

# MATERIALES y ENERGIA:

## retos y oportunidades

**Emilio Morán**

Departamento de Química Inorgánica  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid



Avances de la Química y su impacto en <sup>1</sup>  
la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013 1

## Indice

1. Energía: retos y oportunidades.
2. Semiconductores: fotovoltaicos y LED's
3. Termoeléctricos
4. Baterías.
5. Pilas de combustible.
6. Vehículo eléctrico
7. Superconductores.
8. Almacenamiento de hidrógeno.
9. Conclusión.

Avances de la Química y su impacto en <sup>2</sup>  
la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013 2

# Indice

1. **Energía: retos y oportunidades.**
2. Semiconductores: fotovoltaicos y LED's
3. Termoeléctricos.
4. Baterías.
5. Pilas de combustible.
6. Vehículo eléctrico
7. Superconductores.
8. Almacenamiento de hidrógeno.
9. Conclusión.

## 1. Energía: hitos y fuentes

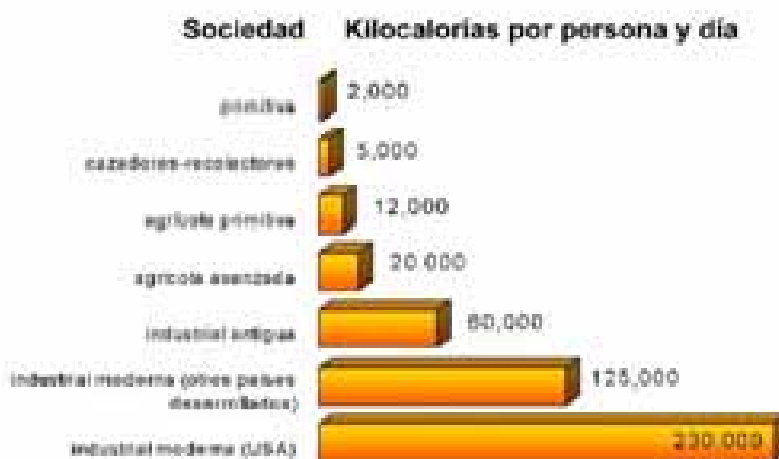


## Fuentes de energía

- Sol
- Combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural..) y no fósiles (madera, p. químicos..)
- Energías renovables: hidroeléctrica, eólica, biomasa,...
- Energía nuclear (fisión, fusión)
- Otras: geotérmica, mareas, etc.

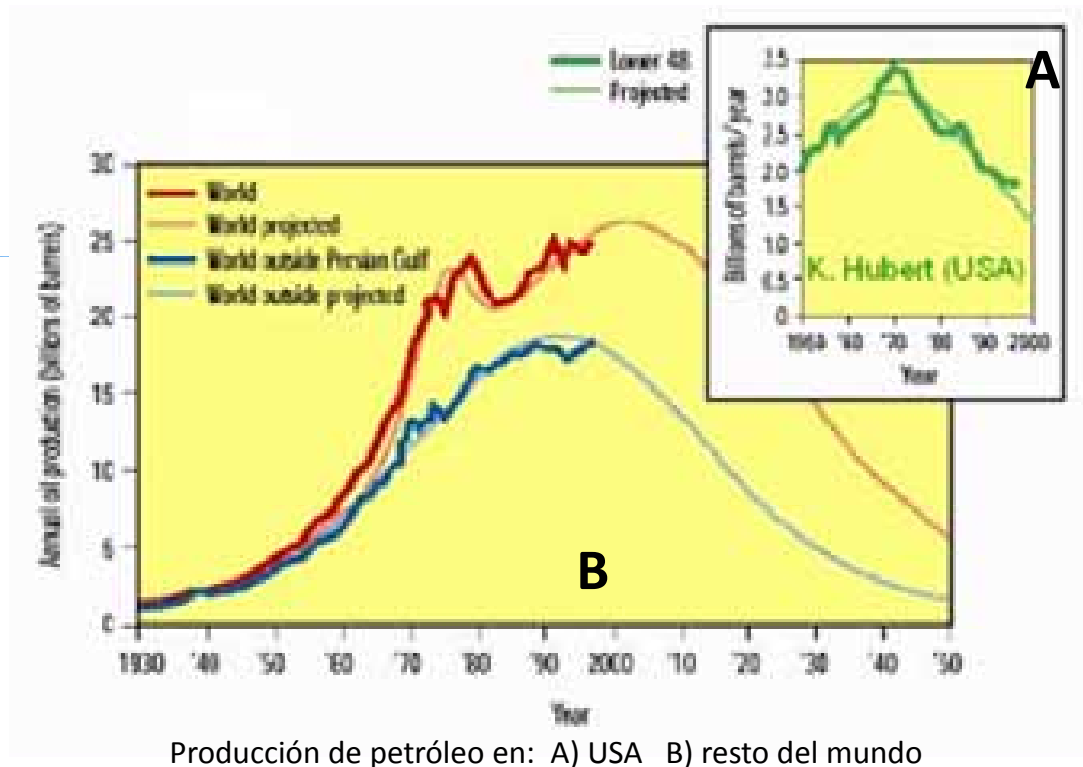
## Energía y sociedad

- Consumo:



Fuente: [www. Cienciateca.com](http://www.Cienciateca.com) (Pedro Gómez Romero)

## El petróleo se agota....



Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013 <sup>7</sup> 7

## Energía y sociedad: Problemas/Retos

- Incremento de la población y demanda. Países emergentes (BRIC)
- Agotamiento de los recursos fósiles
- Irregular distribución geográfica de recursos
- Incremento de los precios
- Repercusiones en el medio ambiente: i.e.: efecto invernadero, contaminación, gestión de residuos nucleares, etc.

Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013 <sup>8</sup> 8

## Energía y sociedad: soluciones

- Economizar el consumo
- Mayor eficiencia
- Búsqueda de energías alternativas
- Energías renovables
- Nuevas ideas, nuevos dispositivos,
- **Nuevos materiales**

Energía eléctrica: ¿qué haríamos sin ella?



Vista nocturna de la Tierra (mapa compuesto; fuente: NASA)

## Materiales y Energía eléctrica

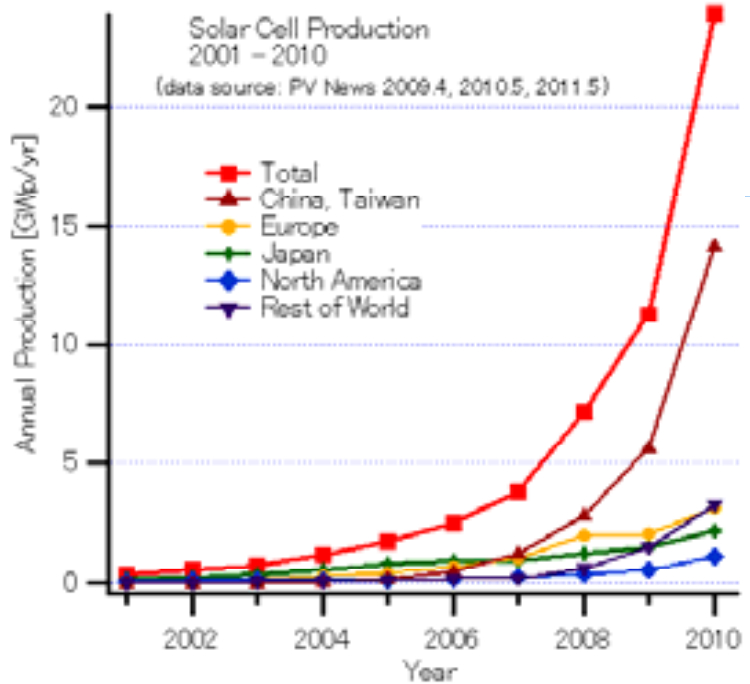
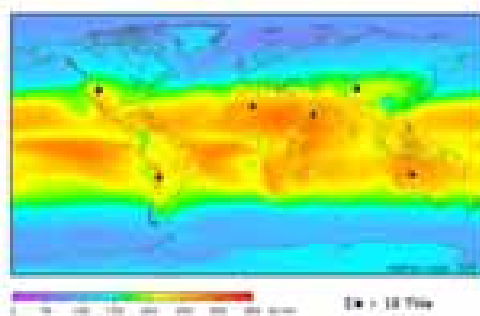
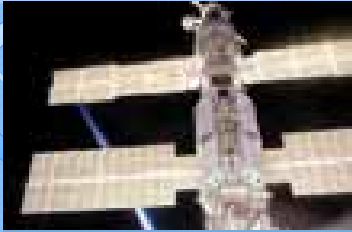
- **Producción:** Generadores electromagnéticos, Dispositivos fotovoltaicos, Pilas de combustible...
- **Almacenamiento:** Baterías, supercondensadores...
- **Transporte:** cables superconductores...

Energías renovables en USA: NREL  
<http://www.nrel.gov>

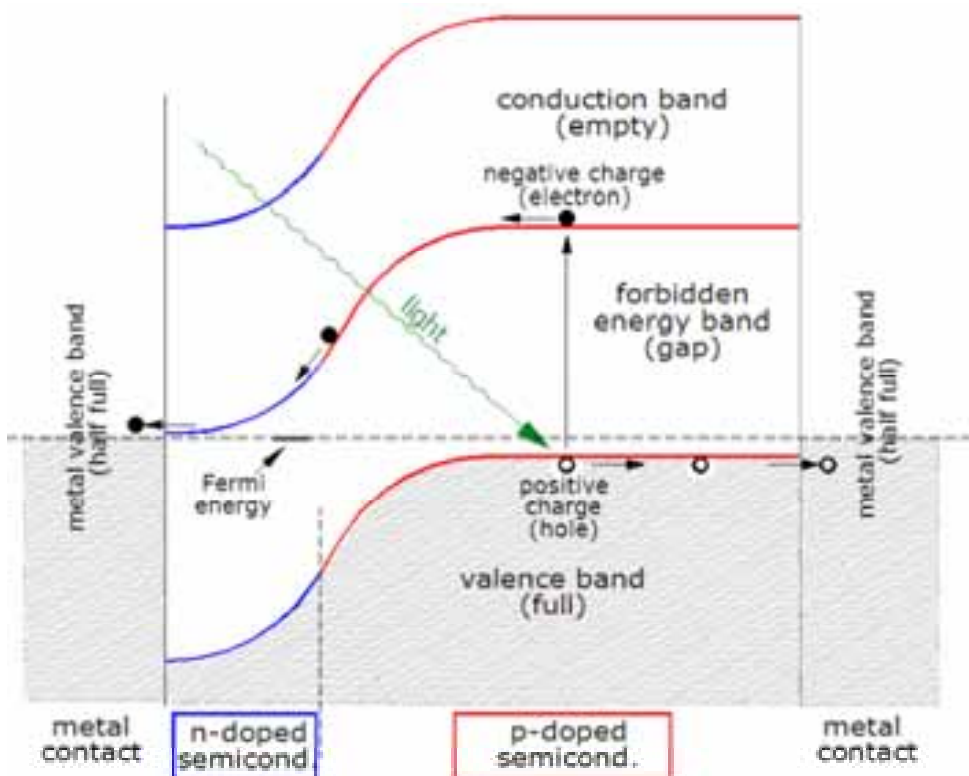
## Indice

1. Energía: retos y oportunidades.
2. **Semiconductores: fotovoltaicos y LED's**
3. Termoeléctricos
4. Baterías.
5. Pilas de combustible.
6. Vehículo eléctrico
7. Superconductores.
8. Almacenamiento de hidrógeno.
9. Conclusión.

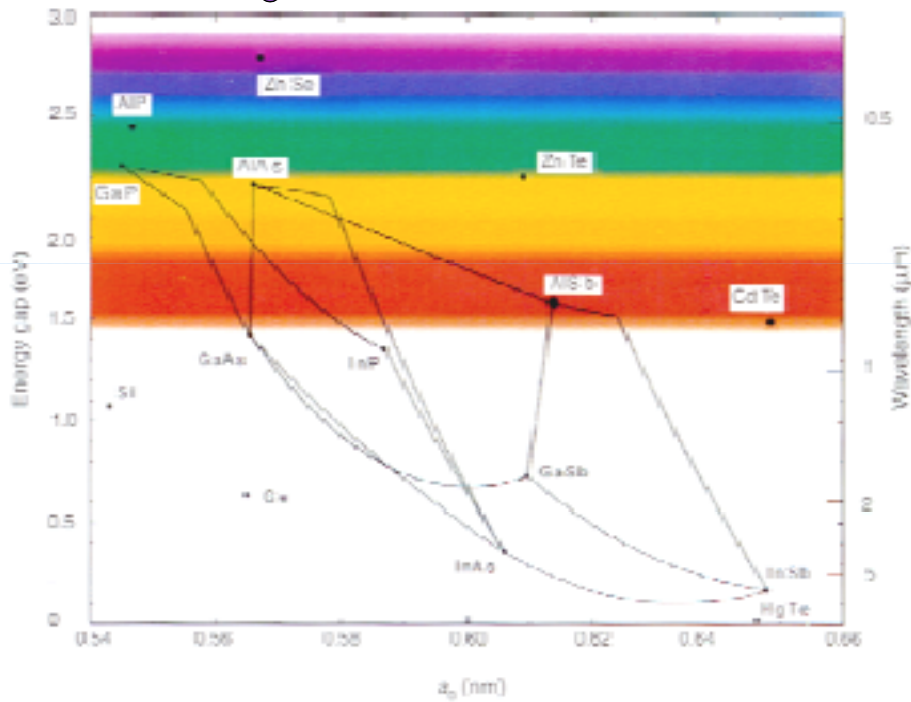
# Semiconductores: Dispositivos Fotovoltaicos



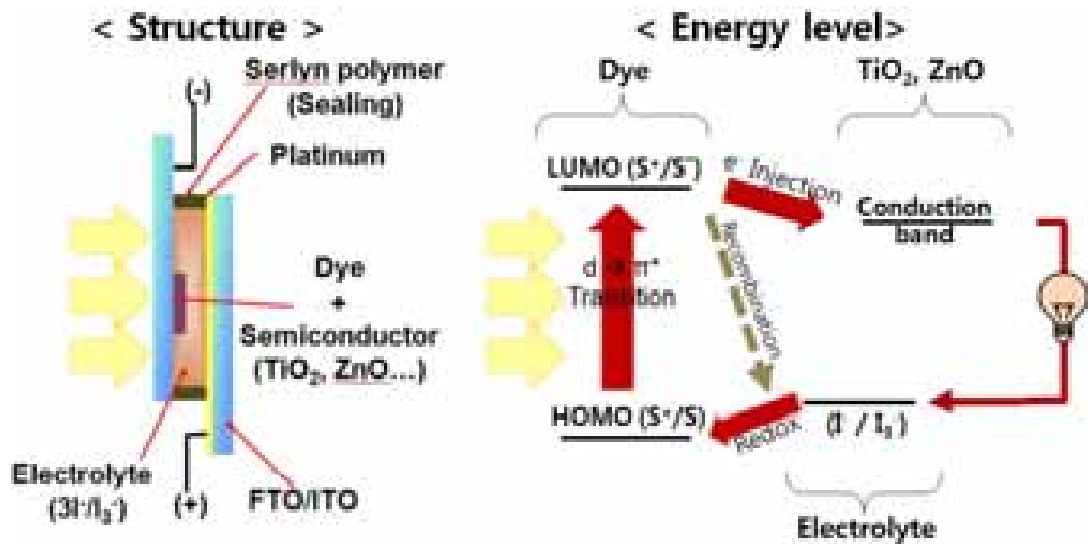
# Semiconductores: Dispositivos Fotovoltaicos



