

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Juli 2010 (22.07.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/081910 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**C01B 21/06** (2006.01) **C03C 17/22** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/050574

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. Januar 2010 (19.01.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2009 005 095.7  
19. Januar 2009 (19.01.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR  
FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.** [DE/  
DE]; Hofgartenstraße 8, 80539 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHMIDT, Carsten  
Ludwig** [DE/DE]; Im Königsfeld 24, 66130 Saarbrücken  
(DE). **JANSEN, Martin** [DE/DE]; Burghalde 18/1,  
71229 Leonberg (DE).

(74) Anwalt: **DEY, Michael**; Weickmann & Weickmann,  
Postfach 860 820, 81635 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,  
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,  
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,  
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz  
2 Buchstabe g)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBONITRIDES BY MEANS OF A POLYCONDENSATION OR SOL-GEL ME-  
THOD USING HYDROGEN-FREE ISOCYANATES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CARBONITRIDEN ÜBER POLYKONDENSATIONS- BZW.  
SOL-GEL-VERFAHREN UNTER VERWENDUNG WASSERSTOFF-FREIER ISOCYANATE

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing hydrogen-free carbon nitrides, in particular carbon nitrides  
of the stoichiometry  $C_3N_4$ . The carbon nitrides are synthesized using hydrogen-free reactants, namely inorganic isocyanates that  
release only  $CO_2$  when thermally treated. In particular, a way of cheaply and efficiently providing carbonitrides, advantageously in  
the form of powders or coatings, is proposed.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff-freien Kohlenstoffni-  
triden, insbesondere von Kohlenstoffnitriden der Stöchiometrie  $C_3N_4$ . Die Synthese erfolgt unter Verwendung wasserstofffreier  
Edukte, nämlich anorganischer Isocyanate, welche bei thermischer Behandlung ausschließlich  $CO_2$  abspalten. Insbesondere wird  
ein Weg vorgeschlagen, kostengünstig und effizient Carbonitride bereitzustellen, zweckmäßig in Form von Pulvern oder Be-  
schichtungen.



WO 2010/081910 A2

- 1 -

## **Verfahren zur Herstellung von Carbonitriden über Polykondensations- bzw. Sol-Gel-Verfahren unter Verwendung Wasserstoff-freier Isocyanate**

5

### **Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
10 Wasserstoff-freien Kohlenstoffnitriden, insbesondere von Kohlenstoffnitriden  
der Stöchiometrie  $C_3N_4$ . Die Synthese erfolgt unter Verwendung  
Wasserstoff-freier Edukte, nämlich anorganischer Isocyanate, welche bei  
thermischer Behandlung ausschließlich  $CO_2$  abspalten. Insbesondere wird  
ein Weg vorgeschlagen, kostengünstig und effizient Carbonitride  
15 bereitzustellen, zweckmäßig in Form von Pulvern oder Beschichtungen.

### **Stand der Technik**

Die Erforschung von Kohlenstoffnitriden, auch Carbonitride genannt, ist ein  
20 modernes Thema der anorganischen Materialforschung. Es wird  
wissenschaftlich seit 1906 untersucht. Seit den umfassenden Arbeiten von  
Franklin ab 1922 ist sichergestellt, dass im ternären System C-N-H bzw. im  
quaternären System C-N-O-H letztlich nur ein heterogenes C-N-H-Polymer  
erhalten werden kann, welches als Polyamin mit dem Trivialnamen „Melon“  
25 bekannt ist. Durch Untersuchungen von Franklin, Takimoto, Finkelstein und  
Komatsu ist wohlbekannt, dass nahezu jedes wasserstoffhaltige Edukt über  
Derivate der Grundkörper Melamin, Melem und Melam schließlich zum  
Melon führt. Die zahlreichen chemischen Pfade sind ausreichend  
dokumentiert.

30

Durch zahlreiche theoretische Arbeiten motiviert, hat es nicht an Versuchen  
gefehlt ein Carbonitrid der Stöchiometrie  $C_3N_4$  durch weitere Thermolyse von  
Melon bereitzustellen. Dieses Carbonitrid soll herausragende mechanische  
Eigenschaften aufweisen. Alle eingeschlagenen Wege führten bis dato zu

- 2 -

mehr oder minder uneinheitlichen Produktgemischen, welche neben C und N noch Heteroelemente wie Halogenide, Silizium, Sauerstoff, Schwefel, Alkalimetalle und insbesondere Wasserstoff beinhalten. Neben polymeren Melon (C-N-H-Polymer) entstehen hydrogenierter Kohlenstoff (C-H-Polymer), Azulminsäure (C-N-H-Polymer) und Cyamelid (C-N-O-H-Polymer). Tatsächlich wirken alle Arten von Verunreinigungen in den notorisch labilen C-N-Polymeren nachteilig. So können  $\text{Li}^+$  und  $\text{Cl}^-$  interkaliert werden, Si katalysiert die Graphitisierung, S wird ins Netzwerk eingebaut usw. Insbesondere die Präsenz von Wasserstoff ist als ein Haupthinderungsgrund für die Bereitstellung eines sauberen, reproduzierbarem und definiertem Carbonitrid anzusprechen.

Während im binären System C-N nur gasförmiges  $\text{N}_2$  und  $(\text{CN})_2$  entstehen können, welche einer gewünschten Stöchiometrie entgegenwirken, so liegen schon im ternären System C-N-H zusätzlich die leicht flüchtigen Verbindungen  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{NCN}$  vor. Somit ist der Zerstörung eines homogenen C-N-Netzwerkes mit definierter Stöchiometrie viel Raum gegeben. Tatsächlich ist lange bekannt, dass die gleichzeitige Präsenz von Stickstoff und Wasserstoff in einem Kohlenstoff-basierten Netzwerk/Polymer sehr leicht und effizient reinen Kohlenstoff ergibt (purifier-Effekt). Man macht sich diesen Umstand bei der Synthese von hochwertigem Graphit zunutze.

