

MATERIAIS PARA O APROVEITAMENTO DE ENERXÍA



Francisco Rivadulla

Centro de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CiQUS) e Departamento de Química-Física da Universidade de Santiago de Compostela



A definición de enerxía como a capacidade para realizar un traballo sintetiza perfectamente a necesidade de dispoñer de fontes deste recurso e de métodos para aproveitalo da forma máis eficiente posible. A maior parte das revolucións tecnolóxicas ocorridas ao longo da historia da humanidade están baseadas no deseño de máquinas e dispositivos capaces de transformar a enerxía obtida de diversas fontes nun traballo útil. Isto inclúe desde as ferramentas máis primitivas ata diversos tipos de máquinas térmicas máis ou menos complexas, motores de combustión ou eléctricos, turbinas, alternadores, etc.

A ciencia de materiais, e a química en particular, xogaron un papel central nese desenvolvemento, ao posibilitar o aproveitamento de novas fontes de enerxía de modo cada vez máis eficiente

(pensemos por exemplo nos procesos de refinación de petróleo, catálise, etc.) e ao deseñar materiais coas características requiridas para a extracción deses recursos. Estes inclúen materiais refractarios para aplicacións a alta temperatura, materiais de alta dureza para recubrimentos, inertes, maleables, resistentes á presión, etc.

Nos últimos anos, o desenvolvemento de metodoloxías sintéticas avanzadas e de técnicas precisas de caracterización estrutural e de composición permitiu unha nova aproximación ao aproveitamento eficiente de novas fontes de enerxía, nas que o material non é o soporte do dispositivo, senón que é o dispositivo en si mesmo. Estes son os chamados materiais funcionais, que, no caso que nos ocupa, incluírían todo tipo de materiais activos desde o punto de vista da captación e transformación de enerxía.

Neste artigo farei unha breve revisión de varios dos materiais funcionais para a captación de enerxía máis utilizados na actualidade, así como dalgunhas das aplicacións que poderían ser de interese para a industria do noso contorno: automoción, captación de enerxía das ondas mar (undimotriz) ou aplicacións en sistemas téxtiles funcionais. En concreto, centrareime nos seguintes tipos de materiais funcionais e as súas aplicacións:

1. **Materiais piezoeléctricos:**
aproveitamento de enerxía mecánica.
2. **Materiais termoeléctricos:**
aproveitamento de enerxía térmica.
3. **Materiais para células solares:**
aproveitamento de enerxía solar.

1. Aproveitamento de enerxía mecánica: os materiais piezoeléctricos

A captación ou aproveitamento da enerxía da que nos imos ocupar nesta epígrafe é a que implica a transformación directa dunha fonte ambiental de enerxía en enerxía eléctrica, mediante un material funcional que actúa como transdutor. Un material piezoeléctrico actúa como un transdutor electromecánico, é dicir, converte a enerxía dunha vibración mecánica en enerxía eléctrica.

Agás en casos excepcionais, todos os materiais son electricamente neutros. Cando aplicamos presión a un material, esta produce desprazamentos na súa estrutura atómica

e, por tanto, na distribución das súas cargas eléctricas. En certos materiais que carecen dun centro de inversión na súa estrutura interna, a aplicación dunha presión pode dar lugar a unha descompensación da carga e, por tanto, á aparición dun campo eléctrico (resposta piezoeléctrica). Nalgúns materiais, o campo eléctrico xerado por pequenas deformacións é moi grande, o que os converte en bos sistemas para a conversión de enerxía mecánica en eléctrica. A magnitude da resposta piezoeléctrica (relación voltaxe/presión) depende da estrutura e composición do material. Un exemplo clásico de material piezoeléctrico é o cuarzo: unha forza equivalente a un peso de 200 kg sobre un cubo de cuarzo dun centímetro cadrado xera unha resposta piezoeléctrica duns 10^3 voltios¹.

MATERIAIS



O material piezoeléctrico máis utilizado na actualidade é o $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, coñecido como PZT. Trátase dun material cerámico cunha boa resposta piezoeléctrica, aínda que a súa natureza cerámica o fai fráxil fronte aos ciclos de estrés aos que debe estar sometido durante o seu funcionamento, sobre todo para sistemas que operan a moi altas frecuencias².

Os piezoeléctricos baseados en polímeros, como o poli (*vinylidene fluoride*) (PVDF), manteñen un bo compromiso entre a súa resposta piezoeléctrica (menor que a do PZT) e as súas excelentes propiedades mecánicas e de flexibilidade. Os elementos funcionais de PVDF poden integrarse nun dispositivo piezoeléctrico mediante eléctrodos metálicos baseados en polímeros condutores, como o poli(3,4-etilendioxi-tiofeno)/poli(4-estireno-sulfonato) [PEDOT/

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.

PSS], conformando dispositivos piezoeléctricos totalmente flexibles e moi resistentes á fatiga mecánica á que se vén sometidos estes materiais durante a súa operación.