● **TiO<sub>2</sub> Rutilo**



Semiconductores III-V y II-VI: no sólo silicio. Band-gap modulable

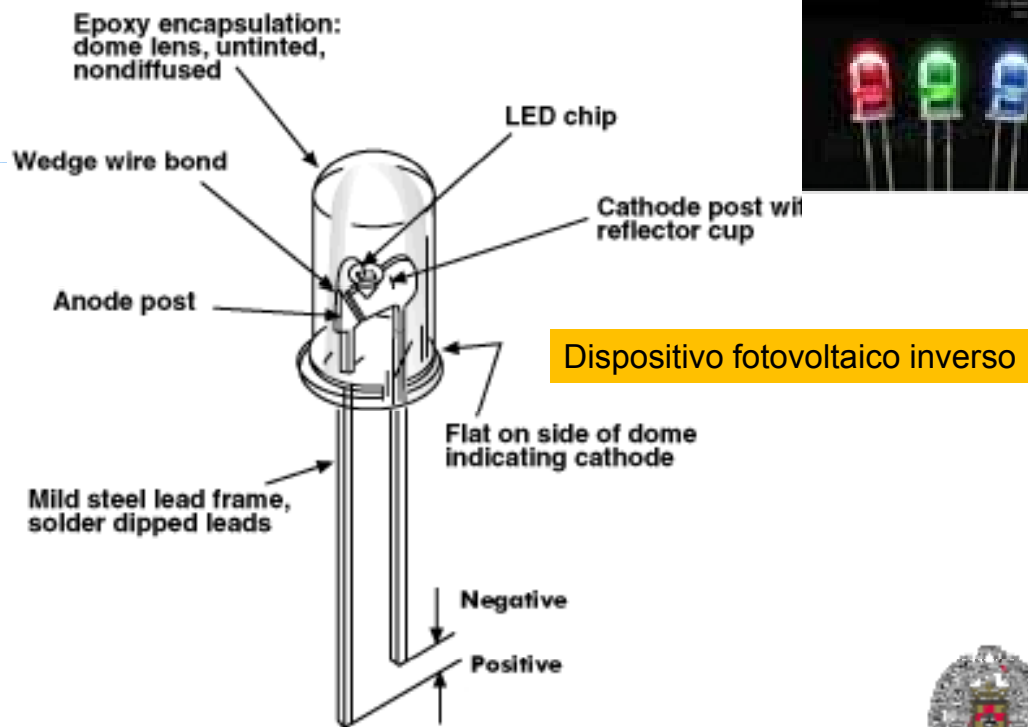


Michael Grätzel (EPFL, LausanaSuiza)

Células solares sensibilizadas con Colorante (dye-sensitized solar cells)  
Eficiencia: 10%



# Semiconductores: diodos emisores de luz (LED's)



## Indice

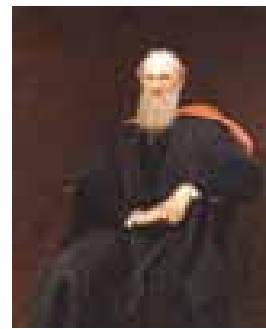
1. Energía: retos y oportunidades.
2. Semiconductores: fotovoltaicos y LED's
3. **Termoeléctricos**
4. Baterías.
5. Pilas de combustible.
6. Vehículo eléctrico
7. Superconductores.
8. Almacenamiento de hidrógeno.
9. Conclusión.



**Thomas Johann Seebeck**  
Reval (Tallin): 1770 –Berlin:1831



**Jean Charles A. Peltier**  
Ham 1785, Paris 184

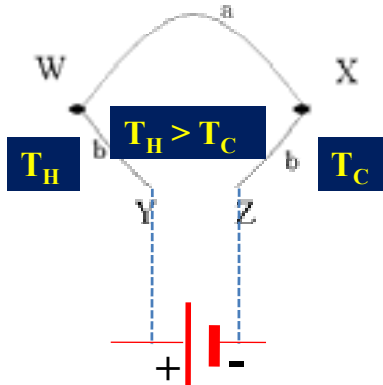


**William Thomson, 1st Baron Kelvin**  
Belfast 1824, Largs 1907

$$\Delta V = \alpha (T_H - T_C)$$

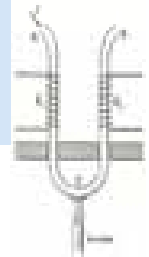


Una diferencia de temperatura  
Produce una diferencia de  
potencial (2 conductores)



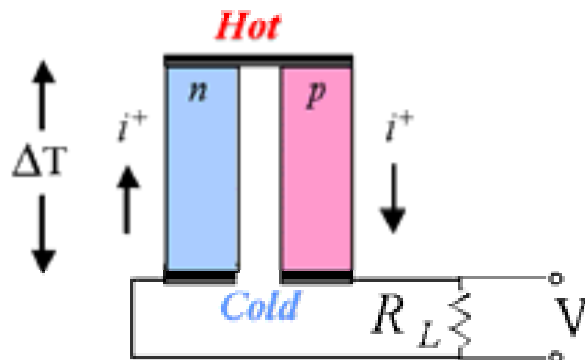
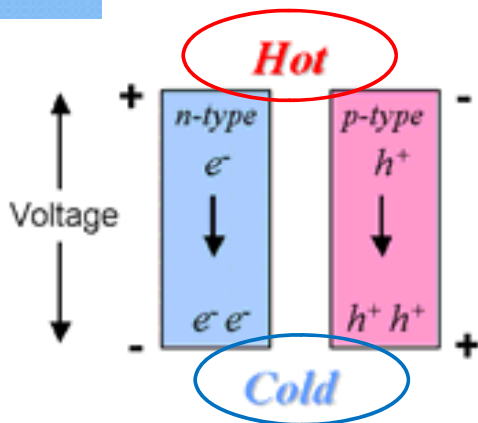
Una corriente produce un  
Cambio de temperatura  
(2 conductores)

Lord Kelvin predijo  
que la presencia de  
un gradiente de  
temperatura en un  
único material daría  
lugar a una  
diferencia de  
potencial



## GENERADORES TERMOELÉCTRICOS (TEG)

Dispositivo termoeléctrico reversible que  
convierte un gradiente térmico en electricidad



$$V = \alpha \Delta T$$

Entre 1909 y 1911, Altenkirch(\*), demostró que los materiales termoeléctricos deben tener :

**Coefficiente de Seebeck** elevados (para maximizar el voltaje) :  $\alpha \gg \gg \gg$

**Conductividad eléctrica** elevada (para minimizar las pérdidas por efecto Joule):  $\sigma \gg \gg$

**Conductividad térmica** baja (para mantener un gradiente térmico elevado):  $\kappa \ll \ll \ll$

Las tres propiedades, que no son independientes se reúnen en una **Figura de Mérito Z**

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho \kappa}$$

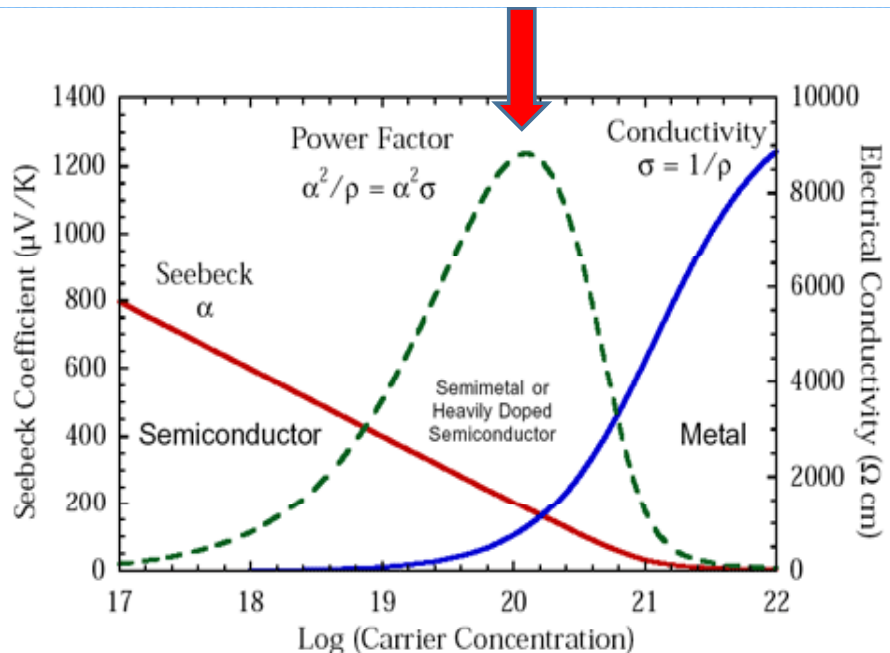
$ZT = 1$  actuales;

$ZT = 2-3$  Investigación;

$ZT = 3-4$  competitivos

La **Figura de Mérito** es una cantidad que se usa, en general en ingeniería, para establecer las prestaciones de un dispositivo, material o método y se emplea en relación a su utilidad relativa frente a otros

Fuente: M. A. Alario-Franco



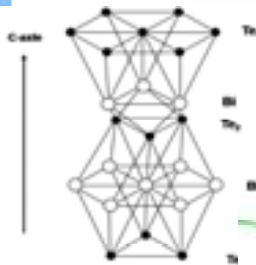
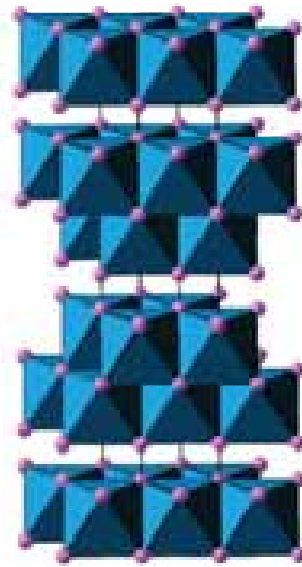
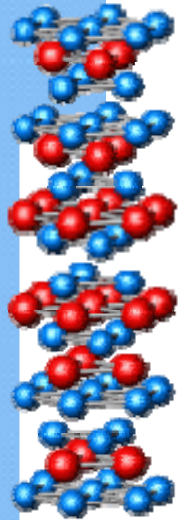
**Hacen falta semiconductores altamente dopados: [portadores] ~ 10<sup>20</sup> (buen conductor eléctrico)**

**Segundo Problema: κ tiene que ser pequeño (mal conductor térmico)**

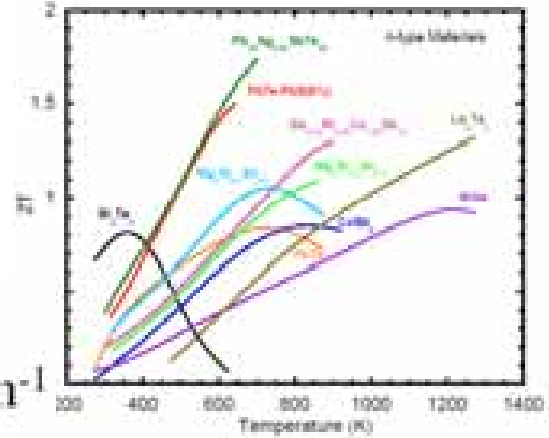
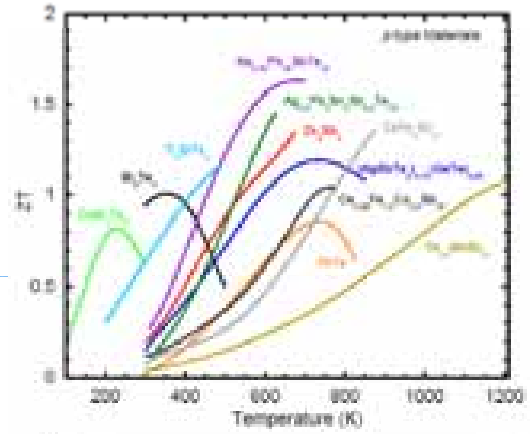
Fuente: M. A. Alario-Franco

Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013

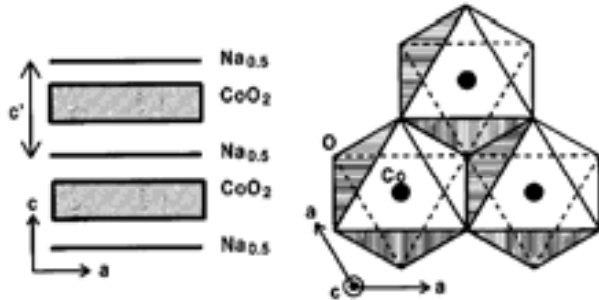
**Ejemplos de Materiales Termoeléctricos**



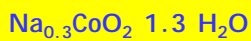
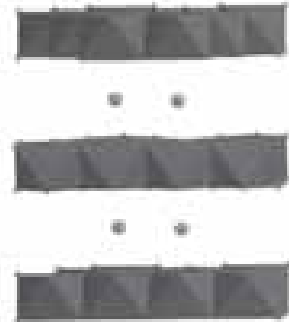
$P = 40 \cdot 10^{-4} \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}$



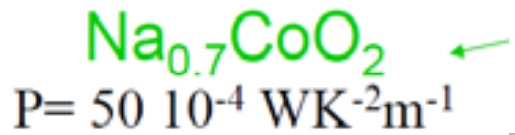
**$\text{Na}_x\text{CoO}_2$  "strongly correlated materials"**



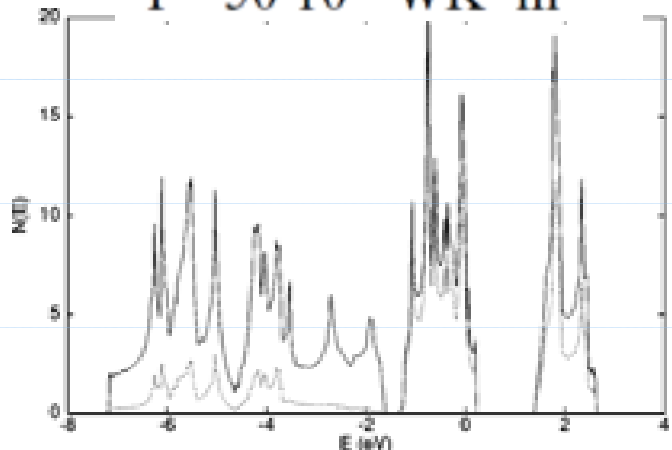
*I. Terasaki et al. Phys. Rev. B 56, (1997), R12685*



$T_c = 4.5 \text{ K}$



$P = 50 \cdot 10^{-4} \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}$

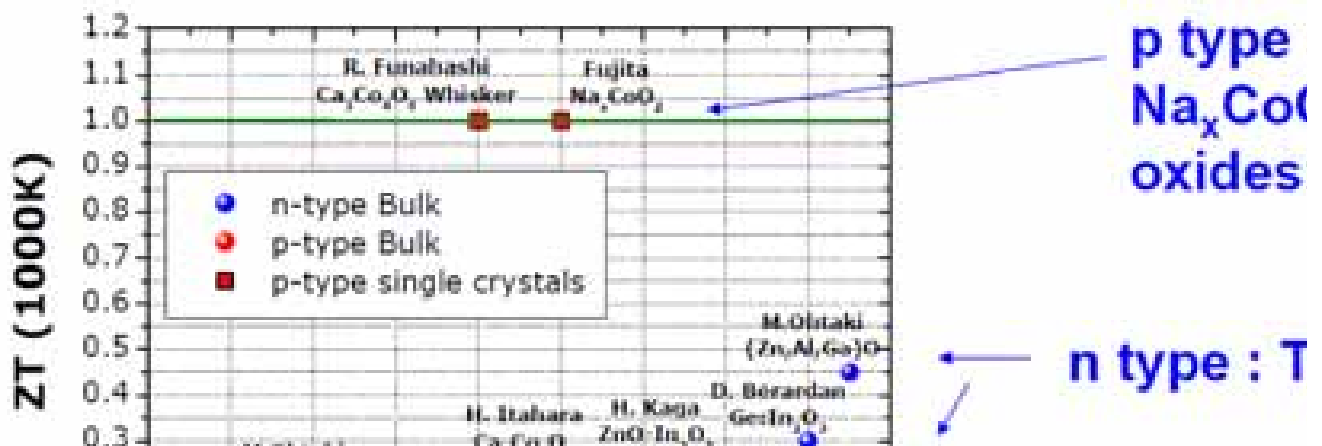


# ZT of oxides

2 different families for the best thermoelectric oxides

- Type p : oxides related to  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , metallic and large S
- Type n : 'transparent conducting oxides', degenerate semi-conductors

