



(10) DE 10 2022 126 378 A1 2024.04.11

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2022 126 378.9**

(22) Anmeldetag: **11.10.2022**

(43) Offenlegungstag: **11.04.2024**

(51) Int Cl.: **C01G 3/12 (2006.01)**

**C01G 29/00 (2006.01)**

**C01G 19/00 (2006.01)**

(71) Anmelder:

**Universität Bremen, Körperschaft des  
öffentlichen Rechts, 28359 Bremen, DE**

(74) Vertreter:

**BOEHMERT & BOEHMERT Anwaltspartnerschaft  
mbB - Patentanwälte Rechtsanwälte, 28359  
Bremen, DE**

(72) Erfinder:

**Pokhrel, Suman, 28357 Bremen, DE; Stahl, Jakob,  
28215 Bremen, DE; Mädler, Lutz, 28355 Bremen,  
DE**

(56) Ermittelte Stand der Technik:

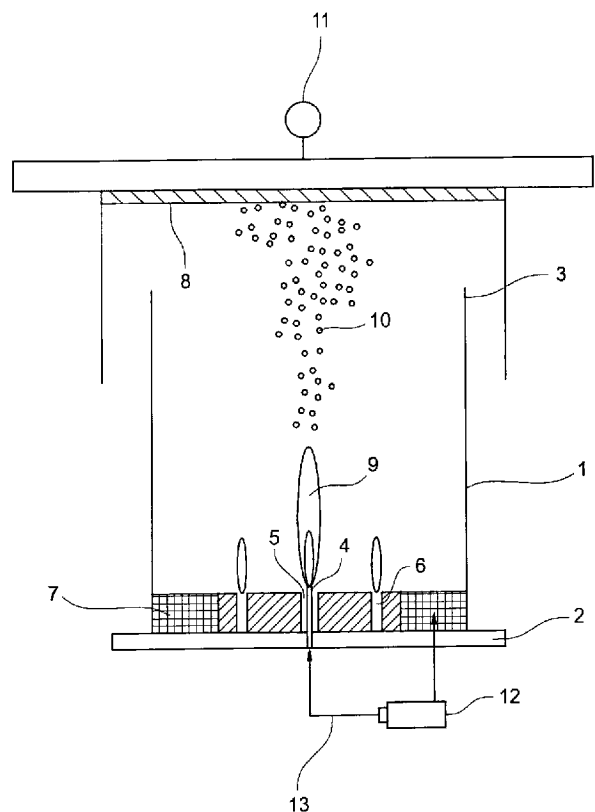
**US 6 338 809 B1**  
**US 2006 / 0 165 898 A1**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Metallsulfidmaterials und dadurch erhältliches Metallsulfidmaterial**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Metallsulfidmaterials, wobei das Verfahren die Schritte umfasst: i) Bereitstellen eines rohrförmigen Reaktors (1), wobei (a) der rohrförmige Reaktor einen unteren Teil (2) und einen oberen Teil (3) umfasst; und (b) der untere Teil (2) einen ersten Einlass (4), einen zweiten Einlass (5), einen dritten Einlass (6) und einen vierten Einlass (7) umfasst; (ii) gleichzeitiges Einbringen - einer Vorläufermischung, die eine Metallquelle, einen Schwefel und ein Lösungsmittel umfasst, in den rohrförmigen Reaktor (1) durch den ersten Einlass (4); - eines Dispersionsgases, das O<sub>2</sub> umfasst, in den rohrförmigen Reaktor (1) durch den zweiten Einlass (5); - eines vorgemischten Gases, das O<sub>2</sub> und ein Brenngas umfasst, in den rohrförmigen Reaktor (1) durch den dritten Einlass (6); und - eines Inertgases in den rohrförmigen Reaktor (1) durch den vierten Einlass (7); um eine Atmosphäre zu erhalten; (iii) Entzünden der Atmosphäre, um das Metallsulfidmaterial (10) zu erhalten; und (iv) Sammeln des Metallsulfidmaterials, vorzugsweise mit einem Filter (8), wobei der Filter (8) an oder über und in Nähe zum oberen Teil angeordnet ist; sowie eines auf diese Weise erhältlichen Metallsulfidmaterials.



**Beschreibung**

## TECHNISCHES GEBIET

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Metallsulfidmaterials. Die Erfindung betrifft ferner ein durch das Verfahren erhältliches Metallsulfidmaterial.

## STAND DER TECHNIK

**[0002]** Nanoskalige Materialien im metastabilen Zustand sind Schlüssel für viele Anwendungen mit enormen gesellschaftlichen und wirtschaftlichen Auswirkungen. Der globale Markt für Nanotechnologie, geschätzt auf 42,2 Milliarden US\$ im Jahr 2020, wird voraussichtlich 70,7 Milliarden \$ bis 2026 erreichen und wächst mit einer jährlichen Rate von 9,2%. Anwendungen solcher Nanomaterialien umfassen, sind aber nicht beschränkt auf Katalyse und Energiespeicherung, Abgasbehandlung, Elektrodenherstellung, Herstellung von Batterien, Brennstoffzellen, Solarkonverter und chemische Sensoren. In all diesen Anwendungen erfordern Materialien eine ausreichend große spezifische Oberfläche für die Übertragung von Masse, Ladungen und Energie, während der spezifische Erfolg in einer individuellen chemischen Natur der Materialien und Prozessdesignregeln für die Partikelsynthese liegt. Zusätzlich müssen diese Materialien Robustheit während der Materialbewertung zeigen, obwohl sie in ihrer Funktionalität spezifisch sind. Während Metalloxide primäre Materialien in allen Lebensbereichen sind, muss ein großes unentdecktes Potential für binäre Metallsulfide erforscht werden. Basierend auf allen attraktiven Eigenschaften der Oxidmaterialien ist der Schlüssel zu ihrem Erfolg eine wirtschaftliche und nachhaltige Synthese (einfache Änderung des Produktionsvolumens und Elementaustausch). Die Verfügbarkeit von mehreren Synthesetechniken (z.B. Festkörperreaktionen, Ausfällung und Imprägnierung in wässrigen und nichtwässrigen Medien, Aerosol- und Plasmasynthese) erzeugen spezifische Oxidmaterialien, die in Bezug auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften einzigartig sind. Für Sulfidmaterialien sind jedoch nur wenige Synthesewege aufgrund ungelöster Herausforderungen bekannt, einschließlich Anforderung an eine inerte Atmosphäre, einfache Oxidation, endotherme Bedingungen und geringe Skalierbarkeit.

**[0003]** Im vorliegenden Stand der Technik werden Metallsulfidpartikel aus einer Vielzahl von chemischen Verfahren erhalten, einschließlich, aber nicht beschränkt auf Thermolyse, Festkörpermetathese, Flüssigphasenreaktion und thermische Zersetzung.

**[0004]** In EP 1 760 043 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern, nichtoxidischen Keramikpulvern und reduzierten Metalloxidpulvern, wobei die Partikel durch Flammgesprühpyrolyse (FSP) in einer Atmosphäre mit einer O<sub>2</sub>-Konzentration unter 1000 ppm (Volumen/Volumen) synthetisiert werden, beschrieben.

**[0005]** WO 2013/155638 A2 offenbart die Herstellung von Referenzmaterialien in Form von Formkörpern, umfassend die Schritte des Bereitstellens einer einzigen Lösung, die eine vorbestimmte Menge an löslichen Metallvorläufern und löslichen Matrixvorläufern umfasst, des Unterziehens dieser Lösung einem pyrolytischen Prozess, um ein festes Material in Pulverform zu erhalten, des Komprimierens des erhaltenen Pulvers zu einem Formkörper.

**[0006]** Es besteht jedoch nach wie vor ein Bedarf an einem Verfahren zur Herstellung von Metallsulfidmaterialien im kommerziellen Maßstab mit geeigneten Eigenschaften, wie hoher Reinheit und hoher Kristallinität.

**[0007]** Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines Metallsulfidmaterials bereitzustellen, das die Nachteile des Stands der Technik überwindet, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines Metallsulfidmaterials, wie Metallsulfid-Nanopartikel, mit verbesserten Eigenschaften, wie hoher Reinheit und hoher Kristallinität, in einer im kommerziellen Maßstab hoch reproduzierbaren Weise.

## OFFENBARUNG

**[0008]** Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Metallsulfidmaterials, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- i) Bereitstellen eines rohrförmigen Reaktors, wobei
- a) der rohrförmige Reaktor einen unteren Teil und einen oberen Teil umfasst; und

b) der untere Teil einen ersten Einlass, einen zweiten Einlass, einen dritten Einlass und einen vierten Einlass umfasst;

ii) Einbringen

- einer Vorläufermischung, die eine Metallquelle, eine Schwefelquelle und ein Lösungsmittel umfasst, in den rohrförmigen Reaktor durch den ersten Einlass;

- eines Dispersionsgases, das O<sub>2</sub> umfasst, in den rohrförmigen Reaktor durch den zweiten Einlass;

- eines vorgemischten Gases, das O<sub>2</sub> und ein Brenngas umfasst, in den rohrförmigen Reaktor durch den dritten Einlass; und

- eines Inertgases in den rohrförmigen Reaktor durch den vierten Einlass;

um eine Atmosphäre zu erhalten;

iii) Entzünden der Atmosphäre, um das Metallsulfidmaterial zu erhalten; und

iv) Sammeln des Metallsulfidmaterials, vorzugsweise mit einem Filter, wobei der Filter an oder über und in Nähe zum oberen Teil angeordnet ist.

**[0009]** Es sollte beachtet werden, dass, wie in dieser Beschreibung und den beigefügten Ansprüchen verwendet, die Singularformen „ein“, „eine“ und „der“, „die“, „das“, die Pluralform umfasst, sofern nicht ausdrücklich anders angegeben. Das heißt, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, umfasst „ein“, „eine“, „das“, „das“, „zwei oder mehr“.

**[0010]** Der Begriff „umfassend“, wie darin verwendet, umfasst ausdrücklich „bestehend aus“, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt. Die Bezugnahme auf „bestehend aus“ schließt Verunreinigungen nicht aus. Verunreinigungen haben keine technische Wirkung in Bezug auf die durch die vorliegende Erfindung gelöste Aufgabe.

