

TRABAJO FIN DE GRADO

FUNDAMENTOS, PERSPECTIVAS PRESENTES Y FUTURAS DE LA UTILIZACIÓN DE MOLÉCULAS PARA LA CONVERSIÓN DE CALOR EN ELECTRICIDAD

FUNDAMENTALS, PRESENT AND FUTURE PERSPECTIVES OF THE USE OF MOLECULES FOR THE CONVERSION OF HEAT INTO ELECTRICITY



Departamento de
Química Física
Universidad Zaragoza

NOMBRE DEL AUTOR	PABLO JOSÉ QUÍLEZ AZUARA
NIP DEL AUTOR	758067
CURSO ACTUAL	2020-2021
CENTRO INSCRITO	FACULTAD DE CIENCIAS UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
TUTOR/A DEL TFG	PILAR CEA MINGUEZA
DEPARTAMENTO	DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

Índice

1. Resumen.....	2
2. Introducción.....	3
3. Objetivos.....	4
4. Fundamentos teóricos.....	5
5. Materiales Inorgánicos en termoelectricidad.....	8
5.1 Compuestos basados en telurio.....	8
5.1.1 Telururo de bismuto.....	8
5.1.2 Telururo de plomo.....	9
5.2 Skutteruditas.....	9
6. Materiales orgánicos en termoelectricidad.....	10
6.1 Poliacetileno.....	11
6.2 Polipirrol.....	11
6.3 PEDOT.....	12
7. Nanomateriales en termoelectricidad.....	13
7.1 Grafeno.....	13
7.2 Silicio nanoestructurado.....	13
7.3 Nanocompuestos de PEDOT.....	14
8. Termoelectricidad en moléculas individuales y monocapas.....	15
9. Resumen y perspectivas.....	22
10. Bibliografía.....	23

1. Resumen

En este trabajo fin de grado se ha realizado una exhaustiva búsqueda bibliográfica sobre materiales termoeléctricos, en particular sobre el empleo de moléculas individuales o ensamblajes de estas en dispositivos a tal efecto.

A lo largo del trabajo se exponen los principios básicos de la termoelectricidad, así como los objetivos planteados que hacen que ésta sea objeto de numerosas y diversas investigaciones.

Posteriormente se describen algunos de los resultados más relevantes obtenidos con materiales orgánicos e inorgánicos, incluyendo valores experimentales y computacionales que arrojan interesantes conclusiones acerca de la viabilidad de los mismos. También se mencionarán algunos de los materiales nanoestructurados explorados en este campo, con la finalidad de mejorar los resultados obtenidos con los materiales a macro y micro escala. Finalmente centraremos nuestra atención en el uso de moléculas individuales o ensamblajes de estas en forma de monocapas en el campo de la termoelectricidad. Aquí nos detendremos en la metodología que permite analizar las propiedades termoeléctricas de moléculas individuales, así como los parámetros objeto de optimización por parte de los investigadores (conductancia térmica, conductancia eléctrica, coeficiente de Seebeck...) para avanzar hacia la obtención de materiales con las propiedades deseadas.

In this final degree's project, an exhaustive bibliographic search has been carried out on thermoelectric materials, in particular on the use of individual molecules or their assembly in devices for this purpose.

Throughout the work, the basic principles of thermoelectricity are exposed, as well as the objectives that make it the object of numerous and diverse investigations.

Subsequently, some of the most relevant results obtained with organic and inorganic materials are described, including experimental and computational values that yield interesting conclusions about their viability. Some of the nanostructured materials explored in this field will also be mentioned, in order to improve the results obtained with macro and micro scale materials. Finally, we will focus our attention on the use of individual molecules or assemblages of these in the form of monolayers in the field of thermoelectricity. Here we will reside on the methodology that allows us to analyze the thermoelectric properties of individual molecules, as well as the parameters that are subject to optimization by researchers (thermal conductance, electrical conductance, Seebeck coefficient...) to move towards obtaining materials with the desired properties.

2. Introducción

Se ha estimado que en el año 2030 el consumo eléctrico de ordenadores, teléfonos móviles y otros dispositivos electrónicos representará un 20% de la energía total,^[1] con unas pérdidas energéticas asociadas enormes debido al calor disipado y no aprovechado. La termoelectricidad es el fenómeno físico que consiste en generar electricidad, es decir corriente eléctrica, a partir de un flujo de calor que provenga de una fuente limpia (renovable) o residual (no renovable). Dada la preocupación actual por el medio ambiente y el impacto del consumo energético en éste, las investigaciones se dirigen en estos momentos al diseño de metodologías que permitan aprovechar el calor residual generado en dispositivos electrónicos y otros, utilizando materiales de última generación con una alta eficiencia termoeléctrica que permitan su conversión en energía eléctrica^[1].

Dado un gradiente térmico, un generador termoeléctrico, TEG (del inglés *ThermoElectric Generator*), es capaz de convertir el calor en energía eléctrica incluso con pequeñas diferencias de temperatura. Los TEG son simples, compactos y robustos porque no contienen partes mecánicas móviles. Por todas estas razones, los TEG son atractivos para una gran variedad de aplicaciones, en particular en los campos de la recuperación de energía y la recolección de energía verde. Por ejemplo, se pueden utilizar como alternativa a las células fotovoltaicas, o junto con células fotovoltaicas avanzadas, para la conversión de energía solar en energía eléctrica.

Varios procesos industriales tienen como “subproducto” energía en forma de calor, que se desperdicia y se dispersa en el ambiente al final del ciclo productivo porque no puede ser convertido por sistemas termodinámicos convencionales (como turbinas o máquinas de vapor). Todos estos procesos industriales podrían aprovechar convenientemente los TEG para recuperar la mayor parte de esta energía, que de otro modo es desperdiciado. Buenos ejemplos de aplicaciones de los TEG incluirían: (a) la recuperación del calor de los gases de escape en los automóviles para la producción de energía eléctrica en automóviles híbridos y / o al suministro de electrónica y sensores de a bordo en el vehículo; (b) aprovechamiento del calor corporal para alimentar sensores incorporados en la piel o en la ropa e incluso para alimentar dispositivos electrónicos personales como relojes y teléfonos móviles; (c) empleo de los TEG como bombas de calor y / o como generadores en plantas domésticas para aire acondicionado o calefacción.

Sin embargo, con la tecnología actual, las aplicaciones de los TEG son limitadas porque su eficiencia de conversión térmica a eléctrica sigue siendo bastante baja. Esto se debe principalmente a las limitaciones de los materiales actualmente disponibles para la fabricación de generadores termoeléctricos. Aún se necesita un gran esfuerzo de investigación para el desarrollo de materiales con propiedades termoeléctricas capaces de lograr eficiencias de conversión superiores al 10%. A las bajas eficiencias se suma el hecho de que muchos de los materiales que presentan las mejores eficiencias de conversión resultan tóxicos o son dañinos para el medio ambiente, por lo que este es un campo de gran interés científico y tecnológico en el que son precisas más investigaciones e inversiones en pro de avances en el campo de la energía.

En el contexto de estas investigaciones, cabe subrayar el reciente interés y avances significativos que se están realizando en el terreno de estudios fundamentales de termoelectricidad en moléculas individuales y películas monomoleculares ensambladas entre dos electrodos. Estos estudios derivan de la idea disruptiva que surgió en la década de los años 50 del pasado siglo ^[6] de construir componentes eléctricos e interconexiones utilizando moléculas individuales. Este concepto, el transporte eléctrico y termoelectricidad, ha inspirado enormemente a los investigadores durante las últimas décadas y condujo al nacimiento de la conocida como "electrónica molecular". Las características de transporte de las uniones de moléculas entre electrodos, llamadas uniones moleculares (MJ, del inglés *Molecular Junctions*), se han explorado ampliamente ^[6] para investigar la viabilidad de crear dispositivos moleculares con propiedades de transporte óptimas para la aplicación buscada.

Debido a los avances científicos, técnicos y computacionales durante la última década, las propiedades de conversión y transporte de energía (térmica) de las MJ han atraído una atención considerable. ^[6] Desde el punto de vista fundamental, analizar el transporte térmico en MJs es útil para comprender los límites de la aplicabilidad de las teorías clásicas a nanoescala. Además, estos estudios también son esenciales para futuras aplicaciones prácticas de MJs en dispositivos electrónicos y para desarrollar dispositivos de conversión de energía de alta eficiencia.

En este trabajo fin de grado vamos a realizar una revisión bibliográfica del campo de la termoelectricidad, analizando las ventajas e inconvenientes de algunos de los materiales explorados en la macro, micro y nanoescala, adentrándonos hasta los últimos avances en el estudio de moléculas individuales. En primer lugar, vamos a sentar las bases fisicoquímicas sobre las propiedades termoeléctricas, para luego pasar a comentar algunos de los resultados más relevantes publicados sobre este campo.