ZT (type p ) > ZT (type n)



JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 109, 124309 (2011)

## Monolithic oxide-metal composite thermoelectric generators for energy harvesting

Shinya Funahashi,<sup>1</sup> Takahiro Nakamura, Kazuaki Kageyama, and Hidenori Ieki

Research Center for Next Generation Technology, Minato Manufacturing Co., Ltd., 2287 Okinobara, Tsuzumi, Shiga 520-2193, Japan

(Received 7 March 2011; accepted 11 May 2011; published online 27 June 2011)

Monolithic oxide-metal composite thermoelectric generators (TEGs) were fabricated using multilayer co-fired ceramic technology. These devices consisted of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$  and  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  as p- and n-type thermoelectric materials, and  $\text{Y}_{2\text{O}_3}/\text{ZrO}_2$  was used as an insulator, sandwiched between p- and n-type layers. To co-fire dissimilar materials, p-type layers contained 20 wt. %  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ ; thus, these were oxide-metal composite layers. The fabricated device had 50 pairs of p-n junctions of  $5.9 \text{ mm} \times 7.0 \text{ mm} \times 2.6 \text{ mm}$ . The calculated maximum value of the electric power output from the device was  $450 \text{ nW/cm}^2$  at  $\Delta T = 360 \text{ K}$ . Furthermore, this device generated  $100 \text{ }\mu\text{W}$  at  $\Delta T = 10 \text{ K}$  and operated a radio frequency (RF) transmitter circuit module assumed to be a sensor network system. © 2011 American Institute of Physics.

[doi:10.1063/1.3594998]

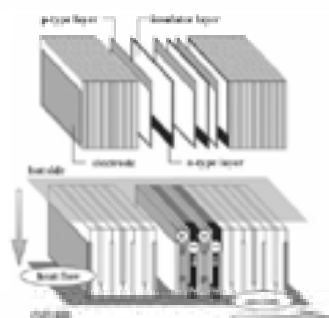
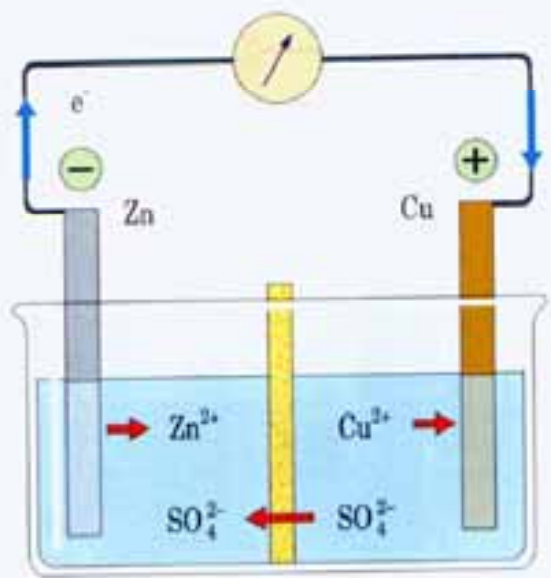


FIG. 1. Structure of the monolithic thermoelectric generator (TEG) based on multilayer co-fired ceramic technology (MFC) technology. The p- and n-type thermoelectric materials were stacked alternately.

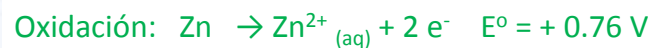
## Indice

1. Energía: retos y oportunidades.
2. Semiconductores: fotovoltaicos y LED's
3. Termoeléctricos
4. **Baterías.**
5. Pilas de combustible.
6. Vehículo eléctrico
7. Superconductores.
8. Almacenamiento de hidrógeno.
9. Conclusión.

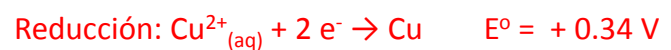


### Pila Daniell (1836)

**ANODO (-)**



**CÁTODO (+)**



**Ecela = 1.10 V.**

**Celda galvánica:** Dispositivo capaz de convertir energía química (de un proceso redox) en energía eléctrica.

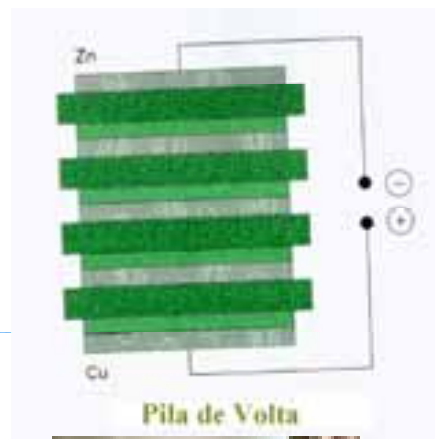
**Estrategia:** Separación de los procesos de oxidación y de reducción (puente salino). Conexión electrónica externa.

**Batería:** celda o conjunto de celdas conectadas (**sin puente salino**). Fuente de energía eléctrica a potencial constante.

## Pila de Volta (1800)



1801: Volta presenta su pila eléctrica a Napoleón



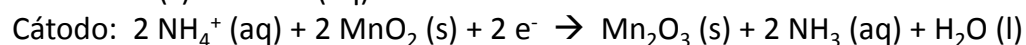
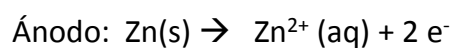
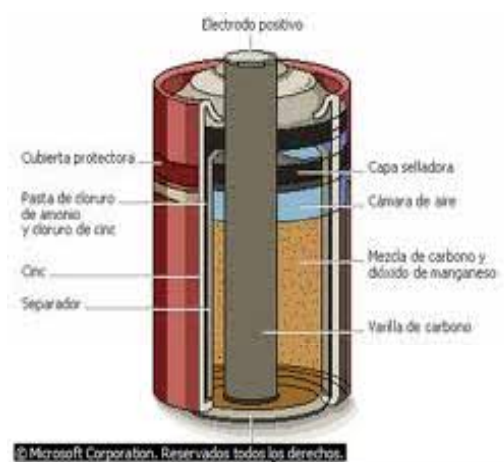
Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013 <sup>29</sup>

29

## Baterías primarias: Leclanché (1866) (Pila Seca)



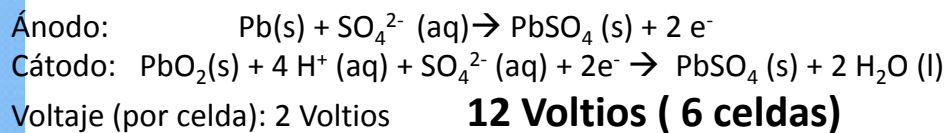
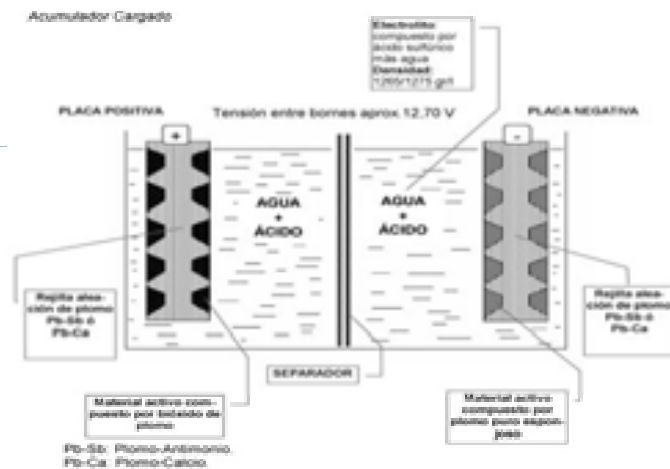
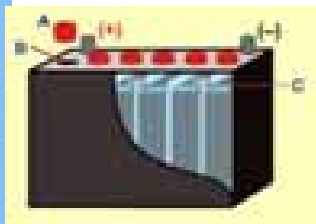
1,5 Voltios



Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013 <sup>30</sup>

30

## Baterías secundarias : **Acumulador de Plomo** Gaston Planté (1859), (70% de la producción mundial)



## Baterías: Parámetros característicos :

- **Capacidad:** función del nº de electrones intercambiados y del P.M.  
Amperios x hora / kg.
- **Voltaje:** diferencia de potencial entre los pares redox.
- **Energía específica:** Watios x hora / kg
- **Densidad de energía:** Watios x hora / litro
- **Potencia:** Watios/ kg    ó    Watios/litro (potencia específica)
- **Requisitos:** tamaño, peso, seguridad, durabilidad, coste.....

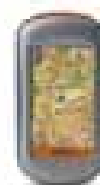


## Baterías: Aplicaciones y Energía demandada

- Relojes y pequeños dispositivos: 0.1 – 0.5 Wh
- Teléfonos móviles: 2 – 4 Wh
- Ordenadores portátiles: 30 – 100 Wh
- Automóviles eléctricos: 5 – 10 KWh
- Autobuses: > 100 Kwh
- Centrales urbanas: MWh

## Baterías recargables

- Densidad de energía *elevada*.
- Ligeras y de tamaño *reducido*.
- Funcionando a T ambiente
- Estabilidad: ausencia de riesgos
- Larga duración (nº ciclos alto)
- Impacto medioambiental *bajo*.

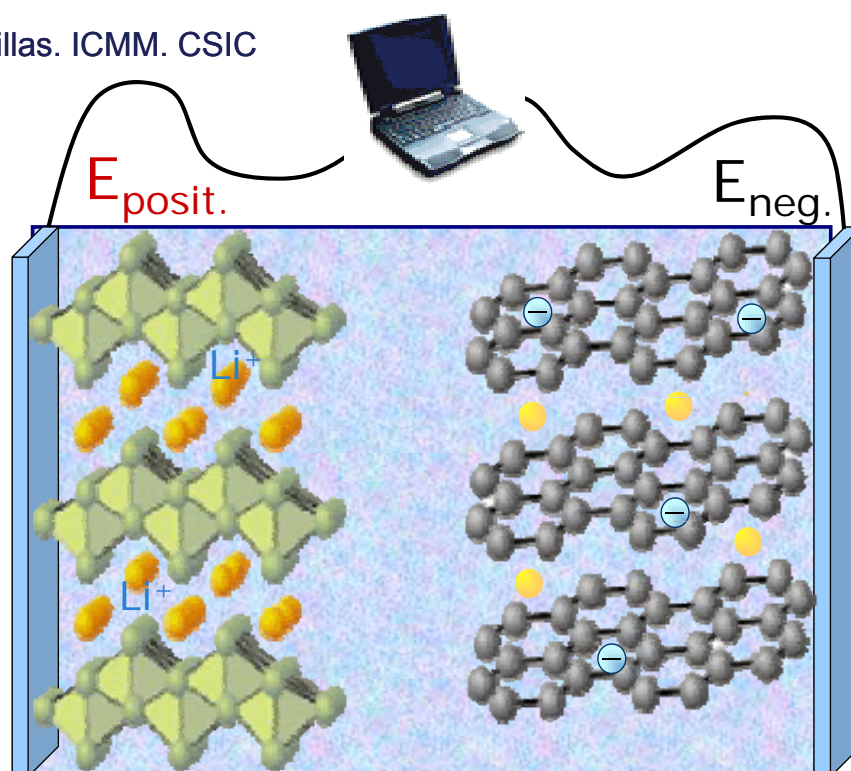


## Baterías recargables: tipos

- **Acumulador de Plomo:**
- $\text{Pb} + \text{Pb}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{Pb}^{2+}$  2V
- **Níquel/ Cadmio:**
- $2\text{NiOOH} + \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2 \text{Cd}(\text{OH})_2$  1.4V
- **Níquel / MH**
- $\text{NiOOH} + \text{LaNi}_5\text{H}_6 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{LaNi}_5$  1.2V
- **Sodio/Azufre**
- $2 \text{Na} + x \text{S} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_x$  (x: 3 – 5 ) (350°C !!) 2.6V
- **Ión Litio:**
- $\text{LiCoO}_2 + \text{C} \leftrightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + \text{Li}_x\text{C}$  3.2 – 4.2V

## ¿Cómo Funciona una Batería recargable?

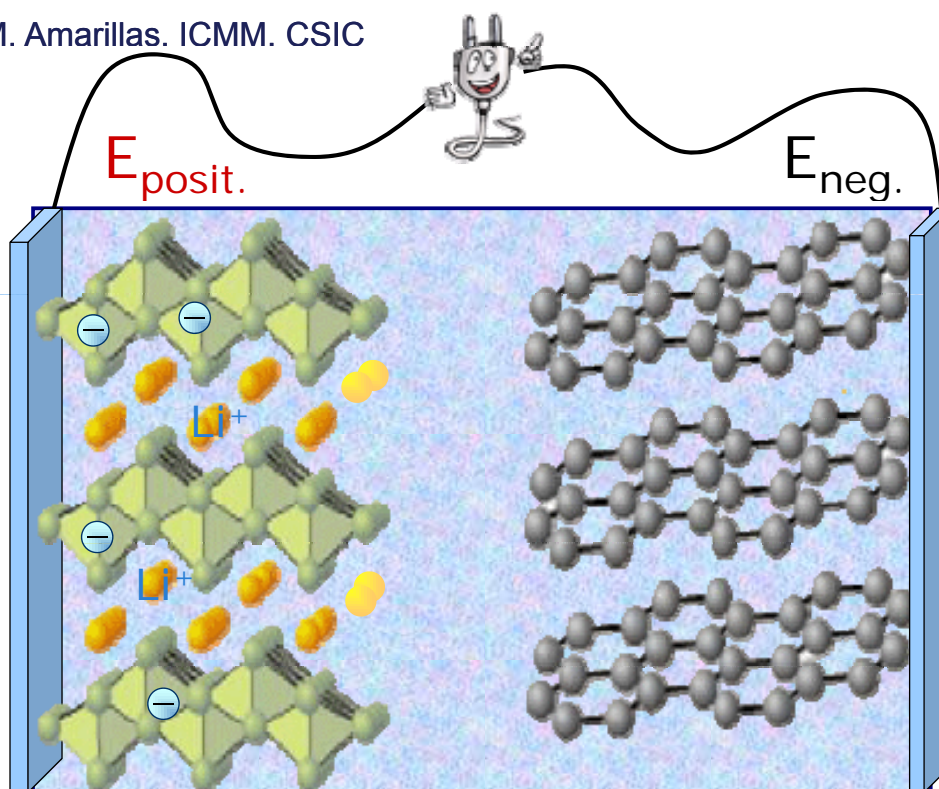
J. M. Amarillas. ICMM. CSIC



**Etapa Descarga :**  $\text{Li}^+ \text{E}_{\text{neg.}} + \text{E}_{\text{posit.}} \rightarrow \text{Li}^+ \text{E}_{\text{post.}} + \text{E}_{\text{neg.}}$

