

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202491326 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.08.05(51) Int. Cl. C01B 3/00 (2006.01)
C01B 21/082 (2006.01)
C01B 25/37 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2022.12.02(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧЕШУЕК ИЗ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА g-C₃N₄/МЕТАЛЛ

(31) A50989/2021

(72) Изобретатель:

(32) 2021.12.10

Смайлай Меркур (DE), Ренз Микаел
(AT)

(33) AT

(86) PCT/AT2022/060424

(74) Представитель:

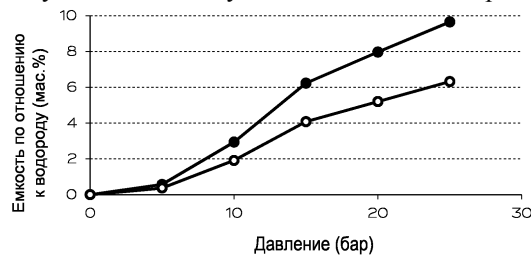
(87) WO 2023/102584 2023.06.15

Медведев В.Н. (RU)

(71) Заявитель:

ГИДРОСОЛИД ГМБХ (AT)

(57) Настоящее изобретение относится к способу получения наночешуек композита g-C₃N₄/металл, включающему следующие этапы: (a) получение исходного материала, содержащего или состоящего из FePO₄, мочевины и полиакрилонитрила, где исходный материал представлен в виде порошка, средний размер частиц которого составляет менее 100 нм, (b) диспергирование исходного материала в растворителе, где растворителем является вода, (c) удаление растворителя для получения предварительно приготовленной смеси, содержащей исходный материал, (d) нагревание предварительно приготовленной смеси и пиролиз предварительно приготовленной смеси при температуре пиролиза от 200 до 700°C, предпочтительно от 400 до 600°C, для получения объемного композитного материала g-C₃N₄/металл, (e) обработка объемного композитного материала g-C₃N₄/металл ультразвуком для получения наночешуек композитного материала g-C₃N₄/металл.



A1

202491326

202491326

A1

Способ получения наночешуек из композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /металл

Настоящее изобретение относится к способу получения наночешуек из композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /металл согласно признакам независимого пункта 1 формулы изобретения. Изобретение также относится к наночешуйкам, получаемым упомянутым способом, к материалу для хранения водорода и к фотокатализатору, фотоэлектрокатализатору и электрокатализатору, которые содержат наночешуйки согласно изобретению.

Графитоподобный нитрид углерода, также называемый $g\text{-C}_3\text{N}_4$, представляет собой полимерный материал, который, согласно уровню техники, используют в различных областях применения, например, для гетерогенного катализа или в качестве материала для хранения молекулярного водорода. Чистый $g\text{-C}_3\text{N}_4$ представляет собой не содержащее металлов соединение, свойства которого задают и улучшают путем создания композитных материалов с металлами или соединениями металлов.

Однако рабочие характеристики известных композитных материалов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с металлом недостаточны, особенно для хранения водорода и фотокаталитического получения водорода и кислорода из воды. В частности, емкость по отношению к водороду и/или достигаемая скорость получения водорода являются факторами известных композитов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /металл, требующими улучшения.

Таким образом, задачей настоящего изобретения является преодоление недостатков известных композитных материалов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /металл. В частности, одной из задач настоящего изобретения является обеспечение композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /металл, который улучшен в отношении, по меньшей мере, одной из следующих рабочих характеристик: емкости по отношению к водороду, способности к адсорбции водорода, скорости получения водорода, достигаемой плотности электрического тока при фотоэлектрокатализе и электролизе воды.

В контексте настоящего изобретения было неожиданно обнаружено, что эти и другие задачи могут быть решены, в частности, с помощью композитного материала, полученного способом согласно изобретению.

Настоящее изобретение относится к способу получения наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /металл, включающему несколько этапов.

При необходимости обеспечивают этап (а), имеющий следующие признаки: обеспечение исходного материала, содержащего соединение железа или состоящего

из него, материала-предшественника γ - C_3N_4 и полимера. Соединением железа может быть фосфат железа(III). Материалом-предшественником γ - C_3N_4 может быть мочеви́на (CH_4N_2O). Полимером может быть полиакрилонитрил. В частности, исходным материалом является порошок, средний размер частиц которого составляет менее 100 нм.

Было обнаружено, что применение полиакрилонитрила в качестве исходного материала позволяет получать наночешуйки с особенно благоприятными свойствами. Не ограничиваясь данной теорией, предполагают, что полиакрилонитрил образует матрицу, которая существенно влияет на геометрические параметры, в частности длину, ширину, форму и ориентацию получаемых наночешуек.

При необходимости еще одним полезным техническим эффектом полиакрилонитрила является то, что в ходе процесса может происходить циклизация полиакрилонитрила, в результате чего образуется полимерный проводник, который обеспечивает особую стабильность материала γ - C_3N_4 , в частности, в отношении химических, термических и механических свойств. Например, использование полиакрилонитрила может обеспечить композитному материалу улучшенную огнестойкость, огнеупорность и термостойкость, что особенно полезно в применениях, связанных с водородом, поскольку потенциальное образование кислородно-водородных газовых смесей и горение газообразного водорода не могут привести к воспламенению композитного материала.

При необходимости обеспечивают этап (b), имеющий следующие признаки: диспергирование исходного материала в растворителе, где растворителем, в частности, является вода. При необходимости на этапе (b) вода имеет температуру кипения. При необходимости данный этап приводит к неполному растворению исходного материала в растворителе.

Лучшая дисперсность, в частности, достигаемая за счет наименьшего возможного диаметра частиц исходного материала, улучшает последующую реакцию с образованием γ - C_3N_4 , например, в отношении выхода и кинетики.

При необходимости обеспечивают этап (c), имеющий следующие признаки: удаление растворителя для получения предварительно приготовленной смеси, содержащей исходный материал.

При необходимости обеспечивают этап (d), имеющий следующие признаки: нагревание предварительно приготовленной смеси, полученной на этапе (c), и пиролиз предварительно приготовленной смеси при температуре пиролиза от $200^\circ C$

до 700°C, предпочтительно от 400°C до 600°C, для получения объемного композитного материала g-C₃N₄/металл.

«Объемный композитный материал g-C₃N₄/металл» в контексте настоящего изобретения относится, в частности, к материалу с однородной слоистой структурой, в которой при необходимости накладывается множество слоев.

При необходимости обеспечивают этап (d), имеющий следующие признаки: обработка объемного композитного материала g-C₃N₄/металл ультразвуком для образования наночешуек композитного материала g-C₃N₄/металл.