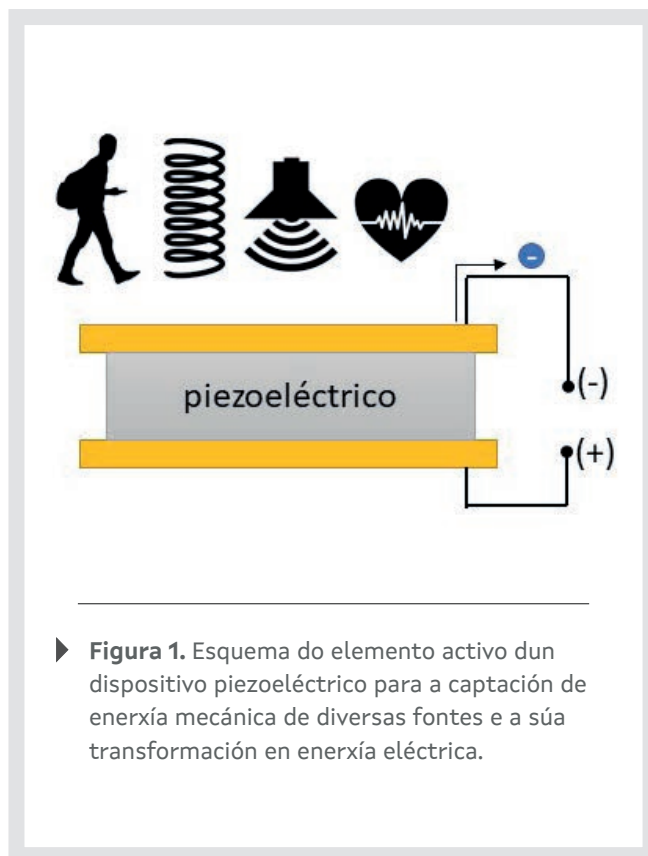
Outras aproximacións para reducir a fatiga do material piezoeléctrico inclúen a fabricación de materiais compostos, por exemplo de PZT-epoxy con diferentes cargas de material piezoeléctrico. Estes sistemas manteñen unha resposta piezoeléctrica aceptable, á vez que aumentan a vida útil do material ao reduciren a súa fatiga³.

Outros materiais piezoeléctricos utilizados na fabricación de dispositivos son o BaTiO_3 , BiTiO_3 ou o LiNbO_3 , en forma cerámica ou combinados con resinas orgánicas⁴.

APLICACIÓNS

En xeral, a captación de vibracións ambientais mediante materiais piezoeléctricos para a súa conversión en enerxía eléctrica opera en niveis da orde dos microWatts a miliWatts, suficiente como para alimentar sistemas electrónicos de baixo consumo⁵. Ademais, é moi importante o feito de que a resposta piezoeléctrica é extremadamente rápida (apta para aplicacións de alta frecuencia) e non implica partes móbiles nin a combinación de varios materiais nun dispositivo, polo que é unha tecnoloxía con multitude de aplicacións nas que a miniaturización dos dispositivos sexa un requisito importante (por exemplo, en sistemas implantables no corpo para aplicacións biomédicas).

Por outra parte, a ubicuidade das vibracións mecánicas –tanto debidas a factores ambientais como o vento (ou o son) ou os fluxos de calquera outro fluído, como ás asociadas a procesos mecánicos– fan que este tipo de materiais encontren multitude de aplicacións para o aproveitamento de enerxía, algunhas das cales se describen a continuación⁶.



- 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.
- Muzhen Xu et al. Facile Fabrication of a Flexible 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 LiNbO_3 nanowire-based nanocomposite for piezoelectric power generation. *Nanoscale Res Lett* 9, 4, 2014.
- V. S. Nguyen, et al. Nanocomposite piezoelectric films of $\text{P}(\text{VDF}/\text{TrFE})/\text{LiNbO}_3$. *J. Appl. Polym. Sci.* 129, 391 (2013).
- Existe outro uso clásico de materiais piezoeléctricos como sensores de vibracións ambientais, para o que son amplamente utilizados como elemento funcional en sónares, micrófonos ou aparellos de ecografía médica.
- Mohsen Safaei et al. A review of energy harvesting using piezoelectric materials: state-of-the-art a decader (2008–2018). *Smart Mater. Struct.* 28, 113001, 2019.



Monitorización de infraestruturas e sistemas remotos. A monitorización de infraestruturas críticas (pontes, encoros, etc.) mediante unha rede de sensores que envían datos a unha central desde unha gran cantidade de sitios remotos permite coñecer en tempo real datos estruturais que axudan ao mantemento destas construcións, incluíndo aspectos críticos como a corrosión de estruturas metálicas, a presenza de fracturas en estruturas de formigón, entre outros⁷. O gran número destes sensores de monitorización e o seu emprazamento en lugares remotos e durante longos períodos de tempo (vida útil da infraestrutura) fai que deban ser alimentados por sistemas que non requiran de recarga. Proporcionar a alimentación requirida por esta rede de sensores é un reto para a enxeñería, no que os dispositivos piezoeléctricos poderían xogar un papel protagonista no futuro. Algúns autores demostraron a utilidade de esta aproximación para monitorizar a estrutura de pontes, utilizando as vibracións creadas polos vehículos para alimentar unha rede de sensores mediante dispositivos piezoeléctricos⁸.

Durante os últimos anos, tamén se estudou a utilización de materiais piezoeléctricos para aproveitar a enerxía mecánica das ondas do mar. Neste proceso, unha boia recolle a enerxía das ondas e a transmite mediante algún sistema mecánico a un material piezoeléctrico, que transforma a enerxía mecánica en enerxía eléctrica⁹. Estas infraestruturas son cada vez

máis necesarias para monitorizar e predicir a acción das ondas, variacións na temperatura do mar ou outros factores fundamentais na protección de instalacións *off-shore*, cada vez máis habituais. O emprego deste tipo de sistemas de captación de enerxía permite alimentar os sensores instalados na estación de monitorización, eliminando a necesidade de substituír as baterías cada certos anos en sistemas de tan difícil acceso.

