RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **195839**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **342907**

(51) Int.Cl.
B82B 3/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **28.09.2000**

(54) **Nanostrukturalny materiał termoelektryczny i sposób wytwarzania nanostrukturalnego materiału termoelektrycznego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

08.04.2002 BUP 08/02

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.10.2007 WUP 10/07

(73) Uprawniony z patentu:

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Kraków,PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

Krzysztof Wojciechowski,Kraków,PL
Jan Obłąkowski,Kraków,PL
Ryszard Gajerski,Kraków,PL

(74) Pełnomocnik:

Kopta Barbara, Akademia Górniczo-Hutnicza im.Stanisława Staszica w Krakowie, Dział Wdrożeń, Licencji, Patentów i Eksportu

(57) 1. Nanostrukturalny materiał termoelektryczny, **znamienny tym**, że składa się z nanometrycznych monokryształów i/lub bezpostaciowych cząstek związku termoelektrycznego, tworzących cienkościenne, sferyczne agregaty o średnicy Φ<5000 nm i grubości ścianek d<500 nm, przy czym związek termoelektryczny korzystnie składa się z pierwiastków takich jak Bi, Te, Sb, Se, Sn, Pb, As, Co, Fe, Ir, Rh, Ru, Si, Ge, La, Ce, Nd.

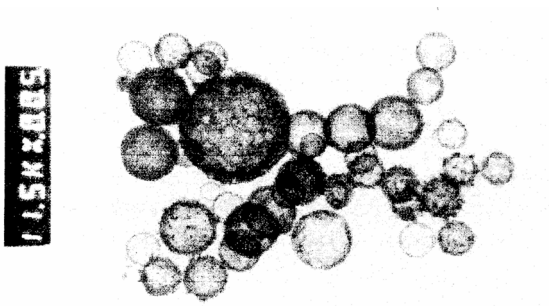

Fig.1

PL 195839 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nanostrukturalny materiał termoelektryczny i sposób wytwarzania nanostrukturalnego materiału termoelektrycznego.

Obecnie obserwuje się kilka kierunków rozwoju materiałów termoelektrycznych zarówno w celu poprawienia współczynnika efektywności ZT jak i temperaturowego zakresu pracy tych materiałów. Jedną z najbardziej rozwijanych grup materiałów termoelektrycznych są tellurki metali. Prace dotyczące tej grupy materiałów koncentrują się na zastosowaniu nowych połączeń telluru z metalami ziem rzadkich oraz na modyfikacji właściwości powszechnie dotąd stosowanych materiałów poprzez wprowadzenie domieszek różnych pierwiastków do struktury tych związków. Nową i szeroko badaną grupą materiałów o dobrych właściwościach termoelektrycznych są związki o strukturze skuterudytu. Strukturę tę posiadają fosforki, arsenki oraz antymonki kobaltu, rodu i itru.

Jedną z najnowszych dróg rozwoju materiałów termoelektrycznych jest modyfikacja strukturalna istniejących materiałów termoelektrycznych o dobrym współczynniku efektywności ZT. Poprawienie współczynnika efektywności termoelektrycznej może się odbywać między innymi poprzez zmniejszenie przewodnictwa cieplnego λ materiału termoelektrycznego. W szczególności można tego dokonać poprzez minimalizację składowej sieciowej przewodnictwa cieplnego materiałów termoelektrycznych poprzez utworzenie z nich materiałów nanostrukturalnych. Materiały takie składają się z cząstek, elementów o rozmiarach rzędu od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Stwierdzono, że cząstki materiału termoelektrycznego, których co najmniej jeden z wymiarów geometrycznych jest rzędu nanometrów, wykazują zmniejszone przewodnictwo cieplne λ w stosunku do litego materiału termoelektrycznego przy jednoczesnym zachowaniu wartości pozostałych parametrów (α i δ) mających wpływ na współczynnik efektywności termoelektrycznej ZT. Efekt zmniejszenia się przewodnictwa cieplnego w cząstkach materiału o tych rozmiarach wynika ze skrócenia drogi swobodnej fononów i w efekcie, ich zwiększonego rozpraszania. Utworzony z nanometrycznych cząstek materiał będzie również wykazywał niższy współczynnik przewodnictwa cieplnego i wyższy współczynnik efektywności termoelektrycznej ZT w stosunku do litego materiału wyjściowego.