Ультразвуковая обработка вызывает, в частности, отслаивание композитного материала g-C₃N₄/металл, при этом из объемного материала образуются наночешуйки. При необходимости слоистую структуру объемного материала разрушают, при этом образуются наночешуйки. Другим полезным эффектом ультразвуковой обработки может быть лучшее распределение металла между слоями g-C₃N₄, который затем может дополнительно выступать в качестве стабилизирующих разделителей слоев.

При необходимости ультразвук, используемый для обработки на этапе (e), имеет частоту от 20 кГц до 100 кГц. При необходимости энергия, потребляемая ультразвуком на этапе (d), составляет по меньшей мере 0,25 Вт на грамм объемного композитного материала g-C₃N₄/металл.

В контексте настоящего изобретения «наночешуйки» относятся, в частности, к частицам, которые имеют внешний размер точно в наноразмерном диапазоне, т.е. от 1 нм до 100 нм.

Наночешуйки, полученные способом согласно изобретению, или наночешуйки согласно изобретению являются, в частности, нанопористыми, т.е. они имеют поры размером в диапазоне менее 100 нм. Нанопористость достигают, в частности, диспергированием и дополнительным измельчением, а также ультразвуковой обработкой на этапе (b).

При необходимости количество соединения железа на этапе (a) составляет от 1,0 мас.% до 20 мас.% по отношению к общему количеству исходного материала.

При необходимости обеспечивают осуществление диспергирования на этапе (b) при температуре от 80°C до 100°C, предпочтительно от 90°C до 100°C. Это позволяет исходному материалу частично раствориться, что при необходимости улучшает полноту реакции с образованием g-C₃N₄.

При необходимости обеспечивают осуществление диспергирования на этапе (b) с использованием ультразвуковой обработки. Например, обработку могут

осуществлять с использованием ультразвукового стержня, который вводят в дисперсию. При необходимости ультразвук, используемый для обработки на этапе (b), имеет частоту от 20 кГц до 100 кГц. При необходимости энергия, потребляемая ультразвуком на этапе (d), составляет по меньшей мере 0,25 Вт на мл дисперсии. Улучшенную дисперсию можно получить с помощью ультразвуковой обработки, которая при необходимости улучшает полноту реакции с образованием γ - C_3N_4 .

При необходимости диспергирование на этапе (b) занимает по меньшей мере 1 час, в частности, приблизительно 2 часа.

При необходимости скорость нагрева при нагревании до температуры пиролиза на этапе (d) больше или равна $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

При необходимости температура пиролиза на этапе (d) составляет приблизительно 450°C . В результате в слоях получаемого композитного материала γ - $\text{C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ может быть получен фосфат железа(III), когда исходный материал содержит фосфат железа (III).

При необходимости температура пиролиза на этапе (d) составляет приблизительно 550°C . В результате в слоях получаемого композитного материала γ - $\text{C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ может быть получен оксид железа(III), когда исходный материал содержит фосфат железа (III).

При необходимости пиролиз на этапе (d) занимает по меньшей мере 4 часа, в частности, приблизительно 5 часов.

При необходимости после этапа (d) обеспечивают следующий дополнительный этап: восстановление железа, содержащегося в композитном материале γ - $\text{C}_3\text{N}_4/\text{металл}$. При необходимости восстановления достигают путем обработки композитного материала водородом. В зависимости от степени восстановления железо может быть преобразовано в ионы железа (II) или элементарное железо.

При необходимости на этапе (a) обеспечивают добавление дополнительного соединения металла, при этом дополнительное соединение металла выбирают из соединения алюминия, лития, магния, титана, никеля, платины, палладия и ванадия или любой смеси этих соединений.

Конкретные свойства композитного материала могут быть заданы путем добавления дополнительного соединения металла.

При необходимости обеспечивают количество дополнительного соединения металла на этапе (a) от 0,5 мас.% до 5,0 мас.%, предпочтительно приблизительно 1,0 мас.%, по отношению к общему количеству исходного материала.

При необходимости обеспечивают, что пиролиз на этапе (d) происходит в атмосфере инертного газа, в частности, в атмосфере азота. Данное осуществление предотвращает окисление компонентов.

При необходимости на этапе (a) обеспечивают измельчение компонентов исходного материала, при необходимости в шаровой мельнице, для получения частиц размером менее 100 нм.

Было обнаружено, что наночешуйки композита $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /металл также могут быть получены альтернативным способом, включающим несколько этапов:

При необходимости обеспечивают этап (a'), имеющий следующие признаки: получение $g\text{-C}_3\text{N}_4$ путем пиролиза смеси материала-предшественника $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и полимера при температуре пиролиза от 200°C до 700°C , предпочтительно от 400°C до 600°C . Материалом-предшественником $g\text{-C}_3\text{N}_4$ является, в частности, мочеви́на. Полимером является, в частности, полиакрилонитрил. Предпочтительно, чтобы смесь представляла собой порошок, имеющий частицы со средним размером менее 100 нм.

При необходимости температура во время пиролиза и на этапе (a') составляет приблизительно 500° . При необходимости на этапе (a') смесь нагревают до температуры пиролиза со скоростью нагрева приблизительно $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. При необходимости пиролиз на этапе (a') занимает по меньшей мере 4 часа, в частности, приблизительно 5 часов.

При необходимости обеспечивают этап (b'), имеющий следующие признаки: смешивание $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученного на этапе (a'), с соединением железа, при этом соединение железа выбирают из оксида железа, сульфида железа, фосфида железа, нитрида железа или любой их смеси для получения предварительно приготовленной смеси. В контексте настоящего изобретения было обнаружено, что при использовании оксида железа, сульфида железа, фосфида железа или нитрида железа в качестве соединения железа результаты, аналогичные тем, что получают при использовании фосфата железа(III), могут быть получены только если используют уже готовый $g\text{-C}_3\text{N}_4$. При необходимости в противном случае происходит только образование кластеров $g\text{-C}_3\text{N}_4$ вокруг соединений железа, при этом не удалось бы получить материал согласно изобретению.

При необходимости обеспечивают этап (c'), имеющий следующие признаки: измельчение предварительно приготовленной смеси, полученной на этапе (b'), до размера частиц менее 100 нм. При необходимости измельчение может быть достигнуто путем измельчения в шаровой мельнице.

При необходимости обеспечивают этап (d'), имеющий следующие признаки: обработка измельченной предварительно приготовленной смеси при температуре от 400°C до 600°C для получения наночешуек композита γ -C₃N₄/металл.

В частности, температура на этапе (d') составляет приблизительно 550°C, при этом может быть получен композитный материал из оксида железа (III).

При необходимости обработка на этапе (d') приводит к выпрямлению наночешуек и исправлению дефектов.

При необходимости этап (d') осуществляют в атмосфере инертного газа, в частности, в атмосфере азота.

В обоих способах в качестве конечного продукта образуются наночешуйки композитного материала γ -C₃N₄/металл, свойства которых сопоставимы. Таким образом, данные способы можно рассматривать как альтернативные.

