

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 248199 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441471**

(22) Data zgłoszenia: **2022.06.14**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.12.18 BUP 51/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.11.03 WUP 44/2025**

(51) MKP:

H10N 10/01 (2023.01)

H10N 10/85 (2023.01)

H10N 10/851 (2023.01)

H10N 10/852 (2023.01)

C01B 19/00 (2006.01)

C22C 1/02 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**KRZYSZTOF WOJCIECHOWSKI,
Więckowice, PL
TARAS PARASHCHUK, Kraków, PL
OLEKSANDR CHERNIUSHOK, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Maciej Magoński, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Materiał o strukturze γ -argyrodytu do konwersji termoelektrycznej oraz sposób jego otrzymywania

PL 248199 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest materiał o strukturze γ -argyrodytu do konwersji termoelektrycznej oraz sposób jego otrzymywania.

Związki o strukturze argyrodytu o ogólnym wzorze $A^{m+}_{(12-n)/m}B^{n+}Q^{2-}_6$ ($A^{m+} = Li^+, Cu^+, Ag^+$; $B^{n+} = Ga^{3+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, P^{5+}, As^{5+}$; $Q^{2-} = S, Se, Te$) wykazują szerokie spektrum możliwości zastosowań termoelektrycznych. Wytworzone są z szeroko dostępnych i przyjaznych dla środowiska pierwiastków. Podobnie jak inne przewodniki jonowe, argyrodyty również posiadają wiele odmian polimorficznych. Odmiana polimorficzna γ o wysokiej symetrii jest bardziej korzystna dla zastosowań termoelektrycznych w stosunku do odmiany α ze względu na większy współczynnik sprawności konwersji termoelektrycznej.

Znany jest z publikacji Chen, R.; Qiu, P.; Jiang, B.; Hu, P.; Zhang, Y.; Yang, J.; Ren, D.; Shi, X.; Chen, L. Significantly Optimized Thermoelectric Properties in High-Symmetry Cubic Cu_7PSe_6 Compounds: Via Entropy Engineering. J. Mater. Chem. A 2018, 6 (15), 6493–6502. <https://doi.org/10.1039/c8ta00631h> oraz z publikacji Cherniushok, O.; Parashchuk, T.; Tobola, J.; Luu, S.; Pogodin, A.; Kokhan, O.; Studenyak, I.; I, B.; Piasecki, M.; Wojciechowski, K. T. Entropy-Induced Multivalley Band Structures Improve Thermoelectric Performance in $p-Cu_7P(S_xSe_{1-x})_6$ Argyrodites. ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13 (33), 39606–39620. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.1C11193>, sposób promowania oczekiwanej odmiany polimorficznej polegający na zwiększeniu entropii konfiguracyjnej układu poprzez wprowadzenie do struktury krystalicznej związku większej liczby różnych pierwiastków. Gdy entropia konfiguracyjna jest wystarczająco wysoka, to przemiana fazowa $\alpha - \gamma$ może zachodzić znacznie poniżej temperatury pokojowej, co jest korzystne ze względu na możliwość wykorzystania tego materiału w szerokim zakresie temperatur pracy przy jednoczesnym zachowaniu wysokich właściwości transportu elektrycznego.

Znany jest chińskiego zgłoszenia patentowego CN107235477A autorstwa Chen Hongyi; Chen Lidong; Jiang Binbin; Qiu Pengfei; Ren Dudi; Shi Xun; Zhang Qihao sposób wytwarzania materiałów termoelektrycznych typu argyrodytu polegający na syntezie poprzez stopienie stechiometrycznych ilości pierwiastków w próżniowych pojemnikach kwarcowych w temperaturze 1073–1473 K a następnie dalsze wygrzewanie w temperaturze 723–973 K przez kilka dni. Otrzymane produkty są rozdrabniane do postaci drobnych proszków i spiekane do postaci polikrystalicznych wyprasek metodą wysokotemperaturowego spiekania wysokociśnieniowego w temperaturze 723–1000 K przez 0,1–10 godzin pod ciśnieniem w zakresie 20–200 MPa.

Znany jest koreańskiego zgłoszenia patentowego KR20190082424A autorstwa Chung In and Zhou Chongjian; materiał typu argyrodytu do zastosowań termoelektrycznych oparty o wzór chemiczny $A^{m+}_{12-n/m}B^{n+}X^{2-}_6Y^{1-}_z$ gdzie A jest jednym z Cu, Ag, Na, Li, K, Cd, Hg, a B zawiera jeden lub więcej spośród Ga, Ge, Si, Sn, P i As, X zawiera jeden lub więcej spośród S, Se i Te, Y to F, Cl, Br i I, gdzie m reprezentuje wartość jonową A, n reprezentuje wartość jonową B, a z reprezentuje liczbę rzeczywistą od 0 do 1).

