



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) U (11) 11168

(51) H01G 9/20 (2006.01)

H01G 11/00 (2013.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21) 2025/0998.2

(22) 02.07.2025

(45) 19.09.2025, бюл. №38

(72) Сулейменова Диана Адилхановна; Ибраева Аягоз Кайруллакызы; Маникс П. Баланэй; Баптаев Бахытжан Джумаханович

(73) Частное учреждение «National Laboratory Astana»

(74) Суюндуков Мадид Жмайевич

(56) Rih-Jia Liu, Ling-Yu Chang, Fang-Sian Lin, Yu-Hsin Lee, Min-Hsin Yeh, Kuo-Chuan Ho. Multifunctional Structure-Modified Quaternary Compounds Co₉Se₈-CuSe₂-WSe₂ Mixed with MWCNT as a Counter Electrode Material for Dye-Sensitized Solar Cells // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2024. – 16, 37 – P. 3476–3488.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ
СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ,
СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕМ

(57) Полезная модель относится к области материаловедения, электрохимии, возобновляемой энергетики и химической инженерии, а именно к солнечным элементам, сенсibilизированным красителем (СЭСК), для преобразования солнечной энергии в электрическую.

Задачей полезной модели является способ получения нового недорогого электрокатализатора с улучшенными характеристиками по сравнению с Pt,

которая традиционно является катодным материалом для солнечных элементов, сенсibilизированных красителем.

Основными преимуществами предлагаемой полезной модели являются:

- простой двухэтапный процесс синтеза: 1) напыление дисперсии MWCNT на стеклянную подложку FTO и 2) сольвотермическое выращивание двойного композита MnO/NiS на слое MWCNT при 180°C в течение 8 часов;

- композит MnO/NiS/MWCNT показывает высокие фотогальванические и электрохимические характеристики в солнечных элементах, сенсibilизированных красителем;

- представленный композитный электрокатализатор на основе MnO/NiS/MWCNT по цене дешевле, чем традиционный электрокатализатор на основе Pt;

- предлагаемый композитный электрокатализатор на основе MnO/NiS/MWCNT показывает эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую (9.29%) – это выше, чем у традиционного электрокатализатора на основе Pt (8.54%).

Полезная модель разработана в рамках грантового финансирования (ИРН AP23490505) Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

(19) KZ (13) U (11) 11168

Способ получения электрокатализатора для солнечных элементов, сенсibilизированных красителем



Фигура 1.

Полезная модель относится к области материаловедения, электрохимии, возобновляемой энергетики и химической инженерии, а именно к солнечным элементам, сенсibilизированным красителем (СЭСК), для преобразования солнечной энергии в электрическую.

Последние достижения в синтезе и разработке получения новых наноструктур композитов на основе переходных металлов в больших масштабах с контролируемой морфологией, размером, составом и структурой зависят от их практического применения. Полученные материалы должны иметь диаметр нанометрового размера и обладать ограниченной агрегацией. Кроме того, при выборе метода их синтеза не следует пренебрегать фактором стоимости. Хотя методы синтеза на основе осаждения очень популярны, гидротермические и сольватермические методы синтеза остаются наиболее эффективными для синтеза высококачественных наноструктур композитов на основе переходных металлов для электрокатализаторов. Кроме того, превосходные характеристики продуктов с точки зрения достижения высокого электрокатализатора и низкого снижения сопротивления переносу заряда свидетельствуют об эффективности этих методов синтеза.

Известны разнообразные СЭСК с углеродистыми материалами, проводящими полимерами и соединениями с переходными металлами, в качестве замены дорогостоящего электрокатализатора на основе платины (Pt).

Структурно наиболее близким аналогом заявленного электрокатализатора в СЭСК является композит на основе селенида кобальта, меди и вольфрама с многослойными углеродными нанотрубками ($\text{Co}_9\text{Se}_8\text{-CuSe}_2\text{-WSe}_2\text{+MWCNT-20}$) с использованием трехэтапного процесса синтеза, у которого эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую 9.23% (Rih-Jia Liu, Ling-Yu Chang, Fang-Sian Lin, Yu-Hsin Lee, Min-Hsin Yeh, Kuo-Chuan Ho. Multifunctional Structure-Modified Quaternary Compounds $\text{Co}_9\text{Se}_8\text{-CuSe}_2\text{-WSe}_2$ Mixed with MWCNT as a Counter Electrode Material for Dye-Sensitized Solar Cells. ACS Appl. Mater. Interfaces 2024, 16, 3, 3476–3488).

