



SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN



FI000121924B

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 121924 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

15.06.2011

(51) Kv.lk. - Int.kl.

C01B 21/082 (2006.01)
C04B 35/58 (2006.01)
C22C 29/04 (2006.01)
C03C 14/00 (2006.01)
C08K 3/28 (2006.01)
H01M 8/00 (2006.01)
C01C 3/20 (2006.01)

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20060682

(22) Saapumispäivä - Ankomstdag

13.07.2006

(24) Tekemispäivä - Ingivningsdag

13.07.2006

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

14.01.2008

(73) Haltija - Innehavare

1 • Carbodeon Ltd Oy, Bulevardi 2 A, 00120 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 • Mamakhel, Aref Mohammad, GALTEN, TANSKA, (DK)
2 • Filippov, Sergej Nicolaevich, ST. PETERSBURG, VENÄJÄN FEDERAATIO, (RU)
3 • Lappalainen, Reijo, Hiltulanlahti, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä karbonitridin valmistamiseksi
Förfarande för framställning av karbonitrid

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE 10344015 A1, US 5110679 A, US 5606056 A, US 6428762 B1, WO 2006/087411 A1,
Purdy, A.P. et al. Synthesis of sublimable carbon nitride materials, Main group chem. Toukokuu 1998, vol. 2, nro 3, p. 207-13, p. 207,
introduction, p. 208; p. 209, table 1, Arif, M. et al. Preparation of powdered carbon nitride C₃N₄, Glass phys. chem. Marraskuu 2004,
vol. 30, nro 6, p. 573-5

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää karbonitridin valmistamiseksi, missä menetelmässä ei-metallinen tiocyanaatti yksinkertaisesti pyrolysoidaan tuottaen karbonitridimateriaalia tehokkaalla, taloudellisella sekä ekologisesti ystävällisellä tavalla.

Föreliggande uppfinning avser ett förfarande för framställning av kolnitridmaterial vari icke-metalliskt tiocyanat helt enkelt pyrolyseras för erhållande av kolnitridmaterial på ett effektivt, ekonomiskt och ekologiskt vänligt sätt.

MENETELMÄ KARBONITRIDIN VALMISTAMISEKSI

Keksinnön ala

Tämä keksintö koskee menetelmää karbonitridin C_3N_4 valmistamiseksi pyrolysoimalla ammoniumtiosyanaattia yksinkertaisella ja taloudellisesti tehokkaalla tavalla. Valmistetuilla karbonitridimateriaaleilla on erinomaiset ominaisuudet ja niitä voidaan käyttää parantamaan metalli-, lasi-, keraami- ja polymeerituotteiden ominaisuuksia.

Tekniikan taso

Tällä hetkellä on olemassa selkeä mielenkiinto sellaisia menetelmiä kohtaan, joissa tuotetaan karbonitridiä kemiallisten yhdisteiden tai näiden sekoitusten termokemiallisen hajottamisen (pyrolyysi) kautta.

On olemassa tunnettu menetelmä C_3N_4 :n tuottamiseksi, jossa menetelmässä melamiini $(C_3N_3)(NH_2)_3$ ja syanuurikloridi $(C_3N_3)Cl_3$ ladataan reaktoriin ja kuumennetaan, jolloin muodostuu C_3N_4 -lopputuote.

Edellisen menetelmän haittapuoli on se tosiasia, että menetelmä ei mahdollista H_2 :n ja HCN:n muodostumisen estämistä sivutuotteina. Tämän seurauksena prosessin räjähdysherkkyys ja toksisuus lisääntyvät; [Montigaud H., Tanguy B., Demazeau G., Alves I., Courjault S. C_3N_4 : dream or reality? Solvothermal synthesis as macroscopic samples of C_3N_4 graphitic form / J. of Materials Science. 2000. V. 35. sivut 2547-2552].

On olemassa myös tunnettu menetelmä karbonitridin C_3N_4 syntetisoimiseksi [US-pat. nro. 6428762]. Syanuurikloridijauhetta $(C_3N_3)Cl_3$ sekoitetaan litiumnitridijauheen Li_3N kanssa, minkä jälkeen seos sijoitetaan reaktoriin ja systeemi suljetaan. Reaktoriin ohjataan typpivirta; sisältö kuumennetaan 300-400 °C:een, ja käsitellään tietty aikajakso. Sivutuotteiden poistamiseksi valmis karbonitridi jäädytetään ja pestään.

