

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **218147**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **398993**

(51) Int.Cl.
H01L 35/14 (2006.01)
H01L 35/34 (2006.01)
C03C 8/02 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **26.04.2012**

(54) **Sposób wytwarzania powłoki ochronnej na materiałach termoelektrycznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
28.10.2013 BUP 22/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.10.2014 WUP 10/14

(73) Uprawniony z patentu:
**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
**ELŻBIETA GODLEWSKA, Kraków, PL
MAREK NOCUŃ, Świątniki Górne, PL
KINGA MAJEWSKA-ZAWADZKA,
Sosnowiec, PL
KRZYSZTOF MARS, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Patrycja Rosół

PL 218147 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania powłoki ochronnej na materiałach termoelektrycznych, która je zabezpiecza przed degradacją związaną z utlenianiem w podwyższonych temperaturach i korozją w temperaturach niskich.

Materiały termoelektryczne to półprzewodnikowe materiały funkcjonalne, które wykorzystuje się w urządzeniach do przetwarzania energii cieplnej na elektryczną (generatory termoelektryczne) lub odwrotnie (chłodziarki termoelektryczne, termoelektryczne pompy ciepła). Charakteryzują się wysokimi wartościami przewodnictwa elektrycznego i współczynnika Seebecka oraz niskimi wartościami przewodnictwa cieplnego, jednak często wykazują brak stabilności termicznej i odporności na utlenianie. Znane są z międzynarodowego zgłoszenia nr WO2011014479 materiały termoelektryczne, które stanowią domieszkowane związki oparte na skutterudytach np. fosforki, arsenki oraz antymonki kobaltu, rodu i itru. W zakresie temperatury 400 - 700°C, antymonek kobaltu może osiągać wysokie wartości współczynnika sprawności termoelektrycznej, jednak łatwo ulega utlenianiu z utworzeniem wielowarstwowej zgorzeli, złożonej z tlenków antymonu oraz tlenków antymonowo-kobaltowych. Z kolei w warunkach beztlenowych, dochodzi w tych materiałach do utraty antymonu przez sublimację, co obniża znacznie ich sprawność i trwałość. Tym niekorzystnym zjawiskom przeciwdziałają się pokrywając materiały termoelektryczne powłokami ochronnymi. Z amerykańskiego opisu patentowego nr US7480984 znana jest metoda zapobiegania degradacji spowodowanej sublimacją elementów termoelektrycznych (w szczególności związków o strukturze skutterudytów) polegająca na nałożeniu na ich powierzchnię folii metalowej zawierającej niob i tytan. Natomiast w opisie patentowym nr US3617376 przedstawiono elementy termoelektryczne, w szczególności zawierające Te (np. PbTe lub PbSnTe), które w celu ochrony przed sublimacją są pokrywane cienką powłoką z tlenku metalu o wzorze ogólnym M_2XO_3 , gdzie M jest metalem alkalicznym, a X metalem z grupy IVB (np. Ti, Zr, Hf). Znana jest także ze zgłoszenia nr WO2011014479 powłoka warstwowa składająca się z metalu w postaci cienkiej folii (np. Ta, Nb, Ti, Mo, V, Al, Zr, Ni, NiAl, TiAl, NiCr) oraz tlenku metalu np. TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , ZrO_2 , NiO , SiO_2 . Taka powłoka stanowi bardzo dobrą ochronę materiałów termoelektrycznych przed utlenianiem w wysokich temperaturach. Inna znana powłoka, to przedstawiona w amerykańskim zgłoszeniu nr US20060157101 powłoka aerożelowa, która zapobiega sublimacji materiałów termoelektrycznych w próżni. Z kolei w opisie patentowym nr US38063362 ujawniono kompozycję z tlenków metali rozproszonych w szklanej matrycy, która zawiera następujące tlenki w % wagowych: 30,0 - 51,0 PbO, 25,0 - 35,0 SiO_2 , 1,5 - 3,5 Li_2O , 9,0 - 15,0 Na_2O , 0 - 9,0 K_2O , 0-16,0 TiO_2 , 0 - 3,0 Sb_2O_3 , 0 - 5,0 B_2O_3 , 0 - 2,0 ZrO_2 , 0 - 8,0 CdO , 0 - 2,0 BaO . Tlenki metali rozproszone w matrycy szklanej mają ogólny wzór $Z_{(1-2)}MO_{(3-4)}$, gdzie Z oznacza metal alkaliczny (np. Li, Na, K, Rb, Cs), Ba lub Mg, a M jest metalem wybranym z grupy IVB (np. Ti, Hf, Zr) lub stanowi go Si. Preferowane są związki takie jak Li_2TiO_3 , Na_2TiO_3 , Na_2ZrO_3 , Mg_2SiO_4 , czy też MgO przy czym stosuje się około 1 cz. wag. tych tlenków na 3-5 cz. wag. szkliva. Sposób wytwarzania znanej z tego dokumentu powłoki ochronnej polega na tym, że składniki szkliva są topione na jednorodną masę, którą poddaje się frytowaniu, a następnie uzyskaną frytę suszy się i rozdrabnia, po czym dodaje sproszkowane tlenki metali. Następnie kompozycję mieli się w młynie kulowym na mokro z dodatkiem żeluz krzemionkowego lub kwasu borowego dla zwiększenia przyczepności cząstek do matrycy. Uzyskaną kompozycję w postaci zawiesiny nakłada się na odtłuszczoną powierzchnię materiału termoelektrycznego, po czym pokryte elementy umieszcza się w obrotowym wrzecionie i suszy pod lampą. Aby dokończyć suszenie elementy następnie wygrzewa się przez 15-25 minut w temperaturze około 170°C. Na zakończenie procesu, powłoki utwardza się w temperaturze powyżej punktu topnienia fryty szklanej, ale poniżej temperatury topnienia tlenków metali i materiałów termoelektrycznych. Warunki utwardzania tj. temperaturę i czas, dobiera się w zależności od składu kompozycji stosowanej na powłokę i rodzaju materiału termoelektrycznego, przy czym korzystne jest utwardzanie w temperaturze 520 - 640°C przez 45 - 75 minut w atmosferze gazu obojętnego.

