

**REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS**



REVISTA  
DE LA  
REAL ACADEMIA  
DE CIENCIAS  
Exactas  
Físicas  
Químicas y  
Naturales  
DE  
ZARAGOZA



Serie 2.<sup>a</sup>  
Volumen 78

2023

# REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

Exactas, Físicas, Químicas y Naturales

DE ZARAGOZA

Serie 2.<sup>a</sup>. Volumen 78

2023

---

**Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza** es una revista anual, editada por la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza, y editada y distribuida a través de Prensas de la Universidad de Zaragoza. Calle Pedro Cerbuna, 12. 50009 Zaragoza (España). Tel +34 976761330 [puz@unizar.es](mailto:puz@unizar.es) <http://puz.unizar.es/>

La Real Academia de Ciencias de Zaragoza agradece el apoyo de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

© Los autores

© Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza

Depósito legal: Z 218-1960

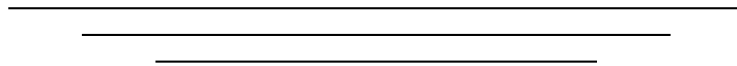
ISSN: 0370-3207

Edita: Prensas de la Universidad de Zaragoza

Imprime: Servicio de Publicaciones. Universidad de Zaragoza

## ÍNDICE DE MATERIAS

|   |     |
|---|-----|
| Counting points with Riemann-Roch formulas<br>JORGE MARTÍN-MORALES .....  | 7   |
| Cerámicas para un futuro energético sostenible<br>ALODIA ORERA .....  | 41  |
| Black Holes Expansion and Dark Energy Interaction<br>ANTONIO PEÑA PEÑA .....  | 85  |
| JOSÉ LONGÁS PELLICENA. Académico de Honor<br>ANTONIO ELIPE .....  | 97  |
| Nota Necrológica Ilmo. Sr. D. JOSÉ LUIS VIVIENTE MATÉU<br>MARIANO GASCA GONZÁLEZ .....                              | 111 |
| Actividades de la Real Academia De Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza en el Año 2023 ..... | 115 |
| Instrucciones para los autores .....  | 137 |
| Intercambio de Publicaciones .....  | 139 |





# Counting points with Riemann-Roch formulas

Jorge Martín-Morales\*

Department of Mathematics, IUMA, University of Zaragoza

Calle Pedro Cerbuna 12, 50009, Zaragoza, Spain

URL: <http://riemann.unizar.es/~jorge>

email: [jorge.martin@unizar.es](mailto:jorge.martin@unizar.es)

*Premio a la Investigación de la Academia 2023. Sección de Exactas*

## Abstract

We provide an algorithm for computing the number of integral points lying in certain triangles that do not have integral vertices. We use techniques from Algebraic Geometry such as the Riemann-Roch formula for weighted projective planes and resolution of singularities. We analyze the complexity of the method and show that the worst case is given by the Fibonacci sequence. At the end of the manuscript a concrete example is developed in detail where the interplay with other invariants of singularity theory is also treated.

---

\*The author is partially supported by the European Union NextGenerationEU/PRTR (grant code: RYC2021-034300-I), by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (grant code: PID2020-114750GB-C31), by Departamento de Ciencia, Universidad y Sociedad del Conocimiento del Gobierno de Aragón (grant code: E22 20R: “Algebra y Geometría”), and by Junta de Andalucía (grant code: FQM-333).

2010 *Mathematics Subject Classification.* 14B05, 32S45, 14H20, 14C40, 11P21.

*Key words and phrases.* Counting lattice points, Riemann-Roch theorem, weighted projective space, quotient singularity, resolution of singularity.

## Introduction

This paper deals with the general problem of counting lattice points in a polyhedron with rational vertices and its connection with both singularity theory of surfaces and adjunction formulas and Riemann-Roch formulas for curves in the weighted projective plane. In addition, we focus on rational polyhedra whose vertices are rational points as opposed to lattice polyhedra whose vertices are integers. Our approach exploits the connection between Dedekind sums [RG72] and geometry of cyclic quotient singularities, which has been proposed by several authors [Pom93, Bla95, Bri95, Lat95, Ash15]. Other important references about the subject are [Bar07], [Bar97], [Ewa96], [Oda88], [DHTY04], [De 05].

A polyhedron is a three-dimensional shape in  $\mathbb{R}^3$  with flat polygonal faces, straight edges, and sharp vertices. Common examples are cubes, prisms, pyramids, etc. For instance, a classical result shows that only five convex regular polyhedra exist, namely the five Platonic solids, see Figure 1. However, cones and spheres are not polyhedra since they do not have polygonal faces. The generalization of polyhedra to higher dimension in  $\mathbb{R}^n$  are called polytopes. This way a polygon is simply a two-dimensional polytope.

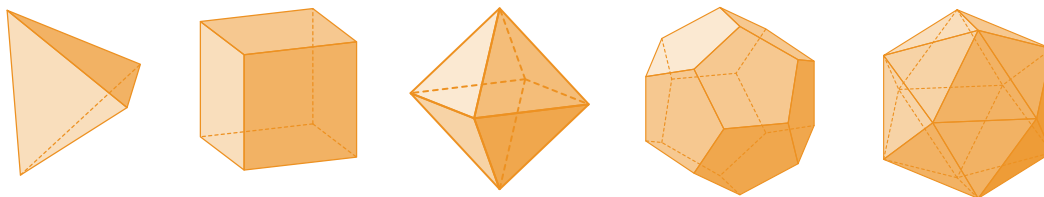


Figure 1: The five Platonic solids.

Combinatorics is a branch of mathematics which is concerned with the study of finite or countable discrete sets. One of the interests in combinatorics is the counting of certain elements in a given set. The main question addressed in this work is how to exact count the number of points with integral coordinates inside a convex bounded polytope. Perhaps the most famous case is the theory of Ehrhart polynomials, introduced by Eugène Ehrhart [Ehr77], see also [CLS12]. These polynomials count the number of lattice points in the different integral dilations of an integral convex polytope. We emphasize that whenever we say counting, we mean exact counting. There is a rich and exciting theory of estimation and approximation, but that is a very different subject.



A wide variety of topics in Mathematics involve this challenging and hard problem. Counting integral points in polyhedra or other questions about them arise in Representation Theory, Commutative Algebra, Algebraic Geometry, Statistics, and Computer Science. Applications range from the very pure such as number theory, Hilbert functions, and Kostant's partition function in representation theory, to the most applied such as cryptography, integer programming, and contingency tables. Another interesting application is to voting theory which is concerned with elections and voting systems [Sch13]. If we try to count lattice points in more complicated regions of  $\mathbb{R}^4$ , then we can find applications to RSA cryptography [Sal19].

The simplest example has successfully been studied by Pick in 1899 [Pic99]. Pick's Theorem provides a formula for the area of a simple polygon with integral vertices in terms of the number within it and on its boundary. There are multiple proofs and they can be generalized to formulas for some non-simple polygons. More precisely, suppose that a polygon has integral coordinates for all of its vertices. Let  $i$  be the number of integral points interior to the polygon and let  $b$  be the number of integral points on its boundary. Then the area  $A$  of this polygon is

$$A = i + \frac{b}{2} - 1.$$

Figure 2 shows an example of a triangle in  $\mathbb{R}^2$  with vertices  $(1, 1)$ ,  $(5, 2)$ ,  $(3, 5)$  where the number of interior points is  $i = 6$ , the number of points on the boundary is  $b = 4$ , and therefore its area is  $A = 7$ .

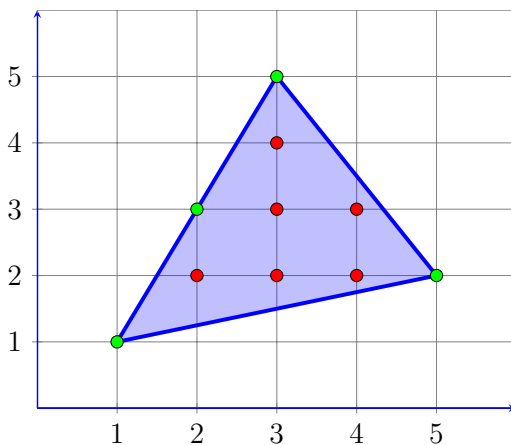


Figure 2: Pick's theorem for a triangle.