# ¿Cómo Funciona una Batería recargable?

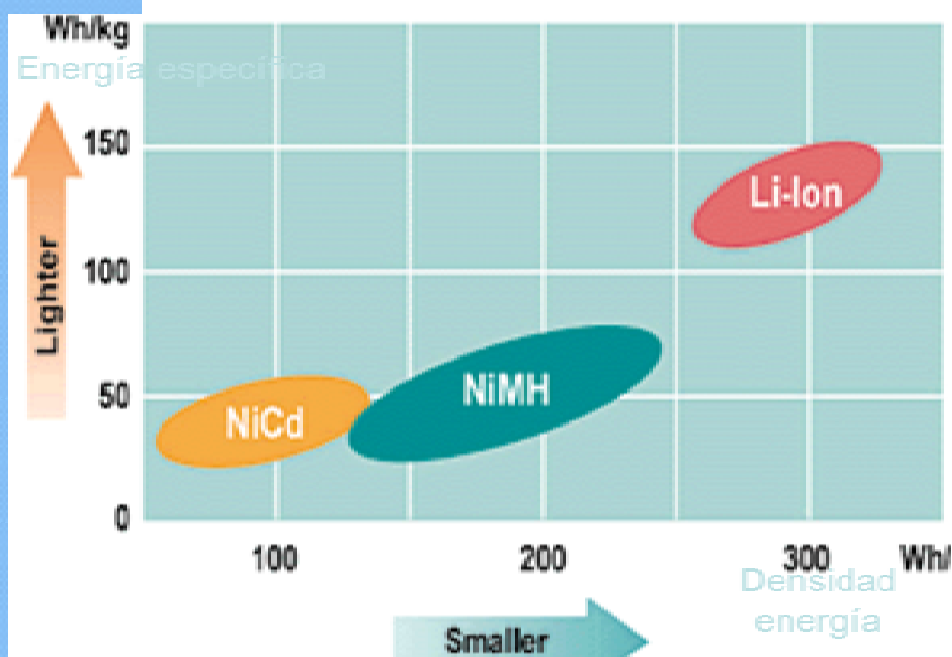
J. M. Amarillas. ICMM. CSIC



Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013

37

## Comparación de baterías recargables



## Baterías de litio:Ventajas

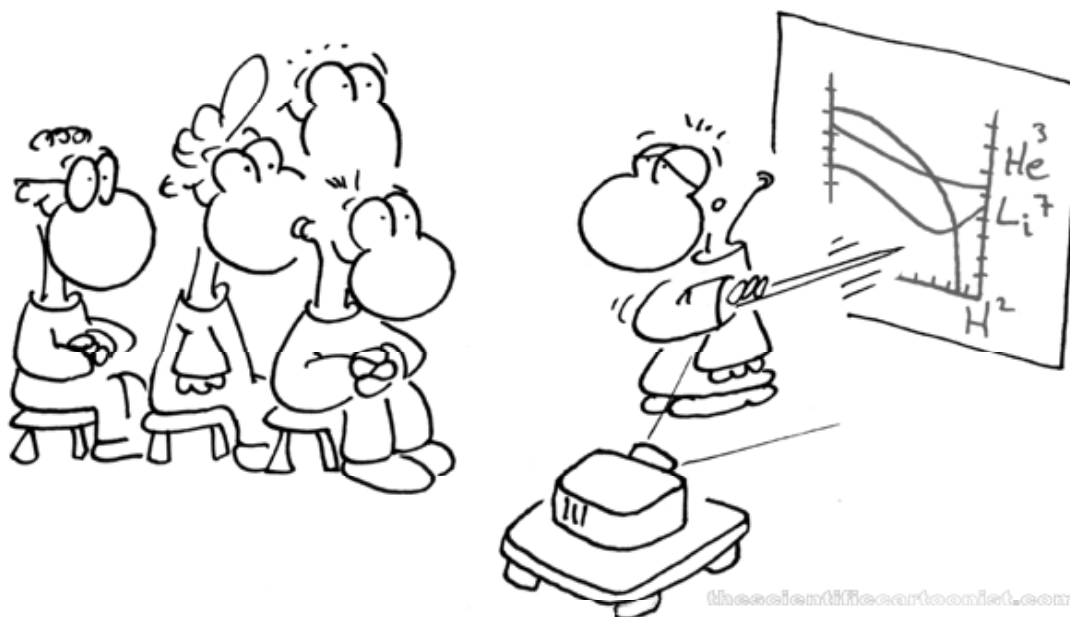


- Li muy ligero (P.A = 6,94) , por tanto **más ligeras**.
- Muy alta capacidad
- Li muy reductor ( $E^\circ \text{Li}^+/\text{Li} = 3 \text{V}$ ). Altos voltajes por celda (~ 4 V)
- Alta densidad de energía, por tanto **más pequeñas**.
- Alta ciclabilidad (>1000 ciclos; aprox. 3 años)
- Amplio rango de temperaturas (de -20 a 60 °C)
- Ausencia de «efecto memoria»
- Baja autodescarga
- Menos contaminantes (ausencia de metales pesados aunque muchas contienen Co)

## Baterías de litio: Inconvenientes

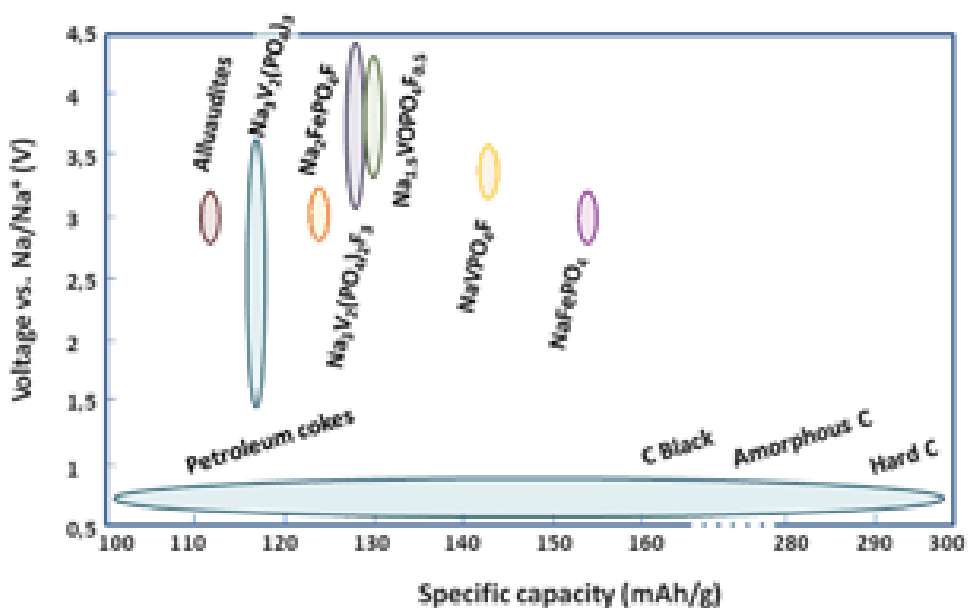


- Total ausencia de humedad.
- Riesgos de explosión.
- Reservas limitadas de Li (Bolivia, Afganistán..)
- Reservas limitadas de Co (guerras del Coltán...)
- Dificultad en cambios a nivel industrial
- Costes / precio.
- etc



"The Big Bang produced Hydrogen, Helium, Deuterium and a small amount of Lithium. Unfortunately, it didn't generate enough of the last element for all our politicians."

## Baterías de sodio

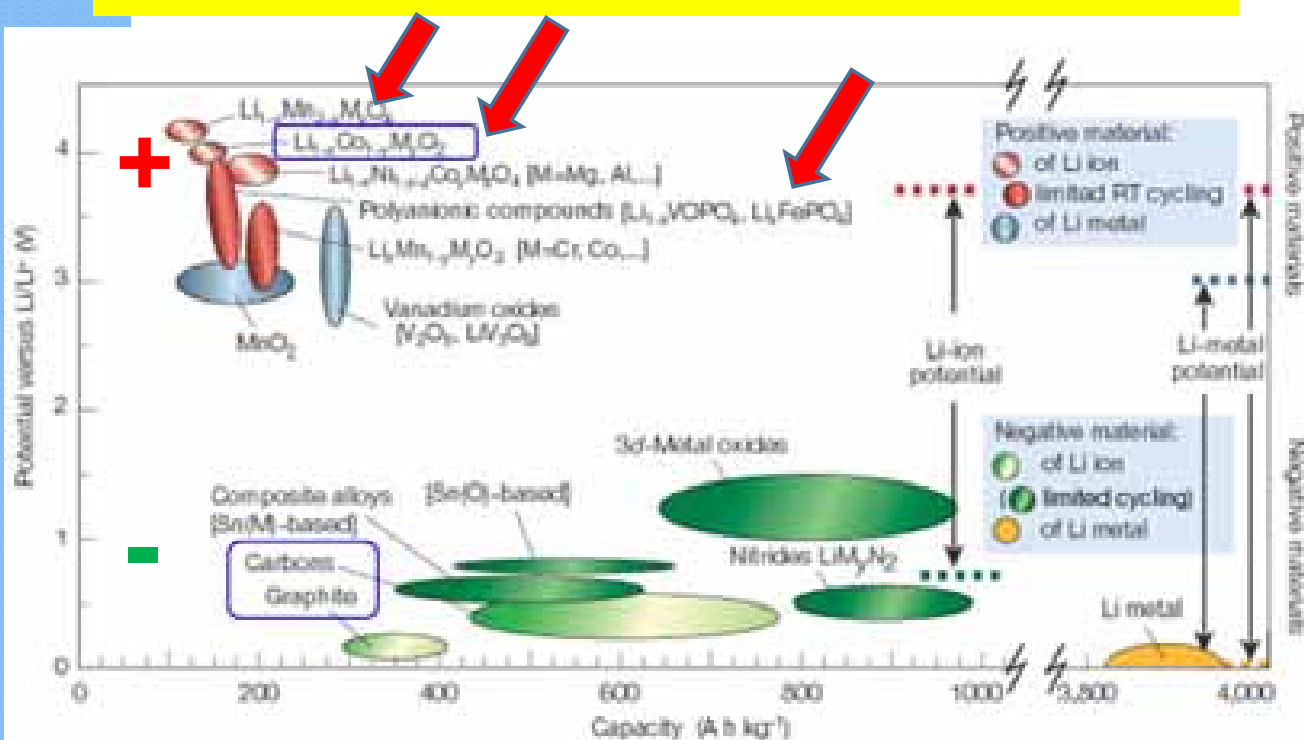


V. Palomares et al. *Energy & Environmental Science*, **5** (2012), 5884

## Baterías : áreas de investigación

- NUEVOS **ELECTRODOS (+)cátodo y (-) ánodo**
- NUEVOS **ELECTROLITOS**
- NANOMATERIALES
- NUEVOS **DISEÑOS**
- NUEVAS APLICACIONES
- OPTIMIZACIÓN

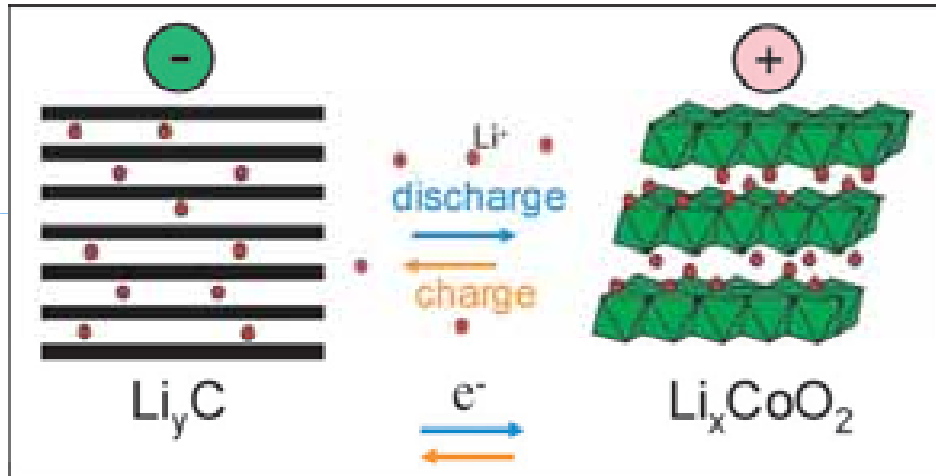
### Nuevos materiales como **electrodos** en baterías de litio.



**J.-M. Tarascon, M. Armand, Nature, 414, 363 (2001)**

**Cátodo óptimo:  $\text{Li Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  : 200 mAh g<sup>-1</sup>**

Materiales catódicos (inserción):  $\text{LiCoO}_2$   
 (J. Goodenough, 1990)

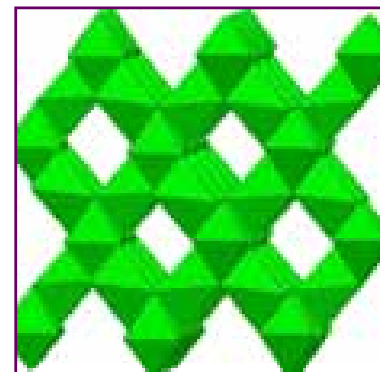
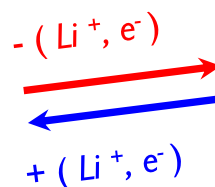
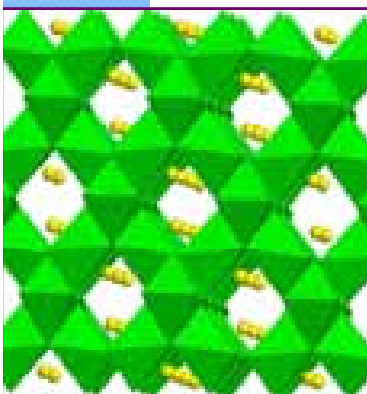
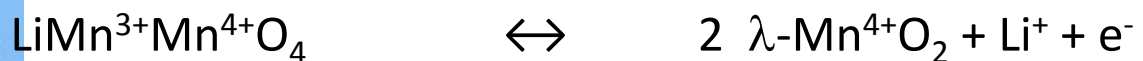


- Alto potencial redox.  $E_{\text{medio}} = 3.9 \text{ V}$
- Elevada capacidad reversible.  $Q = 142 \text{ AhKg}^{-1}$
- Elevada ciclabilidad. ( $> 1000$  ciclos)
- Alto coeficiente de difusión.  $D = 10^{-7} - 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

**Pero:**

- Elevado coste
- Toxicidad

Materiales catódicos alternativos a  $\text{LiCoO}_2$ : espinelas de **Li/Mn**

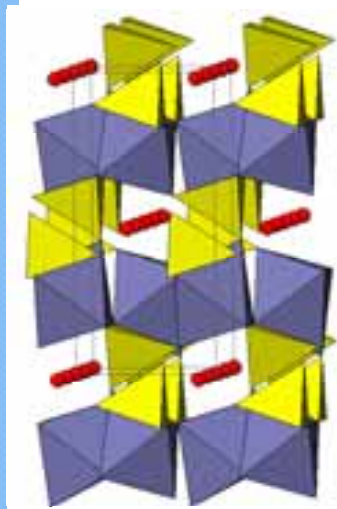


Síntesis sencilla, Alto voltaje (4 V); Capacidad moderadamente alta (120 mAhg<sup>-1</sup>), bajo costo, bajo impacto medioambiental,.... Pero:  
**Pérdida progresiva de capacidad al ciclar o con elevadas intensidades (ENVEJECIMIENTO)**

