

# MATERIALES PARA EL APROVECHAMIENTO DE ENERGÍA



**Francisco Rivadulla**

Centro de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares (CiQUS) y Departamento de Química-Física de la Universidade de Santiago de Compostela



La definición de energía como la capacidad para realizar un trabajo sintetiza perfectamente la necesidad de disponer de fuentes de este recurso y de métodos para aprovecharlo de la forma más eficiente posible. La mayor parte de las revoluciones tecnológicas ocurridas lo largo de la historia de la humanidad están basadas en el diseño de máquinas y dispositivos capaces de transformar la energía obtenida de diversas fuentes en un trabajo útil. Esto incluye desde las herramientas más primitivas hasta diversos tipos de máquinas térmicas más o menos complejas, motores de combustión o eléctricos, turbinas, alternadores, etc.

La ciencia de materiales, y la química en particular, han jugado un papel central en ese desarrollo, al posibilitar el aprovechamiento de nuevas fuentes de energía de modo cada vez más eficiente (pensemos por ejemplo en los procesos

de refinado de petróleo, catálisis, etc.) y al diseñar materiales con las características requeridas para la extracción de esos recursos. Estos incluyen materiales refractarios para aplicaciones a alta temperatura, materiales de alta dureza para recubrimientos, inertes, maleables, resistentes a la presión, etc.

En los últimos años, el desarrollo de metodologías sintéticas avanzadas y de técnicas precisas de caracterización estructural y de composición ha permitido una nueva aproximación al aprovechamiento eficiente de nuevas fuentes de energía, en las que el material no es el soporte del dispositivo, sino que es el dispositivo en sí mismo. Estos son los llamados materiales funcionales, que, en el caso que nos ocupa, incluirían todo tipo de materiales activos desde el punto de vista de la captación y transformación de energía.

En este artículo haré una breve revisión de varios de los materiales funcionales para la captación de energía más utilizados en la actualidad, así como de algunas las aplicaciones que podrían ser de interés para la industria de nuestro entorno: automoción, captación de energía de las olas del mar (undimotriz) o aplicaciones en sistemas textiles funcionales. En concreto, me centraré en los siguientes tipos de materiales funcionales y sus aplicaciones:

1. **Materiales piezoeléctricos:**  
aprovechamiento de energía mecánica.
2. **Materiales termoeléctricos:**  
aprovechamiento de energía térmica.
3. **Materiales para células solares:**  
aprovechamiento de energía solar.

## 1. Aprovechamiento de energía mecánica: los materiales piezoeléctricos

La captación o aprovechamiento de la energía de la que nos vamos a ocupar en este epígrafe es la que implica la transformación directa de una fuente ambiental de energía en energía eléctrica, mediante un material funcional que actúa como transductor. Un material piezoeléctrico actúa como un transductor electromecánico, es decir, convierte la energía de una vibración mecánica en energía eléctrica.

Salvo en casos excepcionales, todos los materiales son eléctricamente neutros. Cuando aplicamos presión a un material, esta produce

desplazamientos en su estructura atómica y, por tanto, en la distribución de sus cargas eléctricas. En ciertos materiales que carecen de un centro de inversión en su estructura interna, la aplicación de una presión puede dar lugar a una descompensación de la carga y, por tanto, a la aparición de un campo eléctrico (respuesta piezoeléctrica). En algunos materiales, el campo eléctrico generado por pequeñas deformaciones es muy grande, lo que los convierte en buenos sistemas para la conversión de energía mecánica en eléctrica. La magnitud de la respuesta piezoeléctrica (relación voltaje/presión) depende de la estructura y composición del material. Un ejemplo clásico de material piezoeléctrico es el cuarzo: una fuerza equivalente a un peso de 200 kg sobre un cubo de cuarzo de un centímetro cuadrado genera una respuesta piezoeléctrica de unos  $10^3$  voltios<sup>1</sup>.

### MATERIALES



El material piezoeléctrico más utilizado en la actualidad es el  $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ , conocido como PZT. Se trata de un material cerámico con una buena respuesta piezoeléctrica, aunque su naturaleza cerámica lo hace frágil frente a los ciclos de estrés a los que debe estar sometido durante su funcionamiento, sobre todo para sistemas que operan a muy altas frecuencias<sup>2</sup>.

Los piezoeléctricos basados en polímeros, como el poly (*vinylidene fluoride*) (PVDF), mantienen un buen compromiso entre su respuesta piezoeléctrica (menor que la del PZT) y sus excelentes propiedades mecánicas y flexibilidad. Los elementos funcionales de PVDF pueden integrarse en un dispositivo piezoeléctrico mediante electrodos metálicos basados en polímeros conductores, como el poli(3,4-

1. K. Uchino, Piezoelectric Energy Harvesting Systems. Essentials to Successful Developments. Energy Technol. 6, 829, 2018.

2. Xiangyu Gao et al. Giant Piezoelectric Coefficients in Relaxor Piezoelectric Ceramic PNN-PZT for Vibration Energy Harvesting. Adv. Funct. Mater. 1706895, 2018.

etilendioxi-tiofeno)/poli(4-estireno-sulfonato) [PEDOT/PSS], conformando dispositivos piezoeléctricos totalmente flexibles y muy resistentes a la fatiga mecánica a la que se ven sometidos estos materiales durante su operación.

Otras aproximaciones para reducir la fatiga del material piezoeléctrico incluyen la fabricación de materiales compuestos, por ejemplo de PZT-epoxy con diferentes cargas de material piezoeléctrico. Estos sistemas mantienen una respuesta piezoeléctrica aceptable, a la vez que aumentan la vida útil del material al reducir su fatiga<sup>3</sup>.

