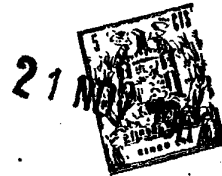


MG.

Caso 7724.

272847



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

MERCK & CO. INC. - de nacionalidad norteamericana - domiciliada en RAHWAY (New Jersey, E.U.) 126 East Lincoln Avenue.

por:

"Procedimiento para preparar materiales termoeléctricos".

-----:oOo:-----

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

Este invento se refiere a materiales termoeléctricos, y en particular a aleaciones termoeléctricas dotadas de propiedades físicas útiles en dispositivos termoeléctricos.



5 Es sabido que los materiales termoeléctricos son especialmente apropiados para su aplicación a ciertos dispositivos, sobre todo a los de refrigeración y de producción de energía. Por ejemplo, cuando se unen los extremos de dos alambres de distintas composiciones termoeléctricas, para formar un anillo continuo, ambos extremos constituyen un par de uniones. Si las dos uniones están a diferentes temperaturas, se establece una fuerza electromotriz en el circuito así formado. Este efecto se designa por efecto termoeléctrico o de Seebeck, y el dispositivo se denomina par termoeléctrico, que puede aprovecharse como medio para construir baterías o generadores.

10 Los materiales termoeléctricos pueden clasificarse como de tipo N y de tipo P, según la dirección en que circula la corriente a través de la unión fría formada por el material termoeléctrico y otro elemento, cuando actúa como generador termoeléctrico según el efecto de Seebeck. Si la dirección de la corriente positiva en la unión fría proviene del material termoeléctrico, se denomina material termoeléctrico de tipo P; y a la inversa, si la dirección de la corriente positiva va de la unión fría hacia el material termoeléctrico, se denomina material termoeléctrico de tipo N.

15 Son tres los requisitos fundamentales que deben cumplir los materiales termoplásticos, El primero es una elevada fuerza electromotriz por grado de diferencia de temperatura entre las uniones, y se llama potencia termoeléctrica del material. El segundo es una baja conductividad térmica, pues sería difícil mantener temperaturas altas o bajas en una unión si el material condujese el calor

20

25

30



con demasiada facilidad. El tercer requisito es una gran conductividad eléctrica, o bien una baja resistividad eléctrica; esto es evidente, puesto que la temperatura entre las uniones no será elevada si la corriente que pasa por el circuito engendra mucho calor por efecto Joule.

Puede concebirse la calidad aproximada de un material termoeléctrico relacionando los tres factores precedentes y tomando Z como factor aproximado de mérito, expresado así:

$$Z = S^2/pK$$

donde S es el coeficiente de Seebeck en microvoltios/grados Kelvin ($\mu V/^\circ K$), que se refiere a la FEM térmica de un material termoplástico respecto al cobre o al plomo; p, la resistividad eléctrica en ohm-cm., y K, la conductividad térmica en vatios/cm.grado.

Un objeto del presente invento es proporcionar materiales termoeléctricos perfeccionados con altos factores de mérito.

Otro objeto del presente invento es proporcionar aleaciones termoeléctricas con un elevado factor de mérito, y de preparación relativamente sencilla.

Los materiales termoeléctricos aquí considerados responden a la fórmula general $Bi_{24}M_{60+X}N_{2+Y}Te_{150-X-Y}$, donde M es un elemento del grupo V, como antimonio o arsénico; N, un elemento del grupo VI, como selenio o azufre; X, varia entre -8 y +12 e Y, entre 0 y +10. El presente invento se refiere a materiales termoeléctricos de la fórmula general $Bi_{24}Sb_{60+X}Se_6Te_{150-X}$, donde X varia de +6 a +10. Un material termoeléctrico con factor óptimo de mérito según el presente invento se obtiene haciendo $X = +8$ en esta última fórmula.