For a precise description of the main results we present in this work, some notation needs to be introduced. In this paper we focus on the study of the point counting problem and the complexity of an algorithm to find the number of integral points for polygons of type

$$T_{w,d} = \{(x, y, z) \in \mathbb{R}_{\geq 0}^3 \mid w_0x + w_1y + w_2z = d\},$$

where  $w_0, w_1, w_2, d \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$ . Assume for a moment  $w_0, w_1, w_2$  are pairwise coprime integers and denote by  $w = (w_0, w_1, w_2)$ ,  $|w| = w_0 + w_1 + w_2$ , and  $\bar{w} = w_0w_1w_2$ . The case where the weights are not necessarily pairwise coprime is treated in §5.

Consider  $\mathbb{P}_w^2$  the weighted projective plane. For a given Weil divisor  $D$  in  $\mathbb{P}_w^2$ ,  $\mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)$  denotes the sheaf  $\mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D) = \{f \in \mathcal{K}_{\mathbb{P}_w^2} \mid (f) + D \geq 0\}$ , being  $\mathcal{K}_{\mathbb{P}_w^2}$  the sheaf of rational function on  $\mathbb{P}_w^2$ . Finally  $K_{\mathbb{P}_w^2}$  denotes the canonical divisor of  $\mathbb{P}_w^2$ . One of the key ingredients to connect the arithmetical problem referred above with the geometry of weighted projective planes comes from the observation that

$$L_w(d) := \#(T_{w,d} \cap \mathbb{Z}^3) = \chi(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)) = h^0(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)),$$

where  $D$  is a Weil divisor in  $\mathbb{P}_w^2$  of degree  $d$ . In other words  $L_w(d)$  coincides with the dimension of the vector space of weighted homogeneous polynomials of degree  $d$ . This way points  $(i, j, k)$  from the lattice  $T_{w,d} \cap \mathbb{Z}^3$  correspond to monomials  $x^i y^j z^k$  in  $\mathbb{C}[x, y, z]$  of weighted degree  $d$ .

Let us present the main results of this work. The first main statement revisits the Riemann-Roch formula and presents a new simplified proof for weighted projective planes. In particular, it shows an explicit formula for the Ehrhart quasi-polynomial  $L_w(d)$  of degree two of  $T_{w,d}$  in terms of  $d$ .

**Theorem 1.** *Let  $D$  be a divisor in  $\mathbb{P}_w^2$  of degree  $d$ . Then*

$$\chi(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)) = 1 + \frac{1}{2}D \cdot (D - K_{\mathbb{P}_w^2}) - \sum_{P \in \text{Sing}(\mathbb{P}_w^2)} \Delta_P(d + |w|),$$

where  $\text{Sing}(\mathbb{P}_w^2)$  denotes the singular locus of the weighted projective plane.

The quadratic term  $\frac{1}{2}D \cdot (D - K_{\mathbb{P}_w^2}) = \frac{1}{2}d(d + |w|)$  has to do with the virtual genus of a curve and  $\Delta_P(k)$  is a periodic function of period  $\bar{w}$  which is an invariant associated with the singularity  $P \in \text{Sing}(\mathbb{P}_w^2)$ , see [CMO14, CMO16, CM19].

The previous combinatorial number  $\Delta_P(k)$  has a geometric interpretation and it can be computed via invariants of curve singularities on a singular surface as follows. Let  $(f, P)$  be a reduced curve germ at a point  $P$  in a surface  $X$  with a cyclic quotient singularity. Then

$$\Delta_X(k) = \delta_X^{\text{top}}(f) - \kappa_X(f) \quad (1)$$

for any reduced germ  $f \in \mathcal{O}_{X,P}(k)$ . Here  $\delta_X^{\text{top}}$  is the topological delta invariant and  $\kappa_X$  is the analytic kappa invariant of the singularity. Note that the choice of a reduced  $f \in \mathcal{O}_X(k)$  does not affect the result of  $\Delta_X(k)$ . In Blache's notation  $A_X(k) = \Delta_X(k)$  and  $R_X(D) = -\Delta_X(d + |w|)$ , [Bla95, §2.1]. This way the Riemann-Roch formula of Theorem 1 can be rewritten as

$$\chi(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)) = 1 + \frac{1}{2}D \cdot (D - K_{\mathbb{P}_w^2}) + R_{\mathbb{P}_w^2}(D)$$

where  $R_X(D)$  is called the correction term, cf. [Bre77, Bla95]. As a by-product we obtain a new expression for the correction term, see (5),

$$R_{(w_2; w_0, w_1)}(d) := -\frac{1}{w_2} \sum_{i=1}^{w_2-1} \frac{1 - \zeta_{w_2}^{-id}}{(1 - \zeta_{w_2}^{iw_0})(1 - \zeta_{w_2}^{iw_1})}.$$

As an immediate consequence of Theorems 1 and (1) one has a method to compute  $L_w(d)$  by means of appropriate curve germs  $(\{f = 0\}, P)$  on surface quotient singularities. The next results aims to show that the correction term  $R_X$  or equivalently the  $\Delta_X$ -invariant can be computed following the Euclidean division algorithm.

**Theorem 2.** *Consider the division  $d = c \cdot q + r$  with  $0 \leq r < q$ . Then, for  $0 \leq k < d$ , one has*

$$R_{X(d;1,q)}(k) = -R_{X(q;1,r)}(k) - \left\{ \frac{k}{q} \right\} - \frac{k(k+1+q-d)}{2dq},$$

where  $\left\{ \frac{k}{q} \right\} \in [0, 1)$  denotes the decimal part of the fraction.

Note that Theorem 2 provides an effective method to compute the correction term by repeatedly applying the Euclidean division algorithm as if we were computing the greatest common divisor of two integers. From a computation point of view it is known that the worst case of the Euclidean algorithm is given by the Fibonacci sequence.

This paper is organized as follows. In §1 we present the main problem and apply the residue theorem to find a numerical Riemann-Roch formula in (7) and a new expression of

the correction term in terms of certain sums of roots of unity, see (5) and (6). In §2 we give a geometric interpretation of some terms appearing the Riemann-Roch formula using the Euler characteristic of a sheaf and intersection theory in the weighted projective plane. In §3 we prove the main result of this work, namely Theorem 1, after introducing the local  $\Delta_P$ -invariant of a divisor. The second main result, Theorem 2, is presented in §4 where we study the effective computation of the correction term. The non-pairwise coprime case is addressed in §5. Finally, §6 is devoted to overviewing all the theory with a concrete example where the interplay with other invariants of singularity theory is also treated.

**Acknowledgments.** I wrote this work on the occasion of the Distinguished Researcher Award from the Royal Academy of Exact, Physical, Chemical, and Natural Sciences of Zaragoza. To be considered for an Academy Award is a great honor and a privilege, so thank you Academy. It means so much to me and I am truly grateful. I have been working on this topic with M. Avendaño and J.I. Cogolludo. It is always a pleasure collaborating with them with their fruitful discussions and ideas. I also thank E. León-Cardenal for his final proofreading. And last but not least I am deeply grateful to my family for their unconditional support.

## 1 Counting points with the residue theorem

The main ideas behind this sections were inspired from [Bec00], see also [BDR02, BR07].

