

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 647**

21 Número de solicitud: 201431385

51 Int. Cl.:

C22C 12/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

23.09.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

25.04.2016

Fecha de la concesión:

24.01.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

31.01.2017

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2015/070686

73 Titular/es:

**ACONDICIONAMIENTO TARRASENSE (70.0%)
C. de la Innovació, 2
08225 TERRASSA (Barcelona) ES y
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS (30.0%)**

72 Inventor/es:

**MARTÍNEZ CRESPIERA, Sandra;
AMANTIA, David;
PELEGRÍN RELLÁN, César;
MARTÍN GONZÁLEZ, María Soledad;
RULL BRAVO, Marta;
ABAD MAYOR, Begoña;
FERNÁNDEZ LOZANO, José Francisco;
GUTIÉRREZ TAUSTE, David;
DELLA PIRRIERA, Monica;
FACCINI, Mirko y
AUBOUY, Laurent**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE SKUTTERUDITAS NANOESTRUCTURADAS DEL TIPO $CoSb_3$**

57 Resumen:

Procedimiento para la preparación de skutteruditas nanoestructuradas del tipo $CoSb_3$. La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de skutteruditas nanoestructuradas del tipo $CoSb_3$ a partir de una disolución de las correspondientes sales acetato precursoras y un polímero. El procedimiento incluye una etapa de atomización o bien de electrospinning para eliminar el disolvente de dicha disolución y nanoestructurar el precursor que posteriormente es tratado térmicamente bajo atmósfera inerte.

ES 2 567 647 B1

DESCRIPCIÓN**PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE SKUTTERUDITAS
NANOESTRUCTURADAS DEL TIPO CoSb_3**

5

Campo de la técnica

La presente invención se refiere a la preparación de materiales termoeléctricos, más concretamente, a un procedimiento para preparar skutteruditas nanoestructuradas del tipo CoSb_3 .

10

Estado de la técnica anterior

Los materiales termoeléctricos son aquellos capaces de convertir la energía calorífica en energía eléctrica de acuerdo con el efecto Seebeck, o bien a la inversa, esto es, obtener un efecto refrigerante a partir de la energía eléctrica, según el efecto Peltier.

15

La tecnología de la conversión termoeléctrica presenta numerosas aplicaciones ya que permite la producción de electricidad a partir del calor residual desprendido en diversos procesos que de otro modo sería desaprovechado, lo que permite un mejor rendimiento energético y constituye una fuente de energía de notable interés desde el punto de vista medioambiental.

20

Una de las posibles aplicaciones de los materiales termoeléctricos se encuentra, por ejemplo, en el aprovechamiento del calor desprendido durante la automoción, particularmente en los tubos de escape de los automóviles, así como en instalaciones industriales, para generar energía eléctrica aprovechable a partir del calor desprendido en diversos procesos.

25

Por otra parte, la capacidad refrigerante de los dispositivos termoeléctricos también tiene reconocidas aplicaciones, por ejemplo, en sistemas de refrigeración con la ventaja de no se requieren partes móviles ni sustancias refrigerantes potencialmente dañinas como los gases freones, y tienen un tamaño y peso muy reducido.

30

Las propiedades termoeléctricas de los materiales se caracterizan habitualmente por un parámetro denominado figura de mérito (Z) o bien por un parámetro relacionado, denominado figura de mérito adimensional (ZT) que se define por la fórmula $ZT = S^2 \alpha / kT$, donde S es una constante, denominada coeficiente de Seebeck, α es la conductividad eléctrica del material, k es su conductividad térmica y T es la temperatura absoluta.

35

En general, un buen material termoeléctrico tiene un valor elevado de ZT , por lo que es deseable que dichos materiales presenten una elevada conductividad eléctrica (α), pero una baja conductividad térmica (k).

Entre los principales materiales termoeléctricos pueden destacarse las skutteruditas. La fórmula general de las skutteruditas binarias es MX_3 donde el átomo metálico M es generalmente Co, Ir o Rh, mientras que X es un átomo pnictógeno que puede ser P, As o Sb.

5 Las skutteruditas binarias cristalizan según una estructura cúbica con ocho grupos MX_3 en la celda unidad, presentando dicha estructura cristalina dos espacios intersticiales vacíos en cada celda unidad. Por ello, la fórmula de las skutteruditas se representa en ocasiones como $V_2M_8X_{24}$ o alternativamente como VM_4X_{12} donde V representa los espacios vacíos existentes en la estructura.

10 Dentro de las skutteruditas, las basadas en $CoSb_3$ son objeto de especial interés como material termoeléctrico por sus excelentes propiedades como conductor eléctrico y su elevado coeficiente Seebeck. No obstante presentan una elevada conductividad térmica. Para reducir esta elevada conductividad térmica, se han preparado derivados de las mismas, mediante el

15 dopaje (en inglés *dopping*) y/o la introducción de un elemento de relleno (*rattling*) en los vacíos de la estructura cristalina, puesto que dichos derivados presentan propiedades termoeléctricas aún superiores, ya que se consigue una considerable disminución de su conductividad térmica, al tiempo que se mantiene su buena conductividad eléctrica.

20 Las skutteruditas dopadas son aquellas en las que se sustituye parcialmente los átomos M y/o X por otros elementos. Por ejemplo, se han preparado skutteruditas dopadas del tipo $CoSb_3$ sustituyendo parcialmente el Co por metales de transición, tales como Fe o Ni, para formar skutteruditas del tipo $Co_{1-x}Fe_xSb_3$ o $Co_{1-x}Ni_xSb_3$, donde el grado de dopaje generalmente puede ser de hasta el 40% aproximadamente, es decir, x tiene un valor habitualmente comprendido

25 entre 0 y aproximadamente 0,4.

También se han preparado skutteruditas con un elemento de relleno, es decir, en las que se aloja un elemento huésped en algunos de los espacios vacíos de la estructura cristalina, según una estructura $R_yM_4X_{12}$, donde R representa el/los elemento(s) de relleno e “y” es la fracción de

30 relleno. Teóricamente, la máxima fracción de relleno sería 1, es decir, cuando la skutterudita tiene todos los espacios vacíos ocupados por un elemento huésped. Sin embargo, en la práctica, la máxima fracción de relleno efectiva es habitualmente inferior, ya que depende en gran medida de cada skutterudita en particular, de la naturaleza de los elementos de relleno introducidos, así como de los posibles elementos dopantes.

35

Para el caso de skutteruditas del tipo CoSb_3 , dicha fórmula se puede representar como $\text{R}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Generalmente dichos elementos de relleno pertenecen al grupo de las tierras raras, como lantánidos y actínidos (La, Ce, Yb, Nd, Eu, Sm, Pm, Pr, por ejemplo), a los metales de bloque p o metales de post-transición, como Tl o In, y también a los metales alcalinotérreos como Ca, Sr o Ba.

Otra estrategia reconocida para reducir la elevada conductividad térmica de las skutteruditas y mejorar así sus propiedades termoeléctricas es mediante su nanoestructuración, tal como se describe en la literatura, por ejemplo en el artículo Toprak *et al.* *The impact of nanostructuring on the thermal conductivity of thermoelectric CoSb₃*. Adv. Funct. Mater., 2004, 14 (12), p1189-1196.

Técnicas de molido, como *grinding* o *milling*, o las conocidas como *wet-chemistry* se han utilizado para obtener skutteruditas nanoestructuradas. De acuerdo con la literatura, los mejores resultados se han obtenido mediante procesos de *ball-milling*, *melt-spinning* y co-precipitación, como se describe por ejemplo en Lan *et al.* *Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach*. Adv. Funct. Mater., 2010, 20, p357-376.

Son conocidos en el estado de la técnica múltiples derivados de las skutteruditas del tipo CoSb_3 que presentan buenas propiedades como material termoeléctrico, tanto sin dopar o bien dopadas con uno o más elementos, así como sin elementos de relleno o con uno o más elementos rellenando parcialmente los vacíos de la estructura y nanoestructuradas o no.

Debido a las múltiples aplicaciones de los materiales termoeléctricos, existe un interés creciente en la producción de dichos materiales y, en consecuencia, en el desarrollo de nuevos procedimientos que permitan su preparación de la forma más eficiente y económica posible.

En el estado de la técnica se han descrito diferentes métodos para la preparación de materiales termoeléctricos del tipo skutterudita.

El método convencional de síntesis de skutterudita se basa en la ruta común metalúrgica en la que los elementos se funden por inducción a altas temperaturas y después se realiza un *annealing* también a alta temperatura y durante dos semanas, por ejemplo como se describe en el artículo Kim *et al.* *An optimization of composition ratio among triple-filled atoms in $\text{In}_{0.3-x-y}\text{Ba}_x\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ system*. J. Nanomaterials, 2013, Article ID 973060.

- Otros métodos han sido descritos en la literatura para la preparación de skutteruditas nanoestructuradas. Así por ejemplo, se ha descrito la preparación en fase sólida de diferentes skutteruditas del tipo CoSb_3 a partir de sus componentes elementales en forma de polvo fino mediante el método de molido y prensado en caliente, por ejemplo como se describe en los artículos He *et al* *Nanostructured thermoelectric skutterudite $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ Alloys*. J. Nanosci. Nanotechnol., 2008, 8, 40003-4006; o en Ur *et al*. *Thermoelectric properties of nano-structured CoSb_3 synthesized by mechanical alloying*, Materials Science Forum, 2007, 534-537 (Pt.2), 1425-1428.
- 10 También se han preparado skutteruditas del tipo CoSb_3 a partir de los correspondientes precursores en forma de sales, para lo cual deben utilizarse diversos agentes reductores para conseguir reducir el Co y Sb desde las formas oxidadas Co^{2+} y Sb^{3+} presentes en dichas sales, hasta formar la skutterudita.
- 15 Así por ejemplo, en el artículo Yang *et al*. *Synthesis of nano-sized CoSb_3 -based skutterudites using a modified polyol process*. Thermoelectrics 2007, ICT 2007. 26th International Conference on Thermoelectrics, p187-188, se describe la preparación de la skutterudita CoSb_3 utilizando el proceso denominado del polioliol modificado, a partir de los correspondientes precursores en forma de sal cloruro, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y SbCl_3 , en una disolución con tetraetilenglicol como disolvente y utilizando NaBH_4 como agente reductor y calentando dicha disolución a 240°C . El producto en polvo obtenido debe ser lavado y filtrado diversas veces con etanol y agua destilada, y posterior secado.

En el artículo Chu *et al*. *Synthesis and thermal properties of nanoscale skutterudite via cross-precipitation*. Key Engineering. Materials, 2007, 336-338 (Pt.1), p831-833, se describe la preparación de CoSb_3 a partir de un precursor obtenido por reacción de las sales cloruro CoCl_2 y SbCl_3 con los agentes precipitantes hidróxido sódico y amoníaco. El precursor así obtenido se reduce por tratamiento térmico en atmósfera reductora con gas hidrógeno.

- 30 A pesar de los numerosos procedimientos descritos en el estado de la técnica, persiste la necesidad de desarrollar un método alternativo para la preparación de skutteruditas nanoestructuradas del tipo CoSb_3 que sea simple y económico, que permita obtener un producto de alta pureza a partir de productos de partida asequibles, con las mínimas etapas posibles, y que no requiera procedimientos delicados como la reducción en atmósfera de
- 35 hidrógeno.

Objeto de la invención

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de skutteruditas del tipo CoSb_3 .

5 **Descripción de las figuras**

Figura 1:

La Figura1-A muestra una fotografía (imagen de la izquierda) y dos imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido (imagen del centro y de la derecha) del producto intermedio nanoestructurado obtenido el Ejemplo 1, tras el secado por atomización y previamente al
10 tratamiento térmico.

La Figura1-B muestra una fotografía (imagen de la izquierda) y dos imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido (imagen del centro y de la derecha) de la skutterudita nanoestructurada de fórmula CoSb_3 obtenida en el Ejemplo 1, después de efectuar el
15 tratamiento térmico.

La Figura1-C muestra el difractograma de rayos-X de la skutterudita nanoestructurada CoSb_3 obtenida en el Ejemplo 1, donde en abscisas se representa el ángulo 2θ y en ordenadas la intensidad. Dicho difractograma coincide substancialmente con los difractogramas de
20 referencia de la skutterudita CoSb_3 disponibles en la literatura.

Figura 2:

La Figura 2-A muestra el difractograma de rayos-X de la skutterudita nanoestructurada dopada de fórmula $\text{Ni}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{Sb}_3$ preparada en el Ejemplo 2, donde en abscisas se representa el
25 ángulo 2θ y en ordenadas la intensidad.

En la Figura 2-B se muestra una imagen obtenida con el microscopio electrónico de barrido de dicha skutterudita dopada obtenida.

30 Figura 3:

La Figura 3 muestra el difractograma de rayos-X de la skutterudita dopada de fórmula $\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Sb}_3$ preparada en el Ejemplo 3, donde en abscisas se representa el ángulo 2θ y en ordenadas la intensidad.

35 Figura 4:

La Figura 4 muestra el difractograma de rayos-X de la skutterudita de fórmula $\text{Yb}_{0,002}\text{Ba}_{0,08}\text{La}_{0,05}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ preparada en el Ejemplo 4, donde en abscisas se representa el ángulo 2θ y en ordenadas la intensidad.

5 Figura 5:

La Figura 5 muestra el difractograma de rayos-X de la skutterudita de fórmula $\text{Ba}_{0,3}\text{Ni}_{0,05}\text{Co}_{3,95}\text{Sb}_{12}$ preparada en el Ejemplo 5, donde en abscisas se representa el ángulo 2θ y en ordenadas la intensidad.