21 NOV



Según el presente invento estos compuestos termoelectricos se pueden preparar haciendo reaccionar a elevadas temperaturas una mezcla de los componentes elementales del material en proporciones correspondientes a la composición deseada. Por ejemplo, para preparar $\text{Bi}_{24}\text{Sb}_{68}\text{Se}_6\text{Te}_{142}$, se mezclan 15,7 g. de bismuto, 25,9 g. de antimonio, 1,5 g. de selenio y 56,9 g. de telurio, que corresponden a la citada fórmula. En un método preferido de preparación, los elementos se cargan en tubos de cuarzo revestidos de carbono, en los que se ha hecho el vacío hasta 1 micrón y que se cierran herméticamente. Los tubos se colocan luego en hornos horizontales a unos 750°C , y se calientan durante alrededor de una hora. Después, los componentes se agitan bien haciendo girar los hornos, y el contenido se deja enfriar a temperatura ambiente, reduciendo el compuesto a lingotes. Estos se ponen en un tubo de cristalización de cuarzo desnudo, y se vuelven a cerrar aproximadamente a 1 micrón. El tubo de cristalización se coloca en un aparato de deposición por zonas, consistente en un horno de tubo de cuarzo con un arrollamiento de alambre y rodeado de una bobina calentadora de zonas de nicromo. El calentador de zonas se fija a un carro y se hace subir por una pista inclinada. Durante la zonificación, el tubo de reacción que contiene la muestra se suspende en un horno principal que se mantiene a $400-450^{\circ}\text{C}$ para evitar que se condense el telurio. El calentador de zonas se lleva luego a 650°C y se pasa a lo largo de la muestra a una velocidad determinada. La operación puede efectuarse en posición vertical y horizontal. Según una técnica preferida, primero se aplican a la

21



muestra uno o dos pasos rápidos de zona que la recorren a razón de unos 15 cm. por hora, y luego dos o tres pasos de zona menos rápidos, a unos 6 cm. por hora. Cada paso se aplica en un sentido opuesto al del precedente, de modo que el último vaya de la base a la testa del lingote.

Aunque se ha descrito con detalle el método preferido de preparación de los compuestos termoeléctricos según el procedimiento del presente invento, que produce un perfil de resistividad más uniforme en el lingote resultante, los entendidos en la materia comprenderán que es posible emplear igualmente otras técnicas de preparación bien conocidas de esos materiales. Por ejemplo, la aleación fundida se puede cristalizar bajando verticalmente el tubo de reacción desde la zona calentada, con adecuada rapidez. Otras técnicas de cristalización pueden considerarse también como adecuadas para preparar las aleaciones aquí reseñadas.

Siguiendo el método de deposición por zonas antes descrito, se ha preparado una serie de aleaciones termoeléctricas de varios componentes, según la fórmula $\text{Bi}_{24}\text{Sb}_{60+X}\text{Se}_6\text{Te}_{150-X}$, donde Xvaria de -8 a +12. Las propiedades termoeléctricas de estos compuestos se resumen en la tabla I.

21 NOV



- 6 - 272847

<u>X</u>	<u>Suv/°K</u>	<u>$\rho \times 10^4$ ohm/cm.</u>	<u>K vat/ cm.grado</u>	<u>$Z \times 10^3$/ grado</u>
-8	+150	12,5	0.0120	1.8
-6	+152	12.0	0.0125	2.1
-4	+170	12.7	0.0135	2.4
5 -2	+180	12.8	0.0145	2.3
0	+200	14.0	0.0155	1.6
+2	+205	16.0	0.0160	1.8
+4	+210	12.0	0.0140	2.4
+6	+208	11.0	0.0128	3.0
10 +8	+205	10.0	0.0115	4.3
+10	+190	9.0	0.0120	3.6
+12	+150	6.2	0.0140	2.6

Según la tabla anterior, el coeficiente de Seebeck de los compuestos termoeléctricos según el presente invento alcanza un máximo plano en la escala para X = -1 a +10, mientras que la resistividad muestra un pico en X = +2, Por otra parte, la conductividad térmica oscila entre un máximo en X = 0 a +2 y un mínimo en X = +6 a +8. La combinación de estos factores da un factor máximo de mérito cerca de X = +8, que corresponde la fórmula $\text{Bi}_{24}\text{Sb}_{68}\text{Se}_6\text{Te}_{142}$.