Let  $w_0, w_1, w_2, d \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$ . Assume  $w_0, w_1, w_2$  are pairwise coprime integers and denote by  $w = (w_0, w_1, w_2)$ ,  $|w| = w_0 + w_1 + w_2$ , and  $\bar{w} = w_0 w_1 w_2$ . The case where the weights are not necessarily pairwise coprime is treated in section 5. Consider the triangle

$$T_{w,d} = \{(x, y, z) \in \mathbb{R}_{\geq 0}^3 \mid w_0 x + w_1 y + w_2 z = d\}.$$

One is interested in computing the number of integers lying on the triangle, that is,

$$L_w(d) := \#(T_{w,d} \cap \mathbb{Z}^3).$$

A typical strategy to study the behavior of a sequence of cardinalities is to study its associated formal power series  $\sum_{d \geq 0} L_w(d) t^d$ . This can easily be done with a simple observation. Recall that

$$\frac{1}{1-t} = 1 + t + t^2 + \dots = \sum_{i \geq 0} t^i.$$

Hence

$$\frac{1}{(1-t^{w_0})(1-t^{w_1})(1-t^{w_2})} = \sum_{i,j,k \geq 0} t^{w_0 i + w_1 j + w_2 k} = \sum_{\ell \geq 0} L_w(\ell) t^\ell.$$

Then

$$f(t) := \frac{t^{-d-1}}{(1-t^{w_0})(1-t^{w_1})(1-t^{w_2})} = L_w(0)t^{-d-1} + L_w(1)t^{-d} + \dots + L_w(d)t^{-1} + \dots$$

and therefore

$$L_w(d) = \text{Res}(f(t), t=0) = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\gamma} f(t) dt, \quad (2)$$

where  $\gamma$  is any circle of radius  $\varepsilon$  (small enough) around  $t=0$ .

Now we can use residue techniques to study the number of points lying on the triangle. First we modify a bit the function  $f(t)$  as follows

$$f(t) = g(t) + \frac{1}{(1-t^{w_0})(1-t^{w_1})(1-t^{w_2})t}, \quad g(t) := \frac{t^{-d}-1}{(1-t^{w_0})(1-t^{w_1})(1-t^{w_2})t}.$$

It is clear that

$$\text{Res}(f(t), t=0) = \text{Res}(g(t), t=0) + 1. \quad (3)$$

Let us fix  $\zeta_{w_\ell}$  three primitive roots of unity of orders  $w_\ell$ ,  $\ell = 0, 1, 2$ . The poles of  $g(t)$  are  $t=0$  and  $t = \zeta_{w_\ell}^i$ ,  $i = 0, 1, \dots, w_\ell - 1$ ,  $\ell = 0, 1, 2$ . Summing up all the residues including the point at infinity one obtains

$$\text{Res}(g(t), t=0) + \sum_{i,\ell} \text{Res}(g(t), t = \zeta_{w_\ell}^i) + \text{Res}(g(t), t = \infty) = 0. \quad (4)$$

Note that the residue of  $g(t)$  at infinity is zero. Equations (2), (3), (4) provides

$$L_w(d) = 1 - \sum_{i,\ell} \text{Res}(g(t), t = \zeta_{w_\ell}^i).$$

The rest of this section is devoted to computing the residues appearing in this formula. In the discussion we need to separate  $t=1$  from the other roots since it has order 2 as a pole of  $g(t)$ . Note that the other poles are simple because the weights are pairwise coprime.

### 1.1 Residue at $t=1$

Performing the change of variables  $t = e^z$ , one passes from a residue at  $t=1$  to a residue at  $t=0$  as follows

$$\text{Res}(g(t), t=1) = \text{Res}(e^z g(e^z), t=0) = \text{Res}\left(\frac{e^{-dz}-1}{(1-e^{w_0 z})(1-e^{w_1 z})(1-e^{w_2 z})}, t=0\right).$$

In order to compute this residue, we can use these two series

$$\begin{aligned}\frac{1}{1-e^z} &= -\frac{1}{z} + \frac{1}{2} - \frac{z}{12} + \dots \\ e^z &= 1 + z + \frac{1}{2}z^2 + \dots\end{aligned}$$

to obtain the following expression for  $e^z g(e^z)$

$$\left(-\frac{1}{w_0 z} + \frac{1}{2} - \dots\right) \left(-\frac{1}{w_1 z} + \frac{1}{2} - \dots\right) \left(-\frac{1}{w_2 z} + \frac{1}{2} - \dots\right) \left(-dz + \frac{1}{2}d^2 z^2 - \dots\right).$$

From here one sees that the coefficient of  $z^{-1}$  is

$$-\frac{1}{2}d^2 \frac{1}{w_0 w_1 w_2} - \frac{1}{2}d \frac{1}{w_1 w_2} - \frac{1}{2}d \frac{1}{w_0 w_2} - \frac{1}{2}d \frac{1}{w_0 w_1}$$

and then the residue of  $g(t)$  at  $t = 1$  is

$$\text{Res}(g(t), t = 1) = -\frac{d(d + w_0 + w_1 + w_2)}{2w_0 w_1 w_2} = -\frac{d(d + |w|)}{2\bar{w}}.$$

### 1.2 Residue at $t = \zeta_{w_\ell}^i \neq 1$

In this case  $t = \zeta_{w_\ell}^i \neq 1$  is a simple pole of  $g(t)$  and the limit of  $(t - \zeta_{w_\ell}^i)g(t)$  when  $t$  tends to  $\zeta_{w_\ell}^i$  computes the corresponding residue. To fix the ideas assume for instance that  $\ell = 2$ . Then

$$\text{Res}(g(t), t = \zeta_{w_2}^i) = \lim_{t \rightarrow \zeta_{w_2}^i} \frac{(t - \zeta_{w_2}^i)(t^{-d} - 1)}{(1 - t^{w_0})(1 - t^{w_1})(1 - t^{w_2})t} = \frac{1}{w_2} \cdot \frac{1 - \zeta_{w_2}^{-id}}{(1 - \zeta_{w_2}^{iw_0})(1 - \zeta_{w_2}^{iw_1})}.$$

Analogously one obtains the residues at  $t = \zeta_{w_\ell}^i$  for  $\ell = 0, 1$ .

### 1.3 Summary

For better presentation of the formula we have obtained so far for  $L_w(d)$ , we need to introduce some notation, we set

$$R_{(w_2; w_0, w_1)}(d) := -\frac{1}{w_2} \sum_{i=1}^{w_2-1} \frac{1 - \zeta_{w_2}^{-id}}{(1 - \zeta_{w_2}^{iw_0})(1 - \zeta_{w_2}^{iw_1})} \quad (5)$$

and analogously one obtains formulas for  $R_{(w_0; w_1, w_2)}(d)$  and  $R_{(w_1; w_0, w_2)}(d)$ . Also, the sum of the three terms is denoted by

$$R_w(d) := R_{(w_0; w_1, w_2)}(d) + R_{(w_1; w_0, w_2)}(d) + R_{(w_2; w_0, w_1)}(d) \quad (6)$$

so that one has the compact formula

$$L_w(d) = 1 + \frac{d(d+|w|)}{2\bar{w}} + R_w(d). \quad (7)$$

A similar formula has been obtained in [BR07].

We will see later that the residue of  $g(z)$  at  $t = 1$ , i.e.  $\frac{d(d+|w|)}{2\bar{w}}$ , can be understood as the intersection number of two divisors in the weighted projective plane  $\mathbb{P}_w^2$ , while the residue at  $t = \zeta_{w_\ell}^i \neq 1$ , i.e.  $R_w(d)$  has to do with an extra term that appears in the Riemann-Roch formula as a consequence of the fact that  $\mathbb{P}_w^2$  has three isolated singular points.

## 2 Euler characteristic of a sheaf and intersection theory in $\mathbb{P}_w^2$

The main goal of this section is to give a geometrical interpretation of some terms appearing in (7). We will show that  $L_w(d)$  is the Euler characteristic of a sheaf and the term  $\frac{d(d+|w|)}{2\bar{w}}$  can be seen as the intersection number of two divisors in the weighted projective plane. Throughout the discussion the virtual genus of a curve in  $\mathbb{P}_w^2$  will appear. The study of the correction term  $R_w(d)$  is postponed until section 3.

