

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **16900**

(13) **С1**

(46) **2013.02.28**

(51) МПК

C 04B 35/50 (2006.01)

H 01L 35/22 (2006.01)

(54) **ОКСИДНЫЙ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ**

(21) Номер заявки: а 20110855

(22) 2011.06.16

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Клындюк Андрей Ивано-
вич; Чижова Екатерина Анатольевна;
Красуцкая Наталья Сергеевна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образо-
вания "Белорусский государственный
технологический университет" (ВУ)

(56) US 2010/0031993 A1.

WO 2005/044730 A1.

WO 2009/093642 A1.

EP 2096687 A1, 2009.

WO 2006/109884 A1.

JP 2002-84006 A.

(57)

Оксидный термоэлектрический материал, имеющий структуру перовскита, включающий смешанные оксиды металлов M_1 , M_2 , M_3 , M_4 и Na или K, где M_1 представляет собой один из металлов Pr, Nd, Sm или Gd, M_2 - Ba, M_3 - Fe, M_4 - Co или Cu, при следующем соотношении компонентов, мол. %:

оксид металла M_1	20-24
оксид металла M_2	24-26
оксид Na или K	1-5
оксиды металлов M_3 и M_4	остальное.

Изобретение относится к области химии, в частности к разработке термоэлектрических оксидных керамических материалов, предназначенных для эффективной термоэлектроконверсии при высоких температурах.

Теплота, выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий и транспорта, может быть преобразована непосредственно в электрическую энергию в термоэлектродвигателях (ТЭД), для создания которых необходимы материалы, характеризующиеся высокими значениями фактора мощности (P):

$$P = S^2 \cdot \sigma,$$

где S - коэффициент термоЭДС, σ - электропроводность материала.

Термоэлектрические материалы должны обладать высокими значениями термоЭДС и электропроводности, а также низкой теплопроводностью. Указанный комплекс свойств демонстрируют теллуриды висмута, сурьмы и свинца, твердые растворы на их основе, а также силициды железа и других металлов [1]. Использование теллуридов и силицидов для конверсии тепловой энергии в электрическую при высоких температурах (в этом случае конверсия тепловой энергии в электрическую протекает наиболее эффективно) ограничено низкой устойчивостью этих материалов к окислению атмосферным кислородом.

В качестве альтернативы традиционным термоэлектрикам на основе халькогенидов металлов выступают сложные оксиды, такие как слоистые кобальтиты натрия (Na_xCoO_2),

смешанные оксиды $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}_x$ (M - металл), твердые растворы $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ [2], производные перовскитного кобальтита лантана $\text{La}(\text{Co}, \text{M})\text{O}_2$ (M - Ni, Ti) [3], различные двойные перовскиты и твердые растворы на их основе ($\text{La}_2\text{CuSnO}_6$, $\text{La}_2\text{ZnZrO}_6$ и др.) [4, 5], а также тройные перовскиты ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) [6].

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является материал, описанный в [5]. Недостатком данного материала является то, что он характеризуется недостаточно высокими значениями фактора мощности при высоких температурах (максимальное значение $P = 14 \text{ мкВт}/(\text{м} \cdot \text{K}^2)$ при $T = 873 \text{ K}$ для материала с соотношением металлов $\text{La}:\text{Ba}:\text{Cu}:\text{Sn} = 1,95:0,05:1:1$).

Задачей настоящего изобретения является разработка оксидного термоэлектрического материала с улучшенными термоэлектрическими характеристиками (более высокими значениями фактора мощности).

Поставленная задача достигается тем, что в состав оксидного термоэлектрического материала, имеющего структуру перовскита, включающий смешанные оксиды металлов M_1 , M_2 , M_3 и M_4 , где M_1 представляет собой один из металлов Pr, Nd, Sm или Gd, M_2 - Ba, M_3 - Fe, M_4 - Co или Cu, дополнительно вводят оксиды Na или K при следующем соотношении компонентов, мол. %:

оксид металла M_1	20-24
оксид металла M_2	24-26
оксид натрия или калия	1-5
оксиды металлов M_3 и M_4	остальное.