Die Verhältnisse im quaternären System C-N-O-H sind noch unübersichtlicher. Untersuchungen an Systemen wie C-N-S und C-N-S-H (z.B.  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) brachten auch keine entscheidenden Vorteile. Im Gegenteil, Schwefel wird hartnäckig festgehalten und kann in größeren Mengen im polymeren Produkt nachgewiesen werden (Franklin et al., Purdy et al.). Dies liegt insbesondere daran, dass es keine merkliche Triebkraft zur Bildung von elementarem S bzw.  $\text{CS}_2$  zu geben scheint. Aus den Ausführungen geht hervor, dass Wasserstoff und alle anderen Verunreinigungen möglichst ausgeschlossen sein müssen. Tatsächlich kann man nach dem Stand des Wissens davon ausgehen, dass die Abwesenheit von Wasserstoff als eine zwingende Voraussetzung zur erfolgreichen Synthese eines reinen  $\text{C}_3\text{N}_4$  zu

gelten hat.

Verbindungen im binären System C-N wurden mit Hilfe sehr aufwendiger physikalischer Methoden hergestellt. Diese umfassen Mikro- und Radiowellensynthesen, Gasphasenabscheidungen, Plasmaprozesse sowie reaktives Sputtern. All den Methoden gemein ist die sehr komplizierte Prozessführung in Verbindung mit hohen Kosten und geringem Durchsatz. Nach dem Stand der Technik erscheint es sehr unwahrscheinlich, dass es gelingt ein marktfähiges Verfahren auf dieser Grundlage bereitzustellen. Hinzu kommt, dass die genannten Prozesse keiner chemischen Kontrolle unterliegen und somit oft zu nicht reproduzierbaren oder sogar widersprüchlichen Resultaten führen. Durch die komplexe Natur der Verfahren werden oft vielfältige Verunreinigungen ausgemacht, die der erfolgreichen Synthese im Wege stehen. Tatsächlich ist die Synthese eines phasenreinen  $C_3N_4$  (belegt durch Elementanalytik) in all diesen Ansätzen nicht gelungen.

Chemische Synthesemethoden in Richtung eines Wasserstoff-freien  $C_3N_4$  werden immer wieder vorgeschlagen. Es liegt hierbei der Grundgedanke vor, durch Wahl eines geeigneten (molekularen) Vorläufers/Eduktes eine geeignete Stöchiometrie vorzugeben und diese bis ins gewünschte Produkt zu konservieren. Diese Ansätze, welche alle auf Triazinbasis fungieren, blieben allerdings ohne belegbaren Erfolg.

So ist im US-Patent 5,606,056 (1997) eine Methode vorgeschlagen worden, ausgehend von substituierten Triazinen durch geeignete inter- und intramolekulare Zersetzungsreaktionen ein  $C_3N_4$  bereitzustellen. Tatsächlich werden aber nur äußerst dünne Filme erhalten (bis zu 400 nm) welche nicht umfassend charakterisiert werden können. Des Weiteren verläuft der vorgeschlagene CVD-Prozess nicht wie erwünscht, es werden explizit flüchtige Produktgemische erhalten, welche nach der Theorie nicht auftreten sollten oder dürfen. Hinzu kommt, dass im IR eine Bande bei  $3200\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird, welche sehr deutlich für OH-Gruppen spricht. Somit liegt

eindeutig eine wasserstoffhaltige Probe vor. Die Herstellung von Pulvern ist mit diesem Weg nicht zu erreichen. Aufgrund der geringen Schichtdicken ist kein mechanischer Schutz zu erwarten.

- 5 Im DE-Patent 197 06 028 (1998) werden Halogentriazine mit substituierten Carbodiimiden zur Reaktion gebracht. Auch in diesem Falle werden wasserstoffhaltige Proben erhalten was anhand der Elementanalytik bzw. der IR-Spektroskopie belegt werden kann (Banden bei  $3130\text{ cm}^{-1}$  und  $3077\text{ cm}^{-1}$ ). Des Weiteren ist die komplette Abwesenheit von Halogenen bzw.
- 10 Silizium nicht sichergestellt. Hinzukommt, dass das Produkt feuchtigkeitsempfindlich ist, was mit einem reinem  $\text{C}_3\text{N}_4$  nicht in Einklang zu bringen ist. Schließlich werden auf diesem Weg nur Pulver erhalten, Beschichtungen sind nicht zugänglich.
- 15 US-Patent 6,428,762 (2002) schlägt die Synthese des  $\text{C}_3\text{N}_4$  ausgehend von Halogentriazinen und Alkalimetallnitriden vor. Es werden wasserstoffhaltige (Elementanalyse und IR) pulverförmige Proben erhalten. Außerdem wird mittels Raman-Spektroskopie die Präsenz von graphitischem Kohlenstoff klar belegt, so dass in diesem Fall von einem unsauberen und teilweise
- 20 zersetzten Produkt ausgegangen werden muss. Die Dichte der Proben ist überraschend gering ( $1.34\text{--}1.38\text{ g/cm}^3$ ) und die Verwendung dieser Präparate zur Darstellung von Hartstoffen fraglich. Schließlich sind auch in diesem Falle keine Beschichtungen möglich.
- 25 In DE-Patent 102005014590 (2006) wird ebenfalls ein Verfahren, basierend auf der Zersetzung eines substituierten Triazines, vorgeschlagen. Auch in diesem Falle liegen verunreinigte Produkte vor. Es werden unerwünschte Halogenid-Verunreinigungen aufgefunden, die IR-Spektroskopie zeigt klar und deutlich breite Banden zwischen  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Somit muss
- 30 auch in diesem Fall von wasserstoffhaltigen Präparaten die Rede sein.