We split this section in three different parts.

### 2.1 The weighted projective plane

For a more detailed presentation we refer to [AMO14a, AMO14b], cf. [Dol82].

Let  $w = (w_0, w_1, w_2) \in \mathbb{Z}_{\geq 1}^3$  be a weight vector. The weighted projective plane associated with  $w$  is defined by

$$\mathbb{P}_w^2 := \frac{\mathbb{C}^3 \setminus \{0\}}{\sim},$$

where  $(x', y', z') \sim (x, y, z)$ , if there exists  $t \in \mathbb{C}^*$  such that  $x' = t^{w_0}x$ ,  $y' = t^{w_1}y$ , and  $z' = t^{w_2}z$ . The class of  $(x, y, z)$  is denoted by  $[x : y : z]_w$  and we drop the subindex  $w$  if no confusion arises.

The weighted projective plane is an orbifold that can be covered by three charts  $\mathbb{P}_w^2 = U \cup V \cup W$  where  $U = \{x \neq 0\}$ ,  $V = \{y \neq 0\}$ , and  $W = \{z \neq 0\}$ . The first chart is given by

$$X(w_2; w_0, w_1) \longrightarrow W, [(x, y)] \mapsto [x : y : 1]_w,$$

where  $X(w_2; w_0, w_1) = \mathbb{C}^2/C_{w_2}$ ,  $C_{w_2}$  denotes the cyclic group of the  $w_2$ -roots of unity in  $\mathbb{C}^*$ , and the action is defined by  $\xi \cdot (x, y) = (\xi^{w_0}x, \xi^{w_1}y)$ .

Denote by  $w_{ij} = \gcd(w_i, w_j)$  for  $i, j = 0, 1, 2$ ,  $i \neq j$  and put  $v_i = \frac{w_i}{w_{ij}w_{ik}}$  for  $\{i, j, k\} = \{0, 1, 2\}$ . The following map

$$\phi : \mathbb{P}_w^2 \longrightarrow \mathbb{P}_v^2, [x : y : z]_w \mapsto [x^{w_{12}} : y^{w_{02}} : z^{w_{01}}]_v$$

is an isomorphism of algebraic varieties and the weights  $v_i$ 's are pairwise coprime. From now on we will always assume this condition on the weights  $w_i$ 's unless explicitly stated otherwise, see §5.

## 2.2 Intersection theory in $\mathbb{P}_w^2$

Again we cite [AMO14a, AMO14b] for a more detailed exposition, see also [Ful98].

In the context of intersection theory [Mum61] there is a version of Bézout's theorem in the weighted projective plane. Let  $D_1$  and  $D_2$  be two Weil divisors in  $\mathbb{P}_w^2$ , then the intersection multiplicity  $D_1 \cdot D_2$  is well defined and it verifies

$$D_1 \cdot D_2 = \frac{1}{w_0 w_1 w_2} \deg_w(D_1) \deg_w(D_2) = \frac{1}{\bar{w}} \deg_w(D_1) \deg_w(D_2),$$

where  $\deg_w(D_i)$  is the degree of  $D_i$ . Note that if  $D_i$  is given by a quasihomogeneous polynomial  $H_i$ , then  $\deg_w(D_i)$  is simply the degree of  $H_i$  as a quasihomogeneous polynomial, or equivalently, the degree of  $H_i(x^{w_0}, y^{w_1}, z^{w_2})$ .

The canonical divisor  $K_{\mathbb{P}_w^2}$  is the class of minus the sum of the three axes. Then it has degree  $-w_0 - w_1 - w_2 = -|w|$ . Hence

$$\frac{1}{2}D \cdot (D - K_{\mathbb{P}_w^2}) = \frac{d(d + |w|)}{2\bar{w}}. \quad (8)$$

This is the second term on the right-hand side of equation (7).

Shifting by the canonical divisor one gets  $g_w(d)$  the *virtual genus* of a curve of degree  $d$  in  $\mathbb{P}_w^2$ , that is,

$$g_w(d) := \chi(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(d)) + \frac{1}{2}D \cdot (D + K_{\mathbb{P}_w^2}) = 1 + \frac{d(d - |w|)}{2\bar{w}}. \quad (9)$$

## 2.3 Euler characteristic of $\mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)$

Each solution  $(i, j, k) \in T_{w,d} \cap \mathbb{Z}^3$  gives rise to a monomial  $x^i y^j z^k$  of weighted degree  $d$ . This way one finds a basis as a  $\mathbb{C}$ -vector space of  $\mathbb{C}[x, y, z]_{w,d}$ , the quasihomogeneous polynomials with respect to  $w$  of degree  $d$ . It turns out that this vector space is isomorphic to the



cohomology  $H^0(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D))$  where  $D$  is any Weil divisor in the weighted projective plane of degree  $d$  and

$$\mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D) = \{f \in \mathcal{K}_{\mathbb{P}_w^2} \mid (f) + D \geq 0\}$$

being  $\mathcal{K}_{\mathbb{P}_w^2}$  the sheaf of rational function on  $\mathbb{P}_w^2$ . If  $D = \{H = 0\} \geq 0$  is an effective divisor of degree  $d$ , then the isomorphism is given by

$$\begin{aligned} \mathbb{C}[x, y, z]_{w,d} &\longrightarrow H^0(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)) \\ F &\longmapsto \frac{F}{H}. \end{aligned}$$

By Serre's duality  $H^2(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D))$  is isomorphic to  $H^0(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(K_{\mathbb{P}_w^2} - D))$  where  $K_{\mathbb{P}_w^2}$  is the canonical divisor of  $\mathbb{P}_w^2$ . Since  $K_{\mathbb{P}_w^2} - D$  has negative degree, namely  $-|w| - d = -(d + w_0 + w_1 + w_2)$ , these cohomology groups vanish. On the other hand,  $H^1(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)) = 0$  always holds [Dol82, §1.4]. Then the Euler characteristic  $\chi(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D))$  is concentrated in degree zero and one has

$$\chi(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)) := \sum_{i=0}^2 \dim H^i(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)) = \dim H^0(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)) = L_w(d). \quad (10)$$

This way we have just given a geometrical interpretation to the left-hand side of equation (7). Note that  $\chi(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}) = L_w(0) = 1$ . This corresponds to the first term on right-hand side of equation (7).

### 3 The $\Delta_P$ -invariant of a divisor

The purpose of this section is to study the correction term  $R_w(d)$  from (6) and (7). We will show that each  $R_{(w_i; w_j, w_k)}(d)$ , where  $\{i, j, k\} = \{0, 1, 2\}$ , is a local invariant of a divisor in a cyclic quotient singularity. This together with the results from §2 will lead us to a new proof of Theorem 1 that was already established in [Bla95], cf. [CM19].

We start by defining a local invariant associated with a cyclic quotient singularity, namely the  $\Delta_P$ -invariant. Given  $p, q, r \in \mathbb{Z}_{\geq 1}$  we define the following number which generalizes the combinatorial number  $\binom{d}{2}$ :

$$\delta_r^{(p,q)} := \frac{r(qr - p - q + 1)}{2p}. \quad (11)$$

Note that  $\binom{d}{2} = \delta_d^{(1,1)}$ . Consider also the following cardinality

$$A_r^{(p,q)} := \#\{(i, j) \in \mathbb{Z}_{\geq 1}^2 \mid pi + qj \leq qr\}.$$

**Definition 3.1.** Let  $p, q \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$  be two coprime integers. Consider the action  $C_p \times \mathbb{C}^2 \rightarrow \mathbb{C}^2$  given by  $\xi \cdot (x, y) = (\xi^{-1}x, \xi^q y)$  where  $C_p = \{\xi \in \mathbb{C}^* \mid \xi^p = 1\}$ . This quotient space is denoted by  $X(p; -1, q) = X$ . Let  $k \geq 0$  and  $P \in X(p; -1, q)$ . The  $\Delta_P$ -invariant of  $X$  is defined as follows

$$\Delta_{(p; -1, q)}(k) := A_r^{(p, q)} - \delta_r^{(p, q)},$$

where  $r = q^{-1}k \pmod p$ .