10 Figura 6:

En la Figura 6-A se muestra una imagen del producto intermedio nanoestructurado obtenido en el Ejemplo 6, tras el proceso de electrospinning, obtenida con el microscopio electrónico de barrido.

15 En la Figura 6-B se muestra una imagen tomada con el microscopio electrónico de barrido de la skutterudita de fórmula CoSb_3 obtenida en el Ejemplo 6, tras el correspondiente tratamiento térmico del intermedio de la Figura 6-A.

En la Figura 6-C se muestra el espectro de difracción de rayos-X de la skutterudita de fórmula CoSb_3 obtenida en el Ejemplo 6, donde en abscisas se representa el ángulo 2θ y en ordenadas la intensidad. Dicho difractograma coincide substancialmente con los difractogramas de referencia de la skutterudita CoSb_3 disponibles en la literatura.

Figura 7:

25 En la Figura 7-A se muestra una fotografía del producto intermedio del Ejemplo 7, obtenido tras el proceso de electrospinning (imagen de la izquierda) y una imagen de dicho producto obtenida con el microscopio electrónico de barrido (imagen de la derecha).

En la Figura 7-B se muestra una fotografía de la skutterudita nanoestructurada de fórmula CoSb_3 obtenida en el Ejemplo 7 (imagen de la izquierda), tras el correspondiente tratamiento térmico del intermedio de la Figura 6-A, y una imagen de dicha skutterudita obtenida con el microscopio electrónico de barrido (imagen de la derecha).

Descripción detallada de la invención

35 El objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de skutteruditas del tipo CoSb_3 , seleccionadas de entre el compuesto de fórmula general (I):

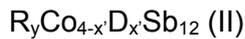


en donde:

D es Ni o Fe, y

x está comprendido entre 0 y 0,4, y

5 el compuesto de fórmula general (II):



en donde:

D es Ni o Fe,

x' está comprendido entre 0 y 1,6,

10 y es superior a 0 e inferior o igual a 0,75, y

R representa uno, dos, tres o cuatro elementos diferentes seleccionados de entre el grupo formado por La, Ce, Yb, Nd, Eu, Pr, Sm, Tl, In y Ba,

que comprende las siguientes etapas:

- 1) disolver las sales acetato de cada uno de sus elementos componentes, y un polímero
15 elegido entre polivinilpirrolidona y poliacrilonitrilo en dimetilformamida;
- 2) eliminar la dimetilformamida de la disolución preparada en la etapa 1) mediante atomización o electrospinning; y
- 3) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa 2) a una temperatura comprendida entre 500° C y 850° C en atmósfera de gas inerte.

20 Los autores de la presente invención han desarrollado un procedimiento para la preparación de skutteruditas nanoestructurada del tipo CoSb_3 a partir de las sales acetato precursoras que, sorprendentemente, permite obtener dicho material termoeléctrico con una gran pureza mediante un tratamiento térmico que no requiere el uso de agentes reductores adicionales.
25 Además, al obtenerse skutteruditas nanoestructuradas, éstas presentan una propiedades termoeléctricas mejoradas, con una figura de mérito (ZT) elevada.

Skutteruditas del tipo CoSb_3

Las skutteruditas son bien conocidas dentro del campo de los materiales termoeléctricos, tal
30 como se describe, por ejemplo, en el capítulo Uher C. *Structure-Property Relations in Skutterudites*, pp121-146, en: *Chemistry, Physics, and Materials Science of Thermoelectric Materials. Beyond Bismuth Telluride*, editado por Kanatzidis, Mahanti y Hogan, Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York 2003 (ISBN 0-306-47738-6); o en el capítulo Nolas et al. *Semiconductors and Thermoelectric Materials*, pp129-137, en: *Thermal Conductivity. Theory, Properties, and Applications*, editado por T. M.Tritt, Kluwer Academic, Plenum
35 Publishers, New York, 2004 (ISBN 0-306-48327-0).

La fórmula química de las skutteruditas binarias es MX_3 , donde el átomo metálico M es Co, Ir o Rh mientras que el átomo X es P, As o Sb. El átomo X también recibe el nombre de átomo pnícógeno, ya que es así como se denominan en ocasiones los elementos del Grupo V de la
5 Tabla Periódica.

Las skutteruditas cristalizan según una estructura cúbica, cuya celda unidad está compuesta por ocho espacios cúbicos delimitados por los átomos de metal y ocupados en su interior por cuatro átomos pnícógenos formando un anillo cuadrado, excepto dos de los ocho espacios
10 cúbicos, que están vacíos. Por ello, la fórmula de las skutteruditas se representa en ocasiones como $V_2M_8X_{24}$ o alternativamente como VM_4X_{12} donde V representa los espacios vacíos existentes en la estructura.

También son conocidos diversos derivados de las skutteruditas, por ejemplo skutteruditas dopadas en las que se sustituye parcialmente el metal M por otros metales, principalmente Ni o Fe, y/o el átomo pnícógeno por otros átomos, por ejemplo por Sn o Te.
15

También son conocidos los derivados de las skutteruditas donde los espacios vacíos de su estructura cristalina se llenan parcialmente con otros elementos, habitualmente con elementos del grupo de las tierras raras, como lantánidos y actínidos (La, Ce, Yb, Nd, Eu, Sm, Pm, Pr, por ejemplo) o con elementos del bloque p o metales de post-transición, como el Tl o In, o con elementos del grupo de los metales alcalinotérreos como Ca, Sr o Ba.
20

La presente invención se refiere específicamente a un proceso de preparación de skutteruditas donde el metal M es cobalto (Co) y el átomo pnícógeno X es antimonio (Sb), según una fórmula
25 $CoSb_3$, que se denominan "skutteruditas del tipo $CoSb_3$ ".

Con la denominación "skutteruditas del tipo $CoSb_3$ ", según se entienden en la presente invención, se incluyen de forma amplia las siguientes skutteruditas basadas en la skutterudita $CoSb_3$:

- 30 - formas con los espacios intersticiales vacíos (no-rellenas),
- formas parcialmente rellenas (denominadas *rattled* en inglés), con hasta cuatro elementos de relleno elegidos entre La, Ce, Yb, Nd, Eu, Pr, Sm, Tl, In y Ba; preferiblemente elegidos entre La, Ce, Yb y Ba, y más preferiblemente con hasta tres elementos de relleno elegidos entre La, Yb y Ba;

35 a la vez que dichas skutteruditas pueden estar dopadas con los metales Ni o Fe sustituyendo parcialmente el Co.

Las skutteruditas del tipo CoSb_3 no-rellenas, opcionalmente dopadas con Ni o Fe, responden a la fórmula general $\text{Co}_{1-x}\text{D}_x\text{Sb}_3$ (I), donde D es Ni o Fe y donde x está comprendido entre 0 y 0,4 (esto es, $0 \leq x \leq 0,4$), preferiblemente comprendido entre 0 y 0,25 (esto es, $0 \leq x \leq 0,25$). Para $x=0$ se trata de una skutterudita binaria simple, sin dopar, de fórmula CoSb_3 . Para valores de x superiores a 0, en el intervalo $0 < x \leq 0,4$, se refiere a las formas dopadas con Ni o Fe.

Las skutteruditas del tipo CoSb_3 parcialmente rellenas, opcionalmente dopadas con Ni o Fe, son aquellas con los espacios intersticiales parcialmente ocupados por un elemento huésped y responden a la fórmula general $\text{R}_y\text{Co}_{4-x'}\text{D}_{x'}\text{Sb}_{12}$ (II) donde D es Ni o Fe, y donde x' está comprendido entre 0 y 1,6 (esto es, $0 \leq x' \leq 1,6$), preferiblemente comprendido entre 0 y 1 (esto es, $0 \leq x' \leq 1$) de manera que cuando $x'=0$ se trata de las formas sin dopar, y para valores de x' superiores a 0, en el intervalo $0 < x' \leq 1,6$, o en el sub-intervalo preferido $0 < x' \leq 1$, se trata de las formas dopadas con Ni o Fe. El parámetro "y" representa el grado de relleno, con unos valores comprendidos en el rango $0 < y \leq 0,75$, preferiblemente en el rango $0 < y \leq 0,5$, y más preferiblemente en el rango $0 < y \leq 0,3$; y R representa uno, dos, tres o cuatro elementos de relleno que se eligen entre el grupo formado por La, Ce, Yb, Nd, Eu, Pr, Sm, Tl, In y Ba, preferiblemente se eligen entre La, Ce, Yb y Ba; y más preferiblemente R representa uno, dos o tres elementos de relleno que se eligen entre el grupo formado por La, Yb y Ba.

En la fórmula (II), R representa entre uno y cuatro elementos de relleno distintos, es decir, las formas rellenas también incluyen formas con más de un elemento huésped o de relleno, R, generalmente hasta cuatro elementos de relleno distintos, de manera que se entiende que la fórmula (II) $\text{R}_y\text{Co}_{4-x'}\text{D}_{x'}\text{Sb}_{12}$ incluye implícitamente las formas en las que R representa uno, dos, tres o cuatro elementos de relleno y a su vez el parámetro y representa implícitamente cada uno de los grados de relleno parciales.

Dicho de otro modo, se entiende que la fórmula general (II) $\text{R}_y\text{Co}_{4-x'}\text{D}_{x'}\text{Sb}_{12}$ incluye las fórmulas $\text{R}^1_{y_1}\text{Co}_{4-x'}\text{D}_{x'}\text{Sb}_{12}$ (IIa) con un solo elemento de relleno R^1 , $\text{R}^1_{y_1}\text{R}^2_{y_2}\text{Co}_{4-x'}\text{D}_{x'}\text{Sb}_{12}$ (IIb) con dos elementos de relleno distintos (R^1 y R^2), $\text{R}^1_{y_1}\text{R}^2_{y_2}\text{R}^3_{y_3}\text{Co}_{4-x'}\text{D}_{x'}\text{Sb}_{12}$ (IIc) con tres elementos de relleno distintos (R^1 , R^2 y R^3), y $\text{R}^1_{y_1}\text{R}^2_{y_2}\text{R}^3_{y_3}\text{R}^4_{y_4}\text{Co}_{4-x'}\text{D}_{x'}\text{Sb}_{12}$ (IId) con cuatro elementos de relleno distintos (R^1 , R^2 , R^3 y R^4), donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden ser La, Ce, Yb, Nd, Eu, Pr, Sm, Tl, In o Ba, preferiblemente se eligen entre La, Ce, Yb y Ba; donde y_1 , y_2 , y_3 e y_4 representan los grados de relleno parciales para cada elemento R^1 , R^2 , R^3 y R^4 respectivamente, de manera que su suma es y, es decir $y_1+y_2+y_3+y_4=y$; y donde x' y D tienen el mismo significado descrito anteriormente para la fórmula (II).

En una realización particularmente preferida R representa entre uno y tres elementos de relleno distintos que se eligen entre La, Yb y Ba. Es decir en este caso la fórmula general (II) incluye las fórmulas (IIa) con un solo elemento de relleno R^1 , (IIb) con dos elementos de relleno distintos (R^1 y R^2), y (IIc) con tres elementos de relleno distintos (R^1 , R^2 y R^3), tal como se han
5 definido anteriormente, en donde R^1 , R^2 y R^3 se eligen entre La, Yb y Ba.

Preparación de una disolución con los precursores de la skutterudita y un polímero

La primera etapa del proceso de la presente invención consiste en disolver en dimetilformamida (DMF) las sales acetato de cada uno de los elementos componentes de la skutterudita,
10 juntamente con un polímero elegido entre polivinilpirrolidona (PVP) y poliacrilonitrilo (PAN).

La skutterudita según el procedimiento de la presente invención se prepara a partir de sus precursores, que son las sales acetato de cada uno de sus elementos componentes, es decir
15 se emplea acetato de cobalto y acetato de antimonio y, opcionalmente, las sales acetato de níquel, hierro, lantano, cerio, iterbio, neodimio, europio, praseodimio, samario, talio, indio o bario, para preparar las correspondientes skutteruditas dopadas con níquel (Ni) o hierro (Fe) y/o rellenas con lantano (La), cerio (Ce), iterbio (Yb), neodimio (Nd), europio (Eu), praseodimio (Pr), samario (Sm), talio (Tl), indio (In), y/o bario (Ba) en los espacios intersticiales, tal como se
20 ha descrito anteriormente.

Las sales acetato de los elementos componentes son bien conocidas en el estado de la técnica, y se componen del anión acetato (CH_3COO^-) y los correspondientes elementos Co, Sb, Ni, Fe, La, Ce, Yb, Nd, Eu, Pr, Sm, Tl, In o Ba en forma catiónica, de acuerdo a sus estados de
25 oxidación.

Se emplean específicamente acetato de Co (II) o acetato de Co (III), más preferiblemente se emplea acetato de Co (II), acetato de Sb (III), acetato de hierro (II), acetato de níquel (II), acetato de lantano (III), acetato de cerio (III), acetato de iterbio (III), acetato de neodimio (III),
30 acetato de europio (III), acetato de praseodimio (III), acetato de samario (III), acetato de talio (III), acetato de indio (III) y acetato de bario (II).

En el contexto de la invención, las sales acetato incluyen también sus posibles formas hidratadas.

35

Las sales acetato precursoras pueden prepararse por medios descritos en el estado de la técnica, y también están disponibles de forma comercial, por ejemplo a través de las empresas Sigma-Aldrich o Alfa Aesar.

