

(19)

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 934 182**

(21) Número de solicitud: 202130691

(51) Int. Cl.:

H10N 10/17

(2013.01)

(12)

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

(22) Fecha de presentación:

20.07.2021

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

17.02.2023

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

03.05.2023

Fecha de concesión:

30.11.2023

(45) Fecha de publicación de la concesión:

11.12.2023

(73) Titular/es:

**UNIVERSITAT JAUME I (100.0%)
Av. De Vicent Sos Baynat, s/n
12071 Castellón de la Plana (Castellón) ES**

(72) Inventor/es:

**GARCÍA CAÑADAS, Jorge;
MÁRQUEZ GARCÍA, Lourdes;
SOLÍS DE LA FUENTE, Mauricio y
CASTRO RUIZ, Sergio**

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel(54) Título: **DISPOSITIVO TERMOELÉCTRICO INFLUENCIADO POR ESPECIES REDOX**

(57) Resumen:

Dispositivo termoelectrico influenciado por especies redox.

Se trata de un dispositivo termoelectrico que permite la conversión de manera directa de calor en electricidad. Dicha conversión se consigue a través de fenómenos termoelectricos y electroquímicos. El dispositivo logra aumentar el coeficiente Seebeck de un material conductor eléctrico a valores que pueden llegar a alcanzar los propios del coeficiente Seebeck del par redox, todo ello sin disminuir la conducción eléctrica propia del material conductor (22). Para ello, el dispositivo comprende un material conductor eléctrico (22) que se pone en contacto parcialmente con una fase en la que existe un par redox (23). Se establecen los contactos eléctricos (27) sobre el material conductor (22), pero de manera que no entran en contacto con la fase que contiene el par redox (23).

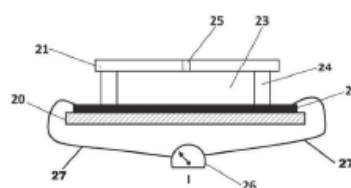


FIG. 4

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 934 182 B2

DESCRIPCIÓN

DISPOSITIVO TERMOELÉCTRICO INFLUENCIADO POR ESPECIES REDOX5 **OBJETO DE LA INVENCION**

Se trata de un dispositivo termoelectrico que permite la conversión de manera directa de calor en electricidad. Dicha conversión se consigue a través de fenómenos termoelectricos y electroquímicos. En el dispositivo, se pone en contacto un material conductor eléctrico
10 con una fase en la que existe un par redox. Además, los contactos eléctricos se realizan en el material conductor, y no entran en contacto con la fase que contiene el par redox. De esta manera, se logra aumentar el coeficiente Seebeck del material conductor eléctrico a valores que pueden llegar a alcanzar los propios del coeficiente Seebeck del par redox, todo ello sin disminuir la conducción eléctrica propia del material conductor.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se pueden destacar tres tipos de dispositivos que permiten la conversión directa de calor en electricidad: (i) los dispositivos termoelectricos formados por materiales termoelectricos
20 sólidos,¹ (ii) las termoceldas, también conocidas como celdas termogalvánicas o celdas termoelectroquímicas,² y (iii) los sistemas termoelectricos híbridos sólido-líquido.³

i.- Materiales termoelectricos sólidos: Son tradicionalmente materiales sólidos compactos en los que se produce un voltaje V a circuito abierto cuando existe una diferencia de
25 temperatura en los extremos del material. Este fenómeno se conoce como el efecto Seebeck, que se muestra en la figura 1. El parámetro que indica el voltaje a circuito abierto que se produce en un material sólido por cada grado Kelvin (o centígrado) de diferencia de temperatura es el coeficiente Seebeck (S). Los materiales termoelectricos buenos suelen tener un coeficiente Seebeck de unos cientos de $\mu\text{V/K}$ (100-300 $\mu\text{V/K}$), y suelen ser
30 semiconductores altamente dopados, ya que también es importante que su conductividad eléctrica sea alta. Los materiales metálicos, que tienen las conductividades eléctricas más altas, poseen sin embargo coeficientes Seebeck muy bajos, en torno a 70 $\mu\text{V/K}$ en los mejores casos.

