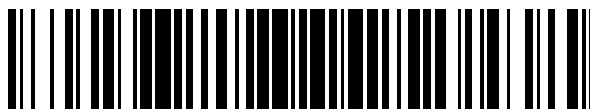


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 904**

51 Int. Cl.:

H01L 35/22 (2006.01)
H01L 35/26 (2006.01)
C04B 35/01 (2006.01)
C04B 35/453 (2006.01)
C04B 35/47 (2006.01)
C04B 35/645 (2006.01)
H01L 35/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.02.2014** **PCT/GB2014/050437**
87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014** **WO14125292**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2014** **E 14705567 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017** **EP 2956973**

54 Título: **Materiales termoeléctricos y dispositivos que comprenden grafeno**

30 Prioridad:

14.02.2013 GB 201302556

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.03.2018

73 Titular/es:

THE UNIVERSITY OF MANCHESTER (100.0%)
Oxford Road
Manchester, Greater Manchester M13 9PL, GB

72 Inventor/es:

FREER, ROBERT;
NORMAN, COLIN;
LIN, YUE;
SRIVASTAVA, DEEPANSHU y
KINLOCH, IAN

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 660 904 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

Materiales termoeléctricos y dispositivos que comprenden grafeno

Esta invención se relaciona con materiales compuestos con propiedades termoeléctricas y dispositivos hechos de tales materiales. La presente invención está relacionada con novedosos materiales para el uso en generadores termoeléctricos. Estos materiales pueden ser usados en la generación de potencia para convertir calor de desecho en potencia eléctrica en una amplia variedad de diferentes aplicaciones, que van desde aplicaciones en automotores hasta la exploración espacial y tecnología de satélites. Los mismos materiales pueden ser usados también en dispositivos de enfriamiento termoeléctrico, tales como refrigeradores que transfieren calor desde un lado de los materiales al otro, con la aplicación de una corriente eléctrica.

Base

La generación de potencia eléctrica mediante la conversión directa de calor a electricidad es conocida como generación termoeléctrica de potencia. Se basa en un fenómeno denominado el efecto Seebeck, en el cual se desarrolla una fuerza electromotriz cuando se colocan materiales en un gradiente de temperatura. La generación termoeléctrica de potencia es un sector de rápido crecimiento con aplicaciones para la recuperación de calor de desecho en muchas áreas, tales como automotores, energía renovable, electrónica, aeroespacial, geotérmica, industrias de manufactura pesada (fabricación de vidrio y ladrillos, refinerías, plantas de potencia, etc.) y generación remota de potencia (torres de perforación de petróleo/gas).

Los efectos termoeléctricos pueden ser usados también para refrigeración. El correspondiente efecto de enfriamiento generado en un paso de una corriente a través de un material termoeléctrico es conocido como el efecto Peltier. Este puede ser usado para suministrar dispositivos de enfriamiento de estado sólido en los cuales surge un flujo de calor entre dos materiales diferentes. Típicamente, un semiconductor tipo N y un semiconductor tipo P en contacto eléctrico mutuo son capaces de generar un gradiente térmico entre dos lados del material. El lado frío puede por ello ser usado como una fuente de enfriamiento.

Existe un vasto número de materiales conocidos que exhiben comportamiento termoeléctrico, pero muy pocos que poseen todas las propiedades requeridas para el desarrollo de dispositivos termoeléctricos eficientes.

La comunidad termoeléctrica usa ZT, el número adimensional de mérito para caracterizar la eficiencia de materiales termoeléctricos. El consenso es que es deseable un $ZT \geq 1$ para aplicaciones prácticas, los materiales comercialmente disponibles del estado actual de la técnica poseen un máximo ZT de aproximadamente uno. ZT es calculado usando la ecuación (1):

$$ZT = \left(\frac{\sigma S^2}{\kappa} \right) T \quad (1)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, S es el coeficiente Seebeck, κ es la conductividad térmica y T es la temperatura absoluta. Para ciertas aplicaciones, son aceptables ZTs por encima de aproximadamente 0.5 o incluso por encima de aproximadamente 0.2. Las propiedades tales como el valor ZT, la densidad de potencia y la potencia térmica no pueden ser determinadas de manera empírica y son un rasgo inherente de un material particular, en la misma forma en que lo son la conductividad térmica y conductividad eléctrica.

Para producir energía eléctrica a partir de una fuente de calor, es deseable tener tanto un material tipo n material como un material tipo p que exhiban un elevado ZT.

Los materiales existentes que exhiben valores ZT suficientes son usualmente demasiado pesados, demasiado costosos y/o demasiado tóxicos, para encontrar aplicación general aunque permanecen de interés teórico.

Los materiales termoeléctricos tienen una "ventana térmica" dentro de la cual son capaces de convertir energía calórica en energía eléctrica. Puede pensarse en ésta como un intervalo operativo dentro del cual los materiales despliegan propiedades útiles. Por fuera de este intervalo de temperatura, que es único para cualquier material particular, el material tiene poca o no tiene capacidad para generar energía eléctrica, en respuesta al calor. En consecuencia, el aprovechamiento de estos materiales en diferentes aplicaciones es limitado, no sólo por sus valores ZT, sino también por el intervalo de temperatura dentro del cual operan. Aunque no existen medios empíricos para predecir los intervalos operativos de temperatura de los materiales termoeléctricos, sin embargo los materiales termoeléctricos usados comúnmente pueden ser clasificados haciendo referencia a su intervalo operativo de temperatura. Hablando en general, los materiales termoeléctricos conocidos pueden ser separados en tres intervalos óptimos de temperatura:

I. Materiales de baja temperatura (hasta $\sim 200^\circ\text{C}$): para aplicaciones cerca a la temperatura ambiente y para refrigeración, usualmente se basan en aleaciones de bismuto en combinaciones con antimonio, telurio, estaño o

selenio. El pico de ZT de estos materiales varía desde aproximadamente 0.8-1.1, alcanzándose con el tipo p los valores más altos. Estos son efectivos para aplicaciones de enfriamiento y para recuperación de calor de desecho a baja temperatura, pero están restringidos a aplicaciones que usan tales temperaturas de operación bajas y contienen elementos tóxicos raros.

5 II. Materiales de temperatura media (hasta ~600°C): aleaciones de plomo, estaño y telurio. El pico de ZT de estos materiales está optimizado entre 0.6-0.8. Estos materiales son usados actualmente para generación de potencia termoeléctrica en sitios remotos. Estos materiales no encuentran amplia aplicación porque están limitados a menos de 600°C y están optimizados alrededor de 400°C.

10 III. Materiales de alta temperatura (hasta ~800°C). Aleaciones de silicio y germanio. Estos materiales han sido usados en prototipos de generadores termoeléctricos de escape de automóviles, pero estos materiales, particularmente el tipo p, sufren de un ZT regularmente bajo debido a la elevada conductividad térmica de la red de la estructura del diamante.

15 Muchos de los materiales termoeléctricos más efectivos comprenden telurio, siendo Bi₂Te₃ el más comúnmente usado. El telurio es tan raro como el oro y tiene usos en muchas otras industrias tales como en la industria de acero, para la vulcanización de llantas y como un componente de teléfonos móviles y celdas solares. El coste de la materia prima es muy alto y está aumentando de manera dramática. Estos materiales tienen como ventaja buenos valores ZT pero esta ventaja puede ser contrarrestada debido al hecho de que los materiales tienden a ser pesados y son también tóxicos y/o no amigables con el medio ambiente.

20 Li et al (Thin Solid Films 518 (2010) e57-e60), divulgan la estructura electrónica y propiedades termoeléctricas de cristales de telururo de bismuto y cristales de telururo de bismuto que han sido dopados también con grafeno. Respecto a esto, se prepararon muestras de telururo de bismuto policristalino dopado con grafeno, usando una reacción de estado sólido. Ambos materiales mostraron buenos valores ZT aunque el aumento en ZT por dopado con grafeno fue relativamente pequeño, entre 1.0 y 1.5 veces. Estos materiales muestran también una mejora definida relativamente estrecha en el valor ZT, en términos del intervalo de temperatura a través del cual se alcanza la mejora.

25 Los clatratos y escuteruditas han existido desde los años 1990s y son conocidos como vidrios fonón. Estos materiales tienen una estructura similar a una jaula abierta y puede reducirse la conductividad térmica colocando átomos dentro de las jaulas. El dopado de los materiales interfiere con la propagación del fonón reduciendo así la conductividad térmica de los materiales, pero sin afectar la conductividad eléctrica. Existen reportes de ZTs tan altos como 1.4 a 600 °C para estos materiales; sin embargo, frecuentemente la preparación de estos materiales requiere de elevadas temperatura y presión. La familia de las escuteruditas incluye CoSb₃, el cual está siendo explorado como un reemplazo de compuestos a base de Te. Mientras es más barato que el Bi₂Te₃ es casi tan denso (por ello penaliza el peso) y existen los mismos problemas de elevada estabilidad a la temperatura y el procesamiento puede ser difícil.

30 En los últimos años, el siliciuro de magnesio, Mg₂Si, ha atraído mucho la atención debido a alentadoras propiedades termoeléctricas y también debido a su baja densidad, menor a un tercio de la de Bi₂Te₃. Mg₂Si no es particularmente tóxico. Sin embargo, la producción de Mg₂Si de alta cantidad de manera consistente, continúa siendo un problema y existen preguntas acerca de su estabilidad a alta temperatura.

35 Durante los últimos 10 años, los investigadores han trabajado intentando hallar alternativas a estas aleaciones, adecuadas amigables con el medio ambiente y este esfuerzo ha dado como resultado el desarrollo de materiales a base de óxidos (véase Koumoto et al. Thermoelectric Ceramics for Energy Harvesting. J. Am. Ceram. Soc., 1-23, 2012; Fergus, Oxide Materials for high Temperature Thermoelectric Energy conversion, Journal of the European Ceramic Society, 32, 525-540, 2012). Estos óxidos poseen muchas ventajas sobre las aleaciones de metales tradicionales. Están hechos de elementos livianos baratos, naturalmente abundantes, no tóxicos y son estables a las elevadas temperaturas presentes en muchas aplicaciones de recuperación de calor, pero infortunadamente las propiedades termoeléctricas de estos óxidos continúan siendo inferiores a las de los materiales metálicos tradicionales. Esta baja eficiencia es la razón por la cual los materiales basados en óxidos han fallado en reemplazar aleaciones tradicionales, y ha limitado así el amplio rango de aplicaciones comerciales que podrían ser posibles con estos materiales.

40 US 2011/111299 A1 (LIU JUN [US] ET AL) 12 de mayo de 2011 (2011-05-12) divulga baterías de ion litio con ánodos de titanía/grafeno. Los electrodos están formados de titanía con óxido de grafeno reducido ("láminas funcionalizadas de grafeno o FGS") dispersos en todo en cantidades de hasta 10% en peso.

EP 1 791 1 91 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 30 mayo de 2007 (2007-05-30) describe un material termoeléctrico de óxido de metal que comprende óxido de titanio.