3. Objetivos

Este trabajo tiene un carácter esencialmente formativo e introductorio a un tema tan emergente como complejo, como es la conversión de calor en electricidad, con conceptos nuevos que no han sido tratados previamente en el grado. Para ello, he llevado a cabo una revisión bibliográfica de numerosos artículos y revistas en español e inglés.

Este trabajo de fin de grado ha sido tutelado y supervisado por mi directora de TFG, Pilar Cea Mingueza, con el propósito de lograr los siguientes objetivos: alcanzar un importante grado de autonomía, de espíritu crítico, rigor a la hora de redactar y exponer temas de difícil comprensión, capacidad para leer y comprender temas emergentes de los cuales no se dispone mucha información, así como trabajar y mejorar las competencias comunicativas y de expresión mediante la redacción de la memoria y la consiguiente exposición ante un tribunal.

En cuanto a los objetivos científicos de este TFG, el principal consiste en investigar acerca de nuevos materiales que nos proporcionen una alta eficiencia en la conversión del calor en electricidad que puedan ser fabricados a gran escala.

4. Fundamentos teóricos

Es posible obtener un gradiente de temperatura colocando una pieza de material conductor o semiconductor entre una fuente de calor caliente (temperatura T_H) y una fuente fría (temperatura T_C). Se ha observado que, como consecuencia de este gradiente de temperatura, tanto los portadores de carga como los de energía (electrones o huecos) tienden a difundirse a través del conductor, desde la fuente caliente a la fría. Debido a la difusión del portador de carga, se establece una diferencia de potencial ΔV entre el contacto caliente y el frío (Figura 1). Este efecto fue observado por primera vez por Thomas Seebeck (1770-1831),^[3] quien midió una corriente en un circuito hecho de diferentes materiales y sometido a un gradiente de temperatura.

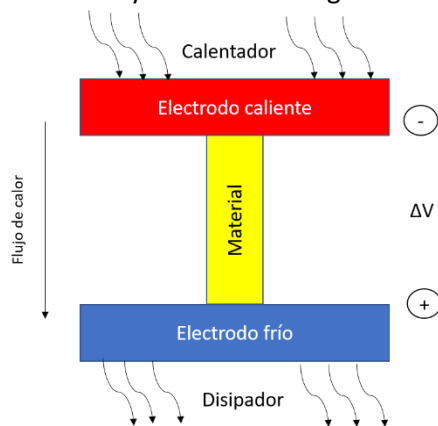


Figura 1. Esquema ilustrativo del efecto Seebeck. Al situar una pieza de material semiconductor entre una fuente caliente (calentador, temperatura T_c) y una fuente fría (disipador de calor, temperatura T_f) aparece en una diferencia de potencial ΔV entre las extremidades, debido al flujo del portador de carga impulsado por el gradiente de temperatura. Figura adaptada de la referencia [2].

La relación entre ΔV y ΔT viene dada por la expresión:^[3]

$$\Delta V = -S \cdot \Delta T \quad (1)$$

donde S es la termopotencia o coeficiente de Seebeck. El signo del coeficiente de Seebeck está relacionado con la naturaleza de los portadores de carga. Así, el coeficiente de Seebeck es positivo para el transporte dominado por huecos (HOMO) y negativo para el transporte dominado por electrones (LUMO). Recordamos en este punto que el HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) es el orbital ocupado de mayor energía, mientras que el LUMO (*Lowest unoccupied Molecular Orbital*) es el orbital molecular libre de menor energía, Figura 2.

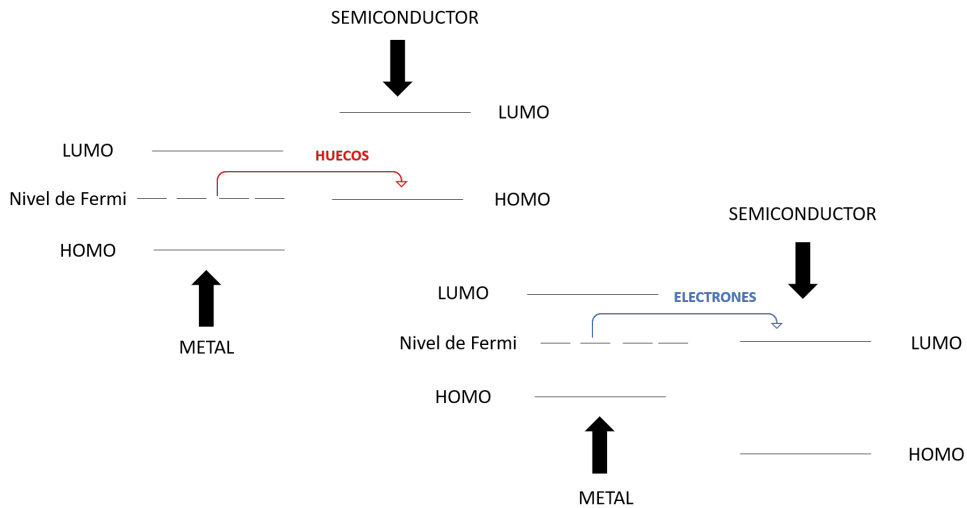


Figura 2. Esquema representativo de los orbitales moleculares frontera implicados en el transporte termoeléctrico.

Además del efecto Seebeck es conveniente definir también en este punto el efecto Peltier. Estos efectos que tienen la misma base física, siendo uno el inverso del otro. Así, cuando disponemos de un material termoeléctrico entre dos electrodos que se encuentran a distinta temperatura (electrodo caliente y electrodo frío), aprovechando dicha diferencia de temperatura, el material genera una diferencia potencial, actuando así como un generador. Por otro lado, si aplicamos una diferencia de potencial sobre un sistema que dispone de un material termoeléctrico situado entre dos electrodos, dicho material genera una diferencia de temperatura entre estos, comportándose así como un enfriador termoeléctrico.^[3] Este efecto fue estudiado por primera vez por Jean C. A. Peltier (1785-1845) en 1834,^[3] quien estableció una relación entre el flujo de calor Φ y el flujo del portador de carga (densidad de corriente eléctrica J) impuesto por el generador externo. Dicha relación viene representada por la expresión:

$$\Phi = \Pi \cdot J \tag{2}$$

donde Π es el llamado coeficiente de Peltier.

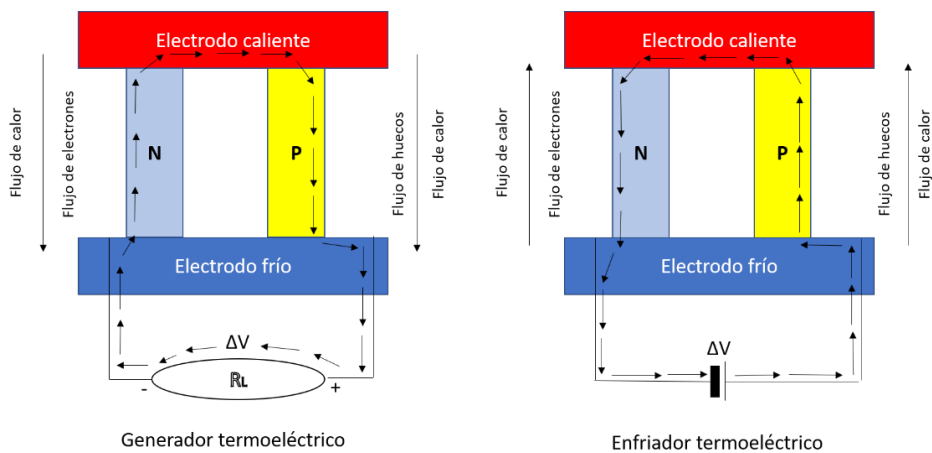


Figura 3. Esquema de funcionamiento de un generador termoeléctrico y un enfriador termoeléctrico. Figura adaptada de la referencia [3].

Estos conceptos son extrapolables al efecto termoeléctrico a nivel de una molécula individual, donde deben considerarse también los aspectos cuánticos del problema, Figura 4. Así, el transporte de carga a través de una molécula corta se describe dentro del formalismo de Landauer del transporte cuántico. En el formalismo de Landauer,^[3] el transporte de electrones a través de MJ se trata como un problema de dispersión, donde la distribución de energía de los electrones que ingresan desde la fuente hasta el electrodo drenaje, viene dada de manera simplificada por la siguiente expresión:^[3]

$$\sigma = \frac{1}{V} = k \cdot \tau_e (E_F) \quad (3)$$

donde σ es la conductancia eléctrica que pasa a través de la MJ, k es la conductancia térmica, V es el potencial externo aplicado que atraviesa la unión y $\tau_e (E_F)$ es la función de transmitancia evaluada en la energía de Fermi del metal, que depende de la estructura electrónica de la molécula y del acoplamiento en las interfaces molécula-electrodo, por lo que varía de un MJ a otro dependiendo de la composición exacta y geometría de la unión. La función de transmitancia $\tau_e (E)$ es la probabilidad de transmisión de un electrón de energía E para pasar de la fuente al electrodo de drenaje.