35 Cuando existe el voltaje generado por el efecto Seebeck, al cerrar el circuito eléctrico formado por el material termoelectrico (1) y dos contactos eléctricos (2), como se muestra

en la figura 1, se produce corriente eléctrica I . La cantidad de corriente eléctrica generada depende principalmente de la conductividad eléctrica (σ) del material termoeléctrico (1) (como de bien sea capaz de conducir los electrones el material).

5 Por otro lado, para un mejor funcionamiento, conviene que el material termoeléctrico (1) tenga una baja conductividad térmica (sea mal conductor del calor), ya que de esta manera la diferencia de temperatura entre sus extremos será mayor.

10 ii.- Termoceldas: Una termocelda está formada por dos electrodos (3, 4) (normalmente dos láminas de platino), separados entre sí cierta distancia y ambos en contacto con un electrolito (5), tal y como figura en la figura 2. El electrolito (5) consiste en general en dos compuestos electroactivos (par redox) disueltos en un disolvente (ej. agua). Un compuesto es electroactivo cuando es capaz de intercambiar electrones con el electrodo (3, 4). Uno de los electrolitos (5) más habituales en las termoceldas es el formado por los compuestos electroactivos $K_3Fe(CN)_6$ y $K_4Fe(CN)_6$ (que forman el par redox) disueltos en agua.

20 De manera similar a lo que ocurre en los materiales termoeléctricos (1), al establecerse una diferencia de temperatura en el sistema (un electrodo está a mayor temperatura que el otro), se genera un voltaje a circuito abierto. Para el caso de las termoceldas, el coeficiente Seebeck suele ser un orden de magnitud más alto que en los materiales termoeléctricos (1), siendo por ejemplo para el par redox $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$ en torno a 1,4 mV/K. Si se cierra el circuito con una resistencia eléctrica (6), se produce corriente eléctrica, que en este caso viene determinada principalmente por la facilidad con la que se produce el intercambio de electrones entre los electrodos (3, 4) y las moléculas electroactivas, y como esas moléculas difunden de un electrodo (3, 4) al otro, como indica la figura 2.

30 iii.- Dispositivos híbridos sólido-líquido: estos dispositivos buscan la mejora del funcionamiento de los materiales termoeléctricos sólidos (9) mediante su contacto con un electrolito (11). En estos dispositivos se deposita una película del material sólido termoeléctrico (9) (nanoestructurado y con cierta porosidad) sobre un sustrato (7) (ej. vidrio) y se realizan contactos eléctricos (13) a ambos extremos del sólido termoeléctrico (9), tal y como se muestra en la figura 3.

35 Para crear una cavidad donde poder alojar el electrolito (11) líquido, se adhiere un sustrato superior (8) de vidrio con un agujero (10), que es sellado mediante una película sellante

(12). Introduciendo el electrolito líquido (11) por el agujero (10), puede alojarse en la cavidad y entrar en contacto con el sólido termoelectrico (9) y parcialmente con los contactos eléctricos (13).

- 5 1. Yang, L., Chen, Z. G., Dargusch, M. S. & Zou, J. High Performance Thermoelectric Materials: Progress and Their Applications. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1–28 (2018).
2. Dupont, M. F., MacFarlane, D. R. & Pringle, J. M. Thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting-progress and perspectives. *Chem. Commun.* **53**,
10 6288–6302 (2017).
3. Márquez-García, L., Beltrán-Pitarch, B., Powell, D., Min, G. & García-Cañadas, J. Large Power Factor Improvement in a Novel Solid–Liquid Thermoelectric Hybrid Device. *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 254–259 (2018).

15 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Un buen dispositivo termoelectrico, como el objeto de la presente invención, debe tener un coeficiente Seebeck alto, permitir una buena conducción de la electricidad (alta conductividad eléctrica) y alcanzar la mayor diferencia de temperatura posible en sus
20 extremos (baja conductividad térmica).

En los materiales termoelectricos sólidos es muy difícil conseguir esta combinación de propiedades, ya que todas ellas están interrelacionadas. Por ejemplo, en general, si aumenta el coeficiente Seebeck se produce una disminución de la conductividad eléctrica y viceversa. También, si se aumenta la conductividad eléctrica suele aumentar la
25 conductividad térmica.