KUNIHITO KOUMOTO ET AL: "Thermoelectric Ceramics for Energy Harvesting", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 96, no. 1, 21 de enero de 2013 (2013-01-21), páginas 1-23, XP0551 1 1800, ISSN: 0002-7820, DOI: 10.1111/jace.12076 describe un dispositivo termoelectrico que usa material de óxidos de metal.

Es un objeto de ciertas realizaciones de esta invención suministrar materiales termoelectricos que tengan menor densidad que los materiales de la técnica previa. Ciertas realizaciones de la invención pretenden también proveer materiales termoelectricos que suministren un mayor nivel de densidad de potencia; en otras palabras, los materiales son capaces de generar relativamente más potencia eléctrica, comparados con su masa, de lo que lo hacen los materiales termoelectricos convencionales.

Es un objeto de ciertas realizaciones de esta invención suministrar materiales termoelectricos que son más baratos que los materiales de la técnica previa.

Es un objeto de ciertas realizaciones de esta invención suministrar materiales termoelectricos que son menos tóxicos que los materiales de la técnica previa.

Es un objeto de ciertas realizaciones de la invención suministrar materiales termoelectricos que son efectivos sobre un intervalo de temperatura más amplio o sobre un intervalo de temperatura más útil que los materiales de la técnica previa. En ciertas realizaciones, puede considerarse como deseable un material que tiene un valor ZT absoluto menor que un material termoelectrico comparable o diferente, pero que tiene un intervalo más amplio de temperatura de operación. Tales materiales tendrán un intervalo más amplio de aplicaciones técnicas y también serán capaces de suministrar una fuente más confiable de potencia eléctrica, sin importar las fluctuaciones en el ambiente térmico. En ciertas otras realizaciones de la invención, también es deseable suministrar un nivel sustancialmente uniforme de energía eléctrica a través del intervalo de temperatura de operación. En otros casos, puede ser ventajoso variar la salida de potencia eléctrica pero hacerlo de manera lineal con la temperatura. En ciertos casos, los materiales de la presente invención exhiben buenos niveles de salida de potencia térmica.

Es un objeto de ciertas realizaciones de esta invención suministrar materiales termoelectricos que exhiben un ZT mayor que los materiales de la técnica previa. Desde luego, los materiales termoelectricos de la invención pueden exhibir aproximadamente el mismo ZT o incluso un menor ZT que los materiales de la técnica previa, pero pueden ofrecer otros beneficios como se describió anteriormente. En tales circunstancias, puede ser aceptable para el material novedoso de acuerdo con realizaciones de la invención, tener un valor ZT absoluto menor que los materiales conocidos (mientras es todavía aceptable y capaz de suministrar potencia eléctrica útil) si sus otras diferentes ventajas, tales como el coste de los bienes y/o intervalo de temperatura de operación y/o características de manipulación, por ejemplo toxicidad.

Esta invención satisface uno, algunos o todos los objetivos establecidos anteriormente.

Breve resumen de la divulgación

En un primer aspecto de la presente invención, se suministra un material compuesto termoelectrico que comprende:

un material de óxido de metal; y

grafeno o grafeno modificado, en el que el grafeno o grafeno modificado está presente en una cantidad inferior al límite de percolación.

Para los propósitos de la presente invención, se define como un material termoelectrico a un material que es capaz de generar potencia eléctrica en respuesta a un gradiente térmico. Un óxido metálico o un óxido metálico mixto puede ser dopado para suministrar un material termoelectrico. El material de óxido de metal puede ser un material termoelectrico tipo n o un material termoelectrico tipo p de óxido de metal.

En los materiales de la presente invención, se considera que la movilidad de los iones metálicos es una desventaja y en consecuencia los conductores rápidos de iones no son considerados candidatos viables para los materiales termoelectricos y están fuera del alcance de la invención. Así, por ejemplo, no se esperaría que un material tal como titanato de litio fuera capaz de formar un material compuesto termoelectrico de la manera prevista por la invención. Los materiales termoelectricos se caracterizan por la disponibilidad de electrones móviles o huecos (y no iones) que transportan la carga eléctrica cuando se aplica un gradiente térmico al material. En ciertas realizaciones, preferiblemente el material de óxido de metal es un material en el cual hay poca migración iónica, es decir movilidad de un ion como la especie conductora, y más preferiblemente es un material en el cual no hay migración iónica. El grafeno o grafeno modificado se dispersa preferiblemente a través del material de óxido de metal (por ejemplo material termoelectrico tipo n o material termoelectrico tipo p de óxido de metal).

Así, una realización de la presente invención suministra un material compuesto termoelectrico que comprende: un material termoelectrico tipo n o material termoelectrico tipo p de óxido de metal; y grafeno o grafeno modificado.

Se ha hallado que la adición de grafeno o grafeno modificado a material termoeléctrico de óxidos de metal aumenta el ZT. Se ha hallado además que el ZT del óxido metálico se torna efectivo en un intervalo más amplio de temperatura y a menores temperaturas.

La presente invención suministra mejoras sustanciales en el valor ZT del óxido metálico termoeléctrico subyacente, mediante dopado con grafeno o grafeno modificado. No se conoce el mecanismo exacto por el cual se logra esto. Sin embargo, se nota que el aumento relativo en el valor ZT para estos materiales es varios múltiplos mejor que cualquier aumento correspondiente que pueda hallarse en los valores de materiales conocidos. Así, mejoras en el valor ZT mayores de 5 o 10 o 100 veces, comparadas con el material termoeléctrico original dopado. En contraste, en la técnica previa, los intentos para dopar materiales no han hecho una diferencia significativa en el valor ZT.

Un beneficio sorprendente adicional de algunos de los materiales de la invención, parece residir en el hecho de que esta mejora se manifiesta a través de un intervalo amplio de temperatura. Por ejemplo, la presente invención suministra materiales termoeléctricos que tienen temperaturas de operación que abarcan varios cientos de grados. En verdad, en algunos ejemplos de la invención, los materiales demuestran valores ZT aceptables a través de más de 600° C de temperatura. De manera ventajosa, ciertos materiales de acuerdo con la invención son capaces de exhibir valores ZT aceptables que se extienden tan bajo como 50° C, y algunos de estos mismos materiales son capaces todavía de suministrar un nivel ZT similar a 600° C o 700° C. La capacidad para alcanzar un valor ZT aceptable a una temperatura relativamente baja tal como 50° C o 100° C suministra acceso a la recuperación de potencia eléctrica a partir de fuentes térmicas, donde de otro modo no habría sido posible. Algunos materiales de la presente invención muestran también una respuesta de generación de potencia sustancialmente lineal a través de un intervalo de temperaturas. Esto representa una gran ventaja en los materiales de la invención, porque ellos pueden ser usados en un intervalo amplio de aplicaciones potenciales.

Además, la menor densidad de los materiales de la invención, comparada con materiales termoeléctricos convencionales habilita la producción de dispositivos de generación de potencia más livianos. Los materiales de la invención tienen buena densidad de potencia y también exhiben una buena salida de potencia térmica (la salida de potencia térmica se define en μ volts/K).

El óxido metálico puede ser un compuesto binario simple, un óxido mixto en el cual el metal está en dos o más estados de oxidación, o un óxido metálico mixto. Cualquiera de estos óxidos puede incluir una pequeña cantidad, típicamente 15% en peso o menos, de uno o más metales dopantes (por ejemplo un metal dopante). El uno o cada metal dopante puede ser un metal de transición, un metal del bloque f o puede ser un metal del grupo I, grupo II o grupo III. Cuando está presente, la cantidad total de dopante está en una cantidad de 0.01 % a 15% en peso. Los metales que tienen un radio iónico relativamente pequeño, son generalmente menos preferidos dentro de los materiales de la presente invención, debido al riesgo de conducción iónica y movilidad iónica. Así, entre cualquiera de los elementos del grupo I, grupo II, o grupo III, tomados individualmente, los elementos preferidos tienden a ser aquellos presentes más abajo en el grupo, tales como estroncio.

En una realización, el material compuesto termoeléctrico comprende un material termoeléctrico tipo n de óxido de metal. En una realización alternativa, el material compuesto termoeléctrico comprende un material termoeléctrico tipo p de óxido de metal.

En una realización, el material compuesto comprende grafeno (es decir grafeno prístino).

En una realización alternativa, el material compuesto comprende grafeno modificado (por ejemplo grafeno funcionalizado, por ejemplo grafeno oxidado o parcialmente oxidado).

En una realización, el material de óxido de metal es un material de óxido de metal, con nanoestructura. Así, el material de óxido de metal puede estar en la forma de granos discretos de óxido de metal, cuyo tamaño varía de 1 a 100nm.

En una realización, el grafeno o grafeno modificado está en la forma de hojuelas.

En una realización, el grafeno o grafeno modificado está distribuido aleatoriamente a través del material compuesto.

En una realización alternativa, el grafeno o grafeno modificado está situado en las superficies del material de óxido de metal. En esta realización, el grafeno o grafeno modificado puede estar en la forma de hojuelas dispuestas sobre la superficie del material de óxido de metal (es decir las superficies de los nanocristales de óxido de metal), o de modo alternativo pueden estar en la forma de un recubrimiento sobre la superficie de material de óxido de metal (es decir las superficies de los nanocristales del óxido de metal).

El grafeno o grafeno modificado y el material de óxido de metal pueden formar capas alternantes. En otras palabras, el material compuesto puede ser un material en capas en el cual cualquier otra capa comprende grafeno o grafeno modificado y las capas intermedias comprenden el óxido metálico. Así, el material compuesto puede ser

un laminado, con capas alternantes de óxido de metal y grafeno o grafeno modificado.

El material de óxido de metal es seleccionado preferiblemente de: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Na_xCoO_2 , $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CO}_2\text{O}_x$, SrTiO_3 , CaMnO_3 y ZnO , los cuales pueden o no incluir un dopante. En una realización particular, el material de óxido de metal es seleccionado de SrTiO_3 y $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, los cuales pueden incluir o no incluir un dopante.

- 5 En una realización, el material de óxido de metal es seleccionado de: SrTiO_3 , CaMnO_3 y ZnO , los cuales pueden incluir o no un dopante. En una realización particular, el material de óxido de metal es SrTiO_3 , el cual puede incluir o no un dopante.

- 10 En una realización, el material de óxido de metal es seleccionado de entre $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Na_xCoO_2 (en el cual x está típicamente entre aproximadamente 0.5 y aproximadamente 0.85), los cuales pueden incluir o no un dopante. En una realización particular, el material de óxido de metal es $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, el cual puede incluir como un dopante.

En una realización, el óxido de metal no es Li_2TiO_3 .

En una realización, el material de óxido de metal incluye un dopante.

- 15 En una realización, el material compuesto termoeléctrico tiene un ZT mayor a aproximadamente 1 (por ejemplo mayor a aproximadamente 0.5 o mayor a aproximadamente 0.2) a una temperatura por encima de 450 °C. Tales materiales son particularmente efectivos en aplicaciones de generación de potencia. En una realización adicional, el material compuesto termoeléctrico tiene un ZT mayor a aproximadamente 1 (por ejemplo mayor a aproximadamente 0.5 o mayor a aproximadamente 0.2) a una temperatura por encima de 550 °C. En otra realización, el material compuesto termoeléctrico tiene un ZT mayor a aproximadamente 1 (por ejemplo mayor a aproximadamente 0.5 o mayor a aproximadamente 0.2) a una temperatura o intervalo de temperaturas que cae dentro del intervalo de 450 °C y 1000 °C. En todavía otra realización, el material compuesto termoeléctrico tiene un ZT mayor a aproximadamente 1 (por ejemplo mayor a aproximadamente 0.5 o mayor a aproximadamente 0.2) a una temperatura o intervalo de temperaturas que cae dentro del intervalo de 600 °C a 700 °C.

