



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **131086** (13) **C2**
(51) МПК (2026.01)

C22C 13/00

C22C 30/04 (2006.01)

H10N 10/854 (2023.01)

H01M 10/6572 (2014.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2025 01136 (22) Дата подання заявки: 17.03.2025 (24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 30.07.2026 (41) Публікація відомостей про заявку: 10.09.2025, Бюл.№ 37 (46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 29.07.2026, Бюл.№ 30	(72) Винахідник(и): Стадник Юрій Володимирович (UA), Ромака Любов Петрівна (UA), Горинь Андрій Маркіянович (UA), Гладишевський Роман Євгенович (UA) (73) Володілець (володільці): ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА, вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів, 79005 (UA) (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: ВНАТТАCHARYA S. et al Effect of Sb doping on the thermoelectric properties of Ti-based half-Heusler compounds, TiNiSn1-xSbx // Appl. Phys. Lett. Vol. 77. № 16. 2000. P. 2476-2478 UA 128951 C2, 05.12.2024 CN 116056547 A, 02.05.2023 JP 2010067671 A, 25.03.2010 US 2005217715 A1, 06.10.2005 KATSUYAMA S. et al Thermoelectric properties of half-Heusler alloys Zr1-xYxNiSn1-ySby // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 428. P. 262-267
---	--

(54) ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ СПЛАВ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі матеріалознавства, зокрема стосується нових інтерметалічних термоелектричних сплавів, і може бути використаний як термоелектричний матеріал при виготовленні термоелектричних генераторів або термоелектричних охолоджуючих пристроїв. Термоелектричний сплав, що містить титан, нікель, ніобій і олово, додатково містить стибій, за такого вмісту компонентів, мас. %: титан - 21,00-19,99; ніобій - 2,04-0,41; нікель - 26,00-25,79; стибій - 1,62-0,54; олово - решта. Винахід дає змогу підвищити значення силового фактора від 26,41 до 35,06 мкВт/(K²·см) за температури 300 K.

UA 131086 C2

Винахід належить до галузі матеріалознавства, зокрема, до нових інтерметалічних термоелектричних сплавів і може бути використаний як термоелектричний матеріал при виготовленні термоелектричних генераторів або термоелектричних охолоджуючих пристроїв.

- 5 Відомий термоелектричний сплав (Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Romaka V.V., Rogl P., Davydov V.M., Gorelenko Yu.K., Goryn A.M. Investigation of the mechanisms of local amorphization in a heavily doped crystalline semiconductor n-TiNiSn // Ukr. J. Phys. 53(1) (2008) 42-49), що містить титан, нікель і олово за такого співвідношення компонентів (у мас. %):

титан	21,25-21,27
нікель	26,14-26,00
олово	решта.

Недоліком цього термоелектричного сплаву є невелике значення величини силового фактора $13,8 \text{ мкВт}/(\text{K}^2\cdot\text{см})$ при температурі 300 K.

- 10 Відомий термоелектричний сплав $\text{Sc}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSb}$, де $x=0\div 1$ (Wolańska I., Synoradzki K., Ciesielski K., Załęski K., Skokowski P., Kaczorowski D. Enhanced thermoelectric power factor of half-Heusler solid solution prepared by high-pressure high-temperature sintering method // Mater. Chem. Phys. 227 (2019) 29-35), що містить скандій, тулій, нікель і стибій за такого вмісту компонентів у мас. %, відповідно:

скандій	0-19,95
тулій	0-48,35
нікель	16,80-26,04
стибій	34,85-54,02.

- 15 Недоліком цього термоелектричного матеріалу є невелике значення величини силового фактора, максимальна величина якого становить $4,2 \text{ мкВт}/(\text{K}^2\cdot\text{см})$ при $x=0,25$ і температурі 300 K. Крім того, недоліком цього матеріалу є те, що його одержують за складним багатоступеневим синтезом - це підвищує собівартість матеріалу.

- 20 Відомий термоелектричний матеріал (Патент UA № 50790, Ромака В.В., Стадник Ю.В., Горинь А.М., Гореленко Ю.К. Термоелектричний матеріал; МПК C22C 13/00; опубл. 25.06.10, Бюл. № 12), що містить нікель, олово, ванадій і титан за такого вмісту компонентів (мас. %):

нікель	25,80-25,67
олово	52,71-52,72
ванадій	0,23-0,34
титан	решта.

Недоліком термоелектричного матеріалу є невелике значення величини силового фактора $20,7 \text{ мкВт}/(\text{K}^2\cdot\text{см})$ при температурі 300 K.

- 25 Найближчим аналогом за технічними характеристиками - прототипом є термоелектричний сплав на основі олова (Патент UA № 127468, Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Демченко П.Ю., Горинь А.М., Пашкевич В.З. Термоелектричний сплав на основі олова; МПК C22C 13/00; опубл. 30.08.2023, Бюл. № 35), що містить титан, ніобій, нікель і олово за такого вмісту компонентів (мас. %):

титан	21,00-18,75
ніобій	0,41-4,06
нікель	26,00-25,54
олово	решта.

- 30 Цей термоелектричний сплав на основі олова характеризується максимальним силовим фактором $25,70 \text{ мкВт}/(\text{K}^2\cdot\text{см})$ при температурі 300 K.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалити термоелектричний матеріал шляхом додаткового введення стибію, що дасть змогу підвищити значення силового фактора за температури 300 K.