Por otro lado, en las termoceldas, a pesar de tener valores de coeficiente Seebeck mayores que los de los materiales sólidos termoelectricos, la conducción de la corriente eléctrica es peor debido a los procesos de intercambio de electrones y de difusión de los compuestos electroactivos.
30

Una situación altamente deseable sería poder disponer de materiales metálicos, que son los mejores conductores de electricidad, con valores del coeficiente Seebeck como los de
35 las termoceldas, pudiendo así llegar a los valores más altos conocidos de estos dos parámetros. Eso sí, todo ello con una conductividad térmica no demasiado alta.

El dispositivo de la invención consiste en establecer contacto entre un material conductor eléctrico (ej. platino) y una fase que contenga un par redox (ej. $K_3Fe(CN)_6$ y $K_4Fe(CN)_6$ disueltos en agua). El dispositivo se completa estableciendo los contactos eléctricos en el material conductor, sin entrar los mismos en contacto con la fase que contiene el par redox.

5

Cabe destacar que a diferencia de un dispositivo híbrido sólido-líquido como los del estado de la técnica (figura 3), donde un electrolito entra en contacto tanto con un sólido termoeléctrico como con unos contactos eléctricos, en el presente dispositivo el electrolito únicamente está en contacto con el material conductor eléctrico.

10

Esto es así ya que lo que se busca es que los electrones del material conductor se equilibren con los compuestos electroactivos del electrolito (par redox), para que así se pueda aumentar el coeficiente Seebeck del conductor y poder incluso alcanzar el valor del par redox, todo ello sin que se produzca una disminución de la conducción eléctrica del material conductor.

15

En resumen, la invención consigue poder llegar a atribuir a cualquier material conductor eléctrico el coeficiente Seebeck de un electrolito que contiene un par redox, sin modificar la conductividad eléctrica del material conductor. De esta manera se logra descorrelacionar esas dos propiedades (S y σ) y así poder obtener materiales metálicos, los mejores conductores de la electricidad, con los mayores valores del coeficiente Seebeck conocidos.

20

Para lograr aumentar lo máximo posible el coeficiente Seebeck se necesita que la relación entre la superficie del material conductor que entra en contacto con la fase que contiene el par redox y el volumen total del material sea lo más grande posible. Esto se consigue por ejemplo en una película delgada (espesor $<1\ \mu\text{m}$) de muy bajo espesor, o en un material poroso nanoestructurado con pequeño tamaño de partícula. Tanto la reducción del espesor como la porosidad, producen una disminución de la conducción eléctrica, pero a la vez también de la conducción térmica, por lo que la desventaja queda parcialmente equilibrada. A su vez, sería recomendable usar un metal con baja conductividad térmica.

25

30

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de

35

dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

5 Figura 1.- Muestra una vista esquemática de un material termoeléctrico con dos contactos metálicos.

Figura 2.- Muestra un esquema general de una termocelda.

10 Figura 3.- Muestra un esquema de un dispositivo híbrido sólido-líquido.

Figura 4.- Muestra una sección del dispositivo termoeléctrico de la invención.

15 Figura 5.- Muestra la parte del dispositivo que comprende una lámina delgada del material conductor (Pt) depositada sobre un sustrato de vidrio utilizadas en un experimento.

Figura 6.- Muestra una representación esquemática del montaje experimental para la medida del coeficiente Seebeck y la resistencia eléctrica del dispositivo.

20 Figura 7.- Muestra el cambio del coeficiente Seebeck del dispositivo con el espesor del material conductor (Pt).

Figura 8.- Muestra el efecto de la presencia del electrolito en contacto con el material conductor de Pt en el coeficiente Seebeck y la resistencia eléctrica del dispositivo.

25 **REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION**

Se describe a continuación, con ayuda de las figuras 1 a 8, una realización preferente del dispositivo termoeléctrico, objeto de la presente invención.

30 En las figuras 1 a 3 se muestran distintas alternativas al dispositivo termoeléctrico de la invención. Concretamente, en la figura 1 se refleja un material sólido termoeléctrico con dos contactos eléctricos, en la figura 2 una termocelda, y en la figura 3 un dispositivo híbrido sólido-líquido, formado por un material termoeléctrico y un electrolito.

