

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 620 984**

(51) Int. Cl.:

**B22F 1/00** (2006.01)  
**B22F 1/02** (2006.01)  
**B22F 9/24** (2006.01)  
**H01L 35/16** (2006.01)  
**C22C 12/00** (2006.01)  
**H01L 35/18** (2006.01)  
**H01L 35/34** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2015 E 15153332 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2902136**

---

(54) Título: **Método de producción de nanopartículas de tipo núcleo/envoltura y método de producción de un cuerpo sinterizado mediante dicho método**

(30) Prioridad:

**31.01.2014 JP 2014017569**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**30.06.2017**

(73) Titular/es:

**TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA (50.0%)**  
**1 Toyota-cho,**  
**Toyota-shi, Aichi-ken 471-8571, JP y**  
**NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION**  
**NAGOYA UNIVERSITY (50.0%)**

(72) Inventor/es:

**WATANABE, MASAO;**  
**ISHIKIRIYAMA, MAMORU;**  
**KINOSHITA, YOUHEI;**  
**SAITO, NAGAHIRO;**  
**SUDARE, TOMOHITO y**  
**KODAMA, TOMOKI**

(74) Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 620 984 T3**

---

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método de producción de nanopartículas de tipo núcleo/envoltura y método de producción de un cuerpo sinterizado mediante dicho método.

## Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un método de producción de nanopartículas tipo núcleo/envoltura y un método de producción de un cuerpo sinterizado utilizando dicho método.

## Antecedentes de la invención

En el pasado, para producir un material de conversión termoeléctrica ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  aleación etc.), la práctica ha sido añadir un agente reductor ( $\text{BaBH}_4$ , etc.) en una solución de un compuesto de los elementos componentes ( $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{TeCl}_4$ , etc.) para hacer que los elementos componentes precipiten como nanopartículas compuestas (tamaño de partícula: decenas de nanómetros o menos), para alear las nanopartículas compuestas por síntesis hidrotérmica y para sinterizar el polvo de aleación para obtener un material de conversión termoeléctrica (aleación de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , etc.)

10 Sin embargo, este método presentaba los problemas de los siguientes puntos 1), 2) y 3):

15 1) Las impurezas (Na, B, etc.) que se derivan del agente reductor ( $\text{BaBH}_4$ , etc.) permanecen, lo que produce el deterioro de la característica de conversión termoeléctrica del producto final. Para eliminar las impurezas, es necesario lavar las nanopartículas compuestas antes de la síntesis hidrotérmica, pero su eliminación completa es difícil. El nivel de impurezas después del lavado no es constante, por lo que al final resulta inevitable que haya fluctuaciones en la característica de conversión termoeléctrica.

20 2) En el proceso de sinterización, entre los elementos componentes (Bi, Te, etc.), los elementos fácilmente vaporizables (Te, etc.) se pierden debido a la vaporización, por lo que no se puede realizar la composición de la aleación objetivo ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , etc.) y no se pueden obtener las propiedades de conversión termoeléctrica inherentes. Como contramedida contra esto, puede considerarse añadir una cantidad mayor del elemento fácilmente vaporizable anticipando la cantidad de pérdida por vaporización. Sin embargo, por ejemplo, el Te es costoso, por lo que se debe evitar una caída en el rendimiento en términos de coste. Inherenteamente, el grado de pérdida debido a la vaporización no es constante, por lo que en el análisis final es difícil obtener la composición diana de manera estable.

25 3) Además, existe el defecto de que el tratamiento hidrotérmico que se requiere para alear las partículas compuestas invita a un aumento de energía y complica el proceso de producción.

30 Por otra parte, se conoce el uso del método de plasma en disolución para preparar nanopartículas. PLT 1 describe el método para provocar la generación de plasma en una solución acuosa de una sal metálica para formar nanopartículas de metal de un tamaño de 500 nm o menos. Las nanopartículas formadas son oro, plata, rodio y platino. Además, PLT 2 describe un método de pulverización de micropartículas que se forman usando el método de plasma en solución junto con un chorro de plasma de arco múltiple para recubrir objetos (no nanopartículas).

35 Además, PLT 3 describe un material de conversión termoeléctrica que comprende una estructura de núcleo/envoltura que tiene una pluralidad de partes de núcleo y una parte de envoltura que cubre estas partes de núcleo. Los ejemplos muestran un material de conversión termoeléctrica de tipo núcleo/envoltura compuesto por partes de núcleo de nanopartículas (3 nm) de óxidos de  $\text{ZnO}$  que están cubiertos por una parte de envoltura de un material de conversión termoeléctrica de  $\text{CoSb}_3$ . Los núcleos funcionan como partículas de dispersión de fonones que elevan la característica de conversión termoeléctrica. No se alude al método de plasma en solución.

40 Ninguno de ellos puede resolver los problemas anteriores 1) a 3).

## Lista de citas

## Bibliografía de patentes

PLT 1: JP 2008-013810 A

PLT 2: JP 2002-045684 A

45 PLT 3: JP 2005-294478 A

Sumario de la invención

Problema técnico

La presente invención tiene por objeto utilizar el método de plasma en solución para proporcionar un método de producción de nanopartículas de tipo núcleo/envoltura mientras se resuelven los problemas anteriores 1), 2) y 3) de la técnica anterior, un método de producción de un sinterizado utilizando dicho método, y un material de conversión termoeléctrica que se produce mediante este método.

Solución al problema

Los inventores llevaron a cabo estudios intensivos y, como resultado, tuvieron la siguiente invención.

<1> Método de producción de nanopartículas de núcleo/envoltura por el método de plasma en solución,

10 cuyo método de producción de nanopartículas de núcleo/envoltura incluye un proceso de generación de plasma en una solución para reducir dos tipos de sales metálicas que se disuelven en esa solución y provocan la precipitación de un primer metal y un segundo metal,

proceso que incluye las siguientes etapas:

15 una primera etapa de aplicación de una primera potencia para provocar la generación de dicho plasma de modo que provoque selectivamente la precipitación de dicho primer metal para formar nanopartículas como núcleos y

una segunda etapa de aplicación de una segunda potencia que es mayor que dicha primera potencia para provocar la generación de dicho plasma para provocar la precipitación de dicho segundo metal que tiene un menor potencial de oxidación/reducción que dicho primer metal sobre dicha superficie de núcleo para así formar envoltura que forman parte de dicho segundo metal que cubren dichos núcleos que están constituidos por dicho primer metal.

20 <2> El método de producción de nanopartículas de núcleo/envoltura de acuerdo con (1), en el que dicha potencia aplicada se hace aumentar a dicha segunda potencia mientras que la aplicación de dicha primera potencia provoca que la transmitancia (%) de dicha solución caiga de manera lineal con respecto al tiempo.

25 <3> El método de producción de nanopartículas de tipo núcleo/envoltura de acuerdo con (1) o (2), en el que dicha potencia que se aplica se hace aumentar desde dicha primera potencia a dicha segunda potencia cuando la transmitancia (%) de dicha solución está en el intervalo de [transmitancia inicial-3 %] o menos y [transmitancia inicial-5 %] o más.

<4> El método de producción de nanopartículas de tipo núcleo/envoltura de acuerdo con cualquiera de (1) a (3), en el que dicho primer metal y segundo metal son respectivamente Te y Bi, y los núcleos que están comprendidos en Te están cubiertos por núcleos que están compuestos de Bi.

30 <5> El método de producción de nanopartículas de núcleo/envoltura de acuerdo con cualquiera de (1) a (3), en el que dicho primer metal es Au y dicho segundo metal es Cu o Co.

<6> Método de producción de un material de conversión termoeléctrica que sinteriza nanopartículas de tipo núcleo/envoltura que son producidas por cualquiera de (1) a (5).

35 <7> La divulgación se refiere además a un material de conversión termoeléctrica que se produce por el método de (6).

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, los puntos problemáticos 1), 2) y 3) de la técnica anterior se resuelven como sigue:

40 1) en lugar de utilizar un agente reductor, para la reducción se utiliza el método de plasma en solución, por lo que no hay impurezas (Na, B, etc.) derivadas del agente reductor ( $BaBH_4$ , etc.) y no hay deterioro de las propiedades de conversión termoeléctrica del producto final debido a que las impurezas permanezcan como en el pasado. Por lo tanto, el lavado para eliminar las impurezas resulta innecesario y el proceso de producción puede simplificarse.