Введение в исходную шихту легкоплавких оксидов натрия или калия должно улучшить спекаемость материала [7] и позволит получить керамику, характеризующуюся более низкой пористостью и, как следствие, более высокими значениями электропроводности. Кроме того, так как замещение оксидов лантаноидов оксидами щелочных металлов в термоэлектрическом материале р-типа носит донорный характер, т.е. увеличивает концентрацию основных носителей заряда ("дырок"), то это должно привести к дополнительному увеличению электропроводности термоэлектрического материала [7, 8], что в итоге позволит получить керамику с улучшенными термоэлектрическими характеристиками (более высокими значениями фактора мощности).

Таким образом, отличительной особенностью заявляемого термоэлектрического материала является то, что он дополнительно содержит оксиды натрия или калия, которые частично замещают оксиды лантаноидов, что позволяет получить керамику с улучшенными термоэлектрическими свойствами.

В литературе такие термоэлектрические материалы не описаны и нами предлагаются впервые.

Изобретение поясняется примерами.

Пример 1 (по прототипу)

Оксиды Pr_6O_{11} (х.ч.), CuO (ос.ч.) и Fe_2O_3 (ос.ч.) и карбонат BaCO_3 (ч.), взятые в молярных соотношениях $\text{Pr}:\text{Na}(\text{K}):\text{Ba}:\text{Cu}:\text{Fe} = (1-x):x:1:1:1$ ($x = 0,0-0,05$), смешивали в агатовой ступке, брикетировали и кальцинировали на воздухе при 1373 K 24 ч, затем перемалывали, прессовали в виде таблеток диаметром 9 мм и брусков размером $5 \times 5 \times 30$ мм и спекали в кислороде при температуре 1373 K в течение 24 ч. Электропроводность и термоЭДС спеченной керамики измеряли по методике [9], по полученным данным рассчитывали значения фактора мощности керамики (таблица).

Примеры 2-7

Оксиды Pr_6O_{11} (х.ч.), CuO (ос.ч.) и Fe_2O_3 (ос.ч.) и карбонат BaCO_3 (ч.) и Na_2CO_3 (ч.) (или K_2CO_3 (ч.)), взятые в молярных соотношениях $\text{Pr}:\text{Na}(\text{K}):\text{Ba}:\text{Cu}:\text{Fe} = (1-x):x:1:1:1$ ($x = 0,0-0,05$), смешивали в агатовой ступке, брикетировали и кальцинировали на воздухе при 1373 K 24 ч, затем перемалывали, прессовали в виде таблеток диаметром 9 мм и брусков размером $5 \times 5 \times 30$ мм и спекали в кислороде при температуре 1373 K в течение 24 ч.

BY 16900 C1 2013.02.28

Электропроводность и термоЭДС спеченной керамики измеряли по методике [9], по полученным данным рассчитывали значения фактора мощности керамики (таблица).

Пример 8 (по прототипу)

Аналогичен примеру 1, только вместо оксида Pr_6O_{11} (х.ч.) использовался оксид Nd_2O_3 (х.ч.).

Примеры 9-14

Аналогичны примерам 2-7, только вместо оксида Pr_6O_{11} (х.ч.) использовался оксид Nd_2O_3 (х.ч.).

Пример 15 (по прототипу)

Аналогичен примеру 1, только вместо оксида Pr_6O_{11} (х.ч.) использовался оксид Sm_2O_3 (х.ч.).

Примеры 16-21

Аналогичны примерам 2-7, только вместо оксида Pr_6O_{11} (х.ч.) использовался оксид Sm_2O_3 (х.ч.).

Пример 22 (по прототипу)

Аналогичен примеру 1, только вместо оксида Pr_6O_{11} (х.ч.) использовался оксид Gd_2O_3 (х.ч.).

Примеры 23-28

Аналогичны примерам 2-7, только вместо оксида Pr_6O_{11} (х.ч.) использовался оксид Gd_2O_3 (х.ч.).

Пример 29 (по прототипу)

Аналогичен примеру 1, только вместо оксида CuO (ос.ч.) использовался оксид Co_3O_4 (ч.д.а.).

Примеры 30-35

Аналогичны примерам 2-7, только вместо оксида CuO (ос.ч.) использовался оксид Co_3O_4 (ч.д.а.).