Esitetyn menetelmän haittapuolia ovat: prosessi on monivaiheinen, kallis ja tuottaa C_3N_4 -lopputuotetta matalana saantona.

On olemassa myös tunnettu menetelmä C_3N_4 :n tuottamiseksi, joka menetelmä otetaan tässä prototyypiksi. [Dale R. Miller, Jianjun Wang, Edward G. Rapid facile synthesis of nitrogen-rich carbon nitride powders / J. Mater. Chem. 2002. V. 12. s. 2463-2469]. Menetelmässä trikloromelamiini $(C_3N_3)(NHCl)_3$ ladataan reaktiokammioon, minkä jälkeen inertit olosuhteet varmistetaan jatkuvalla N_2 - tai Ar-virralla ja tässä kaasuvirrassa suoritetaan lämmitys lämpötilaan $T=500\text{ }^{\circ}C$. Tapahtuu hajoaminen $(C_3N_3)(NHCl)_3 \rightarrow C_3N_{4+x} + 3HCl + (2-x)/2 N_2$, jossa muodostuu C_3N_{4+x} :ää, jossa $0,5 \leq x \leq 0,8$. Kaasumaiset sivutuotteet HCl ja N_2 poistetaan virtauttamalla inerttiä kaasua (reaktio)kammiossa. Tämän jälkeen kammiota jäähdytetään kymmenen minuutin ajan, lopputuote pestään asetonilla ja kuivataan lämpötilassa $T=130\text{ }^{\circ}C$. Menetelmä ei mahdollista stoikiometrisen komposition omaavan C_3N_4 :n tuottamista; lisäksi ei ole myöskään mahdollista kokonaisuudessaan poistaa vety-, kloori- tai happijäämiä karbonitridistä.

RU2005104194 ja PCT/FI2006/000040 (Lappalainen et al.) kuvaavat edullisen tavan tuottaa karbonitridimateriaalia (C_3N_4) pyrolysoimalla alkalimetalliosyanaatteja (rodanideja) kontrolloidulla tavalla. Tämä menetelmä rajoittuu kuitenkin vain alkalimetallipohjaisiin lähtöaineisiin, orgaanisten rodanidien jäädessä tämän ulkopuolelle.

Keksinnön yhteenveto

Tunnettujen valmistusmenetelmien pääasiallisia haittapuolia ovat menetelmien kalleus, vaaralliset prosessit joissa on usein useita reaktiovaiheita, ja heikot lopputuotteen saannot. Lisäksi sivutuotteiden poistaminen on vaikeaa ja pesuprosessit ovat tehottomia ja aikaa vieviä. Edelleen, sopivien lähtöaineiden määrä on hyvin rajoittunut.

Nyt esillä oleva keksintö ratkaisee edellä esitetyt ongelmat.

Keksintö koskee menetelmää karbonitridin valmistamiseksi pyrolysoimalla ammoniumtiosyanaattia karbonitridin saamiseksi yksinkertaisella ja taloudellisesti edullisella tavalla. Menetelmä mahdollistaa karbonitridimateriaalin valmistamisen erilaisissa kemiallisissa ja rakenteellisissa muodoissa sisältävät mutta eivät rajoitu α -, β -, kuutiolliset, pseudokuutiolliset, grafiittiset ja amorfiset C_3N_4 :n muodot.

Keksinnön mukaisesti tuotettuja karbonitridimateriaaleja voidaan käyttää parantamaan esimerkiksi metalli-, lasi- ja polymeerituotteiden ominaisuuksia. Karbonitridimateriaaleja voidaan käyttää lisäaineina; esimerkiksi komposiitteina metalleissa, metallilejeeringeissä, erilaisissa polymeerituotteissa kuten, myös lasituotteissa. Niitä voidaan käyttää elektroniikan ja puolijohteiden valmistuksessa, kotitalouskoneiden ja lääketieteellisten laitteiden valmistuksessa, poraus-, jauhatus- ja kiillotustuotteissa, siniluminoforien tuottamisessa, tietokoneiden kovalevyjen spray-pinnoituksessa, metallin prosessoinnissa tarvittavien korkeiden laatuvaatimusten työkalujen valmistamisessa, aurinkokennomateriaalina jne. Edelleen, grafiittirakenteista karbonitridiä voidaan käyttää polttokennomateriaalina ja voiteluaineena vaikeissa olosuhteissa. Koska karbonitridi on sekä termisesti että kemiallisesti erittäin stabiili materiaali, sitä hyödynnetään, mikäli sitä on saatavissa kvantitatiivisina määrinä, monissa uusissa sovellutuksissa kuten pinnoitettaessa kemiallisia prosessilaitteistoja, virumisenestoon ja parantamaan erilaisten metallilaatujen kulutus- ja/tai kovuusominaisuuksia erilaisia käyttötarkoituksia varten. Yksi esillä oleva ongelma on esimerkiksi kuparimateriaalien viruminen vuosituhansien aikajaksoina tapahtuvan ydinjätteen säilyttämisen yhteydessä.

