



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015154536, 18.12.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.12.2015

Дата регистрации:
22.05.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.12.2015

(45) Опубликовано: 22.05.2017 Бюл. № 15

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1,
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, Фонд "Национальное
интеллектуальное развитие"

(72) Автор(ы):

Катаев Эльмар Юрьевич (RU),
Иткис Даниил Михайлович (RU),
Белова Алина Игоревна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова" (МГУ)
(RU)

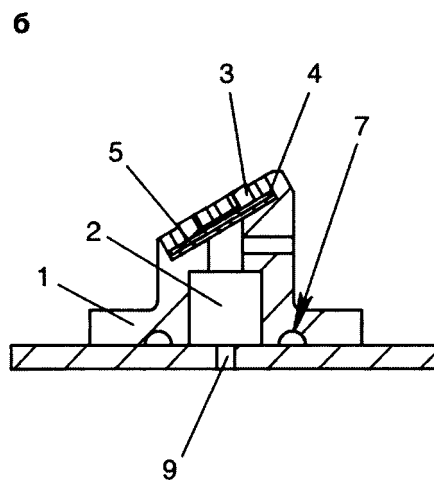
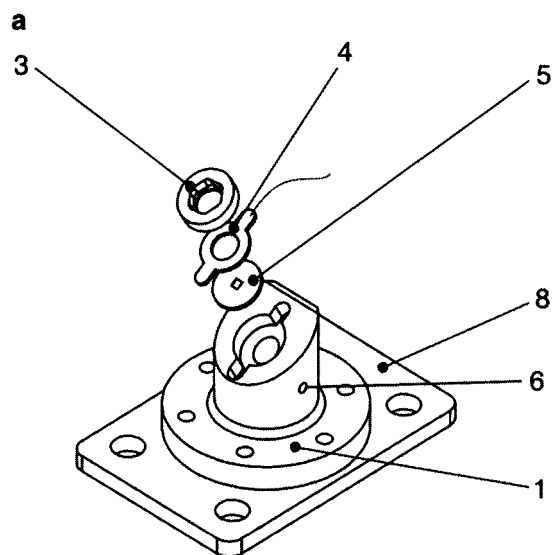
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN 103033474 A 10.04.2013. JP
58180941 A 22.10.1983. CN 103175876 A
26.06.2013. CN 102636531 A 15.08.2012. US
8585880 B2 19.11.2013.

(54) ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА ДЛЯ IN SITU СПЕКТРОСКОПИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к конструкции электрохимических ячеек для исследований электрохимических систем методами in situ спектроскопии и микроскопии. Герметичная электрохимическая ячейка состоит из содержащего сквозную полость для размещения электролита корпуса, рабочего электрода, по крайней мере одного вспомогательного электрода и пластины, выполненной с возможностью герметичного закрепления со стороны нижнего торца корпуса. При этом рабочий электрод, который одновременно является окном для спектроскопических измерений, выполнен в виде

размещенного на пористой подложке из нитрида кремния слоя графена. В корпусе ячейки предусмотрено пространство для размещения вспомогательного электрода и электрода сравнения, а также пористого стекла для разделения электролитов рабочего и вспомогательного электродов. Техническим результатом является возможность осуществления исследований электрохимических систем методами in situ спектроскопии, а также расширение диапазона рабочих давлений. 11 з.п. ф-лы, 3 ил.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2015154536, 18.12.2015**(24) Effective date for property rights:
18.12.2015Registration date:
22.05.2017

Priority:

(22) Date of filing: **18.12.2015**(45) Date of publication: **22.05.2017** Bull. № 15

Mail address:

**119991, Moskva, GSP-1, Leninskie gory, 1,
Moskovskij gosudarstvennyj universitet imeni M.V.
Lomonosova, Fond "Natsionalnoe intellektualnoe
razvitie"**

(72) Inventor(s):

**Kataev Elmar Yurevich (RU),
Itkis Daniil Mikhajlovich (RU),
Belova Alina Igorevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Moskovskij gosudarstvennyj
universitet imeni M.V. Lomonosova" (MGU)
(RU)**

(54) **ELECTROCHEMICAL CELL FOR IN SITU SPECTROSCOPY**

(57) Abstract:

FIELD: physics, measurement technology.