2) El elemento componente fácilmente vaporizable (Te, etc.) está compuesto de los núcleos y esto se sella en las envolturas del elemento componente no fácilmente vaporizable (Bi, etc.), de modo que no se pierde debido a la

vaporización en el proceso de sinterización. La composición de aleación objetico ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , etc.) puede realizarse de manera fiable y se obtienen de forma estable las propiedades inherentes de conversión termoeléctrica. No hay necesidad de añadir una cantidad mayor del elemento fácilmente vaporizable anticipando la cantidad de pérdida de vaporización y se puede asegurar un alto rendimiento, por lo que esto es ventajoso en términos de coste.

- 5 3) Además, la aleación se realiza en el momento de la sinterización, por lo que no se requiere el tratamiento hidrotérmico que era esencial en la técnica anterior y se puede evitar un aumento de energía y una complicación del proceso de producción.

#### Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una vista esquemática que muestra un aparato para realizar el método de plasma en solución.

- 10 La FIG. 2 es una vista que muestra cambios en la transmitancia de una solución que acompaña a la precipitación de Bi y Te por el método de plasma en solución y crecimiento de partículas.

La FIG. 3 es una vista esquemática que muestra el procedimiento para la producción de un material de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de acuerdo con la técnica anterior (ejemplo comparativo 1).

- 15 La FIG. 4 es una vista esquemática que muestra el procedimiento para la producción de un material de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de acuerdo con el método de plasma en solución (Ejemplos Comparativos 2 y 3 y Ejemplo 1).

La FIG. 5 es un gráfico que muestra la relación entre el tiempo transcurrido y la transmitancia de la solución en los Ejemplos Comparativos 2 y 3 y el Ejemplo 1 mediante el método de plasma en disolución.

- 20 La FIG. 6 es una vista que muestra conjuntamente imágenes de FE-SEM, imágenes TEM y gráficos de análisis de EDX para las nanopartículas de núcleo/envoltura que se obtuvieron mediante los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3 y el Ejemplo 1.

La FIG. 7 es una vista que muestra conjuntamente los gráficos de análisis XRD y los valores del análisis de ICP para los materiales de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  que se obtienen mediante los Ejemplos Comparativos 1, 2, y 3 y el Ejemplo 1.

- 25 La FIG. 8 es una vista que muestra los potenciales de oxidación/reducción para elementos que se utilizan en los ejemplos y ejemplos comparativos.

La FIG. 9 es una vista esquemática que muestra una comparación de los estados de progreso de las reacciones en los Ejemplos Comparativos 2 y 3 y el Ejemplo 1 de acuerdo con el método de plasma en solución.

- 30 La FIG. 10 es una vista que muestra imágenes TEM de nanopartículas de tipo núcleo/envoltura que se preparan por el método de plasma en solución en (1) Ejemplo 2 y (2) Ejemplo 3.

#### Descripción de las realizaciones

- En la presente invención, cuando se realiza el método de plasma en solución en una solución en la que se disuelven varios tipos (normalmente dos tipos) de sales metálicas, primero se usa una pequeña potencia para generar plasma y un primer metal (fácilmente reducible) con un gran potencial de oxidación/reducción se hace precipitar selectivamente para formar partículas de núcleo, y a continuación se hace que la potencia generadora de plasma aumente y se hace precipitar un segundo metal (no fácilmente reducible) con un pequeño potencial de oxidación/reducción. El segundo metal precipita sobre las superficies de las primeras partículas de núcleo metálico que se precipitaron en primer lugar y se formaron para formar los núcleos. Debido a esto, se producen nanopartículas de núcleo/envoltura compuestas de primeros núcleos metálicos sellados dentro de segundas envolturas metálicas.

La solución en la presente invención solo necesita ser una en la que se disuelven una pluralidad de diferentes tipos de sales metálicas. Esto se debe a que si los tipos de metales difieren, los potenciales de oxidación/reducción difieren, por lo que es posible reducir los iones metálicos en la solución en etapas. Por lo tanto, los tipos de metales seleccionados solo tienen que ser diferentes entre sí. No hay restricción sobre qué metales seleccionar.

- 45 La presente invención es adecuada para producir un material de conversión termoeléctrica, por lo que es preferible seleccionar metales que forman un material de conversión termoeléctrica. Por ejemplo, son preferibles metales que forman materiales de conversión termoeléctrica basados en selenio, materiales de conversión termoeléctrica

basados en telurio y materiales de conversión termoeléctrica basados en antimonio. Además de los materiales de conversión termoeléctrica, son preferibles metales que forman metales catalíticos. A continuación, se explicará esto.

Como materiales de conversión termoeléctrica basados en selenio, están el  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{AgSe}$ . Aunque no es un material de conversión termoeléctrica, como material a base de selenio que se utiliza para dispositivos ópticos, etc., está el  $\text{ZnSe}$ . Entre estos materiales, por ejemplo, en el caso del  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , entre Bi y Se, el que tiene mayor potencial de oxidación/reducción se convierte en el primer metal, mientras que el que tiene menor potencial de oxidación/reducción se convierte en el segundo metal.

Como materiales de conversión termoeléctrica basados en telurio, está el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$  y  $\text{La}_2\text{Te}_3$ . Aunque no es un material de conversión termoeléctrica, como material basado en telurio que se usa para un diodo emisor de luz, etc., está el  $\text{ZnTe}$ . Además, como material basado en telurio que se utiliza para una lente IR, etc., está el  $\text{CdTe}$ . Entre estos materiales basados en telurio, el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  es típico, por lo que se explicará en detalle más adelante.

Como materiales de conversión termoeléctrica basados en antimonio, éstos son el  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  y  $\text{PbSb}$ . Aunque no es un material de conversión termoeléctrica, como material a base de antimonio que se utiliza como dispositivo de Hall, está el  $\text{InSb}$ . Entre estos materiales, por ejemplo, en el caso del  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ , entre Zn y Sb, el que tiene el mayor potencial de oxidación/reducción se convierte en el primer metal, mientras que el que tiene el potencial de oxidación/reducción más pequeño se convierte en el segundo metal.

Como ejemplos de aplicación distintos de los materiales de conversión termoeléctrica, se trata de un metal catalítico de tipo núcleo de Au/envoltura de Cu y de un metal catalítico de tipo núcleo de Au/envoltura de Co. Estos metales catalíticos se explicarán más adelante en detalle.

Además, se explicará el caso en el que se incluyen tres o más tipos de sales metálicas. Como materiales de conversión termoeléctrica, por ejemplo, están el  $\text{AgSbTe}_2$ ,  $\text{BiSbTe}$ ,  $\text{BiSbTeSe}$ ,  $\text{Zn}_4(\text{Sb}_{0,97}\text{Sn}_{0,03})_3$ ,  $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  ( $0 < x < 1$ ), y otros materiales de conversión termoeléctrica.

A continuación, se explicará el método de conmutación desde la aplicación de la primera potencia a la aplicación de la segunda potencia. Junto con la precipitación de las partículas de metal y el crecimiento de partículas, la transmitancia de la solución cae. Esto se utiliza para obtener un conocimiento del estado de precipitación del metal y del crecimiento de las partículas debido a la aplicación de potencia.

El método de medición de la transmitancia no está particularmente limitado, pero desde el punto de vista de la precisión, etc., es preferible el análisis UV-vis (espectrometría ultravioleta visible).

Los criterios de evaluación para la conmutación pueden determinarse basándose en la idea de detener la precipitación del primer metal y el comienzo de la precipitación del segundo metal cuando el núcleo que está formado por el primer metal ha crecido hasta un tamaño suficientemente grande para iniciar la formación de la envoltura del segundo metal. Para iniciar la formación de la envoltura por el segundo metal, el tamaño del núcleo que está formado por el primer metal preferentemente tiene una extensión de varios nm.

Hasta que el tamaño del núcleo que está formado por el primer metal alcance una extensión de varios nm, durante la aplicación de la primera potencia, la transmitancia cae lenta y de manera lineal a una velocidad de caída sustancialmente constante, por lo que es preferible conmutar desde la primera potencia a la segunda potencia durante este período.

Dicho período, en la mayoría de los casos, es aquel en el que la transmitancia tiene un valor en un intervalo de [transmitancia inicial-3 %] a [transmitancia inicial-5 %]. Por lo tanto, el hecho de que la transmitancia esté dentro de este intervalo se puede utilizar como criterio de evaluación para la conmutación.

A continuación, se utilizarán aspectos típicos para explicar mejor lo que se ha explicado hasta ahora.