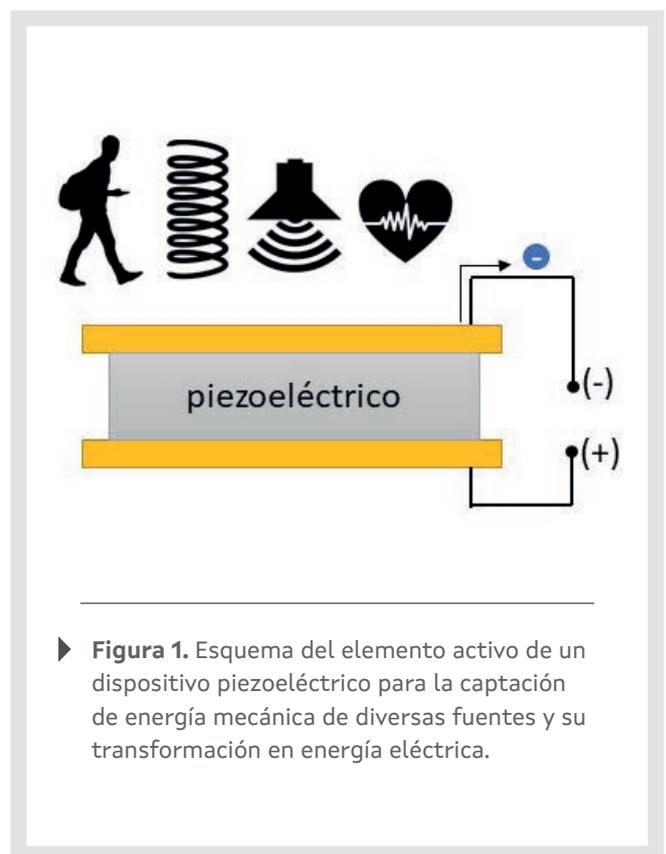
Otros materiales piezoeléctricos utilizados en la fabricación de dispositivos son el  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BiTiO}_3$ , o el  $\text{LiNbO}_3$ , en forma cerámica o combinados con resinas orgánicas<sup>4</sup>.

## APLICACIONES

En general, la captación de vibraciones ambientales mediante materiales piezoeléctricos para su conversión en energía eléctrica opera en niveles del orden de los micro a mili-Watts, suficiente como para alimentar sistemas electrónicos de bajo consumo<sup>5</sup>. Además, es muy importante el hecho de que la respuesta piezoeléctrica es extremadamente rápida (apta para aplicaciones de alta frecuencia) y no implica partes móviles ni la combinación de varios materiales en un dispositivo, por lo que es una tecnología con multitud de aplicaciones en las que la miniaturización de los dispositivos sea un requisito importante (por ejemplo, en sistemas

implantables en el cuerpo para aplicaciones biomédicas).

Por otra parte, la ubicuidad de las vibraciones mecánicas –tanto debidas a factores ambientales como el viento (o el sonido) o los flujos de cualquier otro fluido, como a las asociadas a procesos mecánicos– hacen que este tipo de materiales encuentren multitud de aplicaciones para el aprovechamiento de energía, algunas de las cuales se describen a continuación.<sup>6</sup>



3. R. B. Cass et al. Innovative ceramic-fiber technology energizes advanced ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 82, 14, 2003.
- D. L. Churchill et al. Strain energy harvesting for wireless sensor networks. *Proc. Smart Struct. and Mater. Conf. Proc. SPIE* 5055 319, 2003.
4. Muzhen Xu et al. Facile Fabrication of a Flexible  $\text{LiNbO}_3$  Piezoelectric Sensor through Hot Pressing for Biomechanical Monitoring. *ACS Applied Materials & Interfaces* 9, 34687, 2017.
- Yun, B.K., Park, Y.K., Lee, M. et al. Lead-free  $\text{LiNbO}_3$  nanowire-based nanocomposite for piezoelectric power generation. *Nanoscale Res Lett* 9, 4, 2014.
- V. S. Nguyen, et al. Nanocomposite piezoelectric films of P(VDF-TrFE)/ $\text{LiNbO}_3$ . *J. Appl. Polym. Sci.* 129, 391 (2013).
5. Existe otro uso clásico de materiales piezoeléctricos como sensores de vibraciones ambientales, para lo que son ampliamente utilizados como elemento funcional en sónares, micrófonos o aparatos de ecografía médica.
6. Mohsen Safaei et al. A review of energy harvesting using piezoelectric materials: state-of-the-art a decade later (2008–2018). *Smart Mater. Struct.* 28, 113001, 2019.

● **Monitorización de infraestructuras y sistemas remotos.** La monitorización de infraestructuras críticas (puentes, embalses, etc.) mediante una red de sensores que envían datos a una central desde una gran cantidad de sitios remotos permite conocer en tiempo real datos estructurales que ayudan al mantenimiento de estas construcciones, incluyendo aspectos críticos como la corrosión de estructuras metálicas, la presencia de fracturas en estructuras de hormigón, etc.<sup>7</sup> El gran número de estos sensores de monitorización y su emplazamiento en lugares remotos y durante largos años (vida útil de la infraestructura) hace que deban ser alimentados por sistemas que no requieran de recarga. Proporcionar la alimentación requerida por esta red de sensores es un reto ingenieril, en el que los dispositivos piezoeléctricos podrían jugar un papel protagonista en el futuro. Algunos autores han demostrado la utilidad de esta aproximación para monitorizar la estructura de puentes, utilizando las vibraciones creadas por los vehículos para alimentar una red de sensores mediante dispositivos piezoeléctricos<sup>8</sup>.

Durante los últimos años, también se ha estudiado la utilización de materiales piezoeléctricos para aprovechar la energía mecánica de las olas del mar. En este proceso, una boya recoge la energía de las olas y la transmite mediante algún sistema mecánico a un material piezoeléctrico, que transforma la energía mecánica en energía eléctrica<sup>9</sup>.

Estas infraestructuras son cada vez más necesarias para monitorizar y predecir el oleaje, variaciones en la temperatura del mar u otros factores fundamentales en la protección de instalaciones *off-shore*, cada vez más habituales. El empleo de este tipo de sistemas de captación de energía permite alimentar los sensores instalados en la estación de monitorización, eliminando la necesidad de reemplazar las baterías cada ciertos años en sistemas de tan difícil acceso.

● **Captación de energía de vehículos.** Los vehículos con motor de combustión pueden aprovechar alrededor del 20 % de la energía disponible en los enlaces químicos de las moléculas de combustible. Una parte importante se pierde en forma de calor (aproximadamente el 60 %, sobre el que trataremos en el apartado de materiales termoeléctricos), mientras que la energía utilizada para impulsar el coche en contra de la fricción de la carretera y el aire consume del orden del 10-15 % de la energía del combustible. Como consecuencia, de este rozamiento, el sistema de suspensión y los neumáticos del vehículo absorben una gran cantidad de vibraciones, que podría ser aprovechada mediante la utilización de materiales piezoeléctricos.