## Materiales catódicos alternativos a $\text{LiCoO}_2$ :

### fosfatos de Fe y Li

J. Goodenough. 1997



Estructura tipo olivino



- Baja conductividad electrónica (resuelta recubriendo con C)
- Alta capacidad: 160 mAh
- Alto voltaje : 3.4 V
- Heterogeneidad de reacciones
- **Alta seguridad**
- Nula toxicidad
- Bajo coste
- Ha propiciado la búsqueda de otros materiales: eg.  $\text{LiFeSiO}_4$

[High Power LiFePO4 - 3.2V 20AH to 1000Ah from EUR20 BMS, chargers, 12V batteries - www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)

Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013 <sup>47</sup> 47

## Comparación entre baterías recargables

Fuente: web de M2Power (Amsterdam) 2009

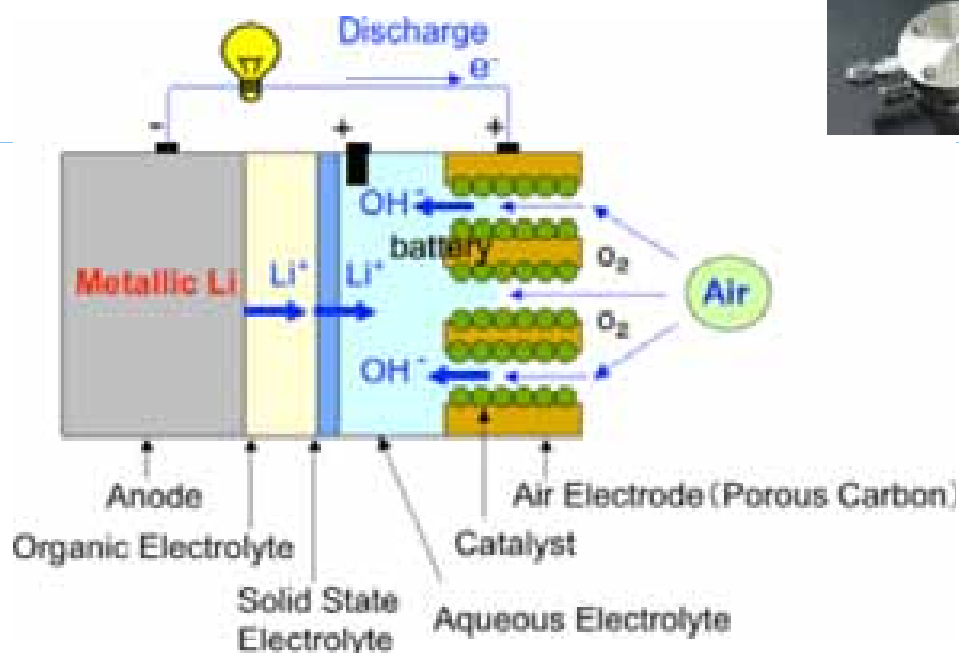
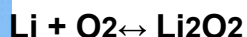
	LiFePO4	LiMn2O4	LiCoO2	PbA (Lead acid)
ENERGY STORAGE	Good	Good	Very Good	Bad
CYCLELIFE	1500	300-800	300-500	200-300
TOTAL COST OF OWNERSHIP	Very Good	Acceptable	Acceptable	Acceptable
SAFETY	Good	Unsafe during high discharge	Unsafe during high discharge	Good
SIZE	Acceptable	Good	Very Good	Bad
WEIGHT	Good	Good	Very Good	Bad
OPERATING TEMPERATURE	Good -45°C to 70°C	Bad > 50°C	Bad < -20°C ad > 50°C Good	Bad under 0°C

Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013 <sup>48</sup> 48



## BATERIAS LITIO / AIRE

current density of 600 mAh/g!!!



<http://www.physorg.com/news/2011-02-lithium-air-batteries-high-energy-density.html>

Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013

49

## Baterías de Litio: Materiales Anódicos (-)

- Litio ( $10 \text{ kWhkg}^{-1}$ , pero problemas de seguridad...)
- Grafito
- Materiales carbonosos
- Óxidos mixtos de Litio: i.e.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (espinela), baterías «rocking chair»

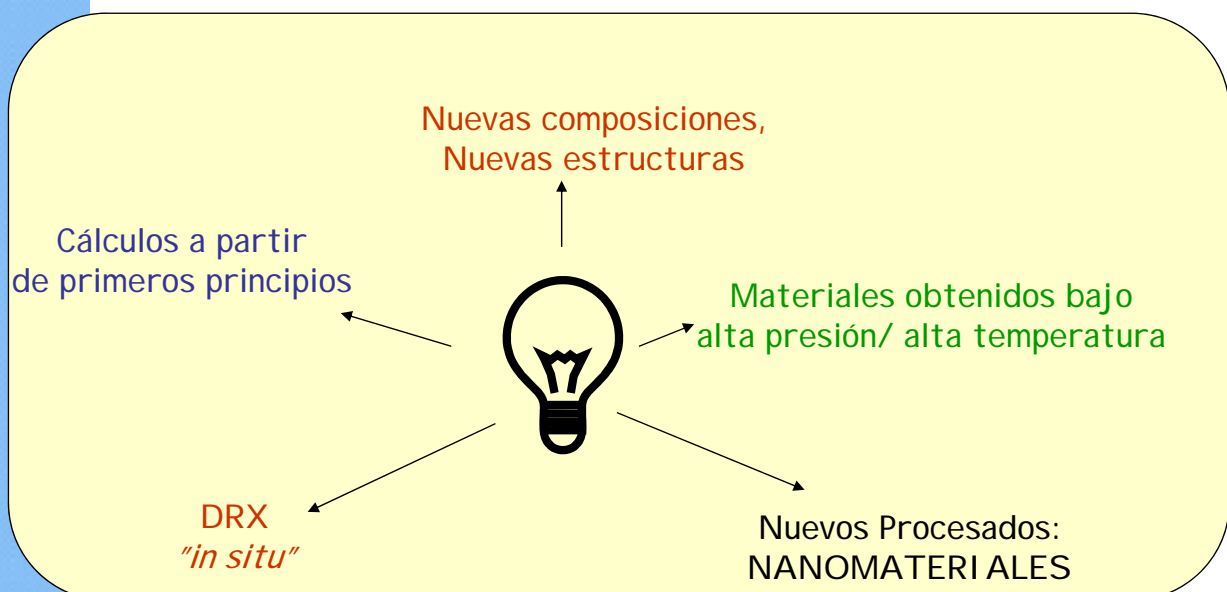
## Baterías de Litio: Electrolitos

- $\text{LiClO}_4$  disuelto en carbonatos de alquilo
- $\text{LiPF}_6$  disuelto en disolv. orgánicos
- Electrolitos poliméricos
- Electrolitos sólidos: ej.  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  (perovskita)  
 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{2-x}\text{A}_x(\text{PO}_4)_3$  (M: Ge, Ti, Zr) (A= Sc, Al)  
 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (granate)

Requisitos: alta conductividad ( $>10^{-3}\text{S cm}^{-1}$ )  
alta estabilidad (térmica y redox)  
baja viscosidad

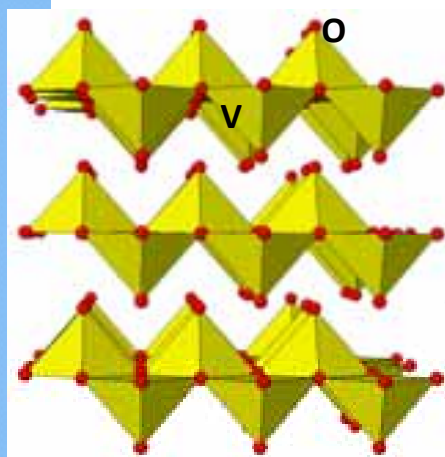
## Estrategias para la obtención de materiales para baterías de litio

UCM – USP (CEU)



# High pressure materials for energy storage. The case of $V_2O_5$

**Ambient pressure**

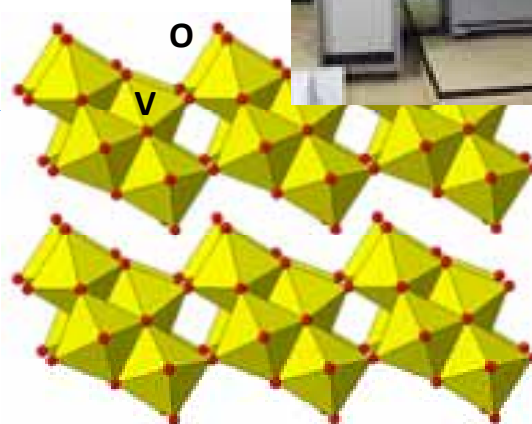


Well-known electrode material

*Chem. Mater.*, **2007**, 19 (22), pp 5262–5271

**High pressure**

6 GPa  
800°C/90 min



double layers of composition  $V_4O_{10}$

Electrochemical response vs. Li?



Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013

53

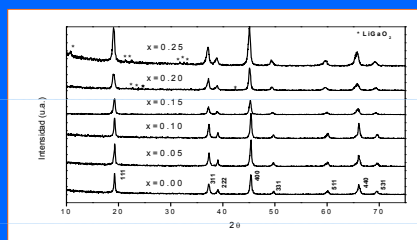
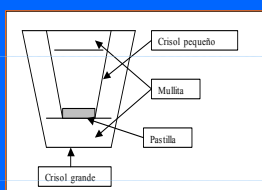
53



## Síntesis en minutos de $LiCoO_2$ MICROONDAS



1. Homogeneización intensa con acetona.
2. Prensado en pastillas de 0.3 gramos y 12mm de diámetro.



3. Radiación de microondas con potencia 350-650W y tiempo 5-20 minutos.

Elena C. Gonzalo

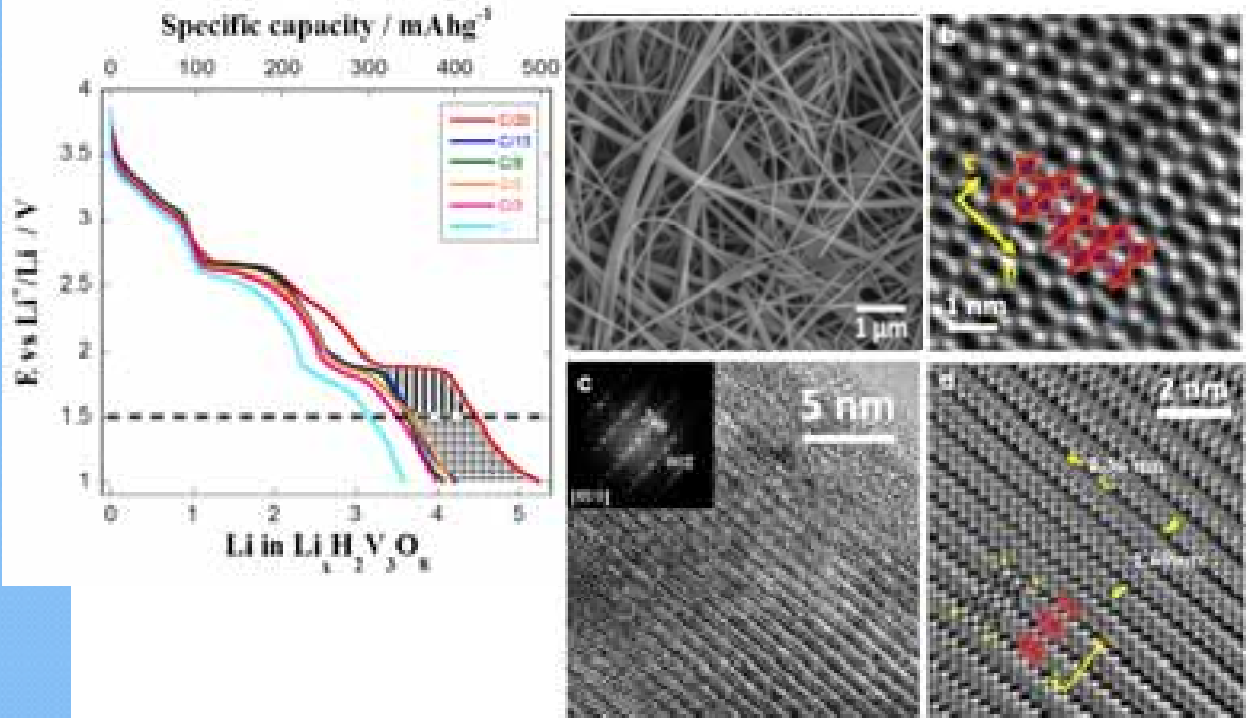
E. Gonzalo et al. *Mat. Chem. Phys.* 121 (2010), 484

Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013

54

54

## Lithium insertion/deinsertion of $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ nanowires produced by microwave-hydrothermal method



Jesús Prado Gonjal et al. *J. Power Sources* (2013)  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.125>

Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013

55

## Ceramic synthesis



2000 W x 120 h = 240 kW·h



## Microwave synthesis



200 W x 5 minutes = 0.016 kW·h

$$240 \text{ kW}\cdot\text{h} / 0.016 \text{ kW}\cdot\text{h} = \mathbf{15000}$$

(reducing energy)

$$7200 \text{ min} / 5 \text{ min} = \mathbf{1440}$$

(reducing time)

✓ Fast reaction

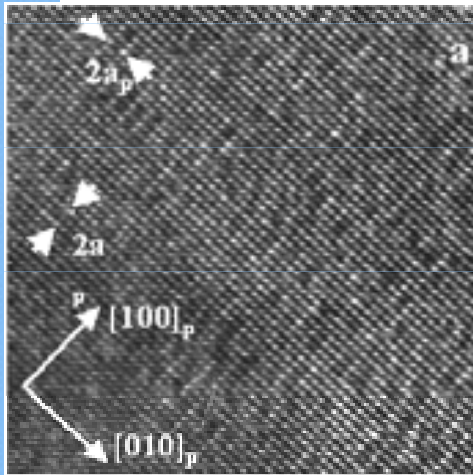
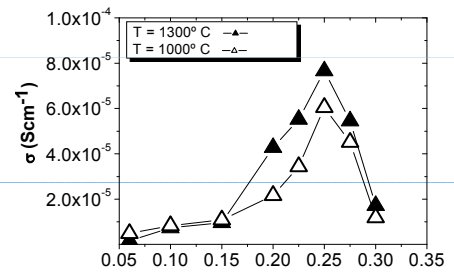
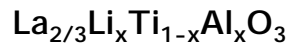
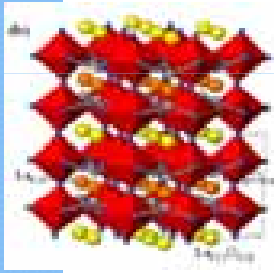
✓ Low energy

cost

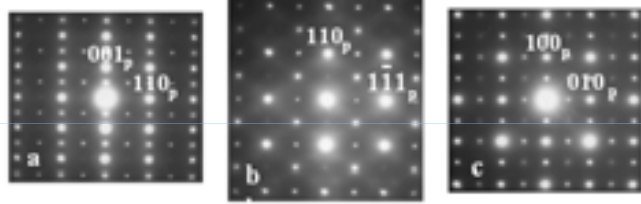
# MATERIALES PARA COMPONENTES DE BATERÍAS RECARGABLES DE LITIO

Susana García Martín y Miguel Á. Alario Franco

## Óxidos tipo LaLiTiO: estructura y microestructura cristalinas; propiedades eléctricas



Conductividad a 300 K en función de la composición y de la temperatura de congelación de la muestra



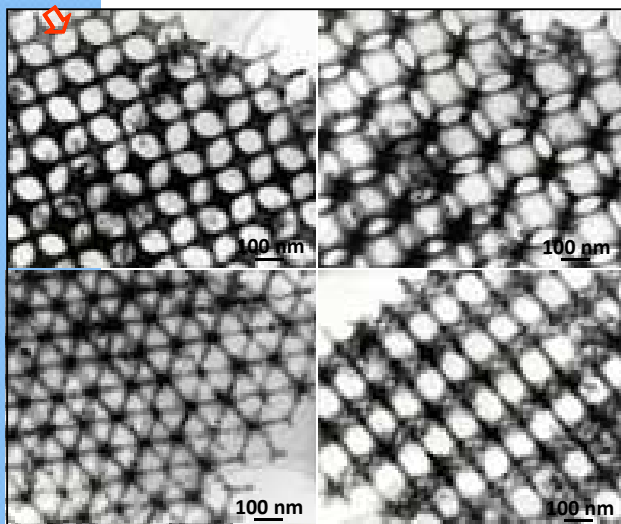
Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013 <sup>57</sup>

57

## ESTRUCTURAS POROSAS ORDENADAS COMO MATERIALES DE ELECTRODO

María José Torralvo et al.