Yllättäen havaitsimme että myös ei-metallista ammoniumtiosyanaattia voidaan käyttää tehokkaasti ja taloudellisesti tehokkaalla tavalla karbonitridin valmistuksessa pelkästään pyrolysoimalla kyseistä tiosyanaattia. Alkalimetallitiosyanaattienkin pyrolysointiin verrattuna saannot paranevat ja tuotantokustannukset alenevat edelleen. Verrattuna suurimpaan osaan tunnetuista valmistusmenetelmistä tuotantokustannus laskee faktorilla 10–20, käyttäen suhteellisen halpoja lähtöaineita ja lisäämällä valmiin lopputuotteen saantoa. Mahdollistetaan todellinen valmistusmenetelmä

karbonitridimateriaalien kvantitatiiviseksi valmistamiseksi partikkelimuodossa.

Kuten alkalimetallitiosyanaattienkin yhteydessä, ammoniumtiosyanaatin käyttö johtaa yhtälön $4\text{MeCNS} \rightarrow 2\text{Me}_2\text{S} + \text{C}_3\text{N}_4 + \text{CS}_2$ mukaisesti stokiometrisen karbonitridin C_3N_4 ja HCN:ää sisältämättömien epäpuhtauksien muodostumiseen, lämpötilagradientin mahdollistaessa ladatun materiaalin täydellisen hajoamisen ja CS_2 :n kondensaation. Orgaaniset sulfidit, joita syntyy sivutuotteina reaktioprosessissa, liukenevat hyvin veteen, mikä mahdollistaa puhtaan C_3N_4 :n valmistamisen. Kuten tiedetään, vaihtelemalla lämpötilan säätelynopeutta ja latauksen pesu- tai reaktioaikoja voidaan tuottaa erilaisia karbonitridin rakenteita.

Pyrolyysi suoritetaan edullisesti reaktiokammiossa, joka on rakennettu vähintään kahdesta toisiinsa yhteydessä olevasta ja suljetusta kammioista. Tämä ominaisuus mahdollistaa reaktioprosessin suorittamisen suljetussa tilassa, mikä tekee prosessista ekologisesti ystävällisen, mahdollistaa korkean puhtauden ja minkä tahansa sivutuotteen nopean poistamisen sekä edelleen, C_3N_4 :n tuotantokustannusten laskun. Prosessi on helposti ylöskaalattavissa; ja suhteellisen vaarattomien kemikaalien vuoksi tuotantolaitteistossa voidaan käyttää useita erilaisia reaktorimateriaaleja. Tämä puolestaan laskee edelleen koko tuotantokustannusta.

Piirustusten lyhyt kuvaus

Oheiset kuvat esittävät joitain mahdollisia reaktorikammioratkaisuja karbonitridimateriaalin valmistamiseksi.

Kuva 1a esittää yhtä mahdollista reaktorikammion suoritusmuotoa karbonitridimateriaalin valmistamiseksi.

Kuva 1b esittää yhtä mahdollista reaktorikammion suoritusmuotoa karbonitridimateriaalin valmistamiseksi.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Nyt esilläoleva keksintö kohdistuu menetelmään karbonitridimateriaalin valmistamiseksi, jossa menetelmässä ammoniumtiosyanaatti pyrolysoidaan karbonitridimateriaalin tuottamiseksi. Pyrolyysillä tarkoitetaan tässä yhteydessä yhdisteen hajottamista tai muuttamista lämmön avulla. Karbonitridimateriaaleilla tarkoitetaan tässä yhteydessä erilaisia CN_x -, C_2N_2 - ja erityisesti C_3N_4 -materiaaleja.