*Remark 3.2.* Assume  $w = (w_0, w_1, w_2)$  and the weights  $w_i$ 's are pairwise coprime. In order to compute the  $\Delta_P$ -invariant for a general cyclic quotient space one uses the following relation  $\Delta_{(w_2; w_0, w_1)}(d) = \Delta_{(w_2; -1, -w_0^{-1}w_1 \pmod{w_2})}(-w_0^{-1}d \pmod{w_2})$ .

For cyclic quotient singularities the  $\Delta_X$ -invariant has an intrinsic geometric meaning, see (25). We will show that the  $\Delta_P$ -invariant is related to the correction term  $R_w(d)$ , see Proposition 3.5. Before that we need to prove two technical results.

**Lemma 3.3.** Let  $p, q, r \in \mathbb{Z}_{\geq 1}^3$ . Then one has

- (1)  $L_{(p, q, 1)}(qr - p - q) = A_r^{(p, q)}$ ,
- (2)  $g_{(p, q, 1)}(qr + 1) = \delta_r^{(p, q)} - \frac{p+q}{2pq} + 1$ .

*Proof.* These two formulas easily hold from the definitions of  $L_w(d)$ ,  $g_w(d)$ ,  $A_r^{(p, q)}$ , and  $\delta_r^{(p, q)}$  as follows

$$\begin{aligned} L_{(p, q, 1)}(qr - p - q) &= \#\{(i, j, k) \in \mathbb{Z}_{\geq 0}^3 \mid ip + jq + k = qr - p - q\} \\ &= \#\{(i, j) \in \mathbb{Z}_{\geq 0}^2 \mid ip + jq \leq qr - p - q\} \\ &= \#\{(i, j) \in \mathbb{Z}_{\geq 0}^2 \mid (i+1)p + (j+1)q \leq qr\} = A_r^{(p, q)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} g_{(p, q, 1)}(qr + 1) &= 1 + \frac{(qr + 1)(qr - p - q)}{2pq} = 1 + \frac{qr(qr - p - q)}{2pq} + \frac{qr - p - q}{2pq} \\ &= 1 + \frac{qr(qr - p - q + 1)}{2pq} + \frac{qr - p - q}{2pq} - \frac{qr}{2pq} = \delta_r^{(p, q)} - \frac{p+q}{2pq} + 1, \end{aligned}$$

as it was claimed in the statement.  $\square$

**Lemma 3.4.** Let  $w = (w_0, w_1, w_2)$  be a weight vector with  $w_i$ 's pairwise coprime. Consider  $p = w_2$ ,  $q = (-w_0^{-1}w_1 \pmod{w_2})$ , and  $r = (w_1^{-1}d \pmod{w_2}) = (-(qw_0)^{-1}d \pmod{w_2})$ . Then

$$R_{(p, q, 1)}(qr - p - q) = -R_{(w_2; w_0, w_1)}(d - |w|) + \frac{p+q}{2pq} - 1.$$

*Proof.* By definition the correction term splits in three terms

$$R_{(p,q,1)}(qr - p - q) = R_{(p;q,1)}(qr - p - q) + R_{(q;p,1)}(qr - p - q) + R_{(1;p,q)}(qr - p - q). \quad (12)$$

We plan to calculate these three terms separately. The third term in (12) is clearly zero.

For the second one, let us consider  $\zeta_q$  a primitive  $q$ th root of unity. Then

$$R_{(q;p,1)}(qr - p - q) = R_{(q;p,1)}(-p) = -\frac{1}{q} \sum_{i=1}^{q-1} \frac{1 - \zeta_q^{ip}}{(1 - \zeta_q^i)(1 - \zeta_q^i)} = -\frac{q-1}{2q}. \quad (13)$$

For the last calculation in (13) see §A in the appendix.

For the first term in (12), let us fix  $\zeta_{w_2}$  a primitive  $p$ th root of unity. By definition

$$R_{(p;q,1)}(qr - p - q) = R_{(p;q,q)}(qr - q) = -\frac{1}{p} \sum_{i=1}^{p-1} \frac{1 - \zeta_{w_2}^{-i(qr-q)}}{(1 - \zeta_{w_2}^{iq})(1 - \zeta_{w_2}^i)}.$$

Since  $w_2$  and  $w_0$  are coprime we can substitute  $\zeta_{w_2}$  by  $\zeta_{w_2}^{-w_0}$  and the result remains

$$-\frac{1}{w_2} \sum_{i=1}^{w_2-1} \frac{1 - \zeta_{w_2}^{iqr w_0 - i q w_0}}{(1 - \zeta_{w_2}^{-i w_0 q})(1 - \zeta_{w_2}^{-i w_0})} = -\frac{1}{w_2} \sum_{i=1}^{w_2-1} \frac{1 - \zeta_{w_2}^{-id + i w_1}}{(1 - \zeta_{w_2}^{i w_1})(1 - \zeta_{w_2}^{-i w_0})}.$$

Multiplying numerator and denominator by  $\zeta_{w_2}^{i w_0}$  one obtains

$$R_{(p;q,1)}(qr - p - q) = -\frac{1}{w_2} \sum_{i=1}^{w_2-1} \frac{\zeta_{w_2}^{-id + i w_0 + i w_1} - \zeta_{w_2}^{i w_0}}{(1 - \zeta_{w_2}^{i w_1})(1 - \zeta_{w_2}^{i w_0})}. \quad (14)$$

On the other hand

$$R_{(w_2;w_0,w_1)}(d - |w|) = -\frac{1}{w_2} \sum_{i=1}^{w_2-1} \frac{1 - \zeta_{w_2}^{-i(d-w_0-w_1)}}{(1 - \zeta_{w_2}^{i w_0})(1 - \zeta_{w_2}^{i w_1})}. \quad (15)$$

Equations (14) and (15) provide

$$R_{(p;q,1)}(qr - p - q) + R_{(w_2;w_0,w_1)}(d - |w|) = -\frac{1}{w_2} \sum_{i=1}^{w_2-1} \frac{1 - \zeta_{w_2}^{i w_0}}{(1 - \zeta_{w_2}^{i w_0})(1 - \zeta_{w_2}^{i w_1})} = -\frac{w_2 - 1}{2w_2},$$

see §A in the appendix.

Finally observe that summing up all the contributions to  $R_{(p,q,1)}(qr - p - q)$  from (12) yields the desired formula.  $\square$

**Proposition 3.5.**  $\Delta_{(w_2;w_0,w_1)}(d) = -R_{(w_2;w_0,w_1)}(d - |w|)$ .

*Proof.* Shifting (7) by  $-|w|$  and recalling the definition of  $g_w(d)$  from (9), one obtains the equivalent formula

$$L_w(d - |w|) = g_w(d) + R_w(d - |w|). \quad (16)$$

Let us consider  $p = w_2$ ,  $q = (-w_0^{-1}w_1 \bmod w_2)$ , and  $r = (w_1^{-1}d \bmod w_2) = (-(qw_0)^{-1}d \bmod w_2)$  as in Lemma 3.4. Substituting  $w$  by  $(p, q, 1)$  and  $d$  by  $qr + 1$  in formula (16), one obtains

$$L_w(qr - p - q) = g_{(p,q,1)}(qr + 1) + R_{(p,q,1)}(qr - p - q).$$

Then Lemma 3.4 yields

$$A_r^{(p,q)} = \delta_r^{(p,q)} - R_{(w_2;w_0,w_1)}(d - |w|).$$

Finally the claim follows from the observation

$$\Delta_{(w_2;w_0,w_1)}(d) = \Delta_{(p;-1,q)}(qr) = A_r^{(p,q)} - \delta_r^{(p,q)},$$

see Definition 3.1 and Remark 3.2. □

Now we are ready to proof the main result of this paper.