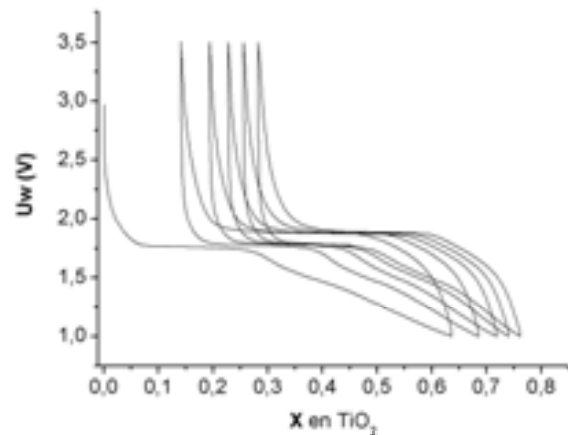
### Moldeado por réplica TiO<sub>2</sub> Macroporoso



25 °C

50 μA cm<sup>-2</sup>

Electrolito comercial LP30



Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013 <sup>58</sup>

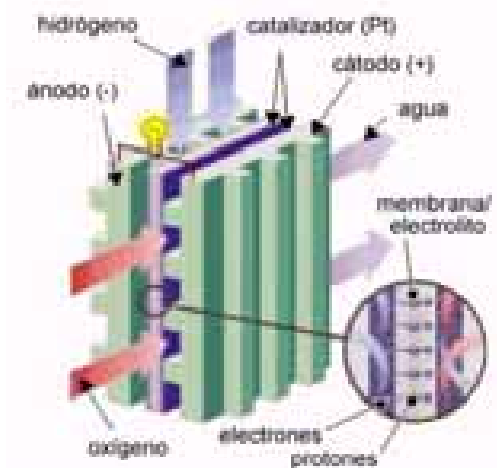
58

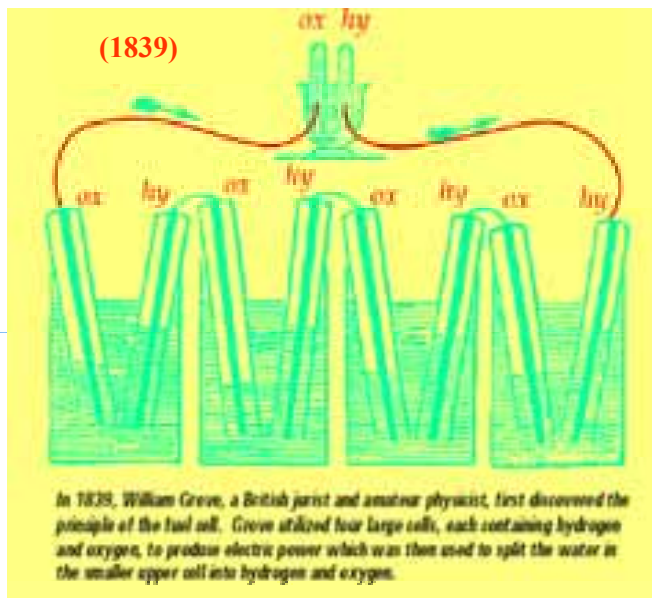
## Indice

1. Energía: retos y oportunidades.
2. Semiconductores: fotovoltaicos y LED's
3. Termoeléctricos
4. Baterías.
5. **Pilas de combustible.**
6. Vehículo eléctrico
7. Superconductores.
8. Almacenamiento de hidrógeno.
9. Conclusión.

## 5. Pilas de combustible

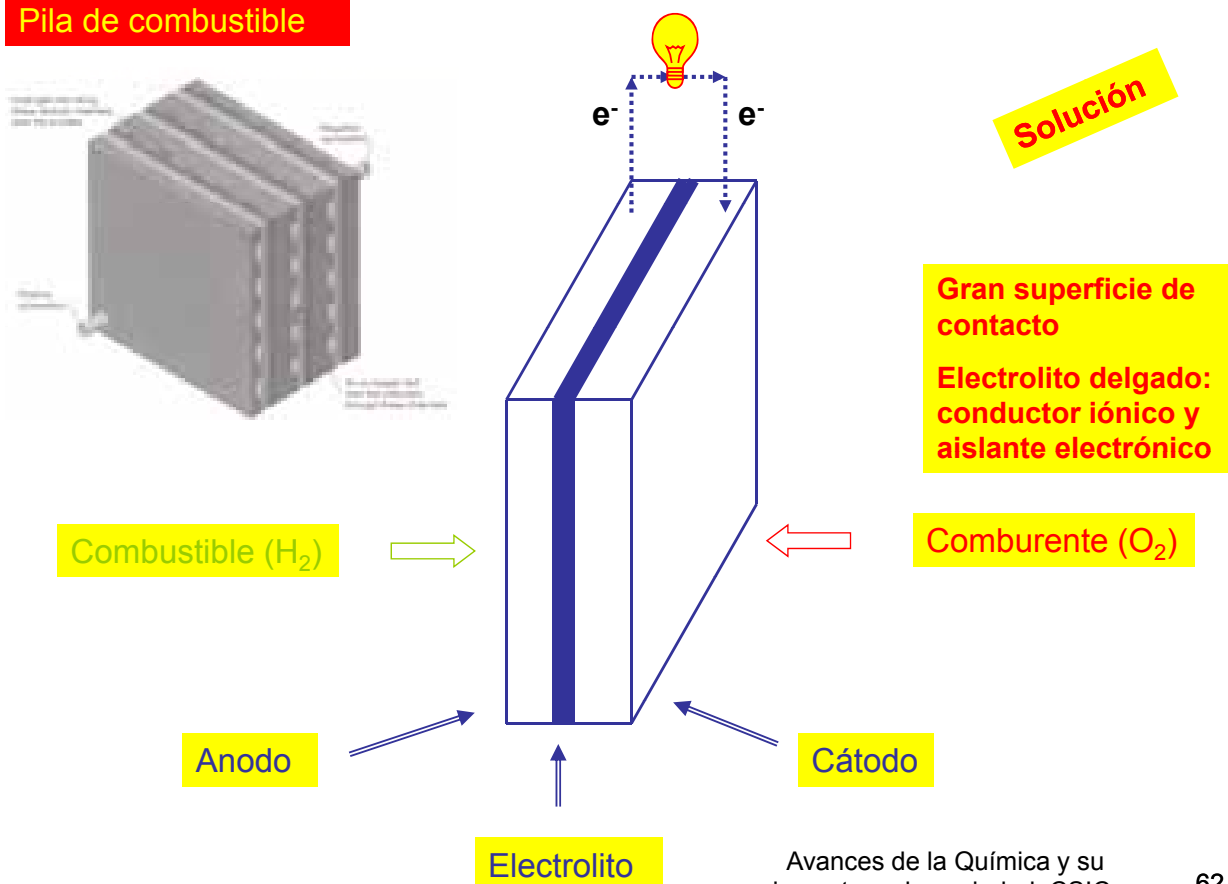
Dispositivos capaces de convertir eficientemente en energía eléctrica la energía asociada a un proceso de combustión (sin pérdidas térmicas). Son un tipo de batería primaria. Combustible ideal : Hidrógeno.



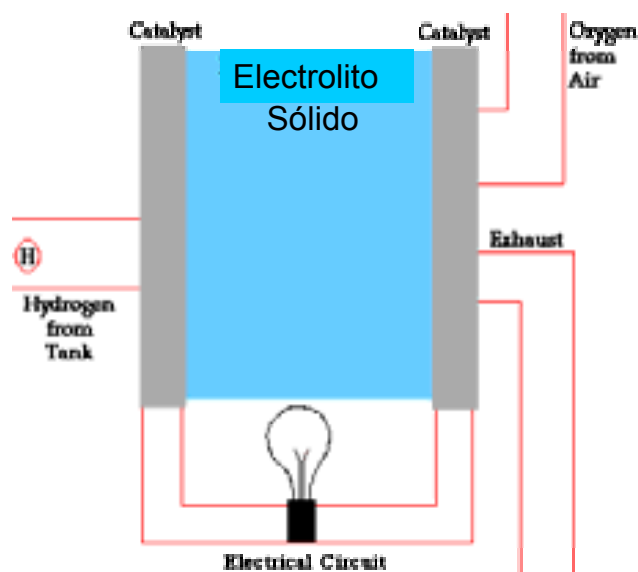


El precursor, W. Grove : otra vez ideas del XIX para el siglo XXI

### Pila de combustible



# Pila de combustible: ¿Como funciona?



Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid  
24/01/2013

63

## Tipos de pilas de combustible

Tipo	Ión Móvil	Temperatura de operación	Comentarios
Alcalina (AFC)	$\text{OH}^-$	50-200 °C	Vehículos espaciales: Apolo, Lanzadera,...
Membrana de intercambio protónico (PEMFC)	$\text{H}^+$	30-100	Vehículos y aplicaciones móviles
Metanol Directo (DMFC)	$\text{H}^+$	20-90	Sistemas portátiles de baja potencia: ordenadores, teléfonos (larga duración)
Ácido Fosfórico (PAFC)	$\text{H}^+$	≈220	Existen muchos de hasta 200 kW en funcionamiento
Carbonato fundido	$\text{CO}_3^{2-}$	≈ 650	Adecuados para centrales de ciclo combinado (CHP: <i>combined heat and power</i> ) de tamaño medio (≈ 1 MW)
Óxido sólido (SOFC)	$\text{O}^{2-}$	≈ 500-1000	Válido para ciclo combinado en diferentes tamaños

64



## Alcalinas AFC



## Automoción



## Dispositivos



## Metanol directo



## Óxido sólido: SOFC

Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC.  
Madrid 24/01/2013

## Membrana Polimérica



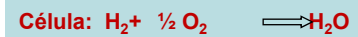
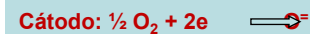
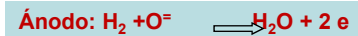
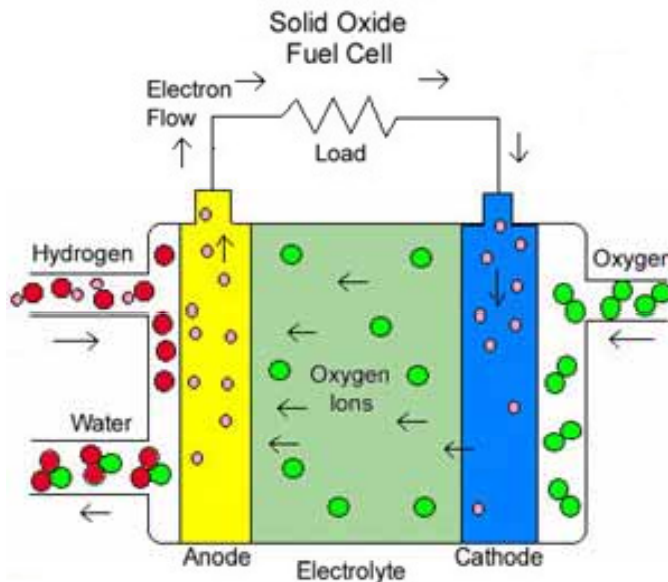
## Ácido fosfórico: PAFC

Calefacción y electricidad de un bloque de apartamentos



## Carbonato fundido: MCFC

## Óxido sólido: SOFC



Electrolito: YSZ

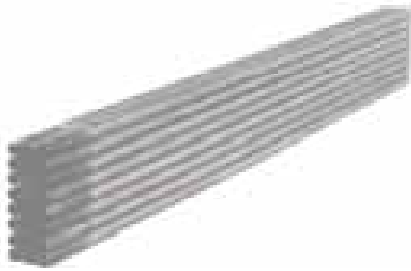
Zirconia estabilizada con Ytria

600-1000 °C

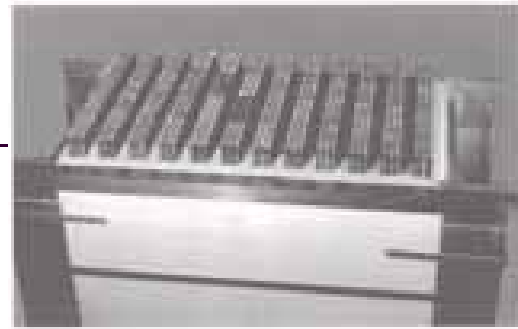
Hidrógeno y aire; electrolito barato

Alta temperatura, simplifica el reformado

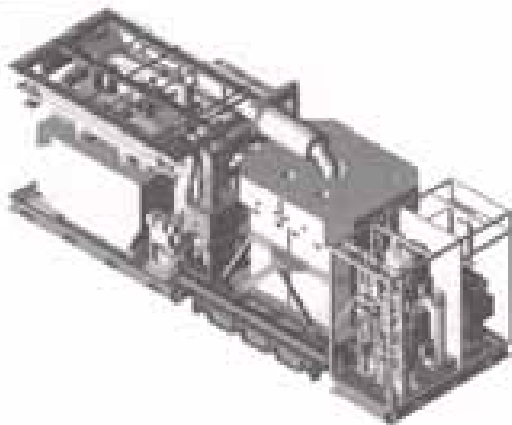
“Electrodos sin platino”:  $\text{LaMO}_3$  ( M = Fe, Mn, Cr... ) y derivados



**Conjunto de 24 pilas SOFC**  
 2.2 cm x 150 cm  
 (Siemens Westinghouse)



**Batería de SOFC: 1152 células y 200 kW**



**Unidad de ciclo combinado: Calor y electricidad**

**8.5 x 3.0 x 3.0 m<sup>3</sup>; 100 kW**

Materiales empleados como componentes de pilas de combustible SOFCs

Cátodo	Perovskita	$\text{Ln}_{1-x}\text{M}'_x\text{M}''\text{O}_{3-\delta}$ $\text{Ln}=\text{La,Pr,Nd,Sm}$ $\text{M}'=\text{Ca,Ba,Sr}$ $\text{M}''=\text{Co,Mn,Fe}$	LM'M''
		$\text{M}'_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ $\text{M}'=\text{La, Ba}$	M'SCF
	Ruddlesden-Popper (K <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub> )	$\text{M}'_{2-x}\text{Sr}_x\text{M}''\text{O}_{4-\delta}$ $\text{M}'=\text{Pr,Sm}$ $\text{M}''=\text{Fe,Co}$	M'SM''