Znany z amerykańskiego patentu nr 5 973 050 kompozytowy materiał termoelektryczny zawiera nanometryczne ziarna metali (Ag, Cu, Pt, Al, Sb i in.) rozproszone w osnowie polimerowej np. z grupy polianiliny, polipirydyny i in. Powstaje on poprzez zmieszanie proszku o nanometrycznych ziarnach z wybranym polimerem.

Z patentu USA nr 5834 828 znany jest materiał, w którym rozproszone są nanometryczne pory lub wtrącenia drugiej fazy, powodujące rozpraszanie fononów, a w efekcie zmniejszone przewodnictwo cieplne materiału.

Materiał taki otrzymywany jest z roztworu soli pierwiastków o składzie zapewniającym zachowanie stechiometrii końcowego produktu. Do roztworu mogą być wprowadzane również dodatki potrzebne do utworzenia wtrąceń drugiej fazy. Składniki roztworu podlegają następnie redukcji za pomocą reduktorów chemicznych. Otrzymany w trakcie tych procesów materiał termoelektryczny (np. tellurek bizmutu) zawiera pory oraz inkluzje drugiej fazy o nanometrycznych rozmiarach, która w procesie technologicznym może być następnie usuwana, wówczas w jej miejscu powstają dodatkowe nanometrycznych rozmiarów pory.

Celem wynalazku jest otrzymanie materiału termoelektrycznego o wysokim współczynniku efektywności termoelektrycznej ZT>1 i wymaganych rozmiarach geometrycznych cząstek.

Nanostrukturalny materiał termoelektryczny według wynalazku składa się z nanometrycznych monokryształów i/lub bezpostaciowych cząstek związku termoelektrycznego, tworzących sferyczne, cienkościenne agregaty, przy czym związek termoelektryczny korzystnie składa się z pierwiastków takich jak Bi, Te, Sb, Se, Sn, Pb, As, Co, Fe, Ir, Rh, Ru, Si, Ge, La, Ce, Nd.

Sposób wytwarzania nanostrukturalnego materiału termoelektrycznego według wynalazku polega na tym, że z prekursorów, których pierwiastki wchodzą w skład materiału termoelektrycznego, korzystnie: Bi, Te, Sb, Se, Sn, Pb, As, Co, Fe, Ir, Rh, Ru, Si, Ge, La, Ce, Nd, przygotowuje się roztwór wyjściowy, przy czym stężenie pierwiastków i ich stosunki molowe w roztworze dobiera się tak, aby końcowy materiał posiadał założony skład ilościowy, następnie do roztworu dodaje się korzystnie inne składniki takie jak substancje stabilizujące i regulujące lepkość, napięcie powierzchniowe roztworu, korzystnie alkohole jak etanol, metanol w ilości 0-5 mol/l. Z otrzymanego roztworu wytwarza się aerozol o średnicy kropel mniejszej od 20 μm, zawierający składniki potrzebne do syntezy materiału termoelektrycznego. Aerozol transportuje się z mieszanką gazu nośnego do komory reakcyjnej, gdzie

w wysokiej temperaturze 300-2500°C przy ciśnieniu 10^{-6}-10^{3} MPa i w atmosferze redukującej, utleniającej lub obojętnej syntezuje się proszki rozmiarów nanometrycznych o sferycznym kształcie ziaren średnicy Φ<5000 nm i grubości ścianek d<500 nm, które następnie odseparowuje się od fazy gazowej.

Nowy materiał termoelektryczny według wynalazku jest zilustrowany na rysunkach, które uwidoczniają jego nietypową strukturę. Fig. 1, 2 i 3 przedstawiają zdjęcia z mikroskopu transmisyjnego, a fig. 4 przedstawia obraz dyfrakcyjny jednego z nanokrystalitów.