SUBSTANCE: invention relates to the design of electrochemical cells for investigating electrochemical systems with in situ spectroscopy and microscopy techniques. A sealed electrochemical cell consists of a housing having a through-cavity for accommodating an electrolyte, a working electrode, at least one auxiliary electrode and a plate, configured for airtight attachment on the side of the lower end of the housing. The working electrode, which is simultaneously a window for

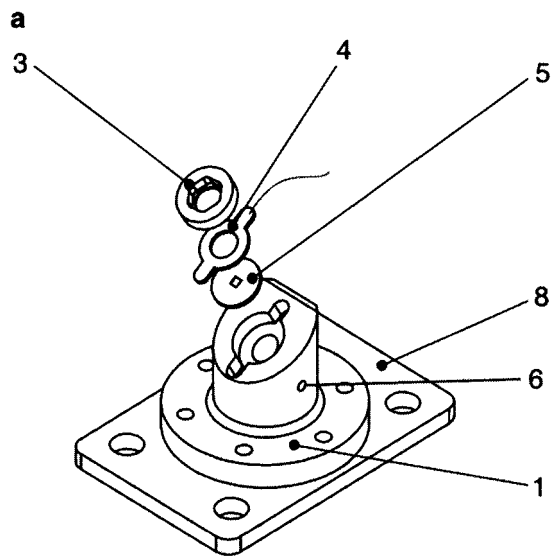
spectroscopic measurements, is the form of a graphene layer placed on a porous silicon nitride substrate. In the housing of the cell there is space for placing the auxiliary electrode and a comparison electrode, as well as porous glass for separating electrolytes of the working electrode and the auxiliary electrode.

EFFECT: invention enables investigation of electrochemical systems using in situ spectroscopy techniques, and widens the operating pressure range.

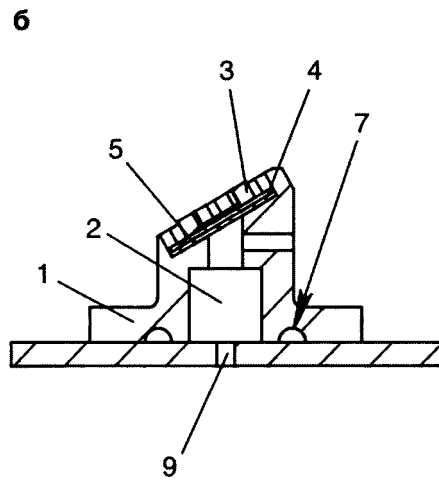
12 cl, 3 dwg

RU 2 620 022 C1

RU 2 620 022 C1



Фиг. 1



Область техники

Настоящее изобретение относится к области создания электрохимических ячеек для исследований электрохимических систем методами *in situ* спектроскопии, в частности, для проведения исследований электрохимических систем *in situ* методами спектроскопии КР (комбинационного рассеяния), ИК (инфракрасной), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской спектроскопии поглощения, с использованием различных электродных материалов в жидких электролитах с различными величинами давления насыщенных паров. Заявляемая ячейка позволяет проводить исследования как твердых, так и жидких веществ.

Уровень техники

Из предшествующего уровня техники известна трехэлектродная электрохимическая ячейка для исследования электрохимических систем методом спектроскопии поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния (CN 104237201 A, 18.09.2014), которая представляет собой пластину с углублением для жидкого электролита, на дне которого методом электроосаждения сформированы наноструктурированные рабочий, вспомогательный электрод и электрод сравнения. Таким образом, фокусировка и регистрация спектров комбинационного рассеяния проводится через слой жидкого электролита.