En un aspecto típico, la presente invención se puede aplicar a la producción de un material de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Es decir, el método de plasma en solución se lleva a cabo en una solución en la que las sales de Bi y las sales de Te se disuelven mediante dos etapas de valores de potencia de un valor pequeño y un valor elevado. En primer lugar, si se utiliza un valor de potencia pequeño para provocar la generación de plasma, entre el Bi y el Te, precipita el Te reducible con el gran potencial de oxidación/reducción fácilmente como el primer metal para formar partículas de núcleo. A continuación, si se utiliza un gran valor de potencia para provocar la generación de plasma, entre el Bi y el Te, precipita el Bi no fácilmente reducible con el pequeño potencial de oxidación/reducción como el segundo metal. Esta precipitación del Bi ocurre preferentemente sobre las partículas de núcleo de Te ya presentes. Debido a esto, se obtienen nanopartículas de tipo núcleo/envoltura compuestas de núcleos de Te sellados dentro de núcleos de Bi.

5 Debido a esta estructura de núcleo de Te/envoltura de Bi, se evita que el Te fácilmente vaporizable se pierda por vaporización durante la sinterización y la composición inherente de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  se asegure de forma estable. La FIG. 1 muestra esquemáticamente un aparato de plasma en solución que se usa para la presente invención. Al aplicar una tensión a través de los electrodos en la solución, la solución se calienta localmente entre los electrodos y se produce la rotura del aislamiento en las burbujas finas que se producen, por lo que se inicia la descarga de plasma.

10 La FIG. 2 muestra los cambios de la transmitancia de una solución que acompaña a la precipitación de Bi y Te de acuerdo con el método de plasma en solución y el crecimiento de partículas. El Bi y Te precipitan en la solución que se muestra en el extremo izquierdo en la figura. Las tres fotografías alineadas a la derecha muestran el estado de la caída de la transmitancia de la solución de acuerdo con el aumento de la cantidad de precipitación junto con el tiempo (número y tamaño de los precipitados). En la presente invención, el valor de pequeña potencia en la primera etapa para causar la precipitación de los núcleos se conmuta al gran valor de potencia en la segunda etapa para provocar la precipitación de las envolturas en el momento en que la transmitancia de la solución, que se usa para controlar la cantidad de precipitación, alcanza una transmitancia preestablecida. A continuación, se usarán ejemplos para explicar la presente invención con más detalle.

## 15 Ejemplos

### Ejemplo Comparativo 1

Para su comparación, se utilizó la técnica anterior que utiliza un agente reductor para preparar un material de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Se prepararon la siguiente solución inicial y solución de agente reductor.

Solución inicial

20  $\text{BiCl}_3$ : 0,170 g

$\text{TeCl}_4$ : 0,214 g

Etanol: 100 ml

Solución de agente reductor

$\text{NaBH}_4$ : 0,218 g

25 Etanol: 100 ml

La FIG. 3 muestra el procedimiento para la preparación. En primer lugar, como se muestra en (1), se añadió la solución de agente reductor a la solución inicial para hacer que precipitaran el Bi y el Te. El polvo mezclado de Bi y Te obtenido, como se muestra en (2), se aleó mediante síntesis hidrotérmica. A continuación, se filtró el producto (3) y (4) se lavó para eliminar las impurezas. El polvo de aleación obtenido se observó bajo un SEM, se observó bajo 30 TEM y se analizó mediante EDX. Por último, el polvo de aleación (5) se sinterizó para obtener un material de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Este material de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  se analizó por difracción de rayos X y por ICP.

### Ejemplo Comparativo 2

35 Para su comparación, se utilizó el método de plasma en solución para preparar un material de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sin potencia de commutación de acuerdo con la presente invención. Se usaron la siguiente solución inicial, tensión y potencia.

Solución inicial

$\text{BiCl}_3$ : 0,170 g

$\text{TeCl}_4$ : 0,214 g

40 Etanol: 200 ml

Tensión y potencia

Tensión aplicada: 1,5 kV

Potencia de entrada: 50 W (constante)

La FIG. 4 muestra el procedimiento para la preparación. En primer lugar, como se muestra en (1), se aplicó una tensión de 1,5 kV en la disolución inicial entre los electrodos y se introdujo una potencia constante de 50 W para provocar la precipitación de Bi y Te. El polvo mezclado de Bi y Te obtenido (2) se filtró y (3) se lavó para eliminar las impurezas, luego se observó mediante un SEM, se observó mediante un TEM, y se analizó mediante EDX. Por último, el polvo mezclado (4) se sinterizó para obtener un material de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Este material de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  se analizó por difracción de rayos X y por ICP.

### Ejemplo Comparativo 3

Para su comparación, se utilizó el método de plasma en solución para preparar un material de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sin potencia de conmutación de acuerdo con la presente invención. Se usaron la siguiente solución inicial, tensión y potencia.

Solución inicial

$\text{BiCl}_3$ : 0,170 g

$\text{TeCl}_4$ : 0,214 g

Etanol: 200 ml

Tensión y potencia

Tensión aplicada: 1,5 kV

Potencia de entrada: 140W (constante)

La FIG. 4 muestra el procedimiento para la preparación. En primer lugar, como se muestra en (1), se aplicó una tensión de 1,5 kV en la disolución inicial entre los electrodos y se introdujo una potencia constante de 140 W para provocar la precipitación de Bi y Te. El polvo mezclado de Bi y Te obtenido (2) se filtró y (3) se lavó para eliminar las impurezas, luego se observó mediante un SEM, se observó mediante un TEM y se analizó mediante EDX. Por último, el polvo mezclado (4) se sinterizó para obtener un material de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Este material de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  se analizó por difracción de rayos X y por ICP.

### Ejemplo 1

El método de plasma en solución se usa para preparar un material de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mientras que se realiza la conmutación de potencia de acuerdo con la presente invención. Se usaron la siguiente solución inicial, tensión y potencia.

Solución inicial

$\text{BiCl}_3$ : 0,170 g

$\text{TeCl}_4$ : 0,214 g

Etanol: 200 ml

Tensión y potencia

Tensión aplicada: 1,5 kV

Potencia de entrada: 50 W -> 140W (conmutación)

La FIG. 4 muestra el procedimiento para la preparación. En primer lugar, como se muestra en (1), se aplicó una tensión de 1,5 kV en una disolución inicial entre electrodos, se aplicaron 50 W de potencia para hacer que el Te precipitara para formar partículas de núcleo, y a continuación se aumentó la potencia de entrada a 140 W para hacer que el Bi precipitara para formar núcleos. El polvo de núcleo/envoltura de núcleo de Te/envoltura de Bi obtenido (2) se filtró, (3) se lavó para eliminar las impurezas, luego se observó mediante un SEM, se observó mediante un TEM y se analizó mediante EDX. Por último, el polvo de núcleo/envoltura (4) se sinterizó para obtener

un material de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Este material de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  se analizó por difracción de rayos X y por ICP.

En referencia a la FIG. 5, se explicará el calendario de conmutación del valor de potencia. La FIG. 5 muestra cambios en la transmitancia de la solución con respecto al tiempo transcurrido.