Znany jest chińskiego zgłoszenia patentowego CN106098923A autorstwa Li Wen; Lin Siqi; Pei Yanzhong; materiał typu argyrodytu do zastosowań termoelektrycznych oparty o wzór chemiczny $Ag_8Sn_{1-x}Nb_xSe_6$, znamienny tym że $x=0-0.05$.

Znany jest chińskiego zgłoszenia patentowego CN108598252A autorstwa Chen Jing; Luo Jun; Wang Chenyang; Zhang Jiye; materiał typu argyrodytu do zastosowań termoelektrycznych oparty o wzór chemiczny $Ag_{9-x}Cu_yGaSe_6$, znamienny tym że, gdy $y=0$, $0 \leq x \leq 0.1$; gdy $y \neq 0$, $0 < x = y \leq 0.9$.

Znany jest chińskiego zgłoszenia patentowego CN107235477A autorstwa Chen Hongyi; Chen Lidong; Jiang Binbin; Qiu Pengfei; Ren Dudi; Shi Xun; Zhang Qihao; materiał typu argyrodytu do zastosowań termoelektrycznych oparty o wzór chemiczny $Ag_9GaSe_{6-x-y}Te_y$, znamienny tym że $0 \leq x \leq 0,03$, $0 \leq y \leq 0,75$ i x, y nie są jednocześnie 0.

Znany jest chińskiego zgłoszenia patentowego CN107359231A autorstwa Li Wen; Lin Siqi; Pei Yanzhong; materiał typu argyrodytu do zastosowań termoelektrycznych oparty o wzór chemiczny $Ag_9Ga_{1-x}M_x(Se_{1-y}S_y)_6$, znamienny tym że M jest jednym wybranym z Cr, Cd, Zn lub Ge i $0 \leq x \leq 0.06$, $0 \leq y \leq 0.10$. Celem niniejszego wynalazku jest materiał będący nową odmianą polimorficzną γ argyrodytu o nowym składzie chemicznym oraz sposób jego otrzymywania.

Istotą materiału o strukturze γ -argyrodytu do konwersji termoelektrycznej jest to, że posiada wzór chemiczny $Cu_{8-\delta}SiS_xSe_{6-x}$, dla $x = 0 \div 6$ oraz $\delta = 0 \div 0,5$.

Istotą sposobu otrzymywania materiału o strukturze γ -argyrodytu do konwersji termoelektrycznej, jest to że dokonuje się hermetyzacji próżniowej, podczas której pierwiastki Cu, Si, S i Se o wysokiej

czystości powyżej 99,99%, odważa się w proporcjach atomowych Si:Cu:S:Se – 1 : 7,5÷8 : 0÷6 : 0÷6, przy czym sumaryczna ilość S i Se jest 6-krotnością ilości Si, po czym pierwiastki te miesza się i szczelnie zamyka się w reaktorze. Następnie przeprowadza się proces topienia, podczas którego wsad nagrzewa się do temperatury w zakresie od 1200 do 1600 K i utrzymuje się w tej temperaturze co najmniej 5 godzin, tak by umożliwić zachodzenie syntezy w stanie ciekłym. Po wykonaniu tej czynności chłodzi się wsad w trybie swobodnym do temperatury pokojowej. Kolejno przeprowadza się proces obróbki cieplnej wyżarzaniem, podczas którego powstały uprzednio wsad mieli się na proszek, który prasuje się na zimno i wygrzewa się przez 20–1000 godzin w temperaturze od 700 do 1000 K w warunkach próżni, po czym poddaje się chłodzeniu swobodnemu do temperatury pokojowej w celu uzyskania jednorodnego materiału. Na końcu przeprowadza się proces spiekania ciśnieniowego, podczas którego wyżarzony materiał mieli się na drobny proszek, który umieszcza się w formie grafitowej i ogrzewa się do temperatury od 900 do 1100K, oraz zgęszcza przy ciśnieniu 20–200 MPa, przez okres 10–600 minut, po czym materiał poddaje się powolnemu chłodzeniu o szybkości chłodzenia 1–30 K/min.

Korzystnie ogrzewanie wyżarzonego materiału zmielonego w drobny proszek, podczas procesu spiekania ciśnieniowego dokonuje się metodą spiekania wspomaganego prądem (SPS).

