



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **120495** (13) **C2**
(51) МПК (2019.01)
C01G 15/00
C01G 29/00
H01L 35/16 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2015 02294	(72) Винахідник(и): Козьма Антон Антонович (UA), Сабов Мар'ян Юрійович (UA), Барчій Ігор Євгенович (UA), Переш Євген Юлійович (UA), Соломон Андрій Михайлович (UA)
(22) Дата подання заявки: 16.03.2015	(73) Власник(и): ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 26.12.2019	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Одержання та термоелектричні властивості полікристалічних сполук TlBiSe_2 і Tl_9BiSe_6 / А.А. Козьма, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш та ін. // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2010. – Вип. 23. – С. 22-25 RU 2470414 C1, 20.12.2012 WO 2008140596 A2, 20.11.2008 US 6596226 B1, 22.07.2003 KR 20020006338 A, 19.01.2002 Preparation et caracterisation du compose TlBiSe_2 / R.M. Marin, D. Abdelhady, J.C. Tedenac et al. // Mat. Res. Bull., 1987. – Vol. 22. – Pp. 149-155
(41) Публікація відомостей про заявку: 27.07.2015, Бюл.№ 14	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 26.12.2019, Бюл.№ 24	

(54) СПОСІБ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗУ ТЕРМОЕЛЕКТРИКА ТАЛІЙ(I)-БІСМУТ(III) ДИСЕЛЕНІДУ TlBiSe_2

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі неорганічної хімії.

Спосіб твердофазного синтезу термоелектрика талій(I)-бісмут(III) диселеніду TlBiSe_2 , шляхом твердофазної взаємодії порошкоподібних Tl_2Se і Bi_2Se_3 у мольному співвідношенні 1:1 при максимальній температурі 623 K та витримці при цій температурі протягом 12 годин.

Спосіб забезпечує зменшення витрат електроенергії при синтезі.

UA 120495 C2

Винахід належить до галузей неорганічної хімії, неорганічного матеріалознавства, альтернативної енергетики та раціонального енерговикористання. Він дозволяє суттєво зменшити витрати електроенергії при синтезі ефективного середньотемпературного термоелектрика талій(I)-бісмут(III) диселеніду TlBiSe_2 .

Ідентичною за складом, але відмінною за способом одержання є тернарна сполука талій(I)-бісмут(III) диселенід TlBiSe_2 [1]. – найближчий аналог.

Недоліком найближчого аналогу є висока температура (1053 K°) та довготривалість (48 годин) синтезу, що призводить до значних витрат електроенергії при одержанні індивідуальної сполуки TlBiSe_2 .

Завдання винаходу полягає в суттєвому зниженні енергетичних витрат (зменшенні тривалості та температури синтезу і, як наслідок, економії електроенергії) та спрощенні технологічного процесу одержання сполуки TlBiSe_2 .

Спосіб енергозберігаючого твердофазного синтезу перспективного термоелектрика талій(I)-бісмут(III) диселеніду TlBiSe_2 , який відрізняється тим, що сполуку TlBiSe_2 одержують у процесі твердофазної взаємодії порошкоподібних Tl_2Se і Bi_2Se_3 у мольному співвідношенні 1:1 при максимальній температурі 623 K° та витримці при цій температурі протягом 12 годин.

Переваги запропонованого способу: температура взаємодії вихідних компонентів понижена з 1053 до 623 K° , тривалість синтезу зменшена з 48 до 12 годин, завдяки цьому витрати електроенергії знижено в 9 разів, а одержання продукту суттєво спрощено. Крім того, в результаті використання запропонованого способу одержується порошкоподібний матеріал, який на відміну від отримуваного традиційними підходами монолітного сплаву, матиме у спресованому вигляді нижчу теплопровідність. Це, в свою чергу, може сприяти підвищенню значень оберненої величини - термоелектричної добротності, яка є одною з найважливіших властивостей отримуваних зразків TlBiSe_2 , обумовлюючих перспективу їх практичного використання.