Наиболее близким аналогом заявленной группы изобретений является трехэлектродная электрохимическая ячейка для спектроскопических исследований топливных элементов (CN 103175876 B, 12.22.2011), состоящая из катодного и анодного пространства, разделенных протонпроводящей мембраной, и имеющая окно, выполненное из материала, выбранного из группы: селенид цинка, фторид кальция, кремний, германий, бромид калия, хлорид натрия, оксид кремния, стекло, через которое осуществляется доступ в ячейку возбуждающего излучения и регистрация аналитического сигнала детектором спектрометра, и катодного и анодного материалов, которые осаждаются на протонпроводящую мембрану с обеих сторон. Предназначена для исследований методами спектроскопии поглощения в видимой и ультрафиолетовой области, ИК- и КР-спектроскопии, электронной и ионной спектроскопии, рентгеновской спектроскопии.

Недостатком данных технических решений является невозможность проводить исследования электрохимической ячейки методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также другими методами, требующими высокого вакуума, которые являются одними из наиболее информативных методов анализа поверхностных процессов, а также то, что материал окна для наблюдений поглощает заметное количество падающего и рассеянного излучения, что приводит к существенному снижению интенсивности наблюдаемого сигнала.

Раскрытие изобретения

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является создание универсальной измерительной ячейки для исследований электрохимических систем *in situ*.

Технический результат заключается в возможности проведения исследований электрохимических систем *in situ* различными спектроскопическими методами, а именно методами спектроскопии КР, ИК, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской спектроскопии поглощения, с использованием различных электродных материалов в жидких электролитах с различными величинами давления насыщенных паров. Кроме того, заявляемое устройство характеризуется удобством сборки (как по двух-, так и по трехэлектродной схеме), а также способностью функционировать в

широком диапазоне внешних давлений (от 1000 до 10^{-10} мбар).

Поставленная задача решается тем, что ячейка для спектроскопических исследований включает корпус, содержащий сквозную полость, предназначенную для размещения электролита и, по крайней мере, вспомогательного электрода; пористую токонепроводящую подложку с нанесенным на ее внешнюю поверхность слоем графена, выполняющим функцию рабочего электрода и окна для спектральных измерений, герметично закрепленную со стороны верхнего торца корпуса с обеспечением доступа зондирующего излучения к поверхности графена и электрического контакта с графеном; а также пластину, выполненную с возможностью герметичного закрепления со стороны нижнего торца корпуса.

Слой графена может иметь толщину от 1 до 4 атомных слоев.

Корпус преимущественно выполнен в виде двух сопряженных цилиндров разного диаметра, при этом цилиндр большего диаметра расположен со стороны нижнего торца корпуса. Кроме того, корпус выполнен с возможностью размещения в его полости пористого стекла для разделения двух электролитов различного состава. В одном из вариантов осуществления изобретения корпус и пластина снабжены отверстиями для электрода сравнения и вспомогательного электрода.

Герметичное закрепление пористой подложки со слоем графена в корпусе может быть реализовано посредством гайки с осевым сквозным отверстием и уплотнительного кольца и/или герметизирующего состава. При этом пористая токонепроводящая подложка выполнена с обеспечением доступа электролита к графену, например, из нитрида кремния. Электрический контакт с графеном реализован посредством металлической пластины со сквозным отверстием, снабженной токоотводом. В наилучшем варианте осуществления изобретения пористая токонепроводящая подложка с нанесенным на ее внешнюю поверхность графеном расположена под углом к пластине, закрепленной со стороны нижнего торца корпуса, обеспечивающим ее перпендикулярное расположение к оси детектора спектрометра.

Корпус, пластина и гайка выполнены из химически стойкого изолирующего материала, выбранного из группы: полиэфирэфиркетон, тетрафторэтилен, полиацеталь, полиэтилен, полипропилен.