Opracowane materiały termoelektryczne wytworzone są z pierwiastków nieszkodliwych dla środowiska oraz relatywnie tanich umożliwi wytworzenie konwerterów termoelektrycznych dla powszechnych zastosowań (np. do odzysku ciepła odpadowego, konwersji energii słonecznej i geotermalnej).

Poprzez optymalizację składu i warunków syntezy uzyskuje się odmianę γ -argyrodytu $\text{Cu}_8\text{Si}_x\text{Se}_{6-x}$, o dobrych właściwościach termoelektrycznych. Koncentracja nośników prądu elektrycznego jest optymalizowana poprzez wprowadzenie odpowiedniego niedoboru Cu co pozwala osiągnąć wysoką sprawność konwersji energii rzędu 13%. Dla porównania, sprawność modułów termoelektrycznych dostępnych na rynku opartych na stopach Bi_2Te_3 wynosi tylko 5–6%. Ponadto wysokowydajny materiał $\text{Cu}_{8-x}\text{Si}_x\text{Se}_{6-x}$ zawiera tylko tanie i przyjazne dla środowiska pierwiastki, co znacznie obniża cenę urządzeń termoelektrycznych.

Dodanie siarki w miejsce selenu w $\text{Cu}_8\text{Si}_x\text{Se}_{6-x}$ ($x = 0,1-3$) stabilizuje korzystną wysokotemperaturową modyfikację polimorficzną γ i poprawia współczynnik mocy termoelektrycznej tego materiału w całym zakresie temperatur. Optymalizacja koncentracji nośników przez defekty spowodowane niedoborem Cu dodatkowo poprawia sprawność termoelektryczną η . $\text{Cu}_{8-x}\text{Si}_x\text{Se}_{6-x}$ ma wysoką sprawność $\eta=13\%$ w temperaturze 773 K przy różnicy temperatur od 298 K do 773 K.

Przykład wykonania

Przedmiot wynalazku uwidocznił na rysunku na którym Fig. 1 a) przedstawia zmianę entropii w układzie w wyniku podstawienia selenu siarką oraz b) strukturę krystaliczną γ argyrodytu $\text{Cu}_8\text{Si}_3\text{Se}_3$; Fig. 2 zdjęcie z mikroskopu elektronowego przykładowej próbki po spiekaniu zaś Fig. 3 wykres przedstawiający zależność sprawności materiału od różnicy temperatur ΔT .

Argyrodytowy materiał termoelektryczny miedziowo-krzemowo-siarkowo-selenowy o wzorze chemicznym $\text{Cu}_{7,95}\text{Si}_3\text{Se}_3$, otrzymuje się według następującej procedury:

- (1) Proszki miedzi w ilości 5.3312 g, krzemu w ilości 0.3242 g, siarki w ilości 1.1104 g i selenu w ilości 2.7342 g o czystości 99,99% miesza się a następnie zamyka pod próżnią 10^{-5} mbar w ampule kwarcowej pokrytej wewnątrz grafitem;
- (2) Ampuła kwarcowa, w której zawarty surowiec umieszcza się w wysokotemperaturowym piecu muflowym, który jest powoli podgrzewany do 1400 K przez 10 godzin, utrzymywany w tej temperaturze przez 5 godzin, co pozwala na reakcję składników w stanie ciekłym, po którym następuje schłodzenie w trybie swobodnym do temperatury pokojowej w celu uzyskania pierwszego wlewka;
- (3) Powstały wlewk mielony jest na proszek, prasowany na zimno i wyżarzany przez 170 godzin w 873 K w kwarcowych ampulach pod próżnią w celu uzyskania jednorodnego materiału. Następnie materiał chłodzony jest swobodnie do temperatury pokojowej;
- (4) Wyżarzony materiał zmielony jest na drobny proszek, umieszczany w formie grafitowej, i ogrzewany z szybkością 70 K/min do 1023 K. Następnie zagęszczany jest techniką spiekania wspomaganego prądem (tzw. spark plasma sintering SPS) przy ciśnieniu 60 MPa, przez 60 minut. Otrzymana wypraska poddawana jest powolnemu chłodzeniu z szybkością 15 K/min.