**[0011]** In der vorliegenden Beschreibung kann sich, wenn eine Definition nicht anders angegeben ist, eine „Alkylgruppe“ auf eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe beziehen. Die Alkylgruppe kann sich auf „eine gesättigte Alkylgruppe“ ohne eine Doppelbindung oder Dreifachbindung beziehen. Der Begriff „Alkyl“, wie hierin verwendet, soll lineares sowie verzweigtes und cyclisches Alkyl umfassen. Zum Beispiel kann C<sub>3</sub>-Alkyl ausgewählt sein aus n-Propyl und Isopropyl. Ebenso umfasst C<sub>4</sub>-Alkyl n-Butyl, sec-Butyl und t-Butyl. Ebenso umfasst C<sub>6</sub>-Alkyl n-Hexyl und Cyclohexyl.

**[0012]** Die tiefgestellte Zahl n in C<sub>n</sub> bezieht sich auf die Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen in der jeweiligen Alkylgruppe.

**[0013]** Wie hierin verwendet, ist „Gewichtsprozent“, „Gew.-%“, „Prozent an Gewicht“, „% an Gewicht“ und Variationen davon so zu verstehen, dass die gesamte Gewichtsprozentmenge aller Komponenten, Substanzen und Mittel so ausgewählt ist, dass sie 100 Gew.-% nicht überschreitet.

**[0014]** Wie hierin verwendet, ist „Volumenprozent“, „Vol.-%“, „Prozent an Volumen“, „% an Volumen“ und Variationen davon so zu verstehen, dass die gesamte Volumenprozentmenge aller Komponenten, Substanzen und Mittel so ausgewählt ist, dass sie 100 Vol.-% nicht überschreitet.

**[0015]** Alle numerischen Werte werden hierin angenommen, dass sie durch den Begriff „etwa“ modifiziert sind, unabhängig davon, ob dies ausdrücklich angegeben ist oder nicht. Wie hierin verwendet, bezieht sich der Begriff „etwa“ auf die Variation der numerischen Menge, die auftreten kann. Unabhängig davon, ob sie durch den Begriff „etwa“ modifiziert ist, umfassen die Ansprüche Äquivalente zu den Mengen.

**[0016]** Der Reaktor, der in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist rohrförmig, d. h. umfasst einen rohrförmigen Abschnitt oder Hohlzylinder, üblicherweise aber nicht notwendigerweise mit kreisförmigem Querschnitt. Andere Querschnitte, wie quadratische, rechteckige, ovale, polygonale usw. können ebenfalls bereitgestellt werden.

**[0017]** Die Größe des rohrförmigen Reaktors ist nicht besonders beschränkt und kann gemäß dem Maßstab, auf dem das Metallsulfidmaterial hergestellt werden soll, nach oben und nach unten skaliert werden. Die Aufwärtsskalierung kann entweder durch Verwendung einer größeren Flamme (d. h. zum Beispiel unter Verwendung eines größeren Reaktors, unter Verwendung höherer Mengen von Einlassströmen usw.) oder durch

Parallelisierung, d. h. unter Verwendung von zwei oder mehr Reaktoren, wie hierin parallel beschrieben, erreicht werden. Die Aufwärtsskalierung kann ferner das Recyceln und Reinigen des Inertgases umfassen, um Ressourcen zu sparen, insbesondere da die Aufwärtsskalierung normalerweise eine Erhöhung der Menge an Inertgas, die in den Reaktor eingeführt wird, in Abhängigkeit von den Abmessungen des Reaktors erfordern wird, um die Partikelabscheidung auf den Wänden des Reaktors zu verhindern. Die Wände des rohrförmigen Reaktors, d. h. die Wände des Rohrs, die zusammen mit dem unteren Teil den rohrförmigen Reaktor bilden, können aus einem geeigneten inerten Material, wie etwa Metall, zum Beispiel Edelstahl, Quarz usw., hergestellt sein. Zum Beispiel kann der rohrförmige Reaktor eine Höhe (Länge, d. h. der senkrechte Abstand zwischen den Basen des Rohrs) aufweisen, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus 10 cm bis 100 cm, 20 cm bis 60 cm, 30 cm bis 50 cm und 35 cm bis 45 cm, wie etwa 40 cm, besteht. Der rohrförmige Reaktor kann einen Durchmesser (Durchmesser der Rohrbasis) aufweisen, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus 5 bis 25 cm, 7 bis 15 cm und 8 bis 12 cm, wie etwa 10 cm, besteht.

**[0018]** Der untere Teil des rohrförmigen Reaktors verschließt das untere Ende des Rohrs, das auf diese Weise den rohrförmigen Reaktor bildet. Der untere Teil kann eine Bodenplatte umfassen. Die Bodenplatte kann Kühlmittel umfassen, zum Beispiel kann sie eine wassergekühlte Bodenplatte sein. Die Bodenplatte kann aus Edelstahl hergestellt sein. Der untere Teil kann poröse Plattenteile umfassen, insbesondere in der Nähe der Wände des rohrförmigen Reaktors. Der untere Teil kann einen Dichtungsring umfassen, der den Spalt zwischen dem Rohr und der Bodenplatte versiegelt. Materialien und Komponenten zum Bilden des rohrförmigen Reaktors, wie etwa eine poröse Bodenplatte, sind kommerziell erhältlich, zum Beispiel von ParteQ GmbH.

**[0019]** Der erste Einlass kann ein Kapillareinlass sein, das heißt, er kann ein Kapillarrohr umfassen. Der erste Einlass kann ferner eine Flüssigkeitspumpe und ein Verbindungsrohr umfassen, das die Flüssigkeitspumpe und das Kapillarrohr verbindet, wobei die Vorläufermischung von der Flüssigkeitspumpe durch das Verbindungsrohr und das Kapillarrohr in den rohrförmigen Reaktor eingeführt werden kann. Der erste Einlass kann ungefähr in der Mitte des unteren Teils angeordnet sein. Die Flüssigkeitspumpe kann eine Spritzenpumpe sein.

**[0020]** Der zweite Einlass kann näher am ersten Einlass angeordnet sein als der dritte Einlass und der vierte Einlass. Der dritte Einlass kann näher am ersten Einlass angeordnet sein als der vierte Einlass. Das heißt, der erste bis vierte Einlass können im unteren Teil des rohrförmigen Reaktors von der Mitte des unteren Teils zur Außenseite des unteren Teils, das heißt von der Mitte zu den Wänden des Rohrs, in dieser Reihenfolge angeordnet sein. Der zweite Einlass kann eine ungefähr kreisförmige Form aufweisen und kann den ersten Einlass umgeben. Der dritte Einlass kann eine ungefähr kreisförmige Form aufweisen und kann den ersten Einlass umgeben. Der vierte Einlass kann eine ungefähr kreisförmige Form aufweisen und kann den ersten Einlass umgeben. Der zweite Einlass, der dritte Einlass und der vierte Einlass können jeweils eine ungefähr kreisförmige Form aufweisen und können den ersten Einlass konzentrisch umgeben. Es wurde festgestellt, dass eine solche Anordnung der Einlässe, insbesondere wenn sie mit den hierin beschriebenen Strömungsraten kombiniert wird, die Synthese von reinen und kristallinen Partikeln unterstützt. Beispielsweise wurde festgestellt, dass das Anordnen des vierten Einlasses nahe an den Wänden des Rohrs des rohrförmigen Reaktors eine geschlossene Flammgeometrie unterstützt und in Bezug auf die Temperaturverteilung, die Geschwindigkeit der Strömung in dem Reaktor und die Partikelabscheidung vorteilhaft ist, insbesondere wenn sie mit einer Strömungsrate des Inertgases von 200 bis 600 L/min, vorzugsweise 200 bis 400 L/min, insbesondere 200 bis 300 L/min, wie etwa 250 L/min, kombiniert wird.

**[0021]** Ein Abstand zwischen dem ersten Einlass und dem zweiten Einlass kann aus der Gruppe ausgewählt sein, die aus 0,1 mm bis 20 mm, 1 mm bis 20 mm, 2 bis 10 mm und 3 bis 7 mm, wie etwa 5 mm, besteht.

**[0022]** Ein Abstand zwischen dem ersten Einlass und dem dritten Einlass kann aus der Gruppe ausgewählt sein, die aus 3 mm bis 30 mm, 4 mm bis 20 mm und 6 mm bis 10 mm, wie etwa 10 mm, besteht.

**[0023]** Ein Abstand zwischen dem ersten Einlass und dem vierten Einlass kann aus der Gruppe ausgewählt sein, die aus 5 mm bis 40 mm, 10 mm bis 30 mm und 15 mm bis 20 mm, wie etwa 30 mm, besteht.

**[0024]** Ohne an diese Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass das Dispersionsgas die Spaltung der Bestandteile der Vorläufermischung unterstützt, was zu einer hohen Kristallinität des erhaltenen Produkts führt. Die Dispersion des Vorläufer-Lösungsmittels kann zu kleineren Tröpfchen und Zerstäubung für eine effiziente Verbrennung führen. Die obigen Anordnungen der Einlässe und der obige Abstand zwischen dem ersten und dem zweiten Einlass haben sich in dieser Hinsicht als günstig herausgestellt.

**[0025]** Der Filter kann direkt auf dem oberen Teil des rohrförmigen Reaktors angeordnet sein, das heißt durch Abdecken des oberen Endes davon. Alternativ kann der Filter über und in der Nähe des oberen Teils angeordnet sein, wobei der obere Teil des rohrförmigen Reaktors in diesem Fall offen ist. In dieser Hinsicht kann vorgesehen sein, dass ein Abstand zwischen dem unteren Teil und dem Filter aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus 20 cm bis 150 cm, 30 cm bis 100 cm, 40 cm bis 90 cm und 50 cm bis 80 cm, wie etwa 60 cm, besteht.

**[0026]** Der Filter kann Teil einer Baugruppe sein, die ferner einen Abzug umfasst. Der Filter kann ein Mikrofaserfilter sein, wie etwa ein Glasmikrofaserfilter, zum Beispiel ein Glaskreisgrad-GF/F-Whatman-Glasmikrofaserfilter. Der Abzug kann eine Vakuumpumpe umfassen, durch die Atmosphäre durch den Filter gesaugt wird, wie etwa die Vakuumpumpe SECO SV 1025 (Busch, Deutschland).

**[0027]** Die Baugruppe, die den Filter umfasst, kann ferner einen zylinderförmigen Teil umfassen, zum Beispiel in Form eines Zylinders, insbesondere eines Edelstahlzylinders. Der Filter kann an der Oberseite des zylinderförmigen Teils angeordnet sein. Die Oberseite des zylinderförmigen Teils ist offen. Der Durchmesser des zylinderförmigen Teils kann größer sein als der Durchmesser des rohrförmigen Reaktors, zum Beispiel kann er 20 bis 50 cm, wie etwa 25 cm, betragen. Der Abzug kann an der Unterseite des zylinderförmigen Teils zusammen mit dem Filter auf eine Weise angeordnet sein, um eine Atmosphäre in dem zylinderförmigen Teil durch den Filter zu saugen. Die Baugruppe kann auf eine Weise angeordnet sein, dass der obere Teil des rohrförmigen Reaktors in den zylinderförmigen Teil hineinragt.