35 Por su parte, en la figura 4 se muestra una sección del dispositivo termoeléctrico influenciado por especies redox, que comprende:

- un sustrato inferior (20) de vidrio,
- un sustrato superior (21) de vidrio, que comprende un agujero (25) para inyección,
- un material conductor eléctrico (22), posicionado en contacto con el sustrato inferior (20),
- 5 - un sellante (24), dispuesto entre el material conductor (22) depositado sobre el sustrato inferior (20) de vidrio y el sustrato superior (21), formando entre ambos una cavidad,
- una fase (23) formada por un par redox disuelto en un disolvente, contenida en la cavidad, en contacto con el material conductor (22), pudiéndose introducir la fase
- 10 (23) por el agujero (25) del sustrato superior (21).

El material conductor puede ser, entre otros, platino, carbono, acero inoxidable, una aleación de aluminio, una aleación de titanio, una aleación de níquel, un polímero conductor, un conductor eléctrico orgánico, una espuma metálica o un aerogel.

15

Como se muestra en la realización de la figura 4, el dispositivo también comprende unos contactos (27) eléctricos vinculados al material conductor eléctrico (22) exteriores a la cavidad, y destinados a conectarse a un circuito eléctrico (26).

20

En un aspecto de la invención, el material conductor eléctrico (22) es una película delgada de espesor $<1 \mu\text{m}$.

En un aspecto de la invención, el material conductor (22) es poroso.

25

En un aspecto de la invención, el material conductor (22) es una espuma metálica.

En un aspecto de la invención, el material conductor (22) es un aerogel.

30

En un aspecto de la invención, el par redox de la fase (23) en contacto con el material conductor (23) es $K_3Fe(CN)_6$ y $K_4Fe(CN)_6$ y el disolvente es agua.

35

El dispositivo de la invención se ha verificado experimentalmente usando platino como material conductor (22) y una fase (23) contenedora de un par redox (electrolito) formada por los compuestos $K_3Fe(CN)_6$ y $K_4Fe(CN)_6$ disueltos en agua en una concentración 0,4 M cada uno.

Concretamente se prepararon diferentes dispositivos, cada uno con un espesor diferente de la película de material conductor (Pt). Cada dispositivo estaba formado por un sustrato de vidrio inferior (20) de 26 mm x 15 mm x 1 mm, donde se depositó por *sputtering* (pulverización) una película de platino (22) de 26 mm x 5 mm y diferentes espesores (ver figura 5).

En todos los dispositivos el área limitada por las líneas discontinuas de la figura 5 fue la que entró en contacto con el electrolito (23). Para cada dispositivo se midió el coeficiente Seebeck y su resistencia eléctrica.

Para medir dichas propiedades se usó un montaje como el que se refleja en la figura 6. Se puso en contacto uno de los lados del sustrato inferior (20) con un bloque de cobre con cartuchos calentadores, que actuó como el lado caliente (28). El otro lado se contactó con un bloque grande de cobre disipador de calor, que actuó como el lado frío (29). Los cartuchos del bloque de cobre del lado caliente (28) se conectaron a un controlador de temperatura para poder variar la temperatura del lado caliente (28).

Para mejorar el contacto térmico entre el sustrato inferior (20) y los bloques (28, 29) de cobre se usó una capa delgada de grasa térmica. La diferencia de temperatura entre el lado caliente (28) y el frío (29) (ΔT) se midió usando dos termopares tipo K (30) instalados encima del sustrato inferior (20) en el punto más cercano posible a la fase (23) contenedora del par redox en cada uno de los lados. Para medir la corriente y el voltaje se usaron dos puntas (27) contactadas sobre el material conductor (22).

Para alojar el electrolito (23) se diseñó un bloque superior (21) de PTFE (politetrafluoroetileno) en cuya base se puso una junta tórica que actúa como sellante (24) de dimensiones similares a las que se aprecian en las líneas discontinuas de la figura 5. Al ser presionada la junta tórica mediante unos tornillos de sujeción se impide la salida del electrolito (23) líquido, que es inyectado en la cavidad del sustrato superior (21), como se muestra en la figura 6, a través del orificio (25).

Para realizar la medida del coeficiente Seebeck (S), se midió el voltaje a circuito abierto a diferentes valores de ΔT usando un nanovoltímetro. El coeficiente Seebeck viene dado por la pendiente de la gráfica $V-\Delta T$.

Para la determinación de la resistencia eléctrica del dispositivo (R) se realizó una curva corriente-voltaje usando un medidor de fuente cuando el dispositivo se encuentra a una $\Delta T=5$ °C. En dicha medida se usó un retardo de 1 ms, es decir, la medida de voltaje se midió 1 ms después de aplicar cada uno de los valores de corriente.