In WO 2006/087411 (2006) wird vorgeschlagen, Alkalimetallrhodanide zu zersetzen, um Carbonitride herzustellen. Das vorgeschlagene Verfahren

wurde bereits 1998 von Purdy et al. publiziert und die im Patent dargelegten Spekulationen stehen im klaren Gegensatz zu den Resultaten von Purdy et al. In WO 2006/087411 werden keine eigenen Messungen offen gelegt, die die Aussagen von Purdy et al. entkräften. In jedem Falle müssen die  
5 unbekannten Alkalimetallsalze mit Wasser oder protischen Lösemitteln ausgewaschen werden. Dies führt nach dem Stand der Technik zu nachweisbaren OH bzw. NH-Funktionen im Präparat. Auch die Herstellung von Beschichtungen ist mit diesem Verfahren kaum zu erreichen.

10 Eine Aufgabe der Erfindung besteht somit darin, Wasserstoff-freie Kohlenstoffnitride bereitzustellen.

Die gestellte Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstoffnitrids umfassend die Schritte (i) Bereitstellen eines  
15 Wasserstoff-freien, anorganischem Isocyanats und (ii) thermische Behandlung des Wasserstoff-freien, anorganischem Isocyanats, wobei dieses durch CO<sub>2</sub>-Abstraktion in ein Kohlenstoffnitrid überführt wird.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung eines Wasserstoff-freien Kohlenstoffnitrids bereitgestellt. Mit dem erfindungsgemäßen  
20 Verfahren kann insbesondere ein Kohlenstoffnitrid erhalten werden, welches einen Anteil an Wasserstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kohlenstoffnitrids von < 1 Gew.-%, mehr bevorzugt < 0,1 Gew.-%, noch mehr bevorzugt < als 0,01 Gew.-% aufweist. Insbesondere wird ein  
25 Kohlenstoffnitrid hergestellt, welches vollständig Wasserstoff-frei ist.

Ein solches Wasserstoff-freies Kohlenstoffnitrid wird erfindungsgemäß erhalten, indem als Ausgangsmaterial ein Wasserstoff-freies anorganisches Isocyanat eingesetzt wird. Weiterhin wurde erfindungsgemäß festgestellt,  
30 dass solche Wasserstoff-freien anorganische Isocyanate durch thermische Behandlung unter CO<sub>2</sub>-Abstraktion in ein Kohlenstoffnitrid überführt werden. Die Abwesenheit von Wasserstoff im Produkt wird somit erfindungsgemäß durch Verwendung Wasserstoff-freier Edukte gewährleistet.

Bevorzugt findet die thermische Behandlung unter Schutzgas statt, beispielsweise unter Argon oder Stickstoff. Dabei wird ausschließlich  $\text{CO}_2$  abgespalten. Die thermische Behandlung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von bis zu 500 °C, mehr bevorzugt bis zu 470 °C, noch mehr bevorzugt bis zu 450 °C. Zur Umsetzung wird das Ausgangsmaterial vorzugsweise mit einer Temperatur von mindestens 200 °C, mehr bevorzugt mindestens 300 °C und noch mehr bevorzugt mindestens 400 °C behandelt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Kohlenstoffnitrid, insbesondere ein Kohlenstoffnitrid der Formel  $\text{CN}_x$  hergestellt, worin  $x = 0,1$  bis 1,33. Bei einem solchen Kohlenstoffnitrid handelt es sich um ein dichtes, dreidimensional hochvernetztes anorganisches Makromolekül, welches vorzugsweise in Form eines Pulvers oder einer Beschichtung vorliegt. Vorzugsweise ist das Kohlenstoffnitrid ausschließlich aus den Atomen C und N zusammengesetzt. Das erhaltene Kohlenstoffnitrid weist vorzugsweise eine Stöchiometrie im Bereich von  $x = 0,5$  bis 1,33, mehr bevorzugt  $x = 1$  bis 1,33 auf. Am meisten bevorzugt liegt die Stöchiometrie  $\text{CN}_{1,33}$  (entspricht  $\text{C}_3\text{N}_4$ ) vor.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, Kohlenstoffnitrid in großen Mengen, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 1 g durch einfache Reaktionssequenzen herzustellen. Es ist aber auch möglich, das Kohlenstoffnitrid in Form einer Beschichtung oder eines Films, insbesondere auf geeigneten Substraten zu bilden.

Besonders bevorzugt werden reine, anorganische Isocyanate bei höheren Temperaturen unter Schutzgas (z.B. Argon oder Stickstoff) polykondensiert. Dabei wird ausschließlich  $\text{CO}_2$  abgespalten.

Während der Reaktionsfolge wird der Ansatz vorzugsweise in bestimmten Intervallen, z.B. alle 6 h bis 10 h, insbesondere alle 8 h, abgekühlt und zerkleinert, z.B. gemörst, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu

- 7 -

gewährleisten. Die Gesamtdauer der Polykondensation liegt zwischen 8 bis 24 h. Unter Normaldruck ( $p = 1 \text{ atm}$ ) kann die Kondensation bis zu einer Temperatur von  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden. Bevorzugt sind maximal  $475 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und besonders bevorzugt maximal  $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Höhere Temperaturen  
5 erfordern die Anwendung von Hochdruckbedingungen ( $p > 1 \text{ atm}$ ).

Wahlweise kann die Polykondensation auch oder gleichzeitig in geeigneten Löse- oder Dispersionsmitteln durchgeführt werden, z.B. hochsiedenden flüssigen Lösemitteln (vorzugweise mit einem Siedepunkt  $> 130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  
10 ionischen Flüssigkeiten, Salzschnmelzen etc. Dies ist allerdings nicht bevorzugt. Außerdem kann die Polykondensation unter vermindertem Druck durchgeführt werden. Auch dies ist aber nicht bevorzugt.

