

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237660**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430000**

(22) Data zgłoszenia: **22.05.2019**

(51) Int.Cl.

**H01L 35/00 (2006.01)**

**H01L 35/34 (2006.01)**

**B82Y 40/00 (2011.01)**

(54)

**Sposób wytwarzania generatora piroelektrycznego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**30.11.2020 BUP 25/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**17.05.2021 WUP 10/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KRYSTIAN MISTEWICZ,  
Siemianowice Śląskie, PL**

**MATEUSZ KOZIÓŁ, Tychy, PL**

**MARCIN JESIONEK, Katowice, PL**

**MARIAN NOWAK, Katowice, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Katarzyna Borkowy**

**PL 237660 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytworzenia generatora piroelektrycznego przeznaczonego do zastosowań w energetyce do odzyskiwania energii cieplnej, szczególnie korzystnie ze źródeł niskotemperaturowych, a także w inżynierii chemicznej oraz inżynierii środowiska do zastosowań w procesach katalizy piroelektrycznej.

Generator termoelektryczny jest urządzeniem, które przetwarza energię cieplną na energię elektryczną. Wyróżnia się dwa typy generatorów termoelektrycznych w zależności od tego, na jakim zjawisku opiera się zasada ich działania:

- a) wykorzystujące efekt Seebecka – wymagają stałego w czasie gradientu temperatury (różnicy temperatur w przestrzeni) a sygnał elektryczny, który generują, ma charakter stałoprądowy,
- b) wykorzystujące efekt piroelektryczny – wymagają zmian temperatury w czasie, a sygnał elektryczny, który generują, ma charakter zmiennoprądowy.

Generatory termoelektryczne mają duży potencjał pod kątem zastosowania w produkcji tzw. „zielonej” energii z zasobów naturalnych, m.in. ciepła geotermalnego, wulkanicznego i słonecznego. Ponadto ich wykorzystanie jest bardzo pożądane w przemyśle, gdzie znaczna ilość wytwarzanej energii jest tracona w postaci strat ciepła. Szacuje się, że straty energii pochodzące z tzw. źródeł niskotemperaturowych ( $T < 373$  K) stanowią ponad 50% całkowitego ciepła odpadowego w światowym przemyśle [Kishore et al., *Materials* 11 (2018) 1433]. Ten rodzaj energii jest bardzo trudny do odzyskania, w przeciwieństwie do ciepła odpadowego pochodzącego ze źródeł wysokotemperaturowych ( $T > 673$  K) oraz średniotemperaturowych ( $373$  K  $< T < 673$  K). Głównym wyzwaniem związanym z odzyskiwaniem ciepła odpadowego pochodzącego ze źródeł niskotemperaturowych jest znalezienie przeznaczenia odzyskanej energii. W przypadku konwencjonalnych systemów odzyskiwania energii często stosowanym rozwiązaniem jest pompa ciepła. Wymusza ona przepływ ciepła z otoczenia o niskiej temperaturze i po podniesieniu temperatury czynnika roboczego oddaje ona ciepło np. do ogrzewanego pomieszczenia lub zbiornika wody użytkowej. Jednakże użycie pompy ciepła ma istotną wadę – wymaga zastosowania zewnętrznego zasilania, aby osiągnąć transport energii cieplnej w kierunku przeciwnym do kierunku spontanicznego przepływu ciepła.