При необходимости изобретение также относится к наночешуйкам, полученным и/или получаемым способом согласно изобретению. Этапы способа придают наночешуйкам особые свойства, которые отличают их от наночешуек, известных из уровня техники. В частности, при использовании способа согласно изобретению создается структура композитного материала, которая обеспечивает особенно однородное распределение железа на поверхности чешуек γ -C₃N₄.

При необходимости обеспечивают наличие пор в композитном материале, причем средний размер пор составляет менее 100 нм.

При необходимости обеспечивают образование наночешуек из γ -C₃N₄, на поверхности которых находится железо и/или соединение железа, причем железо и/или соединение железа представлено в виде частиц с диаметром частиц менее 100 нм.

При необходимости изобретение также относится к материалу для хранения водорода, содержащему или состоящему из наночешуек композита γ -C₃N₄/металл согласно изобретению. При необходимости изобретение относится к применению наночешуек композита γ -C₃N₄/металл согласно изобретению в качестве материала для хранения водорода.

При необходимости изобретение относится к способу хранения водорода, включающему зарядку наночешуек композитного материала γ -C₃N₄/металл согласно изобретению газообразным водородом. При необходимости зарядка происходит при давлении более 10 бар, предпочтительно менее 25 бар.

При необходимости десорбции водорода достигают путем нагревания заряженного композитного материала, например, до температуры от 60°C до 100°C.

Воздействие электрического поля способно усилить зарядку. Напряжение электрического поля при необходимости превышает 1000 В.

При необходимости изобретение также относится к фотокатализатору, содержащему или состоящему из наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно изобретению. При необходимости изобретение относится к применению наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно изобретению в качестве фотокатализатора.

При необходимости изобретение также относится к фотоэлектродокатализатору, содержащему или состоящему из наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно изобретению. При необходимости изобретение относится к применению наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно изобретению в качестве фотоэлектродокатализатора.

При необходимости изобретение дополнительно относится к электрокатализатору, содержащему или состоящему из наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно с изобретению. При необходимости изобретение относится к применению наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно изобретению в качестве электрокатализатора.

Так как композитный материал $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно изобретению является полупроводником, ширина запрещенной зоны которого изменяется путем легирования и т.д., он является каталитически активным. Поэтому он также может быть применен как фотокатализатор, электрокатализатор или фотоэлектродокатализатор, наряду с хранением водорода.

При необходимости изобретение относится к способу фотоэлектродокатализа воды и получения водорода, включающему помещение наночешуек композита $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно изобретению в воду. При необходимости наночешуйки композита $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$, помещенные в воду, облучают источником излучения, который при необходимости является источником ультрафиолетового/видимого излучения. При необходимости источник излучения испускает электромагнитное излучение с длиной волны от 200 нм до 1000 нм.

Дополнительные необязательные признаки настоящего изобретения становятся очевидными из формулы изобретения, фигур и описания вариантов осуществления.

Далее настоящее изобретение будет подробно объяснено со ссылкой на иллюстративные варианты осуществления.

Краткое описание чертежей

На Фиг. 1 показана емкость по отношению к водороду композитного материала $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно первому варианту осуществления;

На Фиг. 2 показана емкость по отношению к водороду композитного материала $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно второму варианту осуществления; и

На Фиг. 3 показана емкость по отношению к водороду композитного материала $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно третьему варианту осуществления при зарядке под действием напряжения.

Вариант осуществления 1

В первом варианте осуществления показано получение композитного материала $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/\text{железо}$, где в качестве исходного материала используют смесь из 2 мас.% фосфата железа (III), 95 мас.% мочевины и 3 мас.% полиакрилонитрила. Компоненты смешивают и измельчают в шаровой мельнице в течение примерно 45 минут при 600 оборотах в минуту для получения исходного материала со средним размером частиц менее 100 нм.

Полученный исходный материал диспергируют в минимально возможном количестве воды с помощью диспергатора и ультразвуковой ванны при температуре приблизительно 95°C .

Когда диспергирование завершено, воду удаляют, а оставшийся материал подвергают пиролизу в атмосфере N_2 при температуре пиролиза приблизительно 550°C в течение приблизительно 5 часов. До достижения температуры пиролиза скорость нагрева составляет приблизительно $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Получают слоистый объемный композитный материал $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$, где оксид железа(III) содержится между слоями.

Затем полученный объемный композитный материал $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ расслаивают с помощью ультразвуковой обработки с образованием наночешуек композита $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$.

Соединение может быть использовано в качестве материала для хранения водорода. При давлении до 25 бар может быть достигнута емкость по отношению к водороду, составляющая 9,2 мас.%, при температуре приблизительно -20°C , а при температуре приблизительно 25°C , емкость по отношению к водороду, составляющая 6,1 мас.%. Практически полная десорбция происходит при температуре приблизительно 80°C .

На Фиг. 1 показана емкость по отношению к водороду композитного материала $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$, полученного согласно первому варианту осуществления, в

зависимости от давления, и для сравнения приведена емкость при примерно -20°C (черные точки) и при примерно 25°C (белые точки).

Вариант осуществления 2

Во втором варианте осуществления показано получение композитного материала $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ /железо-титан, где используют смесь из 1 мас.% фосфата железа(III), 95 мас.% мочевины и 3 мас.% полиакрилонитрила с дополнительным добавлением 1 мас.% диоксида титана.

Дальнейшие этапы способа выполняют таким же образом, как и в первом варианте осуществления.

Получают наночешуйки композита $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}$, легированные Ti, которые можно использовать в качестве материала для хранения водорода. При давлении до 25 бар может быть достигнута емкость по отношению к водороду, составляющая 9,6 мас.%, при температуре приблизительно -20°C , а при температуре приблизительно 25°C , емкость по отношению к водороду, составляющая 6,3 мас.%. Практически полная десорбция происходит при температуре приблизительно 80°C .

На Фиг. 2 показана емкость по отношению к водороду композитного материала $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ /металл, полученного согласно второму варианту осуществления, в зависимости от давления, и для сравнения приведена емкость при примерно -20°C (черные точки) и при примерно 25°C (белые точки).

Вариант осуществления 3

В третьем варианте осуществления показано получение композитного материала $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ /железо-титан, где в качестве исходного материала используют смесь из 3 мас.% фосфата железа(III), 90 мас.% мочевины и 5 мас.% полиакрилонитрила с дополнительным добавлением 1 мас.% диоксида титана. Компоненты смешивают и измельчают в шаровой мельнице в течение примерно 45 минут при 600 оборотах в минуту для получения исходного материала со средним размером частиц менее 100 нм.

Полученный исходный материал диспергируют в минимально возможном количестве воды с помощью диспергатора и ультразвуковой ванны при температуре приблизительно 95°C .