Cuando hay una diferencia de temperatura ΔT entre los dos electrodos de una MJ, el calor fluye del lado caliente al lado frío a través de la molécula. Existen dos contribuciones básicas a la conducción térmica de la MJ, electrones y fonones. Por lo tanto, la conductancia térmica κ de una MJ resulta de la suma de la conductancia térmica de los electrones k_e y la conductancia térmica de los fonones k_{ph} :

$$\kappa = k_e + k_{ph} \quad (4)$$

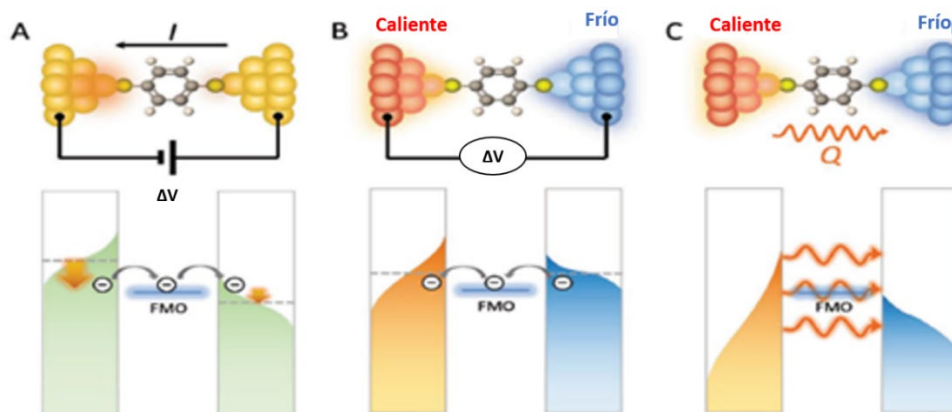


Figura 4. A) disipación de calor en las uniones moleculares portadoras de corriente sin gradiente de temperatura entre los electros; las flechas naranjas en el panel inferior indican la disipación de calor. B) Transporte termoeléctrico a través de la unión bajo una diferencia de temperatura aplicada ($T_C - T_F$). C) Transporte térmico (tanto por fonones como por electrones) cuando se aplica una diferencia de temperatura a través de la unión. Figura adaptada de la referencia [6].

Diversos estudios basados en estos principios teóricos, han sugerido que los materiales termoeléctricos a escala molecular son muy prometedores para mejorar el rendimiento del dispositivo y crear propiedades que no son posibles con materiales en la micro y macroescala, motivo por el cual este tema de investigación ha recibido una atención cada vez mayor en los últimos años.

Para evaluar la aplicabilidad de un material termoeléctrico para la conversión de energía, se debe considerar la eficiencia del material para convertir energía térmica en eléctrica o para refrigeración. Esta eficiencia es una función monótonamente creciente de la figura adimensional del mérito, ZT . La figura de mérito de una MJ viene dada por la siguiente expresión:

$$ZT = \frac{\sigma \cdot S^2 \cdot T}{k} \quad (5)$$

donde σ , S , k son la conductancia eléctrica, el coeficiente de Seebeck y la conductancia térmica de las uniones moleculares respectivamente. Como podemos observar en esta expresión, cuánto mayor sea el valor del coeficiente de Seebeck y mayor sea la conductancia eléctrica, mayor va a ser el valor de la figura de mérito. Por el contrario, cuánto mayor es la conductancia térmica, menor es el valor de la figura de mérito y, en consecuencia, menor será la eficiencia de conversión de calor en electricidad del material.

5. Dispositivos termoeléctricos basados en materiales

Inorgánicos

5.1 Compuestos basados en Teluro

El teluro es un no-metal del grupo 16 muy difícil de obtener en la superficie terrestre y de elevada toxicidad, pero de admirables propiedades termoeléctricas. En esta sección nos vamos a detener en dos compuestos de teluro de particular interés en este campo, el telururo de bismuto (III) y el telururo de plomo (II).

5.1.1 Telururo de Bismuto (III)

El material más utilizado para termoelectricidad, ampliamente estudiado desde 1954, es el Bi_2Te_3 . Es un semiconductor cuya conductividad eléctrica se puede aumentar mediante dopaje, ya sea de tipo n o p. Su coeficiente de Seebeck moderadamente alto (entre 0,1 y 0,25 mV/K) ^[25-27], y en particular su baja conductividad térmica (entre 2 y 3 W/mK a temperatura ambiente), resultan un factor Z de aproximadamente $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ^[25-27] a temperatura ambiente (ZT del orden de 0,7-0,8) ^[25-27]. Sin embargo, el factor Z alcanza su valor máximo en un rango de temperatura estrecho (alrededor de 50 K de ancho) que se encuentra sobre los 300 K ^[25-27]. Por lo tanto, los TEG de Bi_2Te_3 se pueden emplear de manera útil solo para pequeñas diferencias de temperatura en el entorno de la temperatura ambiente. Pueden obtenerse valores más altos del factor Z mediante aleaciones ternarias basadas en bismuto/teluro y antimonio (semiconductor dopado tipo p) o selenio (semiconductor dopado tipo n). ^[25-27] Se han encontrado valores del factor Z superiores a $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (ZT superior a 1,4) a temperatura ambiente. ^[25-27] Asimismo, se ha observado un aumento adicional del factor Z en aleaciones de telururo de antimonio de bismuto

nanoestructuradas, porque la dispersión de fonones en los límites de los nanocristales da una conductividad térmica reducida.

Sin embargo, como se ha apuntado más arriba, el principal inconveniente de los TEG basados en compuestos de telururo de bismuto es tienen un rango de temperatura de funcionamiento pequeño, porque el factor Z disminuye rápidamente muy por debajo de $2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ para $T > 400 \text{ K}$.^[24]

5.1.2 Telururo de Plomo (II)

Los compuestos de PbTe, exhiben un valor Z más pequeño, del orden de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ^[23], pero su valor es casi estable en un amplio rango de temperaturas (desde temperatura ambiente hasta 800 K)^[23]. Por lo tanto, los TEG basados en PbTe pueden operar con grandes diferencias de temperatura, de modo que pueden perseguir mayores eficiencias con respecto a otros materiales basados en telururo. Los compuestos nanocristalinos de PbTe exhiben un incremento del factor Z respecto al material micro o macroscópico, con valores de $2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, ^[24] aún manteniendo un amplio rango de temperatura.

A pesar de presentar todas estas características termoeléctricas (alto factor Z y amplio rango de temperatura), si los compuestos de telururo no son utilizados masivamente es debido a que el telururo es un material muy raro en la superficie de la Tierra. Además, el telururo es un material tóxico, por lo que la eliminación de dispositivos TEG basados en telururo generaría problemas ambientales notables. Por estas razones, las investigaciones actuales sobre termoelectricidad se orientan a materiales libres de telururo.^[3]

5.2 Skutteruditas

Las skutteruditas (CoSb_3), rellenas de metales o tierras alcalinas o raras, muestran perspectivas interesantes en el campo de la termoelectricidad debido a su reducida conductividad térmica. Slack ^[3] sugirió que la distribución aleatoria de los iones de relleno, así como su efecto de "traqueteo", aumenta la dispersión de fonones en un amplio espectro, por lo que la conductividad térmica se reduce considerablemente y Z es bastante alto. Se han experimentado varios elementos de relleno, como La, Co, Ta y otros. Recientemente, se han estudiado skutteruditas rellenas que han mostrado factores Z de aproximadamente $2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, para temperaturas de hasta 800 K ^[21]. Las skutteruditas se basan, en general, en elementos que no son muy raros, sin embargo, podrían surgir problemas de sostenibilidad y toxicidad por la presencia de cobalto.^[22]

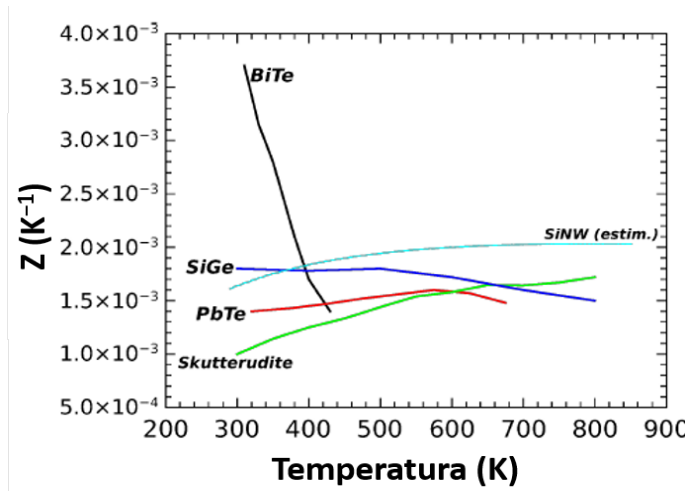


Figura 5. Representación gráfica de la variación del valor del parámetro Z con respecto a la temperatura en distintos materiales inorgánicos a granel. Figura adaptada de la referencia [6]

6. Dispositivos Termoeléctricos basados en Materiales Orgánicos

La electrónica orgánica se define como el ensamblaje de una o varias películas de materiales orgánicos moleculares o poliméricos entre dos electrodos para distintas aplicaciones, incluyendo dispositivos orgánicos electroluminiscentes (OLEDs, del inglés *Organic Light Emitting Devices*), celdas solares fotovoltaicas basadas en compuestos orgánicos (OPVs, *Organic Photovoltaic solar cells*) y transistores orgánicos de efecto campo (OFETs, *Organic Field Effect Transistors*). El desarrollo de la electrónica orgánica ha implicado el estudio de gran cantidad de polímeros conjugados, copolímeros y pequeñas moléculas conjugadas, que han servido de inspiración y punto de partida a la hora de examinar la viabilidad de estos materiales para su uso en aplicaciones relacionadas con la termoelectricidad, aunque aquí, tanto la lista de materiales examinados como sus potenciales aplicaciones son todavía bastante modestas. Por ello, todavía se debe invertir un esfuerzo considerable en la investigación de nuevos materiales orgánicos, así como en comprender el papel que tienen parámetros como el peso molecular, la microestructura de la mezcla y el transporte de carga en las propiedades termoeléctricas. Esto también puede conducir a una mejor comprensión de las correlaciones intrínsecas que gobiernan los semiconductores de polímeros, haciendo viable el progreso de esta tecnología en una forma eficiente hacia nuevos avances en el sector de la energía verde.