Wykorzystanie dotychczas znanych generatorów piroelektrycznych do odzyskiwania energii cieplnej z fluktuacji temperatury o niewielkiej amplitudzie i jej konwersji na energię elektryczną napotyka na wiele problemów, takich jak wysokie koszty technologiczne, niska wydajność konwersji energii oraz niesatysfakcjonujący poziom niezawodności. Dlatego też ważnym jest opracowanie nowych materiałów i urządzeń, dzięki którym ww. problemy zostaną ograniczone lub wyeliminowane. Znaczna część najnowszych badań w tej dziedzinie koncentruje się na poprawie wydajności urządzeń poprzez ograniczenie kwantowe w półprzewodnikowych nanostrukturach piroelektrycznych [Morozovska et al., *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 042009]. Jak do tej pory zastosowano tylko kilka nanomateriałów w piroelektrycznych generatorach, tj. nanodrutu ZnO [Yang et al., *Nano Lett.* 12 (2012) 2833], nanodrutu  $\text{KNbCO}_3$  [Yang et al., *Adv. Mater.* 24 (2012) 5357] oraz nanowłókna polifluorku winylidenu (PVDF) [You et al., *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 3500]. W przypadku generatorów wykonanych z warstw piroelektrycznych (o grubościach od kilku do kilkuset mikrometrów) najczęściej stosowanymi materiałami są tytanian-cyrykonian ołowiu (PZT) [Ko et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 6504] oraz PVDF [Ząbek et al., *Adv. Energy Mater.* (2015) 1401891]. Należy podkreślić, że dotychczas nie są znane żadne generatory piroelektryczne, w których wykorzystane zostałyby trójskładnikowe nanomateriały typu  $\text{A}^{\text{VB}}\text{B}^{\text{VIC}}\text{C}^{\text{VII}}$  zawierające atomy z grup V, VI i VII układu okresowego. Przy tym należy zauważyć, iż monokryształy tego typu cechują się jednymi z najwyższych wartości współczynników piroelektrycznych, takich jak współczynnik piroelektryczny wyhodowanych z fazy gazowej monokryształów jodosiarczku antymonu osiąga maksymalną wartość  $-0,06$  C/( $\text{m}^2\text{K}$ ) w temperaturze 298K [Bhalla et al., *Ferroelectrics* 33 (1981) 3]. Niedogodnością ograniczającą stosowalność tychże dużych monokryształów jest ich bardzo łatwa łupliwość oraz niemożność wyhodowania monokryształów o dużych wymiarach poprzecznych.

Sposób wytworzenia generatora piroelektrycznego według wynalazku polega na tym, że syntetyzuje się ferroelektryczny nanomateriał zawierający atomy z grupy V, VI i VII układu okresowego wytworzony metodą sonochemiczną, następnie tak otrzymany materiał suszy się w temperaturze niższej od 373 K, korzystnie 313 K, w czasie od 30 minut do 12 godzin uzyskując kserożel, który prasuje się w temperaturze niższej od 373K, korzystnie w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem od 1 MPa do 3000 MPa, korzystnie 100 MPa, przy szybkości zginięcia od 0,001 mm/min do 1000000 mm/min, korzystnie

5 mm/min, po czym na przeciwległe powierzchnie sprasowanego materiału nanosi się warstwy przewodzące elektrycznie z metalu, korzystnie ze złota, oraz zabezpiecza się poprzez nałożenie warstw ochronnych z nieprzewodzących elektrycznie tworzyw sztucznych, korzystnie z gumy silikonowej.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest prosta, niedroga sonochemiczna synteza nanomateriałów typu  $A^VB^VC^{VII}$ , która umożliwia uzyskanie dużej ilości produktu w jednym kroku. Ponadto może być zrealizowana w warunkach ciśnienia atmosferycznego w relatywnie niskiej temperaturze (np. 323 K) w przeciwieństwie do tradycyjnych technologii wzrostu makroskopowych kryształów  $A^VB^VC^{VII}$ , tj. metody hydrotermalnej [Popolitov, Kristallografiya 14 (1969) 375], Bridgmana [Wibowo, et al., Inorg. Chem. 52 (2013) 7045] oraz metody wytwarzania z fazy gazowej [Arivuoli, et al., Mater. Chem. Phys. 16 (1987) 197]. Wszystkie te techniki wymagają długiego czasu (rzędu kilkudziesięciu godzin) a także wymagają zastosowania wysokiej temperatury (co najmniej 573K) lub bardzo dużego ciśnienia (np. 60 MPa). Zastosowanie wysokociśnieniowego prasowania kserożelu nanomateriału ferroelektrycznego w procesie wytwarzania generatora piroelektrycznego pozwala uzyskać elementy o dowolnej geometrii. Masa nanomateriału, użytego w procesie, wpływa na grubość otrzymanego generatora, a pole powierzchni zależy tylko od wymiarów formy wykorzystanej w procesie. W przypadku wspomnianych wcześniej konwencjonalnych technik wzrostu kryształów makroskopowych  $A^VB^VC^{VII}$  (metody hydrotermalna, Bridgmana oraz metoda wytwarzania z fazy gazowej) dostrajanie wymiarów kryształów jest niewykonalne bądź mocno ograniczone. Dotychczas znane są urządzenia termoelektryczne wykorzystujące zjawisko Seebecka, które wytworzono poprzez zastosowanie prasowania wysokociśnieniowego nanomateriałów takich jak  $Cu_2Se$  [Gao et al., J. Electron. Mater. 47 (2018) 2454],  $Sb_2Te_3$  [Inayat et al., Sci. Rep. 2 (2012)],  $Bi_{1,75}Te_{3,25}$  [Inayat et al., Sci. Rep. 2 (2012)],  $Bi_2Te_3$  [Gupta et al., Integr. Ferroelectr. 184 (2017) 32],  $BiSbTe$  [Poudel et al., Science 320 (2008) 634],  $Bi_{2-x}Tl_xTe_3$  [Gupta, et al., Integr. Ferroelectr. 184 (2017) 32] oraz  $Bi_xSb_{2-x}Te_3$  [Liu et al., Nano Lett. 18 (2018) 2557]. Jednakże w przypadku wymienionych powyżej metod koniecznym było zastosowanie obróbki wysokotemperaturowej (co najmniej 553K). Natomiast sposób wytwarzania generatora piroelektrycznego według wynalazku przeprowadza się w temperaturze pokojowej. Należy również podkreślić, że wytworzony według wynalazku generator nie wymaga użycia zewnętrznego zasilania do odzyskiwania energii z fluktuacji zmian temperatury.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładzie wykonania.