Когда диспергирование завершено, воду удаляют, а оставшийся материал подвергают пиролизу в атмосфере N_2 при температуре пиролиза приблизительно 450°C в течение примерно 5 часов. До достижения температуры пиролиза скорость нагрева составляет приблизительно $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Получают слоистый объемный композитный материал $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$, где между слоями содержится фосфат железа (III).

Затем полученный объемный $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/$ композитный материал отслаивают с помощью ультразвуковой обработки с образованием наночешуек композита $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$.

Полученное соединение может быть использовано в качестве материала для хранения водорода. При давлении до 25 бар может быть достигнута емкость по отношению к водороду, составляющая 7,4 мас. %.

При зарядке композитного материала при дополнительном воздействии электрического поля с напряжением, составляющим приблизительно 1400 В, может быть достигнута емкость по отношению к водороду, составляющая 11,7 мас. %.

На Фиг. 3 показана емкость по отношению к водороду композитного материала $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$, полученного согласно третьему варианту осуществления, в зависимости от давления, для сравнения приведена емкость без зарядки под действием напряжения (черные точки) и при зарядке под действием напряжения (белые точки).

Вариант осуществления 4

Композитный материал $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ с Ti и Fe, полученный согласно третьему варианту осуществления, можно, как и любые другие композитные материалы согласно изобретению, использовать в качестве электрофотокатализатора при получении водорода и кислорода из воды.

При облучении дисперсии композитного материала $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ в воде с использованием источника ультрафиолетового/видимого излучения можно достигнуть скорости образования водорода, составляющей приблизительно 35,3 ммоль/(г*ч). Во время выделения водорода может быть измерено перенапряжение, составляющее приблизительно в 96 мВ. Плотность электрического тока составляет приблизительно 2,67 мА/см².

Способ получения наночешуек из композитного материала g-C₃N₄/металл

Настоящее изобретение относится к способу получения наночешуек из композитного материала g-C₃N₄/металл согласно признакам независимого пункта 1 формулы изобретения. Изобретение также относится к наночешуйкам, получаемым упомянутым способом, к материалу для хранения водорода и к фотокатализатору, фотоэлектрокатализатору и электрокатализатору, которые содержат наночешуйки согласно изобретению.

Графитоподобный нитрид углерода, также называемый g-C₃N₄, представляет собой полимерный материал, который, согласно уровню техники, используют в различных областях применения, например, для гетерогенного катализа или в качестве материала для хранения молекулярного водорода. Чистый g-C₃N₄ представляет собой не содержащее металлов соединение, свойства которого задают и улучшают путем создания композитных материалов с металлами или соединениями металлов.

Материалы на основе g-C₃N₄ уже известны из уровня техники. В статье "Facile Production of a Fenton-Like Photocatalyst by Two-Step Calcination with a Broad pH Adaptability" by Siyang Ji et al. (nanomaterials, 2020) описывают наночешуйки g-C₃N₄, в которых железо включено в g-C₃N₄. В CN 104437643 A описывают пропитку g-C₃N₄ железистыми веществами. В CN 110479345 A описывают квантовые точки g-C₃N₄, нанесенные на чешуйки оксида железа. В CN 110429277 A описывают материал g-C₃N₄, легированный серой, без подробного описания точных свойств содержащегося в нем железа. Статья "Facile synthesis of graphitic carbon nitride/chitosan/Au nanocomposite: A catalyst for electrochemical hydrogen evolution" by Atefeh Nasri et al. (International Journal of Biological Macromolecules, 2020) описывает нанокompозит золота g-C₃N₄. В CN 112156662 раскрывают нановолокна. Однако рабочие характеристики известных композитных материалов g-C₃N₄ с металлом недостаточны, особенно для хранения водорода и фотокаталитического получения водорода и кислорода из воды. В частности, емкость по отношению к водороду и/или достигаемая скорость получения водорода являются факторами известных композитов g-C₃N₄/металл, требующими улучшения.

Таким образом, задачей настоящего изобретения является преодоление недостатков известных композитных материалов g-C₃N₄/металл. В частности, одной из задач настоящего изобретения является обеспечение композитного материала g-

C_3N_4 /металл, который улучшен в отношении, по меньшей мере, одной из следующих рабочих характеристик: емкости по отношению к водороду, способности к адсорбции водорода, скорости получения водорода, достигаемой плотности электрического тока при фотоэлектрокатализе и электролизе воды.

В контексте настоящего изобретения было неожиданно обнаружено, что эти и другие задачи могут быть решены, в частности, с помощью композитного материала, полученного способом согласно изобретению.

Настоящее изобретение относится к способу получения наночешуек композитного материала $g-C_3N_4$ /металл, включающему несколько этапов.

При необходимости обеспечивают этап (а), имеющий следующие признаки: обеспечение исходного материала, содержащего соединение железа или состоящего из него, материала-предшественника $g-C_3N_4$ и полимера. Соединением железа может быть фосфат железа(III). Материалом-предшественником $g-C_3N_4$ может быть мочеви́на (CH_4N_2O). Полимером может быть полиакрилонитрил. В частности, исходным материалом является порошок, средний размер частиц которого составляет менее 100 нм.

Было обнаружено, что применение полиакрилонитрила в качестве исходного материала позволяет получать наночешуйки с особенно благоприятными свойствами. Не ограничиваясь данной теорией, предполагают, что полиакрилонитрил образует матрицу, которая существенно влияет на геометрические параметры, в частности длину, ширину, форму и ориентацию получаемых наночешуек.

При необходимости еще одним полезным техническим эффектом полиакрилонитрила является то, что в ходе процесса может происходить циклизация полиакрилонитрила, в результате чего образуется полимерный проводник, который обеспечивает особую стабильность материала $g-C_3N_4$, в частности, в отношении химических, термических и механических свойств. Например, использование полиакрилонитрила может обеспечить композитному материалу улучшенную огнестойкость, огнеупорность и термостойкость, что особенно полезно в применениях, связанных с водородом, поскольку потенциальное образование кислородно-водородных газовых смесей и горение газообразного водорода не могут привести к воспламенению композитного материала.

При необходимости обеспечивают этап (b), имеющий следующие признаки: диспергирование исходного материала в растворителе, где растворителем, в частности, является вода. При необходимости на этапе (b) вода имеет температуру

кипения. При необходимости данный этап приводит к неполному растворению исходного материала в растворителе.

Лучшая дисперсность, в частности, достигаемая за счет наименьшего возможного диаметра частиц исходного материала, улучшает последующую реакцию с образованием γ - C_3N_4 , например, в отношении выхода и кинетики.

При необходимости обеспечивают этап (с), имеющий следующие признаки: удаление растворителя для получения предварительно приготовленной смеси, содержащей исходный материал.