Sposób wytwarzania powłoki ochronnej na materiałach termoelektrycznych według wynalazku, podobnie jak w przedstawionym powyżej rozwiązaniu polega na wytworzeniu szkliva poprzez stopienie surowców zawierających tlenki krzemu, sodu, tytanu i potasu na płynną masę, poddaniu jej frytowaniu, a następnie mieleniu uzyskanej fryty na proszek, którym pokrywa się powierzchnię materiału termoelektrycznego, po czym powłokę wypala się. Istotą rozwiązania jest to, że sporządza się zestaw surowcowy zawierający następujące tlenki w % wagowych: 30,0 - 60,0 SiO_2 , 10,0 - 16,0 Na_2O , 12,0 - 18,0 TiO_2 , 2,0 - 7,0 K_2O , 5,0 - 10,0 Al_2O_3 , 0 - 5,0 ZnO , 0,5 - 2,5 P_2O_5 , 0 - 1,5 CuO , 0 - 1,0 CoO oraz 0 - 1,0

MoO₃. Mieszanekę topi się w temperaturze 900 - 1300°C na płynną masę, którą frytuje się, po czym uzyskaną frytę mieli na proszek o uziarnieniu 10 - 60 μm. Otrzymany proszek nanosi się na materiał termoelektryczny znanymi metodami: mokrą, suchą pudrową, elektrostatyczną lub elektroforetyczną, a następnie powłokę wypala się w temperaturze 650 - 750°C przez 2-7 minut.

Korzystnie do otrzymanego poprzez zmielenie fryty proszku wprowadza się dodatki, których zawartość w suchej masie wynosi do 12% wagowych, przy czym jako dodatki stosuje się SiO₂ w ilości 0 - 5% wagowych, Cr₂O₃ w ilości 0 - 2% wagowych oraz glinę w ilości 0 - 5% wagowych. Następnie proszek wraz z dodatkami mieli się w młynie kulowym na mokro przez 1-5 godzin, po czym kompozycję w postaci zawiesiny nanosi na materiał termoelektryczny metodą mokrą. Wprowadzenie w procesie mielenia dodatków do szkła takich jak glina i SiO₂, poprawia właściwości reologiczne zawiesiny, zaś dodatek tlenku chromu obniża napięcie powierzchniowe, co pozwala na uzyskanie po wypaleniu gładkiej powierzchni powłoki.

Sposób według wynalazku pozwala otrzymać szczelną powłokę, dobrze przylegającą do materiału termoelektrycznego. Odpowiednio dobrany skład chemiczny szkliwa umożliwia dopasowanie współczynnika rozszerzalności cieplnej powłoki do współczynnika rozszerzalności cieplnej chronionego materiału, co zapewnia trwałość połączenia w szerokim zakresie temperatury pracy. Powłoka chroni także materiały termoelektryczne przed dyfuzją gazów, takich jak tlen czy para wodna, oraz sublimacją w podwyższonych temperaturach. Nadaje się także do pracy w warunkach korozyjnych, na przykład w obecności roztworów soli typu NaCl, co jest istotne w przypadku instalacji generatorów termoelektrycznych na elementach wydechowych w pojazdach samochodowych. Przedstawiony sposób wytwarzania powłoki ochronnej nadaje się w szczególności do pokrywania materiałów termoelektrycznych, których temperatura topnienia jest wyższa niż temperatura wypalania szkliwa, a ponadto temperatura ich pracy nie przekracza 650°C.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej poniższe przykłady, nie ograniczające jego zakresu.