Приклад

Тернарна сполука талій(I)-бісмут(III) диселенід TlBiSe_2 відноситься до перспективних термоелектриків завдяки високим показникам коефіцієнта термо-ЕРС і термоелектричної добротності у середньотемпературному інтервалі. Її синтезують сплавленням у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах стехіометричних кількостей бінарних Tl_2Se та Bi_2Se_3 . При максимальній температурі $1023\text{-}1053 \text{ K}^\circ$ розплави витримують 48-50 годин [1]. Зазначена методика обумовлена наступними факторами. Сполука TlBiSe_2 утворюється в системі Tl_2Se - Bi_2Se_3 і плавиться конгруентно при 995 K° [2]. Традиційне одержання зазначеного тернарного селеніду потребує нагрівання вихідної суміші Tl_2Se і Bi_2Se_3 до температур, що на $50\text{-}70 \text{ K}^\circ$ перевищують плавлення продукту (TlBiSe_2) [1, 3]. При цьому розплав необхідно витримувати тривалий час для проходження у повній мірі взаємодії компонентів внаслідок реакційної дифузії. Отримання традиційним способом індивідуального TlBiSe_2 підтверджується диференціальним термічним (ДТА) та рентгенівським фазовим (РФА) аналізами [1]. Однак використані при цьому підходи тривалі в часі та потребують значних витрат електроенергії. Це мотивувало пошук шляхів альтернативного, менш енерговитратного способу синтезу талій(I)-бісмут(III) диселеніду.

Розробка нових технологічних умов полягала у реалізації низки наступних етапів.

1. Дослідження методом ДТА (в неізотермічних умовах) процесу взаємодії стехіометричного співвідношення 1:1 порошкоподібних Tl_2Se і Bi_2Se_3 , що відповідає сполуці TlBiSe_2 , при їх монотонному нагріванні від кімнатної температури до 1053 K . Це дозволяло виявити мінімальну температуру, при якій відбувається активне хімічне перетворення (поява екзотермічних ефектів на термограмі). На підставі подальшого вивчення суміші методом кількісного рентгенофазового аналізу (КРФА) визначали кількісний вміст реагентів і продуктів після завершення нагрівання.

2. Підготовка порошкоподібних сумішей $\text{Tl}_2\text{Se}+\text{Bi}_2\text{Se}_3$ аналогічного співвідношення та витримка їх певний час при сталих температурах початку активної взаємодії (ізотермічні умови). Подальший їх аналіз методом КРФА дозволив виявити вплив температури та часу витримки на вихід необхідного продукту, а також встановити оптимальну температуру синтезу.

3. На підставі виявленої мінімальної температури максимального утворення TlBiSe_2 готували додаткові зразки аналогічних сумішей, які витримувати при оптимальних умовах до одержання 100 %-ого виходу продукту взаємодії. Порівнюючи витрати електроенергії при запропонованому способі з традиційним синтезом TlBiSe_2 зроблено висновок про переваги низькотемпературного (твердофазного) синтезу продукту.

Вихідні бінарні сполуки Tl_2Se та Bi_2Se_3 синтезували сплавленням стехіометричних кількостей елементарних компонентів у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах. Використовували талій марки Т1-000, бісмут Ос.ч. 11-4 і селен Ос.ч. 17-3. Максимальні температури синтезу складали 730 K° (для Tl_2Se) та 1053 K (для Bi_2Se_3). Розплави витримували

при цих температурах протягом 2 діб. Потім їх повільно охолоджували до 423 К° і відпалювали при цій температурі 72 години. З метою отримання експериментальної дифрактограми індивідуального TlBiSe_2 його також попередньо синтезували за аналогічною методикою, використовуючи стехіометричні кількості бінарних Tl_2Se і Bi_2Se_3 (витримка розплаву при 1053 К°/2 доби, наступний відпал при 423 К°/3 доби [1, 3]).