- 5 La disolución preparada en la etapa 1) contiene las sales acetato precursoras y un polímero que se selecciona entre polivinilpirrolidona (PVP) y poliacrilonitrilo (PAN). Preferiblemente se emplea PVP.

La polivinilpirrolidona, también conocida como povidona o PVP, es el homopolímero de 1-
10 etenil-2-pirrolidona. La polivinilpirrolidona existe en diferentes grados, según su diferente peso molecular. En el procedimiento de la presente invención, en cualquiera de sus realizaciones que comprenden el uso de PVP, se emplea preferiblemente una PVP con un peso molecular medio comprendido entre 5.000 g/mol y 2.000.000 g/mol, más preferiblemente comprendido entre 100.000 g/mol y 1.500.000 g/mol, aún más preferiblemente comprendido entre 1.000.000
15 g/mol y 1.400.000 g/mol, y aún más preferiblemente con un peso molecular medio de 1.300.000 g/mol, por ejemplo, como la distribuida por la empresa Sigma-Aldrich.

El poliacrilonitrilo, también conocido por sus siglas PAN, es el homopolímero del acrilonitrilo. En el procedimiento de la presente invención, en cualquiera de sus realizaciones que comprenden
20 el uso de PAN, se emplea preferiblemente un poliacrilonitrilo con un peso molecular medio comprendido entre 100.000 g/mol y 200.000 g/mol, preferiblemente se emplea un PAN con un peso molecular medio de 150.000 g/mol, por ejemplo como el distribuido por la compañía Sigma-Aldrich.

- 25 El disolvente empleado en esta primera etapa es dimetilformamida, también denominada *N,N*-dimetilformamida o DMF, que resulta un buen disolvente tanto para las sales acetato precursoras, como para los polímeros PVP y PAN.

La relación molar entre el acetato de Co y el acetato de Sb para preparar la disolución de la
30 etapa 1) del proceso según la invención está habitualmente comprendida entre $(1-x):3$ y $(1-x):4,5$ para preparar las skutteruditas no rellenas de fórmula (I) o entre $(1-x'/4):3$ y $(1-x'/4):4,5$ para preparar las skutteruditas rellenas de fórmula (II), donde x y x' tienen el mismo significado descrito anteriormente para las fórmulas (I) y (II).

- 35 De acuerdo con esta relación molar, por lo tanto, cuando se preparan skutteruditas no dopadas de fórmula (I) ($x=0$) o de fórmula (II) ($x'=0$), la relación molar entre el acetato de Co y el acetato

de Sb para preparar la disolución de la etapa 1) está habitualmente comprendida entre 1:3 y 1:4,5.

La concentración de las sales acetato precursoras en la disolución de DMF de la etapa 1) está
5 generalmente comprendida entre el 5% y el 20% en peso, sobre el peso de la disolución.

A lo largo de la presente invención, nos referimos a la concentración de la disolución de la
etapa 1) en forma de porcentajes en peso de cada componente, es decir, la relación entre el
peso de dicho componente respecto al peso total de la disolución, incluyendo éste último el
10 peso de la dimetilformamida y el de todos los componentes, es decir, sales y polímero.

Cuando se habla de concentración, o de porcentaje en peso, de las sales acetato precursoras,
nos referimos en conjunto a la suma de los pesos de todas las sales acetato presentes en la
disolución, respecto al peso total de la disolución.

15 La concentración del polímero en la disolución de DMF de la etapa 1) está generalmente
comprendida entre el 5% y el 15% en peso.

Preferiblemente, la relación en peso entre polímero:sales acetato precursoras en la disolución
20 preparada en la etapa 1) está comprendida entre 2,1:1 y 1:1,1, más preferiblemente la relación
es de aproximadamente 1:1 en peso, y aún más preferiblemente es 1:1.

A lo largo de la presente descripción, al referirse a las relaciones en peso entre polímero:sales
acetato precursoras, el peso de las sales acetato precursoras corresponde a la suma de todas
25 las sales empleadas.

Cuando se emplea una sal acetato hidratada, se tiene en cuenta el peso total de la sal, incluida
el agua de hidratación.

30 Eliminación del disolvente por un proceso de atomización

La segunda etapa del proceso según la presente invención consiste en la eliminación del
disolvente, esto es, la dimetilformamida, de la disolución preparada en la etapa 1), con lo que
se obtiene un producto intermedio nanoestructurado.

35 En una realización de la invención, la eliminación del solvente se efectúa por un proceso de
atomización, también conocido por su denominación en inglés *spray-drying*.

El proceso de atomización, o *spray-drying*, es un conocido método para producir partículas de un determinado material a partir de una disolución o suspensión mediante un secado rápido con gas caliente. El proceso de atomización tiene numerosas aplicaciones industriales, ya que
5 permite la preparación de productos pulverulentos de composición diversa. El tamaño de las partículas obtenidas para un determinado producto puede variar en función de la concentración de la disolución o suspensión inicial, de la temperatura empleada en el secado, y del flujo con el que se introduce la disolución en atomizador.

10 La disolución en DMF preparada en la etapa 1) que contiene las sales acetato precursoras de la skutterudita y el polímero, se somete a un proceso de atomización mediante el cual se elimina la dimetilformamida, y queda un residuo sólido, típicamente en forma de micropartículas y nanofibras.

15 Puede utilizarse cualquier equipo convencional para realizar dicho proceso, como los que están accesibles comercialmente, por ejemplo, el equipo Mini Spray Dryer B-290 de la compañía Buchi.

Puede utilizarse, una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 220° C,
20 preferiblemente comprendida entre 160° C y 180° C, y más preferiblemente de 170° C.

El flujo de entrada habitualmente está comprendido entre 4 ml/min y 8 ml/min y preferiblemente es de 6 ml/min.

25 Se entiende que dichas condiciones son orientativas, y el experto en la materia sabe ajustar dichos parámetros en función de las características deseadas en el producto atomizado.

La concentración del polímero en la disolución inicial preparada en la etapa 1) que se somete al secado por atomización está preferiblemente comprendida entre el 5% y el 10%, más
30 preferiblemente comprendida entre el 6% y el 9%, y aún más preferiblemente comprendida entre el 7,5% y el 8,5%, donde dichos porcentajes están expresados en peso, es decir, como peso del polímero respecto del peso total de la disolución. En una relación particularmente preferida, el polímero es PVP.

35 La concentración de las sales acetato precursoras en la disolución inicial preparada en la etapa 1) que se somete a secado por atomización está preferiblemente comprendida entre el 5% y el

10%, más preferiblemente comprendida entre el 6% y el 9%, y aún más preferiblemente comprendida entre el 7,5% y el 8,5%, donde dichos porcentajes están expresados en peso, es decir, como la suma del peso de las sales acetato precursoras respecto del peso total de la disolución.

5
 Cuando el proceso de la invención comprende un secado por atomización en la etapa 2), preferiblemente la relación en peso entre polímero:sales acetato precursoras en la disolución preparada en la etapa 1) está comprendida entre 1,1:1 y 1:1,1, más preferiblemente la relación es de aproximadamente 1:1 en peso, y aún más preferiblemente la relación es 1:1. En esta
 10 relación se entiende que el peso de las sales acetato precursoras corresponde a la suma de todas las sales empleadas.

15 Cuando el proceso de la invención comprende un secado por atomización en la etapa 2), preferiblemente la proporción entre las sales acetato precursoras empleadas para preparar la disolución de la etapa 1) es según una relación molar estequiométrica.

Por lo tanto, para la preparación de una skutterudita del tipo CoSb_3 no-rellena, opcionalmente dopada con Ni o Fe, de fórmula (I) $\text{Co}_{1-x}\text{D}_x\text{Sb}_3$, donde D es Ni o Fe y x tiene un valor comprendido entre 0 y 0,4 (esto es, $0 \leq x \leq 0,4$), preferiblemente comprendido entre 0 y 0,25 (esto
 20 es $0 \leq x \leq 0,25$), se utiliza preferiblemente una relación molar entre acetato de cobalto:acetato de antimonio:acetato de hierro o acetato de níquel de $(1-x):3:x$.

Específicamente, para preparar una skutterudita del tipo CoSb_3 simple, no-rellena y sin dopar de fórmula CoSb_3 (fórmula (I) para $x=0$), se utiliza preferiblemente una relación molar entre
 25 acetato de cobalto:acetato de antimonio de 1:3.

Análogamente, para la preparación de una skutterudita nanoestructurada del tipo CoSb_3 rellena con al menos un elemento elegido entre La, Ce, Yb, Nd, Eu, Pr, Sm, Tl, In y Ba, preferiblemente elegido entre La, Ce, Yb y Ba, y aún más preferiblemente rellena con un
 30 máximo de tres elementos elegidos entre La, Yb y Ba; y opcionalmente dopada con Ni o Fe, de fórmula general (II) $\text{R}_y\text{Co}_{4-x'}\text{D}_x\text{Sb}_{12}$ donde R representa el o los elemento(s) de relleno, D es Ni o Fe, y donde x' está comprendido entre 0 y 1,6, más preferiblemente comprendido entre 0 y 1; e y tiene un valor comprendido en el rango $0 < y \leq 0,75$, más preferiblemente comprendido en rango $0 < y \leq 0,5$, y aún más preferiblemente comprendido en el rango $0 < y \leq 0,3$; se utiliza
 35 preferiblemente una relación molar entre el acetato del/de los elemento(s) de relleno R:acetato de hierro o níquel:acetato de cobalto:acetato de antimonio de $y:x':(4-x'):12$. En esta relación y

representa el conjunto de los grados de relleno parciales para cada uno de los elementos de relleno y se entiende que, cuando hay más de un elemento de relleno (R^1 , R^2 , etc), la relación es estequiométrica respecto a cada una de las sales acetato precursoras. Así, cuando hay un solo elemento de relleno R^1 cuyo grado de relleno es y_1 se emplea preferiblemente una relación molar entre las sales acetato precursoras de $y_1:x:(4-x):12$, cuando hay dos elementos de relleno distintos R^1 y R^2 , cuyo grado de relleno parcial es y_1 e y_2 , respectivamente, se emplea preferiblemente una relación molar entre las sales acetato precursoras de $y_1:y_2:x:(4-x):12$; cuando hay tres elementos de relleno distintos R^1 , R^2 y R^3 cuyo grado de relleno parcial es y_1 , y_2 e y_3 , respectivamente, se emplea preferiblemente una relación molar entre las sales acetato precursoras de $y_1:y_2:y_3:x:(4-x):12$; y cuando hay cuatro elementos de relleno distintos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 cuyo grado de relleno parcial es y_1 , y_2 , y_3 e y_4 , respectivamente, se emplea preferiblemente una relación molar entre las sales acetato precursoras de $y_1:y_2:y_3:y_4:x:(4-x):12$.

Se entiende que la relación estequiométrica preferida entre las diversas sales acetato precursoras empleadas incluye también pequeñas variaciones de hasta un 5%, que también se consideran incluidas dentro del término "relación estequiométrica".

Eliminación del disolvente por un proceso de electrospinning

Según una realización de la invención, la eliminación del disolvente en la segunda etapa del proceso se efectúa por un proceso de electrospinning.

El proceso de electrospinning es también bien conocido en el estado de la técnica, y permite la preparación de nanofibras a partir de una disolución de un determinado material, habitualmente polímeros, mediante la aplicación de corriente eléctrica con un voltaje suficientemente elevado, lo que provoca la expulsión de finos hilos desde un capilar, al tiempo que se evapora el disolvente, formándose de este modo las nanofibras de dicho material.

Así, la disolución en DMF preparada en la etapa 1) que contiene las sales acetato precursoras de la skutterudita y el polímero, se somete a un proceso de electrospinning mediante el cual se elimina la dimetilformamida, y se forman nanofibras que contienen dicho polímero y las correspondientes sales acetato precursoras.

Unas condiciones adecuadas para realizar el electrospinning son, por ejemplo, un voltaje de 30 kV, un flujo de entre 1 y 3 ml/h para una aguja, o de 7 ml/h para un sistema *multijet*, una distancia entre la aguja y el colector de 15 cm y una velocidad del colector de 500 rpm.

Se entiende que dichas condiciones son orientativas, y el experto en la materia sabe ajustar dichos parámetros en función de las características deseadas en el producto a preparar.

5 La concentración del polímero en la disolución inicial, preparada en la etapa 1) que se somete al secado por electrospinning está habitualmente comprendida entre el 4% y el 16%.

En una realización preferida, el polímero es polivinilpirrolidona y la concentración de dicho polímero en la disolución inicial preparada en la etapa 1) está preferiblemente comprendida entre el 8% y el 14%, más preferiblemente comprendida entre el 12% y el 13%, donde dichos
10 porcentajes están expresados en peso, es decir, como peso del polímero respecto del peso total de la disolución. En una realización aún más preferida se usa una relación en peso entre polivinilpirrolidona:sales acetato precursoras en la disolución de la etapa 1) comprendida entre 1,1:1 y 1:1,1, más preferiblemente la relación es de aproximadamente 1:1 en peso, y aún más preferiblemente la relación es 1:1. En esta relación se entiende que el peso de las sales
15 acetato precursoras corresponde a la suma de todas las sales empleadas.