En principio existen ventajas potenciales que han impulsado el estudio de materiales orgánicos en el ámbito de la termoelectricidad; entre dichas ventajas se encuentran el menor costo asociado debido a las posibilidades sintéticas a partir de elementos abundantes, así como su alta procesabilidad por la deposición en áreas grandes del electrodo mediante diversas técnicas de impresión. Además, los polímeros presentan estructuras químicas que es posible modificar fácilmente a través de estrategias sintéticas para optimizar las propiedades físicas y químicas de los mismos, así como sus propiedades termoeléctricas. La conductividad térmica inherentemente baja de los materiales poliméricos es una característica ventajosa, con valores considerablemente más bajos que

la mayoría de sus homólogos inorgánicos. En contraposición, la conductividad eléctrica es igualmente más modesta. Por otra parte, los polímeros conjugados generalmente tienen una baja estabilidad a alta temperatura, por lo que su uso se limita a aplicaciones a temperaturas moderadas.

6.1. Poliacetileno

Históricamente, el poliacetileno fue uno de los primeros polímeros conjugados investigados para aplicaciones termoeléctricas.^[4] El polímero se investigó con agentes dopantes y el mejor resultado encontrado para el poliacetileno dopado con yodo al 28% fue $\sigma = 10.000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,^[18] concluyéndose que el transporte en poliacetileno altamente dopado era consistente con los modelos de conducción metálica.^[17] De hecho, los mejores resultados se observaron para películas de poliacetileno dopadas con FeCl_3 , dando $\sigma_{\text{max}} = 30.000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 220 K.^[18] También se realizaron estudios sobre la conductividad térmica de la película de poliacetileno, que mostraron una menor k ($0,21 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) para el isómero cis en comparación con el isómero trans ($k = 0,38 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$),^[19] (estructuras indicadas en la figura 6). Esta diferencia se ha asociado con variaciones en la conducción de calor de la red en estos isómeros. Después del dopaje al régimen metálico, la k del isómero cis aumentó a $0,69 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$,^[19] lo que puede estar relacionado con la isomerización del enlace vinileno inducida por el dopaje.

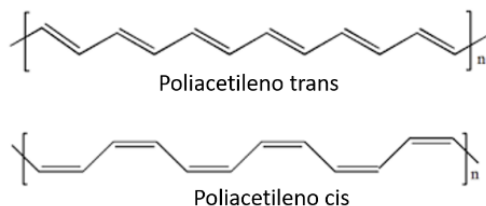


Figura 6. Estructura química de los isómeros cis/trans del poliacetileno

Sin embargo, la baja estabilidad de este polímero en condiciones ambientales lo limitó como un candidato a aplicaciones prácticas, pero los resultados obtenidos pronto animaron a otros investigadores a estudiar materiales relacionados, y se realizaron avances sustanciales con polianilina, polycarbazol, polipirrol, politiofeno, polialquiltiofeno y muchos otros, así como la incorporación de nanopartículas semiconductoras en una matriz polimérica. Seguidamente comentamos algunos de los resultados más relevantes de la literatura.

6.2 Polipirrol

Se realizó un experimento sobre las propiedades termoeléctricas del polipirrol dopado con p-toluenosulfonato de plata (tosilato, Tos) a diferentes niveles de dopaje con películas fabricadas por vía electroquímica. La σ obtenida fue baja y osciló entre los $8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (película ligeramente dopada)^[4] y los $26 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (película con un dopaje más alto).^[4] Se logró un valor de $S = 5 \text{ mV}\cdot\text{K}^{-1}$ a 200 K,^[4] alcanzando un máximo de aproximadamente $7,2 \text{ m}\cdot\text{K}^{-1}$ a 300 K^[4] para películas con mayor porcentaje de dopado, lo que nos lleva a la conclusión de que el porcentaje de dopado es un factor directamente proporcional a la termopotencia del material.

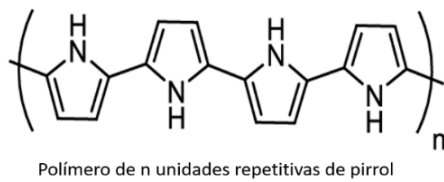


Figura 7. Estructura química del polipirrol.

Estudios posteriores trataron de optimizar valores de σ y S para una amplia gama de polímeros de polipirrol con diferentes grados de dopaje y diferentes agentes de dopaje, y se midieron en función de la temperatura, las propiedades eléctricas, pero hasta la fecha solo se han obtenido valores modestos de conductividad eléctrica y potencia termoeléctrica para estos materiales.

6.3 PEDOT

El poli-3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT), figura 8, se ha convertido en una de las joyas de la corona de la electrónica plástica debido a sus excelentes propiedades en combinación con una excelente estabilidad ambiental. Se ha comercializado en varias aplicaciones actuales, incluso como material antiestático en películas fotográficas, material de electrodos en condensadores, capas de inyección de orificios en dispositivos de diodos orgánicos emisores de luz (OLED) y muchas otras.^[4] El PEDOT también ha proporcionado el rendimiento termoeléctrico más alto hasta la fecha para un compuesto orgánico cuando se emulsiona con tosilato o poliestirenosulfonato (PSS).

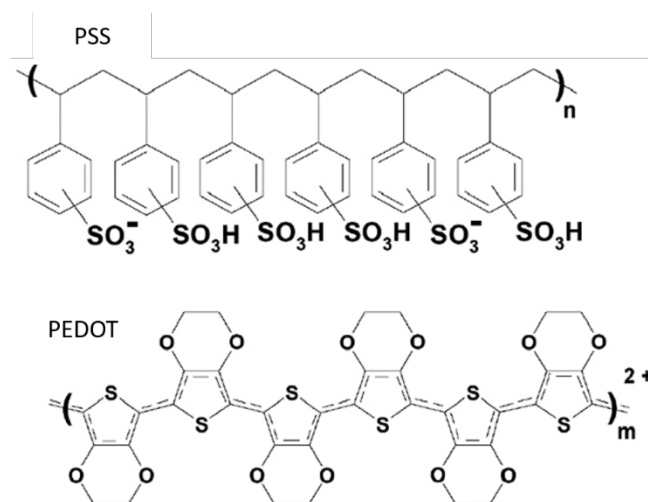


Figura 8: Esquema donde muestra la estructura del PEDOT y del PEDOT emulsionado con PSS.

^[4]Varios estudios han demostrado que la conductividad de las películas PEDOT:PSS o PEDOT:Tos puede modificarse mediante la exposición a una variedad de disolventes, como DMSO, DMF, THF y glicerol. Los mejores resultados se han obtenido mezclando emulsiones acuosas de PEDOT:PSS con varios aditivos solventes, seguido de un recido térmico de las películas resultantes, aumentando la conductividad eléctrica en varios

órdenes de magnitud. Los aditivos solventes provocaron un aumento de la movilidad del portador, pero no dieron como resultado cambios en la concentración del portador (según lo medido por el sistema de medición de Hall), lo que resultó en un ZT de hasta 0,01^[15] por lo que se trata de eficiencias de conversión termoeléctricas muy bajas.^[4]

7. Nanomateriales en termoelectricidad

A lo largo de numerosas investigaciones sobre la influencia del tamaño de los materiales, se ha demostrado que los parámetros termoeléctricos se mejoran en estructuras con dimensionalidad reducida.^[3] La ventaja esencial en el uso de materiales nanoestructurados para termoelectricidad es la fuerte reducción de la conductividad térmica k en comparación con su valor en materiales de mayores dimensiones. Esta fuerte reducción de k se ha medido en trabajos experimentales con nanocables y se ha confirmado en varios estudios teóricos.^[3] A continuación vamos a presentar ejemplos de materiales nanoestructurados y su respuesta termoeléctrica.

