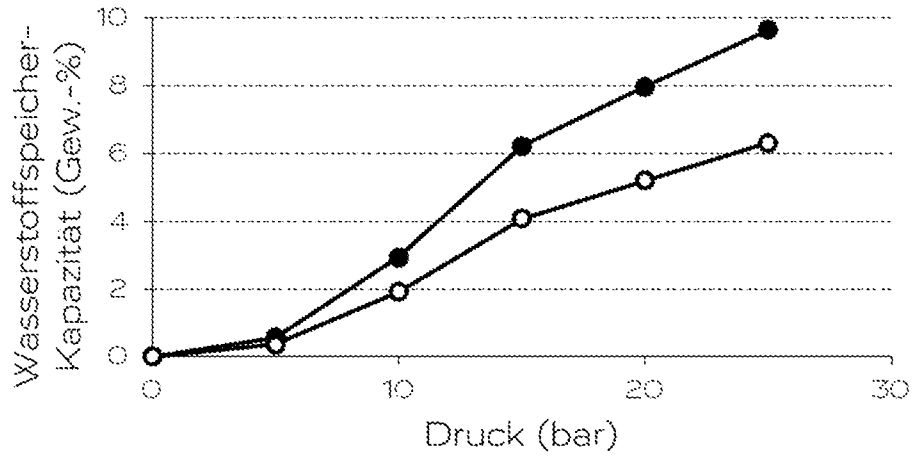


Fig. 2

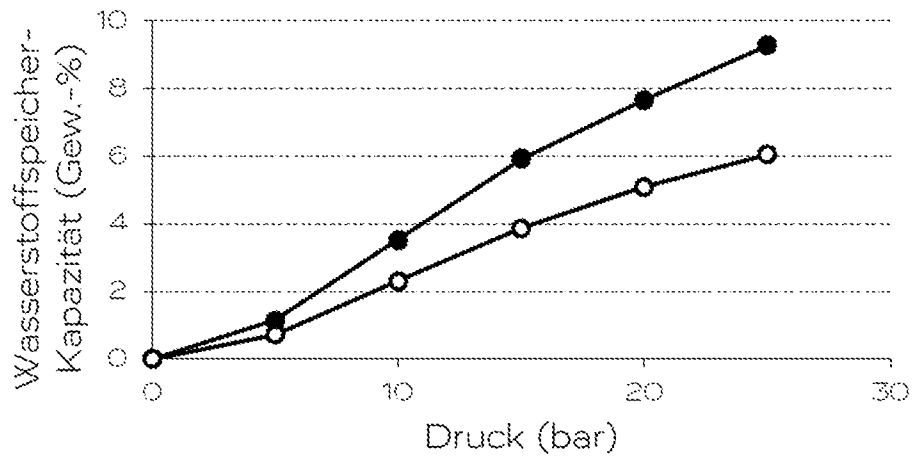
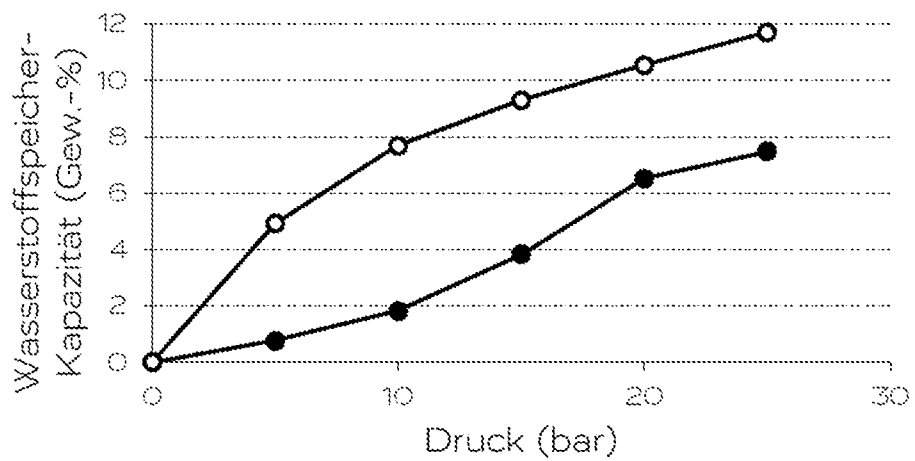


Fig. 3



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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /Metall-Verbundmaterial-Nanoplättchen.
11. **$\text{g-C}_3\text{N}_4$ /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, dadurch gekennzeichnet, dass $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -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.
12. Verbundmaterial nach Anspruch 11, umfassend Poren mit einer durchschnittlichen Porengröße von kleiner als 100 nm.
13. **Wasserstoff-Speichermaterial** enthaltend oder bestehend aus $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /Metall-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 11 oder 12.
14. **Elektrokatalysator** für die Wasserelektrolyse umfassend oder bestehend aus $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /Metall-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 11 oder 12.
15. **Photokatalysator** für die Wasserelektrolyse umfassend oder bestehend aus $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /Metall-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 11 oder 12.
16. **Photoelektrokatalysator** für die Wasserelektrolyse umfassend oder bestehend aus $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /Metall-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 11 oder 12.