*Proof of Theorem 1.* Let us consider the expression (7),

$$L_w(d) = 1 + \frac{d(d + |w|)}{2\bar{w}} + R_w(d).$$

Recall that  $L_w(d) = \chi(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D))$  from (10) and  $\frac{d(d+|w|)}{2\bar{w}} = \frac{1}{2}D \cdot (D - K_{\mathbb{P}_w^2})$  from (8). By definition, see (6),

$$R_w(d) = R_{(w_0;w_1,w_2)}(d) + R_{(w_1;w_0,w_1)}(d) + R_{(w_2;w_0,w_1)}(d).$$

Finally Proposition 3.5 allows us to rewrite these three addends in terms of the  $\Delta_P$ -invariant, namely  $R_{(w_k;w_i,w_j)}(d) = -\Delta_{(w_k;w_i,w_j)}(d + |w|)$ . Moreover, each term corresponds to a singular point of  $\mathbb{P}_w^2$ , see §2.1. Now the proof is complete. □

As a consequence of this study, in the following two corollaries, we obtain some properties of the local and global correction terms.

**Corollary 3.6.** *Let  $D$  be a divisor in  $\mathbb{P}_w^2$  and consider  $R_{\mathbb{P}_w^2}(D)$  be the correction term in the Riemann-Roch formula such that*

$$\chi(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)) = 1 + \frac{1}{2}D \cdot (D - K_{\mathbb{P}_w^2}) + R_{\mathbb{P}_w^2}(D).$$

*Then  $R_{\mathbb{P}_w^2}(D) = R_{\mathbb{P}_w^2}(K_{\mathbb{P}_w^2} - D)$ .*

*Proof.* By Serre's duality  $\chi(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)) = \chi(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(K_{\mathbb{P}_w^2} - D))$ . Note that the term  $\frac{1}{2}D \cdot (D - K_{\mathbb{P}_w^2})$  also remains invariant after substituting  $D$  by  $K_{\mathbb{P}_w^2} - D$ . Then the same happens for  $R_{\mathbb{P}_w^2}(D)$  and the claim follows.  $\square$

**Corollary 3.7.** *Take  $X = X(w_2; w_0, w_1)$  and denote by  $|w| = w_0 + w_1 + w_2$ . Then the following holds:*

- (1)  $R_X(d) = R_X(-|w| - d)$  and  $\Delta_X(d) = \Delta_X(|w| - d)$ ,
- (2)  $R_X(d) = -\Delta_X(-d)$ ,
- (3)  $R_X(-|w|) = \Delta_X(|w|) = 0$ .

*Proof.* It is enough to prove  $R_X(d) = R_X(-|w| - d)$ . The rest of the formulas follows from Proposition 3.5 and the fact that  $R_X(0) = \Delta_X(0) = 0$  by definition.

Assume without loss of generality that  $X = X(p; q, 1)$  with  $\gcd(p, q) = 1$ . Consider  $r = (q^{-1}d + 1 \pmod p)$  so that  $R_X(d) = R_X(qr - q)$  and  $R_X(-|w| - d) = R_X(-qr - 1)$ . Now we use the duality of the global correction term to show the duality for  $R_X$ .

By Corollary 3.6,  $R_{(p,q,1)}(qr - p - q) = R_{(p,q,1)}(-qr - 1)$ . By definition

$$\begin{aligned} R_{(p,q,1)}(qr - p - q) &= R_{(p;q,1)}(qr - q) + R_{(q;p,1)}(-p), \\ &\parallel \\ R_{(p,q,1)}(-qr - 1) &= R_{(p;q,1)}(-qr - 1) + R_{(q;p,1)}(-1). \end{aligned}$$

One can show as in (13) that  $R_{(q;p,1)}(-p) = R_{(q;p,1)}(-1) = \frac{q-1}{2q}$ , cf. §A, and thus we obtain  $R_{(p,q,1)}(qr - q) = R_{(p,q,1)}(-qr - 1)$  as required.  $\square$

#### 4 Effective computation of the correction term

In this section we will develop an algorithm to efficiently compute the correction term  $R_{(d;a,b)}(k)$  or equivalently  $\Delta_{(d;a,b)}(k)$ . In particular, we will show Theorem 2. We need some preliminary results.

Consider a Weil divisor  $D$  in  $\mathbb{P}_w^2$  of degree  $d = \deg_w(D) \in \mathbb{Z}$ . Recall that

$$h^0(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)) = \begin{cases} L_w(d) & \text{if } d \geq 0, \\ 0 & \text{if } d < 0. \end{cases}$$

By Serre's duality,

$$h^2(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)) = h^0(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(K_{\mathbb{P}_w^2} - D)) = \begin{cases} L_w(-|w| - d) & \text{if } d \leq -|w|, \\ 0 & \text{if } d > -|w|. \end{cases}$$

On the other hand,  $h^1(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D))$  vanishes for all  $d \in \mathbb{Z}$ , [Dol82, §1.4]. Then we have just proven that

$$\chi(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)) = 0, \quad -|w| < \deg_w(D) < 0, \quad (17)$$

see Figure 3.

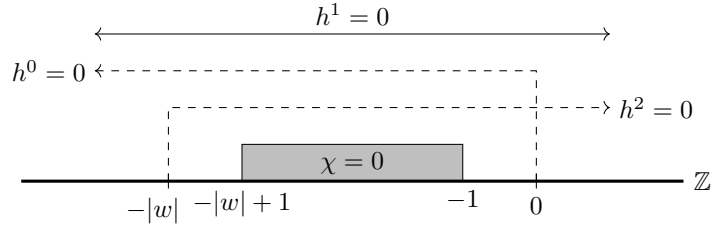


Figure 3: Vanishing of  $H^i(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D))$ ,  $i = 0, 1, 2$ .

One of the strategies of this section is to use birational morphisms and resolution of singularities. Even if  $D$  is a Weil divisor, its pull-back is in general a  $\mathbb{Q}$ -divisor. Also the relative canonical divisor of a morphism is a  $\mathbb{Q}$ -divisor, see [Sak84]. To deal with  $\mathbb{Q}$ -divisors we need to introduce some notation.

**Definition 4.1.** For a  $\mathbb{Q}$ -divisor  $D$  we write  $D = [D] + \{D\}$ , where  $\{D\}$  is the fractional part of  $D$  and  $[D]$  is the integral part of  $D$ . If  $D = \sum_i a_i D_i$  is the decomposition of  $D$  into prime divisors, then we have

$$[D] = \sum_i [a_i] D_i, \quad \{D\} = \sum_i \{a_i\} D_i,$$

where  $[a_i] \in \mathbb{Z}$ ,  $a_i - 1 < [a_i] \leq a_i$ ,  $a_i = [a_i] + \{a_i\}$ ,  $0 \leq \{a_i\} < 1$ .

**Lemma 4.2.** Let  $d, q \in \mathbb{Z}$  be two coprime integers with  $d \geq 1$ . Then,

$$R_{(d;1,-q)}(k) + R_{(d;1,q)}(k) + \left\{ \frac{k}{d} \right\} = 0, \quad \forall k \in \mathbb{Z}.$$

*Proof.* Assume  $k$  is not a multiple of  $d$ , otherwise the statement clearly follows. Let us first consider the case  $-d < k < 0$ , below we will show the statement for a general  $k \in \mathbb{Z}$ .