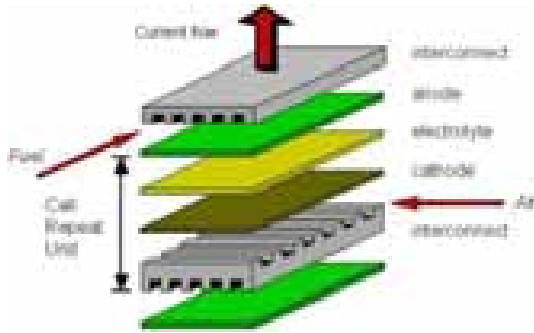
## Materiales empleados como componentes de pilas de combustible SOFCs

Componente	Estructura	Composición	Acrónimo
Ánodo	Fluorita	$M'-(Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta})$ $M'=Co, Cu, Ni, Rh, Ru$	M'-YSZ
		$M'O-(Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta})$ $M'=Co, Ni$	M'O-YSZ
		$M'O-(Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta})$ $M'=Co, Ni$	M'O-CGO
	Perovskita	$La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}M'_yO_{3-\delta}$ $M'=Mn, Fe, Co, Ni$	LSCM'
		$Sr_2MgMoO_{6-\delta}$	

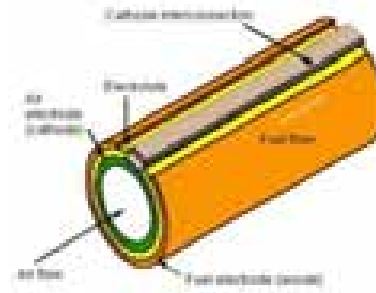
## Materiales empleados como componentes de pilas de combustible SOFCs

Electrolito	Fluorita	$Zr_{1-x}M'_xO_{2-\delta}$ $M'=Y, Sc, Ca$	M'SZ
		$Ce_{1-x}M'_xO_{2-\delta}$ $M'=Gd, Sm, Y, La, Nd, Ca, Ba$	M-CGO
	Perovskita	$BaM'_{1-x}M''_xO_{3-\delta}$ $M'=Zr, Ce$ $M''=La, Nd, Y, Gd, Sm, Tb, Yb$	BM'M''
	Apatita	$La_{10}(MO_4)_6O_{2-\delta}$ $M=Si, Ge$	
	Cuspidina	$La_4(Ga_{2-x}Ge_xO_{7+1/2x})O_2$	

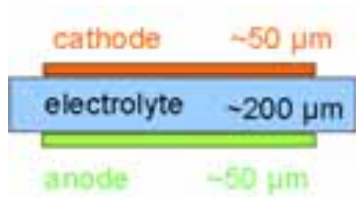
# Procesado de componentes de SOFC



Configuración planar

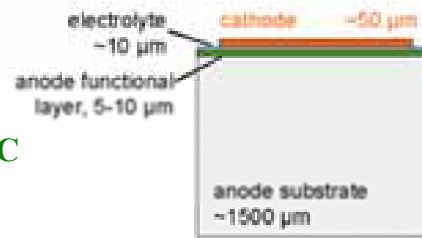


Configuración tubular



$T_{op.}: 900-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

Autosoportadas



$T_{op.} < 800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ánodo soportado

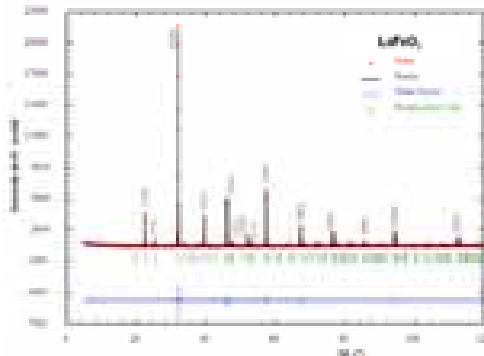
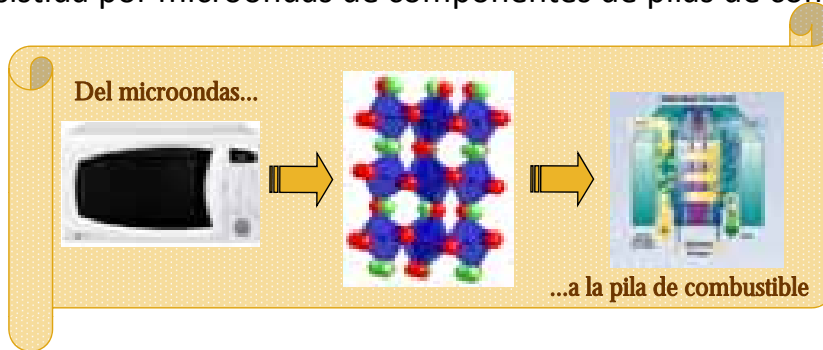
Paso crítico: **obtener electrolitos densos y de pequeño espesor**

71

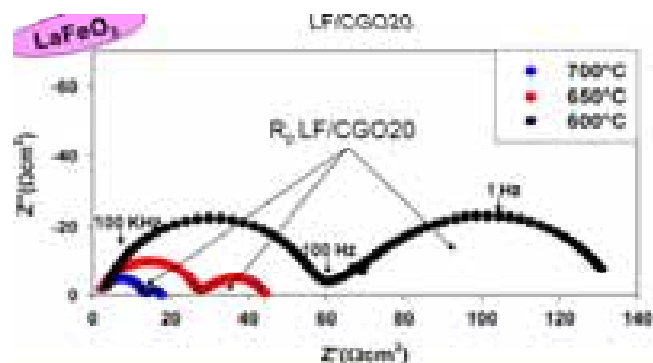
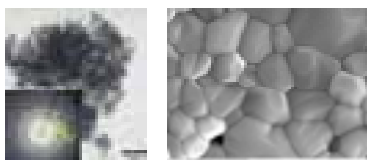
Alejandro Várez et al. UC3M.

Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013

## Síntesis asistida por microondas de componentes de pilas de combustible SOFCs



LaFeO<sub>3</sub>

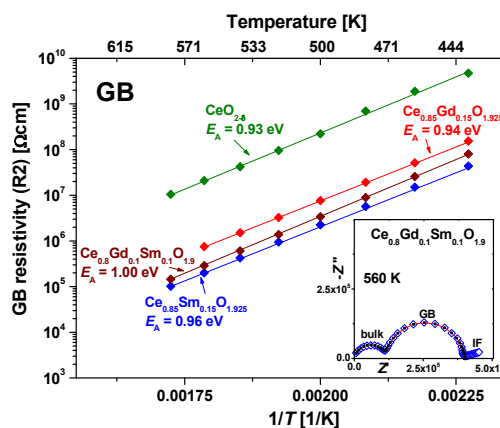
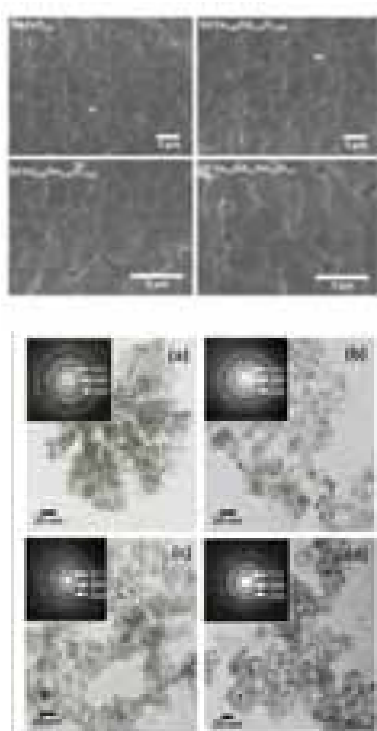


J.Prado-Gonjal et al. *Mat.Res.Bull* 46 (2011), 222  
 J Prado-Gonjal et al *J Eur Ceram Soc* 32 (2012), 611

72

Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013

Increased ionic conductivity in  
**microwave hydrothermally synthesized rare-earth (RE)**  
**doped ceria  $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-x/2}$**   
 Jesús Prado-Gonjal et al, *J. Power Sources* (2012)



Avances de la Química y su impacto en la sociedad.  
 CSIC. Madrid 24/01/2013

73

## Indice

1. Energía: retos y oportunidades.
2. Semiconductores: fotovoltaicos y LED's
3. Termoeléctricos
4. Baterías.
5. Pilas de combustible.
- 6. Vehículo eléctrico**
7. Superconductores.
8. Almacenamiento de hidrógeno.
9. Conclusión.

## 6. El vehículo eléctrico:

- **A considerar:**

- Autonomía , prestaciones y **precio**.
- Baterías : ¿electrolíticas? **EV, PEV**
- Pilas de combustible: ¿hidrógenas? **FCEV**
- Híbridos **HEV**
- Mercado potencial inmenso.

• La **Agencia Internacional de Energía** afirmaba que en 2050 al menos un tercio de los vehículos será eléctrico, otro tercio será representado por coches híbridos y los demás serán coches eléctricos que utilizan combustible de hidrógeno **(la realidad es que las marcas más importantes se han lanzado al mercado)**



Primer automóvil eléctrico.  
Thomas Parker. Inglaterra (1884)  
El motor de combustión  
ganó la batalla.

Modelo 100% eléctrico (2009)  
Velocidad Máxima 100 Km/h  
Autonomía 180 km



# El coche eléctrico (EV) o híbrido(HEV)



Prototipo FTO-EV's  
Mitsubishi Motor's & Japan Storage Battery  
Record Mundial de distancia recorrida en  
1 día: 2142 Km

No contamina, al no emitir ni  
GASES ni RUIDO

**Problemas: Autonomía, recarga,  
duración**

NEC Battery  
Cátodo de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$   
Voltaje= 3.8V  
Energía específica= 87  
 $\text{WhKg}^{-1}$



Avances de la Química y su impacto en <sup>77</sup>  
la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013

77

Batería + M. Eléctrico EV	FC + M. Eléctrico FCEV
Electricidad produce $\text{CO}_2$	Con $\text{H}_2$ no $\text{CO}_2$
Autonomía 150 Km	Autonomía 800 Km
Tiempo de carga 1h 30 m	No necesita cargar
Tecnología de distribución parcialmente desarrollada	Tecnología de distribución por desarrollar
Las baterías se deterioran al sufrir cargas y descargas	Las FC no admiten cambios de régimen rápidos
Todas marcas apuestan por el híbrido MCI+Batería	Hyundai-Kia, BMW, etc. FC+supercondensador



tandem with a lithium battery and a  
hydrogen fuel cell.

(Continuará...)

Avances de la Química y su impacto en  
la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013

78

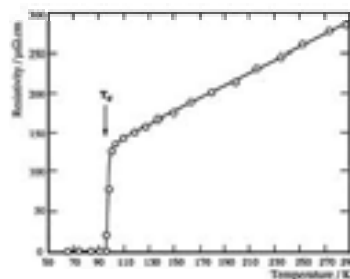
# Indice

1. Energía: retos y oportunidades.
2. Semiconductores: fotovoltaicos y LED's
3. Termoeléctricos
4. Baterías.
5. Pilas de combustible.
6. Vehículo eléctrico
7. **Superconductores.**
8. Almacenamiento de hidrógeno.
9. Conclusión.

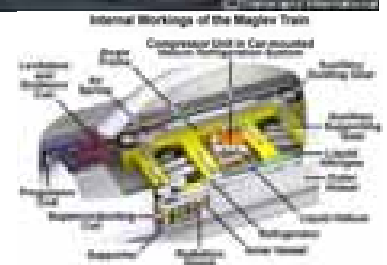
## 7. Superconductores: resistencia cero



Kammerlingh-Onnes 1911



Efecto Meissner

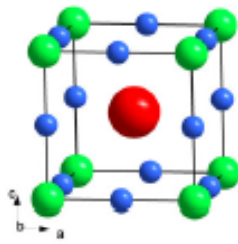




# SUPERCONDUCTORES: la revolución de los SCAT\*

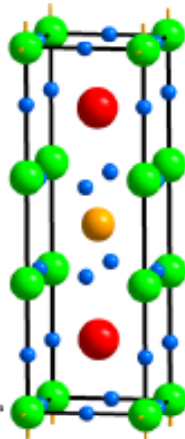
## High $T_c$ Superconductivity

Related to the Perovskite structure type.

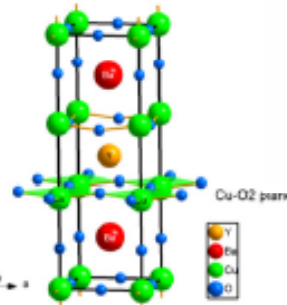


$\text{SrTiO}_3$

$T_c - 93 \text{ K}$

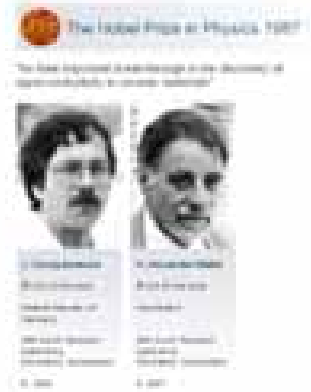


$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$



Cu-O2 plane

YBCO:  $T_c : 90 \text{ }^\circ\text{K}$

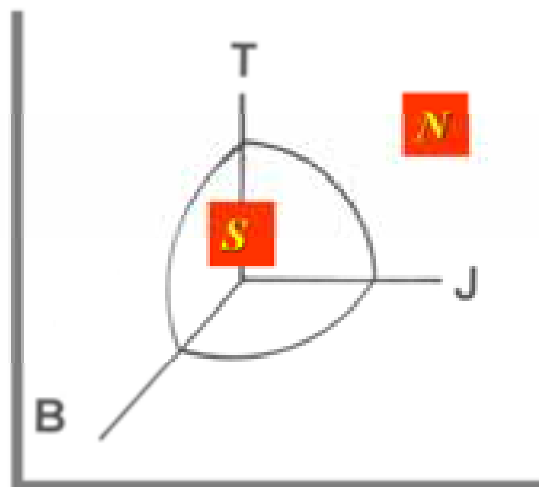


\*SCAT: superconductores de alta temperatura crítica



# SUPERCONDUCTORES

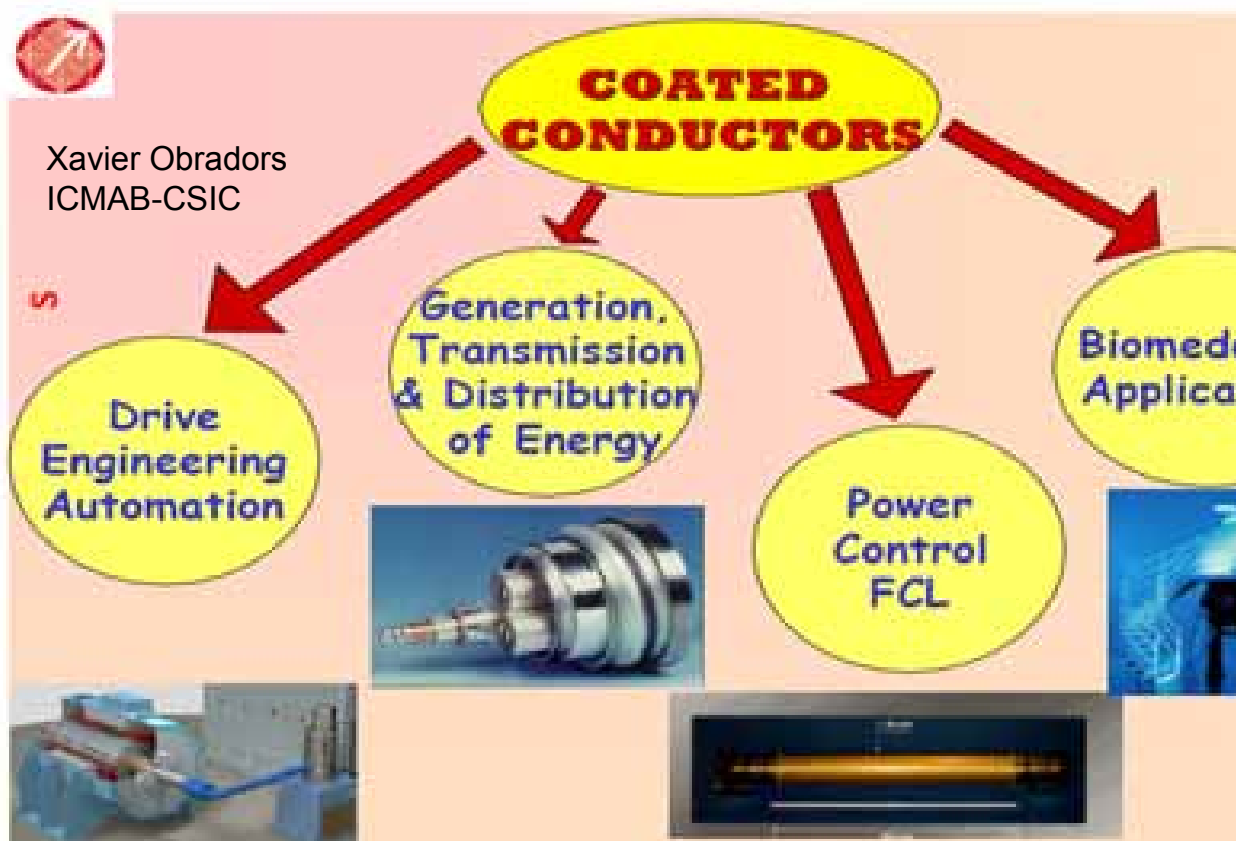
## Diagrama de fases en un superconductor



No sólo la temperatura  $T_c$  es crítica: también existen campos magnéticos y corrientes críticas,  $B_c$  y  $J_c$ . En el Superconductor ideal los tres parámetros deben ser altos.