Generator piroelektryczny na bazie ferroelektrycznych nanodrutów jodoselenku antymonu ( $SbSeI$ ) wykonano w następujący sposób. Nanodrutu  $SbSeI$  wytworzone zostały metodą sonochemiczną, tzn. przy wykorzystaniu ultradźwięków. Odważono równowartość 12,3 mmol każdego z reagentów, tj. 1,500 g antymonu, 0,973 g selenu oraz 1,563 g jodu. Substraty umieszczono w cylindrycznym pojemniku o objętości 20 ml wykonanym z polietylenu/polipropylenu, do którego wiano 10 ml alkoholu etylowego. Pojemnik z reagentami umieszczono w reaktorze ultradźwiękowym IS-UZP-2 (InterSonic) charakteryzującym się częstotliwością generowanych ultradźwięków 35 kHz, mocą 80W oraz gęstością mocy ultradźwięków  $2 W/cm^2$ . Temperatura i czas syntezy wynosiły odpowiednio 323K i 2 h. Wytworzony materiał wypłukano 5 razy w etanolu i wysuszono w komorze rękawicowej 830-ABC/EXP (Plas-Labs Products), w celu otrzymania kserożelu  $SbSeI$ . Następnie 0,58 g kserożelu  $SbSeI$  umieszczono w metalowej formie o kształcie cylindra o średnicy 20 mm. Formę zamknięto metalowym tłokiem dokładnie, ale luźno pasowanym do cylindra. Formę zamontowano w maszynie wytrzymałościowej model 4469 (Instron), wykorzystanej w charakterze prasy. Prasowanie kserożelu  $SbSeI$  przeprowadzono stosując ciśnienie 100 MPa oraz szybkość zgniatania wynoszącą 5 mm/min. Uzyskano w ten sposób pastylkę o kształcie cylindrycznym i grubości 0,78 mm. Poprzez zastosowanie w procesie prasowania formy o określonych wymiarach geometrycznych, korzystnie formy cylindrycznej o wewnętrznej średnicy 20 mm, oraz dobór odpowiedniej masy kserożelu, korzystnie 0,58 g, uzyskuje się generator o pożądanej grubości i polu powierzchni. Na przeciwległe powierzchnie tej pastylki naparowano elektrody złote o grubości 150 nm, wykorzystując do tego celu napyłarkę Q150R ES (Quorum Technologies Ltd.). Za pomocą pasty srebrnej (SPI Supplies) połączono naparowane elektrody z przewodami elektrycznymi. Pastylkę sprasowanego kserożelu  $SbSeI$  zabezpieczono poprzez nałożenie warstwy ochronnej w postaci gumy silikonowej Elastosil N10 (Wacker Chemie AG). Tak przygotowany prototyp generatora piroelektrycznego pozostawiono na 24 godziny w wilgotnej atmosferze w celu wulkanizacji gumy silikonowej.