Materiał termoelektryczny wg wynalazku stanowi nową generację materiałów o strukturze nanometrycznej. Powstająca szczególna struktura pozwala na uzyskanie, niespotykanych dotąd w innych materiałach nanostrukturalnych, właściwości takich jak sprężystość nanometrycznych ziaren, które nie podlegają trwałym odkształceniom (np. podczas prasowania) oraz izotropia właściwości elektrycznych i cieplnych niezależna od kierunku prasowania.

Otrzymany materiał termoelektryczny wykazuje niskie przewodnictwo cieplne i jednocześnie duży współczynnik efektywności termoelektrycznej ZT>1. Obniżone przewodnictwo cieplne nanostrukturalnego materiału wynika ze zwiększonego rozpraszania fononów w cienkich warstwach ścianek sfer przy zachowaniu odpowiednio wysokich wartości przewodnictwa elektrycznego δ i współczynnika Seebecka α.

Materiał ten może być wykorzystywany do konstrukcji wszelkiego typu elementów termoelektrycznych, a także przy sporządzaniu past i atramentów do produkcji elementów termoelektrycznych np. metodą sitodruku.

P r z y k ł a d 1

Z prekursorów kobaltu (azotan kobaltu(II)) i antymonu (chlorek antymonu(V)) sporządza się wodny roztwór zawierający 0,1 mol/l jonów kobaltu i 0,3 mol/l jonów antymonu oraz kwas winowy jako środek kompleksujący jony antymonu i równocześnie zapobiegający wytrącaniu się nierozpuszczalnych wodorotlenosoli antymonu.

Do roztworu dodaje się środek zmniejszający napięcie powierzchniowe w postaci etanolu w ilości 0,25 mol/l (10 g/l). Następnie roztwór o temperaturze 30°C dozuje się z szybkością 1 cm^3/min do ultradźwiękowego nebulizatora o częstotliwości 2 MHz, w którym następuje rozpylenie roztworu do postaci aerozolu o wielkości kropel poniżej 20 μm.

Aerozol transportuje się wraz z gazem nośnym o właściwościach redukujących, będącym mieszaniną argonu i 10% obj. wodoru, do komory reakcyjnej, przy czym szybkość przepływu gazu wynosi 100 cm^3/min. Sumaryczne ciśnienie gazów w komorze wynosiło 1,1 atm.

Komora reakcyjna posiada dwie strefy temperaturowe. Aerozol wprowadza się do I strefy o temperaturze 750°C, w której otrzymuje się materiał termoelektryczny antymonku kobaltu $CoSb_3$ w postaci sferycznego agregatu złożonego z nanokrystalitów o średnicy ziaren Φ<1000 nm i grubości ścianek d<40 nm. Ilość tej frakcji w otrzymanym materiale wynosi >70%.

Cząstki materiału termoelektrycznego wychwytuje się w drugiej strefie reaktora o temperaturze 250°C na filtrze elektrostatycznym o różnicy potencjałów wynoszącej 20 kV.

P r z y k ł a d 2

Z prekursorów kobaltu i litu (azotan kobaltu(II) i azotan litu) sporządza się wodny roztwór zawierający 0,2 mol/l jonów kobaltu i 0,11 mol/l jonów litu.

Do roztworu dodaje się metanol w ilości 0,5 mol/l (20 g/l) jako środek zmniejszający napięcie powierzchniowe roztworu. Roztwór, o temperaturze 50°C, dozuje się z szybkością 1 cm^3/min. do ultradźwiękowego nebulizatora o częstotliwości 2,6 MHz, w którym następuje rozpylenie roztworu do postaci aerozolu.

Aerozol transportuje się wraz z gazem nośnym o właściwościach utleniających (mieszanka 79% N_2 i 21% O_2) do komory reakcyjnej. Szybkość przepływu gazu wynosiła 150 cm^3/min. Aerozol wprowadza się do komory reakcyjnej o temperaturze 750°C.