Для спектроскопических исследований твердых материалов последние наносят в виде суспензии на внутреннюю поверхность пористой токонепроводящей подложки с обеспечением контакта с графеном внутри пор.

Заявляемая электрохимическая ячейка с рабочим электродом из однослойного графена, размещенного на пористой токонепроводящей подложке из нитрида кремния, который одновременно является окном для спектроскопических измерений, легко и быстро собирается и разбирается, при этом ячейка в сборе характеризуется герметичностью конструкции (ее полости). В конкретном варианте исполнения пористая подложка с графеном крепится к корпусу ячейки при помощи специальной гайки с осевым сквозным отверстием через уплотнительное кольцо и металлическую прокладку, снабженную токоотводящим проводом, которая служит токосъемником и обеспечивает лучшее прижатие графена к корпусу ячейки. В корпусе ячейки предусмотрено пространство для размещения вспомогательного электрода и электрода сравнения, жидкого электролита, а также пористого стекла для разделения электролитов рабочего и вспомогательного электродов.

Возможность проведения *in situ* спектроскопических исследований в широком диапазоне внешних давлений реализована благодаря высокой механической прочности используемого в конструкции ячейки графена, что позволяет проводить анализ методами

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, Оже-электронной спектроскопии, растровой электронной микроскопии, а также повысить интенсивность собираемого аналитического сигнала благодаря высокой степени пропускания однослойного графена для фотонов и электронов, и возможности размещения графенового электрода под оптимальным углом к источнику излучения и детектору спектрометра.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 - Общий вид электрохимической ячейки для *in situ* исследований методами спектроскопии и микроскопии;

Фиг. 2 - а) Циклическая вольтамперограмма трехэлектродной ячейки с графеновым рабочим электродом, платиновым вспомогательным электродом и серебряным электродом сравнения, в EMI BF₄; б) обзорный фотоэлектронный спектр EMI BF₄ под графеновым электродом после заряжения.

Фиг. 3 - а) Циклическая вольтамперограмма интеркаляции/деинтеркаляции лития в двухэлектродной ячейке с графеновым рабочим электродом с нанесенным слоем пентаоксида ванадия и вспомогательным платиновым электродом; б) спектр КР рабочего электрода после разряда ячейки.

Осуществление изобретения

Электрохимическая ячейка состоит из корпуса, содержащего полость для размещения вспомогательного электрода, электрода сравнения и жидкого электролита. В полости может быть дополнительно размещено пористое стекло для разделения основного электролита и электролита для электрода сравнения. К верхнему торцу корпуса с помощью гайки через уплотнительное кольцо и металлическую прокладку крепится графеновый электрод, лежащий на пористой токонепроводящей подложке, выполненной из нитрида кремния. Пористая токонепроводящая подложка может быть изготовлена различными методами, включая фотолитографию, или приобретена (например, подложки марки PELCO компании Ted Pella, Inc., США). Графеновое покрытие на подложке должно быть сплошным и иметь толщину от одного до 4 атомных слоев. Графен может быть перенесен на подложку, например, методами, описанными в [Liang X., Sperling B.A., Calizo, Cheng G., Hacker C.A., Zhang Q., Obeng Y., Yan K., Peng H., Li Q., Zhu X.I., Yuan H., Hight Walker A.R., Liu Z., Peng L., and Richter C.A. Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene // ACS Nano. - 2011. - 5. - С. 9144-9153.] или [Chen X. - D., Liu Z. - B., Zheng C - Y., Xing F., Yan X. - Q., Chen Y., Tian J. - Guo High-quality and efficient transfer of large-area graphene films onto different substrates // Carbon. - 2013. - 56. - С. 271-278]. Для исследования электрохимического поведения твердых материалов перед закреплением пористой токонепроводящей подложки с графеновым электродом в ячейке на графен путем накалывания из суспензии наносят частицы изучаемого материала.