- 25 Los óxidos actuales de materiales termoeléctricos y muchos materiales termoeléctricos que no son óxidos, conocidos en la técnica, dejan de ser efectivos (por ejemplo tienen un ZT mayor a aproximadamente 1 (por ejemplo mayor a aproximadamente 0.5 o mayor a aproximadamente 0.2)) por encima de 450 °C. Para muchas aplicaciones, incluyendo la recuperación de calor en hornos y plantas de potencia, un material termoeléctrico requiere ser efectivo a temperaturas de alrededor de 600 °C y 700 °C.

- 30 En el caso de sistemas de escape de automóviles, el intervalo de temperatura de operación está típicamente en 450 °C a 600 °C. La presente invención puede suministrar materiales que tienen un ZT aceptable a través de un intervalo de temperatura, incluyendo este intervalo, y en consecuencia es capaz de suministrar materiales que tienen un valor ZT aceptable para uso en tales aplicaciones.

- 35 En una realización, el material compuesto termoeléctrico tiene un ZT mayor a aproximadamente 1 (por ejemplo mayor a aproximadamente 0.5 o 0.2) a una temperatura desde 0 °C a 550 °C. Tales materiales son particularmente efectivos en aplicaciones de enfriamiento. En una realización adicional, el material compuesto termoeléctrico tiene un ZT mayor a aproximadamente 1 (por ejemplo mayor a aproximadamente 0.5 o 0.2) a una temperatura de 0 °C a 450 °C.

- 40 El grafeno o grafeno modificado está presente en una cantidad inferior al límite de percolación. El grafeno o grafeno modificado puede estar presente en una cantidad de 0.001 a 5 % en peso del material compuesto. Preferiblemente, el grafeno o grafeno modificado está presente en una cantidad de 0.01 a 2 % en peso o incluso 0.05 a 1 % en peso del material compuesto. Estos valores son particularmente preferidos para realizaciones en las cuales el grafeno está disperso a través del material termoeléctrico.

En un aspecto de la invención se suministra un dispositivo termoeléctrico que comprende dos o más unidades termoeléctricas; en el que

- 45 por lo menos una unidad termoeléctrica es una unidad tipo p y por lo menos una unidad termoeléctrica es una unidad tipo n; en el que las unidades termoeléctricas están en contacto eléctrico una con otra y en el que por lo menos una unidad termoeléctrica comprende:

un material de óxido de metal (por ejemplo un material termoeléctrico tipo n o material termoeléctrico tipo p de óxido de metal); y

- 50 grafeno o grafeno modificado; en el que el grafeno o grafeno modificado está presente en una cantidad inferior al límite de percolación.

Así, el segundo aspecto puede suministrar un dispositivo termoeléctrico que comprende dos o más unidades

termoeléctricas; en el que

por lo menos una unidad termoeléctrica es una unidad tipo p y por lo menos una unidad termoeléctrica es una unidad tipo n; en el que las unidades termoeléctricas están en contacto eléctrico una con otra y en el que por lo menos una unidad termoeléctrica comprende un material compuesto termoeléctrico del primer aspecto.

- 5 Los dispositivos termoeléctricos de acuerdo con la invención pueden ser usados en la conversión de energía calórica a potencia eléctrica. Pueden ser usados para la generación de potencia en sitios remotos (por ejemplo torres de perforación de petróleo y gas, faros), tal vez conjuntamente con una fuente de calor tal como un material radioactivo. Pueden ser usados también para convertir energía calórica de desecho en potencia eléctrica. Así, pueden ser usados para capturar pérdidas de energía como calor de vehículos a motor, incineradores, hornos, plantas de potencia, refinerías y otros procesos de manufactura.

De modo alternativo, el dispositivo termoeléctrico puede ser usado en enfriamiento. En tales realizaciones, el dispositivo comprende además una fuente de potencia.

- 15 En una realización, el dispositivo termoeléctrico comprende una unidad individual tipo p. En otra realización, el dispositivo termoeléctrico comprende una unidad individual tipo p. En una realización adicional, el dispositivo termoeléctrico comprende una unidad individual tipo p y una unidad individual tipo n. De modo alternativo, el dispositivo termoeléctrico comprende una pluralidad de unidades tipo p y una pluralidad de unidades tipo n.

- 20 En una realización, la por lo menos una unidad (por ejemplo la individual) tipo p comprende un material termoeléctrico tipo p de óxido de metal; y grafeno o grafeno modificado. En una realización, la por lo menos una unidad (por ejemplo la individual) tipo p comprende un material termoeléctrico tipo p de óxido de metal compuesto, como se describió en el primer aspecto de la invención.

En una realización, la por lo menos una unidad (por ejemplo la individual) tipo n comprende un material termoeléctrico tipo n de óxido de metal; y grafeno o grafeno modificado. En una realización, la por lo menos una unidad (por ejemplo la individual) tipo n comprende un material termoeléctrico tipo n de óxido de metal compuesto, como se describió en el primer aspecto de la invención.

- 25 La por lo menos una unidad (por ejemplo la individual) tipo n o la por lo menos una unidad (por ejemplo la individual) tipo p o ambas pueden comprender grafeno. De modo alternativo, la por lo menos una unidad (por ejemplo la individual) tipo n o la por lo menos una unidad (por ejemplo la individual) tipo p o ambas pueden comprender grafeno funcionalizado.

- 30 En realizaciones en las cuales tanto la unidad tipo n como la unidad tipo p comprenden ambas grafeno o grafeno modificado, las unidades pueden comprender grafeno funcionalizado de modo diferencial. Así, una unidad puede comprender grafeno prístino y la otra puede comprender un grafeno funcionalizado.

En una realización, la por lo menos una unidad (por ejemplo la individual) tipo p comprende un material termoeléctrico tipo p de óxido de metal; y grafeno o grafeno modificado y la por lo menos una unidad (por ejemplo la individual) tipo n comprende un material termoeléctrico tipo n de óxido de metal; y grafeno o grafeno modificado.

- 35 En realizaciones en las cuales el dispositivo comprende una pluralidad de unidades de tipo n y/o tipo p, cada unidad puede comprender un material diferente. Así, las unidades pueden estar dispuestas en series. En esta realización, puede ser que las unidades comprendan cada una un material diferente. Esto permite un arreglo en el cual con aquellas unidades que comprenden un material con un buen ZT a elevadas temperaturas, están colocadas más cerca de la fuente de calor y aquellas unidades que comprenden un material con un buen valor ZT a menores temperaturas, están ubicadas más lejos de la fuente de calor.

En una realización, por lo menos una de las dos o más unidades termoeléctricas está sellada en una atmósfera inerte. En una realización, todas las unidades termoeléctricas están selladas en una atmósfera inerte. En una realización, todas las unidades termoeléctricas que comprenden grafeno o grafeno modificado están selladas en una atmósfera inerte.

- 45 En un tercer aspecto de la invención se suministra un método para hacer un material compuesto termoeléctrico, donde el material termoeléctrico comprende:

un material tipo n o tipo p de óxido de metal; y

grafeno o grafeno modificado disperso a través del material de óxido de metal, en el que el grafeno o grafeno modificado está presente en una cantidad inferior al límite de percolación;

- 50 donde el método comprende:

la mezcla del material tipo n o tipo p de óxido de metal con el grafeno o grafeno modificado.

Este método puede ser usado para suministrar los materiales compuestos del primer aspecto de la invención. Los materiales hechos por este método pueden encontrar aplicación también en los dispositivos del segundo aspecto de la invención.

5 En una realización, el paso de combinación del material termoelectrico tipo n o material termoelectrico tipo p de óxido de metal con el grafeno o grafeno modificado comprende la mezcla del material termoelectrico tipo n o material termoelectrico tipo p de óxido de metal y el grafeno o grafeno modificado. En una realización adicional, se mezclan el material termoelectrico tipo n o material termoelectrico tipo p de óxido de metal y el grafeno o grafeno modificado en una pasta, para formar una mezcla.

10 En una realización, el método comprende además, después del paso de mezcla, el paso de compresión de la mezcla para formar una pella. En una realización adicional, el método comprende además el paso de sinterizar la pella.

15 En una realización, el paso de combinación del material termoelectrico tipo n o material termoelectrico tipo p de óxido de metal con el grafeno o grafeno modificado, comprende la deposición del material termoelectrico tipo n o material termoelectrico tipo p de óxido de metal sobre el grafeno o grafeno modificado. En una realización, el método comprende la formación del material termoelectrico tipo n o material termoelectrico tipo p de óxido de metal en un sol-gel y recubrimiento del grafeno o grafeno modificado. En una realización adicional, el método comprende la sinterización del grafeno o grafeno modificado recubierto.

20 La sinterización será conducida típicamente en presencia de un gas inerte a temperatura elevada. La sinterización puede ser conducida en presencia de una pequeña cantidad de hidrógeno, por ejemplo en presencia de un gas inerte (por ejemplo Ar) que contiene de 0.1 a 10% de H₂, a alta temperatura. La presencia de H₂ previene o reduce la oxidación de grafeno. De modo alternativo, la sinterización puede ser conducida en ausencia de H₂. Típicamente, una temperatura de sinterización será mayor a 800 °C, por ejemplo de 1000 a 2000 °C, por ejemplo de 1300-1600 °C.

25 Donde es una pella que es sinterizada, la pella puede ser recubierta de antemano. Así, la pella puede ser recubierta con el óxido de metal o una mezcla del óxido de metal y un aditivo (por ejemplo nanopartículas de grafito).

30 En una realización, el paso de combinación del material termoelectrico tipo n o material termoelectrico tipo p de óxido de metal con el grafeno o grafeno modificado comprende la deposición del grafeno o grafeno modificado sobre el material tipo n o tipo p de óxido de metal (por ejemplo material termoelectrico de óxido de metal), por ejemplo deposición del grafeno o grafeno modificado sobre partículas del material tipo n o tipo p de óxido de metal (por ejemplo material termoelectrico de óxido de metal) y molienda o pulverización de las partículas para formar una mezcla.

En una realización, la deposición es electrodeposición.

35 En una realización adicional, la deposición es precipitación electrostática. En el presente contexto, la precipitación electrostática involucra la carga del grafeno o grafeno modificado y el material tipo n o tipo p de óxido de metal (por ejemplo material termoelectrico de óxido de metal) con cargas opuestas, ayudándoles a agregarse juntos mediante precipitación.

En una realización alternativa, la deposición es deposición electroforética. La deposición electroforética se refiere a un proceso donde se depositan cargas sobre un electrodo sustrato, a través de un campo eléctrico.

40 En otro método alternativo, la deposición es deposición por vapor químico.

En una realización, el método incluye el paso de suministro de un material de óxido de metal (por ejemplo material termoelectrico tipo n o material termoelectrico tipo p de óxido de metal). En otra realización, el método incluye el paso de suministro de grafeno o grafeno modificado.