W komorze reakcyjnej otrzymuje się proszek tlenku kobaltu interkalowanego litem ($LiCo_2O_4$) w formie sferycznych agregatów o średnicy Φ<1000 nm i grubości ścianek d<40 nm, przy czym ilość tej frakcji w otrzymanym proszku wynosi >75%. Cząstki materiału termoelektrycznego wychwytuje się w drugiej strefie reaktora o temperaturze 250°C na filtrze elektrostatycznym o różnicy potencjałów wynoszącej 20kV.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nanostrukturalny materiał termoelektryczny, **znamienny tym**, że składa się z nanometrycznych monokryształów i/lub bezpostaciowych cząstek związku termoelektrycznego, tworzących cienkościenne, sferyczne agregaty o średnicy $\Phi<5000$ nm i grubości ścianek $d<500$ nm, przy czym związek termoelektryczny korzystnie składa się z pierwiastków takich jak Bi, Te, Sb, Se, Sn, Pb, As, Co, Fe, Ir, Rh, Ru, Si, Ge, La, Ce, Nd.

2. Sposób wytwarzania nanostrukturalnego materiału termoelektrycznego, wykorzystujący metodę pirolitycznego rozkładu aerozolu, **znamienny tym**, że z prekursorów, których pierwiastki, korzystnie Bi, Te, Sb, Se, Sn, Pb, As, Co, Fe, Ir, Rh, Ru, Si, Ge, La, Ce, Nd wchodzą w skład materiału termoelektrycznego, przygotowuje się roztwór wyjściowy, przy czym stężenie pierwiastków i ich stosunki molowe w roztworze dobiera się tak, aby końcowy materiał posiadał założony skład ilościowy, następnie do roztworu dodaje się korzystnie inne składniki takie jak substancje stabilizujące i regulujące lepkość, napięcie powierzchniowe roztworu, korzystnie alkohole jak etanol, metanol w ilości od 0 do 5 mol/l, po czym z otrzymanego roztworu wytwarza się aerozol o wielkości kropel poniżej 20 μm, zawierający pierwiastki potrzebne do syntezy materiału termoelektrycznego, aerozol ten transportuje się z mieszanką gazu nośnego do komory reakcyjnej, gdzie w wysokiej temperaturze 300-2500°C przy ciśnieniu 10^{-6}-10^{3} MPa i w atmosferze redukującej, utleniającej lub obojętnej syntezuje się proszki rozmiarów nanometrycznych, które następnie odseparowuje się od fazy gazowej.