En otra realización preferida, el polímero es poliacrilonitrilo y la concentración de dicho polímero en la disolución inicial preparada en la etapa 1) está preferiblemente comprendida entre el 4% y el 8%, donde el porcentaje está expresado en peso, es decir, como peso del
20 polímero respecto del peso total de la disolución. En una realización aún más preferida se usa una relación en peso entre poliacrilonitrilo:sales acetato precursoras en la disolución de la etapa 1) comprendida entre 1:2,1 y 1,1:2, más preferiblemente la relación es de aproximadamente 1:2 en peso, y aún más preferiblemente la relación es 1:2. En esta relación se entiende que el peso de las sales acetato precursoras corresponde a la suma de todas las
25 sales empleadas.

La concentración de las sales acetato precursoras en la disolución inicial, preparada en la etapa 1) que se somete a secado por electrospinning está preferiblemente comprendida entre el 8% y el 16%, más preferiblemente comprendida entre el 10% y el 15%, donde dichos
30 porcentajes están expresados en peso, es decir, como la suma del peso de las sales acetato precursoras respecto del peso total de la disolución.

En una realización particularmente preferida de la invención, la relación molar entre acetato de cobalto:acetato de antimonio en la disolución inicial que es sometida a electrospinning está
35 preferiblemente comprendida entre $(1-x):4,25$ y $(1-x):4,75$, más preferiblemente es $(1-x):4,5$, para preparar las skutteruditas no-rellenadas de fórmula (I) o está preferiblemente comprendida

entre $(1-x'/4):4,25$ y $(1-x'/4):4,75$, más preferiblemente es de $(1-x'/4):4,5$ para preparar las skutteruditas rellenas de fórmula (II), donde x y x' tienen el mismo significado descrito anteriormente para las fórmulas (I) y (II). Así, para la preparación de skutteruditas no dopadas ($x=0$ o $x'=0$), se emplea preferiblemente una relación molar entre acetato de cobalto:acetato de antimonio comprendida entre 1:4,25 y 1:4,75, más preferiblemente dicha relación es 1:4,5.

Tratamiento térmico

Según la etapa 3) del procedimiento de la invención, el residuo seco obtenido tras la eliminación del disolvente, ya sea tras atomización o electrospinning, se somete a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 500°C y 850°C en atmósfera de gas inerte.

Dicho tratamiento térmico se realiza típicamente en un horno adecuado, como los disponibles comercialmente, por ejemplo puede utilizarse un horno modelo CWF 1200, de la empresa Carbolite, provisto con una cámara de gases de Inconel®.

Como es bien conocido para el experto en la materia, el uso de una atmósfera de gas inerte se refiere al uso de un gas que no reaccione, principalmente para evitar reacciones indeseadas de hidrólisis y oxidación, para lo cual suelen emplearse gases nobles o nitrógeno. Los gases inertes más habituales son argón y nitrógeno. Preferiblemente, en el proceso de la presente invención se usa gas argón.

En una realización de la invención, cuando el proceso comprende un secado por atomización en la etapa 2), el tratamiento térmico posterior del producto atomizado, según la etapa 3) del procedimiento de la invención, se efectúa preferiblemente a una temperatura comprendida entre 500°C y 650°C , más preferiblemente comprendida entre 525°C y 575°C , y aún más preferiblemente a una temperatura de 550°C . Dicho tratamiento térmico se efectúa generalmente durante un período comprendido entre 5 y 7 horas, preferiblemente durante 6 horas.

En otra realización, de la invención, cuando el proceso comprende un secado por electrospinning en la etapa 2), el tratamiento térmico posterior del producto resultante del proceso de electrospinning, según la etapa 3) del procedimiento de la invención, se efectúa preferiblemente a una temperatura comprendida entre 700°C y 850°C , más preferiblemente comprendida entre 775°C y 825°C , y aún más preferiblemente a una temperatura de 800°C .

Dicho tratamiento se efectúa generalmente durante un período comprendido entre 2 y 4 horas, preferiblemente durante 3 horas. Preferiblemente el polímero es PVP.

5 En otra realización, de la invención, cuando el proceso comprende un secado por electrospinning en la etapa 2), el tratamiento térmico posterior del producto resultante del proceso de electrospinning, según la etapa 3) del procedimiento de la invención, se efectúa preferiblemente a una temperatura comprendida entre 500° C y 600° C, más preferiblemente comprendida entre 525° C y 575° C, y aún más preferiblemente a una temperatura de 550° C. Dicho tratamiento se efectúa generalmente durante un período comprendido entre 10 y 18
10 horas, preferiblemente durante 16 horas. Preferiblemente el polímero es PAN.

Según una realización preferida de la presente invención, el procedimiento para la preparación de skutteruditas del tipo CoSb_3 de fórmula (I) o de fórmula (II), según se han definido anteriormente, comprende las siguientes etapas:

- 15 1) disolver las sales acetato de cada uno de sus elementos componentes y polivinilpirrolidona en dimetilformamida, en donde preferiblemente la disolución tiene una concentración de polivinilpirrolidona comprendida entre el 5% y el 10%, más preferiblemente comprendida entre el 6% y el 9%, y aún más preferiblemente comprendida entre el 7,5% y el 8,5%; y una concentración de las sales acetato precursoras comprendida entre el 5% y el 10%, más preferiblemente comprendida entre
20 el 6% y el 9%, y aún más preferiblemente comprendida entre el 7,5% y el 8,5%, donde dichos porcentajes están expresados en peso;
- 2) eliminar la dimetilformamida de la disolución preparada en la etapa 1) mediante atomización; y
- 25 3) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa 2) a una temperatura comprendida entre 500° C y 650° C, preferiblemente entre 525° C y 575° C, y aún más preferiblemente a 550° C, en atmósfera de gas inerte durante un período preferiblemente comprendido entre 5 y 7 horas, más preferiblemente durante 6 horas;
 - en donde preferiblemente la relación en peso entre polímero:sales acetato precursoras en la disolución de la etapa 1) está comprendida entre 1,1:1 y 1:1,1;
 - en donde preferiblemente las sales acetato precursoras se usan en una cantidad relativa de acuerdo a una relación molar estequiométrica; y
 - en donde preferiblemente se emplea una polivinilpirrolidona con un peso molecular medio comprendido entre 5.000 g/mol y 2.000.000 g/mol, más preferiblemente
35 comprendido entre 100.000 g/mol y 1.500.000 g/mol, aún más preferiblemente comprendido

entre 1.000.000 g/mol y 1.400.000 g/mol, y aún más preferiblemente con un peso molecular medio de 1.300.000 g/mol.

Una realización preferida de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una skutterudita de fórmula CoSb_3 comprende las siguientes etapas:

- 1) disolver acetato de cobalto (II) y acetato de antimonio (III) según una relación molar 1:3 y polivinilpirrolidona en dimetilformamida; donde preferiblemente la concentración de polivinilpirrolidona está comprendida entre el 5% y el 10%, más preferiblemente comprendida entre el 6% y el 9%, y aún más preferiblemente comprendida entre el 7,5% y el 8,5%; y la concentración de las sales acetato está comprendida entre el 5% y el 10%, más preferiblemente comprendida entre el 6% y el 9%, y aún más preferiblemente comprendida entre el 7,5% y el 8,5%, donde los porcentajes están expresados en peso;
- 2) eliminar la dimetilformamida de la disolución preparada en la etapa 1) mediante atomización; y
- 3) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa 2) a una temperatura comprendida entre 500° C y 650° C, preferiblemente entre 525° C y 575° C, y más preferiblemente a 550° C, en atmósfera de gas inerte preferiblemente durante un período comprendido entre 5 y 7 horas, más preferiblemente durante 6 horas;

en donde preferiblemente la relación en peso entre polímero:sales acetato precursoras en la disolución preparada en la etapa 1) está comprendida entre 1,1:1 y 1:1,1; y

en donde preferiblemente se emplea una polivinilpirrolidona con un peso molecular medio comprendido entre 5.000 g/mol y 2.000.000 g/mol, más preferiblemente comprendido entre 100.000 g/mol y 1.500.000 g/mol, aún más preferiblemente comprendido entre 1.000.000 g/mol y 1.400.000 g/mol, y aún más preferiblemente con un peso molecular medio de 1.300.000 g/mol.

Otra realización preferida de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una skutterudita dopada de fórmula (I) $\text{Co}_{1-x}\text{D}_x\text{Sb}_3$, donde D se elige entre Ni y Fe, y x tiene un valor comprendido en el rango $0 < x \leq 0,4$, más preferiblemente en el rango $0 < x \leq 0,25$, que comprende las siguientes etapas:

- 1) disolver acetato de cobalto (II), acetato de antimonio (III) y una sal elegida entre acetato de hierro (II) y acetato de níquel (II), según una relación molar $(1-x):3:x$ y polivinilpirrolidona en dimetilformamida; donde preferiblemente la concentración de polivinilpirrolidona está comprendida entre el 5% y el 10%, más preferiblemente comprendida entre el 6% y el 9%, y aún más preferiblemente comprendida entre el

7,5% y el 8,5%; y la concentración de las sales acetato precursoras está comprendida entre el 5% y el 10%, más preferiblemente comprendida entre el 6% y el 9%, y aún más preferiblemente comprendida entre el 7,5% y el 8,5%, donde los porcentajes están expresados en peso;

5 2) eliminar la dimetilformamida de la disolución preparada en la etapa 1) mediante atomización; y

3) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa 2) a una temperatura comprendida entre 500° C y 650° C, preferiblemente entre 525° C y 575° C, y aún más preferiblemente a 550° C, en atmósfera de gas inerte durante un período
10 preferiblemente comprendido entre 5 y 7 horas, más preferiblemente durante 6 horas;

en donde preferiblemente la relación en peso entre polímero:sales acetato precursoras en la disolución preparada en la etapa 1) está comprendida entre 1,1:1 y 1:1,1; y

en donde preferiblemente se emplea una polivinilpirrolidona con un peso molecular medio comprendido entre 5.000 g/mol y 2.000.000 g/mol, más preferiblemente
15 comprendido entre 100.000 g/mol y 1.500.000 g/mol, aún más preferiblemente comprendido entre 1.000.000 g/mol y 1.400.000 g/mol, y aún más preferiblemente con un peso molecular medio de 1.300.000 g/mol.

En una realización particularmente preferida de esta realización, D es Ni y x es 0,15. En otra
20 realización particularmente preferida de esta realización, D es Fe y x es 0,2.

Otra realización preferida de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una skutterudita rellena de fórmula (II) $R_yCo_{4-x}D_xSb_{12}$, donde R representa uno, dos, tres, o cuatro elementos de relleno distintos que se eligen entre La, Ce, Yb, Nd, Eu, Pr,
25 Sm, Tl, In y Ba, preferiblemente entre La, Ce, Yb y Ba, y más preferiblemente R representa uno, dos o tres elementos de relleno distintos que se eligen entre La, Yb y Ba; y tiene un valor comprendido en el rango $0 < y \leq 0,75$, preferiblemente en el rango $0 < y \leq 0,5$, y más preferiblemente en el rango $0 < y \leq 0,3$; D se elige entre Ni y Fe; y x' tiene un valor comprendido en el rango $0 \leq x' \leq 1,6$, preferiblemente en el rango $0 \leq x' \leq 1$, que comprende las siguientes etapas:

30 1) disolver acetato de cobalto (II), acetato de antimonio (III), opcionalmente una sal elegida entre acetato de hierro (II) y acetato de níquel (II), y la(s) sal(es) acetato del/los elemento(s) de relleno R, según una relación molar $(4-x'):12:x':y$ y polivinilpirrolidona en dimetilformamida; donde preferiblemente la concentración de polivinilpirrolidona está comprendida entre el 5% y el 10%, más preferiblemente comprendida entre el 6% y el
35 9%, y aún más preferiblemente comprendida entre el 7,5% y el 8,5%; y la concentración de las sales acetato precursoras está comprendida entre el 5% y el 10%, más

preferiblemente comprendida entre el 6% y el 9%, y aún más preferiblemente comprendida entre el 7,5% y el 8,5%, donde los porcentajes están expresados en peso;

2) eliminar la dimetilformamida de la disolución preparada en la etapa 1) mediante atomización; y

5 3) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa 2) a una temperatura comprendida entre 500° C y 650° C, preferiblemente entre 525° C y 575° C, y aún más preferiblemente a 550° C, en atmósfera de gas inerte durante un período preferiblemente comprendido entre 5 y 7 horas, más preferiblemente durante 6 horas;

10 en donde preferiblemente la relación en peso entre polímero:sales acetato precursoras en la disolución preparada en la etapa 1) está comprendida entre 1,1:1 y 1:1,1; y

15 en donde preferiblemente se emplea una polivinilpirrolidona con un peso molecular medio comprendido entre 5.000 g/mol y 2.000.000 g/mol, más preferiblemente comprendido entre 100.000 g/mol y 1.500.000 g/mol, aún más preferiblemente comprendido entre 1.000.000 g/mol y 1.400.000 g/mol, y aún más preferiblemente con un peso molecular medio de 1.300.000 g/mol.

En una realización particularmente preferida de esta realización, la skutterudita de fórmula (II) es $\text{Yb}_{0,002}\text{Ba}_{0,08}\text{La}_{0,05}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, esto es, R representa los elementos R^1 , R^2 y R^3 , donde R^1 es Yb, R^2 es Ba y R^3 es La, $y_1=0,002$, $y_2=0,08$, $y_3=0,05$, $y=y_1+y_2+y_3=0,132$, y $x'=0$. En otra realización particularmente preferida de esta realización, la skutterudita de fórmula (II) es $\text{Ba}_{0,3}\text{Ni}_{0,05}\text{Co}_{3,95}\text{Sb}_{12}$, esto es, R representa un solo elemento R^1 que es Ba, $y=y_1=0,3$, D es Ni y $x'=0,05$.