7.1 Grafeno

El grafeno podría ofrecer interesantes oportunidades en el campo de la termoelectricidad, en particular por su alta conductividad eléctrica σ . El coeficiente de Seebeck de grafeno es del orden de 10 a 100 $\mu\text{V/K}$.^[12] Sin embargo, el grafeno también presenta una conductividad térmica muy alta, superior a 3000 W/mK ,^[13] por lo que la figura de mérito de los generadores termoeléctricos basados en grafeno sería muy pequeña. Por ello, se han llevado a cabo con éxito varias soluciones para aumentar la figura de mérito, como los tratamientos de grabado con plasma. Se ha predicho una gran mejora de S en las nanocintas de grafeno, y se ha propuesto el uso de una matriz adecuada de nanoelectrodos para obtener una potencia termoeléctrica gigante.^[12] Se han publicado muchos artículos sobre este tema ^[13], pero aún no se han reportado valores de ZT significativos para nanoplaquetas de grafeno. Lo que sí que se ha observado experimentalmente es que el dopado de películas delgadas de nanocompuestos orgánicos como el PEDOT o la polianilina con concentraciones nanométricas de grafeno aumenta considerablemente el valor de la figura de mérito, llegando a obtener valores de en torno a $ZT=0,02$.^[3]

7.2 Silicio nanoestructurado

Los nanocables de silicio se han investigado exhaustivamente por sus potencialidades como dispositivos electrónicos avanzados y como elementos de detección. Para estos fines, se han fabricado dispositivos basados en uno o muy pocos nanocables de silicio. Sin embargo, los dispositivos de generación termoeléctrica deben poder manejar altas potencias, es decir, altas corrientes y voltajes. Por lo tanto, es necesario desarrollar técnicas para la producción masiva y confiable de una gran cantidad de nanocables, bien organizados e interconectados eléctricamente de una manera bien determinada, llegando a formar redes macroscópicas. Estos generadores termoeléctricos macroscópicos construidos de abajo a arriba a partir de nanoestructuras son capaces de explotar las

propiedades que muestran los materiales a nanoescala y, en particular, la reducida conductividad térmica de los nanocables. Además, las redes de nanocables son muy fiables con respecto a las inevitables roturas de estos por separado, que pueden ocurrir durante el proceso de fabricación o durante el funcionamiento del dispositivo. Esta alta confiabilidad se debe al alto nivel de interconexiones (ramales verticales y horizontales) de la red. Se ha confirmado una reducción de la conductividad térmica en dispositivos basados en nanocables mediante una técnica de autocalentamiento y automedición. Esta técnica se basa en el principio de las medidas de conductividad térmica, ya aplicado a los nanotubos de carbono^[11], y aprovecha el calor generado en el nanoalambre por el efecto Joule cuando pasa una corriente por él. La principal desventaja de las redes de nanocables es que están definidas en una capa muy delgada que debe ser soportada por un sustrato. La capa superior de silicio puede separarse fácilmente del sustrato de silicio y colocarse sobre otro sustrato que debe ser un buen aislante eléctrico y térmico.

7.3 Nanocompuestos basados en PEDOT

^[31]También se han invertido muchos esfuerzos en el estudio de materiales nanoestructurados basados en materiales poliméricos, pero solo se han reportado mejoras modestas en las propiedades termoeléctricas en comparación con compuestos en *bulk*. Por ejemplo, los grupos de nanovarillas de PEDOT recubiertos con nanopartículas de PbTe (de 20 a 50 nm) se han investigado y comparado con las nanovarillas de PEDOT puras. El material compuesto y las nanovarillas prístinas se prepararon *in situ* mediante polimerización interfacial. Los materiales se desdoparon durante la purificación, lo que dio como resultado conductividades eléctricas bajas, pero coeficientes de Seebeck negativos y de elevado valor absoluto ($4.088 \mu\text{Vcm}^{-1}$ para las nanovarillas prístinas^[4]). Se encontró que la inclusión de PbTe da como resultado una reducción del coeficiente de Seebeck, pero un aumento de la conductividad eléctrica. El rendimiento óptimo se encontró para 28,7 % de PbTe con un valor de eficiencia máximo de $1,44 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$.^[4] Se encontró un comportamiento termoeléctrico mejorado para los compuestos PEDOT / nanotubos, con un valor de σ reportado de hasta 40Scm^{-1} ^[28] sin afectar significativamente el valor de S.

También se han investigado películas delgadas de nanocompuestos preparadas mediante recubrimiento por rotación PEDOT: PSS con bajas concentraciones de grafeno (1, 2 y 3 % en peso), con los mejores resultados al 2 % en peso de grafeno con un valor máximo de eficiencia = $11,09 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ y $ZT = 0,02$,^[14] pero lo cierto es que ninguno de los experimentos realizados arrojaba resultados lo suficientemente buenos como para ser materiales utilizados a gran escala en termoelectricidad.

8. Termoelectricidad en moléculas individuales y monocapas

Para medir la conductividad térmica y eléctrica que fluye a través de las uniones moleculares se emplea una técnica basada en microscopia de efecto túnel, STM (del inglés *Scanning Tunnelling Microscopy*) llamada técnica de ruptura de unión STM (STMBJ)^[1], que fue desarrollada originalmente para estudios de transporte eléctrico en uniones moleculares. En la técnica STMBJ, se aplica una polarización de voltaje entre una punta (típicamente hecha de Au) y un sustrato de Au cubierto con una monocapa de moléculas (un ejemplo típico es el de monocapas autoensambladas, unidas químicamente al sustrato a través de grupos terminales como los tioles-SH). La punta se desplaza hacia el sustrato mientras se monitorea la conductancia eléctrica entre la punta y la muestra. Este proceso continúa hasta que se establece un contacto eléctrico y se observa una conductancia eléctrica de aproximadamente 5 veces la obtenida al inicio de la medición (lo que significa la formación de contactos Au-Au atómicos). Posteriormente, la punta se retira del sustrato; este proceso da como resultado un escenario en el que se forma (posiblemente, no siempre se capturan moléculas) una unión sustrato de oro /molécula /punta del AFM^[9]. Es entonces cuando se mide la conductancia eléctrica de las uniones punta-molécula-sustrato. El proceso se repite varias veces y utilizando un número sustancial de trazas de conductancia se obtiene información estadísticamente significativa sobre las propiedades eléctricas de las uniones moleculares.

Para investigar los efectos termoeléctricos de las uniones moleculares, la técnica de STMBJ se modifica convenientemente para permitir la aplicación de una diferencia de temperatura entre las uniones moleculares.^[1] El sustrato de Au se calienta mientras la punta STM se mantiene a temperatura ambiente colocándola en contacto con un gran depósito térmico. Debido a que la conductancia térmica de la unión molecular es mucho mayor que la conductancia térmica de la punta del STM de oro, se establece fácilmente una diferencia de temperatura del sustrato de la punta, ΔT . El procedimiento para medir el coeficiente de Seebeck implica atrapar una molécula entre los electrodos siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Concretamente, la polarización de voltaje y el amplificador de corriente que se utilizan para monitorear la corriente, se desconectan y se conecta un amplificador de voltaje para medir el voltaje termoeléctrico inducido por ΔT . La punta se retira lentamente hasta que la MJ se rompe. Durante este proceso, el voltaje de salida (ΔV), se monitorea continuamente. Cuando se rompe el MJ, el voltaje termoeléctrico desaparece. Este voltaje de salida ΔV , debido a ΔT , es una medida del coeficiente de Seebeck y se obtiene por:

$$S = -\Delta V / \Delta T. \quad (6)$$

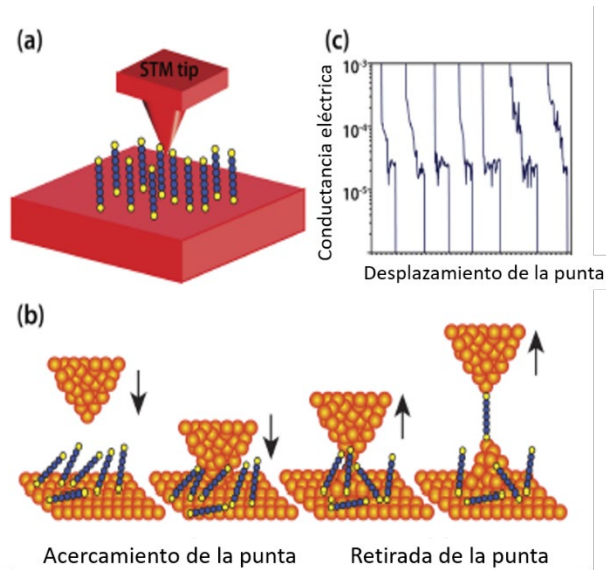


Figura 9. Esquema de la técnica de rotura de unión STM (STMBJ).

(a) La punta de STM está cerca de un sustrato conteniendo las moléculas de interés. (b) Esquema ilustrativo donde se aprecia la formación de la MJ. (c) Trazas representativas de conductancia eléctrica de la unión durante el proceso de extracción.