Captación de enerxía de vehículos. Os vehículos con motor de combustión poden aproveitar arredor do 20 % da enerxía dispoñible nos enlaces químicos das moléculas de combustible. Unha parte importante pérdese en forma de calor (aproximadamente o 60 %, sobre o que trataremos no apartado de materiais termoeléctricos), mentres que a enerxía utilizada para impulsar o coche en contra da fricción da estrada e o aire consome da orde do 10-15 % da enerxía do combustible. Como consecuencia deste rozamento, o sistema de suspensión e os pneumáticos do vehículo absorben unha gran cantidade de vibracións, que podería ser aproveitada mediante a utilización de materiais piezoeléctricos.

No caso dos pneumáticos, utilizáronse diferentes aproximacións para aproveitar a enerxía derivada das variacións de presión: resoadores piezoeléctricos ou parches que aproveitan directamente o impacto entre a banda de rodadura e a estrada. En ambos os

-
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. Analyse 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.

casos conseguiu-se xerar potencias da orde das decenas de microWatts por centímetro cadrado de dispositivo, suficiente como para alimentar sensores de monitorización da presión dos pneumáticos ou outros sistemas do vehículo¹⁰.

No caso da enerxía xerada polas vibracións absorbidas no sistema de suspensión, Xie e colaboradores deseñaron un dispositivo no que o resorte da suspensión se conecta a un sistema de panca que transfere a presión a un material piezoeléctrico, trasladando de forma óptima as vibracións absorbidas polo amortecemento¹¹. Estes autores demostraron que era posible xerar unha potencia de 738 Watts para un vehículo movéndose a 125 km/h sobre unha estrada suficientemente rugosa. Este experimento demostra o potencial que podería ter o desenvolvemento de materiais piezoeléctricos máis eficientes, así como o deseño de dispositivos de transferencia de enerxía mecánica ao transdutor piezoeléctrico, na mellora da eficiencia enerxética da industria do automóbil.

● Dispositivos implantables ou levables.

O aumento na esperanza de vida e os avances médicos produciron un incremento espectacular no número de dispositivos implantables –como próteses, marcapasos, bombas de insulina, etc.–, moitos dos cales necesitan ser alimentados de forma continua por unha batería. Aínda que o seu consumo é moi pequeno, esas baterías deben ser substituídas ao cabo duns cantos anos, o que

adoita implicar unha ou máis intervencións ao longo da vida do paciente.

Os latidos do corazón, o cambio de volume dos pulmóns durante a respiración ou as fluctuacións nas dimensións das arterias debidas á circulación sanguínea producen variacións de presión que poden ser recollidas e aproveitadas por dispositivos piezoeléctricos para alimentar marcapasos e outros dispositivos médicos¹². Os materiais piezoeléctricos híbridos (flexibles) como os descritos anteriormente xogan un papel moi importante neste tipo de aplicacións.

O continuo movemento do corpo é ademais unha fonte de enerxía mecánica que pode ser utilizada mediante dispositivos piezoeléctricos levables, incorporados en roupa e calzado (têxteis funcionais)¹³. De novo, os piezoeléctricos flexibles, baseados en polímeros condutores ou compostos cerámico/orgánico, son os materiais máis interesantes para este tipo de desenvolvementos, que engaden valor a produtos clásicos e de uso masivo.

O deseño de novos materiais piezoeléctricos –cerámicos para aplicacións a temperaturas elevadas ou compostos orgánico/inorgánico para aplicacións onde a flexibilidade sexa un requisito importante– e o deseño (enxeñería) de dispositivos de transferencia eficiente da enerxía mecánica ao elemento funcional marcarán o desenvolvemento desta área de traballo nos vindeiros anos.

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 a calor para producir enerxía eléctrica: materiais termoeléctricos

Cando se establece unha diferenza de temperatura entre dous extremos dun condutor eléctrico xérase unha diferenza de potencial entre eses puntos, debido a un cambio na distribución de electróns no sistema. Este efecto coñécese como efecto Seebeck e a relación entre a diferenza de potencial e a diferenza de temperatura coñécese como voltaxe Seebeck ou voltaxe termoeléctrica. A magnitude deste efecto vai desde menos de 1 microvoltio por grao nos metais ata varios centos de microvoltios por grao nalgúns semicondutores.

Nun dispositivo termoeléctrico (o cela Peltier) agrúpanse parellas de semicondutores dopados *p* e *n* para aumentar a eficiencia do dispositivo.

Estas parellas *p/n* conéctanse electricamente en serie e en paralelo respecto ao gradiente térmico –como se mostra na figura 2– para maximizar a voltaxe producida en resposta a unha diferenza de temperatura.