Ячейка изготовлена таким образом, что графеновый электрод находится под углом к детектору и источнику излучения спектрометра, оптимальному для сбора аналитического сигнала. Корпус ячейки содержит отверстие для ввода вспомогательного электрода. Нижний торец корпуса с помощью винтов через уплотнительное кольцо закрыт пластиной, в которой выполнено отверстие для ввода электрода сравнения. Корпус ячейки, пластина и гайка могут быть выполнены из химически стойкого изолирующего материала, выбранного из группы: полиэфирэфиркетон, тетрафторэтилен, полиацеталь, полиэтилен, полипропилен. Размеры пластины в конкретном исполнении составляют 15 мм × 20 мм, максимальный диаметр корпуса 12 мм, его высота 10 мм.

В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода могут быть использованы металлические проволоки.

Изобретение поясняется чертежами, которые не охватывают и, тем более, не ограничивают весь объем притязаний данного технического решения, а являются лишь иллюстрирующими материалами частного случая выполнения.

Электрохимическая ячейка (Фиг. 1) состоит из корпуса сложной формы 1, представляющего собой сочлененные полый цилиндр меньшего диаметра и усеченный полый цилиндр большего диаметра, содержащего полость 2 с возможностью размещения вспомогательного электрода, электрода сравнения и жидкого электролита, а также пористого стекла для разделения электролитов вспомогательного электрода и электрода сравнения. К верхнему торцу корпуса с помощью гайки со сквозным осевым отверстием 3 через уплотнительное кольцо и металлическую прокладку 4, снабженную токовыводящим проводом, прикрепляется графеновый электрод, лежащий на пористой токонепроводящей подложке 5, выполненной из нитрида кремния. Корпус ячейки 1 на своей боковой поверхности имеет отверстие 6 для ввода вспомогательного электрода. Нижний торец корпуса с помощью винтов через уплотнительное кольцо 7 закрыт пластиной 8, в которой выполнено отверстие 9 для ввода электрода сравнения.

Работает устройство следующим образом.

Для исследования электрохимического поведения твердых материалов перед сборкой ячейки на подложку 5 со стороны графенового электрода, которая будет контактировать с электролитом, наносят исследуемый электродный материал одним из следующих методов: нанесение суспензии на вращающуюся подложку, распыление, накалывание, метод Лэнгмюра-Блоджетт; и высушивается. Затем подложку 5 прижимают к корпусу 1 с помощью гайки 3 и металлической прокладки 4 таким образом, что слой нанесенного материала оказывается внутри корпуса 1. Для исследования поведения растворенных в электролите веществ никакие дополнительные материалы на графеновый электрод не наносятся, а подложка 5 с графеновым электродом сразу крепится к корпусу ячейки. В отверстия 6 и 9 помещают металлические проволоки, которые будут служить вспомогательным электродом и электродом сравнения. Отверстия могут быть дополнительно герметизированы с помощью эпоксидного клея или другого герметизирующего состава. Внутри корпуса помещают основной жидкий электролит, дополнительно может быть помещено пористое стекло, смоченное раствором электролита для электрода сравнения. Пластину 8 прикрепляют к корпусу 1 через уплотнительное кольцо 7 с помощью винтов. Собранную ячейку с помощью отверстий в пластине 8 закрепляют на держателе для образцов и помещают в камеру спектрометра (микроскопа), электроды подключают к потенциостату и проводят электрохимические измерения. Источник излучения и детектор спектрометра (микроскопа) фокусируют на графеновом электроде, и таким образом регистрируют аналитический сигнал с материала и/или электролита и/или растворенных в электролите веществ под графеновым электродом.