Утворення TlBiSe_2 досліджували при взаємодії бінарних компонентів у різних (ізо- та неізотермічних) умовах. Неізотермічні умови реалізували наступним чином. Попередньо синтезовані бінарні Tl_2Se і Bi_2Se_3 брали в мольному співвідношенні 1:1, розтирали, просіювали (використовували каліброване сито, стандартизоване у відповідності з вимогами ТУ У-36.6-2210200135-001-2003, марки УКС-СЛ із діаметром отворів 0.04 мм) і ретельно перемішували. Отриману суміш загрузали в контейнери Степанова, вакуумували до 0.13 Па та рівномірно нагрівали від кімнатної температури до 1053 К зі швидкістю ~0.2 град/с. Наступне охолодження зразка до 298 К° проводили в режимі вимкненої печі, реєструючи термічні ефекти при пониженні температури. Процес взаємодії контролювали методом ДТА, а склад продукту - КРФА.

ДТА здійснювали за стандартною методикою [4]. Розтерті сплави, які перебували у вакуумованих кварцових контейнерах Степанова, разом із зразком-еталоном (прожареним Al_2O_3) розміщували в комірки сталевго блока, який монотонно нагрівали в електричній печі опору. Використовували програмований нагрівач РИФ-101. Запис термограм проводили на самописці ПДА-01. РФА [5] реалізували по дифрактограмах, отриманих при використанні дифрактометра ДРОН-3М (CuK_α -випромінювання з $\lambda=0.15419$ нм, Ni-фільтр). КРФА проводили шляхом обробки у комп'ютерній програмі Quanto [6] експериментальних порошкограм, отриманих у процесі ізо- та неізотермічних досліджень.

Отримані термограми процесу взаємодії Tl_2Se і Bi_2Se_3 представлено на Фіг. 1. При першому нагріві (Фіг. 1) спостерігали здвоєний екзотермічний ефект (592 та 635 К) і один чіткий ендотермічний ефект при 970 К, що близький до температури плавлення індивідуальної сполуки TlBiSe_2 ($T_{\text{пл}}=980$ К° згідно з оглядовими даними роботи [1]). За результатами КРФА (табл. 1) підтверджено значний вміст у продукті взаємодії TlBiSe_2 (понад 97 мол. %).

Таблиця 1

Число нагрівів суміші	Склад фази	Частка компонентів після нагріву, мол. %
1-ий	Tl_2Se	0.7
	Tl_9BiSe_6	0.2
	TlBiSe_2	97.6
	Bi_2Se_3	1.5
2-ий	Tl_2Se	0.6
	Tl_9BiSe_6	0.1
	TlBiSe_2	98.6
	Bi_2Se_3	0.7

При повторному нагріванні (Фіг. 1) фіксували один ендотермічний ефект при 971 К°. Згідно КРФА вміст TlBiSe_2 збільшився до ~99 мол. %. Відзначимо також утворення незначних кількостей іншої тернарної сполуки складу Tl_9BiSe_6 (табл. 1), яка існує в системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ [2]. Враховуючи співвідношення 1:1 вихідних компонентів $\text{Tl}_2\text{Se}+\text{Bi}_2\text{Se}_3$, сполука Tl_9BiSe_6 повинна повністю трансформуватись у TlBiSe_2 при тривалішому термічному стимулюванні процесу взаємодії. Отже, необхідний продукт талій(I)-бісмут(III) диселенід утворюється в значних кількостях навіть у результаті двох короткочасних нагрівів реакційної суміші до 1053 К°, а початок активної взаємодії спостерігається вже при температурах 592-635 К°. Зауважимо, що в цьому температурному інтервалі вихідні компоненти Tl_2Se та Bi_2Se_3 , а також утворювані продукти TlBiSe_2 і Tl_9BiSe_6 знаходяться у твердому стані [2].

Для з'ясування впливу часу витримки суміші взаємодіючих компонентів при сталій температурі на вихід продукту здійснено додаткові експерименти. З цією метою готували 8 наважок (масою 1 г) просіяних порошкоподібних сумішей бінарних селенідів у співвідношенні 1:1, що відповідає сполуці TlBiSe_2 . Після наважування їх поміщали у кварцові ампули та вакуумували до 0.13 Па. Дослідження взаємодії вихідних компонентів проводили при ізотермічній температурі $T_{\text{із}}$ (573 і 623 К°), значення якої вибирали на основі попередньо знятих термограм. Відповідні суміші реагентів вносили в нагріту до температури ізотермічної витримки ($T_{\text{із}}$) піч і витримували певний час. Одержані зразки досліджували методом КРФА (табл. 2).