**[0028]** Die Vorläufermischung, die eine Metallquelle, eine Schwefelquelle und ein Lösungsmittel umfasst, wird durch den ersten Einlass in den rohrförmigen Reaktor eingeführt, zum Beispiel mit einer Strömungsrate von etwa 1 bis 10 ml/min, insbesondere von 2 bis 4 ml/min, wie etwa 3 ml/min, oder viel höher in Scale-up-Anwendungen. In dieser Hinsicht kann vorgesehen sein, dass der erste Einlass ferner eine Flüssigkeitspumpe und ein Verbindungsrohr umfasst, das die Flüssigkeitspumpe und das Kapillarrohr verbindet, wobei die Vorläufermischung von der Flüssigkeitspumpe durch das Verbindungsrohr und das Kapillarrohr in den rohrförmigen Reaktor eingeführt wird, wie oben beschrieben.

**[0029]** Der Metallvorläufer kann ein Metallsalz oder ein Metallkomplex oder eine Mischung von zwei oder mehr davon sein. Der Metallvorläufer kann ein anorganisches Metallsalz, wie etwa ein Metallnitrat, oder ein organisches Metallsalz, vorzugsweise ein organisches Metallsalz, sein. In dieser Hinsicht kann das organische Metallsalz ein oder mehrere Metallkation(e) und ein oder mehrere organische(s) Anion(en) und/oder einen oder mehrere komplexbildende Liganden umfassen.

**[0030]** Das Metall in dem Metallvorläufer kann in Form eines Metallkations vorliegen. Das Metall kann im Prinzip ein beliebiges Metall oder eine Mischung von zwei oder mehr Metallen sein. Das Metall kann eines sein, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen der Gruppe 13 bis Gruppe 15 besteht. Das Metall in dem Metallvorläufer kann aus der Gruppe ausgewählt sein, die aus Cu, Co, Bi, Sn, In, Ag, Mn und Zn besteht.

**[0031]** Falls der Metallvorläufer ein anorganisches Metallsalz ist, kann das Anion Nitrat oder Chlorid sein. Falls der Metallvorläufer ein organisches Metallsalz oder ein organischer Komplex ist, kann das Anion bzw. der komplexbildende Ligand aus der Gruppe ausgewählt sein, die aus Carboxylat, Alkoholat,  $\beta$ -Diketon, Amid, Phosphat besteht, insbesondere kann es Carboxylat und/oder  $\beta$ -Diketon sein. Beispielsweise kann das Anion bzw. der komplexbildende Ligand aus der Gruppe ausgewählt sein, die aus Naphthenat, 2-Ethoxyhexanoat, 2-Ethylhexanoat, Acetylacetonat und Nitrat besteht.

**[0032]** Gemäß einer Ausführungsform kann vorgesehen sein, dass die Metallquelle eine Mischung von zwei oder mehr, insbesondere von zwei Metallsalzen und/oder Metallkomplexen ist. Auf diese Weise können gemischte Metallsulfidpartikel erhalten werden, d.h. Metallsulfidpartikel, die mit einem zweiten Metall dotiert sind.

**[0033]** Die Schwefelquelle kann eine schwefelhaltige organische Verbindung oder elementarer Schwefel sein, insbesondere kann sie ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Alkanthiol, Dialkylthioether, Thioketonen und Derivaten davon, cyclischem aliphatischem Thioether, aromatischem Thiol, schwefelhaltiger (vorzugsweise umfassend Schwefel als das einzige Heteroatom) heteroaromatischer Verbindung, insbesondere cyclischem aliphatischem Thioether, wie etwa Tetrahydrothiophen, schwefelhaltiger heteroaromatischer Verbindung, wie etwa Thiophen, Thioketonen und Derivaten davon, wie etwa Thioharnstoff.

**[0034]** Das organische Lösungsmittel kann ein brennbares Lösungsmittel sein. Das organische Lösungsmittel kann ein unpolares organisches Lösungsmittel sein, insbesondere kann es ein unpolarer Kohlenwasserstoff sein, wie etwa ein aromatisches Kohlenwasserstofflösungsmittel, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff oder ein aliphatischer Kohlenwasserstofflösungsmittel oder eine Mischung von zwei oder mehr davon. Das organische Lösungsmittel kann beispielsweise Xylol oder 1-Dodecen sein. Alternativ kann das organische Lösungsmittel ein polares organisches Lösungsmittel sein, wie etwa ein Alkohol, beispielsweise Ethanol. Das organische Lösungsmittel kann auch eine Mischung aus einem polaren Lösungsmittel und einem unpolaren organischen Lösungsmittel sein. Falls die Schwefelquelle eine flüssige Schwefelquelle ist, wie etwa beispielsweise Thiophen, kann die jeweilige Verbindung sowohl als die Schwefelquelle als auch als das organische Lösungsmittel wirken. In einem solchen Fall ist es nicht notwendig, dass die Vorläufermischung eine Schwefelquelle und ein Lösungsmittel umfasst, die voneinander verschieden sind.

**[0035]** Die Konzentration der Metallquelle in dem Lösungsmittel kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus 0,1 bis 2 M, 0,1 bis 1 M, 0,1 bis 0,5 M, 0,2 bis 0,3 M, wie etwa 0,25 M.

**[0036]** Die obigen Metallvorläufer, Schwefelquelle und Lösungsmittel, insbesondere Kombinationen davon, sind günstig, um Zerstäuben, Verdampfen und Verbrennen zu ermöglichen, was das erfindungsgemäße Verfahren und die hierin beschriebenen technischen Wirkungen unterstützt.

**[0037]** Ein Atomverhältnis von Metall zu Schwefel in der Vorläufermischung kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus 1:5 bis 1:100, 1:10 bis 1:80; 1:20 bis 1:60; 1:30 bis 1:50; und 1:34 bis 1:45.

**[0038]** Das Dispersionsgas kann Sauerstoff in einer Menge umfassen, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus mindestens 90 Vol.-%, mindestens 95 Vol.-%, mindestens 98 Vol.-% und mindestens 99 Vol.-%. Das Dispersionsgas kann aus Sauerstoff bestehen. Höhere Sauerstoffkonzentrationen, insbesondere die Verwendung von reinem Sauerstoff, unterstützen hohe Temperaturen für Verdampfung und Verbrennung der Vorläufermischung auch unter reduzierenden Bedingungen.

**[0039]** Das Dispersionsgas kann in den rohrförmigen Reaktor durch den zweiten Einlass mit einer Strömungsrate eingebracht werden, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1 bis 10 L/min, 1 bis 5 L/min, 1,5 bis 4 L/min, 2 bis 3 L/min, 2,2 bis 2,6 L/min und 2,3 bis 2,46 L/min. Das Dispersionsgas kann in den rohrförmigen Reaktor durch den zweiten Einlass mit einem konstanten Druckabfall von 1,1 bis 2 bar, insbesondere von 1,3 bis 1,7 bar, wie etwa 1,5 bar, eingebracht werden.

**[0040]** Ohne an diese Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass das Dispersionsgas die Zerstäubung der Bestandteile der Vorläufermischung, insbesondere der Metallquelle, unterstützt, was zu einer hohen Verbrennungstemperatur führt, die zu einer hohen Kristallinität führt. Die obigen Strömungsraten des Dispersionsgases und die Druckabfälle haben sich in dieser Hinsicht als günstig herausgestellt. Insbesondere wenn ein Druckabfall bzw. eine Strömungsrate für das Dispersionsgas eingestellt wird, weist das Dispersionsgas eine hohe Geschwindigkeit auf, wenn es aus dem zweiten Einlass austritt, was zur Dispersion der Vorläufermischung auf etwa 10 µm Tröpfchen (aufgrund hoher Scherkräfte) führt, was das erfindungsgemäße Verfahren und die hierin beschriebenen technischen Wirkungen unterstützt.

**[0041]** Das vorgemischte Gas umfasst Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und ein Brenngas. Das Brenngas kann im Prinzip ein beliebiges brennbares (verbrennbares) Gas sein, wie etwa ein gasförmiger Kohlenwasserstoff oder Wasserstoff. Beispielsweise kann der gasförmige Kohlenwasserstoff ein gesättigter Kohlenwasserstoff sein, wie etwa C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkan, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, wie etwa Ethylen oder Acetylen. Insbesondere kann das vorgemischte Gas O<sub>2</sub> und Methan CH<sub>4</sub> umfassen, vorzugsweise daraus bestehen.

**[0042]** Das vorgemischte Gas kann O<sub>2</sub> und das Brenngas in einem Volumenverhältnis umfassen, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1:1 bis 3:1; 1,5:1 bis 2,2:1; 1,6:1 bis 2,0:1; 1,75:1 bis 1,9:1; und 1,8:1 bis 1,86:1; wie etwa 1,83:1.

**[0043]** Das vorgemischte Gas kann in den rohrförmigen Reaktor durch den dritten Einlass mit einer Strömungsrate eingeführt werden, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1 bis 10 L/min und 2 bis 6 L/min, wie etwa 2,3 bis 5,61 L/min. Die obigen O<sub>2</sub>-zu-Brenngas-Verhältnisse und Strömungsraten haben sich in dieser Hinsicht als günstig herausgestellt.

**[0044]** Das Inertgas ist ein Gas, das keine chemische Reaktion mit einer anderen chemischen Substanz bildet und daher keine chemischen Verbindungen bildet. Das Inertgas kann Argon oder Stickstoff sein, insbe-

sondere kann es Stickstoff sein. Durch Einbringen des Inertgases können die für die reduzierenden Bedingungen notwendigen  $O_2$ -Konzentrationen gesteuert werden, wobei die nachstehenden Strömungsraten günstig sind.

**[0045]** Das Inertgas kann in den rohrförmigen Reaktor durch den vierten Einlass mit einer Strömungsrate eingeführt werden, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 10 bis 500 L/min, 100 bis 400 L/min, 200 bis 300 L/min, 230 bis 270 L/min und 240 bis 260 L/min, wie etwa 250 L/min oder 400 L/min.

