



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **115944** (13) **C2**
(51) МПК (2017.01)

C23C 16/26 (2006.01)

C23C 14/24 (2006.01)

C01B 32/158 (2017.01)

B82B 3/00

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2016 09796**

(22) Дата подання заявки: **23.09.2016**

(24) Дата, з якої є чинними
права на винахід: **10.01.2018**

(41) Публікація відомостей
про заявку: **27.02.2017, Бюл.№ 4**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **10.01.2018, Бюл.№ 1**

(72) Винахідник(и):

**Панарін Валентин Євгенович (UA),
Свавільний Микола Євгенович (UA),
Хомінич Анастасія Іванівна (UA),
Школа Андрій Антонович (UA)**

(73) Власник(и):

**ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г.В.
КУРДЮМОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ
НАУК УКРАЇНИ,
бульвар Вернадського, 36, м. Київ-142,
03142 (UA)**

(56) Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:
Панарин В.Є. Система контролю
температури підкладки під час осадження
від сепарованих вуглецевих плазмових
потоків/Панарін В.Є., Свавільний М.Є.,
Хомінич А.І./Наук. Збірник «Проблеми тертя
та зношування», 2008, вип. 50. – С. 190-193
UA 98 909 C2, 25.06.2012
UA 103869 C2, 25.11.2013
RU 2 365 674 C2, 27.08.2009
RU 2 405 739 C1, 10.12.2010
RU 2 579 075 C2, 27.03.2016
WO 2008/060293 A2, 22.05.2008
FR 2 912 426 A1, 15.08.2008
JP 2005-272284 A, 06.10.2005
JP 2015-171967 A, 01.10.2015
US 7 011 771 B2, 14.03.2006
US 2010/0086472 A1, 08.04.2010
US 8 709 539 B2, 29.04.2014
Huang Z,P. et al. Effect of nickel, iron and
cobalt on growth of carbon nanotubes//Appl.
Phys. A74, 2002.- P.387-391
Толок В.Т. «Булат» - дитя «Термояда»
(страницы истории)/Физическая инженерия
поверхности. 2003, 1, № 3-4. – С. 361-382

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК НА ТИТАНОВІЙ ПІДКЛАДЦІ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі хімії, а саме - до способів одержання вуглецевих нанотрубок (далі - ВНТ) на металевих підкладках. Спосіб включає відкачування вакуумної камери синтезу до тиску $7 \cdot 10^{-3}$ Па, напускання водню у вакуумну камеру синтезу до тиску 10^2 - 10^4 Па для гідрування підкладки при температурі 645-655 °С з часом виходу на постійну температуру гідрування 10-12

UA 115944 C2

хвилин та тривалістю процесу гідрування 6-24 хвилини до отримання гідрованого шару підкладки товщиною 110-192 нм, відкачування вакуумної камери синтезу до тиску $2 \cdot 10^{-2}$ Па, нанесення каталітичної плівки заліза товщиною 5-50 нм вакуумно-дуговим розпиленням катода, відпалювання підкладки впродовж 5-15 хвилин у вакуумі $2 \cdot 10^{-2}$ Па при температурі 650-700 °С, напускання у вакуумну камеру синтезу вуглецевмісного газу ацетилену до тиску 3-9 Па з одночасним запалюванням газового розряду на комірці Пеннінга, здійснення синтезу вуглецевих нанотрубок плазмово-стимульованим хімічним осадженням з парової фази при температурі 600-700 °С впродовж 5-30 хвилин з одночасним подаванням в зону синтезу регульованої по густині в межах 10^5 - 10^{10} см⁻³ і в діапазоні енергій 0,1-100 еВ іонної компоненти вуглецевмісного газу ацетилену. Винахід забезпечує підвищення фізико-механічних властивостей виробу з титанової підкладки з нанесеними на її поверхню викривленими вуглецевими нанотрубками та армуванням цього виробу як композиційного виробу.



Fig. 1

Винахід належить до хімічної технології, а саме - до способів одержання вуглецевих нанотрубок (далі - ВНТ) на металевих підкладках, а саме до способів одержання ВНТ синтезом з газової фази (CVD-метод).