Como calquera máquina térmica que opera entre un foco quente, a unha temperatura T_c , e un foco frío, a T_f , o seu rendemento está limitado pola relación $(T_c - T_f)/T_c$. No caso dun xerador termoeléctrico como o do esquema da figura 2, o rendemento final (*R*) está determinado tamén polo valor dunha variable (*Z*), denominada figura de mérito termoeléctrica:

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

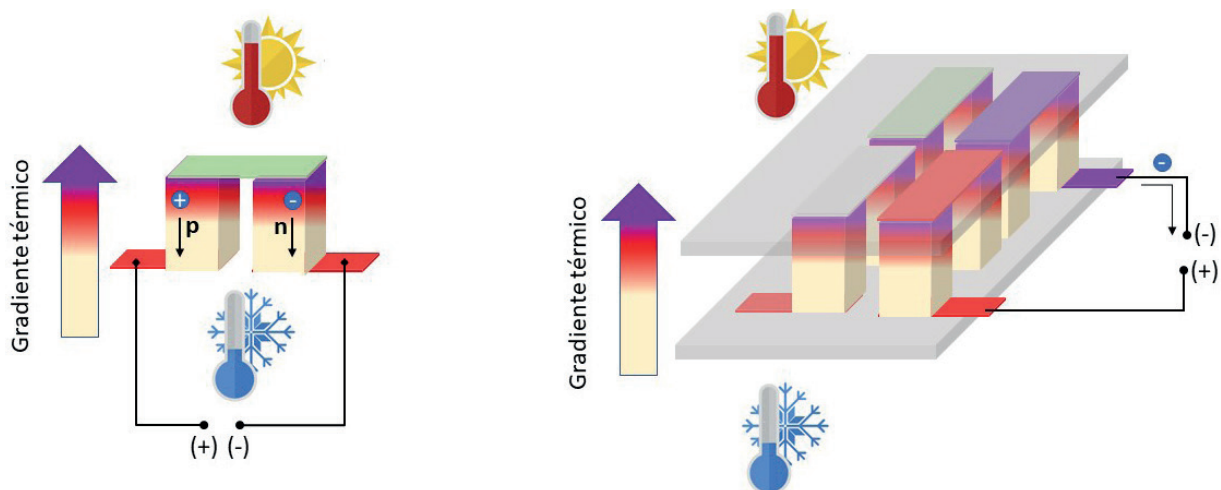


Figura 2. Esquema dun par de semicondutores *p* e *n* conectados para xerar enerxía eléctrica a partir dun gradiente térmico. Á dereita móstrase o esquema dun dispositivo termoeléctrico formado por multitude de pares *p/n*, para aumentar a resposta termoeléctrica.

A figura de mérito é unha medida da efectividade coa que os materiais que compoñen o dispositivo termoeléctrico transforman a enerxía térmica en eléctrica. É unha medida da relación entre os coeficientes de transporte térmico e eléctrico do material:

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

Por tanto, un bo material termoeléctrico debe combinar un elevado efecto Seebeck (S) cunha elevada condutividade eléctrica (σ) e unha baixa condutividade térmica (k). O problema é que eses coeficientes non son independentes, senón que todos eles son proporcionais á densidade de portadores eléctricos no sistema, polo que todos evolucionan na mesma dirección –aumentan o diminúen á vez ao modificar quimicamente a condutividade do sistema–, o que complica a optimización de Z .

Os mellores materiais termoeléctricos presentan valores de ZT na volta de 1-2 ás temperaturas óptimas de traballo¹⁴. Para que estes dispositivos sexan competitivos con outras formas de xeración de enerxía a partir de fontes térmicas, a súa figura de mérito debería aumentar ata $ZT=4-10$, é dicir, os valores actuais de Z deberían, cando menos, duplicarse.

Na actualidade, a pesar deste relativamente baixo rendemento, teñen grande utilidade aplicacións nas que non existen outras alternativas á xeración de enerxía –a calor é unha fonte ubicua de enerxía– e nas que a súa fiabilidade –non teñen partes

móbiles e por tanto presentan gran resistencia ao desgaste e son silenciosos– é un requisito.

A investigación en novos materiais termoeléctricos céntrase por tanto no desenvolvemento de materiais que combinen baixa condutividade térmica cunha condutividade eléctrica moderada-alta.

MATERIAIS

Probablemente, o material termoeléctrico máis utilizado para aplicacións próximas á temperatura ambiente é o Bi_2Te_3 . Este é un semiconductor tipo n , que presenta un máximo de $ZT=1$ a unha temperatura de 100 °C, aproximadamente.

O PbTe , CoSb_3 dopado con Fe, Ce, etc. ou as aliaxes de SiGe ou outros semicondutores tipo n , con valores máximos de ZT en torno a 1 ás súas temperaturas óptimas de traballo (400 °C, 600 °C e 900 °C, respectivamente).

Moitos destes semicondutores poden doparse quimicamente para obter o seu equivalente tipo p , o que permite fabricar xuntas termoeléctricas p - n como a da figura, cun rendemento óptimo e unha excelente compatibilidade química.

Outros semicondutores tipo p con valores elevados de $ZT=1-1.5$ a temperaturas de traballo de 600-1000 °C son O $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ e O $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ¹⁵

Todos estes materiais teñen en común estruturas químicas complexas, moi anisotrópicas, con multitude de substitucións atómicas (aliaxes) ou con ocos moi grandes na súa estrutura (como o caso das skutteruditas, CoSb_3), onde os ións poden sufrir desprazamentos grandes da súa posición de equilibrio, reducindo a condutividade térmica do material.

14. A figura de mérito termoeléctrica indícase normalmente multiplicada pola temperatura de traballo, para convertila nun número adimensional.