**[0046]** Die in Schritt (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Atmosphäre wird durch die Bestandteile der Vorläufermischung, die Bestandteile des Dispersionsgases, die Bestandteile des vorgemischten Gases und das Inertgas gebildet. Die Atmosphäre kann als eine Atmosphäre mit einem gesteuerten Sauerstoffgehalt betrachtet werden, wobei der Fachmann leicht in die Lage versetzt wird, den Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre basierend auf den hierin beschriebenen Parametern, wie Zusammensetzung des vorgemischten Gases, Strömungsraten der Einlassströme usw., zu steuern.

**[0047]** Die Reihenfolge, in der die Vorläufermischung, das Dispersionsgas, das vorgemischte Gas und das Inertgas in den Reaktor eingeführt werden, ist nicht besonders beschränkt. Vorzugsweise wird das vorgemischte Gas zuerst eingeführt, gefolgt von der Einführung des Inertgases, gefolgt von der Einführung des Dispersionsgases, schließlich gefolgt von der Einführung der Vorläufermischung.

**[0048]** Die Atmosphäre wird in Schritt (iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens entzündet, beispielsweise indem die Atmosphäre einer offenen Flamme, einem Funken usw. ausgesetzt wird. Das Entzünden muss nicht notwendigerweise nach Zugabe aller Bestandteile der Atmosphäre erfolgen. Das Entzünden kann auch zu einem Zeitpunkt durchgeführt werden, zu dem nur einige der Bestandteile eingeführt werden, um eine Atmosphäre zu erzeugen, beispielsweise zu einem Zeitpunkt, zu dem das vorgemischte Gas (und gegebenenfalls auch das Dispersionsgas und/oder das Inertgas) bereits eingeführt sind, aber die Vorläufermischung noch nicht eingeführt ist. Die Flamme, die durch Entzünden der Atmosphäre erhalten wird, ist eine Flamme mit kontrolliertem Sauerstoffgehalt, beispielsweise eine reduzierende Flamme. Insbesondere kann das Metallsulfidmaterial in der Atmosphäre unter reduzierenden Bedingungen erhalten werden, das heißt insbesondere bei einem Brennstoffäquivalenzverhältnis  $\phi$  ( $O_2$ , das für eine vollständige Verbrennung benötigt wird/Sauerstoff, der als Dispersionsgas bereitgestellt wird) von 0,5 bis 3 oder 0,75 bis 2,5, wie etwa 2.

**[0049]** Das Verfahren kann ferner einen Schritt nach Schritt iv) des Filterns des gesammelten Metallsulfidmaterials unter Verwendung eines Siebs, wie etwa eines 250  $\mu\text{m}$ -Maschensiebs, umfassen.

**[0050]** Die Aufgabe wird ferner gelöst durch ein Metallsulfidmaterial, das durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlich ist. Das Metallsulfidmaterial, das durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlich ist, zeichnet sich insbesondere durch seine hohe Kristallinität aus.

**[0051]** Das Metallsulfidmaterial kann in Form von Metallsulfid-Nanopartikeln vorliegen. Die Metallsulfid-Nanopartikel können einen mittleren Partikeldurchmesser  $d_{\text{TEM}}$ , gemessen unter Verwendung des Freihandwerkzeugs in Imagej mit anschließender Ellipsenanpassung, von 1 bis 20 nm, wie etwa von 5 bis 21 nm, aufweisen. Die Metallsulfid-Nanopartikel können eine BET (Raumtemperatur)-Partikelgröße von 10 bis 130 nm aufweisen.

#### VORTEILHAFTE EFFEKTE

**[0052]** Durch die vorliegende Erfindung wird ein thermodynamisch angetriebener organischer Gasphasenprozess bereitgestellt. Durch Reduzieren des reaktiven Sprays, der durch das Brennstoff/Sauerstoff-Verhältnis erzeugt wird, wird ein Prozess bereitgestellt, der die Nachteile des Stands der Technik überwindet. Insbesondere wird ein Prozessfenster für reduzierende Flammen bereitgestellt, die in der Lage sind, ultrafeine Metallsulfide ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  usw.) mit hoher Stabilität und Kristallinität herzustellen. Die reduzierende Flammsprühpyrolyse, d. h. das hier beschriebene Verfahren, ermöglicht es, die Verfahrenstechnik auf die nächste Ebene zu bringen, wobei binäre Metallsulfide in geeigneter Qualität (insbesondere Reinheit, Kristallinität, Größe) für Anwendungen wie Katalysatoren und Energiespeicherkonzepte, Abgasbehandlung, Elektrodenherstellungsverfahren für Batterien, Brennstoffzellen, Solarkonverter und chemische Sensoren hergestellt werden.

## BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0053]** Die vorgenannten Komponenten sowie die beanspruchten Komponenten und die Komponenten, die gemäß der Erfindung in den beschriebenen Ausführungsformen verwendet werden sollen, unterliegen keinen besonderen Ausnahmen in Bezug auf ihre Größe, Form, Materialauswahl und technisches Konzept, so dass die auf dem einschlägigen Gebiet bekannten Auswahlkriterien ohne Einschränkungen angewendet werden können, solange nicht ausdrücklich anders erwähnt.

**[0054]** Zusätzliche Einzelheiten, Eigenschaften und Vorteile der Aufgabe der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen und der folgenden Beschreibung der jeweiligen Figuren offenbart, die beispielhaft bevorzugte Ausführungsformen gemäß der Erfindung zeigen. Jede Ausführungsform stellt jedoch nicht notwendigerweise den vollen Umfang der Erfindung dar, und daher wird auf die Ansprüche und hier zur Auslegung des Umfangs der Erfindung Bezug genommen. Es ist zu verstehen, dass sowohl die vorstehende allgemeine Beschreibung als auch die folgende ausführliche Beschreibung nur beispielhaft und erläuternd sind und eine weitere Erläuterung der vorliegenden Erfindung, wie beansprucht, bereitstellen sollen.

**Fig. 1** zeigt eine schematische Schnittansicht eines rohrförmigen Reaktors, wie er in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird;

**Fig. 2** zeigt das XRD-Muster von zwei Cu<sub>2</sub>S-Materialien, die durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten werden;

**Fig. 3** zeigt das XRD-Muster von zwei CoS-Materialien, die durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten werden;

**Fig. 4** zeigt das XRD-Muster eines Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Materials, das durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten wird;

**Fig. 5** zeigt das XRD-Muster eines SnS + SnS<sub>2</sub>-Materials, das durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten wird;

**Fig. 6** zeigt das XRD-Muster eines In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Materials, das durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten wird;

**Fig. 7** zeigt das XRD-Muster eines Ag<sub>2</sub>S-Materials, das durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten wird;

**Fig. 8** zeigt das XRD-Muster eines MnS-Materials, das durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten wird;

**Fig. 9** zeigt das XRD-Muster eines ZnS-Materials, das durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten wird.

**Fig. 10** zeigt das XRD-Muster eines In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Materials, das mit 2 Gew.-% Sn dotiert ist, das durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten wird.

**Fig. 11** zeigt das XRD-Muster eines In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Materials, das mit 10 Gew.-% Sn dotiert ist, das durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten wird.

**Fig. 12** zeigt das XRD-Muster eines In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Materials, das mit 43 Gew.-% Sn dotiert ist, das durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten wird.

**[0055]** Es wird nun ausführlich auf die beispielhaften Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf die Figuren Bezug genommen. Die beispielhaften Ausführungsformen werden nachstehend beschrieben, um die Aspekte der vorliegenden Erfindung zu erläutern, ohne jedoch die Erfindung notwendigerweise darauf zu beschränken. Nichtsdestotrotz können spezifische Aspekte davon zusammen mit allgemeinen Aspekten, die hierin für die Offenbarung der Erfindung beschrieben sind, Material zum Realisieren von Ausführungsformen der Erfindung sein.

## Synthese von Metallsulfidmaterial

**[0056]** Unter Bezugnahme auf **Fig. 1** wurde zum Bereitstellen eines rohrförmigen Reaktors (1) eine wassergekühlte kreisförmige poröse Edelstahlbodenplatte (10,5 cm im Durchmesser) als ein unterer Teil (2) mit vier Arten von Einlässen bereitgestellt, nämlich einem ersten Einlass (4) in Form einer Kapillare und einem zweiten Einlass (5), einem dritten Einlass (6) und einem vierten Einlass (7). Der zweite Einlass (5), der dritte Einlass (6) und der vierte Einlass (7) hatten jeweils eine kreisförmige Form und waren angeordnet, um den ers-



ten Einlass (4) konzentrisch zu umgeben. Der Abstand zwischen dem zweiten Einlass (5) und dem ersten Einlass (4) betrug 5 mm.

**[0057]** Ein Quarzrohr (Durchmesser 10 cm, Länge 40 cm) wurde auf die Platte gelegt, um den rohrförmigen Reaktor (1) mit einem offenen oberen Teil (3) zu bilden. Der Spalt zwischen dem unteren Teil (2) und dem Rohr wurde mit einem Dichtungsring versiegelt.

**[0058]** Ein offener Edelstahlzylinder, der einen Mikrofaserfilter (8) mit einem Durchmesser von 25,7 cm hält, wurde auf eine Weise über dem rohrförmigen Reaktor (1) platziert, dass der obere Teil (3) des rohrförmigen Reaktors (1) in den offenen Edelstahlzylinder hineinragt. Der Filter (8) wurde in einem Abstand von 60 cm zum ersten Einlass (4) des unteren Teils (2) für die Metallsulfidsammlung platziert.

**[0059]** Ein Brenngas von Methan (99,5 Vol.-% Westfalen)/O<sub>2</sub> (99,95 Vol.-% Westfalen) 1:1 nach Volumen wurde in den ersten Reaktor durch den ersten Einlass eingebracht. Nach dem Entzünden des Brenngases, indem es einem Funken ausgesetzt wurde, wurden 100 ml einer Vorläufermischung, die eine Metallquelle mit einer Konzentration von 0,25 M, eine Schwefelquelle und ein Lösungsmittel umfasst, in den rohrförmigen Reaktor (1) durch den ersten Einlass (4) eingebracht. Die Vorläufermischung wurde dem ersten Einlass (4) durch eine Spritzenpumpe (12) durch ein Verbindungsrohr (13) zugeführt. Tetrahydrothiophen (THT) wurde als die Schwefelquelle verwendet. Xylol wurde als das Lösungsmittel verwendet. Einzelheiten zu den getesteten Metallquellen und der Zusammensetzung der Vorläufermischung können der folgenden Tabelle 1 entnommen werden.