Figura adaptada de la referencia [1]

La técnica STMBJ aplicada a estudios termoeléctricos permite registrar simultáneamente la conductancia eléctrica y la termopotencia de uniones moleculares individuales en la técnica STMBJ midiendo tanto la termocorriente de polarización cero como la conductancia eléctrica bajo una pequeña polarización aplicada.

Un fenómeno de especial relevancia en electrónica molecular y propiedades termoeléctricas de moléculas individuales o ensambladas en monocapas es el de las llamadas interferencias cuánticas. En la unión de una sola molécula como la que se muestra en la figura 10, la nube en el panel de la derecha representa la función de onda de un electrón de energía E cuando pasa de un electrodo al otro. Esta onda de De Broglie^[5] puede considerarse como un patrón de onda estacionaria creado por el electrón que entra desde la fuente y sale por el drenaje. Como analogía, uno puede imaginarse a un cantante parado en la entrada de un auditorio y emitiendo una nota de frecuencia fija. El sonido emitido hace eco alrededor del auditorio y establece un patrón de onda estacionaria. Las regiones de gran amplitud se denominan antinodos y corresponden a posiciones en las que el eco interfiere consigo mismo de forma constructiva. Un oyente parado en tal lugar escucharía un sonido fuerte. De manera similar, las regiones de baja amplitud se denominan nodos. Corresponden a posiciones en las que las ondas sonoras interfieren de forma destructiva y un oyente que se encuentre en ese lugar oíría un sonido débil. Obviamente, este patrón de eco se puede manipular moviendo los muebles por el auditorio.

La figura 10 muestra que un electrón de energía E crea un patrón de onda de De Broglie permanente dentro de la molécula, que consta de regiones de alta y baja amplitud. Una cantidad clave que determina las propiedades de transporte medidas de dicha estructura, como la conductancia eléctrica o la termopotencia, es el coeficiente de transmitancia $T(E)$, que describe la facilidad con la que una onda electrónica de energía E puede pasar de la fuente al drenaje. Si el patrón de onda de De Broglie tiene una gran amplitud en el electrodo de drenaje, entonces $T(E)$ será grande y esto se conoce como interferencia cuántica constructiva (CQI), mientras que, si tiene una pequeña amplitud en el drenaje, entonces $T(E)$ será pequeño y esto se conoce como interferencia cuántica

destruictiva (DQI). Obviamente, este patrón de onda de De Broglie depende del "mobiliario" molecular y puede manipularse cambiando la forma o la composición química de la molécula.

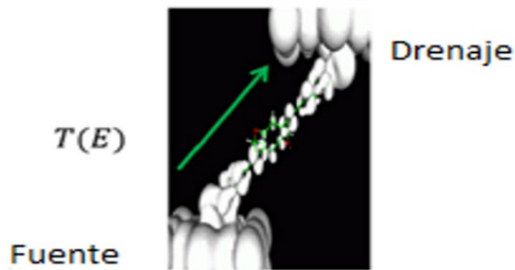


Figura 10. Esquema del patrón de onda de De Broglie de una molécula entre dos electrodos. Figura adaptada de la referencia [3].

La Figura 11 muestra de forma genérica la estructura de una MJ haciendo hincapié en los distintos elementos que la integran y por ende los diferentes parámetros a modificar para optimizar las propiedades termoeléctricas de la misma. Así, es posible jugar con grupos de anclaje, esqueleto molecular, presencia de grupos colgantes, y naturaleza de los electrodos.

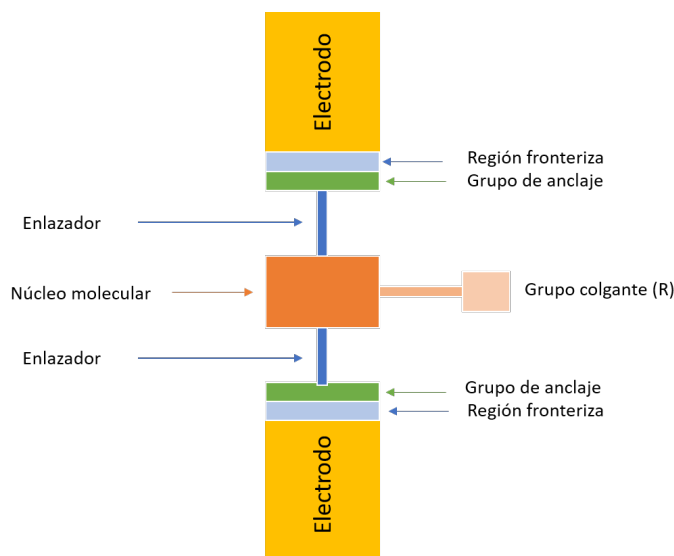


Figura 11. Imagen conceptual de una molécula conectada a electrodos a través de grupos de anclaje en cada extremo de la molécula. Los grupos de anclaje están conectados al núcleo central de la molécula mediante enlaces. Opcionalmente, el núcleo central puede poseer uno o más grupos colgantes (R). Figura adaptada de la referencia [1].

Históricamente, hemos de indicar que la conducción de calor en uniones moleculares se estudió teóricamente por primera vez en moléculas de alcanos ^[29], un sistema molecular relativamente simple que consta de una cadena de átomos de carbono que está unida covalentemente a electrodos metálicos en ambos extremos. Estudiaron la dependencia de la conductancia térmica de los alcanos en función de la longitud molecular y la temperatura. Informaron que la conductancia térmica de los alcanos tiene una dependencia interesante del número (N) de átomos de carbono: para $N = 2-4$, la

conductancia aumenta con la longitud de la cadena y al aumentar la longitud disminuye monótonamente de $N=5$ a aproximadamente $N=15$ átomos. Cuando el número de átomos aumenta a más de 15, se predice que la conductancia será independiente de la longitud.

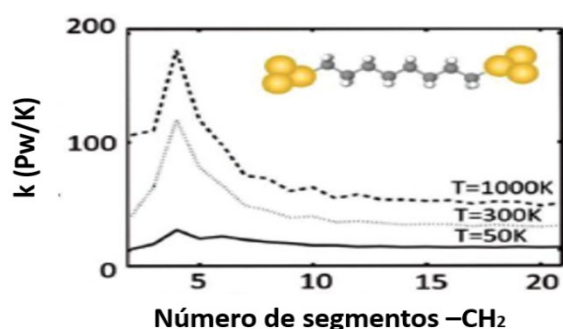


Figura 12. Representación gráfica de la conductancia térmica de una cadena carbonada de enlaces sencillos C-C frente a la longitud de la misma. La figura está adaptada de la referencia [6].

Se han empleado métodos basados en DFT para calcular la conductancia térmica tanto electrónica como fonónica de cadenas de alcanos ($N = 1, 2, 4, 8$) y oligoinos ($N = 1, 2, 4$), respectivamente.^[1] Para las uniones de alcanos, identificaron una dependencia similar de la conductancia térmica fonónica de la longitud molecular, un aumento inicial de las moléculas de conductancia térmica al aumentar la longitud de la cadena y una disminución posterior a medida que la longitud molecular aumenta aún más. Sin embargo, también encontraron que, debido a la naturaleza más rígida de los oligoinos, las conductancias térmicas fonónicas de los oligoinos son contra-intuitivamente más bajas que las de los alcanos correspondientes y disminuyen monótonamente al aumentar la longitud. Más importante aún, se encontró que, para ambas especies moleculares, la contribución de la conductancia térmica de los fonones es mucho mayor que la de los electrones, lo que sugiere un mecanismo de transporte térmico dominante de fonones en estas MJ.

^[30]Más recientemente, se ha estudiado la conductancia térmica de alcanos y moléculas de politetrafluoroetileno (PTFE) (donde los átomos de H en los alcanos se reemplazan por átomos de F) conectados a electrodos de Au mediante grupos de anclaje tiol (-SH) o amina (-NH₂). Se descubrió que las conductancias térmicas fonónicas a temperatura ambiente son bastante independientes de la longitud para cadenas con más de cinco unidades de metileno y que los MJ terminados en tiol producen una conductancia térmica más alta que los terminados en amina, lo que indica que la eficiencia del transporte está fuertemente influenciada por la fuerza del acoplamiento metal-molécula. Estos hallazgos implican claramente que la conducción térmica en las uniones moleculares está dominada principalmente por contribuciones de fonones y depende tanto de la estructura molecular como de los contactos molécula-electrodo.

El transporte térmico en moléculas más complejas, como las moléculas conjugadas en π , también ha sido explorado tanto desde el punto de vista experimental como teórico. Por ejemplo, se estudió la conductancia térmica fonónica de MJ de oligo (fenileno etileno) (OPE) de conjugación cruzada y lineal, tal y como se muestra en la figura 13.