Keksinnön mukainen menetelmä mahdollistaa ammoniumtiosyanaatti, NH_4SCN , käytön karbonitridimateriaalien valmistuksessa.

Tuotantonopeuden lisäämiseksi ja/tai tuotteen rakenteen hienosäätämiseksi reaktiota voidaan katalysoida sopivilla katalyyteillä. Keksintöä rajoittamaton esimerkki ovat sinkkipohjaiset katalyytit, kuten sinkkikloridi.

Pyrolyysi suoritetaan edullisesti olennaisesti hapettomissa ja/tai vedyttömissä olosuhteissa. Edullisimmin, pyrolyysi suoritetaan kokonaan hapettomissa ja/tai vedyttömissä olosuhteissa. Hapen läsnäolo laskee dramaattisesti lopputuotteen saantoa ja vety lisää räjähdysten riskiä.

Keksinnön yhdessä edullisessa suoritusmuodossa tällaiset olosuhteet saavutetaan suorittamalla pyrolyysi vakumisoiduissa olosuhteissa. Kun reaktio suoritetaan vakumisoiduissa olosuhteissa, paine voi olla välillä $1,3 \times 10^1 - 1,3 \times 10^{-7}$ Pa, edullisesti välillä $1,3 \times 10^{-1} - 1,3 \times 10^{-5}$ Pa ja edullisimmin välillä $1,3 \times 10^{-2} - 1,3 \times 10^{-4}$ Pa, mahdollisesti käyttäen inerttiä kaasuvirtaa kaasumaisten epäpuhtauksien poistamiseksi.

Keksinnön eräässä toisessa edullisessa suoritusmuodossa ammoniumtiosyanaatti pyrolysoidaan korkean puhtausasteen omaavan inertin kaasufaasin alla. Tällaisissa inerteissa kaasufaaseissa on edullisesti typpeä, heliumia tai argonia.

Keksinnön eräässä edullisessa suoritusmuodossa pyrolyysi suoritetaan gradientilla $T_{\max} \leq 850$ °C, $T_{\min} \leq$ huoneenlämpötila. Keksinnön toisessa edullisessa suoritusmuodossa pyrolyysi suoritetaan gradientilla $T_{\max} \leq 650$ °C, $T_{\min} \leq$ huoneenlämpötila. Keksinnön vielä eräässä edullisessa suoritusmuo-

dossa pyrolyysi suoritetaan gradientilla $T_{\max} \leq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\min} \leq$ huoneenlämpötila. Joissain tapauksissa lämpötilan nostaminen yli $500\text{ }^{\circ}\text{C}$:n ei ole tarkoituksenmukaista, koska se voi johtaa C_3N_4 :n osittaiseen hajoamiseen, mikä laskee tuotteen saantoa. Erilaiset lähtöainemateriaalit käyttäytyvät erilaisesti, ja erilaiset lämpötilat voivat tyypillisesti tuottaa erilaisia karbonitridimateriaalin rakenteita. Myös tuoteyhdisteen kidekokoa voidaan säätää käyttämällä erilaisia lämpötiloja. Niinpä keksintöä ei tule rajoittaa esitettyihin lämpötilagradientteihin.

Keksinnön yhdessä edullisessa suoritussuorituksessa lämpötilagradientti luodaan olennaisesti koko kammion alueelle. Kammiolla tarkoitetaan tässä yhteydessä reaktoria, jossa pyrolyysi suoritetaan. Keksinnön yhdessä edullisessa suoritussuorituksessa muodostunut CS_2 ja haihtuvat epäpuhtaudet kondensoituvat olennaisesti sellaiseen osaan reaktoria, joka on olennaisesti vapaa karbonitridimateriaalista. Muodostuva ammoniumsulfidi voidaan edullisesti pestä pois C_3N_4 -lopputuotteesta vedellä. Reaktorin muotoa tai sen materiaalia ei rajoiteta ja se voi olla tehty erilaisista metallilaaduista, lasista, keraameista jne. Kaksi mahdollista laboratorioskaalan kvartsituubi-reaktoria on kuvattu kuvissa 1a ja 1b.