25 Según una realización preferida de la presente invención, el procedimiento para la preparación de skutteruditas del tipo CoSb_3 de fórmula (I) o de fórmula (II), según se han definido anteriormente, comprende las siguientes etapas:

1) disolver las sales acetato de cada uno de sus elementos componentes, donde la relación molar acetato de cobalto:acetato de antimonio está comprendida entre $(1-x):4,25$ y $(1-x):4,75$ o entre $(1-x'/4):4,25$ y $(1-x'/4):4,75$, más preferiblemente dicha relación es $(1-x):4,5$ o $(1-x'/4):4,5$, y polivinilpirrolidona en dimetilformamida, donde preferiblemente la concentración de polivinilpirrolidona está comprendida entre el 8% y el 15%, más preferiblemente comprendida entre el 10% y el 14%, y aún más preferiblemente comprendida entre el 12% y el 13%; y la concentración de las sales acetato precursoras está comprendida entre el 8% y el 15%, más preferiblemente comprendida entre el 10% y el 14%, y aún más preferiblemente comprendida entre el 12% y el 13%, donde los porcentajes están expresados en peso;

2) eliminar la dimetilformamida de la disolución preparada en la etapa 1) mediante electrospinning; y

3) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa 2) a una temperatura comprendida entre 700° C y 850° C, preferiblemente entre 775° C y 825° C, y más preferiblemente a aproximadamente 800° C en atmósfera de gas inerte durante un período preferiblemente comprendido entre 2 y 4 horas, más preferiblemente durante aproximadamente 3 horas;

en donde preferiblemente la relación en peso entre polímero:sales acetato precursoras en la disolución preparada en la etapa 1) está comprendida entre 1,1:1 y 1:1,1; y

en donde preferiblemente se emplea una polivinilpirrolidona con un peso molecular medio comprendido entre 5.000 g/mol y 2.000.000 g/mol, más preferiblemente comprendido entre 100.000 g/mol y 1.500.000 g/mol, aún más preferiblemente comprendido entre 1.000.000 g/mol y 1.400.000 g/mol, y aún más preferiblemente con un peso molecular medio de 1.300.000 g/mol.

Una realización preferida de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una skutterudita no dopada y no-rellena, de fórmula CoSb_3 que comprende las siguientes etapas:

1) disolver acetato de cobalto (II) y acetato de antimonio (III) según una relación molar comprendida entre 1:4,25 y 1:4,75, preferiblemente de 1:4,5, y polivinilpirrolidona en dimetilformamida; donde preferiblemente la concentración de polivinilpirrolidona está comprendida entre el 8% y el 15%, más preferiblemente comprendida entre el 10% y el 14%, y aún más preferiblemente comprendida entre el 12% y el 13%; y la concentración de las sales acetato precursoras está comprendida entre el 8% y el 15%, más preferiblemente comprendida entre el 10% y el 14%, y aún más preferiblemente comprendida entre el 12% y el 13%, donde los porcentajes están expresados en peso;

2) eliminar la dimetilformamida de la disolución preparada en la etapa 1) mediante electrospinning; y

3) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa 2) a una temperatura comprendida entre 700° C y 850°C, preferiblemente comprendida entre 775° C y 825° C, y más preferiblemente a aproximadamente 800° C en atmósfera de gas inerte durante un período preferiblemente comprendido entre 2 y 4 horas, más preferiblemente durante aproximadamente 3 horas;

en donde preferiblemente la relación en peso entre polímero:sales acetato precursoras en la disolución preparada en la etapa 1) está comprendida entre 1,1:1 y 1:1,1; y

en donde preferiblemente se emplea una polivinilpirrolidona con un peso molecular medio comprendido entre 5.000 g/mol y 2.000.000 g/mol, más preferiblemente comprendido entre 100.000 g/mol y 1.500.000 g/mol, aún más preferiblemente comprendido entre 1.000.000 g/mol y 1.400.000 g/mol, y aún más preferiblemente con un peso molecular medio de 1.300.000 g/mol.

Otra realización preferida de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de skutteruditas del tipo CoSb_3 de fórmula (I) o de fórmula (II), según se han definido anteriormente, comprende las siguientes etapas que comprende las siguientes etapas:

- 1) disolver las sales acetato de cada uno de sus elementos componentes donde la relación molar acetato de cobalto:acetato de antimonio está comprendida entre $(1-x):4,25$ y $(1-x):4,75$ o entre $(1-x/4):4,25$ y $(1-x/4):4,75$, más preferiblemente dicha relación es $(1-x):4,5$ o $(1-x/4):4,5$, y poliacrilonitrilo en dimetilformamida; donde preferiblemente la concentración de poliacrilonitrilo está comprendida entre el 4% y el 10%, más preferiblemente comprendida entre el 7% y el 8%; y la concentración de las sales acetato precursoras está comprendida entre el 8% y el 20%, más preferiblemente comprendida entre el 14% y el 16%, donde los porcentajes están expresados en peso;
- 2) eliminar la dimetilformamida de la disolución preparada en la etapa 1) mediante electrospinning; y
- 3) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa 2) a una temperatura comprendida entre 500°C y 600°C , preferiblemente comprendida entre 525°C y 575°C , y más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 550°C en atmósfera de gas inerte durante un período preferiblemente comprendido entre 10 y 18 horas, más preferiblemente durante aproximadamente 16 horas;

en donde preferiblemente la relación en peso entre polímero:sales acetato precursoras en la disolución preparada en la etapa 1) está comprendida entre 1,1:2 y 1:2,1, más preferiblemente es aproximadamente 1:2; y

en donde preferiblemente se emplea un poliacrilonitrilo con un peso molecular medio comprendido entre 100.000 g/mol y 200.000 g/mol, más preferiblemente se emplea un PAN con un peso molecular medio de aproximadamente 150.000 g/mol.

Otra realización preferida de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una skutterudita no dopada y no-rellena de fórmula CoSb_3 que comprende las siguientes etapas:

- 1) disolver acetato de cobalto (II) y acetato de antimonio (III) según una relación molar comprendida entre $1:4,25$ y $1:4,75$, más preferiblemente dicha relación es $1:4,5$, y

poliacrilonitrilo en dimetilformamida; donde preferiblemente la concentración de poliacrilonitrilo está comprendida entre el 4% y el 10%, más preferiblemente comprendida entre el 7% y el 8%; y la concentración de las sales acetato precursoras está comprendida entre el 8% y el 20%, más preferiblemente comprendida entre el 14% y el 16%, donde los porcentajes están expresados en peso;

2) eliminar la dimetilformamida de la disolución preparada en la etapa 1) mediante electrospinning; y

3) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa 2) a una temperatura comprendida entre 500° C y 600° C, preferiblemente comprendida entre 525° C y 575° C, y más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 550° C en atmósfera de gas inerte durante un período preferiblemente comprendido entre 10 y 18 horas, más preferiblemente durante aproximadamente 16 horas;

en donde preferiblemente la relación en peso entre polímero:sales acetato precursoras en la disolución preparada en la etapa 1) está comprendida entre 1,1:2 y 1:2,1, más preferiblemente es aproximadamente 1:2; y

en donde preferiblemente se emplea un poliacrilonitrilo con un peso molecular medio comprendido entre 100.000 g/mol y 200.000 g/mol, más preferiblemente se emplea un PAN con un peso molecular medio de aproximadamente 150.000 g/mol.

Los siguientes ejemplos se ofrecen a modo de ilustración de la presente invención, si bien no deben ser interpretados como limitantes de la misma.

Ejemplos

Productos de partida e instrumentación empleados en la preparación de los productos de los ejemplos

Para realizar el secado por atomización se empleó un atomizador comercial, modelo Mini Spray Dryer B-290, de la empresa Buchi.

Para realizar el secado por electrospinning se utilizó un equipo comercial, modelo NF-103 de la empresa MECC Co. Ltd.

Para el tratamiento térmico en atmósfera inerte, se utilizó en un horno modelo CWF 1200, de la empresa Carbolite, provisto con una cámara de gases de Inconel®.

Para observar y obtener imágenes de las nanoestructuras obtenidas en los ejemplos, se utilizó un microscopio electrónico de barrido, o SEM (del inglés *Scanning Electron Microscope*), modelo JSM-6010-LV de la empresa JEOL.

- 5 Para obtener los difractogramas de rayos-X, o XRD (del inglés *X-Ray Diffraction*) de las skutteruditas obtenidas, se utilizó un difractómetro modelo Philips X'Pert de cuatro círculos.

Se utilizaron los siguientes disolventes y reactivos: *N,N*-dimetilformamida (DMF) de la empresa Sigma-Aldrich, poliacrilonitrilo (PAN) en polvo de peso molecular 150.000 y polivinilpirrolidona (PVP) en polvo de peso molecular 1.300.000, ambos de la empresa Sigma-Aldrich; acetato de cobalto (III) tetrahidrato (98% de pureza) de la empresa Alfa-Aesar; acetato de antimonio (III) (97% de pureza), acetato de níquel (II) tetrahidrato (99,999% de pureza), acetato de bario (II) (99% de pureza), acetato de lantano (III) (pureza superior al 99,99%), acetato de iterbio (III) (99,999% de pureza), y acetato de hierro (II) (99,999% de pureza), todos ellos de la empresa Sigma-Aldrich

Ejemplo 1: Preparación de skutterudita nanoestructurada de fórmula CoSb_3 según el procedimiento de la invención, mediante secado por atomización

En un recipiente se disolvieron 11,07 g de PVP en 50 g de DMF. En un segundo recipiente se preparó una disolución con las sales acetato precursoras, es decir, el acetato de antimonio (III) y el acetato de cobalto (II) según una relación molar 3:1 entre ambas, para lo cual se disolvieron 8,6634 g de acetato de antimonio (III) ($\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) en 50 g de DMF, y a continuación se añadieron lentamente 2,4066 g de acetato de cobalto (II) tetrahidrato ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) manteniendo el recipiente en un baño de ultrasonidos durante 1 hora, tras lo que se obtuvo una disolución de color rosa.

Ambas disoluciones se mezclaron bajo agitación mecánica vigorosa utilizando un agitador Dispermat[®] CV3, añadiéndose 15 g adicionales de DMF. La disolución resultante se dejó durante la noche bajo agitación magnética.

A continuación, la disolución se sometió a un proceso de secado por atomización, a una temperatura de 170° C y con un flujo de 6 ml/min. Se obtuvo un sólido fibroso de color rosado formado por micropartículas y nanofibras (15 g).

En la Figura 1-A se muestra una fotografía del sólido obtenido (fotografía de la izquierda) y dos imágenes (fotografía del centro y de la derecha) obtenidas con el microscopio electrónico de barrido donde se observa la nanoestructuración de este intermedio.

- 5 10 g de este sólido se trataron térmicamente bajo atmósfera de argón en un horno a una temperatura de 550° C durante 6 h, según una velocidad de calentamiento de 10° C/min, tras lo cual se obtuvieron 4 g de skutterudita CoSb_3 (rendimiento del 40%).

En la Figura 1-B se muestra una fotografía de la skutterudita obtenida (fotografía de la izquierda) y dos imágenes (fotografía del centro y de la derecha) obtenidas con el microscopio electrónico de barrido, donde se observa la nanoestructura de la skutterudita.

En la Figura 1-C se muestra el difractograma de rayos-X de la skutterudita de fórmula CoSb_3 obtenida en este ejemplo, que presenta un alto grado de pureza, y que está caracterizado porque comprende picos a los siguientes ángulos 2-Theta: 31,64; 37,56; 45,18; 47,48; 49,74; 51,84; 59,92; 61,82; 69,14 y $70,95 \pm 0,02$.

Ejemplo 2: Preparación de la skutterudita nanoestructurada dopada de fórmula $\text{Ni}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{Sb}_3$ según el procedimiento de la invención, mediante secado por atomización

Para preparar la skutterudita del tipo CoSb_3 dopada con níquel ($x=0,15$) se siguió un procedimiento análogo al del Ejemplo 1, pero añadiendo la sal acetato de níquel como tercer precursor.

25 Así, en un recipiente se disolvieron 44,28 g de PVP en 200 g de DMF. En un segundo recipiente se preparó una disolución con las sales acetato precursoras, es decir, el acetato de antimonio (III), el acetato de cobalto (II) y el acetato de níquel (II) según una relación estequiométrica entre Sb:Co:Ni, esto es, 3:0,85:0,15, para lo cual se disolvieron 34,6548 g de acetato de antimonio (III) ($\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) en 200 g de DMF, y a continuación se añadieron lentamente 8,1825 g de acetato de cobalto (II) tetrahidrato ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y 1,4426 g de acetato de níquel tetrahidrato ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) manteniendo el recipiente en un baño de ultrasonidos durante 1 hora. Ambas disoluciones se mezclaron bajo agitación mecánica vigorosa utilizando un agitador Dispermat® CV3, añadiéndose 15 g adicionales de DMF. La disolución resultante se dejó durante la noche bajo agitación magnética.

35

Dicha disolución se sometió al proceso de secado por atomización a una temperatura de 170° C y con un flujo de 6 ml/min. El producto sólido intermedio obtenido se trató térmicamente bajo atmósfera de argón con una velocidad de calentamiento de 10° C/min, a una temperatura de 550° C durante 6 horas.

5 Se obtuvieron aproximadamente 25 g de skutterudita dopada de fórmula $\text{Ni}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{Sb}_3$ a partir de 72 g del intermedio atomizado (rendimiento 35%).