45 Puede ser que el grafeno o grafeno modificado sea grafeno y el paso de suministro del grafeno comprenda la obtención de grafeno mediante exfoliación en fase líquida. Así, el grafeno puede ser obtenido mediante exfoliación en solvente asistida con tensioactivo o exfoliación en solvente asistida con ácido pirenosulfónico.

Cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente para cualquier aspecto de la invención, es válida igualmente para cualquier otro aspecto de la invención y puede ser combinada con cualquier otra realización.

Breve descripción de las figuras

50 Las realizaciones de la invención son descritas adicionalmente a continuación con referencia a las figuras

acompañantes, en las cuales:

La figura 1 muestra las conductividades eléctricas relativas de SrTiO_3 (STO), STO que contiene 1, y 2 % en peso de nanopartículas de grafito (que tiene de manera predominante 10-30 capas de grafito), y STO que contiene 0.1 % en peso de grafito exfoliado (que tiene predominantemente 1-2 capas de grafito). La adición de una pequeña cantidad de grafito exfoliado que tiene muy pocas capas de grafito (1-2) muestra un aumento en la conductividad respecto al titanato de estroncio puro, a concentraciones mucho menores que las nanopartículas de grafito, que tienen más capas (10-30).

La figura 2 muestra los valores ZT calculados en un intervalo de temperaturas para STO y STO que contiene 0.05, 0.1, 1 y 2 % en peso de grafito exfoliado. La adición de grafito exfoliado da un aumento en ZT en sistemas de titanato de estroncio, a concentraciones de 0.05 a 2% de grafito, especialmente a bajas temperaturas.

La figura 3 muestra los valores ZT a intervalo de temperaturas para $\text{La}_{0.067}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ (LSTO) y LSTO que contiene 0.1 % en peso de grafito exfoliado. El titanato de estroncio no da un ZT medible a temperaturas por encima de 500°C y aumenta significativamente con la temperatura. Los materiales compuestos muestran un valor más uniforme de ZT sobre la totalidad del intervalo de temperatura.

La figura 4 muestra los valores ZT a intervalo de temperaturas para $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2/3}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ (L2R) y L2R con 0.1, 0.6 y 1 % en peso de grafito exfoliado. La adición de grafito a un titanato de estroncio codopado con niobio y lantano produjo un aumento en ZT comparado con el material sin grafito.

Descripción detallada

Un material de óxido comprende uno o más metales de transición y/u otras especies elementales (por ejemplo metálicas) y oxígeno. Muchos de los materiales termoeléctricos de óxidos de metal que pueden ser usados en la presente invención son óxidos metálicos mixtos, pero este no es el caso exclusivamente. El óxido de metal puede ser un óxido mixto en el cual el metal está en dos o más estados de oxidación. Los óxidos de la invención pueden estar dopados. Se conoce bien en la técnica que las propiedades (incluyendo las propiedades termoeléctricas) de óxidos metálicos pueden ser modificadas usando dopantes. El dopado de un óxido metálico puede involucrar el reemplazo de una pequeña proporción de los iones del metal componente, con uno o más iones metálicos alternativos (es decir reemplazo de 1%, 2%, 5%, 10% o 15% o más de uno de los iones metálicos de componente del óxido, con otro metal). Cuando está presente, el dopante está en una cantidad de 0.01% a 15% en peso. Los óxidos, dopados o de otro modo, que son adecuados para uso en la presente invención son aquellos que han mostrado algunas propiedades termoeléctricas. Para una ilustración del rango de combinaciones de óxido/dopante que podrían ser usadas en la presente invención, véase Koumoto et al. Thermoelectric Ceramics for Energy Harvesting. J. Am. Ceram. Soc., 1-23, 2012; Fergus, Oxide Materials for high Temperature Thermoelectric Energy conversion, Journal de the European Ceramic Society, 32, 525-540, 2012). A través de este documento, a menos que se indique específicamente de otro modo, el término "óxido metálico" incluye óxidos metálicos mixtos, óxidos dopados y óxidos metálicos mixtos dopados.

Los óxidos metálicos de la invención pueden estar en la forma de un óxido de metal que tiene nanoestructura. Los óxidos de metal que tienen nanoestructura pueden ser definidos ampliamente como sólidos compuestos de partículas discretas de óxido de metal, que existen en una variedad de formas (por ejemplo esferas y agrupaciones) que varían en tamaño de 1 a 100nm. Sin querer estar atados por la teoría, se cree que el uso de óxidos que tienen nanoestructura ofrece propiedades termoeléctricas mejoradas en la medida que los fonones (es decir energía calórica) experimentan dispersión/deflexión cuando alcanzan los límites entre las nanopartículas en un material sólido que tiene nanoestructura. Esto puede dar como resultado una reducción en la conductividad térmica del material, conduciendo a ZT mayor del que se esperaría obtener del mismo material que no tiene nanoestructura.

Los óxidos metálicos termoeléctricos de la invención pueden ser tanto óxidos tipo n de metal u óxidos tipo p de metal.

Los óxidos tipo n termoeléctricos de metal son aquellos en los cuales existe un exceso de electrones. En la generación termoeléctrica de potencia, los electrones se mueven de la porción más caliente del material a la porción más fría del material. Los ejemplos de óxidos tipo n incluyen: SrTiO_3 , CaMnO_3 y ZnO .

Los óxidos tipo p termoeléctricos de metal son aquellos en los cuales hay un exceso de huecos de electrones. En la generación termoeléctrica de potencia, los huecos se mueven de la porción más caliente del material a la porción más fría del material. Una clase de óxidos tipo p de metal que pueden ser usados en la invención comprenden cobalto, frecuentemente en combinación con un metal alcalino o alcalinotérreo. Los ejemplos de óxidos tipo p de metal incluyen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Na_xCoO_2 (en el cual x está típicamente entre aproximadamente 0.5 y aproximadamente 0.85), LaCoO , CuAlO_2 y LaCuO_4 . Los óxidos tipo p de metal preferidos incluyen Ca_3CoO_9 y Na_xCoO_2 .

Los ejemplos de dopantes que pueden estar presentes en los óxidos metálicos (sea de tipo p o tipo n) de la

invención incluyen: La, Yb, Sm, Gd, Dy, Ca, Ba, Nb, Ta, Nd, Y, Pr, Ce, Al, Lu, Bi, Ni, Ti, Sn, Sb, Ag, Cu, Fe, Mn, Rh, Pb, Ga, Eu, Ho, Er, Na, K, Sr, Mg, Zn. Los óxidos de metal pueden estar dopados con uno cualquiera de estos dopantes o de modo alternativo el óxido de metal puede estar dopado con uno cualquiera o más de estos dopantes.

- 5 Los dopantes que son particularmente adecuados para uso con SrTiO_3 incluyen: La, Yt, Sm, Gd, Dy, Ca, Ba, Nb, Ta, Nd y Y. Los dopantes que son particularmente adecuados para uso con CaMnO_3 incluyen: Yb, Nb, Ta, Dy, Pr, La, Yb, Ce, Al, Sm, Gd, Lu, Bi. Los dopantes que son particularmente adecuados para uso con ZnO incluyen: Al, Ni, Ti, Sn, Sb. Los dopantes que son particularmente adecuados para uso con $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ incluyen: Bi, Ag, Cu, Fe, Mn, Ti, Ni, Rh, Ta, Pb, Ga, La, Nd, Eu, Ho, Dy, Er, Yb, Lu, Gd, Na, Na + Mn, K + La, Ba, Sr, Y. Los dopantes que son particularmente adecuados para uso con Na_xCoO_2 incluyen: Ag, Cu, Ni, Zn, Sr, K, Nd. Los dopantes que son particularmente adecuados para uso con LaCoO incluyen: Sr, Rh, Ni. Los dopantes que son particularmente adecuados para uso con CuAlO_2 incluyen: Mg, Ag, Zn.
- 10

La tabla 1 muestra el intervalo estequiométrico preferido para dopantes seleccionados para SrTiO_3 :

	desde	a
La	0.05	0.12
Yt	0.01	0.1
Sm	0.01	0.1
Gd	0.01	0.1
Dy	0.01	0.1
Ca	0	1
Ba	0	1
Nb	0.15	0.2
Ta	0.01	0.1
Nd	0	0.1
Y	0.05	0.1

La tabla 2 muestra el intervalo estequiométrico preferido para dopantes seleccionados para CaMnO_3 :

	desde	a
Yb	0.1	0.2
Nb	0.02	0.1
Dy	0.05	0.1
La	0	0.2
Yb	0.05	0.1
Sm	0.02	0.1
Gd	0.02	0.1
Lu	0.2	0.1

Bi	0	0.19
----	---	------

El intervalo estequiométrico preferido para Al cuando es usado como un dopante para Zn está entre 0.02 y 0.03.

La tabla 3 muestra el intervalo estequiométrico preferido para dopantes seleccionados para $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$:

	desde	a
Bi	0.05	0.5
Ag	0.2	0.3
Cu	0	0.1
Fe	0	0.1
Mn	0	0.1
Ga	0	0.05
Nd	0	0.3
Eu	0	0.3
Ho	0	0.1
Lu	0	0.1
Gd	0	0.25
Na	0	0.05
K+La	0	0.1
Y	0	0.3

5 La tabla 4 muestra el intervalo estequiométrico preferido para dopantes seleccionados para $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$:

	desde	a
Ag	0	0.1
Ni	0	0.1
Sr	0.1	0.15
K	0.05	0.2

10 El ZT de un material termoeléctrico depende de tres factores: el coeficiente Seebeck del material, la conductividad eléctrica y la conductividad térmica. La introducción de un dopante dentro de un óxido metálico afecta frecuente más de una o incluso las tres de estas propiedades. Así, un dopante puede aumentar el coeficiente Seebeck de un óxido pero reducir la conductividad eléctrica. Por esta razón, la naturaleza y cantidad preferida de un dopante no puede ser definida más específicamente que decir que puede estar presente un dopante.

Una capa de grafeno consiste en una lámina de átomos de carbono con hibridación sp^2 . Cada átomo de carbono está enlazado de manera covalente con tres átomos de carbono de la vecindad, para formar una red de panal de

hexágonos teselados. Las nanoestructuras de carbono que tienen más de 10 capas de grafeno (es decir 10 capas atómicas; 3.5 nm) exhiben generalmente propiedades más similares al grafito que a grafeno de una sola capa. Así, a través de este documento se entiende que el término grafeno indica una nanoestructura de carbono con hasta 10 capas de grafeno. El grafeno es denominado frecuentemente como una estructura bidimensional, porque

5 representa una lámina o capa individual de carbono de espesor nominal (un átomo). Puede considerarse que el grafeno es una lámina individual de grafito.