При необходимости обеспечивают этап (d), имеющий следующие признаки: нагревание предварительно приготовленной смеси, полученной на этапе (с), и пиролиз предварительно приготовленной смеси при температуре пиролиза от 200°C до 700°C, предпочтительно от 400°C до 600°C, для получения объемного композитного материала γ - C_3N_4 /металл.

«Объемный композитный материал γ - C_3N_4 /металл» в контексте настоящего изобретения относится, в частности, к материалу с однородной слоистой структурой, в которой при необходимости накладывается множество слоев.

При необходимости обеспечивают этап (d), имеющий следующие признаки: обработка объемного композитного материала γ - C_3N_4 /металл ультразвуком для образования наночешуек композитного материала γ - C_3N_4 /металл.

Ультразвуковая обработка вызывает, в частности, отслаивание композитного материала γ - C_3N_4 /металл, при этом из объемного материала образуются наночешуйки. При необходимости слоистую структуру объемного материала разрушают, при этом образуются наночешуйки. Другим полезным эффектом ультразвуковой обработки может быть лучшее распределение металла между слоями γ - C_3N_4 , который затем может дополнительно выступать в качестве стабилизирующих разделителей слоев.

При необходимости ультразвук, используемый для обработки на этапе (e), имеет частоту от 20 кГц до 100 кГц. При необходимости энергия, потребляемая ультразвуком на этапе (d), составляет по меньшей мере 0,25 Вт на грамм объемного композитного материала γ - C_3N_4 /металл.

В контексте настоящего изобретения «наночешуйки» относятся, в частности, к частицам, которые имеют внешний размер точно в наноразмерном диапазоне, т.е. от 1 нм до 100 нм.

Наночешуйки, полученные способом согласно изобретению, или наночешуйки согласно изобретению являются, в частности, нанопористыми, т.е. они имеют поры

размером в диапазоне менее 100 нм. Нанопористость достигают, в частности, диспергированием и дополнительным измельчением, а также ультразвуковой обработкой на этапе (b).

При необходимости количество соединения железа на этапе (a) составляет от 1,0 мас. % до 20 мас. % по отношению к общему количеству исходного материала.

При необходимости обеспечивают осуществление диспергирования на этапе (b) при температуре от 80°C до 100°C, предпочтительно от 90°C до 100°C. Это позволяет исходному материалу частично раствориться, что при необходимости улучшает полноту реакции с образованием γ - C_3N_4 .

При необходимости обеспечивают осуществление диспергирования на этапе (b) с использованием ультразвуковой обработки. Например, обработку могут осуществлять с использованием ультразвукового стержня, который вводят в дисперсию. При необходимости ультразвук, используемый для обработки на этапе (b), имеет частоту от 20 кГц до 100 кГц. При необходимости энергия, потребляемая ультразвуком на этапе (d), составляет по меньшей мере 0,25 Вт на мл дисперсии. Улучшенную дисперсию можно получить с помощью ультразвуковой обработки, которая при необходимости улучшает полноту реакции с образованием γ - C_3N_4 .

При необходимости диспергирование на этапе (b) занимает по меньшей мере 1 час, в частности, приблизительно 2 часа.

При необходимости скорость нагрева при нагревании до температуры пиролиза на этапе (d) больше или равна 5°C/мин.

При необходимости температура пиролиза на этапе (d) составляет приблизительно 450°C. В результате в слоях получаемого композитного материала γ - C_3N_4 /металл может быть получен фосфат железа(III), когда исходный материал содержит фосфат железа (III).

При необходимости температура пиролиза на этапе (d) составляет приблизительно 550°C. В результате в слоях получаемого композитного материала γ - C_3N_4 /металл может быть получен оксид железа(III), когда исходный материал содержит фосфат железа (III).

При необходимости пиролиз на этапе (d) занимает по меньшей мере 4 часа, в частности, приблизительно 5 часов.

При необходимости после этапа (d) обеспечивают следующий дополнительный этап: восстановление железа, содержащегося в композитном материале γ - C_3N_4 /металл. При необходимости восстановления достигают путем обработки

композитного материала водородом. В зависимости от степени восстановления железо может быть преобразовано в ионы железа (II) или элементарное железо.

При необходимости на этапе (а) обеспечивают добавление дополнительного соединения металла, при этом дополнительное соединение металла выбирают из соединения алюминия, лития, магния, титана, никеля, платины, палладия и ванадия или любой смеси этих соединений.

Конкретные свойства композитного материала могут быть заданы путем добавления дополнительного соединения металла.

При необходимости обеспечивают количество дополнительного соединения металла на этапе (а) от 0,5 мас.% до 5,0 мас.%, предпочтительно приблизительно 1,0 мас.%, по отношению к общему количеству исходного материала.

При необходимости обеспечивают, что пиролиз на этапе (d) происходит в атмосфере инертного газа, в частности, в атмосфере азота. Данное осуществление предотвращает окисление компонентов.

При необходимости на этапе (а) обеспечивают измельчение компонентов исходного материала, при необходимости в шаровой мельнице, для получения частиц размером менее 100 нм.

Было обнаружено, что наночешуйки композита $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /металл также могут быть получены альтернативным способом, включающим несколько этапов:

При необходимости обеспечивают этап (а'), имеющий следующие признаки: получение $g\text{-C}_3\text{N}_4$ путем пиролиза смеси материала-предшественника $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и полимера при температуре пиролиза от 200°C до 700°C, предпочтительно от 400°C до 600°C. Материалом-предшественником $g\text{-C}_3\text{N}_4$ является, в частности, мочеви́на. Полимером является, в частности, полиакрилонитрил. Предпочтительно, чтобы смесь представляла собой порошок, имеющий частицы со средним размером менее 100 нм.

При необходимости температура во время пиролиза и на этапе (а') составляет приблизительно 500°. При необходимости на этапе (а') смесь нагревают до температуры пиролиза со скоростью нагрева приблизительно 5°C/мин. При необходимости пиролиз на этапе (а') занимает по меньшей мере 4 часа, в частности, приблизительно 5 часов.

При необходимости обеспечивают этап (b'), имеющий следующие признаки: смешивание $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученного на этапе (а'), с соединением железа, при этом соединение железа выбирают из оксида железа, сульфида железа, фосфида железа, нитрида железа или любой их смеси для получения предварительно приготовленной смеси. В контексте настоящего изобретения было обнаружено, что при использовании

оксида железа, сульфида железа, фосфида железа или нитрида железа в качестве соединения железа результаты, аналогичные тем, что получают при использовании фосфата железа(III), могут быть получены только если используют уже готовый γ - C_3N_4 . При необходимости в противном случае происходит только образование кластеров γ - C_3N_4 вокруг соединений железа, при этом не удалось бы получить материал согласно изобретению.