10 En la Figura 2-A se muestra el espectro de difracción de rayos-X de la skutterudita dopada obtenida.

En la Figura 2-B se muestra una imagen obtenida con el microscopio electrónico de barrido, SEM, donde se observa la nanoestructuración la skutterudita dopada obtenida.

15 Ejemplo 3: Preparación de la skutterudita nanoestructurada dopada de fórmula $\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Sb}_3$ según el procedimiento de la invención, mediante secado por atomización

Se preparó una skutterudita de tipo CoSb_3 dopada con hierro ($x=0,2$), según la fórmula $\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Sb}_3$, para lo cual se emplearon las sales precursoras acetato, según una relación molar estequiométrica entre Sb:Co:Fe, es decir, 3:0,8:0,2.

20 Para ello se siguió el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 2 utilizando los siguientes productos de partida: 44,28 g de PVP, 35,11404 g de $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, 7,8030 g de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 1,362 g de $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, y un total de 460 mg de DMF, al igual que en el ejemplo anterior.

25 Siguiendo un procedimiento análogo al del Ejemplo 2, con las mismas condiciones en la atomización y en el tratamiento térmico, se obtuvo finalmente la skutterudita dopada del título, $\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Sb}_3$. Se obtuvieron aproximadamente 17 g de este compuesto, a partir de 50 g de precursores (rendimiento del 34%).

30 En la Figura 3 se muestra el espectro de difracción de rayos-X de la skutterudita dopada obtenida.

35 Ejemplos 4 y 5: Preparación de las skutteruditas nanoestructuradas rellenas (*rattled*) de fórmula $\text{Yb}_{0,002}\text{Ba}_{0,08}\text{La}_{0,05}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ y $\text{Ba}_{0,3}\text{Ni}_{0,05}\text{Co}_{3,95}\text{Sb}_{12}$ según el procedimiento de la invención, mediante secado por atomización

Seguendo un procedimiento análogo al utilizado en los Ejemplos 2 y 3, se prepararon dos skutteruditas rellenas, concretamente de fórmulas $\text{Yb}_{0,002}\text{Ba}_{0,08}\text{La}_{0,05}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (rellena con Yb, Ba y La, $y=0,002+0,08+0,05=0,132$) y $\text{Ba}_{0,3}\text{Ni}_{0,05}\text{Co}_{3,95}\text{Sb}_{12}$ (rellena con Ba, $y=0,3$, y dopada con Ni, $x'=0,05$). Se utilizaron los productos de partida que se detallan en la siguiente tabla:

5

	Ejemplo 4 $\text{Yb}_{0,002}\text{Ba}_{0,08}\text{La}_{0,05}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	Ejemplo 5 $\text{Ba}_{0,3}\text{Ni}_{0,05}\text{Co}_{3,95}\text{Sb}_{12}$
Polímero (PVP)	44,28 g	44,28 g
Sales acetato precursoras	34,3763 g $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 9,5512 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,0067 g $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 0,1514 g $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 0,1958 g $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	34,084 g $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 9,3496 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,1182 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,7279 g $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Disolvente (DMF)	460 g	460 g

En ambos casos se siguió un procedimiento análogo, preparándose una disolución con el polímero en 200 g de DMF y otra disolución con las sales acetato precursoras en 200 g de DMF, en este caso disolviendo primero la sal de antimonio y añadiendo el resto gradualmente, y mezclando finalmente ambas soluciones, con agitación vigorosa, añadiendo 60 g adicionales de DMF. Tras dejar la mezcla con agitación magnética durante la noche, se procedió a su atomización ($T=170^\circ\text{C}$, flujo=6 ml/min).

El atomizado obtenido se trató térmicamente en atmósfera de argón, con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, a una temperatura de 550°C durante 6h.

Se obtuvieron respectivamente 19 g de la skutterudita rellena (*rattled*) de fórmula $\text{Yb}_{0,002}\text{Ba}_{0,08}\text{La}_{0,05}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ a partir de 55 g de precursores (rendimiento del 35%) y 18 g de la skutterudita dopada y rellena de fórmula $\text{Ba}_{0,3}\text{Ni}_{0,05}\text{Co}_{3,95}\text{Sb}_{12}$ a partir de 50 de precursores (rendimiento del 36%).

En la Figura 4 y la Figura 5 se muestran, respectivamente, el difractograma de rayos-X de la skutterudita $\text{Yb}_{0,002}\text{Ba}_{0,08}\text{La}_{0,05}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ y de la skutterudita $\text{Ba}_{0,3}\text{Ni}_{0,05}\text{Co}_{3,95}\text{Sb}_{12}$, donde se confirma la fase CoSb_3 .

25

Ejemplo 6: Preparación de skutterudita nanoestructurada de fórmula CoSb_3 según el procedimiento de la invención, usando PVP como polímero y secado por electrospinning

En un recipiente se disolvieron 16,9394 g de PVP en 47 g de DMF. En un segundo recipiente se preparó una disolución con las sales acetato precursoras, es decir, el acetato de antimonio (III) y el acetato de cobalto (II) según una relación molar 4,5:1 entre ambas, para lo cual se disolvieron 14,2926 g de $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ en 47 g de DMF, y a continuación se añadieron lentamente 2,6468 g de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ manteniendo el recipiente en un baño de ultrasonidos durante 1 hora, tras lo que se obtuvo una solución de color rosa.

Ambas soluciones se mezclaron bajo agitación mecánica vigorosa utilizando un agitador Dispermat® CV3, añadiéndose 10 g adicionales de DMF. La disolución resultante se dejó durante la noche bajo agitación magnética.

A continuación, la disolución se sometió a un proceso de electrospinning con las siguientes condiciones: voltaje=30 kV, flujo=1-3 ml/h (1 aguja) o 7 ml/h (*multijet*), distancia aguja-colector=15 cm, velocidad del colector=500 rpm. Se obtuvieron nanofibras de color rosado, formando una malla.

En la Figura 6-A se muestra una imagen de las nanofibras resultantes tras el proceso de electrospinning, obtenida con el microscopio electrónico de barrido.

Este producto resultante del electrospinning se sometió a tratamiento térmico en atmósfera de argón, utilizando una velocidad de calentamiento de $10^\circ \text{C}/\text{min}$, a una temperatura de 800°C durante 3h, tras lo cual se obtuvo la skutterudita de fórmula CoSb_3 .

La Figura 6-B corresponde a una imagen obtenida con el microscopio electrónico de barrido, donde se muestra la skutterudita obtenida después del tratamiento térmico.

En la Figura 6-C se muestra el difractograma de rayos-X de la skutterudita de fórmula CoSb_3 obtenida, en este ejemplo, que presenta un alto grado de pureza y que muestra un perfil análogo al del producto obtenido en el Ejemplo 1, con picos a los siguientes ángulos 2-Theta: 31,40; 37,36; 44,98; 47,25; 49,49; 51,70; 59,77; 61,74 y $70,79 \pm 0,02$.

Ejemplo 7: Preparación de skutterudita nanoestructurada de fórmula CoSb_3 según el procedimiento de la invención, usando PAN como polímero y secado por electrospinning

El procedimiento empleado fue análogo al descrito en el Ejemplo 6, pero en este caso el polímero empleado fue poliacrilonitrilo (PAN) en lugar de polivinilpirrolidona (PVP).

Se emplearon en este caso 5,63 g de PAN, 8,92 g de $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, 1,65 g de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 29,4 g de DMF. La relación molar entre la sal de cobalto y la sal de antimonio era, al igual que en el ejemplo anterior, de 1:4,5. De forma análoga a los ejemplos anteriores, se disolvió por un lado el polímero en 29,4 g de DMF, y por otro lado se disolvieron las sales acetato precursoras en 29,4 g de DMF, mezclándose a continuación ambas soluciones,

La disolución obtenida se mantuvo bajo agitación durante la noche, y se sometió a un proceso de electrospinning utilizando las mismas condiciones que en Ejemplo 7.

En la Figura 7-A se muestra una fotografía del producto obtenido tras el proceso de electrospinning (imagen de la izquierda) y una imagen de dicho producto obtenida con el microscopio electrónico de barrido, donde se observa la estructura de nanofibras (imagen de la derecha).

Este producto resultante del electrospinning se sometió a tratamiento térmico en atmósfera de argón, utilizando una velocidad de calentamiento de $10^\circ \text{C}/\text{min}$, a una temperatura de 550°C durante 16h, tras lo cual se obtuvo la skutterudita de fórmula CoSb_3 del título. El producto obtenido presentó un difractograma de rayos-X substancialmente análogo al del producto obtenido en el Ejemplo 1.

En la Figura 7-B se muestra una fotografía de la skutterudita obtenida (imagen de la izquierda) y una imagen de dicha skutterudita obtenida con el microscopio electrónico (imagen de la derecha).

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de skutteruditas del tipo CoSb_3 , seleccionadas de entre el compuesto de fórmula general (I):



en donde:

D es Ni o Fe, y

x está comprendido entre 0 y 0,4, y

el compuesto de fórmula general (II):



en donde:

D es Ni o Fe,

x' está comprendido entre 0 y 1,6,

y es superior a 0 e inferior o igual a 0,75, y

15 R representa uno, dos, tres o cuatro elementos diferentes seleccionados de entre el grupo formado por La, Ce, Yb, Nd, Eu, Pr, Sm, Tl, In y Ba,

caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- 1) disolver las sales acetato de cada uno de sus elementos componentes, y un polímero elegido entre polivinilpirrolidona y poliacrilonitrilo en dimetilformamida;
- 20 2) eliminar la dimetilformamida de la disolución preparada en la etapa 1) mediante atomización o electrospinning; y
- 3) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa 2) a una temperatura comprendida entre 500° C y 850° C en atmósfera de gas inerte.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque x está comprendido entre 0 y 0,25; x' está comprendido entre 0 y 1; e y es superior a 0 e inferior o igual a 0,5.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque y es superior a 0 e inferior o igual a 0,3.

30 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en las skutteruditas de fórmula general (II) R se selecciona de entre el grupo formado por La, Ce, Yb y Ba.

35 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la etapa 2) se realiza por atomización.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la concentración del polímero en la disolución preparada en la etapa 1) está comprendida entre el 5% y el 10% en peso.
- 5 7. Procedimiento según las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado porque el polímero es polivinilpirrolidona.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque la concentración de las sales acetato precursoras en la disolución preparada en la etapa 1) está
10 comprendida entre el 5% y el 10% en peso.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque la relación en peso entre polímero:sales acetato precursoras en la disolución preparada en la etapa 1) está comprendida entre 1,1:1 y 1:1,1.
15
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizado porque la proporción entre las sales acetato precursoras empleadas para preparar la disolución de la disolución de la etapa 1) es según una relación molar estequiométrica.
- 20 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, caracterizado porque el tratamiento térmico de la etapa 3) se efectúa preferiblemente a una temperatura comprendida entre 500° C y 650°.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la
25 etapa 2) se realiza por electrospinning.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se utiliza polivinilpirrolidona en la etapa 1).
- 30 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la concentración de la polivinilpirrolidona en la disolución preparada en la etapa 1) está comprendida entre el 8% y el 14%, expresado en peso.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la relación en peso entre
35 polivinilpirrolidona:sales acetato precursoras en la disolución de la etapa 1) está comprendida entre 1,1:1 y 1:1,1.

16. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se utiliza poliacrilonitrilo en la etapa 1).

5 17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque la concentración de poliacrilonitrilo en la disolución preparada en la etapa 1) está comprendida entre 4% y el 8%, expresado en peso.

10 18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque la relación en peso entre poliacrilonitrilo:sales acetato precursoras en la disolución de la etapa 1) está comprendida entre 1:2,1 y 1,1:2.

19. Procedimiento según la reivindicación 1 para la preparación de una skutterudita de fórmula CoSb_3 , caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- 15 1) disolver acetato de cobalto (II) y acetato de antimonio (III) según una relación molar 1:3 y polivinilpirrolidona en dimetilformamida; donde la concentración de polivinilpirrolidona está comprendida entre el 5% y el 10% y la concentración de las sales acetato está comprendida entre el 5% y el 10%, donde los porcentajes están expresados en peso;
- 20 2) eliminar la dimetilformamida de la disolución preparada en la etapa 1) mediante atomización; y
- 3) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa 2) a una temperatura comprendida entre 500° C y 650° C en atmósfera de gas inerte durante un período comprendido entre 5 y 7 horas.

25 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 para la preparación de una skutterudita de fórmula (I), caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- 1) disolver acetato de cobalto (II), acetato de antimonio (III) y una sal elegida entre acetato de hierro (II) y acetato de níquel (II), según una relación molar $(1-x):3:x$ y polivinilpirrolidona en dimetilformamida; donde la concentración de polivinilpirrolidona está comprendida entre el 5% y el 10%, y la concentración de las sales acetato está comprendida entre el 5% y el 10%, donde los porcentajes están expresados en peso;
- 30 2) eliminar la dimetilformamida de la disolución preparada en la etapa 1) mediante atomización; y
- 3) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa 2) a una temperatura comprendida entre 500° C y 650° C en atmósfera de gas inerte durante un período comprendido entre 5 y 7 horas.
- 35

21. Procedimiento según la reivindicación 1 para la preparación de una skutterudita de fórmula (II), caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- 5 1) disolver acetato de cobalto (II), acetato de antimonio (III), opcionalmente una sal elegida entre acetato de hierro (II) y acetato de níquel (II), y la(s) sal(es) acetato del/los elemento(s) de relleno R, según una relación molar $(4-x):12:x:y$ y polivinilpirrolidona en dimetilformamida; donde la concentración de polivinilpirrolidona está comprendida entre el 5% y el 10%, y la concentración de las sales acetato precursoras está comprendida entre el 5% y el 10%, donde los porcentajes están expresados en peso;
- 10 2) eliminar la dimetilformamida de la disolución preparada en la etapa 1) mediante atomización; y
- 3) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa 2) a una temperatura comprendida entre 500° C y 650° C, en atmósfera de gas inerte durante un período comprendido entre 5 y 7 horas.