Таблица 2

Час відпалу (в годинах)	Температура відпалу, К	Склад суміші, мол. %			
		TlBiSe ₂	Tl ₉ BiSe ₆	Bi ₂ Se ₃	Tl ₂ Se
0.5	573	23.7	<0.2	41.2	34.9
1		31.4	<0.2	37.1	31.3
2		39.4	<0.2	32.3	28.3
3		45.3	<0.2	28.9	25.9
0.5	623	80.9	<0.3	10.1	8.7
1		85.7	<0.3	7.6	6.4
2		90.6	<0.3	5.1	4.1
3		94.2	<0.3	3.2	2.4

Згідно даних КРФА (табл. 2), нетривалий відпал при порівняно невисокій температурі 573 К° призводив до твердофазного синтезу TlBiSe₂. Збільшення часу витримки призводило до підвищення виходу талій(I)-бісмут(III) диселеніду. При температурі відпалу 623 К° (витримка 3 години), незважаючи на те, що реагенти і продукти взаємодії знаходилися у твердій фазі, спостерігали майже 100 %-ний вихід (94.2 мол. %) сполуки TlBiSe₂. Отже, найнижчою температурою максимального утворення талій(I)-бісмут(III) диселеніду можна вважати 623 К°.

З метою виявлення мінімальних енерговитрат при синтезі TlBiSe₂ готували декілька додаткових зразків. Суміші Tl₂Se+Bi₂Se₃ у співвідношенні 1:1 витримували при T_{із}=623 К протягом 6, 12 та 24 годин. За результатами КРФА встановлено, що після 12-годинного відпалу суміші, при зазначених умовах, відбувається 100 %-е утворення продукту TlBiSe₂. Додатковими доказами утворення необхідної сполуки слугують наведені на Фіг. 2-4 дифрактограми талій(I)-бісмут(III) диселеніду. Відзначимо, що набір характерних рефлексів (Фіг. 2), за якими можна ідентифікувати індивідуальну сполуку, добре узгоджується з експериментальними результатами роботи [1] (Фіг. 3) та з ідеалізованою дифрактограмою за даними [7] (Фіг. 4). Крім того, отриманий зразок на термограмі нагрівання характеризувався одним чітким ендотермічним ефектом при температурі 980±5 К°, що відповідає плавленню сполуки TlBiSe₂. Отримане значення добре узгоджується з результатами, що наведені в оглядовій частині роботи [1].

Для порівняння особливостей термічних режимів синтезу талій(I)-бісмут(III) диселеніду TlBiSe₂ здійснили наступні розрахунки. Нагрівання суміші 1 Tl₂Se+1 Bi₂Se₃ на 325 К° (від кімнатної температури 298 до 623 К°) та наступна витримка протягом 12 годин приймалася за 1 (одиночку) умовних одиниць енерговитрат. У свою чергу, нагрівання зразка аналогічного вихідного складу на 755 К° (від кімнатної температури до 1053 К° [1, 3]) та відпал при досягнутій температурі протягом 48 годин можна прирівняти до 9.3 умовних одиниць енерговитрат. Таким чином, твердофазний синтез TlBiSe₂ приблизно в 9 разів менш енерговитратний порівняно із традиційним способом одержання зазначеної сполуки (табл. 3).

Таблица 3

Спосіб одержання сполуки TlBiSe ₂	Режим термічної обробки	Умовні одиниці енерговитрат
Твердофазний синтез [дана робота]	12 годин при 623 К	1
Традиційний синтез (тривала витримка розплаву) [1] - найближчий аналог	48 годин при 1053 К	9.3

Застосування запропонованого способу енергозберігаючого твердофазного синтезу талій(I)-бісмут(III) диселеніду TlBiSe₂ призводить до суттєвої економії часу та електроенергії. Зростає конкурентоспроможність зазначеної сполуки при її можливому використанні як робочих елементів термоелектрогенераторів.