К недостаткам аналога относятся:

- синтез композита $\text{Co}_9\text{Se}_8\text{-CuSe}_2\text{-WSe}_2\text{+MWCNT-20}$ основан на проведении трехэтапного процесса синтеза: 1) сольватермический метод синтеза для получения прекурсора CoCu -глицерина; 2) сольватермический метод синтеза промежуточного продукта $\text{Co}_9\text{Se}_8\text{-CuSe}_2\text{-WSe}_2$; 3) композит $\text{Co}_9\text{Se}_8\text{-CuSe}_2\text{-WSe}_2\text{+MWCNT-20}$ был получен путем смешивания и обработки кислородной плазмой композита $\text{Co}_9\text{Se}_8\text{-CuSe}_2\text{-WSe}_2$ с MWCNT. Данный композит $\text{Co}_9\text{Se}_8\text{-CuSe}_2\text{-WSe}_2\text{+MWCNT-20}$ был получен в виде порошка;

- данный синтез подвергался сольватермической обработке в автоклаве: 1) при 180°C в течение 10 часов; 2) при 180°C в течение 12 часов; 3) обработка кислородной плазмой в течение 20 минут;

- порошок композита $\text{Co}_9\text{Se}_8\text{-CuSe}_2\text{-WSe}_2\text{+MWCNT-20}$ был диспергирован и нанесен на стеклянную подложку легированное фтором с покрытием из оксида олова (FTO) методом капельного нанесения.

Известен электрокатализатор, который применяется в СЭСК на основе композита сульфида меди и сульфида циркония с многослойными углеродными нанотрубками ($\text{CuS/ZrS}_3\text{/MWCNT}$) с использованием метода гидротермического синтеза, включающих двухэтапный процесс синтеза, у которого эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую 5.15% (Rathika, A., John Peter, I., Ragavendran, V., Mayandi, J., Nithiananthi, P. MWCNT supported CuS/ZrS_3 composite: A versatile multifunctional catalyst for Dye-sensitized solar cells, water splitting, and supercapacitors. Electrochimica Acta. Volume 477, 10 February 2024, 143746).

К недостаткам аналога относятся:

- синтез композита $\text{CuS/ZrS}_3\text{/MWCNTs}$ основан на проведении гидротермического метода, где данный композит был получен в виде порошка;

- данный синтез подвергался гидротермической обработке в автоклаве в течение 16 часов при 180°C ;

- порошок композита $\text{CuS/ZrS}_3\text{/MWCNTs}$ был нанесен на стеклянную подложку FTO методом ракового лезвия;

- данный композит $\text{CuS/ZrS}_3\text{/MWCNTs}$ (5.15%) показывает низкие фотогальванические и электрохимические характеристики солнечного элемента, сенсibilизированным красителем по сравнению с традиционным электрокатализатором на основе Pt (6.62%).

Также известен электрокатализатор, который применяется в СЭСК на основе сульфида и оксида вольфрама с многослойными углеродными нанотрубками ($\text{WS}_2\text{-W}_5\text{O}_{14}\text{-MWCNTs}$) с использованием метода гидротермического синтеза, включающих двухэтапный процесс синтеза, у которого эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую 7.44% (Keawphaisan, L., Harnchana, V., Pimanpang, S. et al. Hydrothermal synthesis of the composited $\text{WS}_2\text{-W}_5\text{O}_{14}\text{-MWCNTs}$ for high performance dye-sensitized solar cell counter electrodes. J Mater Sci: Mater Electron 28, 18765–18772 (2017).

К недостаткам аналога относятся:

- синтез композита $\text{WS}_2\text{-W}_5\text{O}_{14}\text{-MWCNTs}$ основан на проведении гидротермического метода, где данный композит был получен в виде порошка;

- данный синтез подвергался гидротермической обработке в автоклаве в течение 6 часов при 240°C ;

- порошок композита $\text{WS}_2\text{-W}_5\text{O}_{14}\text{-MWCNTs}$ был нанесен на стеклянную подложку FTO методом ракового лезвия;

- данный композит $\text{WS}_2\text{-W}_5\text{O}_{14}\text{-MWCNTs}$ (7.44%) показывает более низкие фотогальванические и электрохимические характеристики в СЭСК, чем у традиционного электрокатализатора на основе Pt (7.53%).

Однако в большинстве синтезов использовался многоэтапный подход для изготовления электрокатализаторов. Например, в двухэтапном и

трехэтапном процессе сначала получают двойные или тройные оксиды и сульфиды переходных металлов, которые были приготовлены в виде нанопорошков

гидротермическими/сольвотермическими методами синтеза, а затем они были нанесены в виде тонкой пленки на стеклянные подложки FTO методом рапельного лезвия, распылительным осаждением, литьевым покрытием или методами центрифугирования. Эти многоэтапные подходы требуют много времени, утомительны и дороги. Поэтому необходимо разработать экономически эффективную и простую стратегию обработки.

Таким образом, перед авторами стояла задача разработать способ получения нового недорогого электрокатализатора на стеклянной подложке FTO, который будет применен в СЭСК на основе композита оксида марганца и сульфида никеля выращенных на многослойных углеродных нанотрубках (MnO/NiS/MWCNT), обеспечивающий высокую эффективность преобразования солнечную энергию в электрическую.