Fig. 1a przedstawia zmiany entropii konfiguracyjnej układu $\text{Cu}_8\text{Si}_x\text{Se}_{6-x}$ w zależności od ilości siarki i selenu. Z obliczeń wynika, że związek o składzie $\text{Cu}_8\text{Si}_3\text{Se}_3$ ma największą entropię konfiguracyjną i (największy nieporządek w podsioci Se/S) co przedstawiono schematycznie na rysunku struktury

krystalicznej (Fig. 1b). Taki skład chemiczny powoduje, że otrzymany związek ma strukturę odmiany polimorficznej γ -argyrodytu już w temperaturze pokojowej co zostało potwierdzone metodami dyfrakcji rentgenowskiej XRD oraz różniczkowej kalorymetrii skaningowej DSC. Fig. 2. przedstawia przykładowe zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego SEM otrzymanego po spiekaniu materiału. Wyznaczone na podstawie pomiarów właściwości elektrycznych i cieplnych wartości sprawności konwersji energii dla próbek $\text{Cu}_8\text{Si}_x\text{Se}_{6-x}$ pokazano na Fig. 3. Otrzymane materiały o składzie $\text{Cu}_8\text{Si}_x\text{Se}_{6-x}$ posiadają znacząco wyższy współczynnik mocy termoelektrycznej i ultra niskie przewodnictwo cieplne w porównaniu do niedomieszkowanego Cu_8SiSe_6 i Cu_8SiSe_6 . Maksymalną sprawność 10,2% osiąga się dla składu o $x = 3$ przy 773 K, niemniej jednak materiał posiada zbyt małą ilość nośników typu p.

Dalsza optymalizacja koncentracji nośników prądu elektrycznego pozwala na dodatkowe zwiększenie sprawności. Optymalną koncentrację nośników (dziur elektronowych) uzyskano poprzez celowe wytworzenie niedoboru miedzi w $\text{Cu}_{8-\delta}\text{Si}_3\text{Se}_3$. W rezultacie sprawność (Fig. 3) dla próbek $\text{Cu}_{8-\delta}\text{Si}_3\text{Se}_3$ osiągnęła wartość ~13% przy 773 K dla próbki o $\delta = 0,05$. Ta wartość sprawności jest najwyższą wartością zgłoszoną do tej pory dla materiałów o strukturze argyrodytu typu p. Podsumowując, wyznaczona sprawność (Fig. 3) dla elementów wykonanych z otrzymanych materiałów przy różnicy temperatur 475 K wskazuje, że α - Cu_8SiSe_6 ma sprawność 2,3%, α - Cu_8SiSe_6 – 8,3%, podczas gdy odmiana γ - $\text{Cu}_8\text{Si}_3\text{Se}_3$ pokazuje sprawność 10,2%. Natomiast przy optymalnym składzie $\text{Cu}_{7.95}\text{Si}_3\text{Se}_3$ sprawność wzrasta do 13,0%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Materiał o strukturze γ -argyrodytu do konwersji termoelektrycznej, **znamienny tym**, że posiada wzór chemiczny $\text{Cu}_{8-\delta}\text{Si}_x\text{Se}_{6-x}$, dla $x = 0 \div 6$ oraz $\delta = 0 \div 0,5$.
2. Sposób otrzymywania materiału o strukturze γ -argyrodytu do konwersji termoelektrycznej, **znamienny tym**, że dokonuje się hermetyzacji próżniowej, podczas której pierwiastki Cu, Si, S i Se odważa się w proporcjach atomowych Si:Cu:S:Se – 1 : 7.5÷8 : 0÷6 : 0÷6, przy czym sumaryczna ilość S i Se jest 6-krotnością ilości Si, po czym pierwiastki te miesza się i szczelnie zamyka się w reaktorze, następnie przeprowadza się proces topienia, podczas którego wsad nagrzewa się do temperatury w zakresie od 1200 do 1600 K i utrzymuje się je w tej temperaturze tak by umożliwić zachodzenie syntezy w stanie ciekłym, po czym chłodzi się wsad w trybie swobodnym do temperatury pokojowej, kolejno przeprowadza się proces obróbki, podczas którego powstały uprzednio wsad mieli się na proszek, który prasuje się i wygrzewa się przez 20–1000 godzin w temperaturze od 700 do 1000 K w warunkach próżni, a na końcu przeprowadza się proces spiekania ciśnieniowego, podczas którego wyżarzony materiał mieli się na drobny proszek, który umieszcza się w formie i ogrzewa się do temperatury od 900 do 1100 K, oraz zgęszcza przy ciśnieniu 20–200 MPa, przez okres 10–600 minut, po czym materiał poddaje się powolnemu chłodzeniu o szybkości chłodzenia 130 K/min.
3. Sposób otrzymywania materiału o strukturze γ -argyrodytu do konwersji termoelektrycznej, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że ogrzewanie wyżarzonego materiału zmielonego w drobny proszek, podczas procesu spiekania ciśnieniowego dokonuje się metodą spiekania wspomaganego prądem (SPS).