Винахід може бути використаний для одержання ефективних термоелектричних матеріалів на основі або за участю TlBiSe₂, що знизить їх собівартість завдяки енергоощадності запропонованого способу синтезу талій(I)-бісмут(III) диселеніду.

Джерела інформації:

1. Одержання та термоелектричні властивості полікристалічних сполук TlBiSe₂ і Tl₉BiSe₆ / А.А. Козьма, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш, В.В. Цигика, В.В. Беца, А.М. Соломон, М.Ю. Сабов // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Хімія". – 2010. – Вип.23. – С 22-25. – найближчий аналог.

2. Збигли К.Р. Диаграмма состояния системы $Tl_2Se-Bi_2Se_3$ / К.Р. Збигли, С.Д. Раевский // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1984. – Т.20, № 2. – С. 211-214.
3. Гицу Д.В. Тройные узкозонные полупроводники $A^{III}B^VC^{VI}_2$ и их твердые растворы / Гицу Д.В., Канцер В.Г., Попович Н.С. – Кишинев: Штиинца, 1986. – 308 с.
4. Егунов В.П. Введение в термический анализ / В.П. Егунов. – Самара: СамВен, 1996. – 270 с.
5. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии / Л.М. Ковба. – М: Изд-во МГУ, 1991. – 256 с.
6. Quanta: a Rietveld program for quantitative phase analysis of polycrystalline mixtures / A. Altomare, M.C. Burla, C. Giacovazzo [et al.] // J. Appl. Crystallogr. – 2001. – V.34, № 3. – P. 392-397.
10. 7. Ман Л.И. О структуре тонких пленок соединения $TlBiSe_2$ / Л.И. Ман, С.А. Семилетов // Кристаллография. – 1962. – Т.7, № 6. – С. 844-849.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб твердофазного синтезу термоелектрика талій(I)-бісмут(III) диселеніду $TlBiSe_2$, який **відрізняється** тим, що сполуку $TlBiSe_2$ одержують у процесі твердофазної взаємодії порошкоподібних Tl_2Se і Bi_2Se_3 у мольному співвідношенні 1:1 при максимальній температурі 623 K та витримці при цій температурі протягом 12 годин.