El grafeno usado en la invención puede ser grafeno prístino o puede ser modificado. Los materiales termoeléctricos de la invención pueden comprender una mezcla de grafeno funcionalizado de modo diferencial, por ejemplo una mezcla de grafeno prístino y uno más grafenos funcionalizados, o dos o más grafenos funcionalizados de manera

10 diferencial. Una forma de grafeno modificado es grafeno funcionalizado. El grafeno puede ser funcionalizado de la misma forma en la cual se modifican nanotubos de carbono y la persona experta estará familiarizada con los diferentes procedimientos de síntesis para fabricar nanotubos funcionalizados de carbono y podría aplicar fácilmente estas técnicas a la manufactura de grafeno modificado. Esto puede incluir la funcionalización con halógenos (por ejemplo átomos de flúor y/o cloro) y/o funcionalización con grupos que contienen oxígeno (por

15 ejemplo ácidos carboxílicos, hidróxidos, epóxidos y ésteres, etc). El grafeno oxidado puede indicar óxido de grafeno, grafeno parcialmente oxidado u óxido de grafeno parcialmente reducido.

La funcionalización química del grafeno puede ayudar en la manufactura del material compuesto de óxido de metal grafeno. Si el material compuesto de óxido de metal grafeno está hecho mediante simple mezcla del grafeno y el óxido de metal, la funcionalización del grafeno (por ejemplo oxidación parcial del grafeno) puede, por ejemplo,

20 mejorar la distribución del grafeno en el material medio en pasta.

El grafeno o grafeno modificado puede ser de capa simple. De modo alternativo, puede ser grafeno de varias capas, es decir con un espesor de 1-10 capas. Dependiendo del método de formación del grafeno, el grafeno puede tener pues una distribución de capas dentro de cada partícula (por ejemplo hojuela) de grafeno. Cuando es considerado a granel, el grafeno puede tener pues una distribución de capas. Puede suceder que más de 90% en peso del grafeno esté en una forma que tiene un espesor de 1-10 capas. Puede suceder que más de 80% en peso del grafeno está en una forma que tiene un espesor de 1-10 capas. Puede suceder que más de 70% en peso del grafeno está en una forma que tiene un espesor de 1-10 capas. Puede suceder que más de 50% en peso del grafeno está en una forma que tiene un espesor de 1-10 capas. Si el grafeno es predominantemente grafeno de capa simple, puede suceder que más de 90% del grafeno es grafeno de capa simple. Puede suceder que más de

25 80% en peso del grafeno es grafeno de capa simple. Puede suceder que más de 70% en peso del grafeno es grafeno en capa simple. Puede suceder que más de 50% en peso del grafeno es grafeno de capa simple.

Sin estar atados a la teoría, se cree que el grafeno o grafeno modificado incrementa la conductividad eléctrica de los óxidos, sin incrementar de manera significativa la conductividad térmica, y así produce materiales que poseen todos los beneficios de los materiales de óxido (baja densidad, bajos costes, baja toxicidad) con valores ZT

35 mejorados. El grafeno o grafeno modificado usado en la invención puede tener una pluralidad de fronteras (es decir sitios donde la estructura de capa deslocalizada de una lámina de grafeno tiene una discontinuidad). Los electrones pueden pasar (saltar) a través de tales fronteras, pero los fonones (es decir energía calórica) experimentan dispersión y/o reflexión en tales fronteras.

El límite superior de la cantidad de grafeno que un material compuesto puede contener, varía de manera significativa con base en la forma en la cual el grafeno está distribuido en el óxido de metal, y la naturaleza del grafeno o grafeno modificado y el óxido de metal. El límite superior está determinado por la percolación. La percolación de materiales compuestos es la formación de una ruta conectada de la fase de refuerzo (en este caso el grafeno o grafeno modificado) a través de la muestra. La concentración a la cual se forma esta ruta, es conocida como el umbral de percolación. La formación de la red percolada está asociada típicamente con un aumento de

40 paso en una o más propiedades del material compuesto, por ejemplo conductividad eléctrica, conductividad térmica o módulo. Por encima del umbral de percolación, estas propiedades aumentarán entonces de manera más gradual a medida que aumenta la concentración. La concentración de refuerzo a la cual ocurrirá la percolación depende del tamaño de partícula, orientación y de modo crucial por ello está distribuida de manera aleatoria. (Para mayor información véase el libro "An Introduction to Percolation theory" por D. Stauffer & A. Aharony.)

En el caso de los materiales compuestos aquí, si se crea una ruta de conductividad de grafeno a través del material, entonces la corriente tomará la ruta de menor resistencia, saltará el termoeléctrico activo y hará corto el dispositivo. Así, es importante evitar la formación de tal ruta. Las aproximaciones para lograr esto incluyen, pero no están limitadas a:

50

1. En el caso de un material compuesto que contiene grafeno distribuido de manera aleatoria, uso de una concentración de grafeno que está por debajo del umbral de percolación.

55

2. Un arreglo no aleatorio del grafeno.

3. Recubrimiento del grafeno en el termoelectrico

Los materiales compuestos de la invención exhiben un ZT óptimo a una variedad de temperaturas, dependiendo del óxido de metal y el grafeno o grafeno modificado y la forma en la cual los dos materiales se combinan.

- 5 Algunos de los materiales compuestos de la invención exhiben valores ZT óptimos a través de un intervalo de temperatura muy amplio. Esto es en sí mismo es una propiedad deseable en la medida que permite que la porción activa del dispositivo termoelectrico se extienda a lo largo de una mayor porción del gradiente de temperatura, permitiendo así que una mayor proporción del calor liberado sea convertido en electricidad mediante un dispositivo sencillo. Esto permite también que la posición del dispositivo sea menos crítica a su desempeño óptimo, permitiendo el uso en sistemas donde la temperatura de la fuente de calor es variable o donde los componentes del sistema están necesariamente unidos a partes móviles.
- 10

Las siguientes son aplicaciones potenciales específicas para materiales compuestos termoelectricos de grafeno de la presente invención:

Aplicaciones	Temperaturas de operación
Aplicaciones aeroespaciales: generadores termoelectricos de radioisótopos (RTG). Requisitos de energía (1-3 kW)	1273 K - 573 K Puede utilizar sistemas en cascada para 1273 K - 300 K
Aplicaciones automotrices: Recuperación de calor residual de los sistemas de escape	600 K - 300 K
Plantas de energía y cogeneración: se puede usar junto con el calor	1100 K - 300 K Para varios sistemas dentro de este rango.
Intercambiadores y calderas	
Plantas de energía: sensores	Diseñado alrededor del rango para ser operado
TEGs solares	700 K - 300 K
Sistema termoelectrico solar híbrido	1200 K - 700 K 776 K -300 K
Sistemas de defensa: circuitos biocompatibles de recuperación de calor residual	723K - 350 K 400 K -300K
Aplicaciones de enfriadores termoelectricos: para enfriar los paquetes de placas electrónicas. Usar como sistemas HVAC en estado sólido.	500K-300K
Otras aplicaciones: la potencia requerida es de menos microvatios, por ejemplo relojes de pulsera	300 K

Aplicaciones espaciales

- 15 Sistemas RTG: se han usado fuentes de potencia a base de radioisótopos para dar potencia a aproximadamente las últimas 26 misiones incluyendo Rover 'curiosity' en Marte. Las misiones del Voyager usaron RTG con varios cientos de vatios (MHW). Los MHW-RTG usaron 312 parejas termoelectricas de silicio-germanio (SiGe). Los materiales compuestos termoelectricos de la presente invención podrían también hallar uso en tales aplicaciones.

Aplicaciones automotrices

En aplicaciones automotrices se han usado materiales termoeléctricos a base de BiTe y escuterudita. El objetivo sería alcanzar una eficiencia de conversión de 5% y economía de combustible de 1 milla/galón. El flujo másico máximo de escape es de aproximadamente 450 °C - 600 °C.

- 5 TEGs solares: Xiao propone elevada conversión de eficiencia de conversión de 10% en modelos de varias etapas. Con ZT mejorado y uniforme en materiales compuestos termoeléctricos de grafeno, podrían beneficiar en intervalos medios de temperatura.

- 10 Los sistemas termoeléctricos de potencia han sido propuestos para la generación de potencia a partir de fuentes de calor Battlefield. El intervalo de operación es 75 °C a 450 °C. El calor de desecho puede ser recuperado a partir de una variedad de equipos desplegados (es decir generadores/máquinas diésel, incineradores, vehículos, y cocinas potencialmente móviles), con el propósito final de obtener potencia adicional para la carga de baterías, la carga de capacitores avanzados, y otras aplicaciones de potencia en el campo de batalla.

- 15 Se han propuesto modelos de sistemas termoeléctricos solares híbridos, que concentran la radiación solar en módulos termoeléctricos tubulares con temperaturas de operación de 900-1200 K. La unión fría es mantenida mediante sifón térmico, usando un circuito de enfriamiento con unión de un ciclo de fondo de hasta a 776 K para lograr la máxima eficiencia. Una cascada adicional de materiales termoeléctricos estables mejoraría la generación de electricidad en la sección de condensador.

Aplicaciones de enfriador termoeléctrico

- 20 Empaque de tablero electrónico: cuando los procesadores de varios núcleos no tienen suficientes medios para disipar el flujo de calor, pueden aplicarse termoeléctricos seguros y estables operando en el intervalo medio de temperatura de hasta 300 °C en combinación con aproximaciones de enfriamiento con aire o enfriamiento con líquido, para el desempeño continuado en los sistemas.

Sistemas de enfriamiento por microclima (MCC), pueden retirar una cantidad significativa de calor del cuerpo de un soldado, mientras el soldado usa ropa de combate que tiene dispositivos termoeléctricos, aumentando así la duración de la misión y mejorando el desempeño en la misión.

- 25 Son posibles otras aplicaciones de termoeléctricos de baja temperatura, baja energía, tales como relojes con potencia de muñeca, que usa una diferencia de temperatura de unos pocos grados C, más que usar baterías.

Sensores de baja temperatura no tóxicos y bio-compatibles, sensores IR de flujo fluido pueden basarse también en TEGs compuestos termoeléctricos de grafeno.

Ejemplos

- 30 Los procedimientos generales 1 y 2 describen en general procedimientos aplicables para hacer materiales termoeléctricos, que pueden ser usados para formar los compuestos materiales de la invención. Se toma como ejemplo una ruta de óxido mixto usando titanato de estroncio y se toma como ejemplo una ruta química (solución), usando cobaltito de calcio. Cualquier método puede ser aplicado en cualquier material, y en verdad cualquier método puede ser aplicado a cualquiera de los óxidos mixtos de metal y óxidos dopados mixtos de metal mencionados en este documento. Probablemente el material de óxidos de metal hecho por estos métodos tiene nanoestructura. Se prefieren las rutas químicas (solución) tales como las suministradas en procedimiento general 2, dado que ellas dan productos de mayor pureza y generalmente mejor control sobre el tamaño de partícula (suministrando menores tamaños de partícula en el producto final, si así se desea).