En el caso de los neumáticos, se han utilizado diferentes aproximaciones para aprovechar la energía derivada de las variaciones de presión: resonadores piezoeléctricos o parches que aprovechan directamente el impacto entre la

7. J. P. Lynch, K. J. Loh. A summary review of wireless sensors and sensor networks for structural health monitoring. *The Shock and Vibration Digest* 38, 91, 2006.  
S. Park, et al. Quantitative corrosion monitoring using wireless electromechanical impedance measurements. *Research in Nondestructive Evaluation* 21, 184, 2010.  
S. Park, et al. Multiple crack detection of concrete structures using impedance-based structural health monitoring techniques. *Experimental Mechanics* 46, 609, 2006.
8. S. F. Ali, M. I. Friswell and S. Adhikari. Analysis of energy harvesters for highway bridges. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 22, 1929, 2011.
9. Wu et al. Ocean Wave Energy Harvesting with a Piezoelectric Coupled Buoy. US Patent 9,726,143 B2 Aug. 8, 2017.  
S. F. Nabavi et al. Novel piezoelectric-based ocean wave energy harvesting from offshore buoys- *Applied Ocean Research* 76, 183, 2018.  
W. S. Hwang et al. Design of piezoelectric ocean-wave energy harvester using sway movement. *Sensors and Actuators A: Physical*, 260, 191, 2017.  
Hidemi Mutsuda et al. A painting type of flexible piezoelectric device for ocean energy harvesting. *Applied Ocean Research*, 68, 182, 2017.  
N. V. Viet et al. A review on energy harvesting from ocean waves by piezoelectric technology. *Journal of Modeling in Mechanics and Materials*. DOI: <https://doi.org/10.1515/jmmm-2016-0161>, 2017.

banda de rodadura y la carretera. En ambos casos se han conseguido generar potencias del orden de las decenas de microWatts por centímetro cuadrado de dispositivo, suficiente como para alimentar sensores de monitorización de la presión de los neumáticos u otros sistemas del vehículo<sup>10</sup>.

En el caso de la energía generada por las vibraciones absorbidas en el sistema de suspensión, Xie y colaboradores diseñaron un dispositivo en el que el muelle de la suspensión se conecta a un sistema de palanca que transfiere la presión a un material piezoeléctrico, trasladando de forma óptima las vibraciones absorbidas por la amortiguación<sup>11</sup>. Estos autores demostraron que era posible generar una potencia de 738 Watts para un vehículo moviéndose a 125 km/h sobre una carretera suficientemente rugosa. Este experimento demuestra el potencial que podría tener el desarrollo de materiales piezoeléctricos más eficientes, así como el diseño de dispositivos de transferencia de energía mecánica al transductor piezoeléctrico, en la mejora de la eficiencia energética de la industria del automóvil.

#### ● **Dispositivos implantables o llevables.**

El aumento en la esperanza de vida y los avances médicos han producido un aumento espectacular en el número de dispositivos implantables –como prótesis, marcapasos, bombas de insulina, etc.–, muchos de los cuales necesitan ser alimentados de forma continua por una batería. Aunque su consumo

es muy pequeño, esas baterías deben ser reemplazadas al cabo de unos cuantos años, lo que suele implicar una o más intervenciones a lo largo de la vida del paciente.

Los latidos del corazón, el cambio de volumen de los pulmones durante la respiración o las fluctuaciones en las dimensiones de las arterias debidas a la circulación sanguínea producen variaciones de presión que pueden ser recogidas y aprovechadas por dispositivos piezoeléctricos para alimentar marcapasos y otros dispositivos médicos<sup>12</sup>. Los materiales piezoeléctricos híbridos (flexibles) como los descritos anteriormente juegan un papel muy importante en este tipo de aplicaciones.

El continuo movimiento del cuerpo es además una fuente de energía mecánica que puede ser utilizada mediante dispositivos piezoeléctricos llevables, incorporados en ropa y calzado (textiles funcionales)<sup>13</sup>. De nuevo, los piezoeléctricos flexibles, basados en polímeros conductores o compuestos cerámico/orgánico, son los materiales más interesantes para este tipo de desarrollos, que añaden valor a productos clásicos y de uso masivo.

El diseño de nuevos materiales piezoeléctricos –cerámicos para aplicaciones a temperaturas elevadas o compuestos orgánico/inorgánico para aplicaciones donde la flexibilidad sea un requisito importante– y el diseño (ingeniería) de dispositivos de transferencia eficiente de la energía mecánica al elemento funcional marcarán el desarrollo de esta área de trabajo en los próximos años.

10. N. Makki et al. Battery-and wire-less tire pressure measurement systems (TPMS) Sensor Microsyst.Technol. 18, 1201, 2012.

F. Khameneifar et al. Energy harvesting from pneumatic tires using piezoelectric transducers. ASME 2008 Conf. on Smart Materials, Adaptive Structures, and Intelligent Systems 331.

D. Van den Ende et al. Direct strain energy harvesting in automobile tires using piezoelectric PZT-polymer composites. Smart Mater. Struct. 21, 015011, 2011.

11. X. Xie et al. Energy harvesting from a vehicle suspension system. Energy 86, 385, 2015.

12. Y. Qi et al. Piezoelectric Ribbons Printed onto Rubber for Flexible Energy Conversion. Nano Lett. 10, 524, 2010.

M. Amin Karami et al. Powering pacemakers from heartbeat vibrations using linear and nonlinear energy harvesters. Appl. Phys. Lett. 100, 042901, 2012.

13. T. Starner, J. A. Paradiso. Human generated power for mobile electronics Low-Power Electronics Design. Ed C Piguet (Boca Raton, FL: CRC Press), 2004.

S. Waqar et al. Electronic Textiles. Piezoelectric energy harvesting from intelligent textiles. Smart Fabrics and Wearable Technology 173, 2015.

I. Krucinska et al. Piezoelectric textiles: state of the art. Materials Technology. Advanced Performance Materials 25, 93, 2010.