## Superficie crítica en el espacio: $\{B, J, T\}$





## Indice

1. Energía: retos y oportunidades.
2. Semiconductores: fotovoltaicos y LED's
3. Termoeléctricos
4. Baterías.
5. Pilas de combustible.
6. Vehículo eléctrico
7. Superconductores.
8. **Almacenamiento de hidrógeno.**
9. Conclusión.

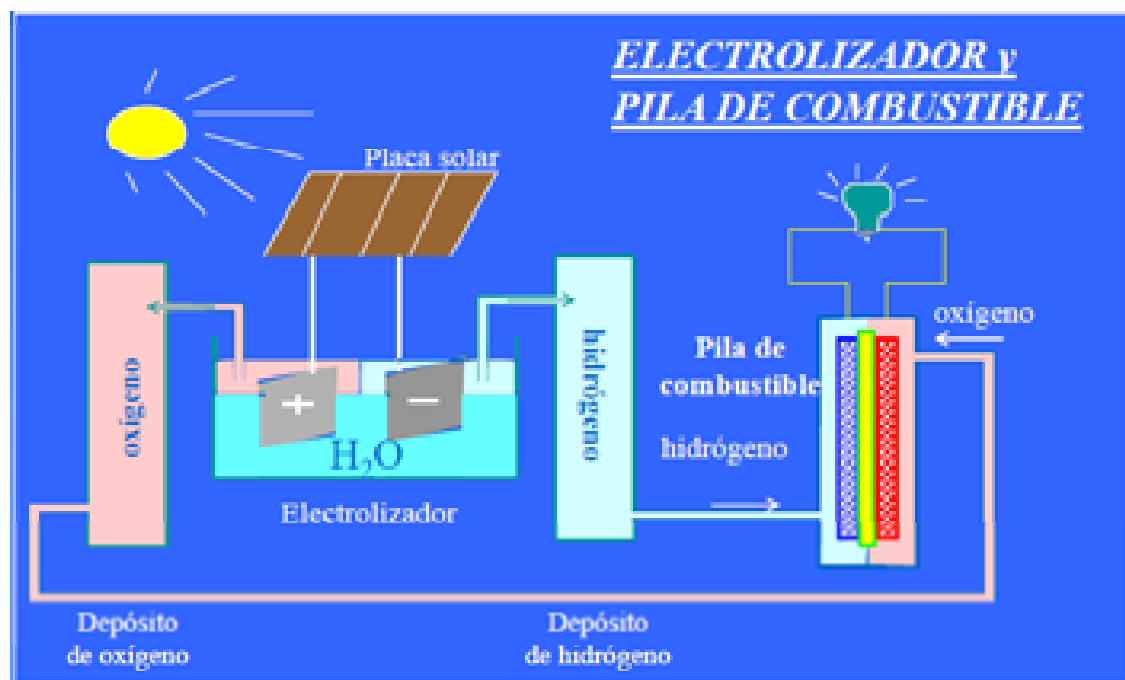
## ¿Por qué el Hidrógeno puede ser un buen sustitutivo de la gasolina?

### VENTAJAS



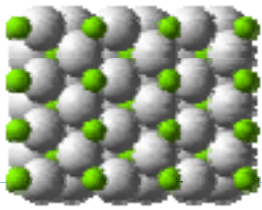
- Energía limpia
- Elevada Energía Química (HC 47 MJ/kg). Por eso se emplea en cohetes.
- Muy abundante. En forma de agua que hay que descomponer
- Producción mediante electricidad procedente de renovables o energía solar
- Tecnología bastante conocida (Producción anual 0,55BNm<sup>3</sup>)

Fuente: Victor Orera. ICMA-CSIC

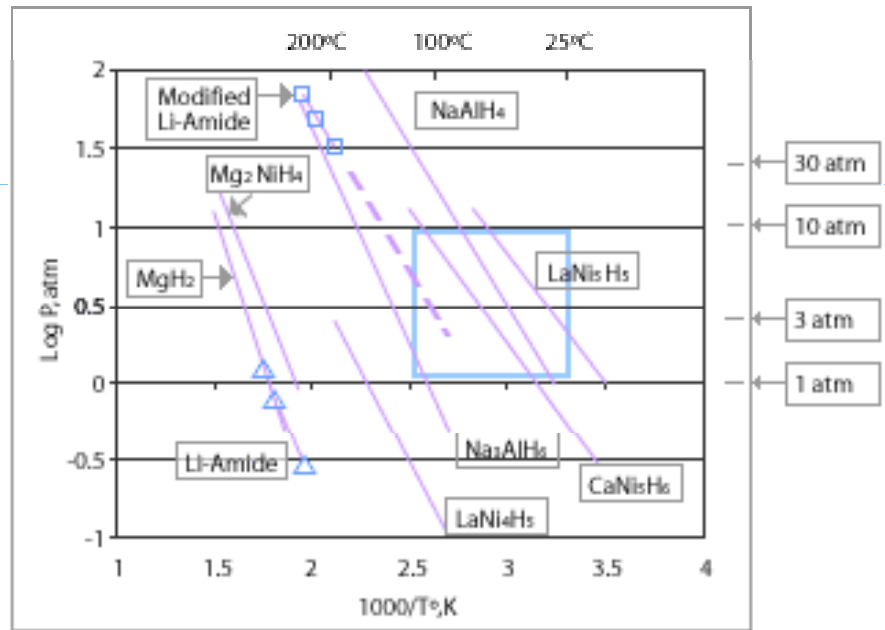


Fuente: Victor Orera. ICMA-CSIC

## Almacenamiento de hidrógeno: hidruros metálicos



MgH<sub>2</sub>

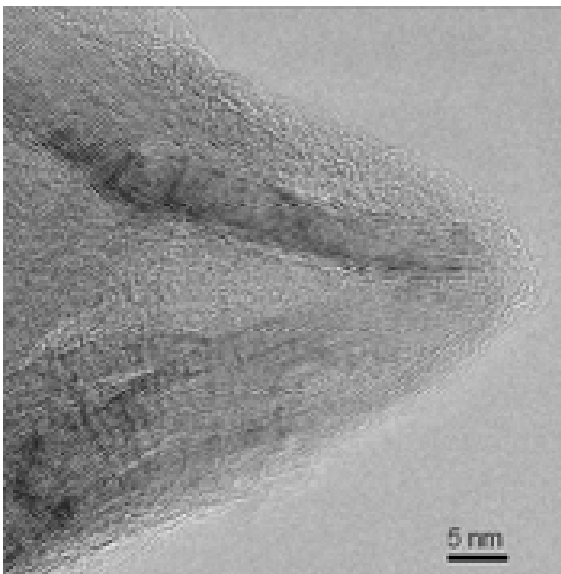


Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013

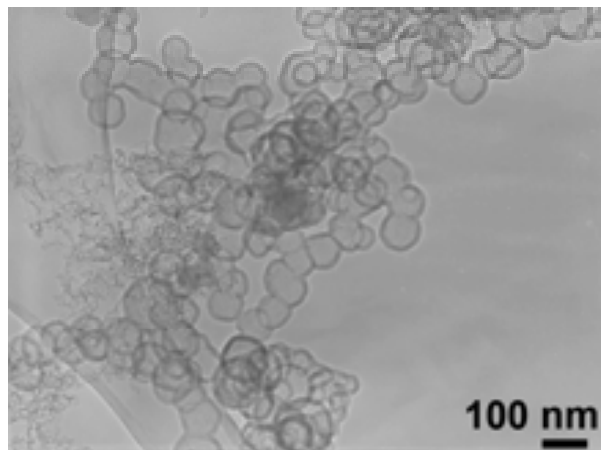
87

**Nuevos materiales de carbono basados en grafeno**  
L. Carlos Otero-Díaz et al. 2010.

**Carbones derivados de carburos**  
Ej. C derivado de Mo<sub>2</sub>C



**Carbones derivados de metallocenos**  
Ej. C derivado de Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>



Materiales multifuncionales: baterías (ánodo); supercondensadores, etc...

88

## Indice

1. Energía: retos y oportunidades.
2. Semiconductores: fotovoltaicos y LED's
3. Termoeléctricos
4. Baterías.
5. Pilas de combustible.
6. Vehículo eléctrico
7. Superconductores.
8. Almacenamiento de hidrógeno.
9. **Conclusión.**

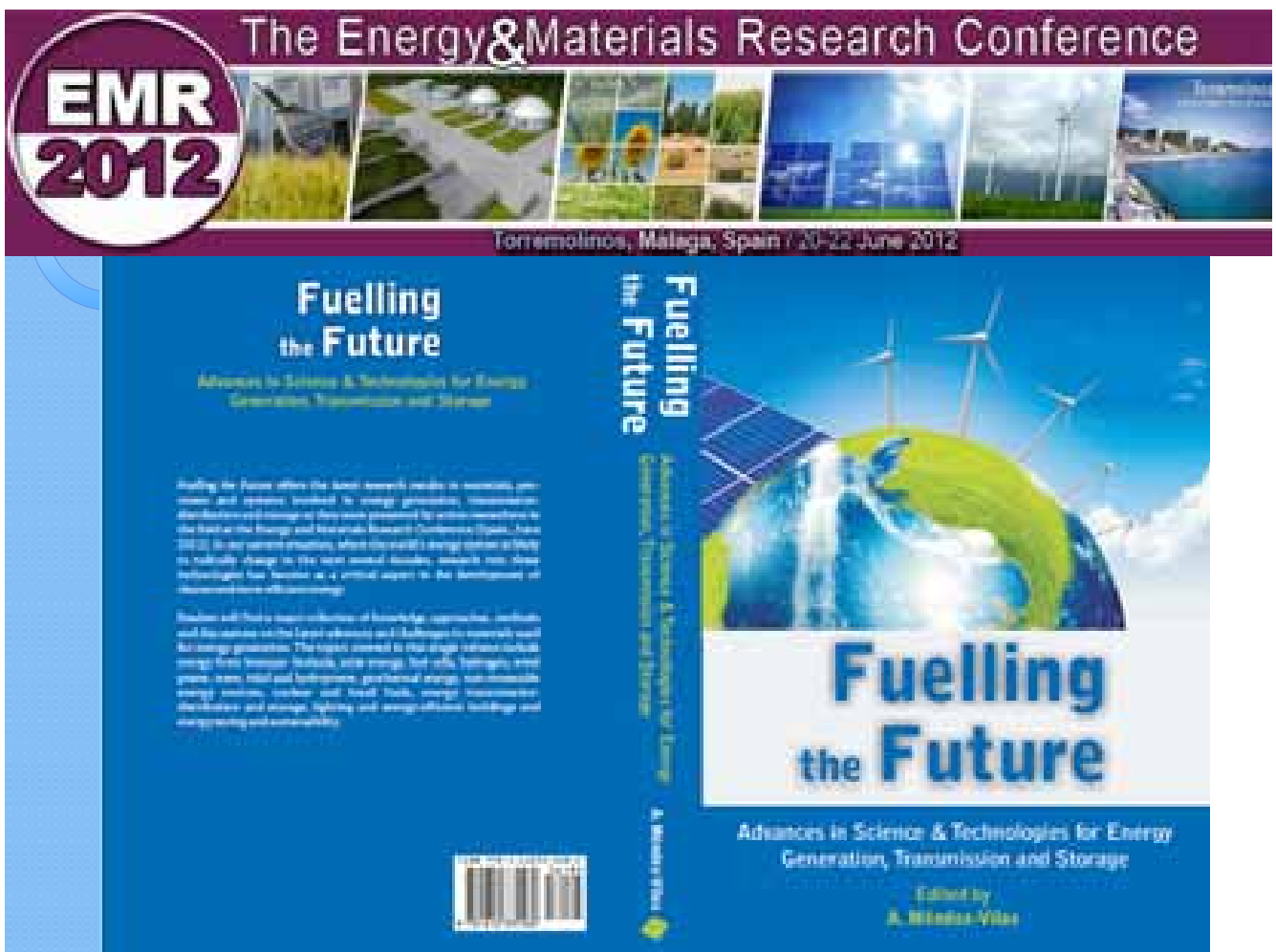
## 9. Conclusión

- El desarrollo sostenible requiere energías renovables (provenientes del Sol).
- La gestión eficiente de la energía requiere nuevas ideas, nuevos sistemas y .....
- !! **NUEVOS MATERIALES** !!
- Esto se aplica especialmente a la energía eléctrica.
- La Energía es un tema de trabajo prioritario y ...  
**!!con todo el futuro por delante!!**

Fuentes bibliográficas: algunos ejemplos de revistas apropiadas



Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013





**Solid State Chemistry Group UCM in early 2012**

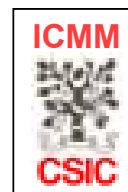
**En pie:** Lucía Lázaro, Verónica Blanco, Miguel Angel Alario y Franco, Carmen Parada, Sourav Marik, Jesús Prado-Gonjal, María José Torralvo, Susana García-Martín, Soubatki, Javier Fernández-Sanjulián, Iván Pirrotta, Carlos Otero-Díaz  
**Agachados:** Daniiel Muñoz, Antonio DosSantos, Regino Sáez-Puche, Juan Peña, Emilio Morán, David Ávila.

Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013

93

## Programa Materyener (CAM) 2006-2014

- Refs: S-0505/PPQ-0093 y P2009/PPQ-1626
- Grupos Participantes:
  - UCM: Coordinador: (M. A. Alario y Franco et al.)
  - USP-CEU (F. García-Alvarado et al.)
  - UC3M (A. Várez, B. Levenfeld et al.)
  - ICMM-CSIC (J. Sanz et al.)




[www.ucm.es/info/materyener](http://www.ucm.es/info/materyener)



Avances de la Química y su impacto en la sociedad. CSIC. Madrid 24/01/2013

94

94



*!! Muchas gracias por  
la atención !!*