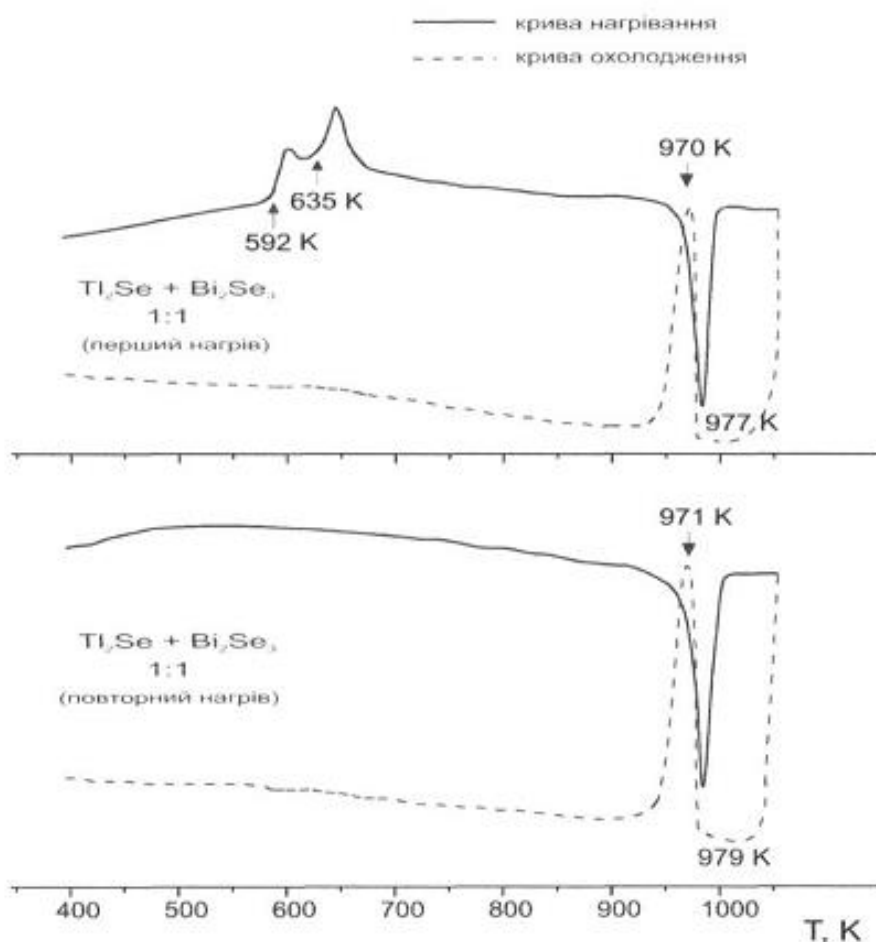
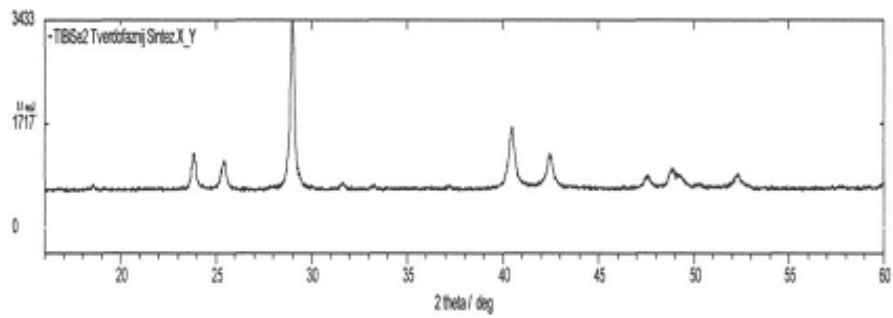
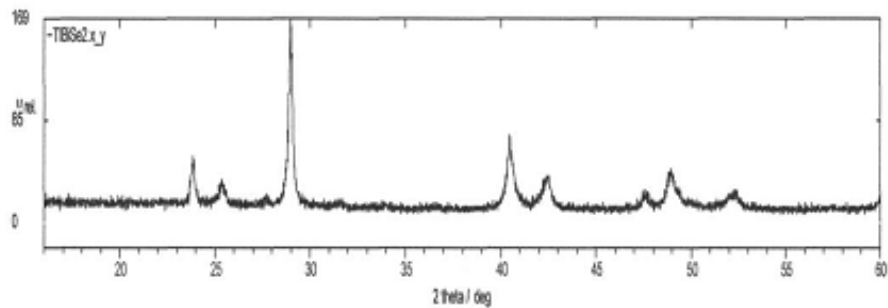


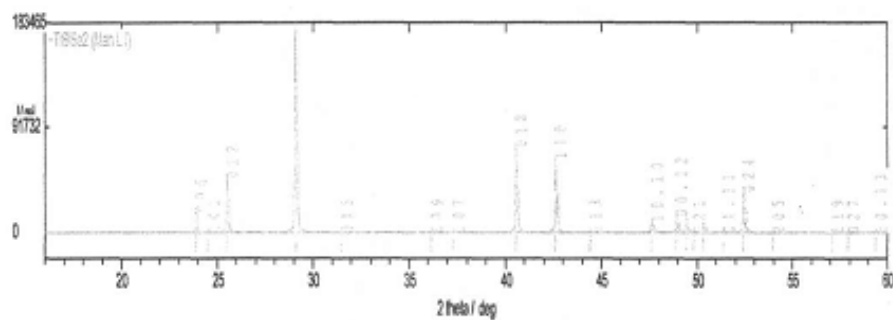
Fig. 1



Фіг. 2
[дана робота]



Фіг. 3
згідно з [1]



Фіг. 4
згідно з [7]

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601