Rysunki

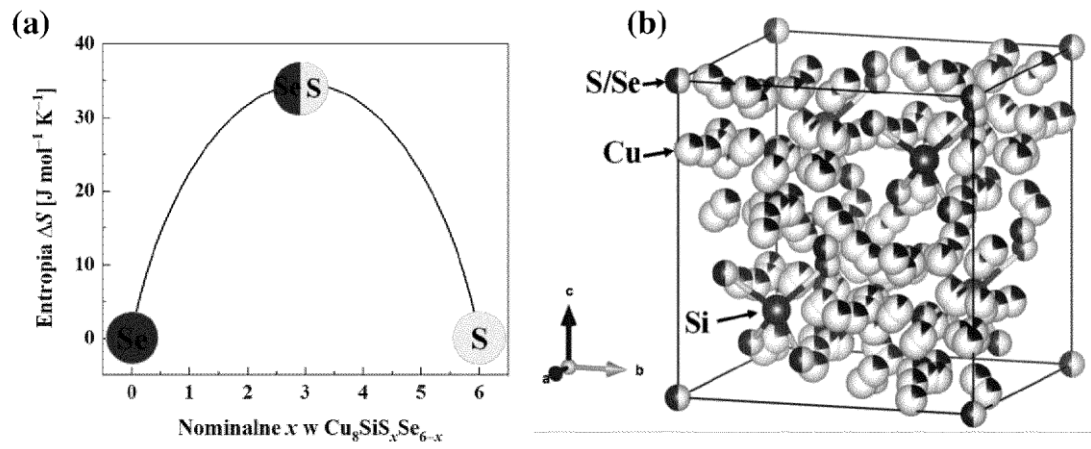


Fig. 1

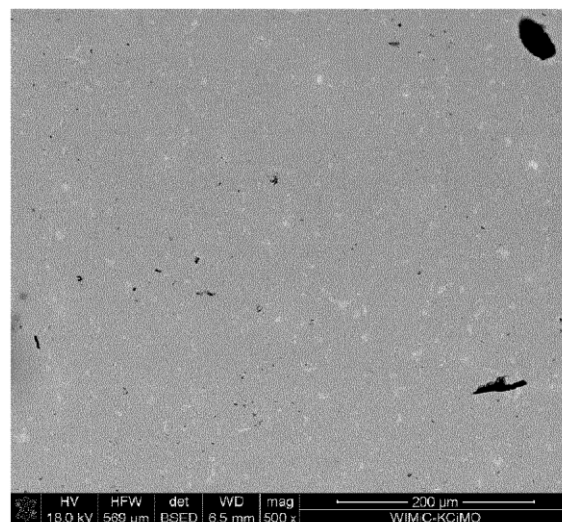


Fig. 2

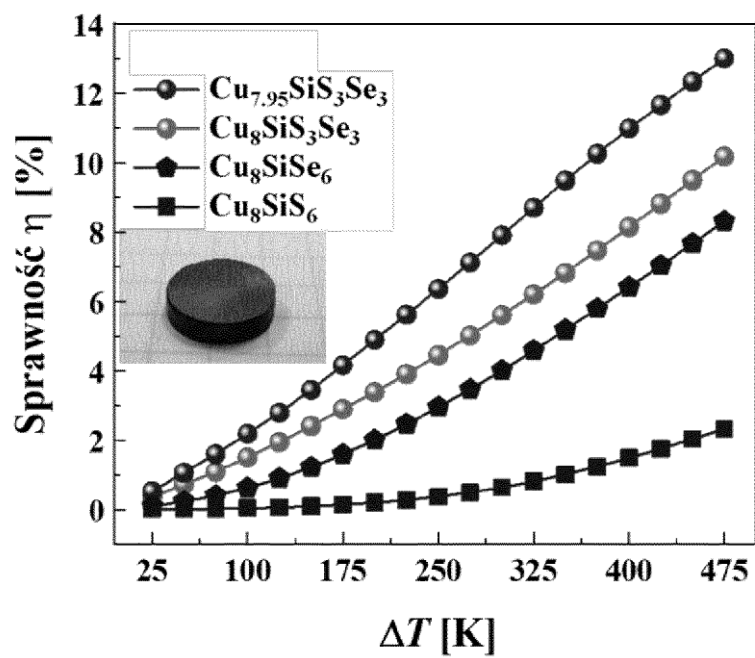


Fig. 3