## 2. Reutilizar el calor para producir energía eléctrica: materiales termoeléctricos

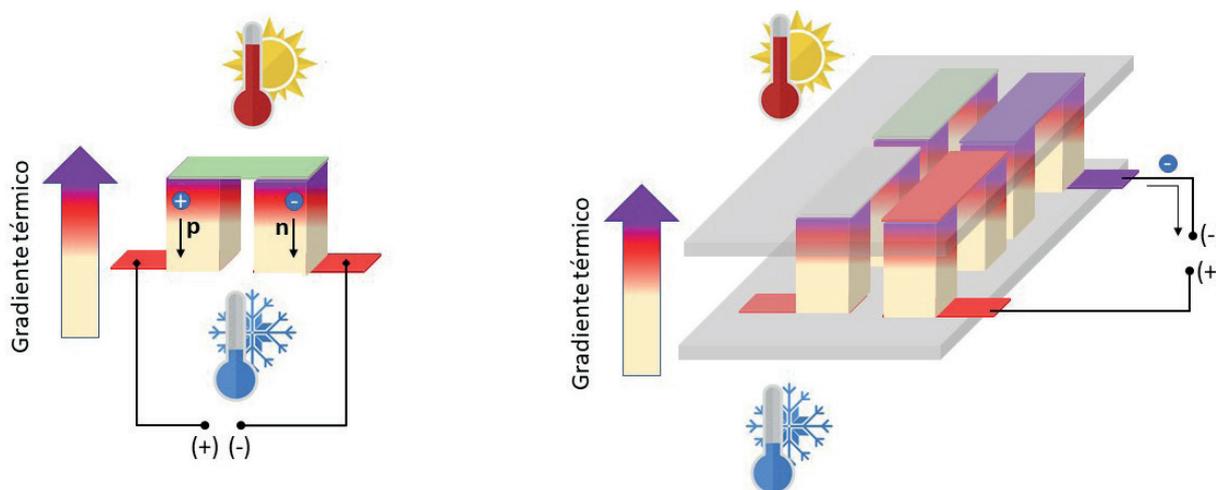
Cuando se establece una diferencia de temperatura entre dos extremos de un conductor eléctrico se genera una diferencia de potencial entre esos puntos, debido a un cambio en la distribución de electrones en el sistema. Este efecto se conoce como efecto Seebeck y la relación entre la diferencia de potencial y la diferencia de temperatura se conoce como voltaje Seebeck o voltaje termoeléctrico. La magnitud de este efecto va desde menos de 1 microvoltio por grado en los metales hasta varios cientos de microvoltios por grado en algunos semiconductores.

En un dispositivo termoeléctrico (o celda Peltier) se agrupan parejas de semiconductores dopados

$p$  y  $n$  para aumentar la eficiencia del dispositivo. Estas parejas  $p/n$  se conectan eléctricamente en serie y en paralelo respecto al gradiente térmico –como se muestra en la figura 2– para maximizar el voltaje producido en respuesta a una diferencia de temperatura.

Como cualquier máquina térmica que opera entre un foco caliente, a una temperatura  $T_c$ , y un foco frío, a  $T_f$ , su rendimiento está limitado por la relación  $(T_c - T_f)/T_c$ . En el caso de un generador termoeléctrico como el del esquema de la figura 2, el rendimiento final ( $R$ ) está determinado también por el valor de una variable ( $Z$ ) denominada figura de mérito termoeléctrica:

$$R = \frac{\Delta T}{T_c} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} - \frac{T_f}{T_c}}$$



**Figura 2.** Esquema de un par de semiconductores  $p$  y  $n$  conectados para generar energía eléctrica a partir de un gradiente térmico. A la derecha se muestra el esquema de un dispositivo termoeléctrico formado por multitud de pares  $p/n$ , para aumentar la respuesta termoeléctrica.

La figura de mérito es una medida de la efectividad con la que los materiales que componen el dispositivo termoeléctrico transforman la energía térmica en eléctrica. Es una medida de la relación entre los coeficientes de transporte térmico y eléctrico del material:

$$Z = \frac{S\sigma}{k}$$

Por tanto, un buen material termoeléctrico debe combinar un elevado efecto Seebeck ( $S$ ) con una elevada conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) y una baja conductividad térmica ( $k$ ). El problema es que esos coeficientes no son independientes, sino que todos ellos son proporcionales a la densidad de portadores eléctricos en el sistema, por lo que todos evolucionan en la misma dirección –aumentan o disminuyen a la vez al modificar químicamente la conductividad del sistema–, lo que complica la optimización de  $Z$ .

Los mejores materiales termoeléctricos presentan valores de  $ZT$  en el entorno de 1-2 a las temperaturas óptimas de trabajo<sup>14</sup>. Para que estos dispositivos sean competitivos con otras formas de generación de energía a partir de fuentes térmicas, su figura de mérito debería aumentar hasta  $ZT=4-10$ , es decir, los valores actuales de  $Z$  deberían, al menos, duplicarse.

En la actualidad, a pesar de este relativamente bajo rendimiento, tienen gran utilidad en aplicaciones donde no existen otras alternativas a la generación de energía –el calor es una fuente

ubicua de energía– y donde su fiabilidad –no tienen partes móviles y por tanto presentan gran resistencia al desgaste y son silenciosos– es un requisito.

La investigación en nuevos materiales termoeléctricos se centra por tanto en el desarrollo de materiales que combinen baja conductividad térmica con una conductividad eléctrica moderada-alta.

## MATERIALES

Probablemente, el material termoeléctrico más utilizado para aplicaciones cercanas a temperatura ambiente es el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Este es un semiconductor tipo  $n$ , que presenta un máximo de  $ZT=1$  a una temperatura de 100 °C, aproximadamente.

El  $\text{PbTe}$ ,  $\text{CoSb}_3$  dopado con  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ce}$ , etc. o las aleaciones de  $\text{SiGe}$  son otros semiconductores tipo  $n$ , con valores máximos de  $ZT$  en torno a 1 a sus temperaturas óptimas de trabajo (400 °C, 600 °C y 900 °C, respectivamente).

Muchos de estos semiconductores se pueden dopar químicamente para obtener su equivalente tipo  $p$ , lo que permite fabricar juntas termoeléctricas  $p-n$  como la de la figura, con un rendimiento óptimo y una excelente compatibilidad química.

Otros semiconductores tipo  $p$  con valores elevados de  $ZT=1-1.5$  a temperaturas de trabajo de 600-1000 °C son el  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  y el  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ .<sup>15</sup>

Todos estos materiales tienen en común estructuras químicas complejas, muy anisotrópicas, con multitud de sustituciones atómicas (aleaciones) o con huecos muy grandes en su estructura (como el caso de las

14. La figura de mérito termoeléctrica se indica normalmente multiplicada por la temperatura de trabajo, para convertirla en un número adimensional.

15. G. J. Snyder et al. Complex Thermoelectric Materials. Nature Materials 7, 105, 2008.



skutteruditas,  $\text{CoSb}_3$ ), donde los iones pueden sufrir desplazamientos grandes de su posición de equilibrio, reduciendo la conductividad térmica del material.