Відомо, що ВНТ можуть бути одержані різними способами, з них найбільш застосовуваними на практиці є (A.Szabo, C.Perri, A.Csato et all. "Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials"// Materials, 2010, 3, pp.3092-3140):

- отримання ВНТ в дуговому розряді між двома вуглецевими електродами в атмосфері аргону чи гелію при тисках $2 \cdot 10^4$ - $6 \cdot 10^4$ Па;

- лазерне випаровування вуглецевих мішеней;

- синтез ВНТ на поверхнях різних підкладок, в тому числі металевих, на спеціально сформованих каталітичних центрах в атмосфері вуглецевмісної робочої речовини, зокрема газу, при температурах, які забезпечують ефективну дисоціацію речовини на поверхнях каталітичних центрів.

Останній спосіб є найбільш поширеним, оскільки дозволяє ефективно управляти як механічними, так і електричними характеристиками ВНТ. Синтез ВНТ на металевих поверхнях дозволяє надавати їм необхідних властивостей при формуванні композитних покриттів зі зміцнюючою ВНТ-компонентою. Однак цей синтез є складним з технологічної точки зору (Zhao NL, Kang J. Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications // Yellampalli S, editor. InTech; 2011), оскільки при високотемпературному формуванні каталітичних центрів на таких поверхнях, а також під час хімічного синтезу на них ВНТ, каталітичний матеріал ефективно взаємодіє з матеріалом поверхні, що унеможливорює формування та синтез ВНТ на них.

Відомий спосіб синтезу ВНТ на титановій підкладці плазово-стимульованим CVD-методом з гарячим катодом (Huang Z.P., Wang D.Z., Wen J.G. Effect of nickel, iron and cobalt on growth of aligned carbon nanotubes / Z.P.Huang, D.Z.Wang, J.G.Wen et all. // Appl. Phys. A74, 2002, pp.387-391), в якому наносять на титанову підкладку тонку плівку каталітичного матеріалу (Ni, Fe, Co) магнетронним розпиленням в атмосфері аргону, переносять підкладку через атмосферу навколишнього середовища в камеру синтезу, де функціонує розряд з емітуючим катодом, здійснюють синтез ВНТ в суміші газів ацетилену і аміаку, взятих у співвідношенні 1:4, при цьому сумарний тиск газів становить $1 \cdot 10^3$ - $4 \cdot 10^3$ Па.

У відомому способі синтезу ВНТ не наводяться конкретні умови технологічних етапів отримання ВНТ (температура відпалу для формування каталітичних центрів, час їх формування, температура та час синтезу ВНТ), не контролюються параметри технологічних операцій (ступінь дисоціації вуглецевмісних та водневмісних газів у розряді), від яких залежить кінцевий результат синтезу. Крім того, співвідношення тисків вказаних газів носить виключно емпіричний характер і тому не гарантує отримання ВНТ із заданими параметрами при зміні будь-якого з факторів, що визначають кінцевий результат. По вказаних вище причинах, відомий спосіб синтезу ВНТ на титановій підкладці не є технологічним, в тому сенсі, що не дозволяє гарантовано відтворити кінцевий результат синтезу.

Найбільш близький за технічною суттю та результатом, що досягається, до способу, що заявляється, є спосіб одержання вуглецевих нанотрубок на підкладці (US Patent 7,011,771 B2, Int. CL: H01J 9/02, H01J 1/30, D01F 9/12, C23C 26/00; Date of Patent: Mar. 14, 2006), в якому наносять на титанову підкладку тонку плівку каталітичного матеріалу заліза електронно-променевим випаровуванням, переносять підкладку через атмосферу навколишнього середовища у вакуумну камеру синтезу, яку відкачують до тиску 10^{-2} Па, напускають у вакуумну камеру синтезу суміш газів водню і аргону, відпалюють підкладку при температурі 650-800 °C та тиску $2 \cdot 10^4$ - $4 \cdot 10^4$ Па, замінюють суміш газів на етилен, здійснюють синтез ВНТ при температурі 650-800 °C та швидкості напуску газу на рівні 200 см³/хв.