Пример 36 (по прототипу)

Аналогичен примеру 1, только вместо оксида CuO (ос.ч.) использовался оксид Co_3O_4 (ч.д.а.).

Примеры 37-42

Аналогичны примерам 2-7, только вместо оксида CuO (ос.ч.) использовался оксид Co_3O_4 (ч.д.а.).

Пример 43 (по прототипу)

Аналогичен примеру 1, только вместо оксида CuO (ос.ч.) использовался оксид Co_3O_4 (ч.д.а.).

Примеры 44-49

Аналогичны примерам 2-7, только вместо оксида CuO (ос.ч.) использовался оксид Co_3O_4 (ч.д.а.).

Пример 50 (по прототипу)

Аналогичен примеру 1, только вместо оксида CuO (ос.ч.) использовался оксид Co_3O_4 (ч.д.а.).

Примеры 51-56

Аналогичны примерам 2-7, только вместо оксида CuO (ос.ч.) использовался оксид Co_3O_4 (ч.д.а.).

Проведенные в примерах 1-56 исследования (таблица) показывают, что введение оксидов Na или K в шихту, используемую для синтеза оксидного термоэлектрического материала, имеющего структуру перовскита, включающего смешанные оксиды металлов M_1 , M_2 , M_3 и M_4 , где M_1 представляет собой один из металлов Pr, Nd, Sm или Gd, M_2 - Ba, M_3 - Fe, M_4 - Co или Cu, приводит к улучшению спекаемости (уменьшению пористости) получаемой керамики и росту ее электропроводности, в результате чего значения фактора мощности термоэлектрического материала возрастают (до 13,7 % - пример 4, 12,3 % - пример 1, 8,6 % - пример 2).