**[0060]** Zur gleichen Zeit, zu der die Vorläufermischung eingebracht wurde, wurde auch das Dispersionsgas in Form von reinem Sauerstoff (99,95 Vol.-% Westfalen) mit einem konstanten Druckabfall von 1,5 bar durch den zweiten Einlass (5) mit einer Strömungsrate wie in Tabelle 1 gezeigt eingebracht. Zur gleichen Zeit wurde O<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> vorgemischtes Gas in einem Verhältnis 2,2:1,2 in den rohrförmigen Reaktor (1) durch den dritten Einlass (6) eingebracht. Zur gleichen Zeit wurde ein Co-Strom von N<sub>2</sub> (99,99 Vol.-% Westfalen) als Inertgas in den rohrförmigen Reaktor (1) durch den vierten Einlass (7) mit einer Strömungsrate von 250 L/min eingebracht. Die Strömungsraten wurden jeweils über Bronkhorst-Massendurchflussregler gesteuert.

**[0061]** Die Metallsulfidpartikel (10) wurden unter Verwendung von reduzierenden Bedingungen synthetisiert, die bei einem Wert  $\phi$  von 2 liegen (O<sub>2</sub>, das für eine vollständige Verbrennung benötigt wird/Sauerstoff, der als Dispersionsgas bereitgestellt wird). Dies bedeutet, dass nur 50 % des Sauerstoffs, der theoretisch für eine vollständige Verbrennung benötigt wird, durch das Dispersionsgas bereitgestellt wurde.

**[0062]** Die Metallsulfidpartikel (10)-Partikel, die aus dem oberen Teil (3) des rohrförmigen Reaktors (1) austreten, wurden dann auf dem Filter (8) gesammelt, der durch einen Abzug (11) gestützt wurde, gefolgt von einem Abkratzen der Metallsulfidpartikel mit einem Spatel. Die Pulverproben wurden dann durch ein 250  $\mu$ m-Maschensieb gefiltert, um Partikel frei von Glasfilterfasern zu erhalten.

Tabelle 1:

Bs p.	Metallquelle	Schwefelquelle	Metall-Schwefel-Verhältnis	Strömungsrate Dispersionsgas [L/min]	Vorgemischtes Gas O <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub>	Metallsulfid NP Masse (mg)
1	Kupfer-naphthe nat	THT	1:36	2.43	2.2 + 1.2	CuS (830)
2	Kupfer-2-ethoxyhexanoat	THT	1:41	2.34	2.2 + 1.2	CuS (900)
3	Kobalt-naphthe nat	THT	1:34	2.46	2.2 + 1.2	CoS (1000)
4	Kobalt-2-ethylhexanoat	THT	1:40	2.42	2.2 + 1.2	CoS (900)
5	Bismutneodecanoat	THT	1:35	2.45	2.2 + 1.2	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (1500)
6	Zinn-2-ethylhexanoat	THT	1:42	2.41	2.2 + 1.2	SnS + SnS <sub>2</sub> (1100)

Bs p.	Metallquelle	Schwefelquelle	Metall-Schwefel-Verhältnis	Strömungsrate Dispersionsgas [L/min]	Vorgemischtes Gas O <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub>	Metallsulfid NP Masse (mg)
7	Indiumacetylacetonat	THT	1:43	2.35	2.2 + 1.2	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (820)
8	Silbernitrat	THT	1:45	2.30	2.2 + 1.2	Ag <sub>2</sub> S
9	Mangannaphthalenat	THT	1:34	2.46	2.2 + 1.2	MnS (700)
10	Zinknaphthalenat	THT	1:43	2.36	2.2 + 1.2	ZnS (500)

**[0063]** Die Mengen an Nanopartikeln (wie in Tabelle 1 gezeigt) in dem Filter wurden pro 100 ml des Zufuhrsprays erhalten.

**[0064]** Die Metallsulfid-Nanopartikel wurden durch XRD (Bruker D8 Discover) und BET (Quantachrome Nova4000) charakterisiert.

**[0065]** Die Fig. 2 zeigen die Röntgenmuster der Beispiele 1 und 2. Fig. 3 zeigt die Röntgenmuster der Beispiele 3 und 4. Die Fig. 4 bis 9 zeigen jeweils die Röntgenmuster der Beispiele 5 bis 10.

**[0066]** Die Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Messungen der bei Raumtemperatur entgasten Flamme aus Metallsulfiden sind in Tabelle 2 gezeigt:

Tabelle 2:

	$d_{\text{BET,RT}}$ (nm)
MnS	22.9
CoS	94.1
Cu <sub>2</sub> S	21.0
ZnS	22.0
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	12.4
SnS	10.8
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	31.4

**[0067]** Aus den erhaltenen Daten ist ersichtlich, daß

- Alle in Tabelle 1 aufgeführten Metallvorläufer-THT ergaben entsprechende Metallsulfide.
- Die Synthese dieser Sulfide in der reduzierenden Flamme führt zu Nanopartikeln von hoher Reinheit und Kristallinität
- die Technologie kann leicht skaliert werden.

**[0068]** Gemischte (dotierte) Metallsulfidpartikel, d.h. Metallsulfidpartikel, die zwei verschiedene Metalle umfassen, wurden auf die gleiche Weise hergestellt, mit der Ausnahme, daß eine Mischung von zwei verschiedenen Metallkomplexen als Metallvorläufer verwendet wurde. Einzelheiten zu den Verfahren zur Herstellung der gemischten Metallpartikel sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3:

Bs p.	Metallquelle	Schwefelquelle	Metall-Schwefel-Verhältnis	Strömungsrate Dispersionsgas [L/min]	Vorgemischtes Gas O <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub>	Metallzufuhr NP Masse (mg)
11	Indiumacetylacetonat / Zinn-2-ethylhexanoat	Thiophen	1:46	2.3	2.2 + 1.2	2% Sn dotiertes In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (700)
12	Indiumacetylacetonat / Zinn-2-ethylhexanoat	Thiophen	1:46	2.3	2.2 + 1.2	10% Sn dotiertes In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (650)
13	Indiumacetylacetonat / Zinn-2-ethylhexanoat	Thiophen	1:46	2.3	2.2 + 1.2	43% Sn dotiertes In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (700)

**[0069]** Die Fig. 10 bis 12 zeigen jeweils die Röntgenmuster der Beispiele 11 bis 13.

**[0070]** Die Merkmale, die in der vorstehenden Beschreibung und in den abhängigen Ansprüchen offenbart sind, können sowohl separat als auch in einer beliebigen Kombination davon Material zum Realisieren der Aspekte der Offenbarung sein, die in den unabhängigen Ansprüchen in verschiedenen Formen davon gemacht sind.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- EP 1760043 A1 [0004]
- WO 2013/155638 A2 [0005]

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines Metallsulfidmaterials, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:
  - i) Bereitstellen eines rohrförmigen Reaktors (1), wobei
    - a) der rohrförmige Reaktor einen unteren Teil (2) und einen oberen Teil (3) umfasst; und
    - b) der untere Teil (2) einen ersten Einlass (4), einen zweiten Einlass (5), einen dritten Einlass (6) und einen vierten Einlass (7) umfasst;
  - ii) Einbringen
    - einer Vorläufermischung, die eine Metallquelle, eine Schwefelquelle und ein Lösungsmittel umfasst, in den rohrförmigen Reaktor (1) durch den ersten Einlass (4);
    - eines Dispersionsgases, das O<sub>2</sub> umfasst, in den rohrförmigen Reaktor (1) durch den zweiten Einlass (5);
    - eines vorgemischten Gases, das O<sub>2</sub> und ein Brenngas umfasst, in den rohrförmigen Reaktor (1) durch den dritten Einlass (6); und
    - eines Inertgases in den rohrförmigen Reaktor (1) durch den vierten Einlass (7); um eine Atmosphäre zu erhalten;
  - iii) Entzünden der Atmosphäre, um das Metallsulfidmaterial (10) zu erhalten; und
  - iv) Sammeln des Metallsulfidmaterials, vorzugsweise mit einem Filter (8), wobei der Filter (8) an oder über und in Nähe zum oberen Teil angeordnet ist.
2. Verfahren zur Herstellung eines Metallsulfidmaterials nach Anspruch 1, wobei der erste Einlass (4) ungefähr in der Mitte des unteren Teils (2) angeordnet ist.
3. Verfahren zur Herstellung eines Metallsulfidmaterials nach Anspruch 1 oder 2, wobei der zweite Einlass (5) näher am ersten Einlass (4) angeordnet ist als der dritte Einlass (6) und der vierte Einlass (7); und der dritte Einlass (6) näher am ersten Einlass (4) angeordnet ist als der vierte Einlass (7).
4. Verfahren zur Herstellung eines Metallsulfidmaterials nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der zweite Einlass (5), der dritte Einlass (6) und der vierte Einlass (7) jeweils eine ungefähr kreisförmige Form aufweisen und den ersten Einlass (4) konzentrisch umgeben.
5. Verfahren zur Herstellung eines Metallsulfidmaterials nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein Abstand zwischen dem ersten Einlass (4) und dem zweiten Einlass (5) von 2 mm bis 10 mm beträgt.
6. Verfahren zur Herstellung eines Metallsulfidmaterials nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein Atomverhältnis von Metall zu Schwefel in der Vorläufermischung von 1:5 bis 1:40 beträgt.
7. Verfahren zur Herstellung eines Metallsulfidmaterials nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Metallvorläufer ein Metallsalz, ein Metallkomplex oder eine Mischung von zwei oder mehr davon ist.
8. Verfahren zur Herstellung eines Metallsulfidmaterials nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Schwefelquelle ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Thiophen, Tetrahydrothiophen, Propanthiol, Thioharnstoff, Schwefel und Mischungen davon.
9. Verfahren zur Herstellung eines Metallsulfidmaterials nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Dispersionsgas in den Rohrreaktor (1) durch den zweiten Einlass (5) mit einer Strömungsrate von 2 bis 10 L/min eingebracht wird.
10. Verfahren zur Herstellung eines Metallsulfidmaterials nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein Volumenverhältnis von O<sub>2</sub> zu Brenngas in dem vorgemischten Gas von 1:1 bis 3:1 beträgt.
11. Verfahren zur Herstellung eines Metallsulfidmaterials nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Inertgas in den rohrförmigen Reaktor (1) durch den vierten Einlass (7) mit einer Strömungsrate von 200 bis 600 L/min eingebracht wird.
12. Metallsulfidmaterial, das durch ein Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche erhältlich ist.