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



Como se pode apreciar, é a combinación de elementos de postransición (grupos 14-16) a que presenta as mellores propiedades termoeléctricas. Isto é debido ao seu enlace covalente, que dá lugar a materiais con boas propiedades mecánicas, semicondutores cun *gap* de enerxía da orde de 100-200 meV, o que produce unha boa condutividade eléctrica a temperatura ambiente ou maior e un elevado efecto Seebeck.

Porén, estes materiais presentan varios problemas que fan desexable a formulación de alternativas. En primeiro lugar, trátase en moitas ocasións de elementos non demasiado abundantes e contaminantes, como no caso do Pb. Por outra parte, moitos deles non son estables en atmosferas oxidantes a temperaturas elevadas, polo que deben ser convenientemente encapsulados.

Nos últimos anos exploráronse as propiedades termoeléctricas doutros sistemas máis estables a alta temperatura e resistentes á corrosión, como o CrN, InN, AlGaNa e algúns óxidos (ZnO, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, SrTiO_3), obténdose resultados prometedores¹⁶. En particular, a dureza e resistencia química dos nitruros fainos, na miña opinión, especialmente atractivos para a súa investigación neste campo e para o desenvolvemento de dispositivos con aplicacións a alta temperatura, como en sistemas de automoción.

APLICACIÓNS



A temperatura á que o material termoeléctrico presenta o seu máximo rendemento determina en gran medida as súas aplicacións.

● **Termoeléctricos na automoción.** A eficiencia dun motor de combustión pode aproximarse ao 30 %, dependendo das condicións de operación e do deseño do motor. Unha parte moi importante da enerxía do combustible pérdese en forma de calor no radiador ou ao longo do sistema de escape dos gases de combustión.

No caso do radiador, acádanse temperaturas de 100-130 °C, mentres que os gases de escape acadan temperaturas duns 500°-600 °C, o que resulta en temperaturas de máis de 200 °C ao longo do treito medio d escape en pouco máis de dous minutos despois do arranque. Nestes intervalos de temperaturas, os módulos baseados en Bi_2Te_3 teñen un rendemento óptimo¹⁷. Probas reais en diversos tipos de vehículos demostraron a posibilidade de recuperar cantidades significativas de enerxía desta calor perdida, entre 200 W e 900 W, dependendo do deseño dos módulos instalados no vehículo, a súa posición, número de módulos e tipo de vehículo^{18,19}.

Outros materiais con bo rendemento neste intervalo de temperaturas e que foron probados en módulos termoeléctricos en vehículos reais son as skuteruditas²⁰. Estes

16. F. Rivadulla, et al. Reduction of the bulk modulus at high pressure in CrN. *Nature Mater* 8, 947, 2009.
 C. X. QuinteA 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. *é 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. Rodriguez. 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 analyse 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.
20. J. R. Salvador et al. Thermal to Electrical Energy Conversion of Skutterudite-Based Thermoelectric Modules. *J. R. Journal of Elec Materi* 42, 1389, 2013.

materiais son máis baratos na súa fabricación que os baseados en Bi-Te, polo que se fabricaron módulos mixtos skutterudita/BiTe que aproveitan a enerxía perdida nun intervalo amplo de temperaturas. Para unha revisión sobre os materiais e deseños utilizados na actualidade na industria do automóbil, así como os retos futuros neste sector, pódese consultar a referencia [21].

Varias marcas comerciais de alta gama montan xa sistemas termoeléctricos de recuperación de enerxía nalgúns dos seus vehículos. Ademais, algúns traballos suxiren a posibilidade de utilizar sistemas termoeléctricos baseados en Bi-Te acoplados ao radiador para substituír o alternador do vehículo²².

● **Sistemas implantables e levables.** Outra área de investigación moi activa neste tipo de sistemas de captación e transformación de enerxía é o desenvolvemento de sistemas termoeléctricos implantables e levables que utilicen enerxía do corpo humano para producir enerxía eléctrica²³.

Neste tipo de aplicacións, a flexibilidade, ademais da eficiencia, é un requisito indispensable, xa que o sistema debe manter o seu rendemento incluso cando se dobra durante o uso²⁴. Por isto, os materiais e os procesos de fabricación, ademais do deseño do propio dispositivo, deben modificarse para asegurar esas propiedades mecánicas.

Nos últimos anos realizáronse diversas aproximacións a este problema, que implican a fabricación de materiais compostos, polímeros termoeléctricos, etc. Por exemplo, We et al.²⁵ demostraron a posibilidade de fabricar termoeléctricos flexibles con bo rendemento a partir de pastas termoeléctricas compostas por cargas de Bi-Te (75 % en peso) en vidro pulverizado e un aglutinante. Estes materiais poden fluidificarse suficientemente, mediante o uso de aglutinantes adecuados, ata chegar a ter a consistencia dunha tinta que se pode imprimir sobre tea²⁶.

A impresión de tintas termoeléctricas na fabricación de termoeléctricos flexibles para aplicacións implantables ou téxtiles é unha das áreas de maior desenvolvemento na actualidade²⁷.

Hyland e colaboradores demostraron a efectividade destes dispositivos mediante a impresión dun sistema termoeléctrico nunha camiseta, capaz de xerar uns 10-20 microWatts/cm². Estes dispositivos poden reducir o consumo de batería de pequenos dispositivos médicos implantables, como marcapasos, bombas de insulina, etc.²⁸

Outras solucións para a fabricación de materiais termoeléctricos flexibles inclúen o depósito de película delgadas de Bi-Te sobre Kapton e outros polímeros de soporte con boas propiedades mecánicas²⁹ ou a utilización

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.



de materiais máis novidosos, como as películas de nanotubos de carbono.