5

Ambos parámetros, el coeficiente Seebeck y la resistencia, se midieron primero sin la presencia del electrolito (23), y después tras añadir el mismo (23) y haber esperado a la estabilización del voltaje a circuito abierto del dispositivo.

10

En la tabla de la figura 8 se observan los resultados de S y R para los diferentes espesores de la película continua de Pt (22). Se observa que el coeficiente Seebeck aumenta significativamente en todos los casos, siendo mayor su valor cuanto más bajo es el espesor de la lámina de Pt, y alcanzando, para los espesores menores, valores similares a los del electrolito (≈ 1400 $\mu\text{V/K}$). En la figura 7 se puede observar la variación registrada de S con el espesor.

15

Por otro lado, se puede observar también en la tabla de la figura 8 que la resistencia eléctrica del dispositivo no aumenta al entrar en contacto con el electrolito, sino que incluso disminuye.

20

Estos resultados confirman que el dispositivo termoeléctrico influenciado por especies redox logra aumentar el coeficiente Seebeck del material conductor eléctrico a valores que pueden llegar a alcanzar los propios del coeficiente Seebeck del par redox, todo ello sin disminuir la conducción eléctrica propia del material conductor. El aumento del coeficiente Seebeck es mayor cuanto mayor sea la relación entre la superficie del material conductor que entra en contacto con la fase que contiene el par redox y el volumen total del material.

25

REIVINDICACIONES

- 1.- Dispositivo termoeléctrico influenciado por especies redox, que comprende:
- un sustrato inferior (20),
 - 5 - un sustrato superior (21),
 - un material conductor eléctrico (22), en contacto con el sustrato inferior (20),
 - un sellante (24), dispuesto entre el material conductor eléctrico (22) y el sustrato superior (21), formando entre ambos una cavidad,
 - 10 - una fase (23) que contiene un par redox disuelto en un disolvente, contenida en la cavidad y en contacto parcialmente con el material conductor (22), y
 - unos contactos eléctricos (27) conectados a cada extremo del material conductor eléctrico (22) sin que entren en contacto físico con la fase (23) que contiene el par redox.
- 15 2.- El dispositivo de la reivindicación 1, en el que el sustrato inferior (20) es de vidrio.
- 3.- El dispositivo de la reivindicación 1 en el que el sustrato superior (21) es de un material seleccionado entre vidrio y PTFE (politetrafluoroetileno).
- 20 4.- El dispositivo de la reivindicación 1, en el que el sustrato superior (21) comprende uno o más orificios (25) de inyección de la fase (23) contenedora del par redox en la cavidad.
- 5.- El dispositivo de la reivindicación 1, en el que el material conductor eléctrico (22) es un material seleccionado entre platino, carbono, acero inoxidable, una aleación de aluminio,
- 25 una aleación de titanio, una aleación de níquel, un polímero conductor, y un conductor eléctrico orgánico.
- 6.- El dispositivo de la reivindicación 1, en el que el material conductor eléctrico (22) es una película delgada de espesor $<1\ \mu\text{m}$.
- 30 7.- El dispositivo de la reivindicación 1, en el que el material conductor (22) es poroso.
- 8.- El dispositivo de la reivindicación 1, en el que el material conductor (22) es una espuma metálica.
- 35 9.- El dispositivo de la reivindicación 1, en el que el material conductor (22) es un aerogel.

10.- El dispositivo de la reivindicación 1, en el que el par redox de la fase (23) en contacto con el material conductor (23) es $K_3Fe(CN)_6$ y $K_4Fe(CN)_6$ y el disolvente es agua.

