



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00779**

(22) Data de depozit: **04.08.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.06.2014** BOPI nr. **6/2014**

(41) Data publicării cererii:
29.06.2012 BOPI nr. **6/2012**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR,
STR. ATOMIȘTILOR NR.105 BIS,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **SIMA MARIAN, STR. FIZICIENILOR
NR.18, BL.O 1, AP.11, MĂGURELE, IF, RO;**
• **SIMA MARIANA, STR.FIZICIENILOR
NR.18, BL.O 1, AP.11, MĂGURELE, IF, RO;**
• **COJOCARU ANCA, STR. C. A.ROSETTI
NR.25, ET.7, AP.34, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CN 101613867 (A); CN 101985776 (A)

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI MATERIAL
TERMoeLECTRIC**



1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unui material termoelectric, utilizând depunerea electrochimică.

3 Se cunoaște că dispozitivele termoelectrice convertesc diferențele de temperatură
5 dintre joncțiuni în electricitate (efectul Seebeck), sau un curent electric într-o diferență de temperatură între joncțiuni (efect Peltier). Acestea sunt constituite din mai multe cupluri termoelectrice, care sunt perechi de semiconductori de tip n și de tip p, conectate electric în
7 serie și aranjate, din punct de vedere termic, în paralel. Îmbunătățirea eficienței dispozitivelor termoelectrice este legată de creșterea performanțelor termoelectrice ale materialelor folosite
9 la fabricarea lor. Performanța unui material termoelectric este reprezentată prin figura de merit adimensională $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$, în care S, σ , κ și T sunt, respectiv, coeficientul Seebeck, conductivitatea electrică, conductivitatea termică și temperatura în grade Kelvin.

11 Pentru a maximiza figura de merit termoelectrică a materialului, trebuie să avem
13 coeficientul Seebeck mare, conductivitatea electrică mare și conductivitatea termică redusă. Prin nanostructurarea materialelor termoelectrice, se produce o creștere semnificativă a ZT,
15 dar fragilitatea mecanică a nanostructurilor este o problemă greu de depășit la obținerea dispozitivelor termoelectrice.

17 Din CN 101613867 A, este cunoscută o metodă de preparare, prin electrodepunerea
Bi₂Te₃, amestecat cu un film subțire din material termoelectric, la un potențial catodic de la
19 -1 la 1 V și o densitate a curentului catodic de -50 până la 100 mA/cm².

21 De asemenea, din CN 101985776 A, este cunoscută obținerea unui material termoelectric, pe bază de telurură de bismut, prin topire și extrudare.

23 În scopul obținerii de materiale de volum cu proprietăți termoelectrice îmbunătățite, s-au realizat nanocompozite prin măcinare și presare la cald sau prin procesarea termică a materialelor, care induce formarea de precipitate cu dimensiuni nanometrice; aceste
25 materiale nanocompozite prezintă o reducere importantă a conductivității termice față de cele neprocesate, datorită împrăștierii fononilor rețelei cristaline pe interfețele apărute între nanoparticule.

27 Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unui material termoelectric, cu o conductivitate termică redusă și o figură de merit maximizată.

29 Prin aplicarea procedurii conform invenției, se înlătură dezavantajele procedeeilor cunoscute, prin aceea că acesta cuprinde următoarele etape:

31 - acoperirea unei membrane șablon din polycarbonat, pe o parte, cu un strat metalic din aur, care este îngroșat cu un strat din cupru electrochimic, obținându-se, astfel, o membrană cu o grosime de 27 μm și o densitate de pori de 10⁸/cm²;

33 - membrana obținută este supusă electrolizei, într-o soluție care conține 3,39 mM HTeO₄⁺, 32,98 mM Bi(NO₃)₃, 0,10 mM H₂SeO₃ și 32,24 EDTA 2Na, la o valoare a pH-ului=0, un potențial de -0,01 V și o temperatură de 25°C, obținându-se o rețea de fibre submicronice, de Bi_{1,95}Te_{2,7}Se_{0,35};

35 - îndepărtarea membranei șablon din polycarbonat prin dizolvare în clorură de metilen;
37 - acoperirea rețelei de fire, rezultată din etapa precedentă, cu un strat de Bi_{2,15}Te_{2,65}Se_{0,4}, prin electroliză, la un potențial de -0,044 V, într-o soluție de 6 mM HTeO₄⁺, 10 mM Bi(NO₃)₃ și 0,1 mM H₂SeO₃, la o valoare a pH-ului=0.