Neste sentido, Choi et al.³⁰ desenvolveron un dispositivo termoeléctrico flexible baseado unicamente en películas de nanotubos de carbono. Estes materiais poden ser dopados, resultando en condutividades tipo p e tipo n , dependendo do proceso químico ao que sexan sometidos. Como resultado, pódense fabricar unións p/n como as do dispositivo termoeléctrico da figura 2, nunha lámina continua de nanotubos, mediante un proceso de deposición desde disolución.

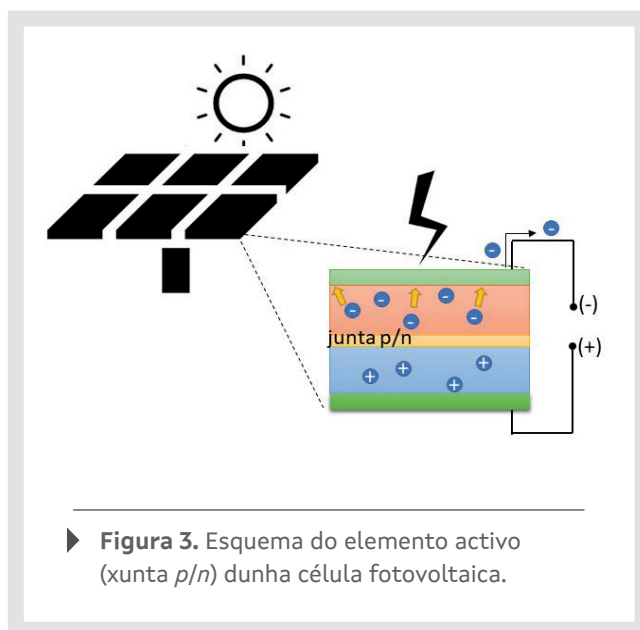
Estes autores observaron que dispositivos flexibles deste tipo colocados no pulso son capaces de captar a calor corporal e obter uns 3.5 mV de potencial eléctrico (cunha diferenza de temperatura estable duns 7 °C entre a temperatura corporal e o exterior). Ese potencial eléctrico corresponde a uns 170 mV/g de material ou, o que é o mesmo, 9 g deste dispositivo termoeléctrico baseado en películas de nanotubos de carbono xeran o mesmo potencial (1,5 V) que produce unha batería AA comercial.

Os retos (e oportunidades) que afrontan a química e a ciencia de materiais no desenvolvemento de novos materiais termoeléctricos son moitos e moi variados: a necesidade de desenvolver materiais termoeléctricos estables a altas temperaturas e con boas propiedades mecánicas, o deseño de módulos optimizados de baixo peso para aplicacións na industria do automóbil, a obtención de materiais flexibles para aplicacións téxtiles, a desenvolvemento de novos métodos de síntese e sinterizado, etc.

Todo isto redundará nun menor consumo e un uso máis eficiente da enerxía, fundamental para acadar uns obxectivos medioambientais que serán cada vez máis esixentes.

3. Materiais para células solares: a enerxía eléctrica da luz do sol

As células solares ou células fotovoltaicas son dispositivos que captan a enerxía da luz solar e a converten en enerxía eléctrica, mediante o efecto fotovoltaico. O elemento funcional das células fotovoltaicas é unha parella de semicondutores (xunta p/n) cunha composición química tal que na súa unión se xera un campo eléctrico. Cando a luz do sol incide sobre o dispositivo, os electróns da xunta p/n absorben parte da enerxía dos fotóns da luz, dando lugar a unha corrente eléctrica que pode ser utilizada para realizar un traballo.



29. L. Francioso, et al. Flexible thermoelectric generator for ambient asseted 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.

O material semiconductor máis utilizado na fabricación de células solares é o silicio, elemento que se obtén a partir da sílice SiO_2 (cuarzo) do cal Galicia conta cunha importante industria de produción e transformación (Ferroatlántica-Ferroglobe³¹).

As primeiras células solares fabricábanse con Si monocristalino, crecido a partir dun cristal semente extraído dunha masa de silicio fundido. Os lingotes producidos desta maneira córtanse, púense e dópanse quimicamente para crear a unión *p/n* coa condutividade requirida. Os dispositivos fotovoltaicos fabricados con silicio monocristalino son moi eficientes, pero o seu proceso de fabricación é laborioso e moi custoso en termos enerxéticos, o que se traduce nun prezo elevado respecto a outras alternativas, como son as celas de Si policristalino e Si amorfo.

Nas celas solares policristalinas o elemento fotovoltaico de Si está formado por multitude de cristais, obtidos mediante a cristalización directa de Si fundido. A diminución nos custos de fabricación destas celas solares compensa o seu menor rendemento respecto ás de Si monocristalino.

No caso das celas solares amorfas, o Si deposítase directamente sobre un substrato amorfo, como un vidro ou un substrato flexible (metálico, polimérico, etc.). Estas celas solares, de novo cun rendemento menor que as dos anteriores, presentan vantaxes que as fan moi atractivas desde o punto de vista da súa produción. Ademais, pódense fabricar en forma de película delgada (*thin-film solar cells*), o que as fai flexibles e amoldables a superficies irregulares. Estas celas de película delgada utilizan menos do 1% do Si necesario para unha cela cristalina

e a súa fabricación é factible mediante métodos escalables, como o *sputtering*.