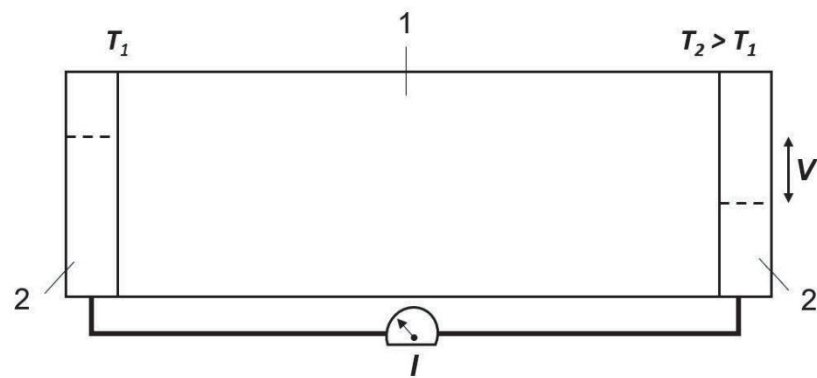


FIG. 1
(ESTADO DE LA TÉCNICA)

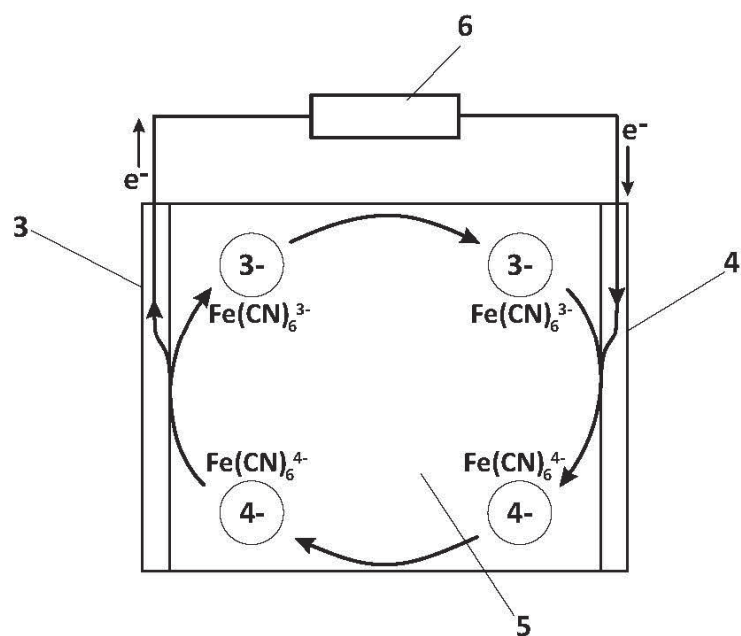


FIG. 2
(ESTADO DE LA TÉCNICA)

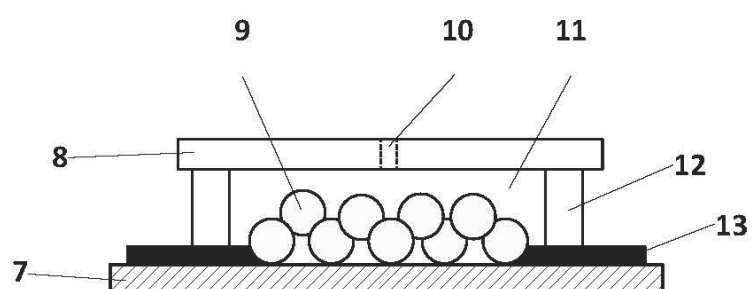


FIG. 3
(ESTADO DE LA TÉCNICA)

