

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **032455**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.05.31

(51) Int. Cl. **C25D 3/12** (2006.01)
C01G 51/04 (2006.01)

(21) Номер заявки
201800032

(22) Дата подачи заявки
2017.12.01

(54) СПОСОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ГРАФЕН-НАНОЧАСТИЦЫ Co/CoO

(43) 2019.05.31

(96) 2017/ЕА/0094 (BY) 2017.12.01

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ "ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ"
БЕЛОРУССКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА (НИИ ЯП БГУ);
УЧРЕЖДЕНИЕ БЕЛОРУССКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА "НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ" (НИИ
ФХП БГУ) (BY)**

(56) VINICIUS C. DE FRANCO et al.
In-situ magnetization measurements and ex-situ
morphological analysis of electrodeposited cobalt onto
chemical vapor deposition grapheme/ SiO₂/Si. Carbon
Letters, 2017, vol. 21, pp. 16-22
WO-A1-2014055485

CN-A-104191702

CN-A-104934574

CECILIA MATTEVI et al. A review of
chemical vapour deposition of grapheme on copper.
Journal of Materials Chemisry, 2011, vol. 21, pp.
3324-3334, Graphene on transition metals

(72) Изобретатель:

**Баев Вадим Геннадьевич, Федотова
Юлия Александровна, Воробьева
Светлана Александровна, Сохор
Алеся Аркадьевна (BY), Тютюнников
Сергей Иванович (RU), Ивашкевич
Олег Анатольевич, Ковальчук
Николай Георгиевич (BY)**

(57) Изобретение относится к области материаловедения, а именно к разработке способов получения композиционных материалов графен - наночастицы Co/CoO, предназначенных для изготовления аккумуляторов, спинтронных устройств на базе графена, биохимических сенсоров (например, сенсор глюкозы). Задачей изобретения является разработка способа электрохимического получения композиционного материала графен - наночастицы Co/CoO, позволяющего упростить его изготовление. Поставленная задача достигается тем, что в способе электрохимического получения композиционного материала графен - наночастицы Co/CoO на поверхность медной фольги методом газофазного осаждения осаждают слой графена, затем медную фольгу со слоем графена с одной стороны и изолирующим лаком с другой размещают в электролитической ячейке в качестве катода и проводят электрохимическое осаждение наночастиц Co/CoO на поверхность графена, после чего полученный композит медная фольга/графен - наночастицы Co/CoO помещают в раствор хлористого железа для растворения медной фольги, отделившуюся пленку графена с наночастицами Co/CoO промывают водой.

B1**032455****032455****B1**

Изобретение относится к области материаловедения, а именно к разработке способов получения композиционных материалов графен - наночастицы Co/CoO, предназначенных для изготовления аккумуляторов, спинтронных устройств на базе графена, биохимических сенсоров (например, сенсор глюкозы) [1].

Известен способ получения композиционного материала графен - наночастицы Co/CoO [2]. В этом способе на первой стадии восстановлением оксида графена в среде диметилформамида получают суспензию графена в диметилформамиде. Затем термическим разложением кобальт (II) октакарбонила $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в присутствии поверхностно-активных веществ синтезируют наночастицы кобальта и диспергируют их в среде гексана. Суспензию наночастиц кобальта в гексане смешивают с суспензией графена в диметилформамиде, тщательно обрабатывают полученную смесь в ультразвуковой ванне и добавляют этиловый спирт для выделения осадка дисперсной фазы, который нагревают на воздухе для образования оболочки оксида кобальта на поверхности наночастиц кобальта. Образовавшийся композит графен - Co/CoO наносят на поверхность стеклоглеродного электрода для последующего электрокаталитического восстановления кислорода в щелочных средах. Недостатком данного способа является то, что композиционный материал графен - наночастицы Co/CoO содержит дисперсные частицы, затрудняющие получение с его использованием однородных планарных структур.