- 5 El Ejemplo Comparativo 2 se realizó sin modificar la potencia de entrada por un pequeño valor de potencia de 50 W desde el principio hasta el final. Por esta razón, el Te fácilmente reducible con el gran potencial de oxidación/reducción precipita selectivamente. El aumento en la cantidad de deposición junto con el transcurso del tiempo hizo que la transmitancia disminuyera. En la figura, la transmitancia cayó lentamente de manera lineal con respecto al tiempo hasta 90 minutos de tiempo transcurrido (es decir, con una tasa de caída sustancialmente constante), la transmitancia cayó en una curva con respecto al tiempo cerca de 90 minutos de tiempo transcurrido (es decir, con una tasa de caída sustancialmente continua), entonces la transmitancia cayó rápidamente de manera lineal con respecto al tiempo (es decir, mediante una tasa de caída sustancialmente constante). Se cree que esto se debe a que hasta aproximadamente 90 minutos, el número de partículas primarias de Te aumentó, a continuación las partículas primarias se aglomeraron y el tamaño de partícula aumentó.
- 10 15 A diferencia de esto, se realizó el Ejemplo Comparativo 3 sin modificar la potencia de entrada por un gran valor de potencia de 140 W desde el principio hasta el final. En este caso, el Te, por supuesto, y también el Bi no fácilmente reducible con el pequeño potencial de oxidación/reducción, precipitaron, por lo que la transmitancia cayó rápidamente en un corto periodo de tiempo.
- 20 25 El Ejemplo 1 de acuerdo con la presente invención se realizó haciendo primero que el Te precipitase selectivamente por un pequeño valor de potencia de 50 W, conmutando luego al gran valor de potencia de 140 W. El momento de esta conmutación puede ser el punto de tiempo en el que la transmitancia de la solución (%) se convierte en un valor en el intervalo de [transmitancia inicial-3 %] a [transmitancia inicial-5 %]. En este ejemplo, como se muestra en la FIG. 5, la transmitancia inicial es del 80 %, por lo que el momento de la conmutación es el punto de tiempo en que la transmitancia cae del [80 %-3 %] al [80 % -5 %], es decir, un intervalo del 77 % al 75 %.
- 30 35 Es decir, antes de que el elemento fácilmente reducible forme los núcleos y crezca hasta un grado que exceda el tamaño nanométrico (decenas de nm), es adecuado para conmutar de la pequeña potencia a la gran potencia para iniciar la formación de los núcleos. El momento de conmutación de potencia empleado en el presente ejemplo se muestra como "momento de conmutación" en la parte superior de la FIG. 5. En general, sin limitarse a una composición basada en Te-Bi, pero en otras composiciones también, se hace que la potencia aplicada aumente de una potencia pequeña a una potencia grande en el periodo en que la transmitancia disminuye lentamente de manera lineal con respecto al tiempo mediante una pequeña potencia (es decir, una tasa de caída sustancialmente constante).

La transmitancia de la solución se puede medir por análisis UV-vis (espectrometría visible ultravioleta).

#### Observación y análisis de polvo

- 35 La FIG. 6 muestra conjuntamente los resultados de la observación con un SEM, observación con un TEM y análisis EDX para las muestras en polvo (antes de la sinterización) que se obtuvieron en los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3 y el Ejemplo 1.

- 40 El Ejemplo Comparativo 1 es una muestra en polvo que se preparó con la técnica anterior usando un agente reductor. Se analizaron de manera similar por EDX dos localizaciones observadas en los que se detectó un pico de Bi y un pico de Te. Se observa que el Bi y Te se mezclaron uniformemente.

El Ejemplo Comparativo 2 es una muestra en polvo que se preparó mediante el método de plasma en disolución mientras se introduce una potencia pequeña constante (50 W) desde el principio hasta el final. A partir de una comparación de las intensidades máximas de Bi y Te en el análisis de EDX, se deduce que el Te fácilmente reducible con el gran potencial de oxidación/reducción precipita con prioridad.

- 45 El Ejemplo Comparativo 3 es una muestra en polvo que se preparó mediante el método de plasma en solución mientras se introducía una potencia grande constante (140 W) desde el principio hasta el final. Se analizaron de manera similar por EDX dos localizaciones observadas en los que se detectó un pico de Bi y un pico de Te. Se deduce que no solo el Te fácilmente reducible, sino también el Bi no fácilmente reducible con el pequeño potencial de oxidación/reducción precipitaron simultáneamente. Se deduce que, del mismo modo que en el Ejemplo Comparativo 1 de acuerdo con la técnica anterior, el Bi y el Te se mezclaron uniformemente entre sí.

50 El Ejemplo 1 presenta una muestra en polvo que se preparó conmutando la potencia de entrada desde un valor de potencia pequeño a un valor de potencia grande mediante el método de plasma en solución de acuerdo con la

5 presente invención. Es decir, una región rica en Te (posición 2 de la foto FE-SEM) obtenida por una pequeña potencia (50 W) que se introduce en la primera etapa de manera que el Te fácilmente reducible con el gran potencial de oxidación/reducción precipita selectivamente y precipita una región rica en Bi (posición 1 de la foto FE-SEM) obtenida por una gran potencia (140W) que se introduce en la segunda etapa de manera que el Bi no fácilmente reducible con el pequeño potencial de oxidación/reducción existen claramente como fases separadas.

10 En la segunda etapa de gran potencia, el Te ya había precipitado selectivamente en la primera etapa y permanecía solo en una pequeña cantidad en la solución, de modo que la cantidad de precipitación en el segundo paso era pequeña. El Bi no precipitó demasiado en el primer paso y permaneció en una gran cantidad, por lo que la cantidad de precipitación en el segundo paso fue abrumadoramente grande. Además, a partir de la imagen de FE-SEM y de la imagen de TEM, se deduce que la fase 1 rica en Bi rodeó la fase 2 rica en Te y que se formó una estructura de núcleo de Te/envoltura de Bi.

#### Análisis del material de conversión termoeléctrica

La FIG. 7 muestra conjuntamente los resultados del análisis XRD e ICP para los materiales de conversión termoeléctrica (cuerpos sinterizados) que se obtuvieron en los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3 y en el Ejemplo 1.

15 15 A partir de los resultados del análisis XRD, el Ejemplo Comparativo 1 (técnica anterior usando un agente reductor), el Ejemplo Comparativo 3 (método de plasma en solución con polvo grande de principio a fin) y el Ejemplo 1 (método de plasma en solución con potencia comutada de pequeña a grande de acuerdo con la presente invención) mostró picos claros de una red cristalina de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Se pudo confirmar la formación de una aleación de material de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . En oposición a esto, el Ejemplo Comparativo 2 no estaba claro en la red cristalina de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (Te hizo precipitar preferencialmente por el método de plasma en solución por una pequeña potencia de principio a fin) y era incompleto en la formación de la aleación de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

20 25 A partir de los resultados del análisis ICP, de acuerdo con la presente invención del Ejemplo 1, se obtuvo un valor más cercano a la relación de mezcla estequiométrica  $\text{Te/Bi} = 1,5$  (valores cargados) para los tres puntos observados. Se ha deducido que en el momento de la sinterización, es posible prevenir eficazmente la pérdida de vaporización de Te.

25 30 A diferencia de esto, las relaciones de Te/Bi de los Ejemplos Comparativos 1 a 3 eran todas inferiores al Ejemplo 1 de la presente invención.

30 En el Ejemplo Comparativo 1 del método de la técnica anterior, se ha deducido que el valor promedio de los tres puntos observados era el más bajo y que la cantidad de vaporización de Te en el momento de la sinterización era grande.

35 La FIG. 8 muestra una comparación de los potenciales de oxidación/reducción de los elementos que se utilizaron en los ejemplos y ejemplos comparativos. Además, la Tabla 1 muestra la característica de presión de vapor saturada, mientras que la Tabla 2 muestra el punto de fusión y el punto de ebullición para el Bi y el Te.

Tabla 1. Características de la presión de vapor saturada

	Temperatura (° C)		
	1 mmHg	100 mmHg	760 mmHg
Bi	1021	1271	1420
Te	520	838	1087

35

Tabla 2. Punto de fusión y punto de ebullición

	Temperatura (° C)	
	Punto de fusión	Punto de ebullición
Bi	271,5	1564
Te	449,51	988

Los Ejemplos Comparativos 2 y 3 y el Ejemplo 1 que aplicaron el método de plasma en disolución se compararon

para el proceso de formación de partículas compuestas y el comportamiento en el momento de la sinterización en referencia a la FIG. 9.

Como se muestra en la FIG. 9 (1), en el Ejemplo Comparativo 2, se introdujo una pequeña potencia constante desde el principio hasta el final, de manera que primero el Te se redujo y se precipitó y las partículas de Te crecieron, luego se redujo el Bi y las partículas de BiTe crecieron. Sin embargo, el "material compuesto" en esta situación es justo el caso en el que las partículas de Bi y las partículas de Te simplemente se mezclaron en copresencia. No se formó una estructura de núcleo/envoltura.

En el caso de este Ejemplo Comparativo 2, en los resultados de análisis por ICP de la FIG. 7, el valor promedio de los tres puntos observados fue cercano al valor cargado de 1,5, pero en los tres puntos observados hubo una gran variación desde el valor máximo de 1,721 hasta el valor mínimo de 1,289. Como sugiere el análisis de DRX de la FIG. 7, se cree que la formación de una aleación en el proceso de sinterización fue incompleta.

Como se muestra en la FIG. 9 (2), en el Ejemplo Comparativo 3, se introdujo una gran potencia constante desde el principio hasta el final, de modo que justo después de que el Te comenzase a reducirse y precipitarse, el Bi comenzó a reducirse y precipitarse y las partículas compuestas de BiTe crecieron. Sin embargo, también en este caso, incluso si se denomina "material compuesto", las partículas de Bi y las partículas de Te simplemente se mezclaron en copresencia. No se formó una estructura de núcleo/envoltura.