Недоліком відомого способу синтезу ВНТ є те, що після нанесення плівки каталітичного матеріалу, підкладка переноситься в камеру синтезу через атмосферу навколишнього середовища, при цьому відбувається неконтрольована адсорбція атмосферних газів плівкою. Окрім того, відпал підкладки при зазначених у відомому способі високих тисках суміші газів водню і аргону без надання інформації про необхідне процентне співвідношення їх парціальних тисків не гарантує отримання будь-яких ВНТ взагалі. До того ж, вплив кожного із зазначених газів на підкладку та каталітичний матеріал в процесі відпалу не обговорюється.

В основу винаходу поставлено задачу розробити спосіб одержання вуглецевих нанотрубок на титановій підкладці шляхом гідрування підкладки, нанесення на неї каталітичної плівки, здійснення синтезу ВНТ в єдиному технологічному циклі у вакуумній камері синтезу, введення, в процесі синтезу ВНТ, у вакуумну камеру регульованої по густині і енергії іонної компоненти вуглецевмісного газу, при цьому внаслідок гідрування відбувається деактивація поверхні титанової підкладки до нанесення каталітичної плівки, єдиний технологічний цикл

унеможливиює хімічну взаємодію матеріалу плівки каталізатора з атмосферними газами, а завдяки наявності іонної компоненти газу синтез ВНТ відбувається при температурі на 50 °С нижчій, порівняно із найближчим аналогом.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання вуглецевих нанотрубок на титановій підкладці, який включає розміщення підкладки у вакуумній камері синтезу, відкачування вакуумної камери синтезу, напускання водню у вакуумну камеру синтезу, нанесення на підкладку нанорозмірної каталітичної плівки заліза, відпалювання підкладки при температурі 650-700 °С, напускання в вакуумну камеру синтезу вуглецевмісного газу, синтезу вуглецевих нанотрубок, згідно з винаходом, відкачують вакуумну камеру синтезу до тиску $7 \cdot 10^{-3}$ Па, напускають водень у вакуумну камеру синтезу до тиску 10^2 - 10^4 Па для гідрування підкладки при температурі 645-655 °С з часом виходу на постійну температуру гідрування 10-12 хвилин та тривалістю процесу гідрування 6-24 хвилини до отримання гідрованого шару підкладки товщиною 110-192 нм, відкачують вакуумну камеру синтезу до тиску $2 \cdot 10^{-2}$ Па, наносять каталітичну плівку заліза товщиною 5-50 нм вакуумно-дуговим розпиленням катоду, відпалюють підкладку впродовж 5-15 хвилин у вакуумі $2 \cdot 10^{-2}$ Па, напускають у вакуумну камеру синтезу вуглецевмісний газ ацетилен до тиску 3-9 Па з одночасним запалюванням газового розряду на комірці Пеннінга, а синтез вуглецевих нанотрубок здійснюють плазмово-стимульованим хімічним осадженням з парової фази при температурі 600-700 °С впродовж 5-30 хвилин з одночасним подаванням в зону синтезу регульованої по густині в межах 10^5 - 10^{10} см⁻³ і в діапазоні енергій 0,1-100 еВ іонної компоненти вуглецевмісного газу ацетилену. Заявлений спосіб пояснюється фіг. 1-4, де наведено:

- на Фіг. 1 - поверхню титанової підкладки після синтезу ВНТ без попереднього гідрування. Параметри синтезу: час відпалу підкладки з нанесеною каталітичною плівкою товщиною 30 нм - 5 хвилин при температурі 670 °С, тиск ацетилену в зоні синтезу - 5 Па, температура синтезу 650 °С, час синтезу - 15 хвилин, густина іонної компоненти газу ацетилену - 10^7 см⁻³, енергія іонів - 0,1 еВ.

- на Фіг.2 - ВНТ на поверхні титанової підкладки після її гідрування при тиску 10^3 Па та температурі 650 °С впродовж 6 хвилин з виходом на постійну температуру гідрування за 11 хвилин. Параметри синтезу: час відпалу підкладки з нанесеною каталітичною плівкою товщиною 30 нм - 5 хвилин при температурі 670 °С, тиск ацетилену в зоні синтезу - 5 Па, температура синтезу 650 °С, час синтезу 20 хвилин, густина іонної компоненти газу ацетилену - 10^7 см⁻³, енергія іонів - 0,1 еВ.