- 40 Los Ejemplos 1-6 describen métodos para hacer algunos óxidos específicos tipo n y p, los cuales pueden ser usados para formar los materiales compuestos de la invención. Estos procedimientos fueron tomados de las siguientes publicaciones: High-temperature electrical transport behaviors in textured $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based polycrystalline ceramics, Yuan-Hua Lin, Jinle Lan, Zhijian Shen, Yuheng Liu, Ce-Wen Nan y Jing-Feng Li, Applied Physics Letters 94, 072107 (2009); Thermoelectric ceramics for generators, J. G. Noudem, S. Lemonnier, M. Prevel, E. S. Reddy, E. Guilmeau, C. Goupil, Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 41-48; Comparison of the high temperature thermoelectric properties for Ag-doped y Ag-added $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Yang Wang, Yu Sui, Jinguang Cheng, Xianjie Wang, Wenhui Su, Journal of Alloys and Compounds, 477 (2009) 817-821; Thermoelectric Properties of Y-Doped Polycrystalline SrTiO_3 , Haruhiko Obara, Atsushi Yamamoto, Chul-Ho Lee, Keizo Kobayashi, Akihiro Matsumoto1 y Ryoji Funahashi, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 43, No 4B, 2004, pp. L540-L542; Thermoelectric properties of n-type double substituted SrTiO_3 bulk materials, Yanjie Cui, Jian He, Gisele Amow y Holger Kleinke, Dalton Trans., 2010, 39, 1031-1035; Doping Effect of La and Dy on the Thermoelectric Properties of SrTiO_3 , Hong Chao Wang, Chun Lei Wang, Wen Bin Su, Jian Liu, Yi Sun, Hua Peng, y Liang Mo Mei, J. Am. Ceram. Soc., 94[3] 838-842 (2011).

Los procedimientos generales 3-5 suministran procedimientos generalmente aplicables para hacer los materiales

compuestos de óxido/grafeno (o grafeno modificado) de la invención. Estos procedimientos son adecuados para formar materiales compuestos de cualquiera de las cerámicas (es decir óxidos de metal) descritos en este documento.

5 El procedimiento general 6 da información sobre cómo puede calcularse ZT para los materiales compuestos de la invención.

Procedimiento general 1: preparación de titanato de estroncio: ruta de óxido mixto

Se producen cerámicas de titanato de estroncio (en lo sucesivo STO), usando el método estándar de óxido mixto. Se seca en un horno un exceso de cualquier polvo higroscópico, a una temperatura apropiada para retirar cualquier masa de agua que afectaría el pesaje subsiguiente. Se pesan entonces los polvos de carbonato de estroncio y dióxido de titanio, en relaciones estequiométricas se colocan dentro de una botella plástica para mezclar. Para STO dopado, se retira el contenido molar apropiado del estroncio, titanio, o ambos, y se reemplaza con la cantidad deseada de dopante. Se añaden bolas de zirconio de 8mm y propano-2-ol en una relación 1:1:1 para crear una pasta para el proceso de molienda en húmedo. Se sella la botella y se asegura en un molino vibratorio por 18 horas. Después de la molienda se seca la pasta en un horno hasta que el propano-2-ol se ha evaporado completamente.

15 Los polvos molidos son transferidos a un crisol de alúmina, para calcinación y se calientan en un horno por 4 horas a 1373 K con una rata de calentamiento/enfriamiento de 180 K hr^{-1} . Los polvos calcinados son molidos nuevamente bajo las mismas condiciones establecidas previamente. Se comprimieron entonces los polvos finales en pellas de 10 mm y 20 mm de diámetro, con una presión de 25 MPa. Las pellas comprimidas de STO fueron sometidas a sinterización a 1733 K por 4 horas en una atmósfera de aire o reductora.

20 Procedimiento general 2: preparación de cobaltito de calcio: método de coprecipitación

Se producen cerámicas de cobaltito de calcio (en lo sucesivo CCO) mediante precipitación de los metales desde una solución. Se pesan el nitrato de calcio y nitrato de cobalto en relaciones estequiométricas y se disuelven juntos en agua destilada con una relación de 1g:10ml con un agitador magnético. Si se dopa la cerámica, se retira el contenido molar apropiado de calcio, cobalto o ambos, y se reemplazan por la cantidad deseada de dopante. Se transfiere entonces esta solución a un embudo de goteo. Se añade a un vaso de precipitados una cantidad apropiada de hidróxido de sodio 0.1 M. Se agita la solución de NaOH con un agitador magnético y se añade gota a gota la solución de metal, al borde del vórtice creado por el agitador. Para que la reacción ocurra, la solución tiene que permanecer por encima de pH 13.

30 Una vez se ha completado la reacción, tiene que someterse el precipitado a extracción. Se coloca la suspensión en un embudo Buchner unido a una bomba de agua y se coloca un filtro fino de papel. Se filtra el precipitado y se mide su pH. Se lava el precipitado y se filtra nuevamente hasta que el pH es inferior a 8. Se seca entonces este en un horno. Una vez seco, se transfiere a un crisol de alúmina y se calcina a 1050 K por 10 horas con una rata de calentamiento/enfriamiento de 180 K hr^{-1} . Se comprimen entonces los polvos finales hasta pellas con un diámetro de 10 mm y 20 mm, con una presión de 25 MPa. Las pellas de CCO comprimidas fueron sometidas a sinterización a 1170 K por 6 horas en una atmósfera de aire.

Ejemplo 1

Como materias primas pueden usarse $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y ácido cítrico. Pueden disolverse completamente en agua destilada respectivamente mezclas de los ingredientes anteriores, en las proporciones apropiadas, para suministrar composiciones nominales de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ y $(\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})_3\text{Co}_4\text{O}_9$, y luego calentarse para formar un gel transparente. El gel seco puede ser molido y calcinado a 800°C por 2 h para formar los polvos precursores. Las muestras de cerámica a granel pueden ser compactadas al vacío en un aparato SPS. Los precursores de polvo fueron sinterizados mediante el método de sinterización con plasma de chispa (SPS) a 900°C por 5 min. Las muestras pueden ser entonces fraguadas en el mismo aparato SPS cargando muestras cilíndricas densificadas previamente a 750°C , con un diámetro de 15 mm y una altura de 5 mm hasta dar un dado con diámetro interior de 20 mm y calentado con una rata de calentamiento de $100^\circ\text{C}/\text{min}$ al vacío, a la temperatura de deformación preestablecida de 900°C . Cuando se alcanza la temperatura preestablecida, puede aplicarse una carga uniaxial constante que corresponde a la tensión de compresión inicial de 40 MPa, y se mantiene allí por 5 min. Para el procesamiento en SPS, los polvos precursores pueden ser colocados en un dado especial de grafito, con algo de carbono difundido en la superficie de las muestras. Por ello, las muestras obtenidas fueron recocidas a 700°C bajo una atmósfera de O_2 con objeto de eliminar completamente el carbono de la superficie.

Ejemplo 2

Pueden sintetizarse polvos de cerámica con composiciones nominales $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (tipo p) y $\text{Ca}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{MnO}_3$ (tipo n), a partir de cantidades estequiométricas de CaCO_3 , Co_3O_4 , Sm_2O_3 y MnO_2 mediante "reacción de estado sólido". Los polvos precursores pueden ser mezclados y calcinados dos veces a 900°C , por 12 h con moliendas intermedias

para obtener una composición homogénea. El polvo en mezcla puede ser conformado primero hasta una pella cilíndrica (24 mm de diámetro) o barras de 4 mm x 4 mm x 35 mm) bajo 30 MPa usando una celda de compactación. Las muestras de cobaltito pueden ser sometidas a sinterización en aire a 920°C, por 24 h. Puede usarse polivinil alcohol como un aglutinante en el caso de la compactación de manganito, debido al tamaño de partícula inicial más grueso. La temperatura de procesamiento del material tipo n puede ser 1350°C, 12 h. Debería usarse una placa de platino entre la muestra y el crisol de Al_2O_3 , para prevenir la reacción entre el material y el soporte.

Ejemplo 3

Para muestras policristalinas de $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x=0, 0.1$ y 0.3) dopadas con Ag, pueden mezclarse completamente polvos de CaCO_3 , Co_2O_3 y AgNO_3 grado reactivo, en la relación estequiométrica y calcinados en aire a 1173 K por 12 h. La mezcla puede ser molida entonces nuevamente, comprimida hasta pellas y sometida a sinterización a 1173 K por 36 h bajo un flujo de O_2 con una molienda intermedia. Pueden pulverizarse manualmente las pellas por 1 h, y entonces comprimirse en frío los polvos hasta pellas en forma de disco, bajo una presión elevada de 3 GPa con un dado especial. Finalmente, las pellas anteriores pueden ser sometidas a sinterización bajo flujo de O_2 a 1173 K por 12 h.

Para materiales compuestos de cerámica de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ añadidos con Ag, los polvos de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ preparados pueden mezclarse con polvos de Ag_2O en tres relaciones en peso diferentes a $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$: 3.5 % en peso, 10 % en peso y 20 % en peso. (La concentración del elemento Ag de muestras con Ag añadida al 3.5 % en peso y 10 % en peso será igual a la de muestras dopadas con Ag a $x=0.1$ y 0.3 .) Los polvos mixtos pueden también ser comprimidos en frío bajo 3 GPa y luego sometidos a sinterización a 1173 K por 12 h. La temperatura de descomposición de Ag_2O es 573 K, por encima de la cual el Ag_2O se descompone en metal Ag y oxígeno, de modo que en el proceso de sinterización las partículas producidas de Ag metálica se mezclarán completamente con granos de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. En consecuencia, la Ag metálica existirá en las fronteras del grano de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ después de la sinterización. Por el mismo método, pueden sintetizarse también compuestos de cerámica $\text{Ca}_{2.7}\text{Ag}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ añadidos con Ag 10 % en peso.

Ejemplo 4

Puede prepararse $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ con x hasta 0.1, tomando una mezcla estequiométrica apropiada de SrCO_3 , TiO_2 , y Y_2O_3 y moliendo y calcinando varias veces a 1400°C en aire y Ar. Finalmente, pueden comprimirse los polvos obtenidos hasta dar pellas y ser sinterizados a 1400°C por 1 h usando la técnica de compresión en caliente, bajo una presión de 100 MPa en un flujo de Ar. El color de todas las muestras fue gris oscuro, indicando el estado reducido del material.

Ejemplo 5

Puede prepararse una serie de $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ con $x = 0.01, 0.05, 0.10$, con doble sustitución de La, Ta, $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_3$ con doble sustitución de La, Ta. Los materiales de partida fueron SrCO_3 y óxidos binarios, es decir La_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Ti_2O_3 , y TiO_2 . Para evitar la formación de productos altamente oxidados, es decir que contienen sólo Ti^{+4} y Nb/Ta^{+5} , las reacciones pueden ser llevadas a cabo bajo alto vacío dinámico del orden de 10^{-6} mbar en crisoles a base de Al_2O_3 . En cada caso, las mezclas pueden ser molidas completamente y luego calcinadas a 1200°C por un periodo de 16 horas bajo alto vacío dinámico. A continuación, pueden molerse nuevamente los productos, y calentarse de nuevo por lo menos una vez a 1500°C por 16 horas, nuevamente bajo alto vacío dinámico.