En el caso del Ejemplo Comparativo 3, como se ha explicado anteriormente, en el análisis por DRX de la FIG. 7, se reconoce claramente un pico de la red cristalina de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y se formó una aleación, pero como se ha explicado anteriormente, no se formó una estructura de núcleo/envoltura, por lo que la relación de Te/Bi cayó debido a la vaporización de Te en el proceso de sinterización.

Como se muestra en la FIG. 9 (3), en el Ejemplo 1, se formó una estructura de núcleo/envoltura compuesta por los núcleos de Te que se formaron mediante la primera etapa de entrada de pequeña potencia cubierta por envolturas de Bi que se formaron por la segunda etapa de entrada de gran potencia, por lo que en la sinterización se evitó la vaporización de Te mientras se consiguió la aleación y se pudo asegurar de manera estable una relación de Te/Bi próxima a la relación de mezcla estequiométrica.

## Ejemplo 2

El método de plasma en disolución se usó para preparar nanopartículas de tipo núcleo/envoltura de núcleo de Au/envoltura de Cu útiles como metal catalítico mientras se comuta la potencia de acuerdo con la presente invención. Se usaron la siguiente solución inicial, tensión y potencia.

30 Solución inicial

Ácido tetracloroáurico (III)  $[\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ : 1,2 mmol

Acetato de cobre (II)  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ : 4,8 mmol

Nal: 5 mmol

Etanol: 200 ml

35 Tensión y potencia

Tensión aplicada: 1,5 kV

Potencia de entrada: 50 W -> 140W (comutación)

La FIG. 10 (1) muestra una imagen de TEM de una muestra en polvo. Se entiende que se formó una estructura de núcleo/envoltura de núcleo de Au/envoltura de Cu.

40 Ejemplo 3

El método de plasma en disolución se usó para preparar nanopartículas de núcleo/envoltura de núcleo de Au/envoltura de Co útiles como metal catalítico mientras se comutaba la potencia de acuerdo con la presente invención. Se usaron la siguiente solución inicial, tensión y potencia.

Solución inicial

Ácido tetracloroáurico (III)  $[\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ : 1,2 mmol

Acetato de cobalto (II)  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ : 4,8 mmol

Nal: 5 mmol

Etanol: 200 ml

5 Tensión y potencia

Tensión aplicada: 1,5 kV

Potencia de entrada: 50 W  $\rightarrow$  140W (conmutación)

La FIG. 10 (2) muestra una imagen de TEM de una muestra en polvo. Se entenderá que se formó una estructura de núcleo/envoltura de núcleo de Au/envoltura de Co.

10 Anteriormente se han explicado ejemplos de aplicación del método de la presente invención para la producción de un material de conversión termoeléctrica de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (Ejemplo 1) y la producción de un metal catalítico de tipo núcleo de Au/envoltura de Cu (o Co) (Ejemplos 2 y 3), pero la presente invención no se limita a éstos. Por ejemplo, también se puede aplicar a lo siguiente:

Tabla 3

Composición	Materiales	Ejemplos de aplicación
A base de selenio	$\text{BiSe}_3$	Conversión termoeléctrica
	$\text{PbSe}$	Conversión termoeléctrica
	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	Conversión termoeléctrica
	$\text{ZnSe}$	Componentes ópticos, sensores infrarrojos, aparatos de visión nocturna, óptica IR, escintiladores, sustratos, moduladores
	$\text{AgSe}$	Conversión termoeléctrica
A base de telurio	$\text{PbTe}$	Conversión termoeléctrica
	$\text{Ag}_2\text{Te}$	Conversión termoeléctrica
	$(\text{AgSbTe}_2)$	Conversión termoeléctrica
	$\text{La}_2\text{Te}_3$	Conversión termoeléctrica
	$\text{ZnTe}$	Diodo emisor de luz o diodo láser, óptica IR, sustratos, detectores THz, emisores THz
	$\text{CdTe}$	Óptica IR, moduladores electroópticos, sustratos, piezas de detectores cristalinos para deposición al vacío
A base de antimonio	$\text{Zn}_4\text{Sb}_3$	Conversión termoeléctrica
	$\text{InSb}$	Elementos Hall y elementos magneto-resistivos
	$\text{PdSb}$	Conversión termoeléctrica
A base de azufre	$\text{ZnS}$	Fotosensores, óptica IR, óptica IR, polarizadores, divisores de haces, placas de onda 1/2 y 1/4, sustratos
	$\text{CdS}$	Células fotoconductoras, fotosensores
	$\text{PdS}$	Células solares
A base de elementos múltiples	$\text{BiSbTe}$	Conversión termoeléctrica
	$\text{BiSbTeSe}$	Conversión termoeléctrica
	$\text{Zn}_4(\text{Sb}_{0,97}\text{Sn}_{0,03})_3$	Conversión termoeléctrica

Composición	Materiales	Ejemplos de aplicación
	$In_xCO_4Sb_{12}$ (0 < x < 1)	Conversión termoeléctrica

## Aplicabilidad Industrial

- De acuerdo con la presente invención, el método de plasma en solución se puede usar para formar nanopartículas de tipo núcleo/envoltura. Debido a esto, normalmente, en la producción de un material de conversión termoeléctrica, es posible evitar la vaporización de un elemento fácilmente vaporizable en el proceso de sinterización para asegurar la composición química objetivo, es posible alcanzar fácilmente una alta pureza puesto que no hay contaminación por impurezas derivadas del agente reductor y es posible reducir los costes de producción ya que no se requiere una reacción hidrotérmica para la aleación.
- 5

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de producción de nanopartículas de tipo núcleo/envoltura por el método de plasma en solución, cuyo método de producción de nanopartículas de tipo núcleo/envoltura incluye un proceso de provocar la generación de plasma en una solución para así reducir dos tipos de sales metálicas que están disueltas en esa solución y hacer que precipite un primer metal y un segundo metal,
  - 5 proceso que incluye las siguientes etapas:
    - una primera etapa de aplicación de una primera potencia para provocar la generación de dicho plasma de modo que provoque selectivamente la precipitación de dicho primer metal para formar nanopartículas como núcleos y
    - 10 una segunda etapa de aplicación de una segunda potencia que es mayor que dicha primera potencia para provocar la generación de dicho plasma para así provocar la precipitación de dicho segundo metal que tiene un menor potencial de oxidación/reducción que dicho primer metal sobre dicha superficie de núcleo para así formar núcleos que están formados de dicho segundo metal que cubren dichos núcleos que están constituidos por dicho primer metal.
- 15 2. El método de producción de nanopartículas de núcleo/envoltura según la reivindicación 1, en el que dicha potencia que se aplica se hace aumentar desde dicha primera potencia a dicha segunda potencia cuando la transmitancia (%) de dicha solución está en el intervalo de [transmitancia inicial -3 %] o menos y [transmitancia inicial - 5 %] o más.
- 20 3. El método de producción de nanopartículas de núcleo/envoltura según la reivindicación 1 o 2, en el que dicho primer metal y segundo metal son respectivamente Te y Bi, y los núcleos que están constituidos por Te están cubiertos por envolturas que están constituidas por Bi.
4. El método de producción de nanopartículas de núcleo/envoltura según la reivindicación 1 o 2, en el que dicho primer metal es Au y dicho segundo metal es Cu o Co.
5. Un método de producción de un material de conversión termoeléctrica que comprende:
  - producir nanopartículas de tipo núcleo/envoltura por el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4; y
  - 25 sinterizar las nanopartículas.