15 22. Procedimiento según la reivindicación 1 para la preparación de una skutterudita de fórmula CoSb_3 , caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

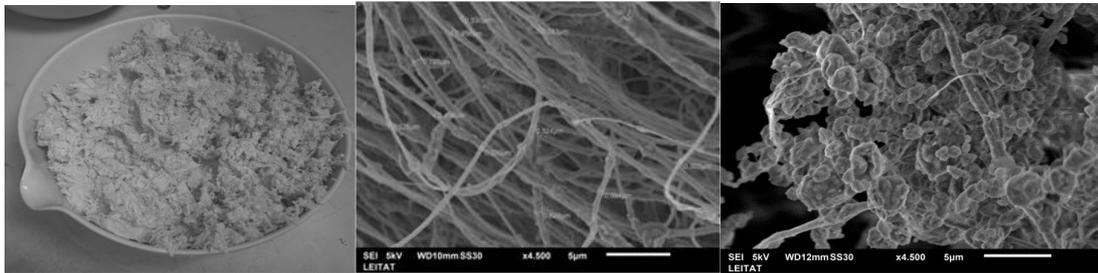
- 20 1) disolver acetato de cobalto (II) y acetato de antimonio (III) según una relación molar comprendida entre 1:4,25 y 1:4,75, y polivinilpirrolidona en dimetilformamida; donde la concentración de polivinilpirrolidona está comprendida entre el 8% y el 15%, y la concentración de las sales acetato precursoras está comprendida entre el 8% y el 15%, donde los porcentajes están expresados en peso;
- 2) eliminar la dimetilformamida de la disolución preparada en la etapa 1) mediante electrospinning; y
- 25 3) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa 2) a una temperatura comprendida entre 700° C y 850° C en atmósfera de gas inerte durante un período comprendido entre 2 y 4 horas.

30 23. Procedimiento según la reivindicación 1 para la preparación de una skutterudita de fórmula CoSb_3 , caracterizada porque comprende las siguientes etapas:

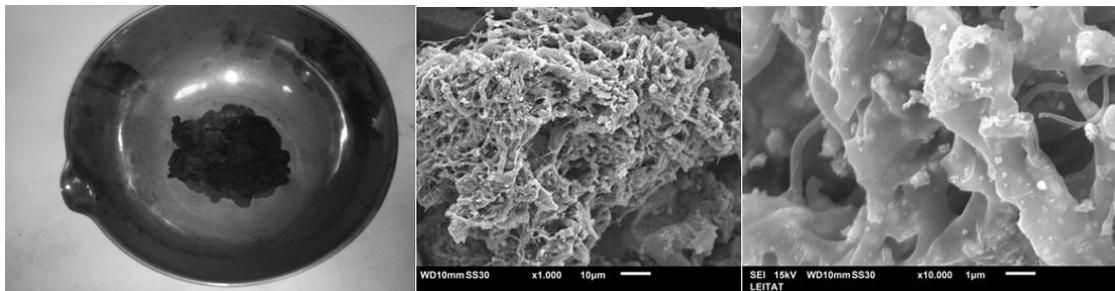
- 35 1) disolver acetato de cobalto (II) y acetato de antimonio (III) según una relación molar comprendida entre 1:4,25 y 1:4,75, y poliacrilonitrilo en dimetilformamida; en donde la concentración de poliacrilonitrilo está comprendida entre el 4% y el 10%, y la concentración de las sales acetato precursoras está comprendida entre el 8% y el 20%, donde los porcentajes están expresados en peso;

- 2) eliminar la dimetilformamida de la disolución preparada en la etapa 1) mediante electrospinning; y
- 3) tratar térmicamente el producto obtenido en la etapa 2) a una temperatura comprendida entre 500° C y 600° C, en atmósfera de gas inerte durante un período comprendido entre 10 y 18 horas.