Пример 1

Ячейка может быть использована для анализа процессов заряжения двойного электрического слоя методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для этого в ячейку помещают пористую токонепроводящую подложку с графеновым рабочим электродом, платиновую проволоку в качестве вспомогательного электрода, серебряную проволоку в качестве электрода сравнения и жидкий электролит, который представляет собой ионную жидкость тетрафторборат 1-метил-3-этил-имидазолия EMI BF₄. Циклическая вольтамперограмма заряжения двойного электрического слоя в такой ячейке представлена на Фиг. 2а. Обзорный рентгенофотоэлектронный спектр двойного электрического слоя под графеном представлен на Фиг. 2б.

Пример 2

Ячейка может быть использована для анализа процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития в оксидные материалы методом спектроскопии КР. Для этого в ячейку помещают пористую токонепроводящую подложку с графеновым рабочим электродом, на который методом накаливания суспензии нанесен слой пентаоксида ванадия V_2O_5 , платиновую проволоку в качестве вспомогательного электрода, платиновую проволоку в качестве электрода сравнения и жидкий электролит, который представляет собой 1 М раствор перхлората лития $LiClO_4$ в пропиленкарбонате.

Циклическая вольтамперограмма интеркаляции/деинтеркаляции лития в такой ячейке представлена на Фиг. 3а. Спектр КР электрода из оксида ванадия представлен на Фиг. 3б.

(57) Формула изобретения

1. Ячейка для спектроскопических исследований, включающая корпус, содержащий сквозную полость, предназначенную для размещения электролита и по крайней мере вспомогательного электрода; пористую токонепроводящую подложку с нанесенным на ее внешнюю поверхность слоем графена, выполняющего функцию рабочего электрода и окна для спектральных измерений, герметично закрепленную со стороны верхнего торца корпуса с обеспечением доступа зондирующего излучения к поверхности графена и электрического контакта с графеном; а также пластину, выполненную с возможностью герметичного закрепления со стороны нижнего торца корпуса.

2. Ячейка по п. 1, характеризующаяся тем, что толщина графенового слоя составляет от 1 до 4 атомных слоев.

3. Ячейка по п. 1, характеризующаяся тем, что корпус выполнен в виде двух сопряженных цилиндров разного диаметра.

4. Ячейка по п. 1, характеризующаяся тем, что герметичное закрепление пористой подложки с графеном в корпусе реализовано посредством гайки с осевым сквозным отверстием и уплотнительного кольца и/или герметизирующего состава.

5. Ячейка по п. 1, характеризующаяся тем, что электрический контакт с графеном реализован посредством металлической пластины со сквозным отверстием, снабженной токоотводом.

6. Ячейка по п. 1, характеризующаяся тем, что пористая токонепроводящая подложка выполнена с обеспечением доступа электролита к графену.

7. Ячейка по п. 1, характеризующаяся тем, что пористая токонепроводящая подложка выполнена из нитрида кремния.

8. Ячейка по п. 1, характеризующаяся тем, что в корпусе и пластине выполнены отверстия для электрода сравнения и вспомогательного электрода.

9. Ячейка по п. 1, характеризующаяся тем, что корпус выполнен с возможностью размещения в его полости пористого стекла для разделения двух электролитов различного состава.

10. Ячейка по п. 1, характеризующаяся тем, что пористая токонепроводящая подложка с нанесенным на ее внешнюю поверхность графеном расположена под углом к пластине, закрепленной со стороны нижнего торца корпуса, с обеспечением перпендикулярности к детектору спектрометра.

11. Ячейка по п. 4, характеризующаяся тем, что корпус, пластина и гайка выполнены из химически стойкого изолирующего материала, выбранного из группы: полиэфирэфиркетон, тетрафторэтилен, полиацеталь, полиэтилен, полипропилен.

12. Ячейка по п. 1, характеризующаяся тем, что для спектроскопических исследований твердых материалов последние нанесены в виде суспензии на внутреннюю поверхность пористой токонепроводящей подложки с обеспечением контакта с графеном внутри пор.