Ejemplo 6

Pueden prepararse muestras de cerámica de $\text{La}_{0.1-x}\text{Dy}_{0.1+x}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ con $x=0.02, 0.05, 0.08$, y 0.10 , mediante técnicas convencionales de reacción en estado sólido. Los materiales de partida son La_2O_3 , SrCO_3 , TiO_2 , y Dy_2O_3 . Estas materias primas pueden ser pesadas en proporciones estequiométricas y mezcladas mediante molino de bolas en etanol con bolas de zirconio, por 12 h. Después de secar las mezclas húmedas, pueden ser comprimidas hasta pellas y calcinadas a 1350°C por 6 h en aire. Se maceraron las pellas y molieron con bolas por 12 h para obtener un polvo fino. Luego se comprimió el polvo hasta dar pellas y se realizó sinterización a 1460°C por 4 h para formar un gas con 5 % molar de hidrógeno en argón.

Procedimiento general 3: material compuesto de óxido de grafeno - óxido a través del método de coprecipitación

Se prepara una solución acuosa de óxido de grafeno, usando una ruta modificada de Hummer como se describe en The Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets Rourke et al, Angewandte Chemie International Edition, 50(14), 3173-3177, 2011. En este ejemplo, no se aplica lavado con base de modo que el óxido de grafeno permanece soluble en agua. Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se añaden entonces $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y ácido cítrico a esta solución de óxido de grafeno,

en relaciones apropiadas para dar una carga de carbono de 5 % en peso en el material compuesto final de cerámica-carbono. Se sigue el resto del procedimiento como se describe en el Ejemplo 1, excepto que se reduce la temperatura de calcinación a 500 grados C, seguido por un recocimiento a alta temperatura a 800 grados C bajo una atmósfera inerte.

5 Procedimiento general 4: materiales compuestos de cerámica-grafeno a través de mezcla.

Se prepara una solución de hojuelas de grafeno en NMP, aplicando ultrasonido a grafito en NMP por 24 horas, seguido por centrifugación a 10,000 rpm y reteniendo el sobrenadante. Dentro de una solución de grafeno se mezclan partículas de cerámica como las que se hicieron en cualquiera de los ejemplos anteriores, para dar una relación 1:5 en masa de carbono:partículas de óxido. Se evapora el NMP y se comprime el polvo resultante hasta una pella. Opcionalmente puede añadirse un aglutinante tal como poli-vinil alcohol o PVDF, para mantener junto el polvo comprimido. La pella puede ser también sinterizada en una atmósfera inerte a 400 grados C.

De modo alternativo, en vez de grafeno podría usarse óxido de grafeno lavado con base, hecho como lo describen Rourke et al (The Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets Rourke et al, Angewandte Chemie International Edition, 50(14), 3173-3177).

15 Procedimiento general 5: materiales compuestos de cerámica-óxido de grafeno por deposición coloidal electrostática.

Se preparan soluciones acuosas de óxido de grafeno, como se describe en el procedimiento general 3. Estas hojuelas de grafeno tienen una carga negativa. En un vaso de precipitados separado, se preparan partículas de cerámica mediante cualquiera de los métodos descritos previamente, y se dispersan en agua usando un tensioactivo cargado positivamente.

Las soluciones pueden mezclarse en la relación requerida y el gel de partículas de óxido de grafeno con las partículas de cerámica, a través de las interacciones electrostáticas. Estos geles son entonces secados y sinterizados.

En otro modo alternativo, pueden usarse ensamblados capa-por-capas. Esto es donde un sustrato es sumergido alternativamente en la solución de óxido de grafeno, luego en la solución de cerámica, la solución de óxido de grafeno, etc. hasta que se obtiene el espesor requerido.

Procedimiento general 6: medición de ZT

El número adimensional 'ZT' fue determinado midiendo varios parámetros que lo afectan, de acuerdo con la ecuación

$$ZT = \frac{(S^2 * T)}{(\rho * \kappa)}$$

donde, 'S' representa el coeficiente de Seebeck, 'T' es la temperatura de referencia de la medición, 'ρ' es la resistividad eléctrica del material, y 'κ' es la conductividad térmica de la muestra. La resistividad eléctrica es el número recíproco de la conductividad eléctrica.

'κ' fue calculado a partir de la densidad del producto, capacidad calorífica (Cp) y difusividad térmica (α) del material.

El coeficiente de Seebeck (S) y la resistividad eléctrica (ρ) de la muestra a granel fueron medidos simultáneamente como una función de la temperatura, mediante ULVAC-ZEM III. Se determinó la densidad a granel de la muestra usando un método de Arquímedes. La capacidad calorífica fue medida mediante el calorímetro de barrido diferencial 'Netzsch STA 449 C'. La difusividad térmica fue medida mediante la técnica de Laser Flash. Las mediciones de las propiedades eléctricas y térmicas fueron realizadas en atmósferas inertes o bajo vacío, desde temperatura ambiente hasta 750 °C.

Ejemplo 7 - preparación de grafeno

El procedimiento usado para preparar láminas de grafeno es como sigue: en primer lugar se aplicó ultrasonido a 100mg de grafito (xGnp M-5) en 5 ml de mezcla de fenol y metanol (relación: 5:1) por aproximadamente 30 minutos. Con adición de 10 mg de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), se aplicó ultrasonido al grafito resultante, por otros 30 minutos, y se dejó entonces empapar en la mezcla por 2 días. Después de ello, la mezcla resultante de grafito/grafeno fue separada mediante centrifugación y transferida a 100 ml de mezcla de agua y metanol (relación: 4:1), seguido por agitación durante 2 horas. Finalmente, se almacenó a temperatura ambiente la dispersión no lavada de grafeno (EG) exfoliado, para uso posterior (véase Lin et al. J Phys Chem C; 2013; 117; 17237-17244).

Un método alternativo sería como sigue: se añaden 2 ml de fenol y 4 mg de CTAB a 100 ml de mezcla de agua y

metanol (relación: 4:1), seguido por agitación por 0.5 horas. Después de ello se añaden 100 mg de grafeno a la mezcla, seguido por aplicación de ultrasonido durante 0.5 hora.

Ejemplo 8 -preparación de mezcla de grafeno/STO y material compuesto

5 La preparación de 0.1 % en peso de grafeno (EG)/titanato de estroncio (STO 100 nm de Aldrich) es demostrada como en un ejemplo. Se aplicó ultrasonido por 0.5 hora a 10 ml de la dispersión de grafeno exfoliado, que contiene 10 mg de grafeno producido como se describe en el ejemplo 7). Al mismo tiempo, se añadieron 10 g de STO a 100 ml de agua, seguido por aplicación de ultrasonido durante 0.5 hora. Después de ello, se mezclan la dispersión de grafeno y la dispersión de STO en agua, con agitación durante 0.5 hora y luego ultrasonido por 0.5 hora. Se dejó la mezcla resultante sin agitación y el polvo homogéneamente mezclado de grafeno/STO precipitó en el fondo del
10 contenedor en 1 hora. Se retiró el agua clara de la parte superior. Los polvos mezclados homogéneamente que quedaron fueron secados a 60 °C bajo vacío por 2 días. Se molieron entonces los polvos secos en un molino planetario a 10000 rpm por 3 horas. Los polvos resultantes fueron almacenados en una botella sellada, para uso posterior.

15 Para la sinterización, se comprimieron los polvos hasta formar pellas. Las pellas fueron cubiertas por mezcla sinterizada 5% xGnp/STO a 1427 °C, bajo atmósfera de argón, por 24 horas.

Ejemplo 9 - preparación de óxido de grafeno

Se preparó óxido de grafeno mediante un método modificado de Hummers (J.P. Rourke et al, Angew. Chem. 2011, 123, 3231-3235). Su método es como sigue:

20 Con agitación se suspendieron grafito natural en hojuelas (5 g) y KNO₃ (4.5 g), en ácido sulfúrico concentrado (169 ml).

Se enfrió la mezcla en hielo y se añadió KMnO₄ (22.5 g) a lo largo de 70 minutos.

Se dejó entonces calentar la mezcla hasta temperatura ambiente (con agitación) y entonces se dejó agitar por 7 días. Con el tiempo la mezcla se tornó más espesa y después de aproximadamente 3 días, fue imposible agitarla.

25 Se dispersó entonces lentamente la mezcla oscura en 550 ml de H₂SO₄ al 5 % en peso en agua (aproximadamente 1 hora) y se agitó por otras 3 horas.

Se añadió peróxido de hidrógeno (15 g, 30 vol) durante 5 minutos con considerable efervescencia; la muestra se convirtió en una suspensión brillante amarillo/oro, y se agitó por 2 horas adicionales.

La mezcla entonces fue diluida adicionalmente con 500 ml de H₂SO₄ al 3 % en peso/H₂O₂ al 0.5 % en peso y se dejó en agitación durante la noche.

30 Se sometió entonces la mezcla a centrifugación a 8,000 rpm por 20 minutos, lo cual dio como resultado la separación de la mezcla, en dos porciones aproximadamente iguales, junto con una pequeña cantidad de pellas de color muy oscuro (las cuales fueron descartadas).

35 Una de las porciones era un sobrenadante líquido claro (que fue decantado y descartado) mientras el otro era un líquido viscoso espeso amarillo oscuro. Se dispersó entonces el líquido viscoso con agitación vigorosa (5-10 minutos) en otros 500 ml de H₂SO₄ al 3 % en peso/H₂O₂ al 0.5 % en peso.

Se repitió 12 veces el procedimiento de lavado, durante lo cual la fracción viscosa se tornó progresivamente menos brillante y progresivamente más oscura, de modo que para el 4º lavado no era visible brillo.

40 Se lavó entonces la mezcla con agua pura (500 ml) y se concentró mediante centrifugación (descartando el sobrenadante incoloro) hasta que el sobrenadante fue neutro (pH 7) (5 ciclos de lavado). Esto dio un líquido oscuro viscoso naranja-marrón (aGO) que puede ser usado directamente como una suspensión acuosa de GO (concentración aproximada 3 mg ml⁻¹) o puede retirarse el agua remanente a través de centrifugación de alta velocidad (20,000 rpm, 30 minutos) y secado al vacío.

Ejemplo 10 -preparación de materiales compuestos de óxido termoelectrico de grafeno usando óxido de grafeno

45 Se dan dos ejemplos de métodos para preparar materiales compuestos de óxido termoelectrico de grafeno a partir de óxido de grafeno (un grafeno modificado):

1. Combinación del óxido termoelectrico con óxido de grafito (GO) y luego compresión del polvo resultante y sinterización de la pella en una atmósfera apropiada, para permitir la descomposición del GO hasta grafeno pero sin permitir su oxidación.

2. Combinación de los precursores del óxido termoelectrico con óxido de grafito (GO) y luego compresión del polvo resultante y sinterización de la pella en una atmósfera apropiada, para permitir la descomposición del GO hasta grafito pero sin permitir su oxidación.

Método 1

- 5 Se dispersó titanato de estroncio (10 g) en agua (40 g) y se trató con ultrasonido durante por lo menos 1 hora. A esto se añadió una dispersión previamente preparada de óxido de grafito (1 mg/ml). La mezcla fue entonces tratada con ultrasonido durante por lo menos 1 hora. Se liofilizó entonces la mezcla antes de comprimir y realizar sinterización en una atmósfera apropiada.

Método 2

- 10 Se preparó un material compuesto de titanato de estroncio óxido de grafito, variando el método de Calderone (Chem Mater 2006 (18) 1627-1633) para producción de titanato de estroncio.