FIG. 1

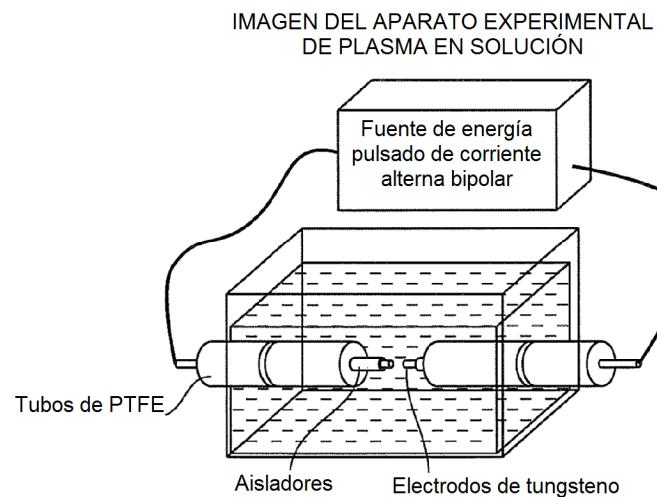


FIG. 2

[SÍNTESIS POR EL MÉTODO DE PLASMA EN SOLUCIÓN]

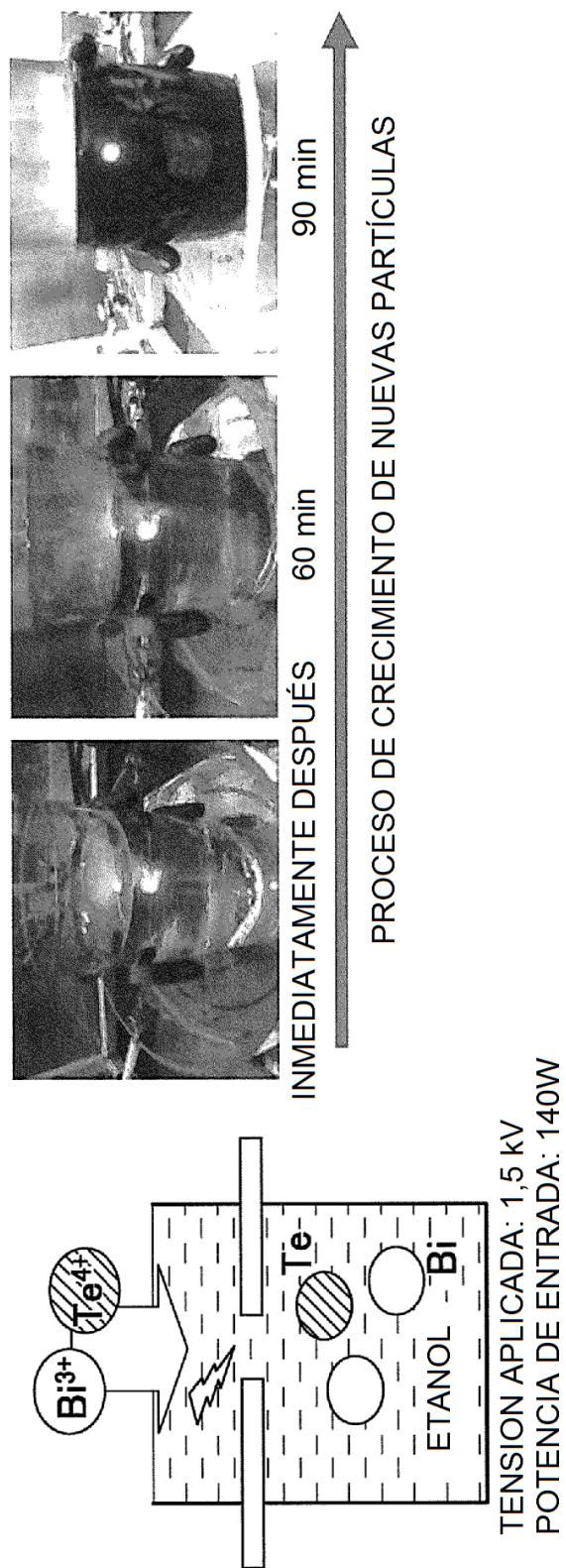


FIG. 3