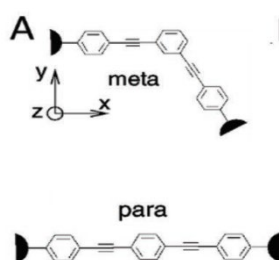


Figura 13. Esquema de una cadena de fenileno etileno (OPE) con un sustituyente del anillo aromático en posición meta y otra en posición para. Figura tomada con fines estrictamente académicos de la referencia [6].

Los estudios computacionales^[1] revelan que la función de transmisión de fonón en moléculas conjugadas cruzadas, como el benceno metaconectado, exhibe características de interferencia cuántica destructivas similares a las observadas para el transporte de electrones en las moléculas OPE lineales y transconectadas. Más importante aún, las características de interferencia destructiva de esas moléculas conjugadas de forma cruzada reducen significativamente la conductancia térmica con respecto a los análogos conjugados lineales. Observando que el simple hecho de modificar la posición del sustituyente de un solo anillo de la cadena hacía que las propiedades termoeléctricas de la molécula cambiasen. Además, derivados del OPE se estudiaron con diferentes grupos de anclaje para observar la influencia de estos en el valor del coeficiente de Seebeck (Figura 14), cuyos valores fueron $S = -9,71 \pm 1,06 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, $-6,88 \pm 0,67 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, $-1,62 \pm 0,21 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ y $-4,13 \pm 1,52 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, respectivamente.^[8] Se puede ver claramente que el signo de los coeficientes de Seebeck para los cuatro derivados de OPE es negativo, lo que significa que EF está más cerca del nivel más bajo del orbital molecular desocupado (LUMO) y sus propiedades de transporte están dominadas por electrones.

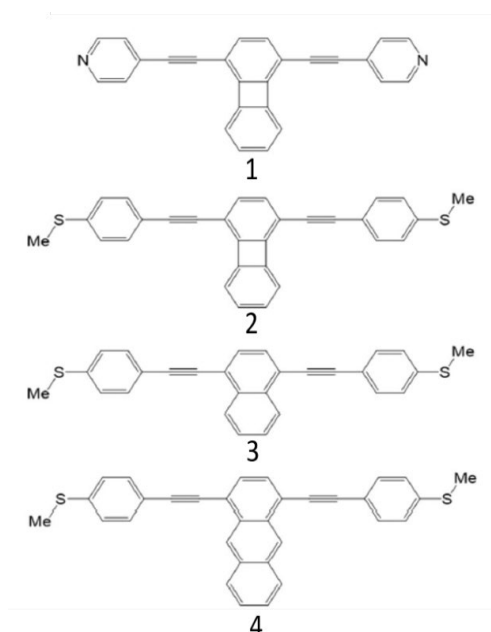


Figura 14. Estructuras estudiadas de los derivados OPE numerados del 1 al 4. Figura tomada con fines estrictamente académicos de la referencia [8].

Además de parámetros estructurales, también se han investigado otro tipo de parámetros como la variación del coeficiente de Seebeck y la conductancia eléctrica de las uniones Au-bencenoditiol-Au al aplicar un gradiente de temperaturas de 100 a 300 K (figura 15).^[1] Haciendo uso de la técnica STM-BJ, se observó que el coeficiente de Seebeck aumenta linealmente con la temperatura, mientras que la conductancia eléctrica es

independiente de la temperatura, lo cual confirma las predicciones de la teoría de Landauer de que las propiedades termoeléctricas de los MJ dependen linealmente de la temperatura ambiente.

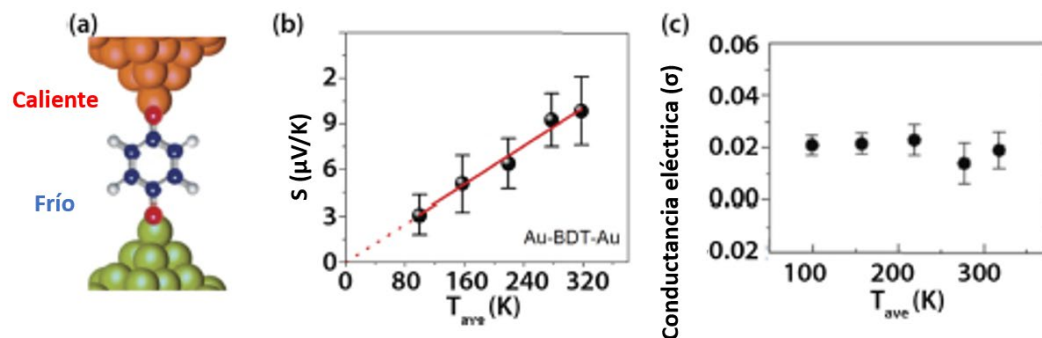


Figura 15. (A) Esquema de unión de una molécula a través de sus grupos de anclaje a los electrodos de referencia frío y caliente. (B) Representación gráfica de la variación del coeficiente de Seebeck con la temperatura. (C) Representación gráfica de la conductancia eléctrica con la temperatura. Figura adaptada de la referencia [1].

Se han explorado también diversos grupos funcionales de anclaje. A título ilustrativo podemos mencionar uniones moleculares tipo amina-Au y piridina-Au;^[1] a partir de estas mediciones,^[1] se obtuvo un coeficiente de Seebeck positivo para las uniones moleculares amina-Au y un coeficiente de Seebeck negativo para uniones moleculares piridina-Au, lo que confirma que el transporte en las uniones amina-Au está dominado por HOMO mientras que en las uniones piridina-Au está dominado por LUMO. Además de la técnica STMBJ, también se han desarrollado otras técnicas basadas en AFM,^[9] microscopio de fuerza atómica, para sondear los efectos termoeléctricos en MJ de monocapas orgánicas. Muchos han sido los parámetros de influencia en la termoelectricidad estudiados hasta el momento con esta técnica en moléculas individuales.

Además de los estudios de moléculas individuales, la conducción de calor a través de películas autoensambladas (SAM) de moléculas orgánicas y organometálicas también ha recibido una atención considerable debido al creciente interés en la electrónica de película delgada. Varios grupos^[1] han demostrado que la conductancia térmica de los MJ basados en SAM es casi independiente de la longitud molecular y la temperatura. Por ejemplo, en uniones Au-SAM-Au encontraron que la conductancia térmica era insensible a la longitud molecular y la temperatura. Por el contrario, se utilizaron simulaciones de dinámica molecular para calcular la conductancia térmica de las uniones Au-SAM-Si (un electrodo de Au reemplazado por Si) y observaron distintas oscilaciones en la función de transmisión del fonón con una fuerte dependencia de la frecuencia del fonón.

Recientemente, las uniones electrodo sólido – SAM – líquido - electrodo han recibido una atención considerable,^[5] ya que son críticas para una amplia gama de aplicaciones, como la evaporación solar térmica y los nanofluidos. Estudiando la conductancia térmica de las uniones sílice-SAM-agua, se descubrió que cuando la superficie de sílice está recubierta con una monocapa de alquilanol ($-\text{Si}(\text{OH})_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}$), la conductancia térmica de la unión sílice-SAM-agua es tres veces mayor que la de la sílice

desnuda. Esta observación se atribuye al hecho de que la superficie de sílice se vuelve hidrófila después de la modificación SAM en la superficie sólida. Para ajustar el transporte térmico a través de las interfaces de agua, las interacciones electrostáticas entre el grupo funcional polar de SAM adherido a la superficie sólida pueden atraer moléculas de agua más cerca de la superficie SAM, lo que aumenta la energía intercambiada entre los átomos de agua y el sólido y conduce a una mejora en la conductancia térmica interfacial. La capacidad de controlar el transporte térmico en MJ, incluidas las contribuciones tanto de electrones como de fonones, es de suma importancia para las aplicaciones de regulación del flujo de calor a nanoescala y para el desarrollo de dispositivos termoeléctricos de alta eficiencia. Inspirándose en las características de transporte inusuales observadas en simulaciones teóricas, se han propuesto varias estrategias. Por ejemplo, se ha sugerido que los MJ pueden funcionar como rectificadores térmicos (flujo de calor unidireccional a través de MJ), transistores térmicos de efecto de campo (alternando reversiblemente entre los modos acústico y óptico), moduladores térmicos (modulando mecánicamente la separación de la unión). El estudio experimental de la conversión de energía termoeléctrica, el transporte de calor y la disipación de calor en uniones moleculares plantea varios desafíos que son críticos para probar las predicciones actuales y fomentar el trabajo teórico y computacional futuro.

Las uniones de una sola molécula y las monocapas autoensambladas sufren variabilidad a escala atómica en las interfaces molécula-electrodo y en el entorno, lo que conduce a una disminución de su rendimiento termoeléctrico. Para superar este problema, las investigaciones más recientes se centran en la utilización de moléculas orgánicas con los denominados "orbitales silenciosos". Los orbitales silenciosos son orbitales de frontera, que se localizan dentro del núcleo de una molécula y reducen el efecto de las fluctuaciones, lo que conduce a un aumento del rendimiento termoeléctrico ^[7].