- 35 Поставлена задача вирішується тим, що у термоелектричний сплав на основі олова, який містить титан, ніобій, нікель і олово, додатково введений стибій, за такого співвідношення компонентів (мас. %):

титан	21,00-19,99
ніобій	2,04-0,41
нікель	26,00-25,79
стибій	1,62-0,54
олово	решта.

- 40 Авторами запропоновано термоелектричний сплав, що містить титан, ніобій, нікель і олово, але на відміну від прототипу додатково введений стибій. Рівень Фермі вихідної сполуки TiNiSn, яка є напівпровідником п-типу, зі збільшенням вмісту ніобію і стибію переходить із забороненої зони до краю зони провідності. При цьому питомий електроопір матеріалу суттєво зменшується,

а диференціальна термоерс лише незначно спадає. Це дає змогу значно збільшити силовий фактор за температури 300 К.

З літературних джерел невідомі ознаки, які відрізняють заявлений термоелектричний сплав від прототипу і забезпечують досягнення технічного результату тим, що у сплав додатково уведений стибій.

Заявлене технічне рішення не впливає явно з рівня техніки, що дає змогу зробити висновок про його відповідність критерію "винахідницький рівень".

Винахід може використовуватись для виготовлення термоелектричних генераторів або термоелектричних охолоджуючих пристроїв. Уведення у сплав стибію дає змогу підвищити значення коефіцієнта термоелектричної потужності за температури 300 К.

Заявлене технічне рішення є новим, промислово придатним, має винахідницький рівень, тобто відповідає усім умовам патентоспроможності винаходу.

Зразки для дослідження одержують сплавленням вихідної шихти в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Як вихідні компоненти використовують: титан йодидний (99,97 % Ti), ніобій електронно-променевої плавки (99,9 % Nb), нікель (99,93 % Ni), олово (99,99 % Sn), стибій (99,99 % Sb). Наважки компонентів сплавляють в електродуговій печі. Одержані злитки відпалюють при температурі 800 ± 10 °C у вакуумованих ампулах з кварцового скла впродовж 700 ± 5 годин. Після відпалу зразки гартують у холодній воді, без розбивання ампул. Чистоту отриманих зразків сплавів контролюють рентгенівським способом за дифрактометричними даними, отриманими на порошковому дифрактометрі ДРОН 4-07 (Fe K α -випромінювання). Після рентгенофазового аналізу, який підтвердив, що зразки є однофазними і кристалізуються у структурі типу MgAgAs, електроіскровою різкою формують зразки у вигляді прямокутних паралелепіпедів для вимірювання термоерс відносно міді і питомого електроопору в діапазоні температур $80 \div 380$ К. З отриманих величин питомого електроопору та термоерс розраховують величину силового фактору Z^* ($Z^* = S^2/\rho$, мкВт/(K²·см), де S - термоерс, ρ - питомий електроопір).

Одержання сплавів і вибір граничного вмісту компонентів можна проілюструвати прикладом.

Наважки титану йодидного, ніобію електронно-променевої плавки, нікелю, олова і стибію у кількості 20,74, 0,82, 25,94, 51,95, 0,54 мас. %, відповідно, сплавляють в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Одержаний злиток піддають гомогенізуючому відпалу при температурі 800 ± 10 °C у вакуумованій кварцовій ампулі впродовж 700 ± 5 годин. Після відпалу зразок гартують у холодній воді, без розбивання ампули. Для проведення фазового аналізу із порошку сплаву на дифрактометрі ДРОН 4-07 (Fe K α -випромінювання) отримують масив дифрактометричних даних, розрахунок яких підтверджує, що сплав є однофазним і кристалізується у структурі типу MgAgAs. Потім електроіскровою різкою вирізають зразок у формі прямокутного паралелепіпеда $1,17 \times 1,21 \times 6,38$ мм³ для вимірювання термоерс відносно міді і питомого електроопору в діапазоні температур $80 \div 380$ К. Значення силового фактора за температури 300 К становить 35,06 мкВт/(K²·см).

Результати отриманих величин силового фактора за температури 300 К і приклади масових складів сплавів.

Таблиця

Приклад	Склад матеріалу, % мас.					Силовий фактор, мкВт/(K ² ·см) (при 300 К)
	титан	ніобій	нікель	олово	стибій	
Прототип	20,49	1,23	25,89	52,39	-	25,70
1	20,99	0,41	25,99	50,99	1,62	26,41
2	19,99	2,04	25,79	51,64	0,54	27,28
3	20,48	1,23	25,89	50,79	1,61	27,85
4	20,49	1,23	25,89	51,32	1,07	28,31
5	19,99	2,04	25,79	51,11	1,07	28,90
6	20,74	0,82	25,94	51,42	1,08	29,05
7	21,00	0,41	26,00	52,05	0,54	29,29
8	20,99	0,41	25,99	51,53	1,08	31,20
9	20,74	0,82	25,94	51,96	0,54	35,06

Отримані результати підтверджують, що високе значення силового фактора досягається за певного співвідношення компонентів у твердому розчині. За відхилення складу сплавів від

запропонованого (збільшенні вмісту стибію) твердий розчин перестає існувати, сплави стають неодноразними і не забезпечують стабільної величини силового фактору.

Наведені приклади підтверджують одержання передбачуваного технічного результату.

5

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Термоелектричний сплав, що містить титан, ніобій, нікель і олово, який **відрізняється** тим, що додатково містить стибій, за такого вмісту компонентів, мас. %:

титан	21,00-19,99
ніобій	2,04-0,41
нікель	26,00-25,79
стибій	1,62-0,54
олово	решта.

10