При необходимости обеспечивают этап (c'), имеющий следующие признаки: измельчение предварительно приготовленной смеси, полученной на этапе (b'), до размера частиц менее 100 нм. При необходимости измельчение может быть достигнуто путем измельчения в шаровой мельнице.

При необходимости обеспечивают этап (d'), имеющий следующие признаки: обработка измельченной предварительно приготовленной смеси при температуре от 400°C до 600°C для получения наночешуек композита γ - C_3N_4 /металл.

В частности, температура на этапе (d') составляет приблизительно 550°C, при этом может быть получен композитный материал из оксида железа (III).

При необходимости обработка на этапе (d') приводит к выпрямлению наночешуек и исправлению дефектов.

При необходимости этап (d') осуществляют в атмосфере инертного газа, в частности, в атмосфере азота.

В обоих способах в качестве конечного продукта образуются наночешуйки композитного материала γ - C_3N_4 /металл, свойства которых сопоставимы. Таким образом, данные способы можно рассматривать как альтернативные.

При необходимости изобретение также относится к наночешуйкам, полученным и/или получаемым способом согласно изобретению. Этапы способа придают наночешуйкам особые свойства, которые отличают их от наночешуек, известных из уровня техники. В частности, при использовании способа согласно изобретению создается структура композитного материала, которая обеспечивает особенно однородное распределение железа на поверхности чешуек γ - C_3N_4 .

При необходимости обеспечивают наличие пор в композитном материале, причем средний размер пор составляет менее 100 нм.

При необходимости обеспечивают образование наночешуек из γ - C_3N_4 , на поверхности которых находится железо и/или соединение железа, причем железо и/или соединение железа представлено в виде частиц с диаметром частиц менее 100 нм.

При необходимости изобретение также относится к материалу для хранения водорода, содержащему или состоящему из наночешуек композита $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно изобретению. При необходимости изобретение относится к применению наночешуек композита $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно изобретению в качестве материала для хранения водорода.

При необходимости изобретение относится к способу хранения водорода, включающему зарядку наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно изобретению газообразным водородом. При необходимости зарядка происходит при давлении более 10 бар, предпочтительно менее 25 бар.

При необходимости десорбции водорода достигают путем нагревания заряженного композитного материала, например, до температуры от 60°C до 100°C .

Воздействие электрического поля способно усилить зарядку. Напряжение электрического поля при необходимости превышает 1000 В.

При необходимости изобретение также относится к фотокатализатору, содержащему или состоящему из наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно изобретению. При необходимости изобретение относится к применению наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно изобретению в качестве фотокатализатора.

При необходимости изобретение также относится к фотоэлектрокатализатору, содержащему или состоящему из наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно изобретению. При необходимости изобретение относится к применению наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно изобретению в качестве фотоэлектрокатализатора.

При необходимости изобретение дополнительно относится к электрокатализатору, содержащему или состоящему из наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно с изобретению. При необходимости изобретение относится к применению наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно изобретению в качестве электрокатализатора.

Так как композитный материал $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ согласно изобретению является полупроводником, ширина запрещенной зоны которого изменяется путем легирования и т.д., он является каталитически активным. Поэтому он также может быть применен как фотокатализатор, электрокатализатор или фотоэлектрокатализатор, наряду с хранением водорода.

При необходимости изобретение относится к способу фотоэлектрокатализа воды и получения водорода, включающему помещение наночешуек композита $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$

C_3N_4 /металл согласно изобретению в воду. При необходимости наночешуйки композита $g-C_3N_4$ /металл, помещенные в воду, облучают источником излучения, который при необходимости является источником ультрафиолетового/видимого излучения. При необходимости источник излучения испускает электромагнитное излучение с длиной волны от 200 нм до 1000 нм.

Дополнительные необязательные признаки настоящего изобретения становятся очевидными из формулы изобретения, фигур и описания вариантов осуществления.

Далее настоящее изобретение будет подробно объяснено со ссылкой на иллюстративные варианты осуществления.

Краткое описание чертежей

На Фиг. 1 показана емкость по отношению к водороду композитного материала $g-C_3N_4$ /металл согласно первому варианту осуществления;

На Фиг. 2 показана емкость по отношению к водороду композитного материала $g-C_3N_4$ /металл согласно второму варианту осуществления; и

На Фиг. 3 показана емкость по отношению к водороду композитного материала $g-C_3N_4$ /металл согласно третьему варианту осуществления при зарядке под действием напряжения.

Вариант осуществления 1

В первом варианте осуществления показано получение композитного материала $g-C_3N_4$ /железо, где в качестве исходного материала используют смесь из 2 мас.% фосфата железа (III), 95 мас.% мочевины и 3 мас.% полиакрилонитрила. Компоненты смешивают и измельчают в шаровой мельнице в течение примерно 45 минут при 600 оборотах в минуту для получения исходного материала со средним размером частиц менее 100 нм.

Полученный исходный материал диспергируют в минимально возможном количестве воды с помощью диспергатора и ультразвуковой ванны при температуре приблизительно 95°C.

Когда диспергирование завершено, воду удаляют, а оставшийся материал подвергают пиролизу в атмосфере N_2 при температуре пиролиза приблизительно 550°C в течение приблизительно 5 часов. До достижения температуры пиролиза скорость нагрева составляет приблизительно 5°C/мин.

Получают слоистый объемный композитный материал γ - C_3N_4 /металл, где оксид железа(III) содержится между слоями.

Затем полученный объемный композитный материал γ - C_3N_4 /металл расслаивают с помощью ультразвуковой обработки с образованием наночешуек композита γ - C_3N_4 /металл.

Соединение может быть использовано в качестве материала для хранения водорода. При давлении до 25 бар может быть достигнута емкость по отношению к водороду, составляющая 9,2 мас.%, при температуре приблизительно $-20^\circ C$, а при температуре приблизительно $25^\circ C$, емкость по отношению к водороду, составляющая 6,1 мас.%. Практически полная десорбция происходит при температуре приблизительно $80^\circ C$.

На Фиг. 1 показана емкость по отношению к водороду композитного материала γ - C_3N_4 /металл, полученного согласно первому варианту осуществления, в зависимости от давления, и для сравнения приведена емкость при примерно $-20^\circ C$ (черные точки) и при примерно $25^\circ C$ (белые точки).

Вариант осуществления 2

Во втором варианте осуществления показано получение композитного материала γ - C_3N_4 /железо-титан, где используют смесь из 1 мас.% фосфата железа(III), 95 мас.% мочевины и 3 мас.% полиакрилонитрила с дополнительным добавлением 1 мас.% диоксида титана.

Дальнейшие этапы способа выполняют таким же образом, как и в первом варианте осуществления.