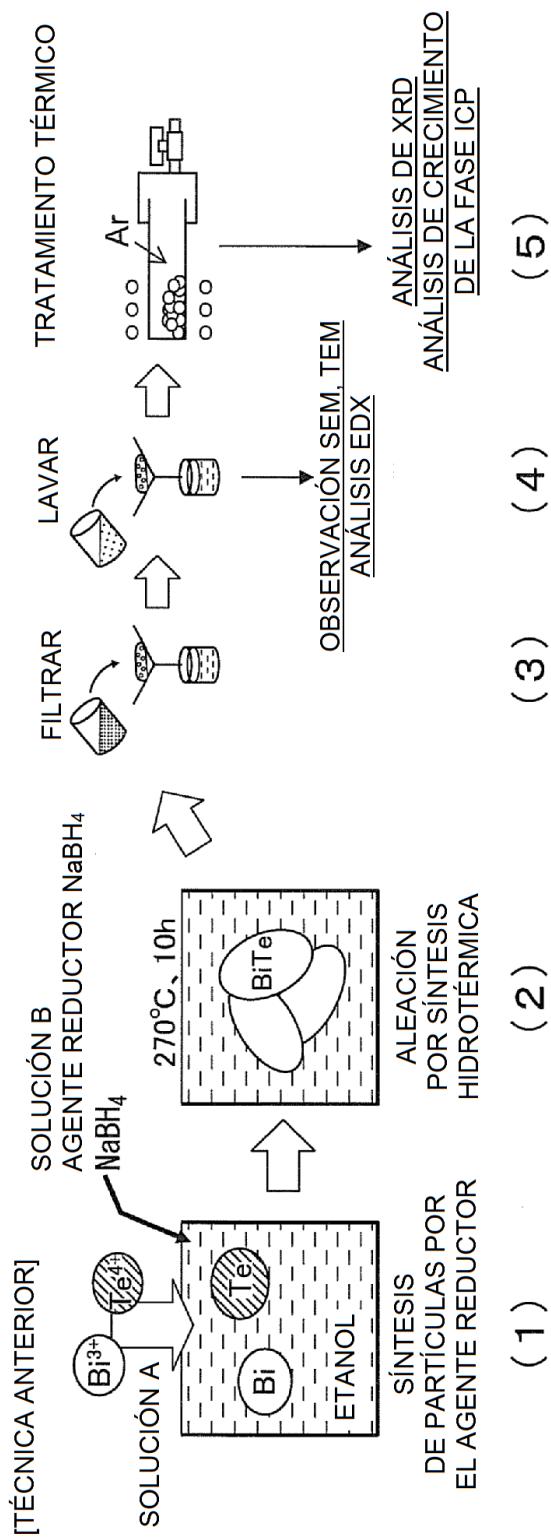


FIG. 4

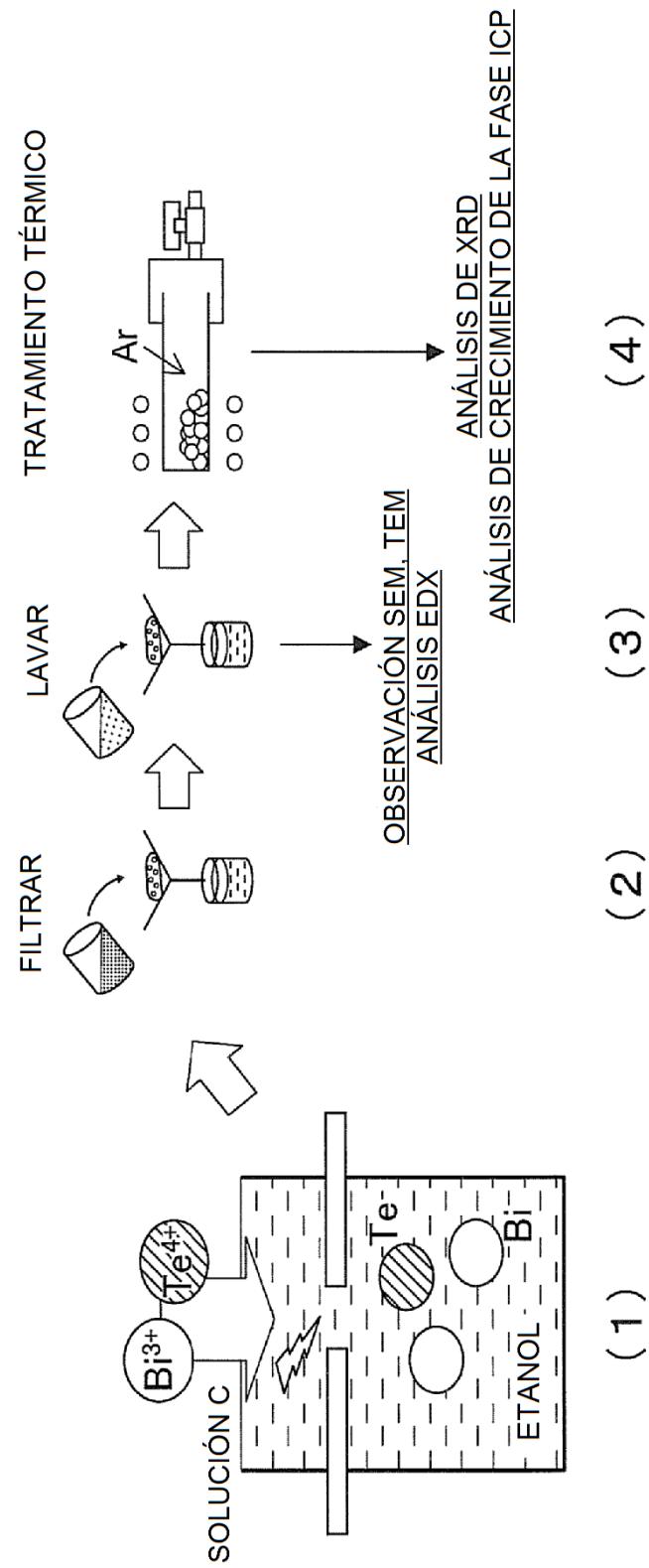


FIG. 5

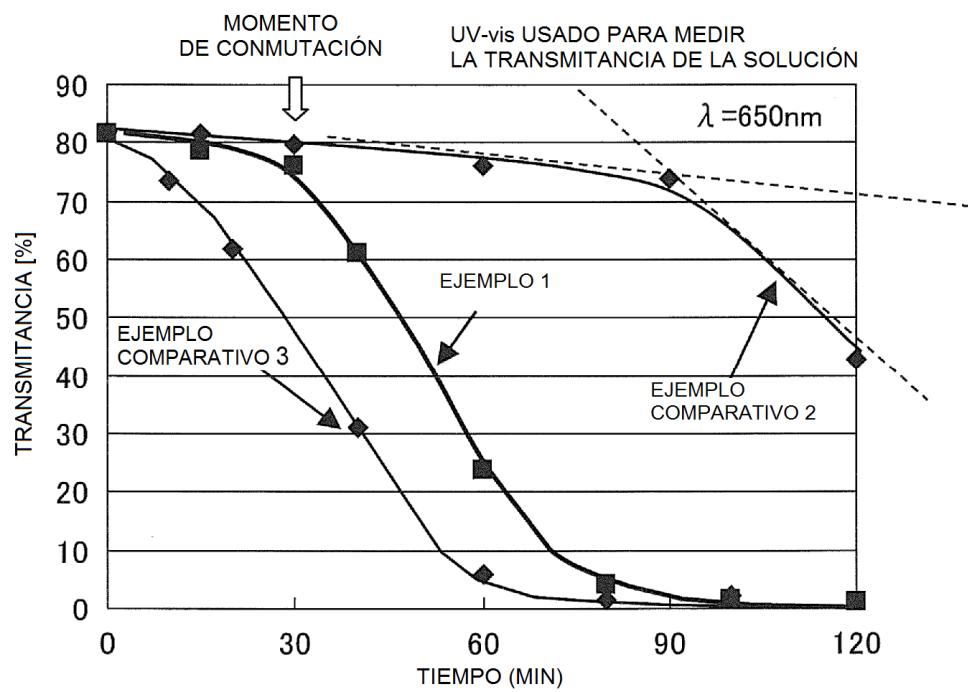


FIG. 6

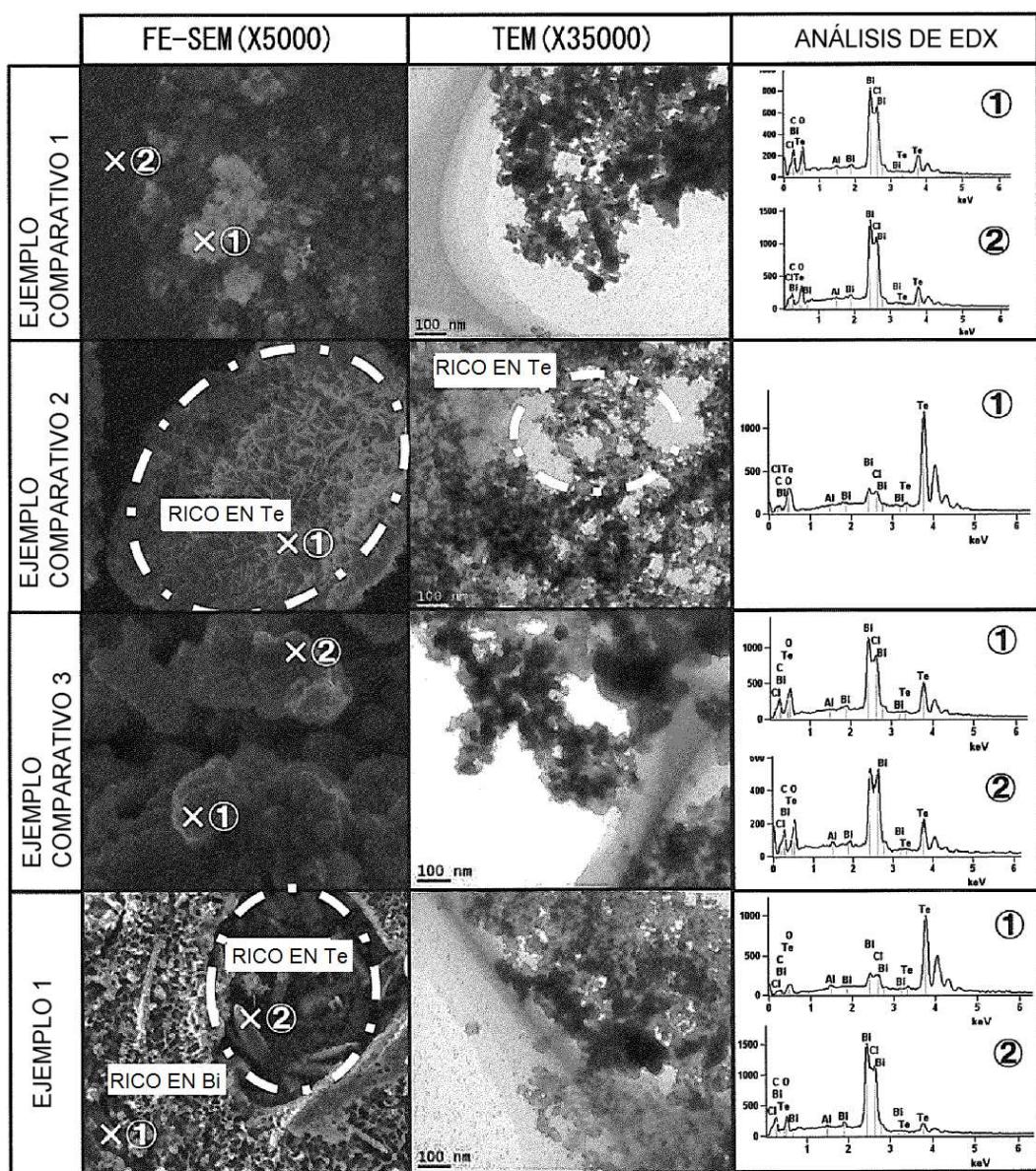