- на Фіг.3 - ВНТ на поверхні титанової підкладки після її гідрування при тиску 10 Па та температурі 650 °С впродовж 24 хвилин з виходом на постійну температуру наводнення за 11 хвилин. Параметри синтезу: час відпалу підкладки з нанесеною каталітичною плівкою товщиною 30 нм - 5 хвилин при температурі 670 °С, тиск ацетилену в зоні синтезу - 5 Па, температура синтезу 650 °С, час синтезу - 15 хвилин, густина іонної компоненти газу ацетилену - 10^7 см⁻³, енергія іонів - 0,1 еВ.

- на Фіг.4 - гістограму, яка відображає залежність кількості синтезованих на поверхні титанової підкладки ВНТ та збільшення її ваги від часу гідрування.

При реалізації способу використовували спеціально виготовлені пластинки компактного титану марки ВТ-1 розміром 10 мм×10 мм×3 мм, з відполірованою однією стороною. Попередньо підкладки очищались в ультразвуковій ванні в бензині високої чистоти БР-1 «Калоша» (ГОСТ 443-76) та в ректифікованому спирті і висушувались на повітрі.

Запропонований спосіб реалізується наступним чином.

Титанові підкладки розміщували на нагрівальному столику у вакуумній камері стандартної установки іонно-плазмового напылення ННВ-6,6 типу «Булат» відполірованою стороною вверх (Толок В.Т. «Булат» дитя «Термояда» (страницы истории) / Физическая инженерия поверхности. - 2003. - 1, № 3 - 4. - С. 361 - 382.). Відкачували вакуумну камеру до тиску $7 \cdot 10^{-3}$ Па, напускали водень до тиску 10^2 - 10^4 Па та здійснювали гідрування підкладки при температурі 645-655 °С. Вибраний температурний діапазон гідрування обумовлений тим, що при перевищенні верхнього температурного діапазону десорбція водню з приповерхневого шару титану, в умовах вакууму, може внести помітний вклад в динаміку процесу гідрування, що призведе до невизначеності умов гідрування підкладки (У. Цвиккер. Титан и его сплавы. М.: «Металлургия», 1979, с. 270). Час виходу на постійну температуру гідрування становив 10-12 хвилин, а процес гідрування тривав 6-24 хвилини. При цьому отримували гідрований шар підкладки товщиною 110-192 нм.

Вакуумну камеру відкачували до тиску $2 \cdot 10^{-2}$ Па, вмикали плазмово-дуговий пристрій, змонтований окремо на вакуумній камері (В.Є. Панарін, М.Є. Савальний, А.І. Хомінич, Наук.-техн. збірник «Проблеми тертя та зношування», 2008, вип. 50, с. 190-193), за допомогою якого

шляхом запалювання вакуумно-дугового розряду і випаровування катода з армкозаліза, наносили на підкладку каталітичну плівку товщиною 5-50 нм. Відпалювали підкладку при температурі 650-700 °С у вакуумі $2 \cdot 10^{-2}$ Па впродовж 5-15 хвилин.

Напускали у вакуумну камеру вуглецевмісний газ ацетилен до тиску 3-9 Па і запалювали в ізольованому об'ємі, який сполучався з вакуумною камерою, газовий розряд на комірці Пеннінга, який забезпечував за допомогою пристрою, описаного в (Патент України на винахід № 98909, Пристрій для вакуумного синтезу вуглецевих наноструктур, МПК В82В 3/00, С23С 14/35, С23С 4/24, С23С 14/56, В01J 19/08, В01J 3/03, Н05Н 1/16, Н05Н 1/24, Н05Н 1/30, Н05Н 1/32, Н05Н 1/40, опубл. 25.06.2012 р., Бюл. № 12) подачу регульованого по густині (від 10^5 см⁻³ до 10^{10} см⁻³) і енергії (від 0,1 еВ до 100 еВ) потоку іонів вуглецевмісного газу ацетилену в зону синтезу. Здійснювали синтез ВНТ при температурах 600-700 °С впродовж 5-30 хвилин.