Наиболее близким по технической сущности к настоящему изобретению является способ получения композиционного материала графен/наночастицы кобальта с оксидом кобальта электрохимическим осаждением наночастиц кобальта на подложки графен/ SiO_2/Si в потенциостатическом режиме [3]. Основными стадиями получения композиционного материала графен/наночастицы кобальта с оксидом кобальта являются: 1) получение планарных слоев графена газофазным осаждением графена на медную подложку, 2) покрытие графена слоем полиметилметакрилата, 3) растворение медной подложки персульфатом аммония и промывка водой отделившегося графена со слоем полиметилметакрилата, 4) высушивание графена со слоем полиметилметакрилата в вакууме в течение нескольких часов с последующим прогревом при 180°C в течение 30 мин, 5) растворение полиметилметакрилата в ацетоне с последующей промывкой в изопропанол, 6) перенос отмытой пленки графена на SiO_2/Si подложку, 7) электрохимическое осаждение наночастиц Co/CoO на поверхность композита графен/ SiO_2/Si .

Одним из недостатков данного метода является многостадийность, что усложняет процесс получения композита наночастицы кобальта/графен/ SiO_2/Si . Кроме того, для растворения полиметилметакрилата используются токсичные химические растворители (ацетон, изопропанол). Другим недостатком прототипа является трудность отделения от подложки SiO_2/Si композиционного материала графен - Co/CoO без нарушения его сплошности, что значительно ограничивает возможные области применения.

Задачей изобретения является разработка способа электрохимического получения композиционного материала графен - наночастицы Co/CoO, позволяющего упростить его изготовление.

Поставленная задача достигается тем, что в способе электрохимического получения композиционного материала графен - наночастицы Co/CoO на поверхность медной фольги методом газофазного осаждения осаждают слой графена, затем медную фольгу со слоем графена с одной стороны и изолирующим лаком с другой, размещают в электролитической ячейке в качестве катода и проводят электрохимическое осаждение наночастиц Co/CoO на поверхность графена, после чего полученный композит медная фольга/графен - наночастицы Co/CoO помещают в раствор хлористого железа для растворения медной фольги, отделившуюся пленку графена с наночастицами Co/CoO промывают водой.

Сущность способа поясняется фиг. 1 и фиг. 2, где на фиг. 1 приведена схема электролитической ячейки для получения композиционного материала графен - наночастицы Co/CoO в соответствии с заявляемым способом, на фиг. 2 - изображение композиционного материала графен - наночастицы Co/CoO, полученное методом сканирующей электронной микроскопии, и картированное изображение элементного анализа, полученное методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Заявляемый способ реализуется следующим образом.

Пример.

На поверхности медной фольги методом химического осаждения из газовой фазы получали пленку графена. Затем являющуюся катодом медную фольгу со слоем графена с одной стороны и изолирующим лаком с другой, помещали в электролитическую ячейку, содержащую в качестве электролита водный раствор сульфата кобальта (1 г/л) и хлорида натрия (0,064 г/л) при pH раствора ~ 7 . В качестве анода использовали нержавеющую сталь. Электрохимическое осаждение наночастиц Co/CoO проводили при комнатной температуре, плотности тока $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ и времени осаждения 1 мин. После завершения электрохимического осаждения катод извлекали из электролитической ячейки, изолирующий слой лака с его поверхности смывали этиловым спиртом и катод, представляющий собой медную фольгу со слоем графена, на поверхность которого электрохимически осажден Co/CoO, промывали дистиллированной водой и помещали в 0,25 М водный раствор хлористого железа до полного растворения медной фольги и отделения композиционной пленки графен - наночастицы Co/CoO. Отделившуюся композиционную пленку графен - наночастицы Co/CoO переносили в емкость с водой и тщательно промывали.

Для подтверждения осаждения на поверхности графена наноразмерных частиц Co/CoO полученные образцы исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследования методом

СЭМ проводили на электронном микроскопе TESCAN Vega 3 LMU (SEM), оснащенный приставкой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, позволяющей проводить картированный элементный анализ полученного композиционного материала графен - наночастицы Co/CoO.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, представленным на фиг. 2, средний диаметр наночастиц кобальта составляет 220 ± 2 нм и они равномерно покрывают поверхность графена. Как следует из картированных данных энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии по содержанию кобальта и кислорода на поверхности графена (фиг. 2) электрохимически осажденные на поверхности наночастицы содержат металлический кобальт Co и оксид кобальта CoO.