Die thermische Behandlung erfolgt erfindungsgemäß bevorzugt in  
15 Anwesenheit einer katalytischen Menge Quecksilbers. Besonders bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung an einem Quecksilberkontakt unter Schutzgasatmosphäre.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Reaktion liegt in der Umsetzung der  
20 reinen, festen Isocyanate am Quecksilber (Hg)-Kontakt unter einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff in einem geschlossenen Gefäß (Autoklav, Glasampulle etc.).

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform besteht in der Dispergierung des  
25 Isocyanates in ein organisches Lösemittel, insbesondere in ein polares aprotisches Lösungsmittel. Besonders bevorzugt werden als Lösungsmittel Diethylether oder Acetonitril eingesetzt. Nach einigen Minuten Rühren wird ein viskoses Sol erhalten, welches für Beschichtungen geeignet ist. Nach der Beschichtung wird das Lösemittel verdampft und das abgeschiedene  
30 anorganische Makromolekül verdichtet, insbesondere unter Schutzgas, wie etwa  $\text{N}_2$ .

Als Isocyanat-basierte Edukte kommen insbesondere alle explizit



- 8 -

Wasserstoff-freien Vertreter in Frage, aus denen durch  $\text{CO}_2$ -Abstraktion ein Feststoff der empirischen Formel „ $\text{C}_3\text{N}_4$ “ resultiert. Dies umfasst z.B. molekulare, monomere Isocyanate, wie etwa Cyanogen-isocyanat, Tris-isocyanato-s-Triazin oder daraus resultierende Oligomere (Assoziat) sowie  
5 makromolekulare Polyisocyanate  $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_x$  oder  $[(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{NCO})_3]_x$ , wobei  $x$  eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 3 bis 100, bevorzugt von 5 bis 50 und am meisten bevorzugt von 10 bis 40 ist. Bevorzugt ist die Verwendung der Polyisocyanate, besonders bevorzugt ist die Verwendung von polymerem  $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_x$ . Die Edukte sind bekanntermaßen  
10 feuchtigkeitsempfindlich und werden demnach unter Schutzgasbedingungen gehandhabt. Die Methoden zur Bereitstellung und Gewährleistung sowie dem Arbeiten mit geeigneten Schutzgasen sind dem Fachmann bekannt.

$(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_x$  ist nach mehreren Methoden darstellbar. Dies umfasst z.B. die  
15 Umsetzung von  $\text{XCN}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) mit Elementisocyanaten  $\text{E}(\text{NCO})_x$ . Geeignete Elemente sind hierfür z.B. Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, Cu, Ag, Au, Zn. Die Isocyanate der Elemente sind durch bekannte Metathesereaktionen zugänglich. Bevorzugt ist die Umsetzung von  $\text{ClCN}$  mit Elementisocyanaten, besonders bevorzugt ist die  
20 Umsetzung von  $\text{ClCN}$  mit  $\text{AgNCO}$ . Eine andere Möglichkeit besteht in der thermischen Zersetzung von  $\text{CuNCO}$  (Kupferisocyanat) oder  $\text{AgNCO}$  (Silberisocyanat) unter Vakuumbedingungen. Vorteilhaft ist die Verwendung von  $\text{AgNCO}$ . Eine weitere Möglichkeit besteht in der Umsetzung von Cyanamid mit Carbonylbisimidazol (Staabs Reagenz).

25  $[(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{NCO})_3]_x$  lässt sich herstellen durch Umsetzung von  $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  (Cyanurchlorid) mit  $\text{AgNCO}$ , oder durch Umsetzung von  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$  (Melamin) mit Oxalylchlorid oder Phosgen. Bevorzugt ist die thermische Zersetzung des entsprechenden Acylazides via thermisch-induzierter  
30 Lossen-Umlagerung.

Andere bekannte Methoden der Darstellung von Isocyanaten sind dem Fachmann bekannt und können ebenfalls zur Anwendung kommen.

Die so dargestellten (polymeren) Isocyanate sind feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen. Sie können mittels IR, UV, MS, NMR und Elementanalyse eindeutig charakterisiert werden. Besonders aussagekräftig sind die Elementanalyse und die IR-Spektroskopie. Im IR lassen sich im Falle des  $C_2N_2O$  charakteristische Banden bei  $2288\text{ cm}^{-1}$ ,  $2342\text{ cm}^{-1}$ ,  $1793\text{ cm}^{-1}$  und  $1382\text{ cm}^{-1}$  finden. Die geforderte Abwesenheit von Wasserstoff wird durch das komplette Fehlen der N-H, O-H oder C-H Banden sichergestellt. Die Elementanalyse für  $C_2N_2O$  ergibt folgende Werte [berechnet]: C: 35.47 wt% [35.31], N: 41.51 wt% [41.18], O: 19.30 wt% [23.52]). Man erhält die Formel  $C_2N_2O_{0.9}$ . Es sind keine Verunreinigungen nachweisbar. Dies wird auch durch vergleichende Rutherford-Rückstreuungs-Experimente untermauert.

Die farblosen bzw. gelblichen Verbindungen beginnen ab  $T > 100\text{ °C}$  exklusiv  $CO_2$  abzuspalten. Diese exotherme Reaktion kann mittels TG, DSC oder DTA-MS verfolgt werden. Andere Zersetzungsprodukte treten nicht auf. Diese Polykondensation ist in der organischen Chemie wohlbekannt und dient zur Darstellung analoger Carbodiimide gemäß



Bei höheren Temperaturen zersetzen sich die meisten, bekannten Polycarbodiimide unter Abspaltung von HCN,  $(CN)_2$ ,  $N_2$  oder auch  $NH_3$ . Es resultiert schließlich freier (graphitischer) Kohlenstoff. Der bevorzugte thermische Prozess dieser Erfindung besteht darin, eine idealerweise komplett verlaufende  $CO_2$  – Abstraktion unter gleichzeitiger Unterbindung der thermischen Fragmentierung des entstehenden Carbonitrides sicherzustellen.