Синтез ВНТ на поверхні титанової підкладки без попереднього гідрування не дав позитивного результату (Фіг. 1). Із співставлення наведених на Фіг.2 і Фіг.3 даних слідує, що збільшення часу гідрування титанової підкладки з 6 до 24 хвилин призводить до зростання густини ВНТ у 180 разів на одиницю площі поверхні.

На основі обрахунку даних гравіметрії було зроблено оцінку глибини проникнення водню всередину титанової підкладки. Контрольні зразки титану розміром 10 мм×10 мм×3 мм, після попереднього очищення, зважувались на вагах ВЛР-20 з точністю до $1,5 \cdot 10^{-5}$ г та поміщались у вакуумну камеру для проведення процесу гідрування, при цьому параметри процесу були ідентичні тим, які застосовувались для синтезу ВНТ на титанових підкладах. Надалі контрольні зразки титану охолоджувались у вакуумній камері впродовж 1 години та зважувались. Зміна ваги зразка титану гідрованого впродовж 24 хвилин становила $2,42 \cdot 10^{-4}$ г, а впродовж 6 хвилин - $1,38 \cdot 10^{-4}$ г. Як показано в (А.А. Школа, Металлофизика и новейшие технологии, т.30, № 12, 2008, с. 1667-1676) фронт дифузії водню в приповерхневий шар, від досягнутого максимуму його концентрації на поверхні C_{Hmax} , спочатку знижується по глибині зразка до мінімуму $C_{Hmin} > 0$, а потім зі збільшенням часу гідрування концентрація монотонно зростає при подальшому проникненні вглиб об'єму матеріалу, тобто по глибині матеріалу концентрація водню має мінімум на глибині ~100 мкм від приповерхневого шару. Процес гідрування починається з місць активних центрів на поверхні зразків з найвищою поверхневою енергією, тобто з місць різноманітних дефектів матеріалу. Зі збільшенням часу гідрування ці місця найактивнішого проникнення водню поступово розширюються, поки не з'єднаються на всій поверхні. Це дозволяє регулювати середню площу деактивованої поверхні шляхом регулювання часу гідрування зразка і, відповідно, середньої густини каталітичних центрів, тобто і середньої густини синтезованих трубок на поверхні підкладинки.

Маючи, як вихідні дані, зміну маси зразка за рахунок поглинутого водню Δm_H , площу зразка $S_{пов}$ і приймаючи за густину гідрованого титану усереднене значення густини для суміші різних фаз величину $\rho_{TiH} = 3,68-3,7$ г/см⁻³ (Г.Ф. Кобзенко, А.А. Школа, Т.В. Прядко, Металлофизика и новейшие технологии, т.24, № 12, 2002, с. 1679-1687), глибина гідрованого шару підкладки при тривалості процесу впродовж 6 хвилин становить 110 нм, а при гідруванні впродовж 24 хвилин - 192 нм.

Запропонований спосіб одержання вуглецевих нанотрубок на поверхні титанової підкладки дозволяє синтезувати викривлені нанотрубки (Фіг.3), які можна застосовувати як армуючу компоненту в композитних покриттях із заданими фізико-механічними та хімічними властивостями.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб одержання вуглецевих нанотрубок на титановій підкладці, який включає розміщення підкладки у вакуумній камері синтезу, відкачування вакуумної камери синтезу, напускання водню у вакуумну камеру синтезу, нанесення на підкладку нанорозмірної каталітичної плівки заліза, відпалювання підкладки при температурі 650-700 °С, напускання в вакуумну камеру синтезу вуглецевмісного газу, синтез вуглецевих нанотрубок, який **відрізняється** тим, що відкачують вакуумну камеру синтезу до тиску $7 \cdot 10^{-3}$ Па, напускають водень у вакуумну камеру синтезу до тиску 10^2-10^4 Па для гідрування підкладки при температурі 645-655 °С з часом виходу на постійну температуру гідрування 10-12 хвилин та тривалістю процесу гідрування 6-24 хвилини до отримання гідрованого шару підкладки товщиною 110-192 нм, відкачують вакуумну камеру синтезу до тиску $2 \cdot 10^{-2}$ Па, наносять каталітичну плівку заліза товщиною 5-50 нм вакуумно-дуговим розпиленням катода, відпалюють підкладку впродовж 5-15 хвилин у вакуумі $2 \cdot 10^{-2}$ Па, напускають у вакуумну камеру синтезу вуглецевмісний газ ацетилен до тиску 3-9 Па з одночасним запалюванням газового розряду на комірці Пеннінга, а синтез вуглецевих