Получают наночешуйки композита γ - C_3N_4 /Fe, легированные Ti, которые можно использовать в качестве материала для хранения водорода. При давлении до 25 бар может быть достигнута емкость по отношению к водороду, составляющая 9,6 мас.%, при температуре приблизительно $-20^\circ C$, а при температуре приблизительно $25^\circ C$, емкость по отношению к водороду, составляющая 6,3 мас.%. Практически полная десорбция происходит при температуре приблизительно $80^\circ C$.

На Фиг. 2 показана емкость по отношению к водороду композитного материала γ - C_3N_4 /металл, полученного согласно второму варианту осуществления, в зависимости от давления, и для сравнения приведена емкость при примерно $-20^\circ C$ (черные точки) и при примерно $25^\circ C$ (белые точки).

Вариант осуществления 3

В третьем варианте осуществления показано получение композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{железо-титан}$, где в качестве исходного материала используют смесь из 3 мас.% фосфата железа(III), 90 мас.% мочевины и 5 мас.% полиакрилонитрила с дополнительным добавлением 1 мас.% диоксида титана. Компоненты смешивают и измельчают в шаровой мельнице в течение примерно 45 минут при 600 оборотах в минуту для получения исходного материала со средним размером частиц менее 100 нм.

Полученный исходный материал диспергируют в минимально возможном количестве воды с помощью диспергатора и ультразвуковой ванны при температуре приблизительно 95°C .

Когда диспергирование завершено, воду удаляют, а оставшийся материал подвергают пиролизу в атмосфере N_2 при температуре пиролиза приблизительно 450°C в течение примерно 5 часов. До достижения температуры пиролиза скорость нагрева составляет приблизительно $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Получают слоистый объемный композитный материал $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$, где между слоями содержится фосфат железа (III).

Затем полученный объемный $g\text{-C}_3\text{N}_4/$ композитный материал отслаивают с помощью ультразвуковой обработки с образованием наночешуек композита $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$.

Полученное соединение может быть использовано в качестве материала для хранения водорода. При давлении до 25 бар может быть достигнута емкость по отношению к водороду, составляющая 7,4 мас.%.

При зарядке композитного материала при дополнительном воздействии электрического поля с напряжением, составляющим приблизительно 1400 В, может быть достигнута емкость по отношению к водороду, составляющая 11,7 мас.%.

На Фиг. 3 показана емкость по отношению к водороду композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$, полученного согласно третьему варианту осуществления, в зависимости от давления, для сравнения приведена емкость без зарядки под действием напряжения (черные точки) и при зарядке под действием напряжения (белые точки).

Вариант осуществления 4

Композитный материал $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ с Ti и Fe, полученный согласно третьему варианту осуществления, можно, как и любые другие композитные материалы согласно изобретению, использовать в качестве электрофотокатализатора при получении водорода и кислорода из воды.

При облучении дисперсии композитного материала γ - C_3N_4 /металл в воде с использованием источника ультрафиолетового/видимого излучения можно достигнуть скорости образования водорода, составляющей приблизительно 35,3 ммоль/(г*ч). Во время выделения водорода может быть измерено перенапряжение, составляющее приблизительно в 96 мВ. Плотность электрического тока составляет приблизительно 2,67 мА/см².

Формула изобретения

1. Способ получения наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$, содержащий следующие этапы:

а. получение исходного материала, содержащего или состоящего из соединения железа, материала-предшественника $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и полимера,

i. где соединением железа является FePO_4 ,

ii. где материалом-предшественником $g\text{-C}_3\text{N}_4$ является мочевины, и

iii. где полимером является полиакрилонитрил,

причем исходный материал представлен в виде порошка со средним размером частиц менее 100 нм,

б. диспергирование исходного материала в растворителе, где растворителем является вода,

в. удаление растворителя для получения предварительно приготовленной смеси, содержащей исходный материал,

г. нагревание предварительно приготовленной смеси и пиролиз предварительно приготовленной смеси при температуре пиролиза от 200°C до 700°C , предпочтительно от 400°C до 600°C для получения объемного композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$,

д. обработка объемного композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$

ультразвуком для образования наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что количество соединения железа на этапе (а) составляет от 1,0 до 20 мас.% по отношению к общему количеству исходного материала.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что диспергирование на этапе (б) осуществляют при температуре от 80°C до 100°C , предпочтительно от 90°C до 100°C , и при необходимости с ультразвуковой обработкой.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что скорость нагрева при нагревании до температуры пиролиза на этапе (г) превышает или равна $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что температура пиролиза на этапе (d) составляет приблизительно 450°C, или тем, что температура пиролиза на этапе (d) составляет приблизительно 550°C.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что способ включает следующий дополнительный этап после этапа (d):

- восстановление железа в композитном материале $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что на этапе (a) добавляют дополнительное соединение металла, при этом дополнительное соединение металла выбирают из соединения алюминия, лития, магния, титана, никеля, платины, палладия, ванадия или любой смеси этих соединений.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что количество дополнительного соединения металла на этапе (a) составляет от 0,5 мас.% до 5,0 мас.%, предпочтительно приблизительно 1,0 мас.%, по отношению к общему количеству исходного материала.

9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что пиролиз на этапе (d) осуществляют в атмосфере инертного газа, в частности в атмосфере азота.

10. Способ получения наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$, содержащий следующие этапы:

a. получение $g\text{-C}_3\text{N}_4$ путем пиролиза смеси материала-предшественника $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и полимера при температуре пиролиза от 200°C до 700°C, предпочтительно от 400°C до 600°C,

i. где материалом-предшественником C_3N_4 является мочеви́на, и

ii. где полимером является полиакрилонитрил,

b. смешивание $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с соединением железа, причем соединение железа выбирают из оксида железа, сульфида железа, фосфида железа, нитрида железа или любой их смеси, для получения предварительно приготовленной смеси,

c. измельчение предварительно приготовленной смеси до размера частиц менее 100 нм,

d. обработка измельченной предварительно приготовленной смеси при температуре от 400°C до 600°C для получения наночешуек композита g-C₃N₄/металл.

11. Композитный материал g-C₃N₄/металл в виде наночешуек, полученный способом по любому из пп.1-9 и/или способом по п.10.

12. Композитный материал по п.11, содержащий поры, имеющие средний размер менее 100 нм.

13. Композитный материал по п.11 или 12, отличающийся тем, что получают наночешуйки g-C₃N₄, на поверхности которых находится железо и/или соединение железа, причем железо и/или соединение железа находится в виде частиц с диаметром частиц менее 100 нм.

14. Материал для хранения водорода, содержащий или состоящий из композитного материала g-C₃N₄/металл по любому из пп.11-13.

15. Электродокатализатор для электролиза воды, содержащий или состоящий из композитного материала g-C₃N₄/металл по любому из пп.11-13.