To simplify notation, denote by  $p = d - q$  so that  $-q \equiv p \pmod{d}$ . Consider three weight vectors  $w_1 = (d, p, 1)$ ,  $w_2 = (d, 1, q)$ ,  $w_3 = (1, p, q)$ . Using (17), since  $-d < k < 0$ , one has

$$\begin{aligned} 0 &= \chi(\mathbb{P}_{w_1}^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_{w_1}^2}(k)) = g_{w_1}(k + d + p + 1) + R_{(d;1,p)}(k) + R_{(p;1,d)}(k), \\ 0 &= \chi(\mathbb{P}_{w_2}^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_{w_2}^2}(k)) = g_{w_2}(k + d + 1 + q) + R_{(d;1,q)}(k) + R_{(q;1,d)}(k), \\ 0 &= \chi(\mathbb{P}_{w_3}^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_{w_3}^2}(k)) = g_{w_3}(k + 1 + p + q) + R_{(p;1,q)}(k) + R_{(q;1,p)}(k). \end{aligned}$$

Note that  $R_{(p;1,d)}(k) = R_{(p;1,q)}(k)$  and  $R_{(q;1,d)}(k) = R_{(q;1,p)}(k)$ , since  $d = p + q$ . Then subtracting the third equation from the sum of the first two, one obtains

$$R_{(d;1,p)}(k) + R_{(d;1,q)}(k) + g_{w_1}(k + d + p + 1) + g_{w_2}(k + d + 1 + q) - g_{w_3}(k + 1 + p + q) = 0.$$

A straightforward computation provides

$$g_{w_1}(k + d + p + 1) + g_{w_2}(k + d + 1 + q) - g_{w_3}(k + 1 + p + q) = 1 + \frac{k}{d} = \left\{ \frac{k}{d} \right\}.$$

For a general  $k \in \mathbb{Z}$  with  $k \not\equiv 0 \pmod{d}$ , consider the Euclidean division  $k = cd + r$ ,  $0 < r < d$ . Hence  $-d < r - d < 0$  and one can apply the statement for  $k' := r - d$ . The result follows from the fact that  $R_{(d;1,p)}(k') = R_{(d;1,p)}(k)$ ,  $R_{(d;1,q)}(k') = R_{(d;1,q)}(k)$ , and  $\left\{ \frac{k'}{d} \right\} = \left\{ \frac{k}{d} \right\}$ .  $\square$

The following result is a generalization of [Bla95, §1.2] when the morphism  $\pi : \tilde{X} \rightarrow X$  is not necessarily a resolution of  $X$ . In order to prove Theorem 2, we will use this result for partial resolutions.

**Proposition 4.3.** *Let  $\pi : \tilde{X} \rightarrow X$  be a birational morphism between two (not necessarily smooth) projective algebraic surfaces and consider  $D$  a Weil divisor in  $X$ . Then*

$$R_X(D) = -\frac{1}{2} \{ \pi^* D \} \cdot ([\pi^* D] - K_{\tilde{X}}) + R_{\tilde{X}}([\pi^* D]).$$

*Proof.* The key strategy is to use the projection formula from [Sak84, Theorem 2.1] that implies  $\chi(X, \mathcal{O}_X(D)) = \chi(\tilde{X}, \mathcal{O}_{\tilde{X}}([\pi^* D]))$ . By definition,

$$\begin{cases} \chi(X, \mathcal{O}_X(D)) = 1 + \frac{1}{2} D \cdot (D - K_X) + R_X(D), \\ \chi(\tilde{X}, \mathcal{O}_{\tilde{X}}([\pi^* D])) = 1 + \frac{1}{2} [\pi^* D] \cdot ([\pi^* D] - K_{\tilde{X}}) + R_{\tilde{X}}([\pi^* D]). \end{cases} \quad (18)$$

The idea is to rewrite the second expression to find a relation between the corrections terms  $R_X(D)$  and  $R_{\tilde{X}}([\pi^*D])$ . First recall that  $[\pi^*D] = \pi^*D + \{\pi^*D\}$ , see Definition 4.1,

$$[\pi^*D] \cdot ([\pi^*D] - K_{\tilde{X}}) = \pi^*D \cdot ([\pi^*D] - K_{\tilde{X}}) - \{\pi^*D\} \cdot ([\pi^*D] - K_{\tilde{X}}). \quad (19)$$

Also  $K_{\tilde{X}} = \pi^*K_X + K_\pi$  and thus

$$\begin{aligned} \pi^*D \cdot ([\pi^*D] - K_{\tilde{X}}) &= \pi^*D \cdot (\pi^*D - \{\pi^*D\} - \pi^*K_X - K_\pi) \\ &= \pi^*D \cdot (\pi^*D - \pi^*K_X) \\ &= D \cdot (D - K_X), \end{aligned} \quad (20)$$

where we have used that  $\pi^*D \cdot \{\pi^*D\} = \pi^*D \cdot K_\pi = 0$ , since  $\{\pi^*D\}$  and  $K_\pi$  only have exceptional part, and  $\pi^*D_1 \cdot \pi^*D_2 = D_1 \cdot D_2$  for any pair of Weil divisors  $D_1, D_2$  in  $X$ . Now (18), (19), (20) yield

$$\chi(\tilde{X}, \mathcal{O}_{\tilde{X}}([\pi^*D])) = \chi(X, \mathcal{O}_X(D)) - \frac{1}{2} \{\pi^*D\} \cdot ([\pi^*D] - K_{\tilde{X}}) + R_{\tilde{X}}([\pi^*D]) - R_X(D).$$

The claim follows from the projection formula as it was mentioned above.  $\square$

Now we are ready to show the second main result of this work.

*Proof of Theorem 2.* Consider  $\pi : \tilde{X} \rightarrow X = X(d; 1, q)$  the weighted blowing-up at the origin with weights  $(1, q)$ . Let  $A$  be the divisor in  $X$  given by  $\{x = 0\}$  and take  $D = kA$ . Denote by  $E$  the exceptional divisor of  $\pi$  and  $\hat{A}$  the strict transform of  $A$ .

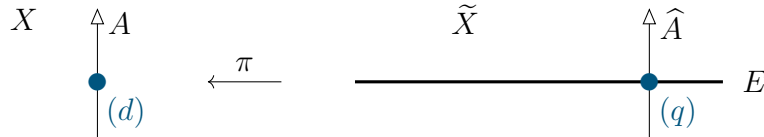


Figure 4: Blowing-up at the origin of  $X(d; 1, q)$  with weights  $(1, q)$ .

Note that  $\hat{A}$  transversally intersects  $E$  at a singular point of the ambient space of type  $(q; 1, -d) = (q; 1, -r)$  being  $d = c \cdot q + r$ , see Figure 4. One has

$$\hat{A} \cdot E = \frac{1}{q}, \quad E^2 = -\frac{d}{q}, \quad K_\pi = \left( \frac{1+q}{d} - 1 \right) E.$$

Since  $0 \leq k < d$ , one gets

$$\pi^*D = k\hat{A} + \frac{k}{d}E \implies [\pi^*D] = k\hat{A}, \quad \{\pi^*D\} = \frac{k}{d}E.$$



Therefore

$$-\frac{1}{2} \{\pi^* D\} \cdot ([\pi^* D] - K_\pi) = -\frac{1}{2} \frac{k}{d} E \cdot \left( k\hat{A} - \frac{1+q-d}{d} E \right) = -\frac{k(k+1+q-d)}{2dq}.$$

By Proposition 4.3,

$$R_{(d;1,q)}(k) = -\frac{k(k+1+q-d)}{2dq} + R_{(q;1,-r)}(k). \quad (21)$$

Finally Lemma 4.2 completes the proof.  $\square$

Note that equation (21) already provides a recursive formula for computing  $R_{(d;1,q)}(k)$  without using Lemma 4.2. However, the corresponding algorithm for a quotient space of type  $(d; 1, d-1)$  have  $d-1$  steps. Therefore the method has an exponential complexity in terms of size of the input, i.e. the number of the bits used to represent the input. By contrast, the worst case in the recursive algorithm provided by Theorem 2 is given by the so-called Fibonacci sequence.