39 Procedul de obținere de materiale termoelectrice, conform invenției, constă în înglobarea de materiale nanostructurate într-un strat din aceleași tip de material, utilizând
41 tehnici electrochimice de preparare.

43 Acest procedeu prezintă avantajul obținerii unui material nanocompozit, care posedă,
45 în raport cu materialele similare, neprocesate, o conductivitate termică redusă, concomitent cu o conductivitate electrică nemodificată. Deoarece și coeficientul Seebeck, al celor două
47 tipuri de materiale, nu diferă semnificativ, materialul nanocompozit, obținut, posedă o figură de merit (ZT) superioară celui neprocesat.

Procedeul conform invenției constă în creșterea electrochimică de nanofire din material termoelectric, într-un șablon nanoporos, îndepărtarea materialului șablonului prin dizolvare într-o soluție potrivită și depunerea electrochimică a unui strat cu o compoziție apropiată de cea a nanofirelor pe care le înglobează.	1
Se dă, mai jos, un exemplu de realizare a invenției.	3
O membrană-șablon din polycarbonat se acoperă, pe o parte, cu un strat metalic din aur, care este îngroșat cu un strat din cupru, obținut electrochimic. Această membrană, cu grosimea de 27 μm și o densitate de pori de 10 ⁸ /cm ² , se introduce într-o celulă electrochimică cu trei electrozi, ceilalți doi electrozi fiind un contraelectrod de platină și un electrod de referință, electrodul saturat de calomel. Electroliza are loc într-o soluție, ce conține 3,39 mM HTeO ₂ ⁺ , 32,98 mM Bi(N ₃) ₃ , 0,10 mM H ₂ SeO ₃ și 32,24 mM EDTA 2Na, pH=0, la potențial - 0,01 V și la temperatura de 25°C, obținându-se o rețea de fire submicronice, de Bi _{1,95} Te _{2,7} Se _{0,35} .	5
Membrana din polycarbonat se îndepărtează prin dizolvare în clorură de metilen, iar rețeaua de fire este acoperită cu un strat de Bi _{2,15} Te _{2,65} Se _{0,4} , prin electroliză, la potențial de -0,044 V, în soluția 6 mM HTeO ₂ ⁺ , 10 mM Bi (NO ₃) ₃ și 0,1 mM H ₂ SeO ₃ , pH=0.	7
Rezistivități și coeficienți Seebeck cu valori de 7,7x10 ⁻⁶ Ωm, respectiv, 85 μVK ⁻¹ , au fost obținute pentru stratul de Bi _{2,15} Te _{2,65} Se _{0,4} și compozitul constituit din fire de Bi _{1,95} Te _{2,7} Se _{0,35} , înglobate în stratul de Bi _{2,15} Te _{2,65} Se _{0,4} . Figura ilustrează conductivitățile termice ale stratului nanocompozit (■) și ale stratului de Bi _{2,15} Te _{2,65} Se _{0,4} (▲), în intervalul de temperaturi, cuprins între 25 și 130°C. Prin aplicarea metodei conform invenției, s-a obținut o dublare a figurii de merit a materialului nanocompozit, în raport cu cea a stratului de Bi _{2,15} Te _{2,65} Se _{0,4} .	9
	11
	13
	15
	17
	19
	21
	23

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a unui material termoelectric prin depunere electrochimică, **caracterizat prin aceea că** acesta cuprinde următoarele etape:

5

- acoperirea unei membrane șablon din polycarbonat, pe o parte, cu un strat metalic din aur, care este îngroșat cu un strat din cupru electrochimic, obținându-se, astfel, o membrană cu o grosime de 27 μm și o densitate de pori de $10^8/\text{cm}^2$;

7

- membrana obținută este supusă electrolizei, într-o soluție care conține 3,39 mM HTeO_2^+ , 32,98 mM $\text{Bi}(\text{NO})_3$, 0,10 mM H_2SeO_3 și 32,24 EDTA 2Na, la o valoare a pH -ului=0, un potențial de -0,01 V și o temperatură de 25°C, obținându-se o rețea de fibre submicronice de $\text{Bi}_{1,95}\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,35}$;

11

- îndepărtarea membranei șablon din polycarbonat prin dizolvare în clorură de metilen;

13

- acoperirea rețelei de fire, rezultată din etapa precedentă, cu un strat de $\text{Bi}_{2,15}\text{Te}_{2,65}\text{Se}_{0,4}$, prin electroliză la un potențial de -0,044 V, într-o soluție de 6 mM HTeO_2^+ , 10 mM $\text{Bi}(\text{NO})_3$ și 0,1 mM H_2SeO_3 , la o valoare a pH -ului=0.

15