Dazu wird das Ausgangsmaterial Isocyanat, z.B. das gelbe Pulver  $(C_2N_2O)_x$ , vorteilhaft in einen Reaktionsraum, z.B. in eine ausgeheizte Glasampulle, gefüllt und dieser unter Schutzgas, z.B. Stickstoff, abgeschmolzen. Somit liegt ein gasdichter Reaktionsraum vor. Ebenfalls mit Vorteil kann ein Stahl-

Autoklav verwendet werden. Die geschlossenen Bedingungen verhindern die Sublimation von niederen Oligomeren des Polyisocyanates und damit die Veränderung der Gesamtstöchiometrie. Da nun das gebildete  $\text{CO}_2$  nicht effizient abgeführt werden kann, ist es vonnöten, die Thermolyse mindestens  
5 einmal zu unterbrechen, den Reaktionsraum zu öffnen und das  $\text{CO}_2$  entweichen zu lassen. Der Feststoff wird dann mechanisch homogenisiert und erneut der Thermolyse unter Schutzgas, z.B. unter  $\text{N}_2$ , im geschlossenen System unterzogen. Bevorzugt wird die Polykondensation zweimal unterbrochen. Besonders bevorzugt dreimal. Die Reaktion, bei  
10 maximal 500 °C durchgeführt, ist nach spätestens 24 h beendet. Die Dichte des resultierenden  $\text{C}_3\text{N}_4$  beträgt 2,0 g/cm<sup>3</sup> bis 2,3 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere 2.0 g/cm<sup>3</sup>.

In einer bevorzugten Variation des Verfahrens wird zu dem Isocyanat, insbesondere zu dem Polyisocyanat  $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_x$ , noch eine katalytische Menge  
15 elementares Quecksilber, z.B. ein Tropfen elementares Quecksilber, gegeben und die Thermolyse wie beschrieben ausgeführt. Nach der Reaktion wird der Tropfen mechanisch entfernt und das Pulver bei 150 °C bis 250 °C, insbesondere bei 200 °C, im Vakuum ausgeheizt. Mittels XRD  
20 und EDX ist dann keine Hg-Verunreinigung mehr zu erkennen. Die Dichte beträgt 2,0 g/cm<sup>3</sup> bis 2,3 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere 2.3 g/cm<sup>3</sup>.

Das erfindungsgemäße erhältliche Kohlenstoffnitrid weist somit vorzugsweise eine Dichte von mindestens 2,0 g/cm<sup>3</sup>, mehr bevorzugt von  
25 mindestens 2,1 g/cm<sup>3</sup>, noch mehr bevorzugt von mindestens 2,2 g/cm<sup>3</sup> und am meisten bevorzugt von mindestens 2,3 g/cm<sup>3</sup> auf.

Es zeigt sich, dass dieses Kontaktverfahren ein Netzwerk mit höherer Dichte ergibt, als eine Polykondensation ohne Hg. Diese Verdichtung, die bisher nur  
30 im Falle des elementaren Phosphors beobachtet wurde, ergibt erstaunlicherweise im Falle des  $\text{C}_3\text{N}_4$  einen ähnlichen günstigen Effekt. Dies war aus dem bisherigen Stand des Wissens nicht abzuleiten, da es keine offensichtliche chemische Analogie zwischen elementarem, kristallinem

- 11 -

Phosphor und der amorphen, binären Verbindung  $C_3N_4$  gibt. Ohne an irgendwelche Theorien gebunden zu sein, kann gemutmaßt werden, dass die metallische Oberfläche des Hg in der Lage ist, mit den Elektronen des chemischen Bindungssystems des anorganischen Makromoleküles in Resonanz treten. Dies ermöglicht Elektronen- bzw. Bindungsbildungen sowie Umlagerungsreaktionen die zu einer effizienten dreidimensionalen Verknüpfung beitragen. Netzwerke hoher Dichte (effiziente Verknüpfung) sind eine zwingende Voraussetzung zur Darstellung kristalliner Varianten des  $C_3N_4$  mittels Hochdrucktechniken. Tatsächlich weisen aber die bekannten amorphen C-N-Netzwerke eine Dichte  $< 2.0 \text{ g/cm}^3$  auf. Somit stellt der erfindungsgemäße Weg eine signifikante Verbesserung der Synthese amorpher C-N-Netzwerke dar.

In einer alternativen Ausführungsform wird das anorganische Isocyanat in ein Lösemittel geeigneter Polarität dispergiert. Dies erfolgt bevorzugt durch Polymerisation von molekularen Isocyanaten welche in geeigneten Lösemitteln oligomerisieren und gegebenenfalls lyophile Kolloide bilden. Bevorzugt finden aprotische, polare Lösemittel mit geeignetem Dampfdruck, wie z.B. Diethylether oder Acetonitril, Anwendung. Es können auch Lösemittelgemische verwendet werden. Der günstige Einfluss von Lösemittelgemischen auf die Qualität einer Beschichtung ist dem Fachmann bekannt und muss nicht weiter ausgeführt werden. Die gegebenenfalls kolloidalen Gebilde in Lösung, d.h. das Sol, altern bei Raumtemperatur weiter, so dass sich die Viskosität der Lösung konstant erhöht, was rheologisch verfolgt werden kann. Die Farbe verändert sich hierbei von gelb nach orange. Bei geeigneter Viskosität (nahe dem Gelpunkt) wird das Sol fadenziehend und kann zur Beschichtung von Substraten verwendet werden. Bei weiterer Alterung erstarrt die Lösung zu einem orangefarbenen Gel. Nach mehreren Tagen zeigt sich die Syneräse. Das lösemittelarme dunkelorange Gel separiert sich vom farblosen Lösemittel. Das Gel ist so effizient vernetzt bzw. das Kapillarsystem ist so klein, dass man Lösemittel mit dem Gel sogar einschließen kann, d.h. das Lösemittel kann das Gel nicht durchdringen. Ein solches Verfahren wird auch als Sol-Gel-Verfahren

bezeichnet.