нанотрубок здійснюють плазмово-стимульованим хімічним осадженням з парової фази при температурі 600-700 °С впродовж 5-30 хвилин з одночасним подаванням в зону синтезу регульованої по густині в межах 10^5 - 10^{10} см⁻³ і в діапазоні енергій 0,1-100 еВ іонної компоненти вуглецевмісного газу ацетилену.

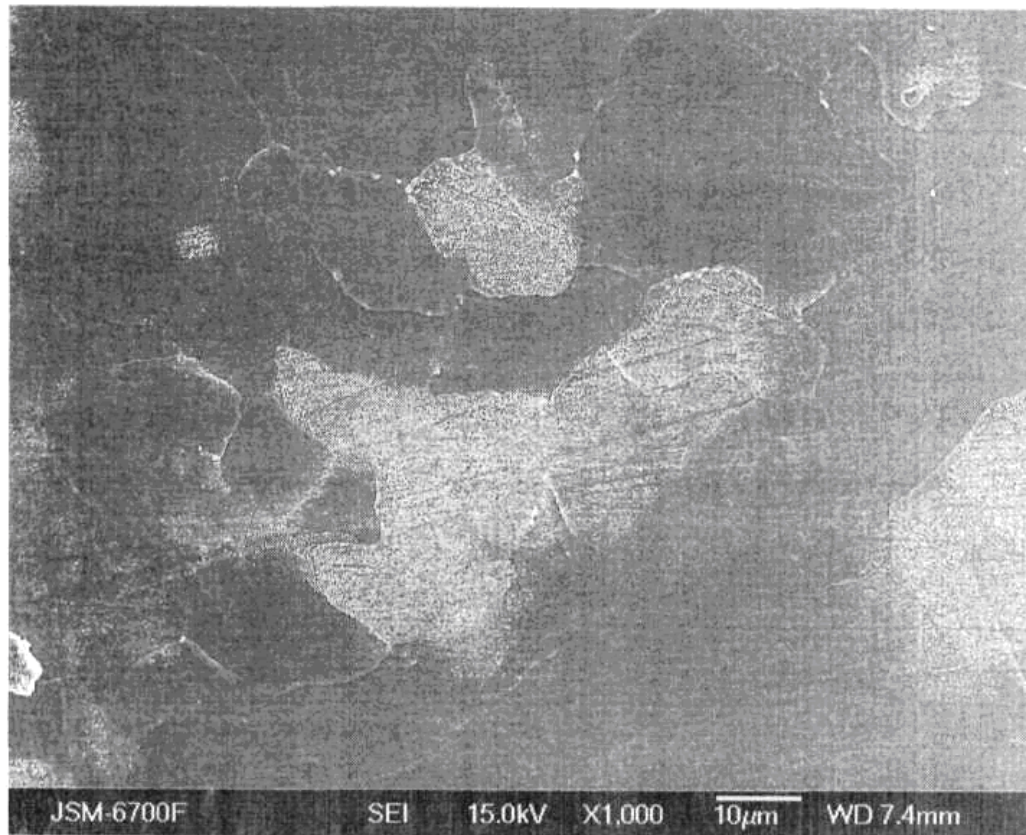


Fig. 1