Keksinnön erityisen edullisessa suoritussuorituksessa valmistetuilla karbonitridimateriaaleilla on kemiallinen kaava C_3N_4 . Tällaisilla karbonitridimateriaaleilla voi olla kiteinen rakenne, kuten α -kiteinen rakenne ja/tai β -kiteinen rakenne. Keksinnön mukaisesti voidaan valmistaa myös karbonitridiä, jolla on kuutiollinen ja/tai pseudokuutiollinen rakenne.

Edelleen keksintö mahdollistaa grafiittirakenteisen karbonitridimateriaalin valmistamisen.

Keksinnön mukaisesti valmistetun karbonitridimateriaalin rakenne on edullisesti C_3N_4 . Keksinnön eräässä edullisessa suoritussuorituksessa karbonitridimateriaalilla on kiteinen rakenne. Keksinnön edelleen eräässä edullisessa suoritussuorituksessa kiderakenne on muotoa α . Keksinnön vielä eräässä edullisessa suoritussuorituksessa kiderakenne on muotoa β .

Keksinnön vielä eräässä edullisessa suoritusmuodossa karbonitridimateriaalilla on kuutiollinen rakenne.

Keksinnön vielä eräässä edullisessa suoritusmuodossa karbonitridimateriaalilla on pseudokuutiollinen rakenne.

Keksinnönmukaisesti valmistetun karbonitridimateriaalin rakenne voi olla myös grafiittirakenteinen. Grafiittirakenteisen karbonitridin rakenteessa on järjestäytynyt molekyylirakenne, joka mahdollistaa useita mielenkiintoisia loppukäyttömahdollisuuksia, kuten polttokennoratkaisut ja käyttö kohtiomateriaalina erilaisissa pinnoitussovellutuksissa.

Karbonitridimateriaali tuotetaan partikkelimuodossa, mutta se voidaan työstää jauheiksi, lastuiksi, filmeiksi, kuiduiksi, vaahdoiksi, kalvoiksi, mikrokaloiksi, granuloiksi, insuloiduiksi johdoiksi, kennorakenteiksi, dispersioiksi, laminaateiksi, kokkareiksi, verkkorakenteiksi, metallisoiduiksi filmeiksi, kangasrakenteiksi, monofilamenteiksi, tangoiksi, arkeiksi, yksittäisiksi kiteiksi, pallomaisiksi rakenteiksi, putkiksi, johdoiksi ja esimerkiksi sputterointi-/pulssitettu plasmapurkaus-/laserhöyrystyskohtioiksi. Tavallisia pulverimuokkausmenetelmiä, kuten sekoitus, tabletointi ja sintraus voidaan käyttää tuotannossa.

Karbonitridimateriaalia voidaan käyttää parantamaan metallimateriaalin ominaisuuksia. Karbonitridimateriaalia voidaan käyttää esimerkiksi komposiittimateriaalina metallilejeeringissä tai puhtaassa metallissa. Karbonitridin lisääminen metallilejeerinkiin (dispersion lujittaminen) parantaa metallituotteen kulumiskestävyyttä, kovuutta ja virumisenestokykyä. Materiaali voidaan esimerkiksi dispergoida suoraan metallisulaan, mikäli metallin sulamispiste on sopivalla alueella. Tällaisiin metalleihin sisältyvät, näihin kuitenkin rajoittumatta, alumiini, kupari, tina, magnesium, lyijy jne. Karbonitridimateriaalia voidaan myös käyttää metallituotteiden pinnoittamiseen. Keksinnön yhdessä edullisessa suoritusmuodossa karbonitridimateriaalia käytetään kohtiomateriaalina pinnoitettaessa metallituotetta. Kuten aikaisemmin mainittiin, karbonitridimateriaalia voidaan käyttää sputterointi-/pulssitettu plasmapurkaus-/laserhöyrystyskohtioina. Kohtiomateriaali voidaan valmistaa mistä tahansa karbonitridi-

laadusta, mutta se valmistetaan edullisesti C_3N_4 -materiaalista. Kohtiomateriaali voi sisältää myös muita komponentteja, joko saavuttamaan soveltuva kohtiotiheys ja/tai antamaan pinnoitteelle joitain lisäominaisuuksia.