- 15 Se preparó una solución de hidróxido de sodio añadiendo 34.88g de NaOH a 1.06l de agua desionizada, y se enfrió a 0°C en un baño de hielo. Se preparó una solución de nitrato de estroncio, añadiendo 11.53g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ a 28.83g de agua desionizada. Se añadió lentamente TiCl_4 (10.34g) a un vaso de precipitados agitado, que contenía agua con hielo (9g). Se añadió lentamente la solución resultante de titanio a la solución fría agitada de NaOH, la cual estaba en un baño de hielo. Cuando estuvo completa, se añadió a la mezcla la solución de nitrato de estroncio. Se retiró el baño de enfriamiento y se añadió la suspensión de óxido de grafito, para dar una adición de 1% GO al óxido. Se calentó entonces la mezcla a 95°C por dos horas. Se enfrió la mezcla, se sometió a centrifugación y se lavó hasta que el sobrenadante tenía un pH de 7. Se secó entonces el polvo durante la noche a 85°C antes de la compresión y sinterización.
- 20

Ejemplo 11: materiales compuestos

Se han hecho los siguientes materiales compuestos, usando los métodos descritos arriba:

SrTiO_3 (STO) con 1, y 2 % en peso de nanopartículas de grafito (ejemplo comparativo)

SrTiO_3 con 0.05, 0.1, 0.6, 1, 2, y 5 % en peso de grafito exfoliado

- 25 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2/3}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ (L2R) con 0.1, 0.6 y 1 % en peso de grafito exfoliado

$\text{La}_{0.067}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ (LSTO) con 0.1, 0.3, 0.6 y 1 % en peso de grafito exfoliado (estas muestras fueron sinterizadas a 1427 °C en una atmósfera de Ar/5% de H_2)

Estos compuestos han sido probados y comparados con los óxidos metálicos progenitores: SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2/3}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.067}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$. Véanse las figuras 1-4.

- 30 En general los materiales compuestos de la invención suministran mayores valores ZT que los óxidos de metal de los cuales se derivan. A 550 °C, el STO con 0.1 % en peso de grafito exfoliado tiene un ZT que es mayor 5 órdenes de magnitud, que el STO en sí mismo (Figure 2).

- 35 LSTO con 0.1 % en peso de grafito exfoliado muestra un ZT mayor que aproximadamente 0.2 (promedio 0.28) a través del intervalo completo de temperatura de 0 - 700 °C. A 700 °C LSTO con 0.1 % en peso de grafito exfoliado muestra un ZT de 0.35. A todas las temperaturas el ZT fue mayor que el de LSTO.

En todos los casos, los materiales de grafito dopado muestran ZTs que son muchas veces mayores que el del material progenitor, a bajas temperaturas.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto termoelectrico que comprende:
un material de óxido de metal; y
grafeno o grafeno modificado disperso a través del material de óxido de metal en el que el grafeno o grafeno modificado está presente en una cantidad inferior al límite de percolación.
2. Un material compuesto de la reivindicación 1, que comprende grafeno prístino.
3. Un material compuesto de la reivindicación 1, que comprende grafeno oxidado o parcialmente oxidado.
4. Un material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el material de óxido de metal es seleccionado de: Ca_3CoO_9 , Na_xCoO_2 , $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_x$, SrTiO_3 , CaMnO_3 , y ZnO , que puede incluir o no un dopante; opcionalmente en el que el material de óxido de metal incluye un dopante.
5. Un material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el grafeno o grafeno modificado está presente en una cantidad de 0.05 a 1 % en peso del material compuesto.
6. Un material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material compuesto termoelectrico comprende un material tipo n termoelectrico de óxido de metal.
7. Un material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material compuesto termoelectrico comprende un material tipo p termoelectrico de óxido de metal.
8. Un dispositivo termoelectrico que comprende dos o más unidades termoelectricas; en el que por lo menos una unidad termoelectrica es una unidad tipo p y por lo menos una unidad termoelectrica es una unidad tipo n; en el que las unidades termoelectricas están en mutuo contacto eléctrico y en el que por lo menos una unidad termoelectrica comprende:
un material tipo n o tipo p de óxido de metal; y
grafeno o grafeno modificado disperso a través del material de óxido de metal
en el que grafeno o grafeno modificado está presente en una cantidad inferior al límite de percolación.
9. Un dispositivo de la reivindicación 8, en el que el por lo menos un tipo n de unidad comprende un material termoelectrico tipo n de óxido de metal compuesto de la reivindicación 6 y/o
en el que la por lo menos una unidad tipo p comprende un material termoelectrico tipo p de óxido de metal compuesto de la reivindicación 7.
10. Un método para hacer un material compuesto termoelectrico, donde el material termoelectrico comprende:
un material tipo n o tipo p de óxido de metal; y
grafeno o grafeno modificado disperso a través del material de óxido de metal en el que el grafeno o grafeno modificado está presente en una cantidad inferior al límite de percolación;
donde el método comprende:
mezcla del material tipo n o tipo p de óxido de metal con el grafeno o grafeno modificado.
11. Un método de la reivindicación 10, en el que el paso de mezcla del material tipo n o tipo p de óxido de metal con el grafeno o grafeno modificado comprende la mezcla del material tipo n o tipo p de óxido de metal y el grafeno o grafeno modificado en una pasta para formar una mezcla; opcionalmente en el que el método comprende además el paso de obtención de grafeno mediante exfoliación en fase líquida.
12. Un método de la reivindicación 10, en el que el paso de mezcla del material tipo n o tipo p de óxido de metal con el grafeno o grafeno modificado comprende la deposición del grafeno o grafeno modificado sobre partículas del material tipo n o tipo p de óxido de metal, y pulverización o molienda en las partículas para formar una mezcla; opcionalmente, en el que la deposición es electrodeposición o deposición de vapor químico.
13. Un método de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el método comprende además, después del paso de mezcla, el paso de compresión de la mezcla para formar una pella; opcionalmente, en el que el método comprende además, después de la formación de la pella, el paso de sinterización de la pella.

14. Un método de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que el grafeno o grafeno modificado está presente en una cantidad de 0.05 a 1 % en peso del material compuesto.

15. Un método de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en el que el material de óxido de metal es seleccionado de: Ca_3CoO_9 , Na_xCoO_2 , $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_x$, SrTiO_3 , CaMnO_3 , y ZnO , el cual puede incluir o no un dopante; opcionalmente en el que el material de óxido de metal incluye un dopante.

5

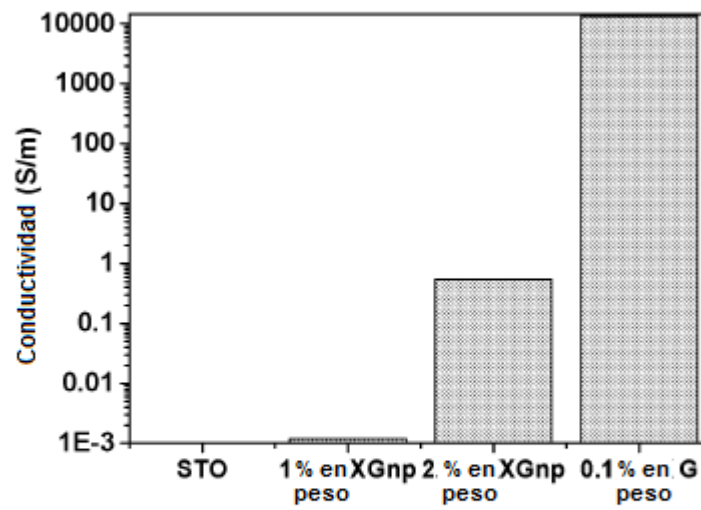


FIGURA 1

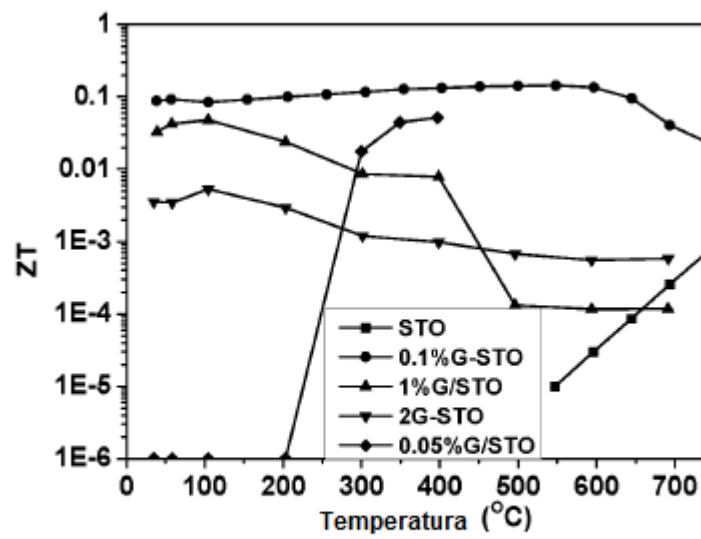


FIGURA 2

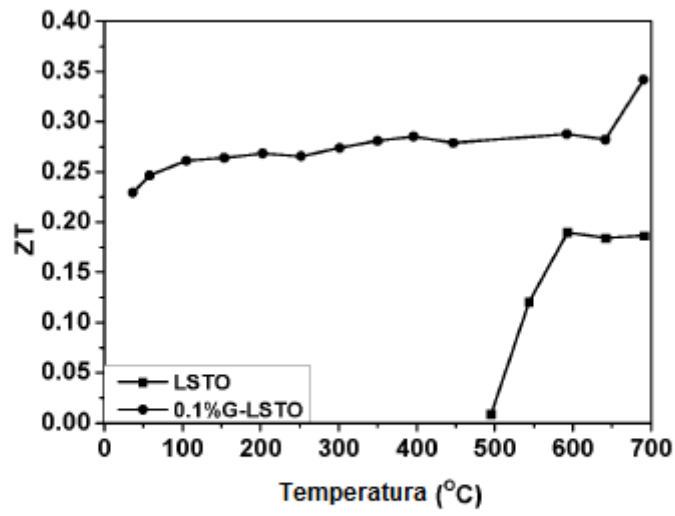


FIGURA 3

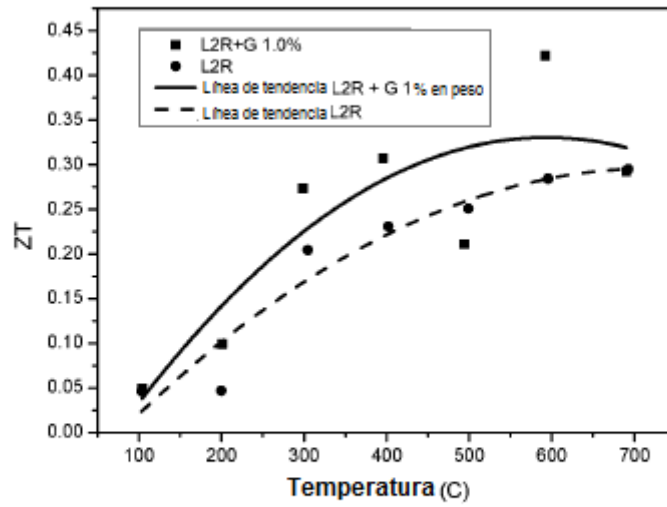


FIGURA 4