Como se puede apreciar, es la combinación de elementos de postransición (grupos 14-16) los que presentan las mejores propiedades termoeléctricas. Esto es debido a su enlace covalente, que da lugar a materiales con buenas propiedades mecánicas, semiconductores con un *gap* de energía del orden de 100-200 meV, lo que produce una buena conductividad eléctrica a temperatura ambiente o mayor y un elevado efecto Seebeck.

Sin embargo, estos materiales presentan varios problemas que hacen deseable la formulación de alternativas. En primer lugar, se trata en muchos casos de elementos no demasiado abundantes y contaminantes, como en el caso del Pb. Por otra parte, muchos de ellos no son estables en atmósferas oxidantes a temperaturas elevadas, por lo que deben ser convenientemente encapsulados.

En los últimos años se han explorado las propiedades termoeléctricas de otros sistemas más estables a alta temperatura y resistentes a la corrosión, como el CrN, InN, AlGaNa y algunos óxidos ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ), obteniéndose resultados prometedores<sup>16</sup>. En particular, la dureza y resistencia química de los nitruros los hace, en mi opinión, especialmente atractivos para su investigación en este campo y para el

desarrollo de dispositivos con aplicaciones a alta temperatura, como en sistemas de automoción.

## APLICACIONES



La temperatura a la que el material termoeléctrico presenta su máximo rendimiento determina en gran medida sus aplicaciones.

● **Termoeléctricos en automoción.** La eficiencia de un motor de combustión puede rondar el 30 %, dependiendo de las condiciones de operación y del diseño del motor. Una parte muy importante de la energía del combustible se pierde en forma de calor en el radiador o a lo largo del sistema de escape de los gases de combustión.

En el caso del radiador, se alcanzan temperaturas de 100-130 °C, mientras que los gases de escape alcanzan temperaturas de unos 500°-600 °C, lo que resulta en temperaturas de más de 200 °C a lo largo del tramo medio del escape en poco más de dos minutos después del arranque. En estos intervalos de temperaturas, los módulos basados en  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  tienen un rendimiento óptimo<sup>17</sup>. Pruebas reales en diversos tipos de vehículos han demostrado la posibilidad de recuperar cantidades significativas de energía de este calor perdido, entre 200 W y 900 W, dependiendo del diseño de los módulos instalados en el vehículo, su posición, número de módulos y tipo de vehículo<sup>18,19</sup>.

16. F. Rivadulla, et al. Reduction of the bulk modulus at high pressure in CrN. *Nature Mater* 8, 947, 2009.  
 C. X. Quintela et al. Epitaxial CrN Thin Films with High Thermoelectric Figure of Merit. *Adv. Mater.* 27, 3032, 2015.  
 Y. Feng et al. Advanced Metal Oxides and Nitrides Thermoelectric Materials for Energy Harvesting. *ES Mater. Manuf.*, 1, 13, 2018.  
 Y. Yin et al. Recent advances in oxide thermoelectric materials and modules. *Vacuum* 146, 356, 2017.  
 J. He et al. Advances in Thermoelectric Materials research: Looking back and moving forward. *Science* 357, 2017.
17. R. Rodríguez. Review and Trends of Thermoelectric Generator Heat Recovery in Automotive Applications. *IEEE Transactions on Vehicular Technology* 2019.  
 Z-G. Shen et al. Automotive exhaust thermoelectric generators: Current status, challenges and future prospects. *Energy Conversion and Management* 195, 1138, 2019.
18. E.F. Thacher et al. Testing of an automobile exhaust thermoelectric generator in a light truck. *Proc Inst Mech Eng*, 221, 95, 2007.  
 X. Liu et al. Performance analysis of a waste heat recovery thermoelectric generation system for automotive application. *Energy Convers Manage*, 90, 121, 2015.  
 C. Yu et al. Thermoelectric automotive waste heat energy recovery using maximum power point tracking. *Energy Convers Manage*, 50, 1506 2009.
19. X. Li et al. Optimization of Thermoelectric Modules' Number and Distribution Pattern in an Automotive Exhaust Thermoelectric Generator. *IEEE Access* 7, 72143, 2019.

Otros materiales con buen rendimiento en este intervalo de temperaturas y que han sido probados en módulos termoeléctricos en vehículos reales son las skutteruditas<sup>20</sup>. Estos materiales son más baratos en su fabricación que los basados en Bi-Te, por lo que se han fabricado módulos mixtos skutterudita/BiTe que aprovechan la energía perdida en un intervalo amplio de temperaturas. Para una revisión sobre los materiales y diseños utilizados en la actualidad en la industria del automóvil, así como los retos futuros en este sector, se puede consultar la referencia [21].

Varias marcas comerciales de alta gama ya montan sistemas termoeléctricos de recuperación de energía en algunos de sus vehículos. Además, algunos trabajos sugieren la posibilidad de utilizar sistemas termoeléctricos basados en Bi-Te acoplados al radiador para sustituir el alternador del vehículo<sup>22</sup>.

● **Sistemas implantables y llevables.** Otra área de investigación muy activa en este tipo de sistemas de captación y transformación de energía es el desarrollo de sistemas termoeléctricos implantables y llevables que utilicen la energía del cuerpo humano para producir energía eléctrica<sup>23</sup>.

En este tipo de aplicaciones, la flexibilidad, además de la eficiencia, es un requisito indispensable, ya que el sistema debe mantener su rendimiento incluso cuando se dobla durante el uso<sup>24</sup>. Por ello, los materiales

y los procesos de fabricación, además del diseño del propio dispositivo, deben modificarse para asegurar esas propiedades mecánicas.

En los últimos años se han realizado diversas aproximaciones a este problema, que implican la fabricación de materiales compuestos, polímeros termoeléctricos, etc. Por ejemplo, We et al.<sup>25</sup> demostraron la posibilidad de fabricar termoeléctricos flexibles con buen rendimiento a partir de pastas termoeléctricas compuestas por cargas de Bi-Te (75 % en peso) en vidrio pulverizado y un aglutinante. Estos materiales pueden fluidificarse suficientemente, mediante el uso de aglutinantes adecuados, hasta llegar a tener la consistencia de una tinta que se puede imprimir sobre tela<sup>26</sup>.

La impresión de tintas termoeléctricas en la fabricación de termoeléctricos flexibles para aplicaciones implantables o textiles es una de las áreas de mayor desarrollo en la actualidad<sup>27</sup>.