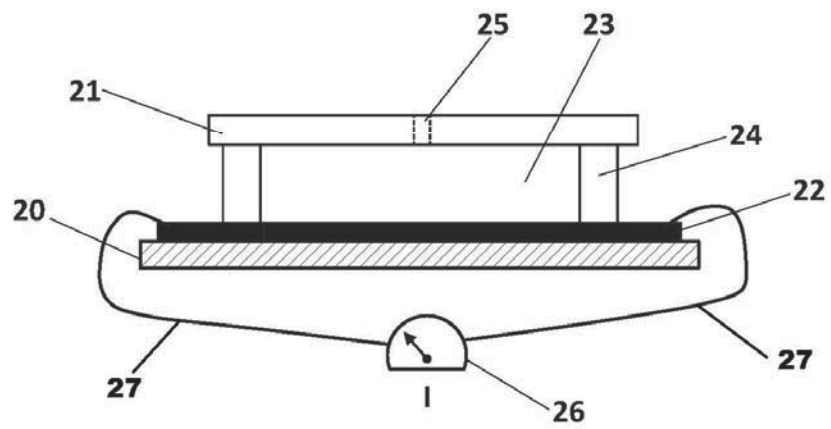


FIG. 4

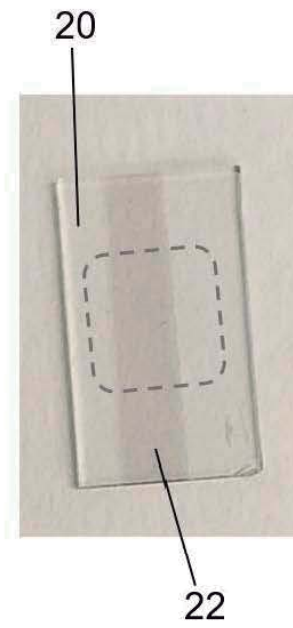


FIG. 5

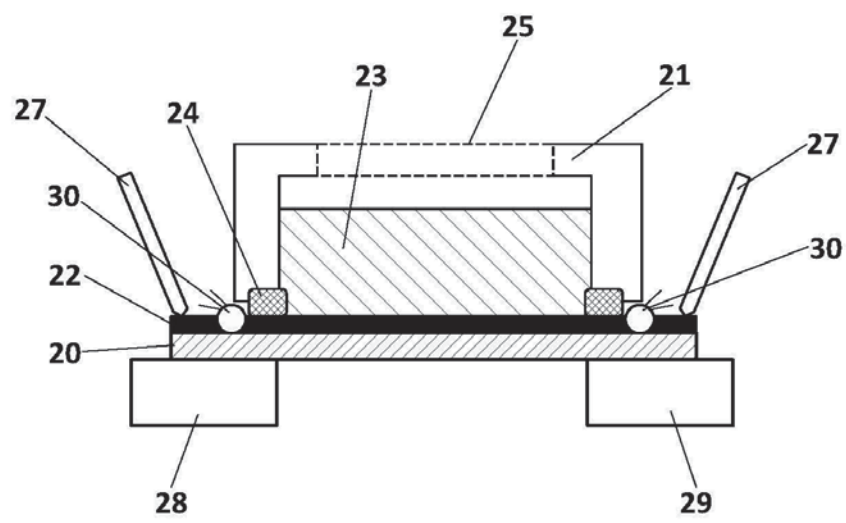


FIG. 6

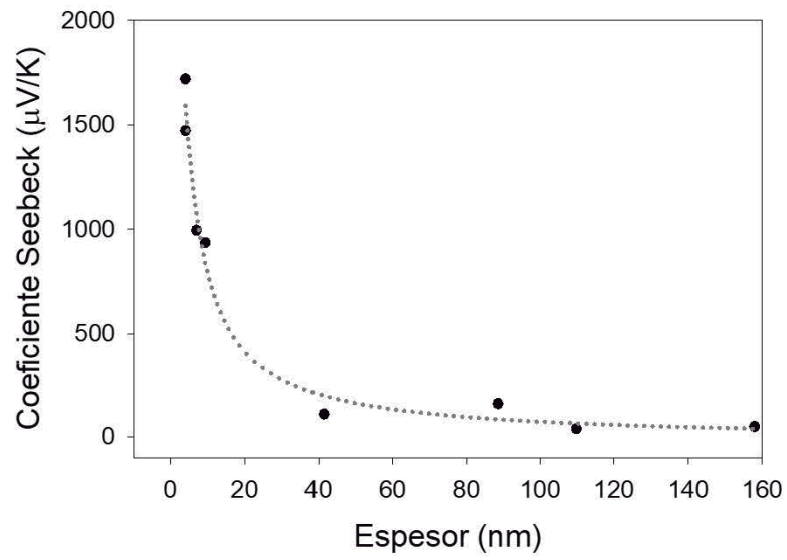


FIG. 7

Espesor (nm)	Coeficiente Seebeck ($\mu\text{V/K}$)		Resistencia eléctrica del dispositivo ($\text{k}\Omega$)	
	Sin electrolito	Con electrolito	Sin electrolito	Con electrolito
$\approx 4^*$	1,71	1473	9,90	7,80
$\approx 4^*$	1,81	1720	5,02	3,14
9,37	0,65	936,11	0,63	0,27
6,97	1,05	995,38	1,01	0,79
88,57	-2,42	158,64	0,032	0,020
41,4	-2,63	108,90	0,032	0,030
157,9	-2,65	49,17	0,014	0,012
109,8	-3,76	38,73	0,015	0,012

FIG. 8