O Si dopado non é o único semiconductor utilizado na fabricación de dispositivos fotovoltaicos, en particular no caso das celas de película delgada. Outras alternativas a este elemento son o arseniuro de galio (GaAs), o telururo de cadmio (CdTe) ou o seleniuro de cobre e indio (CuInSe_2), todos eles semicondutores formados por combinación dun elemento non metálico do grupo 16 e un elemento metálico, de transición ou postransición, normalmente da serie 4d. Esta combinación dá lugar a enlaces covalentes cunha enerxía de excitación electrónica (*gap* de enerxía) menor de 2 eV.

Estes sistemas presentan un rendemento maior que O Si-amorfo, pero conteñen elementos menos abundantes e, en moitos casos, tóxicos e medioambientalmente perigosos, o que aumenta os requirimentos de control sobre a súa fabricación e reciclaxe.

Segundo datos do National Renewable Energy Laboratory de EE.UU.³², o rendemento de módulos de GaAs ou Si monocristalino está na volta do 30 % para celas, mentres que se reduce ata o 20 % para Si policristalino ou 10 % para o caso do amorfo en película delgada. Mediante a combinación de diversos semicondutores en celas con múltiples xuntas *p/n* conseguiuase un rendemento do 47 %, aínda que a fabricación deste tipo de dispositivos é aínda moi complexa e cara, o que limita a súa utilización na fabricación de paneis solares de amplo uso.

Outro tipo de materiais utilizados na produción de células solares son os baseados en haloxenuros organometálicos con estrutura de perovskita, do tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I)³³.

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

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

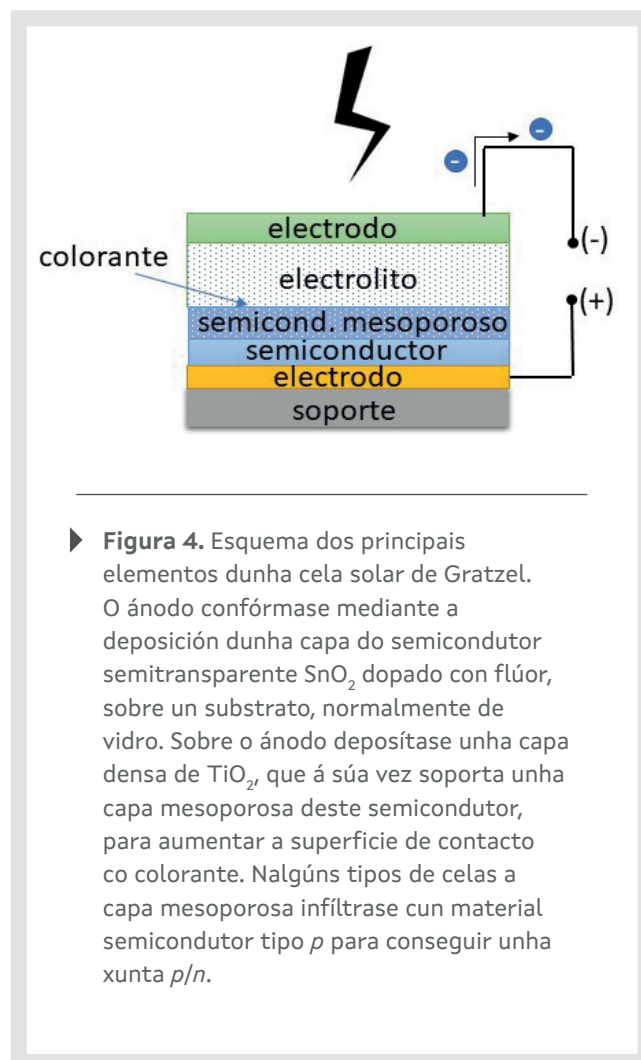
33. A. Kojima et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050, 2009.
 Nam-GyuPark. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today* 18, 65, 2015.
 Victoria Gonzalez-Pedro et al. General Working Principles 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.

Estes materiais actúan como colorantes, que absorben a enerxía da luz solar e a transforman en enerxía eléctrica nun dispositivo que funciona como unha batería, cun cátodo e un ánodo mergullados nun electrólito. Nestas células solares, coñecidas como células solares sensibilizadas por colorante (*dye-sensitized solar-cells*) o celas de Gratzel, a luz do sol oxida o colorante (neste caso a perovskita), que transfere os seus electróns a un ánodo, normalmente de TiO_2 mesoporoso. Eses electróns conéctanse mediante un circuíto externo a un cátodo (contraelectrodo da cela), onde é reinxectado ás moléculas de colorante, que se rexeneran e están listas para comezar un novo ciclo.

As celas solares de Gratzel fábrícanse en forma de película delgada, mediante métodos compatibles con deposición química en solución, o que facilita e abarata a súa produción a grande escala. Porén, a pesar da facilidade de produción e rendemento relativamente elevado (da orde do 10-15 %³⁴), presentan problemas de estabilidade química que limitan a súa vida útil e que aínda ofrecen unha gran marxe de mellora.