Es folgen 7 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

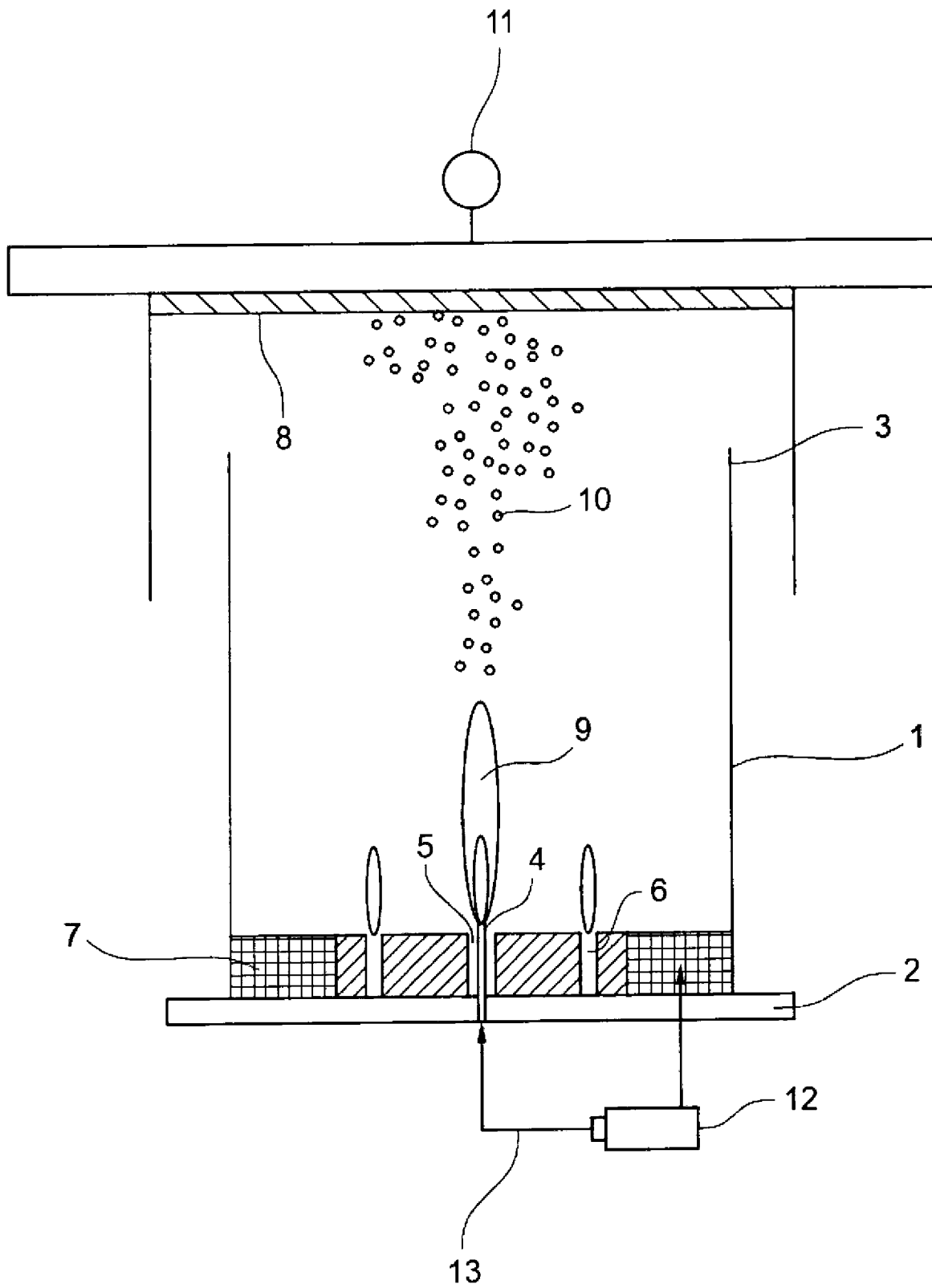


Fig. 1

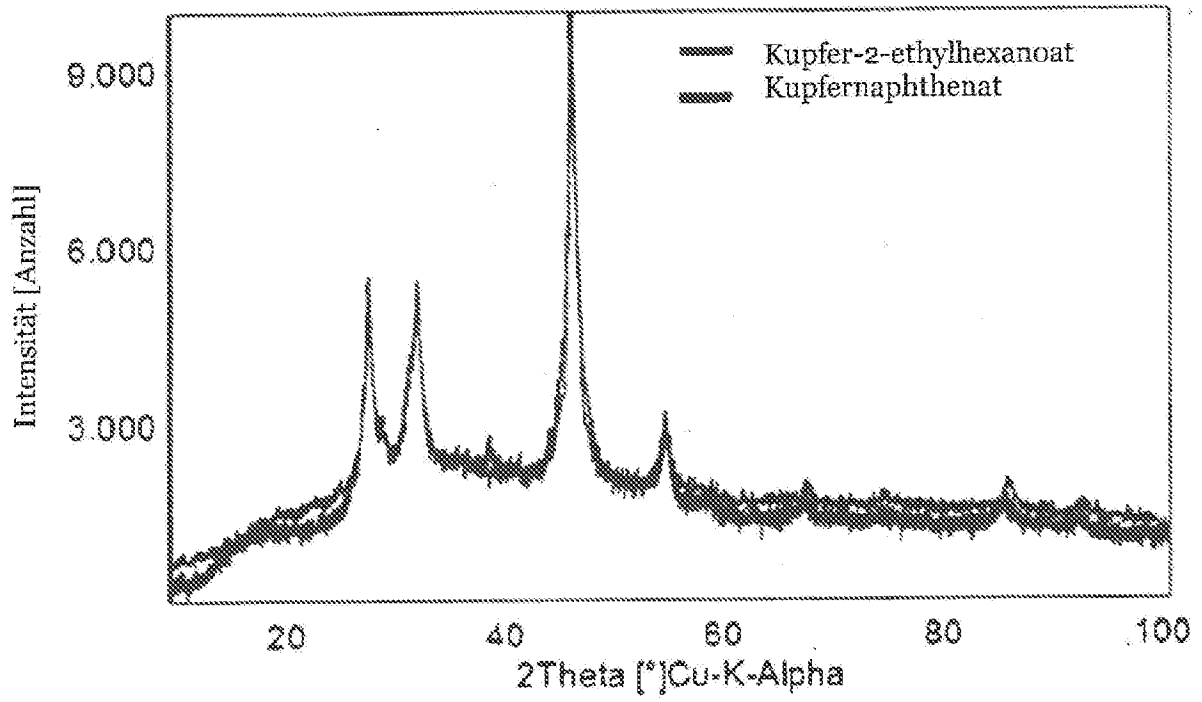


Fig. 2

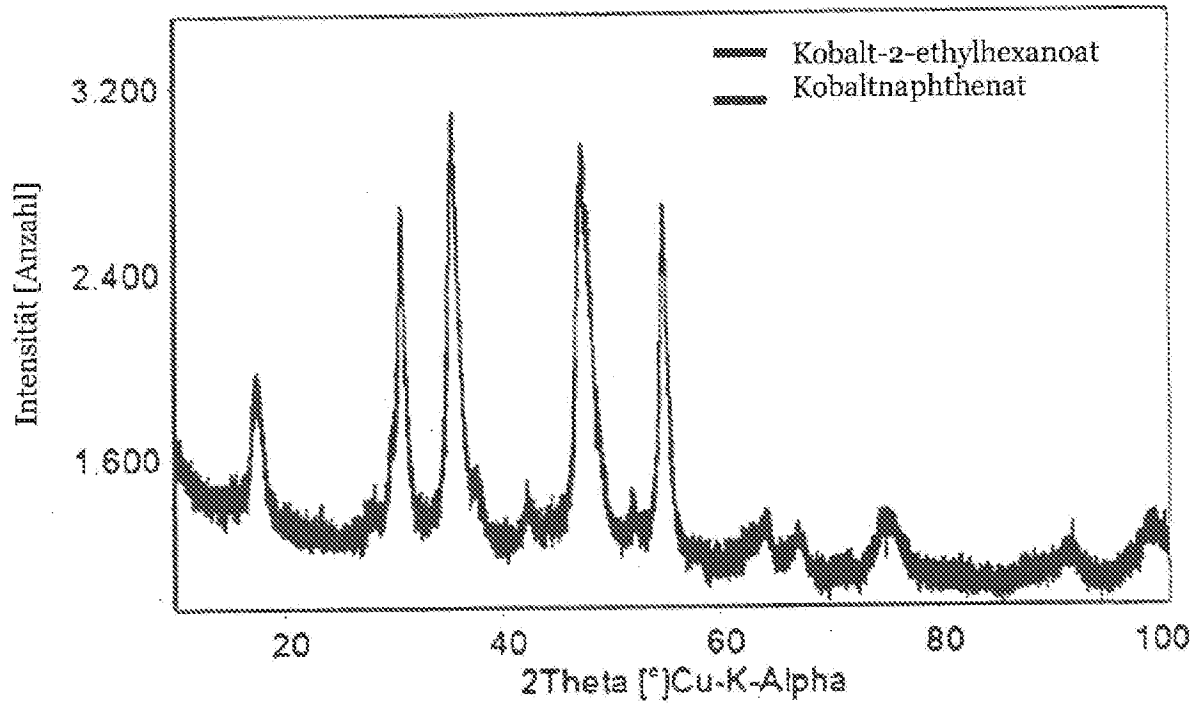


Fig. 3