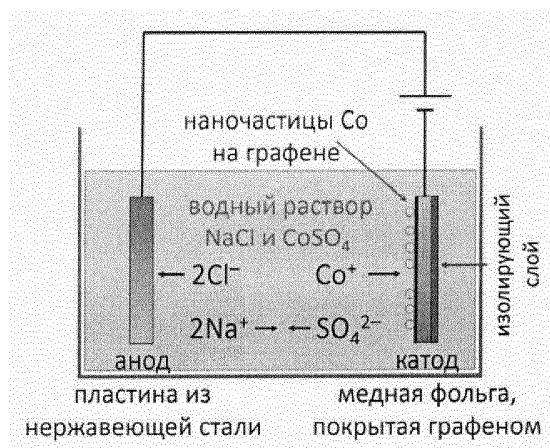
Таким образом, в сравнении с прототипом заявляемый способ позволяет получать композиционный материал графен - наночастицы Co/CoO технологически более простым способом, исключая стадии промывки образцов токсическими органическими растворителями.

Источники информации

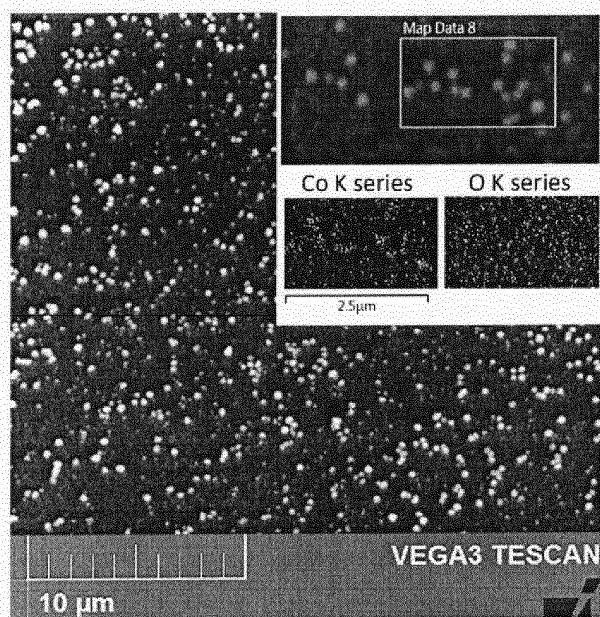
1. Li S-J., Du J-M., Chen J. et al. Electrodeposition of cobalt oxide nanoparticles on reduced graphene oxide: a two-dimensional hybrid for enzyme-free glucose sensing // J. Solid State Electrochem (2014). Vol. 18, pp. 1049-1056.
2. Международная заявка WO 2013US62818 от 01.10.2013 на изобретение "GRAPHENE - Co/CoO NANOPARTICLE COMPOSITE, MANUFACTURE, AND USE IN AN ELECTROCHEMICAL CELL"; опубл. WO 2014055485 A1 - 2014-04-10.
3. De Franco V.C. et.al. In-situ magnetization measurements and ex-situ morphological analysis of electro-deposited cobalt onto chemical vapor deposition graphene/SiO₂/Si // Carbon Letters (2017). Vol. 21, pp. 16-22.
4. Komissarov I.V. et.al. Micro Raman investigation of graphene synthesized by atmospheric pressure CVD on copper foil from decane // Physics Procedia (2015). Vol. 72, pp. 450-454.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ электрохимического получения композиционного материала графен - наночастицы Co/CoO, заключающийся в том, что на поверхность медной фольги методом газофазного осаждения осаждают слой графена, затем медную фольгу со слоем графена с одной стороны и изолирующим лаком с другой размещают в электролитической ячейке в качестве катода и проводят электрохимическое осаждение наночастиц Co/CoO на поверхность графена, после чего полученный композит медная фольга/графен - наночастицы Co/CoO помещают в раствор хлористого железа для растворения медной фольги, отделившуюся пленку графена с наночастицами Co/CoO промывают водой.



Фиг. 1



Фиг. 2