Un desafío clave en la conversión de energía termoeléctrica es demostrar experimentalmente grandes eficiencias termoeléctricas (es decir, valores de $ZT > 1$) en MJ. Si bien varios cálculos han sugerido la viabilidad de lograr una salida de energía eficiente y/o alta, los experimentos de conversión de energía termoeléctrica hasta ahora no han logrado este objetivo. Es posible que se requiera un mayor desarrollo de esquemas de medidas termoeléctricas, especialmente en sistemas de tres electrodos, para explorar con éxito los límites de la conversión de energía termoeléctrica en MJ. Otro tema de interés es sondear la disipación de calor y medir las temperaturas locales. Los enfoques experimentales existentes no son completamente capaces de resolver la validez de modelos teóricos. Para superar este desafío, se requieren mediciones de disipación de calor de alta resolución a nivel de una sola molécula. Tales medidas permitirán establecer un límite preciso para la fracción de disipación de calor en la región molecular y jugarán un papel crítico en la verificación de los modelos propuestos para el calentamiento/enfriamiento de moléculas directamente.

9. Resumen y perspectivas

La búsqueda constante de materiales eficientes en termoelectricidad es uno de los temas emergentes donde más se está investigando hoy en día y donde se han conseguido grandes avances que servirán de punto de partida para nuevas búsquedas y retos en este campo.

En este trabajo de revisión bibliográfica hemos visto que los materiales inorgánicos proporcionan unos valores aceptables de conversión de calor en electricidad, pero son excesivamente tóxicos, inaccesibles o difíciles de fabricar a gran escala. Por su parte, los materiales poliméricos, que son baratos, fáciles de fabricar, y pueden disminuir los problemas de toxicidad referidos anteriormente ofrecen unos rendimientos de conversión termoeléctricos muy bajos. Todo esto ha hecho que las investigaciones más recientes se centren en sistemas nanoestructurados, así como en moléculas individuales y monocapas embebidas entre dos electrodos. Ambas presentan valores de eficiencia de conversión que pueden ser mejorados con un correcto tuneado de distintos parámetros en los que se está investigando.

Muchos han sido los materiales estudiados para conseguir una alta eficiencia termoeléctrica pero lo cierto es que hasta la fecha ninguno ha conseguido satisfacer las exigencias planteadas y por ello sigue siendo un campo abierto a nuevas investigaciones.

10. Bibliografía

- [1]: L. Cui, R. Miao, C. Jiang, E. Meyhofer, P. Reddy, Perspective: Thermal and thermoelectric transport in molecular junctions. *Journal of Chemical Physics*. 146 (2017), 092201; doi:10.1063/1.4976982.
- [2]: P. Gehring *et al.*, Complete mapping of the thermoelectric properties of a single molecule. *Nature Nanotechnology*. 16, 426–430 (2021).
- [3]: G. Pennelli, Review of nanostructured devices for thermoelectric applications. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 5, 1268–1284 (2014).
- [4]: P. J. Taroni, I. Hoces, N. Stingelin, M. Heeney, E. Bilotti, Thermoelectric materials: A brief historical survey from metal junctions and inorganic semiconductors to organic polymers. *Israel Journal of Chemistry*. 54 (2014), pp. 534–552.
- [5]: C. J. Lambert, Quantum Transport in Nanostructures and Molecules (IOP Publishing, 2021; <http://dx.doi.org/10.1088/978-0-7503-3639-0>).
- [6]: K. Wang, E. Meyhofer, P. Reddy, Thermal and Thermoelectric Properties of Molecular Junctions. *Advanced Functional Materials*. 30 (2020), 1904534; doi:10.1002/adfm.201904534.
- [7]: A. K. Ismael, C. J. Lambert, Molecular-scale thermoelectricity: A worst-case scenario. *Nanoscale Horizons*. 5, 1073–1080 (2020).
- [8]: H. Chen, S. Sangtarash, G. Li, M. Gantenbein, A. Alqorashi, W. Cao, J. Liu, C. Zhang, Y. Zhang, L. Chen, G. Olsen, H. Sadeghi, M. Bryce, C. Lambert, W. Hong. Exploring the thermoelectric properties of oligo(phenylene-ethynylene) derivatives. *Nanoscale*. 12, 15150–15156 (2020).
- [9]: A. Ismael, X. Wang, T. Bennett, L. Wilkinson, B. Robinson, N. Long, L. Cohen, C. Lambert. Tuning the thermoelectrical properties of anthracene-based self-assembled monolayers. *Chemical Science*. 11, 6836–6841 (2020).
- [10]: A. Ismael, A. Al-Jobory, X. Wang, A. Alshelab, A. Almutlg, M. Alshammari, I. Grace, T. L. R. Bennett, L. A. Wilkinson, B. J. Robinson, N. J. Long, C. Lambert. Correction: Molecular-scale thermoelectricity: as simple as ‘ABC.’ *Nanoscale Advances*. 3, 619–619 (2021).
- [11]: C. J. An, Y. H. Kang, H. Song, Y. Jeong, S. Y. Cho, High-performance flexible thermoelectric generator by control of electronic structure of directly spun carbon nanotube webs with various molecular dopants. *Journal of Materials Chemistry A*. 5, 15631–15639 (2017).
- [12]: Y. M. Zuev, W. Chang, P. Kim, Thermoelectric and magnetothermoelectric transport measurements of graphene. *Physical Review Letters*. 102 (2009), 096807; doi:10.1103/PhysRevLett.102.096807.
- [13]: A. V. Babichev, V. E. Gasumyants, V. Y. Butko, Resistivity and thermopower of graphene made by chemical vapor deposition technique. *Journal of Applied Physics*. 113 (2013), 076101; doi:10.1063/1.4792032.

- [14]: G. H. Kim, D. H. Hwang, S. I. Woo, Thermoelectric properties of nanocomposite thin films prepared with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) and graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 14, 3530–3536 (2012).
- [15]: T. C. Tsai, H. C. Chang, C. H. Chen, Y. C. Huang, W. T. Whang, A facile dedoping approach for effectively tuning thermoelectricity and acidity of PEDOT:PSS films. *Organic Electronics*. 15, 641–645 (2014).
- [16]: F. Chen, J. Hihath, Z. Huang, X. Li, N. J. Tao, Measurement of single-molecule conductance. *Annual Review of Physical Chemistry*. 58, 535–564 (2007).
- [17]: Y. W. Park et al., Conductivity and thermoelectric power of the newly processed polyacetylene. *Synthetic Metals*. 28 (1989), doi:10.1016/0379-6779(89)90670-X.
- [18]: R. Zuzok, A. B. Kaiser, W. Pukacki, S. Roth, Thermoelectric power and conductivity of iodine-doped “new” polyacetylene. *The Journal of Chemical Physics*. 95, 1270–1275 (1991).
- [19]: D. Moses, A. Denenstein, Experimental determination of the thermal conductivity of a conducting polymer: Pure and heavily doped polyacetylene. *Physical Review B*. 30, 2090–2097 (1984).
- [20]: D. S. Maddison, J. Unsworth, R. B. Roberts, Electrical conductivity and thermoelectric power of polypyrrole with different doping levels. *Synthetic Metals*. 26, 99–108 (1988).
- [21]: S. Ballikaya, C. Uher, Enhanced thermoelectric performance of optimized Ba, Yb filled and Fe substituted skutterudite compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. 585, 168–172 (2014).
- [22]: B. C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams, Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials. *Science*. 272, 1325–1328 (1996).
- [23]: Z. H. Dughaish, Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation. *Physica B: Condensed Matter*. 322, 205–223 (2002).
- [24]: B. Poudel et al., High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*. 320, 634–638 (2008).
- [25]: H. J. Goldsmid, R. W. Douglas, The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. *British Journal of Applied Physics*. 5, 386–390 (1954).
- [26]: H. J. Goldsmid, A. R. Sheard, D. A. Wright, The performance of bismuth telluride thermojunctions. *British Journal of Applied Physics*. 9, 365–370 (1958).
- [27]: K. Ahmad, C. Wan, M. A. Al-Eshaikh, A. N. Kadachi, Enhanced thermoelectric performance of Bi₂Te₃ based graphene nanocomposites. *Applied Surface Science*. 474, 2–8 (2019).
- [28]: D. Kim, Y. Kim, K. Choi, J. C. Grunlan, C. Yu, Improved thermoelectric behavior of nanotube-filled polymer composites with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate). *ACS Nano*. 4, 513–523 (2010).

[29]: D. Segal, A. Nitzan, P. Hänggi, Thermal conductance through molecular wires. *Journal of Chemical Physics*. 119, 6840–6855 (**2003**).

[30]: H. Sadeghi, S. Sangtarash, C. J. Lambert, Oligoynes Molecular Junctions for Efficient Room Temperature Thermoelectric Power Generation. *Nano Letters*. 15, 7467–7472 (**2015**).

[31]: G. P. Moriarty, S. De, P. King, U. Khan, M. Via, J. King, J. Coleman, J. Grunlan, Thermoelectric behavior of organic thin film nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 51, 119–123 (**2013**).