Amorfinen karbonitridi on nykyisin eniten käytetty materiaali kovalevyjen suojakerroksissa; Recent progress in the synthesis of amorphous and crystalline carbon nitride coatings, Widlow et al, Brazilian Journal of Physics, vol. 30, no. 3, São Paulo, 2000. Nykyinen menetelmä kovalevyjen pinnoittamiseksi toimii höyrystämällä grafiittia tyypiatmosfäärissä. Amorfista karbonitridiä luodaan esimerkiksi reaktiivisella magnetronisputteroinnilla prosessin johtaessa matalaan typpipitoisuuteen, amorfiseen karbonitridiin. Pinnoitteen ominaisuudet riippuvat typpi:hiilisuhteesta, typpiylimäärän tuottaessa parempia pinnoiteominaisuuksia. Amorfinen karbonitridi tuottaa 1:1 N:C-suhteen (C_2N_2). Pinnoitteen kovuutta, termistä, kuten myös kemiallista, kestävyyttä voidaan parantaa merkittävästi, mikäli pinnalla on edullinen typpi:hiili -suhde C_3N_4 sekä kova kiteinen rakenne.

Karbonitridimateriaalia voidaan myös käyttää parantamaan lasimateriaalin ominaisuuksia. Karbonitridimateriaalia voidaan käyttää lasituotteen komposiittimateriaalina. Edelleen, karbonitridimateriaalia voidaan myös tässä käyttää pinnoitusmateriaalina lasituotteen ominaisuuksien parantamiseksi. Karbonitridimateriaalin käyttö lasituotteessa johtaa muun muassa parantuneisiin kulutusominaisuuksiin (scratch-free), parempaan kovuuteen ja kemialliseen stabiiliteettiin sekä kemialliseen kestävyuteen. Koska karbonitridillä on puolijohdeominaisuuksia, esimerkiksi karbonitridin lasijohdannaisia voidaan ehkä käyttää elektroniikassa, aurinkokenno- sekä laserteollisuudessa.

Lisäksi karbonitridimateriaalia voidaan käyttää parantamaan polymeerimateriaalin ominaisuuksia. Karbonitridimateriaalia voidaan käyttää komposiittimateriaalina polymeerimateriaalissa. Mikä tahansa polymeeri sopii, oli polymeeri sitten synteettistä, semi-synteettistä tai luonnonpolymeeriä.

Karbonitridimateriaalia voidaan käyttää myös erilaisten polymeeripohjaisten tuotteiden pinnoitusmateriaalina. Nykyiset pinnoitusmenetelmät, kuten lasereilla aikaansaatava kylmäablaatio, mahdollistavat lämpöherkkien mate-

riaalien kuten polymeeripohjaisten tuotteiden pinnoittamisen uusilla pinnoitteilla, kuten karbonitridillä sen erilaisissa muodoissa.

Keksinnön vielä eräässä suoritusmuodossa grafiittirakenteista karbonitridimateriaalia käytetään polttokennoratkaisuissa. Grafiittirakenteisella karbonitridillä on polttoainemateriaalien kuten asetyleenin ja vedyn varastoimisen mahdollistava järjestäytynyt molekyyli rakenne. Edelleen, grafiittirakenteista karbonitridiä voidaan käyttää voiteluaineena useissa erilaisissa käyttöolosuhteissa.

Karbonitridimateriaalia voidaan käyttää edullisesti samoissa sovellutuksissa kuin nanotimanttimateriaaleja, sillä positiivisella erotuksella että karbonitridimateriaalilla on myös paremmat kemialliset ja termiset kestävyys kuin nanotimanttimateriaaleilla. Tällaiset sovellutukset sisältävät, mutta eivät rajoitu näihin: erilaiset kiilloituspastat ja -suspensiot, radiotekniikan korkeatasoisten tuotteiden viimeistely, elektroniikka-, optiikka-, lääketieteelliset ja koneenrakentamiseen liittyvät sovellutukset.

Pinnoitettaessa esimerkiksi Cr-, Ni-, Cu-, Au-, Ag-, Zn-, Sn-, Al- sekä NiB-pohjaisia tuotteita voidaan lisätä dramaattisesti tuotteen kulutuskestävyyttä ja mikrolujuutta, saavuttaa kitkavakion dramaattinen tipahtaminen, lisätä korroosiokestävyyttä ja vähentää huokoisuutta, lisätä adheesiota ja koheesiota sekä saavuttaa huokosettomia pinnoitteita. Edelleen, on mahdollista tuottaa elektrolyyttisiä sekä kemiallisia pinnoitteita käyttäen karbonitrididopantteja.