El resultado de variar la proporción de selenio con relación al telurio se expone en la tabla siguiente:



TABLA II

	<u>Se/Te</u>	<u>S_{uv}/°K</u>	<u>ρx10⁴ ohm-cm.</u>	<u>K/vat cm-grado</u>	<u>Zx10³ grado</u>
	2/146	+174	8.7	0.0127	2.7
	4/144	+185	10.4	0.0104	3.2
5	4.5/143.5	+198	10.0	0.0124	2.4
	5/143	+200	10.9	0.0123	2.8
	5.5/142.5	+210	10.4	0.0165	2.9
	6/142	+210	11.0	0.0128	4.3
	8/140	+208	13.7	0.0102	2.9
10	10/138	+197	14.4	0.0104	2.6
	12/136	+213	19.0	0,0097	2.5

Resulta evidente de la tabla anterior que aumentando el contenido en selenio se hace mayor la resistividad, menor la conductividad térmica, y apenas varia el coeficiente de Seebeck. Disminuyendo el contenido en selenio bajan el coeficiente de Seebeck y la resistividad, y sube la conductividad. El factor máximo de mérito queda próximo a una relación de Se/Te igual a 6/142.

Aunque hemos descrito un sistema preferido de aleación de bismuto, antimonio, selenio y telurio, es de advertir que todo o parte del antimonio puede substituirse por otros elementos del grupo V de la tabla periódica, como arsénico, As⁵⁺, para obtener materiales termoeléctricos similares de tipo N. También puede substituirse todo o parte del selenio por otros elementos del grupo VI de la tabla periódica, como azufre, S⁶⁺, sin variar apreciablemente el coeficiente de Seebeck ni la resistividad del sistema de base.

La estructura electrónica del sistema de aleación del presente invento no se comprende todavía bien, pero

27284

21 NO



se cree que existe antimonio en sus dos valencias +5 y +3. Por ejemplo, en el sistema de aleación en que X es 0, hay 30 átomos de Sb^{+5} y 30 átomos de Sb^{+3} por célula unidad del cristal, es decir, $(Bi)_{24}S^{+3}_{30}Sb^{+5}_{30}Se_6Te_{150}$, de modo que la valencia total del compuesto se mantiene en una relación estequiométrica.

Los aquí descritos son compuestos termoeléctricos originales dotados de altos factores de mérito, incluidas conductividades térmicas bajas y conductividades eléctricas altas correspondientes. Dentro de ciertos límites, se ha demostrado que el sistema puede admitir átomos extraños sin perturbar notablemente las propiedades termoeléctricas del sistema.

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente de invención:

1.- Procedimiento para preparar materiales termoeléctricos de elevado factor de mérito, el cual comprende la aleación de 24 pesos atómicos de Bi, $60+X$ pesos atómicos de Sb o As, 6 pesos atómicos de Se o S, y $150-X$ pesos atómicos de Te, o múltiplos comunes de cada ingrediente, donde X, varía de +6 a +10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se alean 24 pesos atómicos de Bi, 68 pesos atómicos de Sb, 6 pesos atómicos de Se y 142 pesos atómicos de Te, o múltiplos comunes de cada ingrediente.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que se mezclan Bi, Sb o As, Se o A, y Te en cantidades correspondientes para obtener un múltiplo común de los citados pesos atómicos de cada ingrediente;

272847

21

NOV



se introduce la mezcla en un tubo, por ejemplo, de cuarzo revestido de carbono, en el que se hace el vacío hasta una presión baja, por ejemplo, de alrededor de 1 micrón, y que se cierra herméticamente; se calienta a temperatura elevada por ejemplo, a 750°C, durante una hora; se agita, se enfría, por ejemplo, a temperatura ambiente, para formar lingotes, y se cristaliza.

5

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, en el que, para cristalizar los lingotes, se ponen en un tubo de cristalización, por ejemplo, de cuarzo desnudo, en el que se hace el vacío hasta una presión baja, por ejemplo, de alrededor de 1 micrón, y que se cierra herméticamente, se calienta a 400-450°C, y se calienta por zonas a 650°C.

10

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el que los lingotes se calientan por zonas mediante dos pasadas iniciales de zona a razón de unos 15 cm. por hora, seguidos de dos o tres pasadas de zona a unos 6 cm. por hora.

15

6.- Procedimiento para preparar materiales termoeléctricos.

20

Esta memoria consta de nueve páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA 21 NOV. 1961

P. A.

JOSÉ M. ...
P. P.