Hyland y colaboradores demostraron la efectividad de estos dispositivos mediante la impresión de un sistema termoeléctrico en una camiseta, capaz de generar unos 10-20 microWatts/cm<sup>2</sup>. Estos dispositivos pueden reducir el consumo de batería de pequeños dispositivos médicos implantables, como marcapasos, bombas de insulina, etc.<sup>28</sup>

Otras soluciones para la fabricación de materiales termoeléctricos flexibles incluyen el depósito de películas delgadas de Bi-Te

20. J. R. Salvador et al. Thermal to Electrical Energy Conversion of Skutterudite-Based Thermoelectric Modules. *J. R. J. Journal of Elec Materi* 42, 1389, 2013.
21. Zu-Guo Shen et al. Automotive exhaust thermoelectric generators: Current status, challenges and future prospects. *Energy Conversion and Management* 195, 1138, 2019.
22. D. Crane et al. Towards Optimization of Automotive Waste Heat Recovery Using Thermoelectrics. SAE Technical Paper 2001-01-1021, 2001, <https://doi.org/10.4271/2001-01-1021>.
23. A. Nozariasbmarz et al. Review of wearable thermoelectric energy harvesting: From body temperature to electronic systems. *Applied Energy*, 258, 114069, 2020.
24. D. L. Wen et al. Wearable multi-sensing double-chain thermoelectric generator. *Microsyst Nanoeng* 6, 68, 2020.
25. J.H. We et al. Hybrid composite of screen-printed inorganic thermoelectric film and organic conducting polymer for flexible thermoelectric power generator. *Energy* 73, 506, 2014.
26. M.-K. Kim et al. Wearable thermoelectric generator for harvesting human body heat energy. *Smart Mater. Struct.* 23, 105002, 2014.
27. Z. Lu, M. Layani et al. Fabrication of flexible thermoelectric thin film devices by inkjet printing. *Small* 10, 3551, 2014.
28. M. Hyland et al. Wearable thermoelectric generators for human body heat harvesting. *Appl. Energy* 182, 518, 2016.



sobre Kapton y otros polímeros de soporte con buenas propiedades mecánicas<sup>29</sup> o la utilización de materiales más novedosos, como las películas de nanotubos de carbono.

En este sentido, Choi et al.<sup>30</sup> desarrollaron un dispositivo termoeléctrico flexible basado únicamente en películas de nanotubos de carbono. Estos materiales pueden ser dopados, resultando en conductividades tipo *p* y tipo *n*, dependiendo del proceso químico al que sean sometidos. Como resultado, se pueden fabricar uniones *p/n* como las del dispositivo termoeléctrico de la figura 2, en una lámina continua de nanotubos, mediante un proceso de deposición desde disolución.

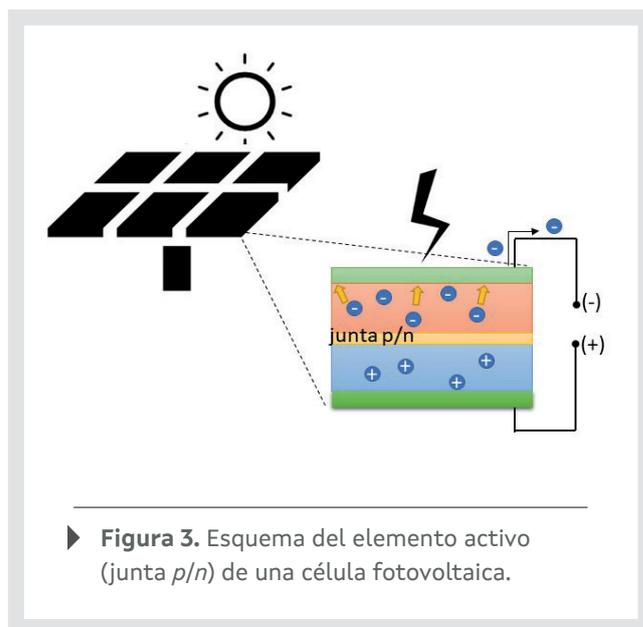
Estos autores observaron que dispositivos flexibles de este tipo colocados en la muñeca son capaces de captar el calor corporal y obtener unos 3.5 mV de potencial eléctrico (con una diferencia de temperatura estable de unos 7 °C entre la temperatura corporal y el exterior). Ese potencial eléctrico corresponde a unos 170 mV/g de material o, lo que es lo mismo, 9 g de este dispositivo termoeléctrico basado en películas de nanotubos de carbono generan el mismo potencial (1,5 V) que produce una batería AA comercial.

Los retos (y oportunidades) que enfrentan la química y la ciencia de materiales en el desarrollo de nuevos materiales termoeléctricos son muchos y muy variados: la necesidad de desarrollar materiales termoeléctricos estables a altas temperaturas y con buenas propiedades mecánicas, el diseño de módulos optimizados de bajo peso para aplicaciones en la industria del automóvil, la obtención de materiales flexibles para aplicaciones textiles, el desarrollo de nuevos métodos de síntesis y sinterizado, etc. Todo

ello redundará en un menor consumo y un uso más eficiente de la energía, fundamental para alcanzar unos objetivos medioambientales que serán cada vez más exigentes.

### 3. Materiales para células solares: la energía eléctrica de la luz del sol

Las células solares o células fotovoltaicas son dispositivos que captan la energía de la luz solar y la convierten en energía eléctrica, mediante el efecto fotovoltaico. El elemento funcional de las células fotovoltaicas es una pareja de semiconductores (junta *p/n*) con una composición química tal que en su unión se genera un campo eléctrico. Cuando la luz del sol incide sobre el dispositivo, los electrones de la junta *p/n* absorben parte de la energía de los fotones de la luz, dando lugar a una corriente eléctrica que puede ser utilizada para realizar un trabajo.



► **Figura 3.** Esquema del elemento activo (junta *p/n*) de una célula fotovoltaica.

29. L. Francioso, et al. Flexible thermoelectric generator for ambient assisted living wearable biometric sensors. *J. Power Sources* 196, 3239, 2011.

30. J. Choi et al. High-Performance, Wearable Thermoelectric Generator Based on a Highly Aligned Carbon Nanotube Sheet. *ACS Appl. Energy Mater.* 3, 1199, 2020.

El material semiconductor más utilizado en la fabricación de células solares es el silicio, elemento que se obtiene a partir de la sílice  $\text{SiO}_2$  (cuarzo) del cual Galicia cuenta con una importante industria de producción y transformación (Ferroatlántica-Ferroglobe<sup>31</sup>).