Die Beschichtung kann durch bekannte Verfahren, z.B. wahlweise durch Sprühen, Tauchen oder Schleudern, auf Substrate aufgebracht werden. Auch Aufpinseln bzw. Aufbürstungen sind möglich. Geeignete Substrate sind z.B. Gläser und Keramiken sowie Metalle.

Die z.B. bei Raumtemperaturen getrockneten Schichten bilden einen geschlossenen dichten Überzug des polymeren Xerogels. IR-Spektroskopie an den Xerogelen lehrt, dass bei Raumtemperatur immer noch Lösemittel präsent ist. Entfernung des Lösemittels sowie beginnende Polykondensation sind parallel ablaufende Reaktionen und garantieren die Homogenität des abgeschiedenen Filmes bzw. Verhindern das Auftreten von „Abkreideeffekten“.

Das resultierende braune Pulver ist nicht merklich hydrolyse-empfindlich. Die Verbindung ist ein elektrischer Isolator. EPR-Spektroskopie weist auf die Anwesenheit von paramagnetischen Zentren an den Kohlenstoffatomen hin ( $g = 2.0039$ ). Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zeigt das Vorliegen eines amorphen Netzwerkes mit makroporösem Gefüge. Die Elementanalyse ergibt folgende Werte: [berechnet für  $C_3N_4$ ]: C: 39.06 wt%, [39.14 wt%]; N: 59.21 wt%, [60.86 wt%]; O: 1.73 wt% [0.0 wt%]).

Im IR sind keine Banden bei Wellenzahlen  $> 3000\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, d.h. das Carbonitrid ist Wasserstoff-frei. Es lassen sich Banden zwischen  $1650$  und  $1250\text{ cm}^{-1}$  sowie eine scharfe Bande bei  $811\text{ cm}^{-1}$  finden. Völlig überraschend ergibt sich aus der Spektroskopie eindeutig und klar, dass keine anorganischen Polycarbodiimide gebildet werden. Die anorganischen Isocyanate zeigen nicht den gleichen Reaktionsverlauf wie die organischen Vertreter. Dieses spezielle Verhalten der anorganischen Polyisocyanate war aus dem Stand des Wissens nicht abzuleiten und der erfindungsgemäße Reaktionspfad liefert keine nachweisbaren Carbodiimide bzw. Cyanamide. Vielmehr ergibt sich die erstaunliche Tatsache, dass auf diesem Weg

Triazin- bzw. Hepazin-Strukturen gebildet werden, wofür insbesondere die Bande bei  $811\text{ cm}^{-1}$  spricht. Dieser überraschender Reaktionspfad ermöglicht vergleichsweise thermisch stabile C-N-Netzwerke. Aus der organischen Chemie ist bekannt, dass Polycarbodiimide sich bereits ab  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  zersetzen können.

Das erfindungsgemäß erhältliche Kohlenstoffnitrid besteht vorzugsweise ausschließlich aus C und N und ist insbesondere frei von H, Hal (z.B. F, Cl, Br, J), Si, O, S und Alkalimetallen. Das Kohlenstoffnitrid weist insbesondere jeweils weniger als 2 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% von jedem dieser Elemente, bezogen auf das Gesamtgewicht, auf.

Völlig überraschend wurde nun festgestellt, dass ein definitiv wasserstofffreies, insbesondere homogenes C-N-Netzwerk über eine signifikant geringere thermische Stabilität verfügt, als ein wasserstoffhaltiges. Während Thermolysen im System C-N-H, die über die bekannten Stufen Melem, Melam und Melon verlaufen, bis zu Temperaturen von  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden, ist dies im System C-N anscheinend nicht möglich. Ein wasserstofffreies  $\text{C}_3\text{N}_4$  beginnt, sich ab  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam zu zersetzen. Auch wenn eine Standard-DTA (Heizrate  $10\text{ K/min}$ ) an einem erfindungsgemäßen  $\text{C}_3\text{N}_4$  eine Stabilität bis  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  vortäuscht, so zeigte sich durch genauere Studien, dass  $\text{C}_3\text{N}_4$  bei  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 11 Stunden 4.8 % an Masse verliert. Der Massenverlust steigt mit höherer Temperatur dramatisch. So sind bei  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  nach 11 h schon 25 % zerfallen, bei  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  schließlich sogar 85 %.

Da der in der Fachliteratur diskutierte und in Fachkreisen weitestgehend akzeptierte Weg zur Realisierung des reinen  $\text{C}_3\text{N}_4$  über das wasserstoffhaltige Polyamid Melon verlaufen soll (Deammonoisierung), war die dieser Erfindung zugrunde liegende überraschende Erkenntnis nicht einfach abzuleiten. Tatsächlich ist unter den Temperaturbedingungen der Darstellung von Melon ( $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ein  $\text{C}_3\text{N}_4$  bereits thermisch instabil. Der

- 14 -

erfindungsgemäße Weg liefert somit durch Verwendung Wasserstoff-freier Edukte ein reines, Wasserstoff-freies C-N-Netzwerk. Berichte, welche unter Verwendung wasserstoffhaltiger Edukte ein Wasserstoff-freies Carbonitrid dargestellt haben wollen, zeigen alle O-H, bzw. N-H-Banden im IR. Des Weiteren weisen sie eine Temperaturstabilität auf, die nicht mit der hier vorliegenden vergleichbar ist und nahe der von Melon liegt.