5

10

15

20

25

30

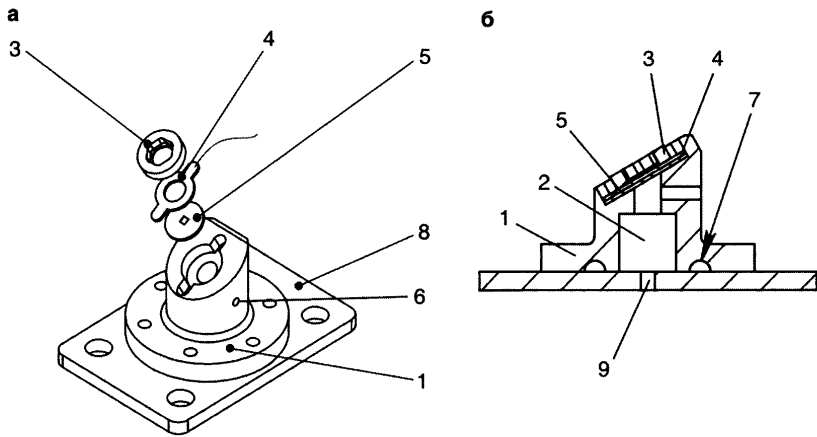
35

40

45

1

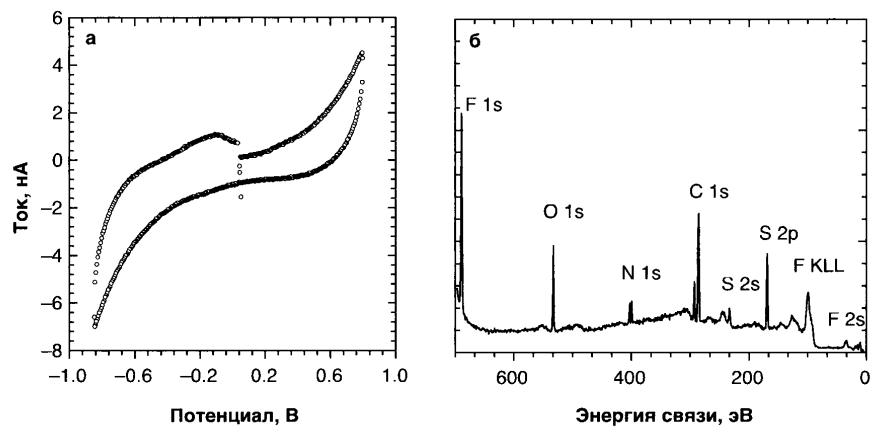
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА
ДЛЯ IN SITU СПЕКТРОСКОПИИ



Фиг. 1

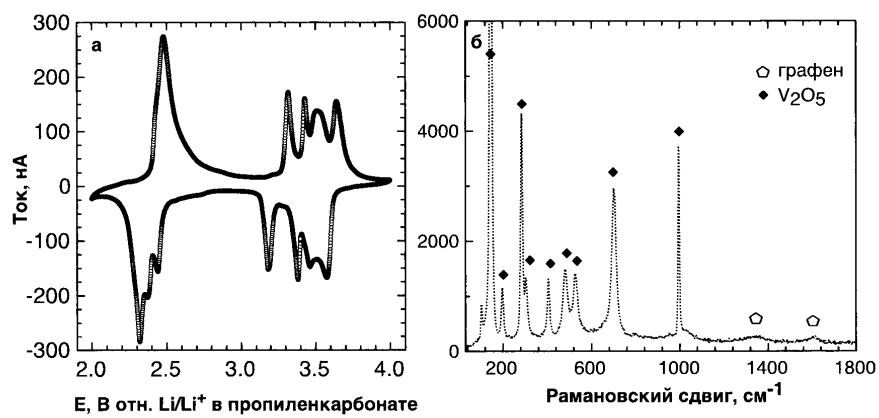
2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА
ДЛЯ IN SITU СПЕКТРОСКОПИИ



Фиг. 2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА
ДЛЯ IN SITU СПЕКТРОСКОПИИ



Фиг. 3