BY 16900 C1 2013.02.28

При- мер	Соотношение металлов	Пори ри- стост ь, %	$\sigma_T, \text{СМ}\cdot\text{М}^{-1}$		$S_T, \text{МВ}\cdot\text{К}^{-1}$		$P_T, \text{МКВТ}\cdot\text{М}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$	
			T = = 850 K	T = = 1050 K	T = = 850 K	T = = 1050 K	T = = 850 K	T = = 1050 K
1	Pr:Ba:Cu:Fe = 1:1:1:1 (по прототипу)	23	1490	1060	0,157	0,359	36,7	136,6
2	Pr:Na:Ba:Cu:Fe = 0,99:0,01:1:1:1	21	1510	1070	0,156	0,358	36,7	137,1
3	Pr:Na:Ba:Cu:Fe = 0,97:0,03:1:1:1	18	1610	1120	0,155	0,357	38,7	142,7
4	Pr:Na:Ba:Cu:Fe = 0,95:0,05:1:1:1	14	1650	1150	0,154	0,356	39,1	145,7
5	Pr:K:Ba:Cu:Fe = 0,99:0,01:1:1:1	20	1530	1080	0,156	0,358	37,2	138,4
6	Pr:K:Ba:Cu:Fe = 0,97:0,03:1:1:1	16	1620	1150	0,155	0,357	38,9	146,6
7	Pr:K:Ba:Cu:Fe = 0,95:0,05:1:1:1	11	1690	1210	0,154	0,356	40,1	153,4
8	Nd:Ba:Cu:Fe = 1:1:1:1 (по прототипу)	18	188	203	0,111	0,227	2,32	10,5
9	Nd:Na:Ba:Cu:Fe = 0,99:0,01:1:1:1	16	191	208	0,111	0,226	2,35	10,6
10	Nd:Na:Ba:Cu:Fe = 0,97:0,03:1:1:1	15	198	214	0,110	0,225	2,40	10,8
11	Nd:Na:Ba:Cu:Fe = 0,95:0,05:1:1:1	12	207	222	0,109	0,224	2,46	11,1
12	Nd:K:Ba:Cu:Fe = 0,99:0,01:1:1:1	15	192	209	0,111	0,226	2,37	10,7
13	Nd:K:Ba:Cu:Fe = 0,97:0,03:1:1:1	14	201	217	0,110	0,226	2,43	11,1
14	Nd:K:Ba:Cu:Fe = 0,95:0,05:1:1:1	10	205	226	0,110	0,225	2,48	11,4
15	Sm:Ba:Cu:Fe = 1:1:1:1 (по прототипу)	18	171	257	0,384	0,495	25,0	63,0
16	Sm:Na:Ba:Cu:Fe = 0,99:0,01:1:1:1	16	175	262	0,383	0,493	25,7	63,7
17	Sm:Na:Ba:Cu:Fe = 0,97:0,03:1:1:1	14	182	268	0,382	0,491	26,6	64,6
18	Sm:Na:Ba:Cu:Fe = 0,95:0,05:1:1:1	11	193	276	0,380	0,490	27,9	66,3
19	Sm:K:Ba:Cu:Fe = 0,99:0,01:1:1:1	16	176	263	0,383	0,493	25,8	63,9
20	Sm:K:Ba:Cu:Fe = 0,97:0,03:1:1:1	12	185	278	0,382	0,492	27,0	67,3
21	Sm:K:Ba:Cu:Fe = 0,95:0,05:1:1:1	9	198	281	0,381	0,491	28,7	67,7
22	Gd:Ba:Cu:Fe = 1:1:1:1 (по прототипу)	21	67,9	129	0,473	0,553	15,2	39,4
23	Gd:Na:Ba:Cu:Fe = 0,99:0,01:1:1:1	20	68,4	133	0,472	0,551	15,2	40,4
24	Gd:Na:Ba:Cu:Fe = 0,97:0,03:1:1:1	16	69,7	139	0,471	0,550	15,5	42,0
25	Gd:Na:Ba:Cu:Fe = 0,95:0,05:1:1:1	12	71,1	146	0,470	0,549	15,7	44,0
26	Gd:K:Ba:Cu:Fe = 0,99:0,01:1:1:1	19	68,5	133	0,472	0,552	15,3	40,5
27	Gd:K:Ba:Cu:Fe = 0,97:0,03:1:1:1	16	70,1	141	0,471	0,551	15,6	42,8
28	Gd:K:Ba:Cu:Fe = 0,95:0,05:1:1:1	10	71,4	148	0,471	0,550	15,8	44,8
29	Pr:Ba:Co:Fe = 1:1:1:1 (по прототипу)	22	3700	2990	0,019	0,028	1,34	2,34
30	Pr:Na:Ba:Co:Fe = 0,99:0,01:1:1:1	21	3750	3000	0,019	0,028	1,35	2,35
31	Pr:Na:Ba:Co:Fe = 0,97:0,03:1:1:1	17	3820	3050	0,019	0,028	1,38	2,39
32	Pr:Na:Ba:Co:Fe = 0,95:0,05:1:1:1	13	3890	3110	0,019	0,028	1,40	2,44
33	Pr:K:Ba:Co:Fe = 0,99:0,01:1:1:1	20	3760	3010	0,019	0,028	1,36	2,36
34	Pr:K:Ba:Co:Fe = 0,97:0,03:1:1:1	15	3850	3070	0,019	0,028	1,39	2,41
35	Pr:K:Ba:Co:Fe = 0,95:0,05:1:1:1	11	3910	3130	0,019	0,028	1,41	2,45
36	Nd:Ba:Co:Fe = 1:1:1:1 (по прототипу)	18	12100	8870	0,036	0,067	15,7	39,8
37	Nd:Na:Ba:Co:Fe = 0,99:0,01:1:1:1	17	12150	8910	0,036	0,067	15,7	40,0
38	Nd:Na:Ba:Co:Fe = 0,97:0,03:1:1:1	14	12400	8970	0,036	0,067	16,1	40,3
39	Nd:Na:Ba:Co:Fe = 0,95:0,05:1:1:1	11	12700	9020	0,036	0,067	16,5	40,5
40	Nd:K:Ba:Co:Fe = 0,99:0,01:1:1:1	16	12180	8930	0,036	0,067	15,8	40,1