Przykład 1

Zestaw surowcowy zawierający następujące tlenki: 60,0% wagowych SiO₂, 10,0% wagowych Na₂O, 17,0% wagowych TiO₂, 2,5% wagowych K₂O, 5,0% wagowych Al₂O₃, 2,8% wagowych ZnO, 2,0% wagowych P₂O₅, 0,5% wagowych CoO oraz 0,2% wagowych MoO₃ topi się w temperaturze 1250°C, a następnie poddaje procesowi frytowania przez wlanie do wody o temperaturze pokojowej. Powstałą frytę szklaną suszy się w temperaturze 120°C przez 1 godzinę lub do całkowitego wyschnięcia. Suchą frytę mieli się przez 4 godziny w celu ujednorodnienia i rozbicia aglomeratów do uziarnienia 10-40 μm, po czym nanosi się go na materiał termoelektryczny, w postaci międzymetalicznego związku CoSb₃, należącego do grupy skutterudytów, metodą suchą elektrostatyczną, stosując napięcie 50 - 100 kV. Powłokę utwardza się poprzez wypalenie w temperaturze 720°C przez 2,5 minuty w atmosferze powietrza. Krótki czas wypalania i stosunkowo niska temperatura nie powodują rozkładu materiału termoelektrycznego CoSb₃. Otrzymana powłoka jest nieporowata, dobrze przylega do podłoża, nie pęka i nie łuszczy się przy podgrzaniu do temperatury 600°C.

Przykład 2

Zestaw surowcowy zawierający następujące tlenki: 52,0% wagowych SiO₂, 12,5% wagowych Na₂O, 18,0% wagowych TiO₂, 3,0% wagowych K₂O, 6,0% wagowych Al₂O₃, 4,5% wagowych ZnO, 2,0% wagowych P₂O₅, 1,0% wagowych CuO, 0,8% wagowych CoO oraz 0,2% wagowych MoO₃ topi się w temperaturze 1200°C, a następnie poddaje procesowi frytowania przez wlanie do wody o temperaturze pokojowej, po czym otrzymaną frytę suszy się jak poprzednio i mieli do uziarnienia 50 - 150 μm. Następnie do 100 g proszku wprowadza się 3 g SiO₂, 3 g Cr₂O₃, 2 g gliny oraz wodę destylowaną w ilości 70 ml i mieli w młynie kulowym na mokro przez 2,5 godziny. Kompozycję w postaci zawiesiny nanosi na odtłuszczoną powierzchnię materiału termoelektrycznego na bazie trójtantymonku kobaltu CoSb₃ metodą mokrą. Nanosi się ją bezpośrednio poprzez zanurzenie albo natrysk pneumatyczny. Następnie powłokę utwardza się poprzez wypalenie w temperaturze 690°C przez 2,5 minuty w atmosferze powietrza. Tak niski zakres temperatur wypalania nie powoduje niszczenia materiału termoelektrycznego CoSb₃. Ze względu na długość technologiczną szkła, powłoka zaczyna się obtapiać już w temperaturze 500°C, co chroni podłoże przed sublimacją. Zastosowana wyższa temperatura wypalania nie powoduje już degradacji pokrywanego materiału, ale jest konieczna do wytworzenia szczelnej powłoki. Otrzymana powłoka jest gładka, bez pęknięć i odporna mechanicznie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania powłoki ochronnej na materiałach termoelektrycznych, polegający na wytworzeniu szkliwa poprzez stopienie surowców zawierających tlenki krzemu, sodu, tytanu i potasu na jednorodną masę, poddaniu jej frytowaniu, a następnie mieleniu uzyskanej fryty na proszek, którym pokrywa się powierzchnię materiału termoelektrycznego, po czym powłokę wypala się, **znamienny tym**, że sporządza się zestaw surowcowy zawierający następujące tlenki w % wagowych: 30,0 - 60,0 SiO₂, 10,0 - 16,0 Na₂O, 12,0 - 18,0 TiO₂, 2,0 - 7,0 K₂O, 5,0 - 10,0 Al₂O₃, 0 - 5,0 ZnO, 0,5 - 2,5 P₂O₅, 0 - 1,5 CuO, 0 - 1,0 CoO oraz 0 - 1,0 MoO₃, topi się go w temperaturze 900 - 1300°C na jednorodną masę, którą frytuje się, po czym uzyskaną frytę mieli na proszek o uziarnieniu 10 - 60 μm i nanosi go na materiał termoelektryczny znanymi metodami: mokrą, suchą pudrową, elektrostatyczną lub elektroforetyczną, a następnie powłokę wypala się w temperaturze 650 - 750°C przez 2-7 minut.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do otrzymanego poprzez zmielenie fryty proszku wprowadza się dodatki, których zawartość w suchej masie wynosi do 12% wagowych, przy czym jako dodatki stosuje się SiO₂ w ilości 0 - 5% wagowych, Cr₂O₃ w ilości 0 - 2% wagowych oraz glinę w ilości 0 - 5% wagowych, a następnie proszek wraz z dodatkami mieli się w młynie kulowym na mokro przez 1-5 godzin, po czym kompozycję w postaci zawiesiny nanosi na materiał termoelektryczny metodą mokrą.