Esimerkit

Keksinnön mukaista menetelmää karbonitridimateriaalin tuottamiseksi kuvataan seuraavassa, kuitenkin rajoittamatta keksintöä tässä esitettyihin esimerkkeihin. Synteettiset karbonitridimateriaalit tunnistettiin röntgen-diffraktiometrian, IR:n avulla sekä pelkistyssulatuksella kantokaasussa (helium) kromatografisella erotuksella.

Esimerkki 1

Karbonitridin C_3N_4 valmistamiseksi punnittiin kymmenen grammaa ammoniumtiosyanaattia ja ladattiin se kvartsilasista tehtyyn kaksiosaiseen reaktiokammioon. Reaktiokammio vakumoitiin painealueeseen $1,3 \times 10^{-2} - 1,3 \times 10^{-3}$ Pa ja suljettiin. Reaktiokammio sijoitettiin uuniin ja lämmitettiin lämpötilaan $T = 600$ °C, pitäen lämpötilagradientti $T_{\max} = 600$ °C, $T_{\min} =$ huoneenlämpötila läpi kammioiden. Seuraavan reaktion annettiin tapahtua 12 tuntia:



Muodostunut CS_2 ja haihtuvat epäpuhtaudet kondensoituivat yhteen kammiosta lämpötilagradientin olemassaolon johdosta. Kyseinen kammi poistettiin. Ammoniumsulfidi $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ liukeni helposti veteen, joten se oli helposti poistettavissa yksinkertaisella pesulla. Karbonitridiä C_3N_4 saatiin vaaleanruskeana jauheena 20 %:n saannolla.

Patenttivaatimukset

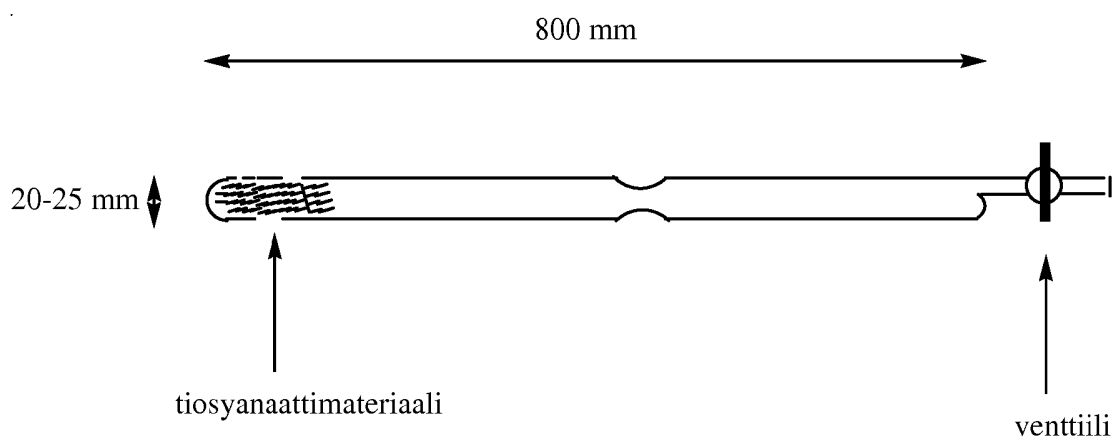
1. Menetelmä karbonitridimateriaalin valmistamiseksi, tunnettu siitä, että ammoniumtiosyanaatti pyrolysoidaan karbonitridimateriaalin tuottamiseksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että pyrolyysi suoritetaan vakumisoiduissa olosuhteissa.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että paine on $1,3 \times 10^1 - 1,3 \times 10^{-7}$ Pa, edullisesti $1,3 \times 10^{-1} - 1,3 \times 10^{-5}$ Pa ja edullisimmin $1,3 \times 10^{-2} - 1,3 \times 10^{-4}$ Pa.
4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että pyrolyysi suoritetaan inertissä kaasufaasissa.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että inertti kaasufaasi on typpeä.
6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että inertti kaasufaasi on argonia.
7. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että pyrolyysi suoritetaan gradientilla $T_{\max} \leq 850$ °C, $T_{\min} \leq$ huoneenlämpötila.
8. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että pyrolyysi suoritetaan gradientilla $T_{\max} \leq 650$ °C, $T_{\min} \leq$ huoneenlämpötila.
9. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että pyrolyysi suoritetaan gradientilla $T_{\max} \leq 500$ °C, $T_{\min} \leq$ huoneenlämpötila.
10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että karbonitridimateriaalilla on kemiallinen kaava C_3N_4 .
11. Patenttivaatimuksen 1 tai 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että karbonitridimateriaalilla on kiteinen rakenne.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kiteinen rakenne on muotoa α .
13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kiteinen rakenne on muotoa β .
14. Patenttivaatimuksen 1 tai 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että karbonitridimateriaalilla on kuutiollinen rakenne.
15. Patenttivaatimuksen 1 tai 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että karbonitridimateriaalilla on pseudokuutiollinen rakenne.
16. Patenttivaatimuksen 1 tai 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että karbonitridimateriaali on grafiittirakenteinen.