Поставленная задача решается за счет предлагаемого способа получения недорогого электрокатализатора на основе композита MnO/NiS/MWCNT, который будет применяться в СЭСК устройств путем простого двухэтапного процесса синтеза: 1) напыление дисперсии многослойных углеродных нанотрубок (MWCNT) на стеклянную подложку FTO и 2) сольвотермическое выращивание двойного композита оксида марганца и сульфида никеля (MnO/NiS) на слое MWCNT. Данный метод обеспечивает выращивание данного композита на стеклянной подложке FTO.

Предлагаемый способ иллюстрируется следующим примером конкретного исполнения: данный композит MnO/NiS/MWCNT был синтезирован в простом двухэтапном процессе: (1) напыление дисперсии MWCNT на стеклянную подложку FTO, за которым следует (2) сольвотермическое выращивание двойного композита оксида марганца и сульфида никеля (MnO/NiS) на слое MWCNT на стеклянной подложке FTO. Сначала известное количество MWCNT промывали с помощью серной (H_2SO_4) и азотной (HNO_3) и было добавлено к 1%-ному водному раствору Triton X, для образования дисперсии 1 мг/мл^{-1} . Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов и обрабатывали ультразвуком в течение еще 2 часов. Затем дисперсию распыляли с помощью аэрографа на чистое стекло FTO, нагретое на горячей плите при 160°C . Полученную пленку MWCNT спекали при 350°C в течение 30 мин для удаления органических компонентов. Далее $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,0625 ммоль), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,125 ммоль) и тиомочевину (1,0 ммоль) растворяли в 40 мл этанола при комнатной температуре в течение 30 мин., а затем 40 мл раствора переносили в 50 мл герметизированный тefлоновый реактор из нержавеющей стали, содержащий ранее полученную пленку на стеклянной подложке FTO с MWCNT. Смесь нагревали при 180°C в течение 8 часов со

скоростью нагрева 3°C/мин . После естественного охлаждения электроды несколько раз промывали деионизированной водой и этанолом для удаления непрореагировавших веществ, а затем сушили в вакуумной печи при 60°C в течение ночи (фигура 1).

Основными преимуществами предлагаемой полезной модели являются:

- простой двухэтапный процесс синтеза: 1) напыление дисперсии MWCNT на стеклянную подложку FTO и 2) сольвотермическое выращивание двойного композита MnO/NiS на слое MWCNT при 180°C в течение 8 часов;

- композит MnO/NiS/MWCNT показывает высокие фотогальванические и электрохимические характеристики в солнечных элементах, сенсублизированной красителем;

- представленный композитный электрокатализатор на основе MnO/NiS/MWCNT по цене дешевле, чем традиционный электрокатализатор на основе Pt;

- предлагаемый композитный электрокатализатор на основе MnO/NiS/MWCNT показывает эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую (9.29%) – это выше, чем у традиционного электрокатализатора на основе Pt (8.54%).

Таким образом, авторами предлагается простой и двухшаговый процесс приготовления электрокатализаторов на основе тройных композитов MnO/NiS/MWCNT, не содержащих Pt. Регулируя температуру реакции, время и давление, сольвотермический процесс может контролировать размер частиц в наномасштабе. Заявляемый способ позволяет манипулировать площадью поверхности для увеличения электрокаталитической активности электрокатализатора в СЭСК.

Заявляемый способ является экологически чистым и не загрязняет окружающую среду, поскольку реакции проводятся в герметичном автоклаве, и нет выделения токсичных газов, в отличие от метода сжигания. Сольвотермический процесс не требует сложной вакуумной установки, потребляет мало энергии и экономически эффективен по сравнению с методами распыления. Таким образом, сольвотермический подход к выращиванию оксидов и сульфидов переходных металлов может открыть новые перспективы для будущих научных исследований и потенциального применения в СЭСК.

Полезная модель разработана в рамках грантового финансирования (ИРН AP23490505) Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

ФОРМУЛА ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ

Способ получения электрокатализатора для солнечных элементов, сенсублизированной красителем, включающий получение электрокатализатора на стеклянной подложке FTO, легированной фтором и покрытой оксидом олова, с использованием многослойных углеродных нанотрубок MWCNT и применением сольво-

термического метода синтеза, *отличающийся* тем, что электрокатализатор получают на основе композита оксида марганца и сульфида никеля MnO/NiS, выращенного на слое MWCNT, при этом на первом этапе осуществляют напыление дисперсии MWCNT на стеклянную подложку FTO,

а на втором этапе проводят сольвотермическое выращивание композита MnO/NiS на слое MWCNT с получением электрокатализатора в виде композита MnO/NiS/MWCNT

Способ получения электрокатализатора для солнечных элементов, sensibilizированных красителем



Фигура 1.