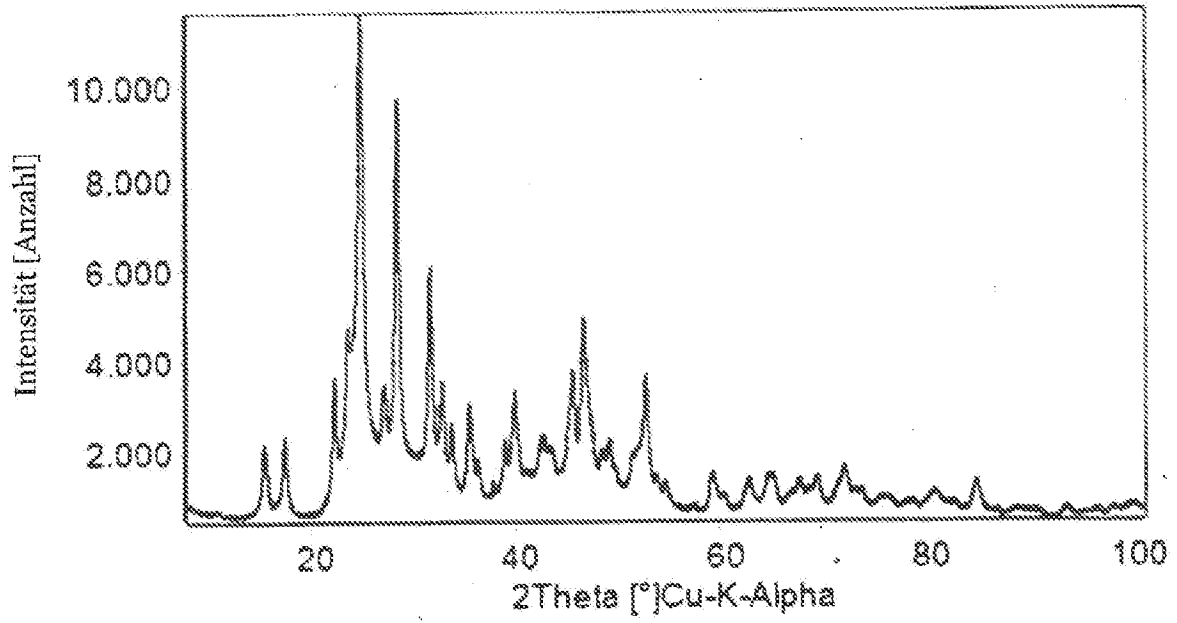


Fig. 4

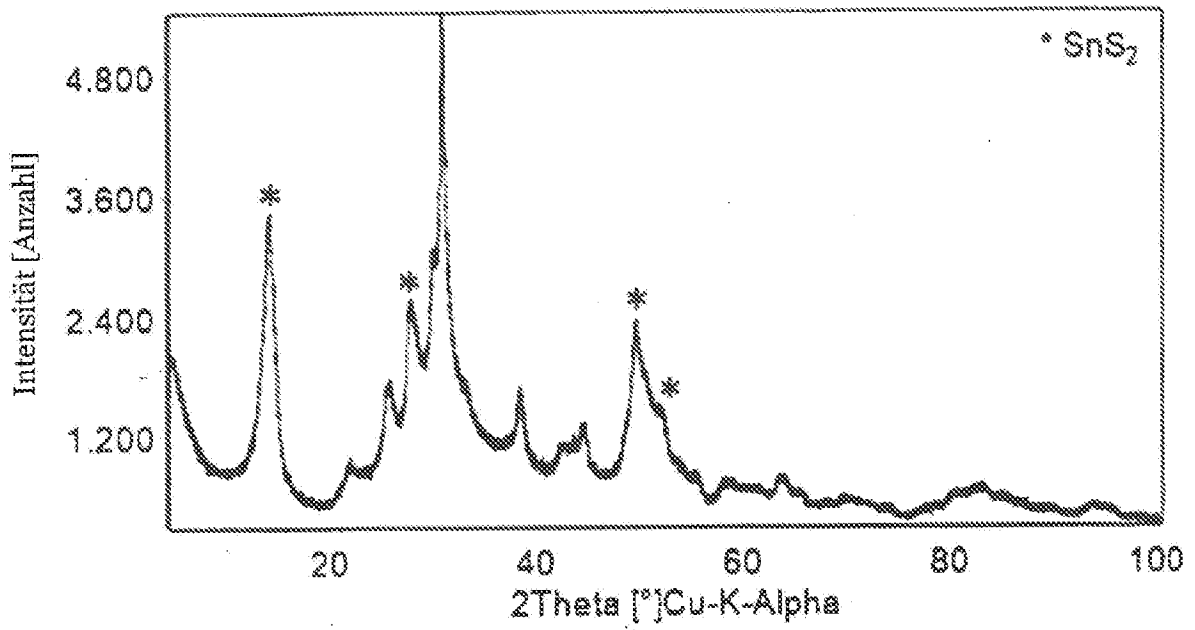


Fig. 5



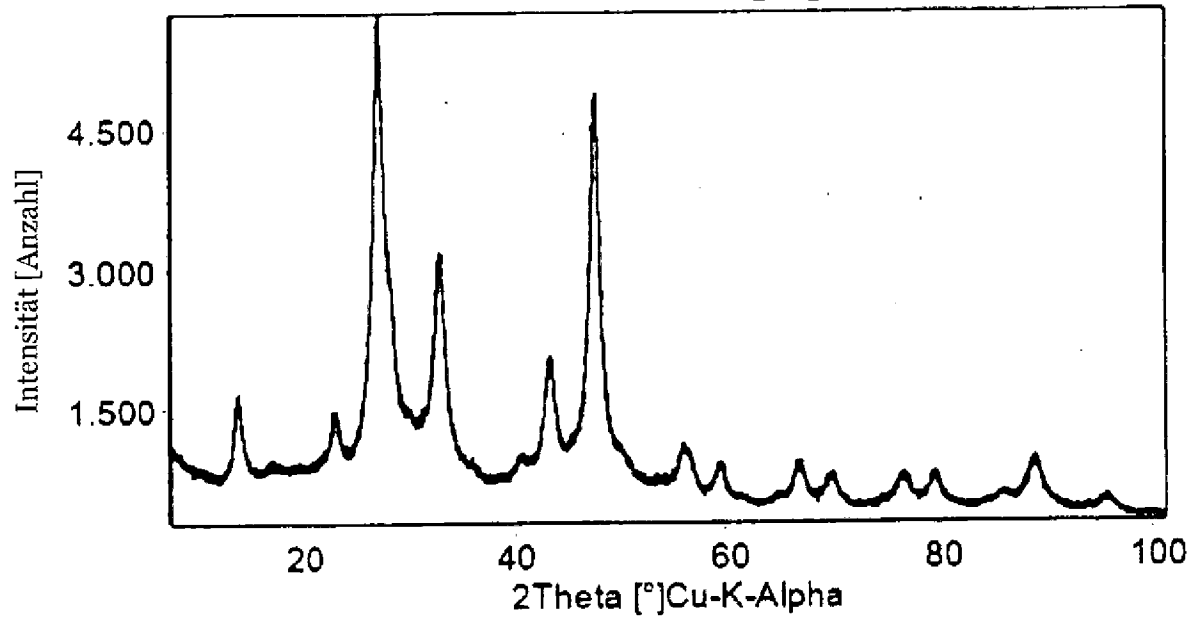


Fig. 6

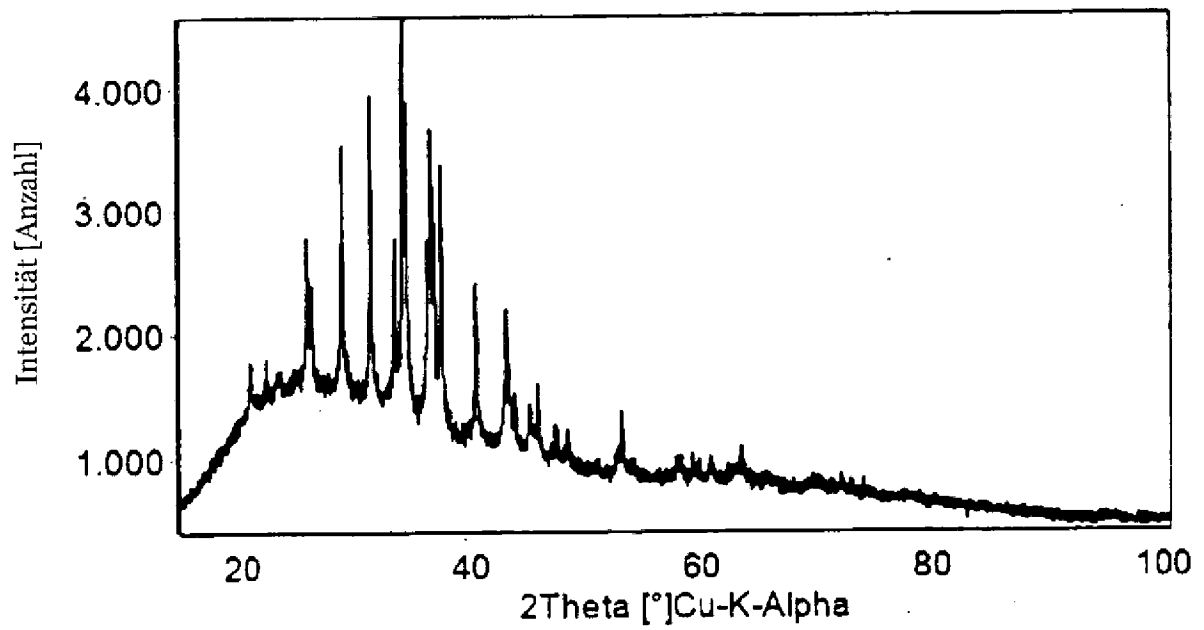


Fig. 7

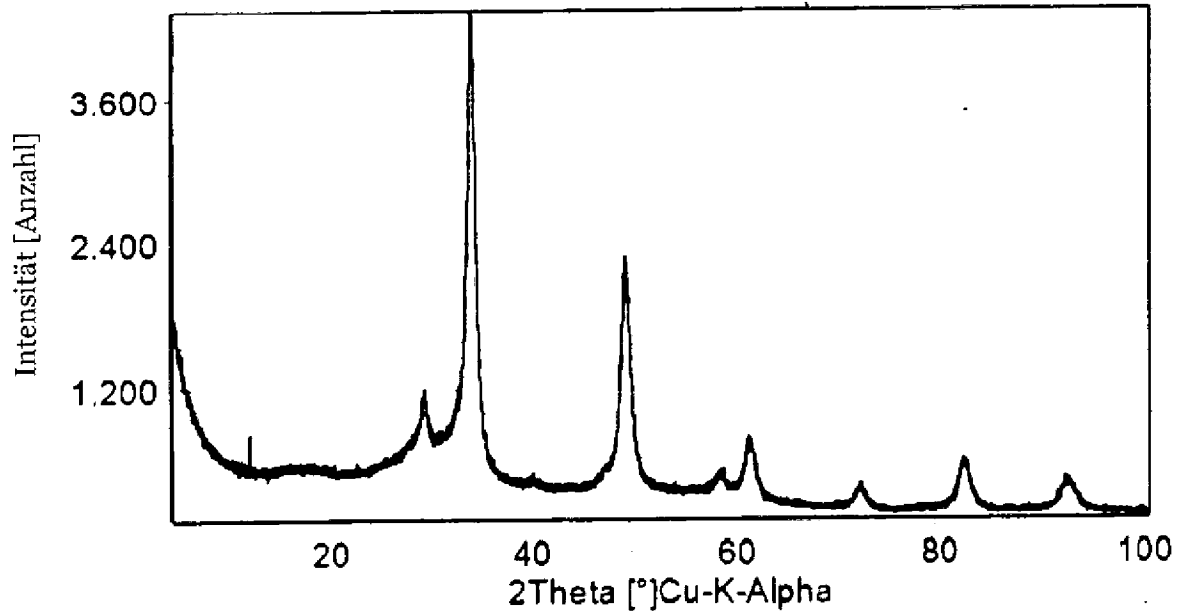