FIG. 7

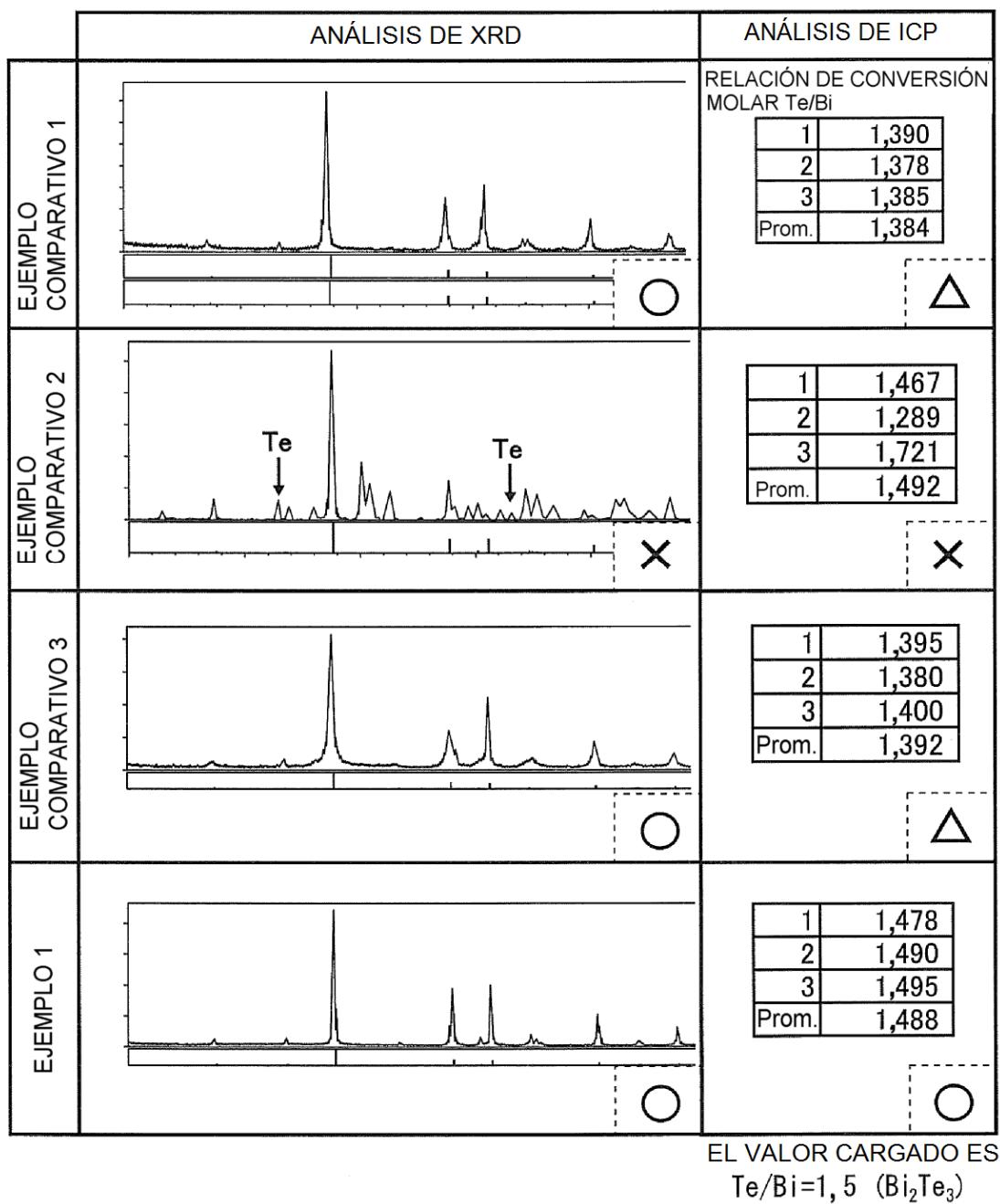


FIG. 8

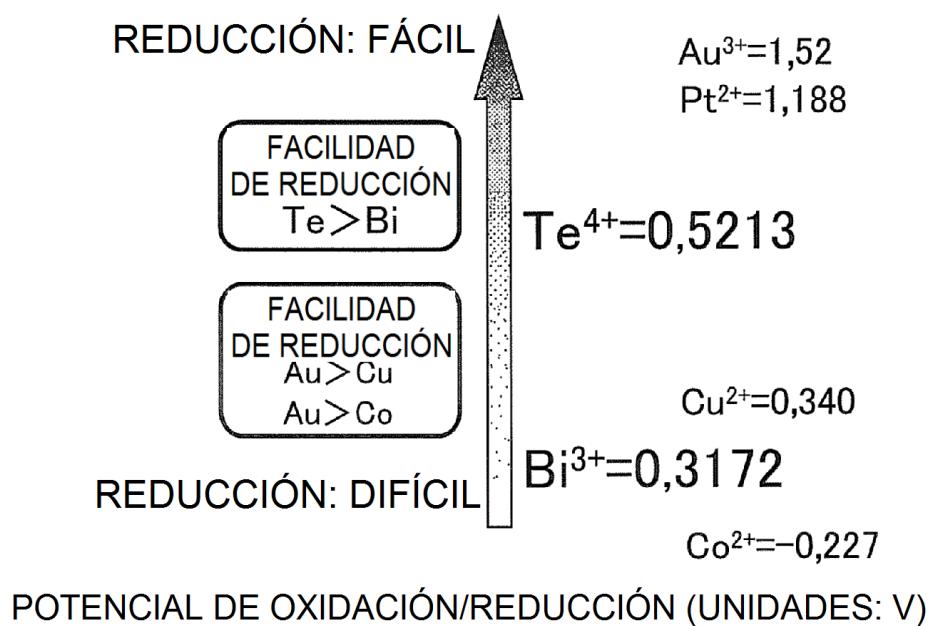


FIG. 9

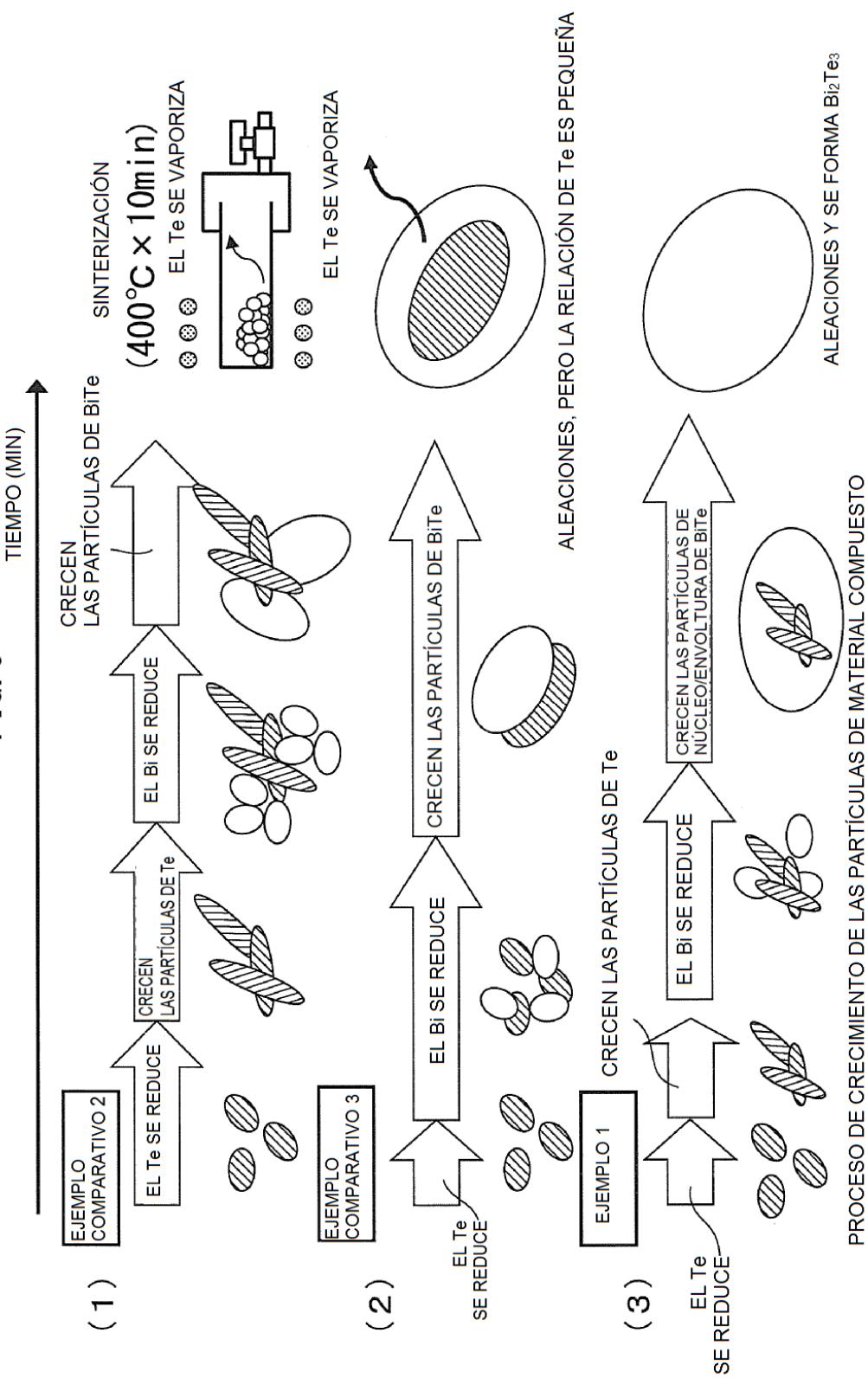


FIG. 10