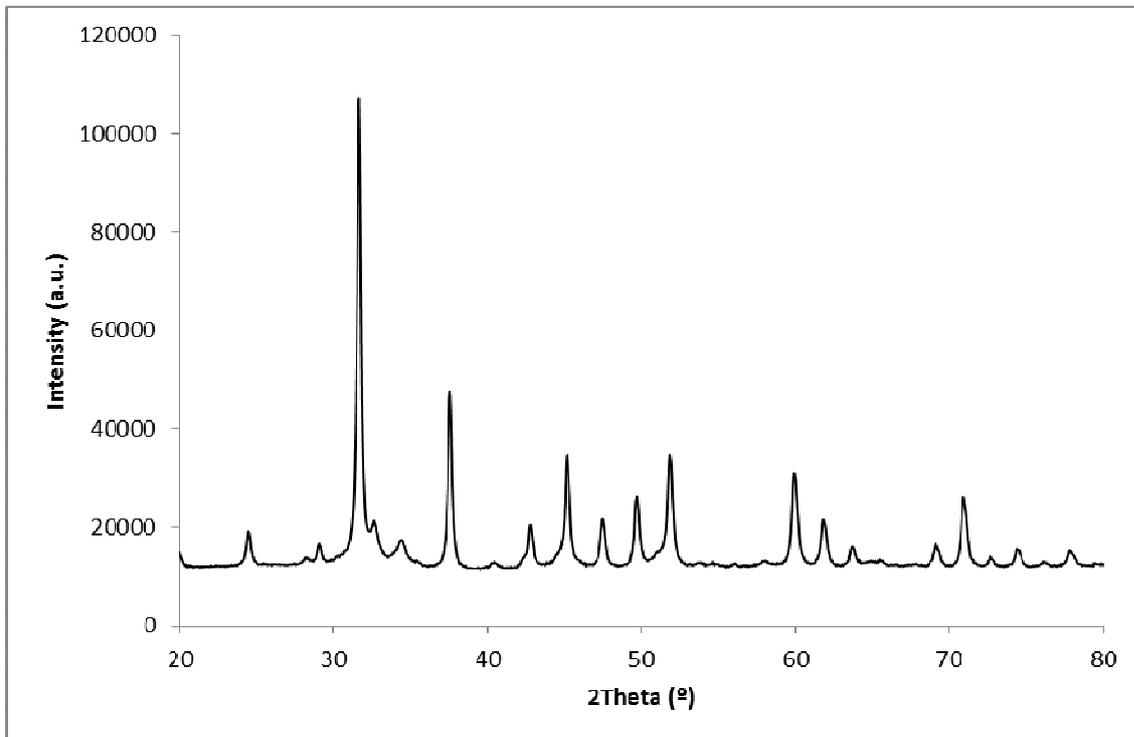
5



A

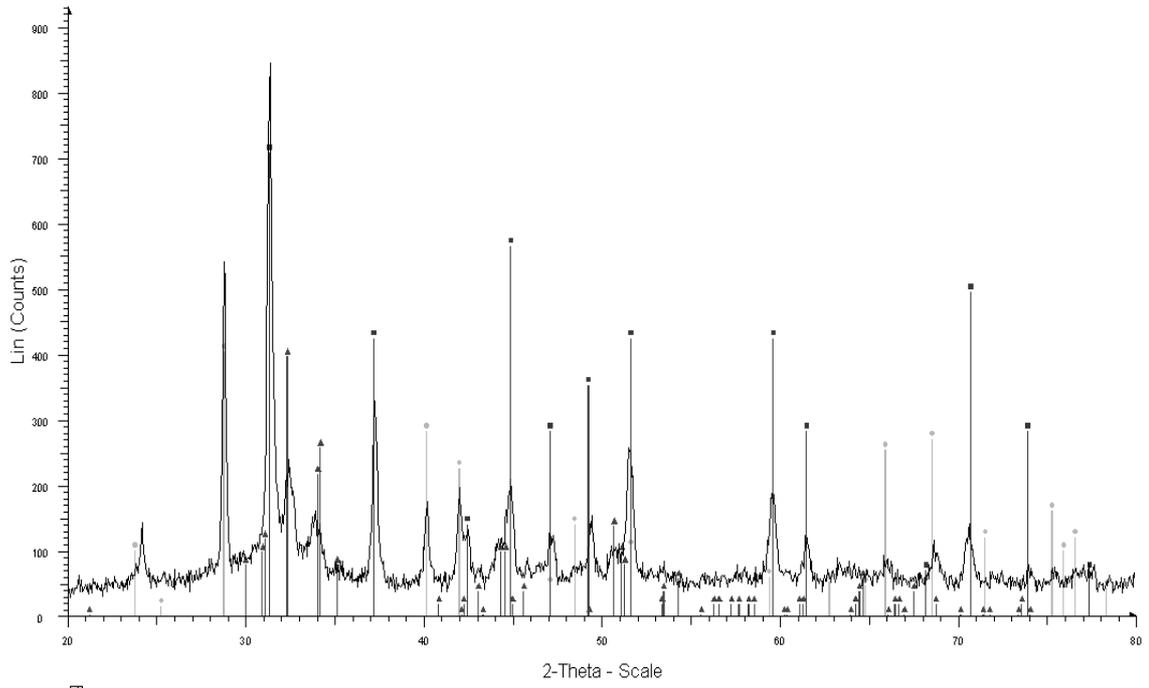


B

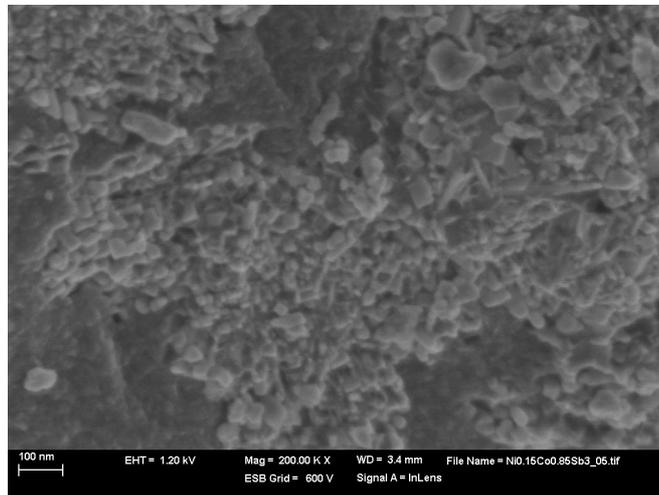


C

FIGURA 1



A



B

FIGURA 2

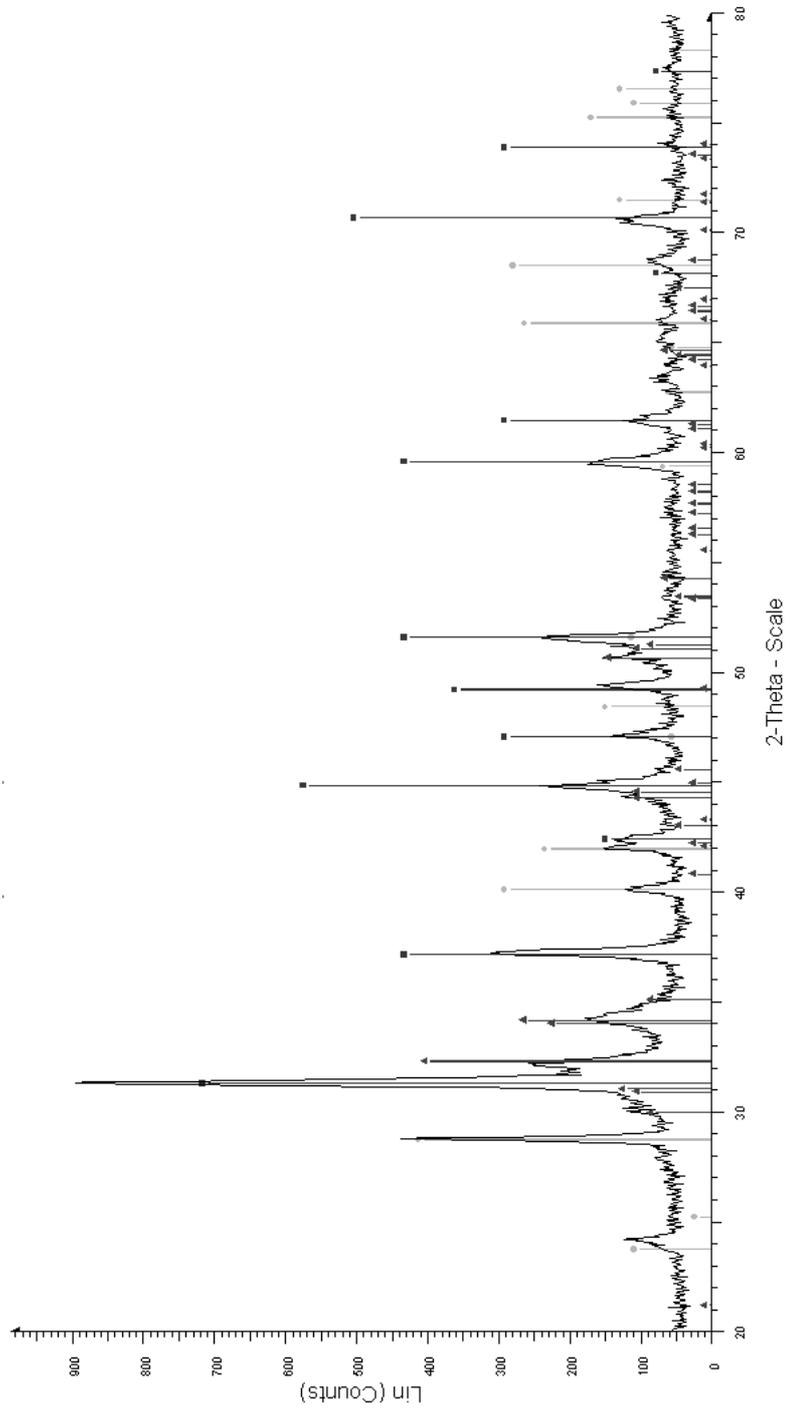


FIGURA 3

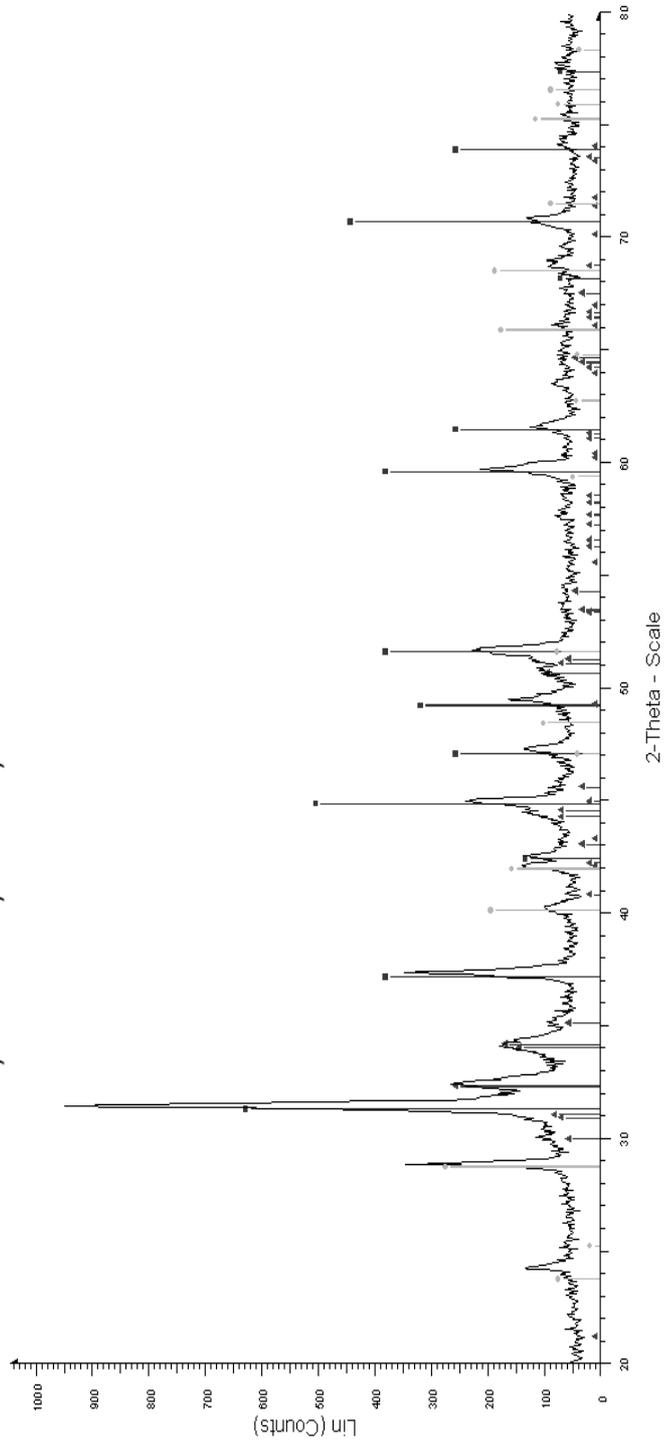


FIGURA 4

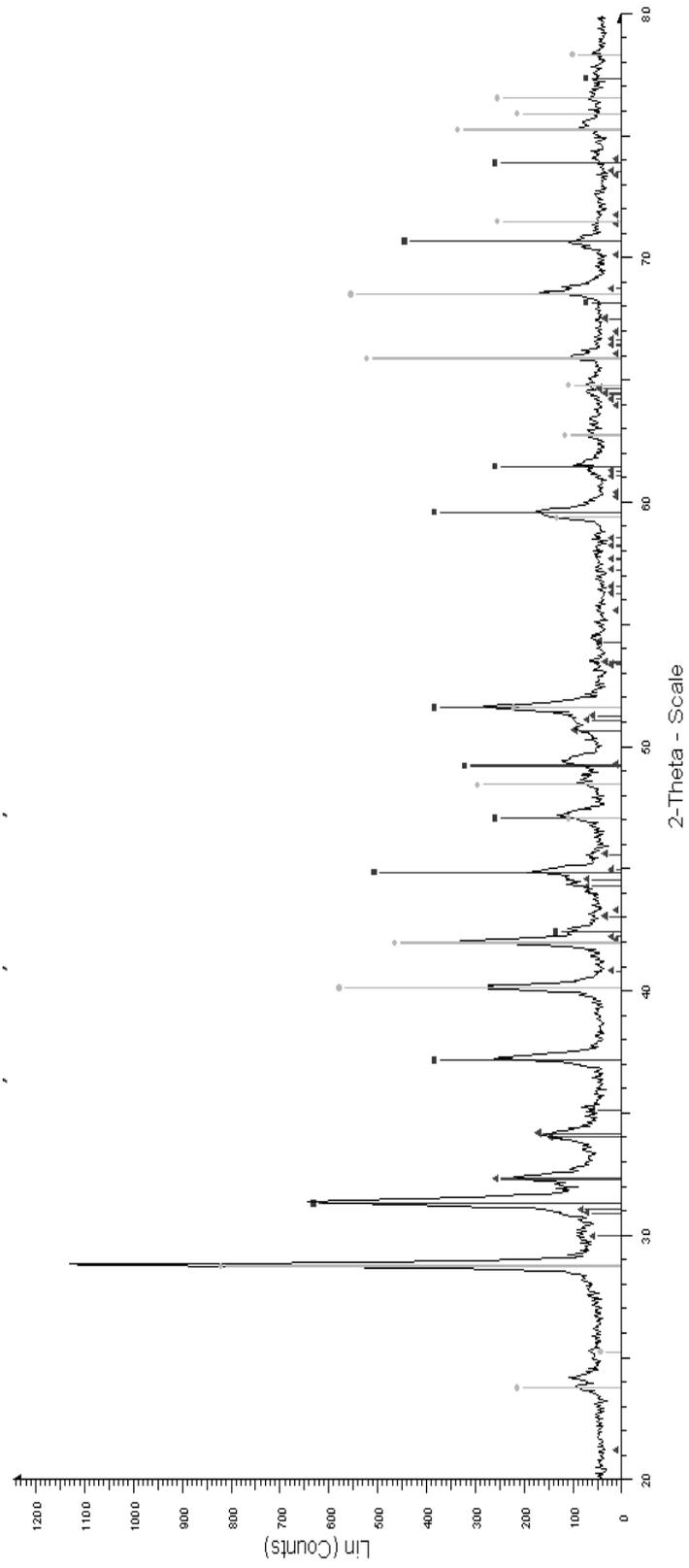
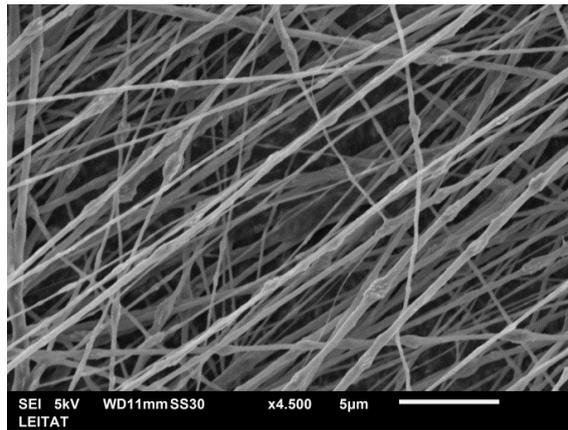
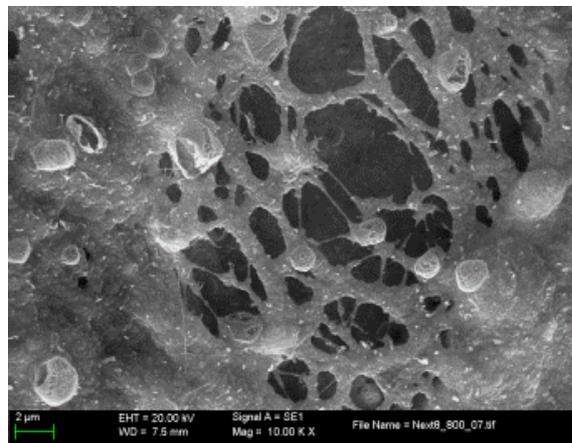


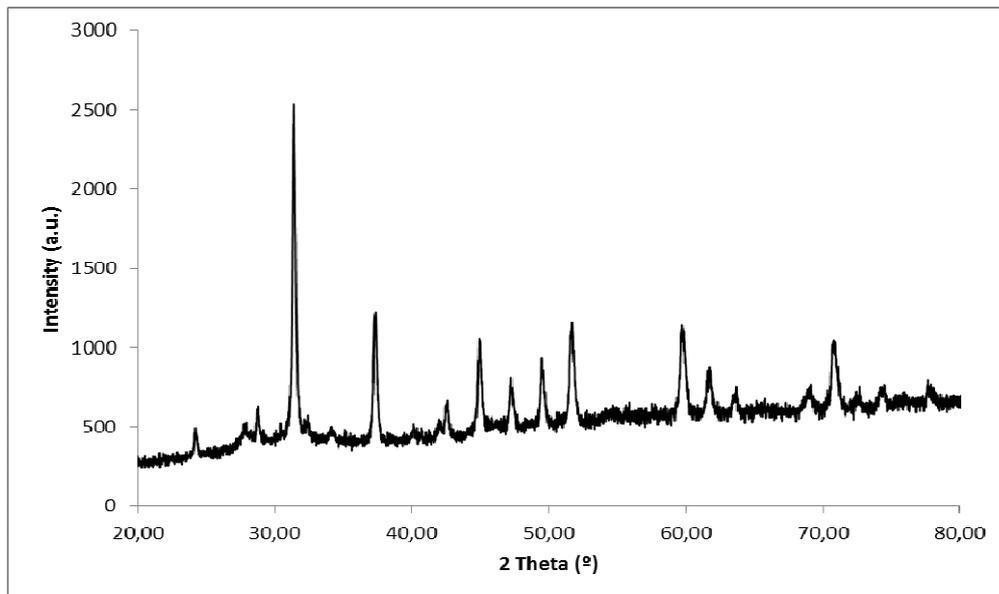
FIGURA 5



A

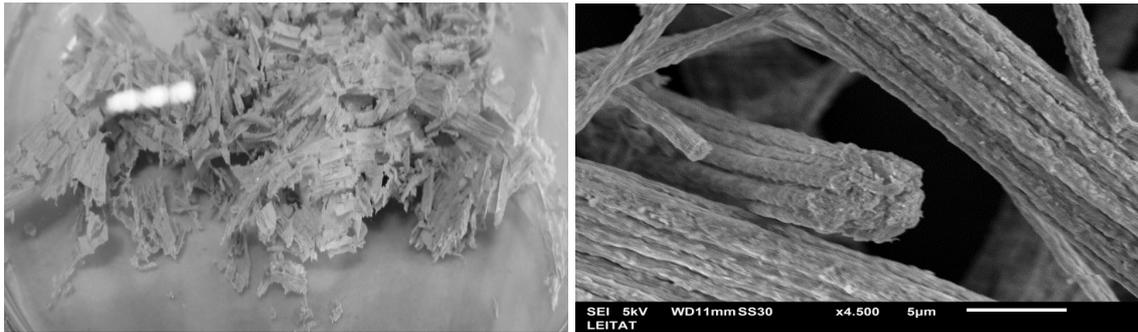


B

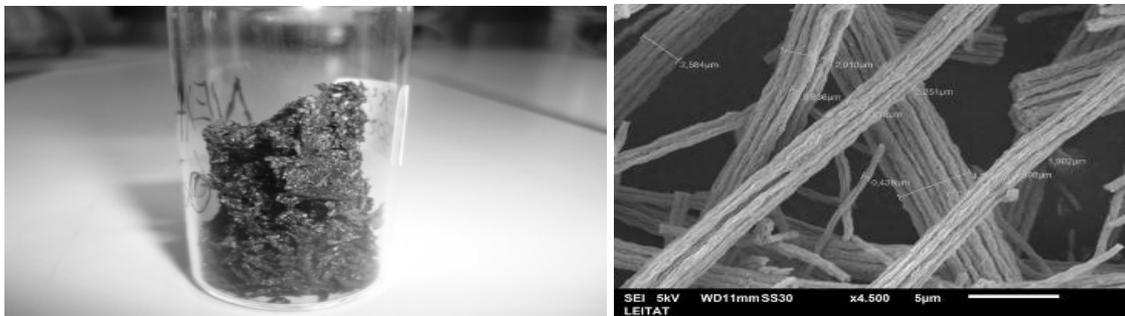


C

FIGURA 6



A



B

FIGURA 7