Fig. 8

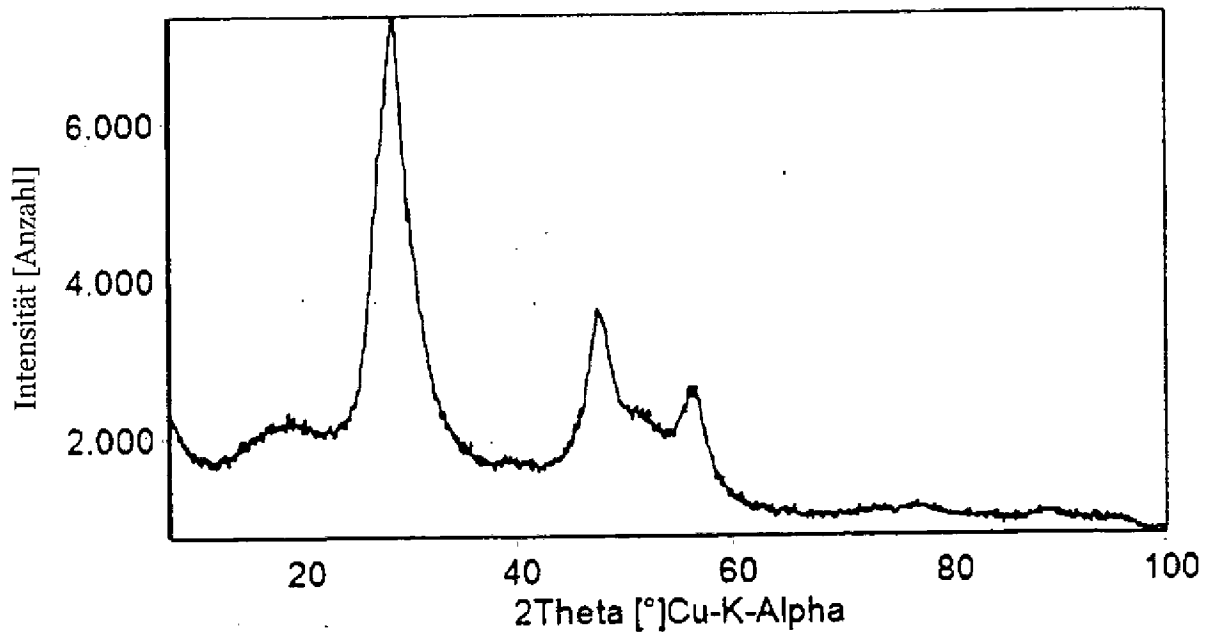


Fig. 9

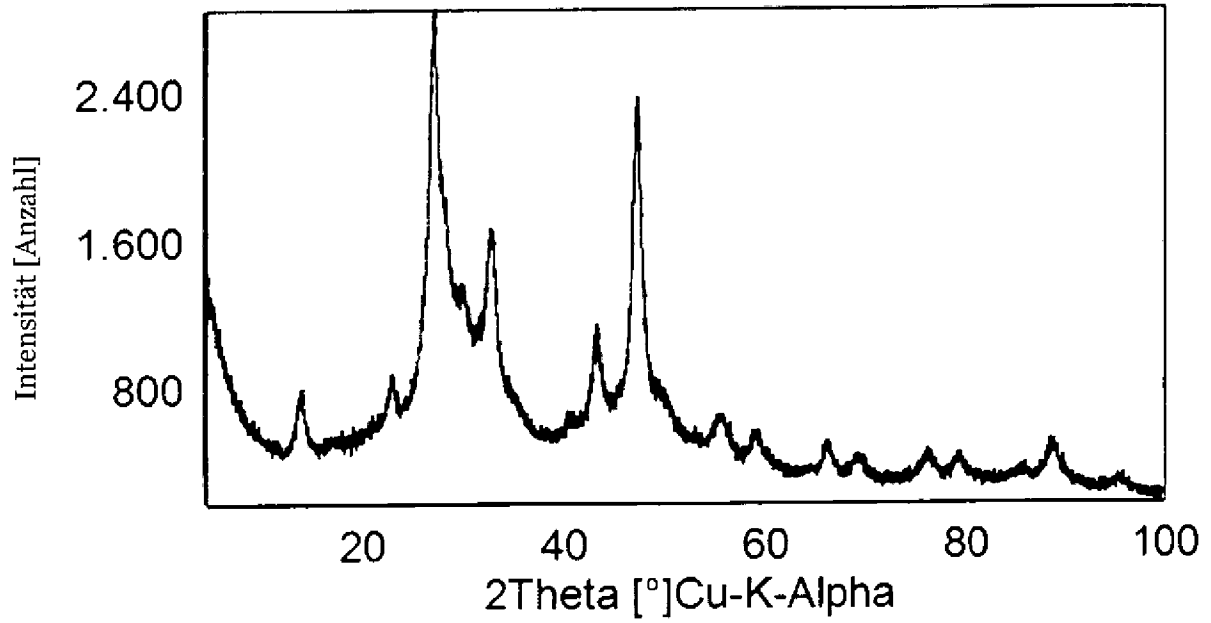


Fig. 10

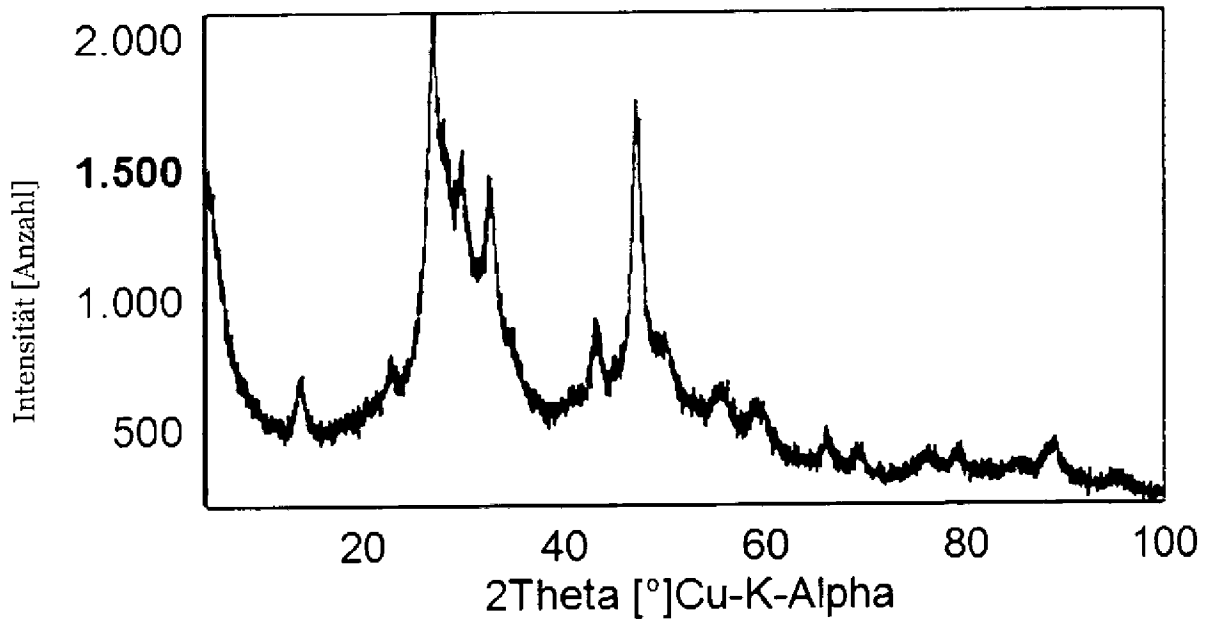


Fig. 11

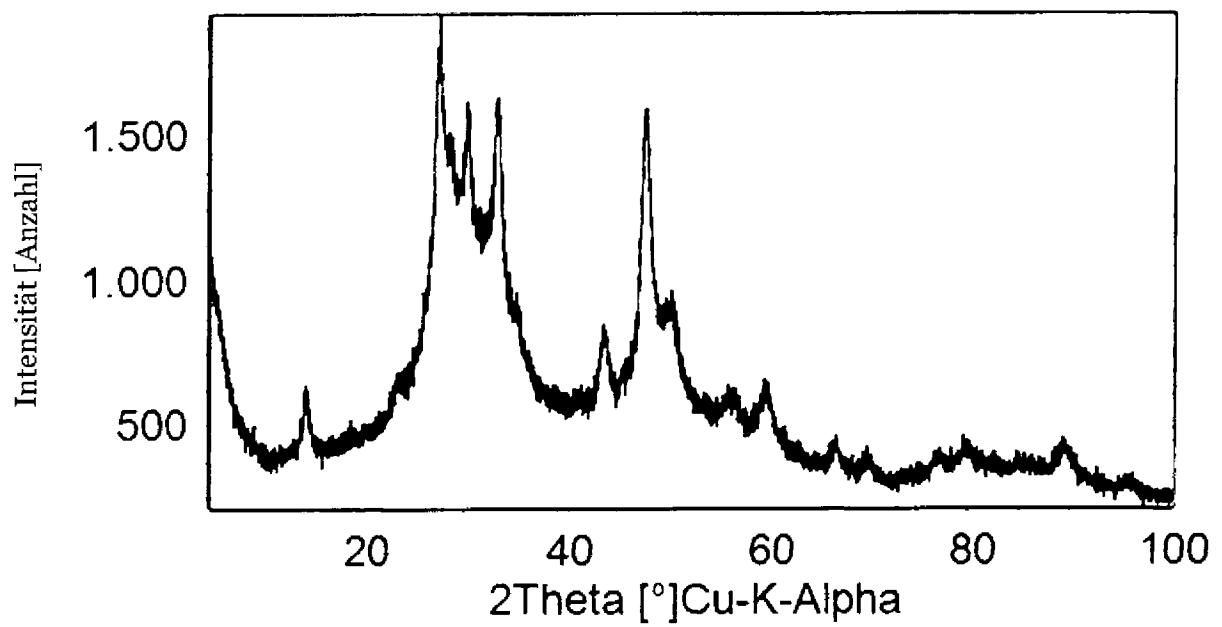


Fig. 12