Las primeras células solares se fabricaban con Si monocristalino, crecido a partir de un cristal semilla extraído de una masa de silicio fundido. Los lingotes producidos de esta manera se cortan, pulen y dopan químicamente para crear la unión *p/n* con la conductividad requerida. Los dispositivos fotovoltaicos fabricados con silicio monocristalino son muy eficientes, pero su proceso de fabricación es laborioso y muy costoso energéticamente, lo que se traduce en un precio elevado respecto a otras alternativas, como son las celdas de Si policristalino y Si amorfo.

En las celdas solares policristalinas el elemento fotovoltaico de Si está formado por multitud de cristales, obtenidos mediante la cristalización directa de Si fundido. La disminución en los costes de fabricación de estas celdas solares compensa su menor rendimiento respecto a las de Si monocristalino.

En el caso de las celdas solares amorfas, el Si se deposita directamente sobre un sustrato amorfo, como un vidrio o un sustrato flexible (metálico, polimérico, etc.). Estas celdas solares, de nuevo con un rendimiento menor que las dos anteriores, presentan ventajas que las hacen muy atractivas desde el punto de vista de su producción. Además, se pueden fabricar en forma de película delgada (*thin-film solar cells*), lo que las hace flexibles y amoldables a superficies irregulares. Estas celdas de película delgada utilizan menos del 1% del Si necesario para una celda cristalina

y su fabricación es factible mediante métodos escalables, como el *sputtering*.

El Si dopado no es el único semiconductor utilizado en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, en particular en el caso de las celdas de película delgada. Otras alternativas a este elemento son el arseniuro de galio (GaAs), el telururo de cadmio (CdTe) o el seleniuro de cobre e indio ( $\text{CuInSe}_2$ ), todos ellos semiconductores formados por combinación de un elemento no metálico del grupo 16 y un elemento metálico, de transición o post-transición, normalmente de la serie 4d. Esta combinación da lugar a enlaces covalentes con una energía de excitación electrónica (*gap* de energía) menor de 2 eV.

Estos sistemas presentan un rendimiento mayor que el Si-amorfo, pero contienen elementos menos abundantes y, en muchos casos, tóxicos y medioambientalmente peligrosos, lo que aumenta los requerimientos de control sobre su fabricación y reciclaje.

Según datos del National Renewable Energy Laboratory de EE. UU.<sup>32</sup>, el rendimiento de módulos de GaAs o Si monocristalino está en el entorno del 30 % para celdas, mientras que se reduce hasta el 20 % para Si policristalino o 10 % para el caso amorfo en película delgada. Mediante la combinación de diversos semiconductores en celdas con múltiples juntas *p/n* se ha conseguido un rendimiento del 47 %, aunque la fabricación de este tipo de dispositivos es todavía muy compleja y cara, lo que limita su utilización en la fabricación de paneles solares de amplio uso.

Otro tipo de materiales utilizados en la producción de células solares son los basados en halogenuros organometálicos con estructura de perovskita, del tipo  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )<sup>33</sup>.

31. <https://www.ferroglobe.com/>

32. <https://www.nrel.gov/index.html>.

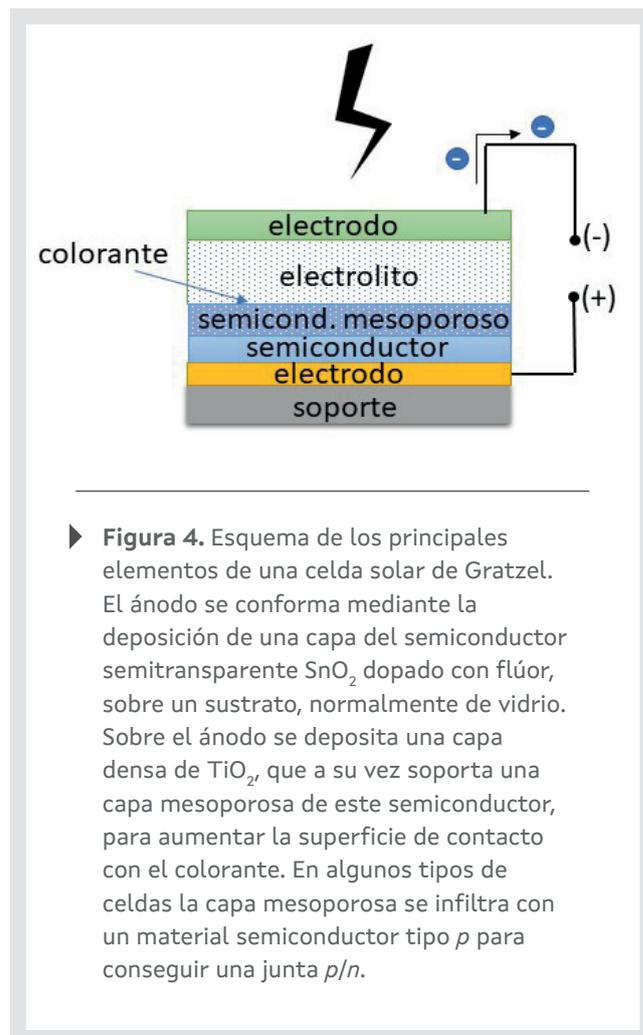
33. A. Kojima et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050, 2009.  
 Nam-GyuPark. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today* 18, 65, 2015.  
 Victoria Gonzalez-Pedro et al. General Working Principles of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* 14, 888, 2014.  
 M.Khalaji Assadi et al. Recent progress in perovskite solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, Part 2, 2812, 2018.  
 N. G. Park.- Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today* 18, 65, 2015.

Estos materiales actúan como colorantes, que absorben la energía de la luz solar y la transforman en energía eléctrica en un dispositivo que funciona como una batería, con un cátodo y un ánodo sumergidos en un electrolito. En estas células solares, conocidas como células solares sensibilizadas por colorante (*dye-sensitized solar-cells*) o celdas de Gratzel, la luz del sol oxida el colorante (en este caso la perovskita), que transfiere sus electrones a un ánodo, normalmente de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso. Esos electrones se conectan mediante un circuito externo a un cátodo (contraelectrodo de la celda), donde es reinyectado a las moléculas de colorante, que se regeneran y están listas para comenzar un nuevo ciclo.

Las celdas solares de Gratzel se fabrican en forma de película delgada, mediante métodos compatibles con deposición química en solución, lo que facilita y abarata su producción a gran escala. Sin embargo, a pesar de la facilidad de producción y rendimiento relativamente elevado (del orden del 10-15 %<sup>34</sup>), presentan problemas de estabilidad química que limitan su vida útil y que todavía ofrecen un gran margen de mejora.