Przeprowadzono badania wpływu cyklicznych zmian temperatury na sygnał elektryczny wytworzonego generatora piroelektrycznego. Do tego celu wykorzystano komorę klimatyczną SH-242 (Espec), która umożliwia dobór temperatury w zakresie od 233 K do 423 K z dokładnością 0,3 K. Eksperyment wykonano przy stałej wilgotności względnej ( $RH=45\%$ ), której wahania nie przekraczały 3%.

Sygnal napięciowy wytworzony przez generator piroelektryczny pod wpływem periodycznych zmian temperatury zarejestrowano, przy użyciu nanowoltomierza 2182A (Keithley). Z kolei sygnał prądowy zmierzono za pomocą femtoamperomierza 6430 (Keithley). Urządzenia pomiarowe połączono poprzez magistralę GPIB do komputera PC, wyposażonego w oprogramowanie LabView (National Instruments), dzięki czemu możliwa była akwizycja danych pomiarowych. Eksperyment przeprowadzono w warunkach braku oświetlenia, aby uniknąć zjawiska fotogeneracji nadmiarowych nośników prądu w materiale półprzewodnikowym, jakim jest SbSeI.

Zarejestrowane sygnały elektryczne (napięcie oraz natężenie prądu) wykazały wysoką korelację, z szybkością zmian temperatury. Badany generator piroelektryczny wytworzył napięcie oraz natężenie prądu o wartościach szczytowych odpowiednio 12 mV oraz 11 nA pod wpływem zmiany temperatury, od 324 K do 334 K zachodzących z szybkością 0,2 K/s. Odpowiadało to generowanej mocy elektrycznej o gęstości 0,59(4)  $\mu\text{W}/\text{m}^2$  oraz wartości współczynnika piroelektrycznego 44(5)  $\text{nC}/(\text{cm}^2\text{K})$ . Parametry te są lepsze niż rezultaty uzyskane dla generatorów piroelektrycznych wykonanych z innych nanomateriałów: nanodrutów ZnO [Yang et al., Nano Lett. 12 (2012) 2833], nanodrutów  $\text{KNbO}_3$  [Yang et al., Adv. Mater. 24 (2012) 5357] oraz nanowłókien polifluorku winylidenu (PVDF) [You et al., J. Mater. Chem. A 6 (2018) 3500]. Ponadto, współczynnik określający przydatność materiału piroelektrycznego do odzyskiwania energii cieplnej, zdefiniowany jako stosunek kwadratu współczynnika piroelektrycznego do przenikalności elektrycznej tego materiału, wyniósł dla nanodrutów SbSeI 24,30(6)  $\text{J}/(\text{m}^3\text{K}^2)$ , w temperaturze 297 K. Jest to odpowiednio około: dwanaście, trzy oraz dwa razy więcej, niż wartość tego współczynnika dla szeroko stosowanych ceramiek piroelektrycznych, tj.  $\text{BaTi}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_3$  [Srikanth et al., Int. J. Appl. Ceram. Tech. 15 (2018) 546],  $\text{BaSn}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$  [Srikanth, et al., J. Eur. Ceram. Soc. 37 (2017) 3943] oraz  $\text{Ba}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{TiO}_3$  [Srikanth, et al., Int. J. Appl. Ceram. Tech. 15 (2018) 140].

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania generatora piroelektrycznego **znamienny tym**, że syntetyzuje się ferroelektryczny nanomateriał zawierający atomy z grupy V, VI i VII układu okresowego wytworzony metodą sonochemiczną, następnie tak otrzymany materiał suszy się w temperaturze niższej od 373 K, korzystnie 313 K, w czasie od 30 minut do 12 godzin uzyskując kserożel, który prasuje się w temperaturze niższej od 373 K, korzystnie w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem od 1 MPa do 3000 MPa, korzystnie 100 MPa, przy szybkości zgniatania od 0,001 mm/min do 1000000 mm/min, korzystnie 5 mm/min, po czym na przeciwległe powierzchnie sprasowanego materiału nanosi się warstwy przewodzące elektrycznie oraz zabezpiecza poprzez nałożenie warstw ochronnych.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako warstwy przewodzące elektrycznie stosuje się metale, korzystnie złoto.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako warstwy ochronne stosuje się nieprzewodzące elektrycznie tworzywo sztuczne, korzystnie gumę silikonową.