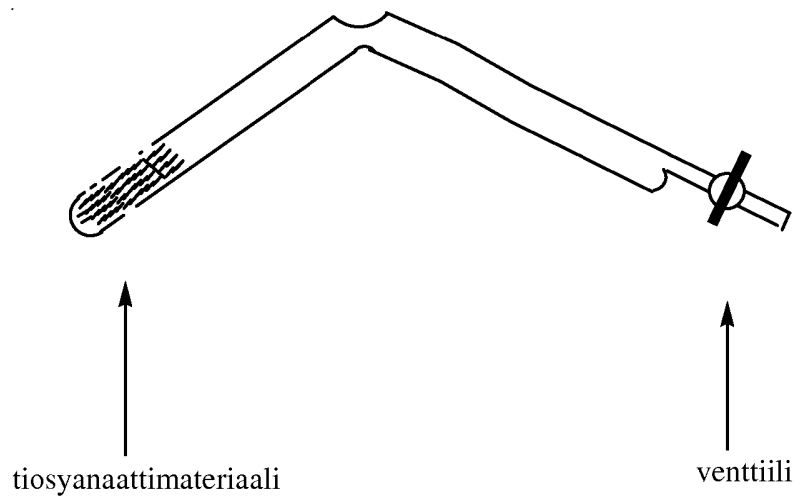
Patentkrav

1. Förfarande för framställning av karbonitridmaterial, kännetecknat av att ammoniumtiocyanat pyrolyseras för bildande av karbonitridmaterial.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att pyrolysen utförs under vakuumiserade förhållanden.
3. Förfarande enligt patentkrav 2, kännetecknat av att trycket är $1,3 \times 10^1 - 1,3 \times 10^{-7}$ Pa, företrädesvis $1,3 \times 10^{-1} - 1,3 \times 10^{-5}$ Pa och helst $1,3 \times 10^{-2} - 1,3 \times 10^{-4}$ Pa.
4. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, kännetecknat av att pyrolysen utförs under inert gasatmosfär.
5. Förfarande enligt patentkrav 4, kännetecknat av att den inerta gasatmosfären är kväve.
6. Förfarande enligt patentkrav 4, kännetecknat av att den inerta gasatmosfären är argon.
7. Förfarande enligt vilket som helst av föregående patentkrav, kännetecknat av att pyrolysen utförs med en gradient av $T_{\max} \leq 850$ °C, $T_{\min} \leq$ rumstemperatur.
8. Förfarande enligt vilket som helst av föregående patentkrav, kännetecknat av att pyrolysen utförs med en gradient av $T_{\max} \leq 650$ °C, $T_{\min} \leq$ rumstemperatur.
9. Förfarande enligt vilket som helst av föregående patentkrav, kännetecknat av att pyrolysen utförs med en gradient av $T_{\max} \leq 500$ °C, $T_{\min} \leq$ rumstemperatur.
10. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att karbonitridmaterialet har den kemiska formeln C_3N_4 .
11. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 10, kännetecknat av att karbonitridmaterialet har kristallinsk struktur.

12. Förfarande enligt patentkrav 11, kännetecknat av att den kristallinska strukturen har α -form.
13. Förfarande enligt patentkrav 11, kännetecknat av att den kristallinska strukturen har β -form.
14. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 10, kännetecknat av att karbonitridmaterialet har kubisk struktur.
15. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 10, kännetecknat av att karbonitridmaterialet har pseudokubisk struktur.
16. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 10, kännetecknat av att karbonitridmaterialet har grafitisk struktur.



Kuvio 1a



Kuvio 1b