BY 16900 C1 2013.02.28

Продолжение таблицы

При- мер	Соотношение металлов	Пори- ри- стост ь, %	$\sigma_T, \text{См}\cdot\text{м}^{-1}$		$S_T, \text{мВ}\cdot\text{К}^{-1}$		$P_T, \text{мкВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$	
			$T =$ $= 850 \text{ К}$	$T =$ $= 1050 \text{ К}$	$T =$ $= 850 \text{ К}$	$T =$ $= 1050 \text{ К}$	$T =$ $= 850 \text{ К}$	$T =$ $= 1050 \text{ К}$
41	Nd:K:Ba:Co:Fe = 0,97:0,03:1:1:1	13	12450	8990	0,036	0,067	16,1	40,4
42	Nd:K:Ba:Co:Fe = 0,95:0,05:1:1:1	10	12900	9050	0,036	0,067	16,7	40,6
43	Sm:Ba:Co:Fe = 1:1:1:1 (по прототипу)	18	4490	4790	0,061	0,064	16,7	19,6
44	Sm:Na:Ba:Co:Fe = 0,99:0,01:1:1:1	16	4520	4810	0,061	0,064	16,8	19,7
45	Sm:Na:Ba:Co:Fe = 0,97:0,03:1:1:1	14	4590	4860	0,061	0,064	17,1	19,9
46	Sm:Na:Ba:Co:Fe = 0,95:0,05:1:1:1	12	4640	4930	0,061	0,064	17,3	20,2
47	Sm:K:Ba:Co:Fe = 0,99:0,01:1:1:1	16	4530	4820	0,061	0,064	16,9	19,7
48	Sm:K:Ba:Co:Fe = 0,97:0,03:1:1:1	12	4600	4890	0,061	0,064	17,1	20,0
49	Sm:K:Ba:Co:Fe = 0,95:0,05:1:1:1	9	4670	4970	0,061	0,064	17,4	20,4
50	Gd:Ba:Co:Fe = 1:1:1:1 (по прототипу)	17	3270	4150	0,023	0,032	1,73	4,25
51	Gd:Na:Ba:Co:Fe = 0,99:0,01:1:1:1	16	3280	4160	0,023	0,032	1,74	4,26
52	Gd:Na:Ba:Co:Fe = 0,97:0,03:1:1:1	14	3320	4210	0,023	0,032	1,76	4,31
53	Gd:Na:Ba:Co:Fe = 0,95:0,05:1:1:1	11	3370	4280	0,023	0,032	1,78	4,38
54	Gd:K:Ba:Co:Fe = 0,99:0,01:1:1:1	15	3280	4170	0,023	0,032	1,74	4,27
55	Gd:K:Ba:Co:Fe = 0,97:0,03:1:1:1	13	3340	4250	0,023	0,032	1,77	4,35
56	Gd:K:Ba:Co:Fe = 0,95:0,05:1:1:1	10	3410	4320	0,023	0,032	1,80	4,42

Данное изобретение может найти применение на предприятиях приборостроительного профиля, занимающихся производством оксидных материалов для электронной техники, в частности на НВ РУП "Элкерм", ОП РУП "Феррит".

Источники информации:

1. CRC Handbook of Thermoelectrics // Ed. by D.M. Rowe. - CRC Press, Boca Raton, FL, 1995. - 701 p.
2. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost // Ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. - Trivandrum, India. - 2002. - 255 p.
3. Robert R., Bocher L., Trottmann M., Reller A., Weidenkaff A. Synthesis and high-temperature thermoelectric properties of Ni and Ti substituted LaCoO₃ // Journal of Solid State Chemistry. - 2006. - V. 179. - P. 3893-3899.
4. Европейский патент 2 096 687 A1, МПК Н 01L 35/22, С 04В 35/50, 2009.
5. Патент США 0031993 А1, МПК Н 01L 35/12, В 32В 18/00, 01F 17/00, 2010 (прототип).
6. Rodriguez J.E., Lopez J. Thermoelectric figure of merit of oxygen-deficient YBCO perovskites // Physica B. - 2007. - V. 387. - P. 143-146.
7. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. - М.: Химия, 1978. - 360 с.
8. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. - М.: Наука, 1978. - 792 с.
9. Klyndyuk A.I., Chizhova Ye.A. Thermoelectric properties of the layered oxides LnBaCu(Co)FeO_{5+δ} (Ln = La, Nd, Sm, Gd) // Funct. Mater. - 2009. - V. 16. No. 1. - P. 17-22.