16. Фотокатализатор для электролиза воды, содержащий или состоящий из композитного материала g-C₃N₄/металл по любому из пп.11-13.

17. Фотоэлектродокатализатор для электролиза воды, содержащий или состоящий из композитного материала g-C₃N₄/металл по любому из пп.11-13.

Формула изобретения

1. Способ получения наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$, содержащий следующие этапы:

- a. получение исходного материала, содержащего или состоящего из соединения железа, материала-предшественника $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и полимера,
 - i. где соединением железа является FePO_4 ,
 - ii. где материалом-предшественником $g\text{-C}_3\text{N}_4$ является мочевины, и
 - iii. где полимером является полиакрилонитрил,причем исходный материал представлен в виде порошка со средним размером частиц менее 100 нм,
- b. диспергирование исходного материала в растворителе, где растворителем является вода,
- c. удаление растворителя для получения предварительно приготовленной смеси, содержащей исходный материал,
- d. нагревание предварительно приготовленной смеси и пиролиз предварительно приготовленной смеси при температуре пиролиза от 200°C до 700°C , предпочтительно от 400°C до 600°C для получения объемного композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$,
- e. обработка объемного композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ ультразвуком для образования наночешуек композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что количество соединения железа на этапе (a) составляет от 1,0 до 20 мас.% по отношению к общему количеству исходного материала.

3. Способ по п.1 или п. 2, отличающийся тем, что диспергирование на этапе (b) осуществляют при температуре от 80°C до 100°C , предпочтительно от 90°C до 100°C , и при необходимости с ультразвуковой обработкой.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что скорость нагрева при нагревании до температуры пиролиза на этапе (d) превышает или равна $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что температура пиролиза на этапе (d) составляет приблизительно 450°C, или тем, что температура пиролиза на этапе (d) составляет приблизительно 550°C.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что способ включает следующий дополнительный этап после этапа (d):

- восстановление железа в композитном материале γ -C₃N₄/металл.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что на этапе (a) добавляют дополнительное соединение металла, при этом дополнительное соединение металла выбирают из соединения алюминия, лития, магния, титана, никеля, платины, палладия, ванадия или любой смеси этих соединений.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что количество дополнительного соединения металла на этапе (a) составляет от 0,5 мас.% до 5,0 мас.%, предпочтительно приблизительно 1,0 мас.%, по отношению к общему количеству исходного материала.

9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что пиролиз на этапе (d) происходит в атмосфере инертного газа, в частности в атмосфере азота.

10. Композитный материал γ -C₃N₄/металл в виде наночешуек, полученный способом по любому из пп.1-9

в котором получают наночешуйки γ -C₃N₄, на поверхности которых находится железо и/или соединение железа, причем железо и/или соединение железа находится в виде частиц с диаметром частиц менее 100 нм.

11. Композитный материал по п.10, содержащий поры, имеющие средний размер менее 100 нм.

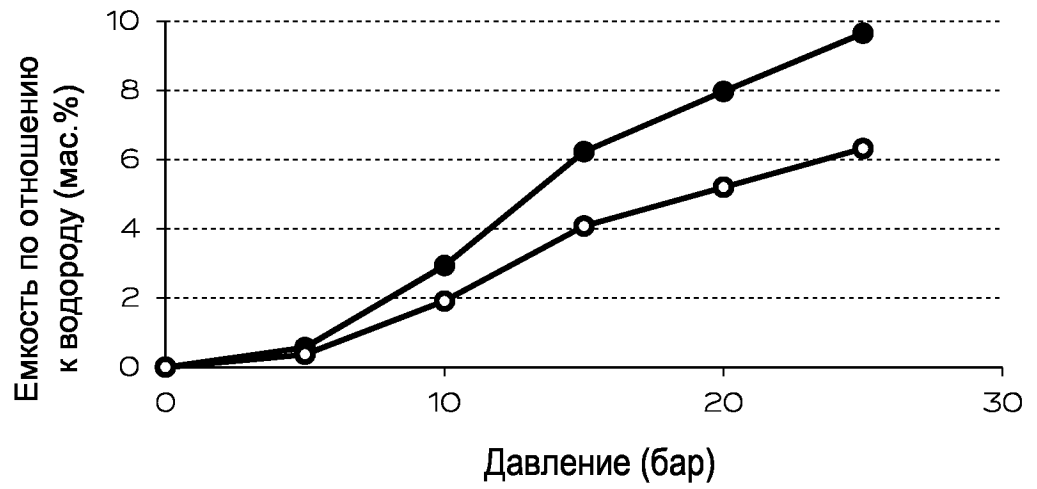
12. Материал для хранения водорода, содержащий или состоящий из композитного материала γ -C₃N₄/металл по любому из п.10 или п.11.

13. Электродокатализатор для электролиза воды, содержащий или состоящий из композитного материала γ -C₃N₄/металл по любому из п.10 или п.11.

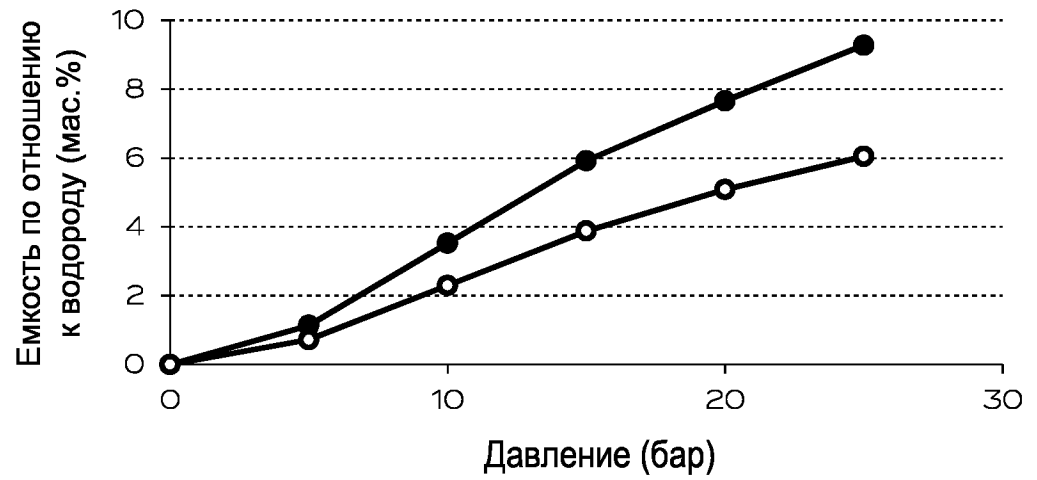
14. Фотокатализатор для электролиза воды, содержащий или состоящий из композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ по любому из п.10 или п.11.

15. Фотоэлектродокатализатор для электролиза воды, содержащий или состоящий из композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{металл}$ по любому из п.10 или п.11.

Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