Por outra parte, a gran cantidade de materiais implicados na fabricación dunha destas celas (máis alá dos elementos fotoactivos), moitos deles cunha gran marxe de optimización das súas propiedades, dan unha idea do enorme potencial de mellora destes dispositivos e da contribución fundamental que xogarán a ciencia de materiais e a química de materiais durante os vindeiros anos (ver figura 4). A substitución do Pb por outros materiais menos danifios para o medio ambiente, o desenvolvemento de metodoloxías de encapsulamento dos materiais da cela –que reduzan a súa degradación sen afectar ao rendemento do dispositivo– ou o desenvolvemento de metodoloxías de escalado na produción son algúns dos retos que deben

resolverse no futuro próximo para que esta tecnoloxía substitúa o Si.



► **Figura 4.** Esquema dos principais elementos dunha cela solar de Gratzel. O ánodo confórmase mediante a deposición dunha capa do semiconductor semitransparente SnO_2 dopado con flúor, sobre un substrato, normalmente de vidro. Sobre o ánodo depositase unha capa densa de TiO_2 , que á súa vez soporta unha capa mesoporosa deste semiconductor, para aumentar a superficie de contacto co colorante. Nalgúns tipos de celas a capa mesoporosa infíltrase cun material semiconductor tipo *p* para conseguir unha xunta *p/n*.

Outro tipo de celas solares son as chamadas orgánicas ou plásticas. Este tipo de dispositivos son celas de película delgada baseadas en polímeros semicondutores ou pequenas moléculas orgánicas. Na súa versión máis simple, as moléculas orgánicas colócanse entre dous electrodos metálicos cunha función de traballo –a enerxía requirida para arrincar un electrón da superficie do metal e oxidalo– moi diferente.

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

Normalmente utilízanse como eléctrodos InSnO, ITO (alta resistencia a á oxidación) e Al (baixa enerxía de oxidación). La diferenza de función de traballo entre ambos xera un campo eléctrico na película orgánica, suficiente como para excitar electróns entre as súas bandas de valencia e condución. Eses electróns son transportados cara a un dos eléctrodos e conducidos ao circuito externo³⁵.

As moléculas orgánicas deste tipo de celas fábrícanse e deposítanse mediante métodos químicos en disolución, facilmente escalables e de baixo custo. Isto, combinado coa gran versatilidade que ofrecen os métodos de síntese orgánica, permitirá aumentar a eficiencia deste tipo de celas nos próximos anos, ata situalas en posicións de competitividade coas actuais, baseadas en Si e outros semicondutores inorgánicos.

CONCLUSIÓNS

Desenvolver métodos de captación, transformación e almacenaxe de enerxía máis sustentables que os que se veñen empregado de forma intensiva durante todo o século XX é unha necesidade inaprazable.

Existen en Galicia grupos de investigación en diversas áreas da química, a física e ciencia de materiais con potencial para realizar contribucións importantes nalgunhas das áreas descritas neste artigo.

Moitos dos dispositivos descritos neste artigo implican unha gran cantidade de materiais con diversa funcionalidade e composición: moléculas orgánicas fotosensibles, semicondutores inorgánicos, cerámicas refractarias semiconductoras ou illantes, polímeros condutores, metais, etc. A isto únese o desenvolvemento de novos métodos de síntese, deposición e escalado: síntese orgánica e inorgánica, deposición de películas delgadas desde disolucións o sistemas sólidos (*sputtering*), ensamblado de materiais con distinta reactividade e compatibilidade química, etc.



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



A Agrupación Estratéxica de Materiais (AEMAT) e o CIQUS, ambos na Universidade de Santiago de Compostela (USC), desenvolven liñas de investigación relacionadas con materiais con funcionalidade termoeléctrica, piezoeléctrica e fotovoltaica. Ademais, nestes institutos de investigación desenvólvense metodoloxías sintéticas importantes na preparación destes materiais en diversas formas: películas delgadas, nanopartículas, materiais masivos e sistemas compostos orgánico/inorgánico³⁶.

Así mesmo, no Laboratorio de Plásticos da Universidade da Coruña (UDC)³⁷ desenvólvense polímeros condutores –puros ou híbridos con cargas de diversas composicións– con funcionalidade termoeléctrica. No Centro de Investigacións Científicas Avanzadas (CICA)³⁸ tamén se traballa en tecnoloxías sintéticas de novos materiais híbridos ferroeléctricos e piezoeléctricos.

O Centro de Investigación Tecnolóxico Industrial (MTI)³⁹ da Universidade de Vigo (UVigo) e outros grupos desta universidade⁴⁰ desenvolven materiais con funcionalidade piezoeléctrica e diversos tipos de semicondutores con aplicacións en diferentes clases de dispositivos para a captación de enerxía.

Algúns centros tecnolóxicos de Galicia, como o Centro Tecnolóxico do Automóbil de Galicia (CTAG)⁴¹, o Centro Tecnolóxico AIMEN⁴² ou o Centro Tecnolóxico de Investigación Multisectorial (CETIM)⁴³, levan a cabo proxectos de investigación e desenvolvemento de materiais funcionais, algúns deles con propiedades similares ás descritas neste traballo ou con métodos de fabricación ou deposición similares.

A colaboración entre os grupos de investigación das universidades e centros de I+D e as empresas de Galicia, enfocada a resolver obxectivos concretos e con financiamento estable no tempo, podería resultar en novos produtos de alto valor engadido nunha área que seguirá crescendo durante os próximos anos.



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 DBSÁnd 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/>