3. Sposób według zastrz.1, **znamienny tym**, że składniki roztworu rozpuszczają się całkowicie w rozpuszczalniku.

Rysunki

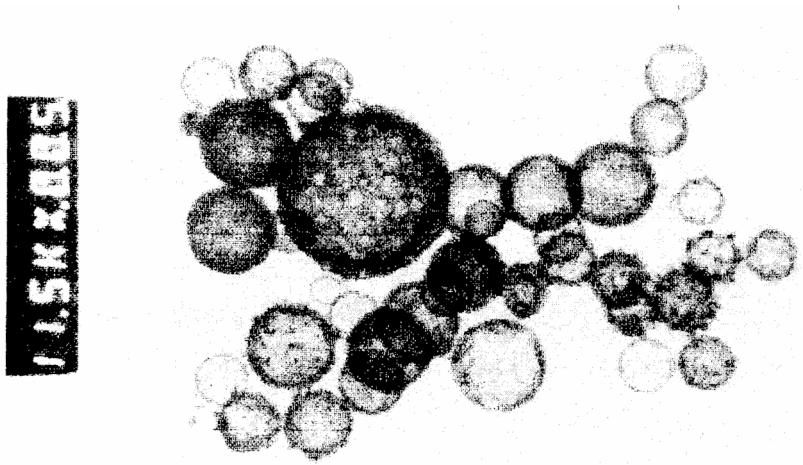

Fig.1

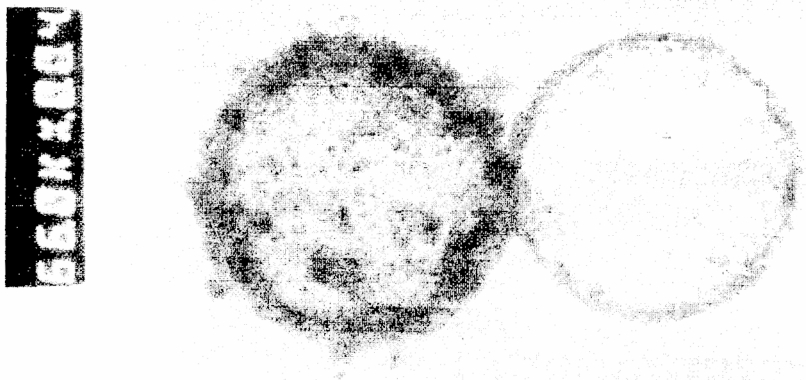

Fig.2

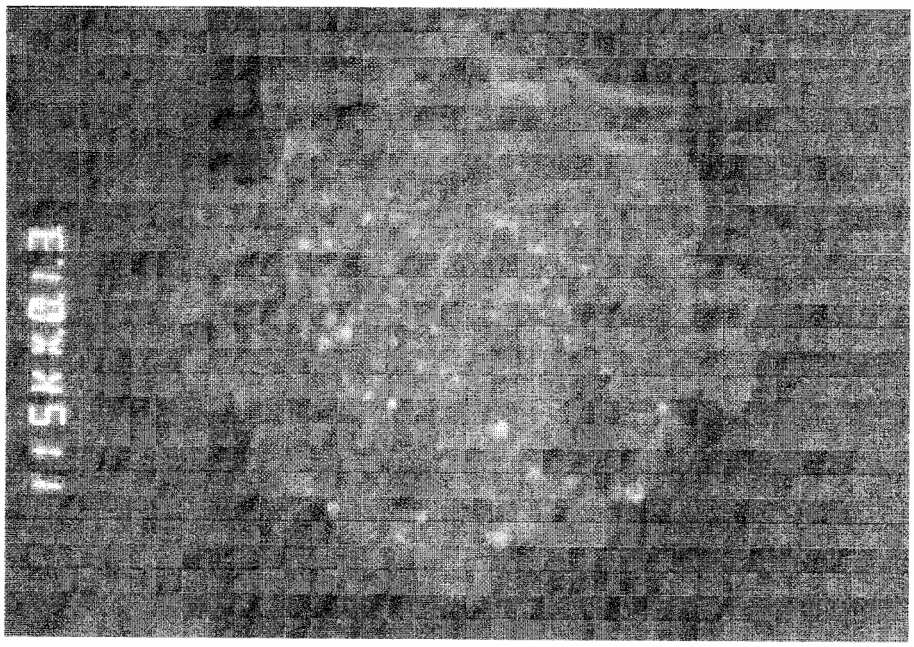

Fig.3

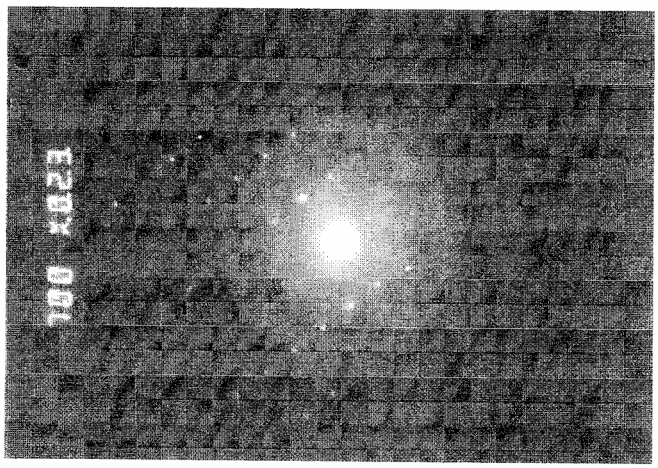

Fig.4

Departament Wydawnictw UP RP
Nakład 50 egz. Cena 2,00 zł.