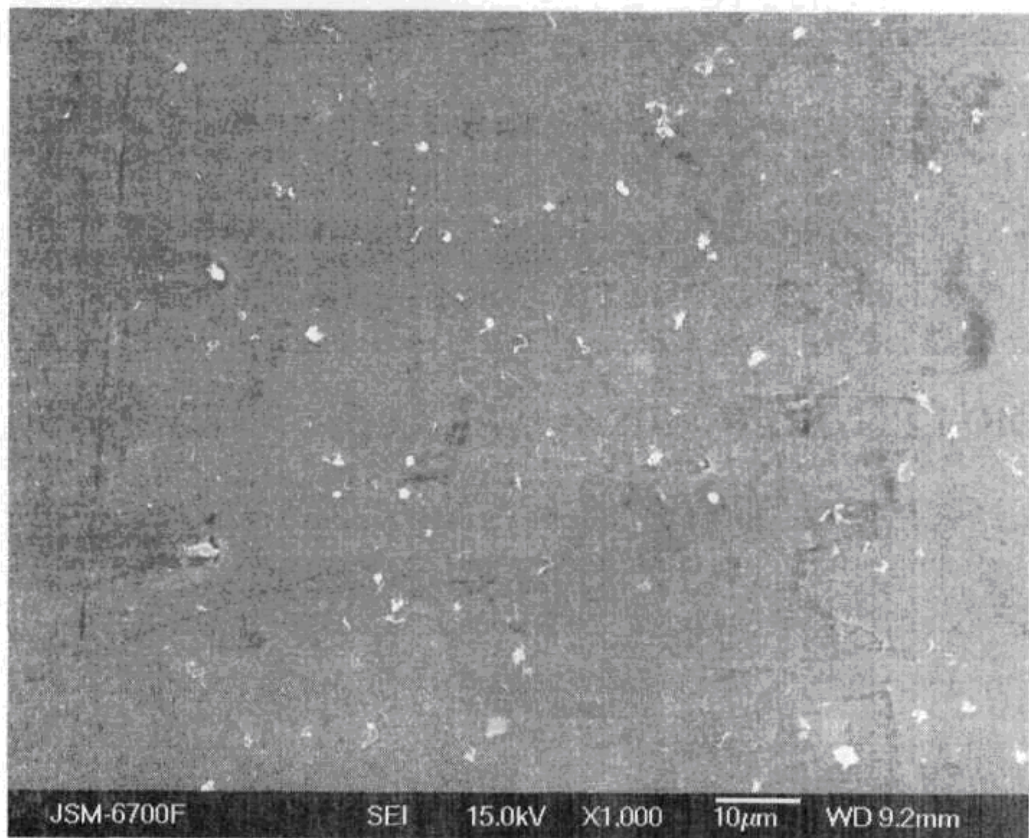


Fig. 2

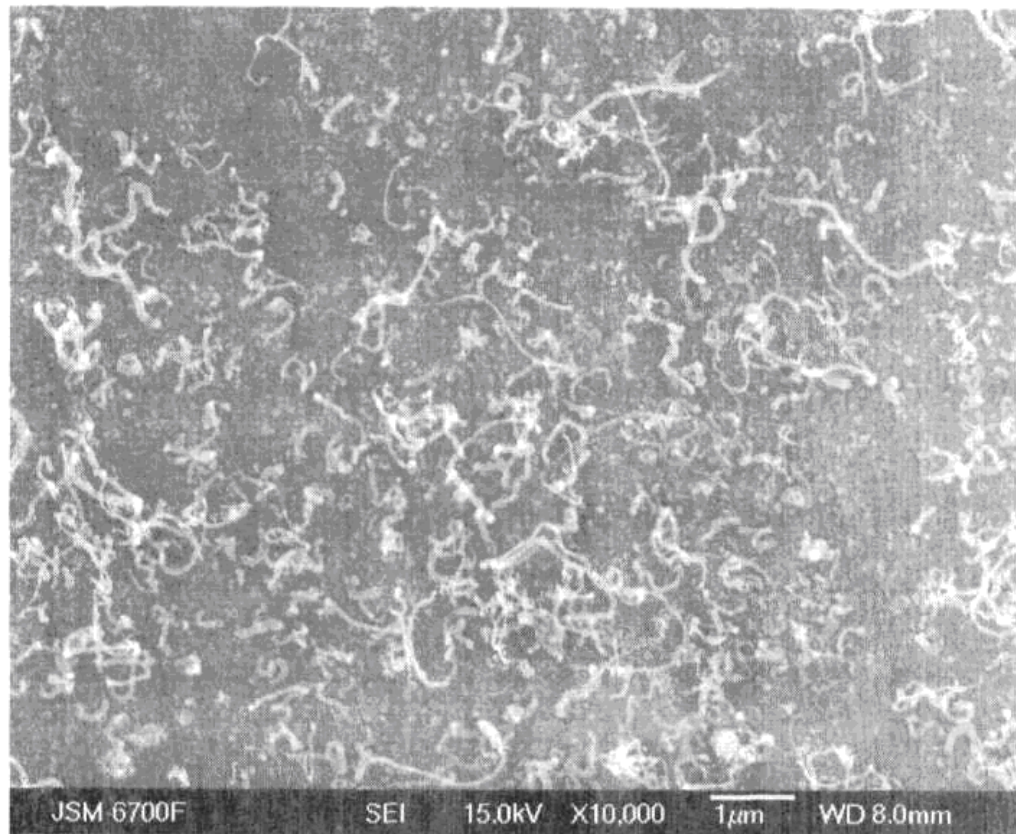
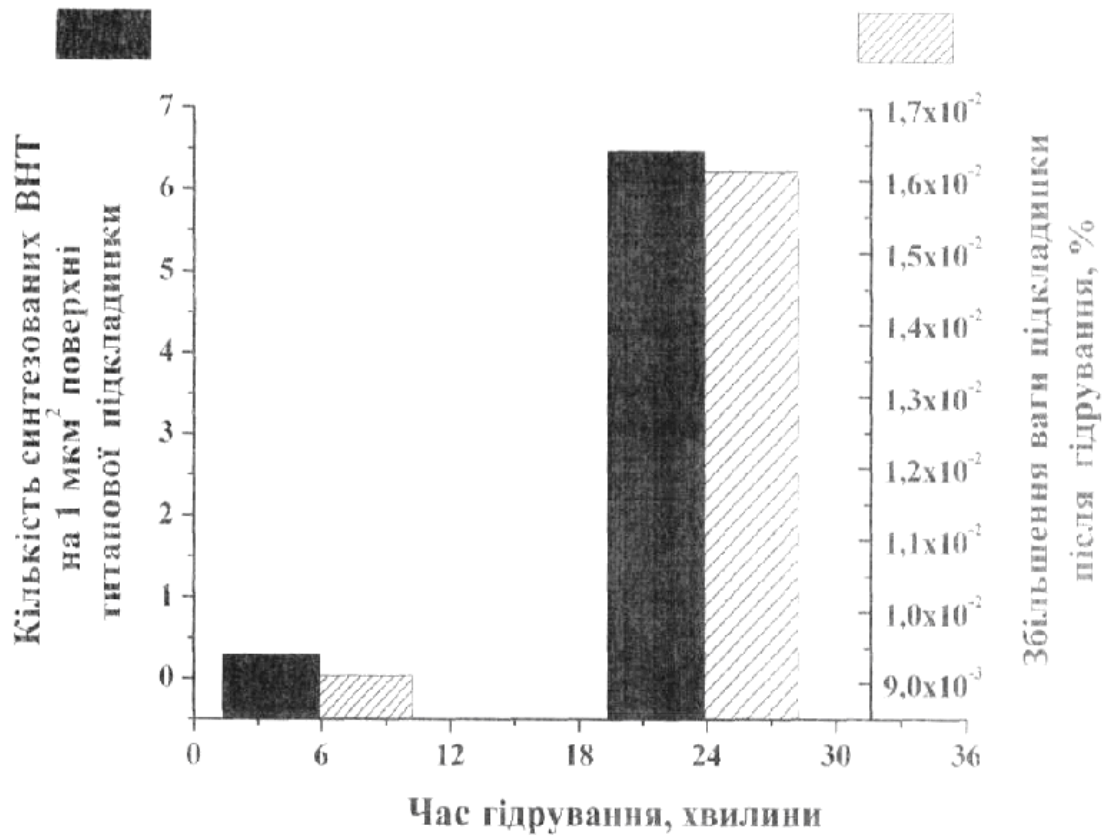


Fig. 3



Фіг. 4

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601