In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung kann, insbesondere im Falle von Beschichtungsprozessen, das  $C_3N_4$  thermisch kontrolliert zu einem niederen Carbonitrid  $CN_x$  ( $x < 1.33$ ) bzw. komplett zu Kohlenstoff abgebaut werden. Dies wird zweckmäßig durch geeignetes Erhitzen unter  $N_2$  bei Temperaturen  $> 450^\circ C$  erreicht. Dieser kontrollierte Abbau ermöglicht die Realisierung verschiedener  $CN_x$ -Schichten ( $0 < x < 1.33$ ). Der thermische Abbau findet bevorzugt zwischen  $500^\circ C$  und  $600^\circ C$  statt.

Das erfindungsgemäße Kohlenstoffnitrid, insbesondere  $C_3N_4$ , kann bei Temperaturen  $> 475^\circ C$  kontrolliert in ein Carbonitrid der Form  $CN_x$ , wobei  $x < 1,33$  ist, überführt werden und insbesondere bei Temperaturen  $> 475^\circ C$  kontrolliert in reinen Kohlenstoff überführt werden.

**Figur 1** zeigt das IR-Spektrum eines erfindungsgemäß hergestellten  $C_3N_4$  Polymers, welches bei  $400^\circ C$  ausgehärtet wurde.

### **Beispiele**

Die folgenden Beispiele dienen dazu, den erfindungsgemäßen Weg zu veranschaulichen und sollen nicht als Einschränkung bzw. Favorisierung verstanden werden. Veränderungen an den Prozessen sind dem Fachmann bekannt und werden ebenfalls durch die Erfindung abgedeckt.

#### Darstellung der Isocyanate:

- 5 1) AgNCO wird unter dynamischem Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) bei 750 °C für 1 h thermolysiert. Die freigesetzten Pyrolysegase werden in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff,  $T = -196$  °C) einkondensiert. Langsames Aufwärmen der Pyrolysegase auf Raumtemperatur liefert reines, gelbfarbenes, polymeres  $C_2N_2O$ .
- 10 2) Festes AgNCO wird eingekühlt (Trockeneis/Aceton,  $T = -76$  °C) und mit überschüssigem ClCN versetzt (Verhältnis 1:2). Der Ansatz wird 12 h bei dieser Temperatur gelassen und dann langsam aufgewärmt. Überschüssiges gasförmiges ClCN entweicht. Man erhält ein Gemisch von AgCl und  $C_2N_2O$ .
- 15 3) Melamin wird in Toluol suspendiert. Dazu wird überschüssiges Oxalylchlorid gegeben (Verhältnis 1:10). Der Ansatz wird 4 Tage unter Rückfluss gekocht. Der gelbe Feststoff wird isoliert und mehrfach mit Toluol gewaschen. Man erhält reines  $C_3N_3(NCO)_3$ .
- 20 4) Cyanamid wird mit Staabs Reagenz (Carbonylbisimidazol) (1:1) in Acetonitril umgesetzt. Man erhält  $C_2N_2O$  suspendiert in Acetonitril und Imidazol. Die Lösungsmittel werden im dynamischen Vakuum entfernt.

25

#### Darstellung und Verwendung der Polyisocyanat-Dispersion

- Farbloses  $C_2N_2O$  wird in Acetonitril dispergiert (1 g auf 10 g Lösemittel). Es resultiert eine hellgelbe klare Lösung. Die Lösung wird langsam eingeeengt
- 30 bis eine orangefarbene viskose Dispersion entstanden ist. Bei geeigneter Viskosität ist die Lösung für Beschichtungsprozesse verwendbar.
- Glasscheiben (gereinigt und entfettet) werden in die Lösung getaucht, 30 Sekunden benetzt und mit kontrollierter Geschwindigkeit herausgezogen.



- 16 -

Der Film wird bei RT unter Schutzgas eingetrocknet. Gegebenenfalls wird der Beschichtungsprozess wiederholt.

Die so beschichteten Substrate werden unter strömenden N<sub>2</sub> langsam bis auf 450 °C erhitzt. Es resultieren braunfarbene, griffeste Überzüge.

5

#### Darstellung von C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Pulvern hoher Dichte

10 C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (0.5 g) wird mit einem Hg-Tropfen vermischt und in eine Glasampulle gefüllt. Diese wird unter N<sub>2</sub> versiegelt und langsam bis auf 450 °C erhitzt. Nach 8 h wird der Ansatz gekühlt, erneut homogenisiert und wieder thermisch behandelt. Es resultiert schließlich ein braunes Pulver, welches mechanisch vom beigemengten Hg entfernt wird.

### Ansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstoffnitrids umfassend die Schritte
  - (i) Bereitstellen eines Wasserstoff-freien, anorganischen Isocyanats und
  - (ii) thermische Behandlung des Wasserstoff-freien, anorganischen Isocyanats, wobei dieses durch CO<sub>2</sub>-Abstraktion in ein Kohlenstoffnitrid überführt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass ein Wasserstoff-freies Kohlenstoffnitrid hergestellt wird.
- 15 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die thermische Behandlung der anorganischen Isocyanate bei Temperaturen bis zu 500 °C erfolgt.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass ein Kohlenstoffnitrid der Formel CN<sub>x</sub>, worin x = 0,1 bis 1,33, hergestellt wird.
- 25 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Kohlenstoffnitrid in Form eines Pulvers oder einer Beschichtung hergestellt wird.
- 30 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**

- 18 -

dass das eingesetzte anorganische Isocyanat nur aus den Elementen C, N und O besteht.

- 5 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die anorganischen Isocyanate der empirischen Formel  $[C_2N_2O]_x$   
oder  $[C_3N_3(NCO)_3]_x$  entsprechen, wobei  $x \geq 1$ .
- 10 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die thermische Behandlung in einem geschlossenen, gasdichten  
Gefäß durchgeführt wird.
- 15 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die thermische Behandlung zum Zwecke der Homogenisierung  
der Probe mindestens einmal unterbrochen wird.
- 20 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die thermische Behandlung in Anwesenheit einer katalytischen  
Menge Quecksilber erfolgt.
- 25 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass in keinem Synthese- oder Reinigungsschritt eine  
wasserstoffhaltige Komponente auftritt.
- 30 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Isocyanat vor der thermischen Behandlung in ein Solvens  
dispergiert wird.