Por otra parte, la gran cantidad de materiales implicados en la fabricación de una de estas celdas (más allá de los elementos fotoactivos), muchos de ellos con un gran margen de optimización de sus propiedades, dan una idea del enorme potencial de mejora de estos dispositivos y de la contribución fundamental que jugará la ciencia de materiales y la química de materiales durante los próximos años (ver figura 4). La sustitución del Pb por otros materiales menos dañinos para el medio ambiente, el desarrollo de metodologías de encapsulamiento de los materiales de la celda –que reduzcan su degradación sin afectar al rendimiento del dispositivo– o el desarrollo de metodologías de

escalado en la producción son algunos de los retos que deben resolverse en el futuro cercano para que esta tecnología sustituya al Si.



► **Figura 4.** Esquema de los principales elementos de una celda solar de Gratzel. El ánodo se conforma mediante la deposición de una capa del semiconductor semitransparente  $\text{SnO}_2$  dopado con flúor, sobre un sustrato, normalmente de vidrio. Sobre el ánodo se deposita una capa densa de  $\text{TiO}_2$ , que a su vez soporta una capa mesoporosa de este semiconductor, para aumentar la superficie de contacto con el colorante. En algunos tipos de celdas la capa mesoporosa se infiltra con un material semiconductor tipo *p* para conseguir una junta *p/n*.

Otro tipo de celdas solares son las llamadas orgánicas o plásticas. Este tipo de dispositivos son celdas de película delgada basadas en polímeros semiconductores o pequeñas moléculas orgánicas. En su versión más simple, las moléculas orgánicas se colocan entre dos electrodos metálicos con una función de trabajo – la energía requerida para arrancar un electrón de la superficie del metal y oxidarlo– muy diferente.

34. J. Burschka et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. Nature 499, 316 2013.

Normalmente se utilizan como electrodos InSnO, ITO (alta resistencia a la oxidación) y Al (baja energía de oxidación). La diferencia de función de trabajo entre ambos genera un campo eléctrico en la película orgánica, suficiente como para excitar electrones entre sus bandas de valencia y conducción. Esos electrones son transportados hacia uno de los electrodos y conducidos al circuito externo<sup>35</sup>.

Las moléculas orgánicas de este tipo de celdas se fabrican y depositan mediante métodos químicos en disolución, fácilmente escalables y de bajo coste. Esto, combinado con la gran versatilidad que ofrecen los métodos de síntesis orgánica, permitirá aumentar la eficiencia de este tipo de celdas en los próximos años, hasta situarlas en posiciones de competitividad con las actuales, basadas en Si y otros semiconductores inorgánicos.

## CONCLUSIONES

Desarrollar métodos de captación, transformación y almacenamiento de energía más sostenibles que los que se han venido utilizando de forma intensiva durante todo el siglo XX es una necesidad inaplazable.

Existen en Galicia grupos de investigación en diversas áreas de la química, la física y ciencia de materiales con potencial para realizar contribuciones importantes en algunas de las áreas descritas en este artículo.

Muchos de los dispositivos descritos en este artículo implican a una gran cantidad de materiales con diversa funcionalidad y composición: moléculas orgánicas fotosensibles, semiconductores inorgánicos, cerámicas refractarias semiconductoras o aislantes, polímeros conductores, metales, etc. A esto se une el desarrollo de nuevos métodos de síntesis, deposición y escalado: síntesis orgánica e inorgánica, deposición de películas delgadas desde disoluciones o sistemas sólidos (*sputtering*), ensamblado de materiales con distinta reactividad y compatibilidad química, etc.



35. K. Leo. Organic Photovoltaics. Nature Reviews 1, 2016.  
D. Wohrle et al. Organic Solar Cells. Advanced Materials 3, 129, 1991.

La Agrupación Estratégica de Materiales (AEMAT) y el CIQUS, ambos en la Universidade de Santiago de Compostela (USC), desarrollan líneas de investigación relacionadas con materiales con funcionalidad termoeléctrica, piezoeléctrica y fotovoltaica. Además, en estos institutos de investigación se desarrollan metodologías sintéticas importantes en la preparación de estos materiales en diversas formas: películas delgadas, nanopartículas, materiales masivos y sistemas compuestos orgánico/inorgánico<sup>36</sup>.

Asimismo, en el Laboratorio de Plásticos de la Universidade da Coruña (UDC)<sup>37</sup> se desarrollan polímeros conductores –puros o híbridos con cargas de diversas composiciones– con funcionalidad termoeléctrica. En el Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA)<sup>38</sup> también se trabaja en tecnologías sintéticas de nuevos materiales híbridos ferroeléctricos y piezoeléctricos.

El Centro de Investigación Tecnológico Industrial (MTI)<sup>39</sup> de la Universidade de Vigo (UVigo) y otros grupos de esta universidad<sup>40</sup> desarrollan materiales con funcionalidad piezoeléctrica y diversos tipos de semiconductores con aplicaciones en diferentes clases de dispositivos para la captación de energía.

Algunos centros tecnológicos de Galicia, como el Centro Tecnológico del Automóvil de Galicia (CTAG)<sup>41</sup>, el Centro Tecnológico AIMEN<sup>42</sup> o Centro Tecnológico de Investigación Multisectorial (CETIM)<sup>43</sup>, llevan a cabo proyectos de investigación y desarrollo de materiales funcionales, algunos de ellos con propiedades similares a las descritas en este trabajo o con métodos de fabricación o deposición similares.

La colaboración entre los grupos de investigación de las universidades y centros de I+D y las empresas de Galicia, enfocada a resolver objetivos concretos y con financiación estable en el tiempo, podría resultar en nuevos productos de alto valor añadido en un área que seguirá creciendo durante los próximos años.



36. <https://www.usc.es/ciqus/es>

37. <http://grupolimeros.com/index.php/contact/laboratorio-de-plasticos>; L. Horta-Romarisa et al. Thermoelectric properties and intrinsic conduction processes in DBSA and NaSIPA doped polyanilines. *Synthetic Metals* 243, 44, 2018.

38. <https://cica.udc.gal/es/grupo/quimica-molecular-y-de-materiales>

39. <http://mti.uvigo.es/grupos-c/9-nuevos-materiales-fa3>

40. <https://cinbio.es/gl/tnt-nanotecnologia-team-nanotech/>

41. <https://ctag.com/>

42. <https://www.aimen.es/>

43. <https://cetim.es/>