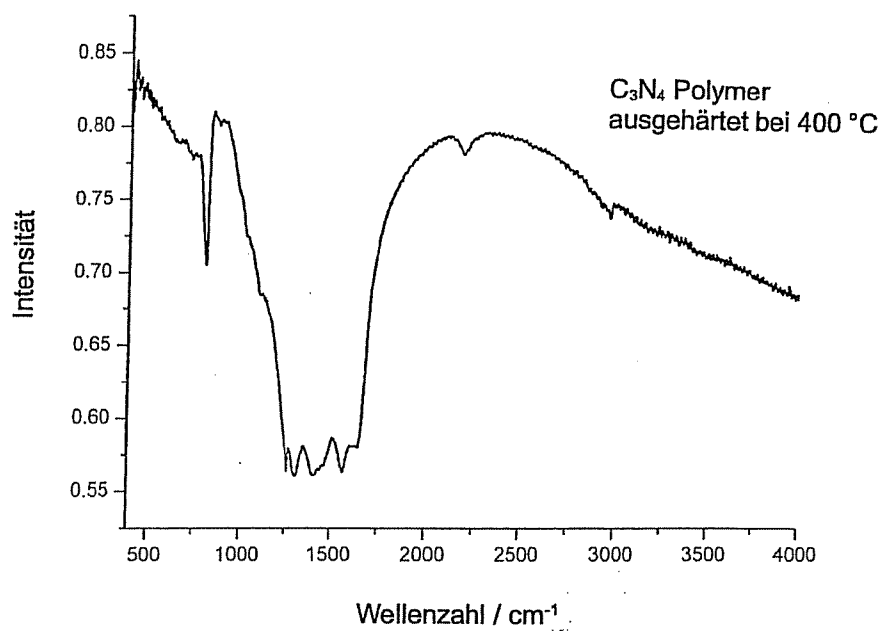
- 19 -

13. Verfahren nach Anspruch 12,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Isocyanat in ein polares aprotisches Lösemittel dispergiert wird.
- 5 14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Isocyanat in Acetonitril dispergiert wird.
- 10 15. Lösung oder Dispersion umfassend ein Kohlenstoffnitrid, erhältlich nach einem der vorhergehenden Ansprüche, sowie ein Lösungs- oder Dispergiermittel.
16. Kohlenstoffnitrid, erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 14.
- 15 17. Kohlenstoffnitrid,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass es Wasserstoff-frei ist.
- 20 18. Kohlenstoffnitrid nach einem der Ansprüche 16 oder 17,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das isolierte Kohlenstoffnitrid eine Dichte von mindestens 2.0 g/cm<sup>3</sup> besitzt.
- 25 19. Kohlenstoffnitrid nach einem der Ansprüche 16 bis 18,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das isolierte Kohlenstoffnitrid im IR-Spektrum keine C-H, N-H oder O-H-Banden zeigt.
- 30 20. Kohlenstoffnitrid nach einem der Ansprüche 16 bis 19,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das isolierte Kohlenstoffnitrid bis maximal 500 °C thermisch stabil ist.

21. Kohlenstoffnitrid nach einem der Ansprüche 16 bis 20,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
5 dass das isolierte Carbonitrid im Raman-Spektrum keine Banden von freiem Kohlenstoff zeigt.
22. Verwendung eines Kohlenstoffnitrids nach einem der Ansprüche 16 bis 21 als Ausgangsmaterial für die Synthese von Hartstoffen.
- 10 23. Verwendung eines Kohlenstoffnitrids nach einem der Ansprüche 16 bis 21 als Katalysator und/oder Katalysatorträgermaterial.
24. Verwendung eines Kohlenstoffnitrids nach einem der Ansprüche 16 bis 15 21 als tribologische Schicht.
25. Verwendung eines Kohlenstoffnitrids nach einem der Ansprüche 16 bis 21 als Schutzfilm gegen Korrosion und/oder gegen kontaktbedingte Beschädigungen für magnetische Funktionselemente.
- 20 26. Verwendung einer ein Kohlenstoffnitrid enthaltenden Lösung oder Dispersion nach Anspruch 15 zur Beschichtung.
27. Verwendung nach Anspruch 26,  
25 **dadurch gekennzeichnet,**  
dass ein Substrat aus Glas, Keramik oder Metall beschichtet wird.
28. Verwendung nach Anspruch 26 oder 27,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
30 dass die Beschichtung mittels eines Tauch-, Sprüh- oder Schleuderprozesses aufgebracht wird.

29. Verwendung nach einem der Ansprüche 26 bis 28,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Beschichtung mittels eines Bürst- oder Streichprozesses  
aufgebracht wird.
30. Verwendung nach einem der Ansprüche 26 bis 29,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Beschichtung vorgetrocknet wird, um Lösungsmittel zu  
entfernen.
31. Verwendung nach einem der Ansprüche 26 bis 30,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass der Beschichtungsvorgang wiederholt wird.
32. Verwendung nach einem der Ansprüche 26 bis 31,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Beschichtung unter Schutzgas bis zu einer Temperatur von  
maximal 500 °C thermisch verdichtet wird.
33. Verwendung nach einem der Ansprüche 26 bis 32,  
wobei Beschichtungen auf Basis von  $C_3N_4$  erhalten werden.
34. Kohlenstoffnitrid-Beschichtung, erhältlich durch die Vorgehensweise  
nach einem der Ansprüche 1 bis 14 oder 26 bis 33.

1/1



Figur 1