## 5 Non-pairwise coprime case

Assume the weights  $w_0, w_1, w_2 \in \mathbb{Z}_{\geq 1}$  are not necessarily pairwise coprime and denote by  $w_{ij} = \gcd(w_i, w_j)$  for  $i, j = 0, 1, 2, i \neq j$ . Assume  $\gcd(w_0, w_1, w_2) = 1$ . For a fixed  $d \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$ , let us choose a solution  $(a_0, a_1, a_2)$  of  $T_{w,d} \cap \mathbb{Z}^3 = \{(i, j, k) \in \mathbb{Z}_{\geq 0}^3 \mid w_0 i + w_1 j + w_2 k = d\}$ . Consider the divisions

$$\begin{cases} a_0 = q_0 w_{12} + r_0, \\ a_1 = q_1 w_{02} + r_1, \\ a_2 = q_2 w_{01} + r_2, \end{cases}$$

where  $0 \leq r_k < w_{ij}$  for all  $\{i, j, k\} = \{0, 1, 2\}$ . Denote by  $v_i = \frac{w_i}{w_{ij} w_{ik}}$  for  $\{i, j, k\} = \{0, 1, 2\}$  and by  $e = v_0 q_0 + v_1 q_1 + v_2 q_2$ . Then

$$\begin{aligned} w_0 r_0 + w_1 r_1 + w_2 r_2 &= w_0(a_0 - q_0 w_{12}) + w_1(a_1 - q_1 w_{02}) + w_2(a_2 - q_2 w_{01}) \\ &= w_0 a_0 + w_1 a_1 + w_2 a_2 - w_0 q_0 w_{12} - w_1 q_1 w_{02} - w_2 q_2 w_{01} \\ &= d - \frac{w_0}{w_{01} w_{02}} q_0 w_{01} w_{02} w_{12} - \frac{w_1}{w_{01} w_{12}} q_1 w_{01} w_{02} w_{12} - \frac{w_2}{w_{02} w_{12}} q_2 w_{01} w_{02} w_{12} \\ &= d - (v_0 q_0 + v_1 q_1 + v_2 q_2) w_{01} w_{02} w_{12} = d - e w_{01} w_{02} w_{12}. \end{aligned} \quad (22)$$

If  $(a'_0, a'_1, a'_2) \in T_{w,d} \cap \mathbb{Z}^3$  is another solution, then

$$w_0(a'_0 - r_0) + w_1(a'_1 - r_1) + w_2(a'_2 - r_2) = e w_{01} w_{02} w_{12}.$$

Since  $\gcd(w_0, w_1, w_2) = 1$ , the previous equation implies that  $w_{ij}$  must divide  $a'_k - r_k$ , that is,  $a'_k \equiv r_k \pmod{w_{ij}}$ , for all  $\{i, j, k\} = \{0, 1, 2\}$ . In particular,  $a'_k \geq r_k$ . This shows that triple  $(r_0, r_1, r_2)$  does not depend on the chosen  $(a, b, c)$  and it is uniquely determined by the initial data  $w_0, w_1, w_2, d$ . This motivates the following definition.

**Definition 5.1.** Consider  $w = (w_0, w_1, w_2) \in \mathbb{Z}_{\geq 1}^3$ ,  $d \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$ ,  $(a_0, a_1, a_2) \in T_{w,d} \cap \mathbb{Z}^3$ . Then one defines

$$r_{k,w}(d) = (a_k \pmod{w_{ij}}) \in [0, w_{ij}),$$

for any  $\{i, j, k\} = \{0, 1, 2\}$ .

The following map

$$\varphi : T_{w,d} \longrightarrow T_{v,e}, \quad (i, j, k) \longmapsto \left( \frac{i - r_{0,w}(d)}{w_{12}}, \frac{j - r_{1,w}(d)}{w_{02}}, \frac{k - r_{2,w}(d)}{w_{01}} \right),$$

where  $w = (w_0, w_1, w_2)$  and  $v = (v_0, v_1, v_2)$ , is well defined and bijective. Therefore

$$L_w(d) = \#(T_{w,d} \cap \mathbb{Z}^3) = \#(T_{v,e} \cap \mathbb{Z}^3) = L_v(e) \quad (23)$$

and the new weights  $v_i$ 's are pairwise coprime.

We summarize the previous discussion in the following result.

**Proposition 5.2.** Let  $w = (w_0, w_1, w_2) \in \mathbb{Z}_{\geq 1}^3$ ,  $\gcd(w_0, w_1, w_2) = 1$ , and  $d \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$ . For  $\{i, j, k\} = \{1, 2, 3\}$  consider

$$w_{ij} = \gcd(w_i, w_j), \quad v_i = \frac{w_i}{w_{ij}w_{ik}}, \quad e = \frac{d - (w_0 r_{0,w}(d) + w_1 r_{1,w}(d) + w_2 r_{2,w}(d))}{w_{01}w_{02}w_{12}}.$$

Then  $L_w(d) = L_v(e)$ .

Moreover, if  $\varepsilon, s_0, s_1, s_2 \geq 0$ , then  $r_{k,w}(\varepsilon w_{01}w_{02}w_{12} + w_0 s_0 + w_1 s_1 + w_2 s_2) = s_k$  as long as  $0 \leq s_k < w_{ij}$  for all  $\{i, j, k\} = \{0, 1, 2\}$ . In such a case,

$$L_w(\varepsilon w_{01}w_{02}w_{12} + w_0 s_0 + w_1 s_1 + w_2 s_2) = L_v(\varepsilon).$$

There is a geometric explanation of this phenomenon. Consider the isomorphism of algebraic varieties defined by

$$\phi : \mathbb{P}_w^2 \longrightarrow \mathbb{P}_v^2, \quad [x : y : z]_w \longmapsto [x^{w_{12}} : y^{w_{02}} : z^{w_{01}}]_v$$

Choose an effective divisor  $D$  of degree  $d$  in  $\mathbb{P}_w^2$ . It is given by a quasihomogeneous polynomial of degree  $d$

$$F = \sum_{(i,j,k) \in T_{w,d}} a_{ijk} x^i y^j z^k = x^{r_0} y^{r_1} z^{r_2} \sum_{(i,j,k) \in T_{w,d}} a_{ijk} x^{i-r_0} y^{j-r_1} z^{k-r_2}.$$

The corresponding divisor  $\phi_*(D)$  in  $\mathbb{P}_v^2$  is given by

$$G = x^{\frac{r_0}{w_{12}}} y^{\frac{r_1}{w_{02}}} z^{\frac{r_2}{w_{01}}} \sum_{(i,j,k) \in T_{w,d}} a_{ijk} x^{\frac{i-r_0}{w_{12}}} y^{\frac{j-r_1}{w_{02}}} z^{\frac{k-r_2}{w_{01}}}, \quad (24)$$

that is,

$$\phi_* D = \frac{r_0}{w_{12}} X + \frac{r_1}{w_{02}} Y + \frac{r_2}{w_{01}} Z + \tilde{D},$$

where  $X = \{x = 0\}$ ,  $Y = \{y = 0\}$ ,  $Z = \{z = 0\}$ , and  $\tilde{D}$  is the integral divisor in  $\mathbb{P}_v^2$  defined by the sum given in (24). Using (22) one sees that the  $v$ -degree of  $\tilde{D}$  is  $e$ . Note that  $0 \leq \frac{r_k}{w_{ij}} < 1$  and this means that  $\lfloor \phi_* D \rfloor = \tilde{D}$ . Recall that

$$\mathcal{O}_{\mathbb{P}_v^2}(\lfloor \phi_* D \rfloor) = \{f \in \mathcal{K}_{\mathbb{P}_v^2} \mid (f) + \lfloor \phi_* D \rfloor \geq 0\} = \{f \in \mathcal{K}_{\mathbb{P}_v^2} \mid \lfloor (f) + \phi_* D \rfloor \geq 0\}.$$

The condition  $\lfloor (f) + \phi_* D \rfloor \geq 0$  is equivalent to  $(f) + \phi_* D \geq 0$ . Then one has

$$\mathcal{O}_{\mathbb{P}_v^2}(\phi_* D) = \mathcal{O}_{\mathbb{P}_v^2}(\lfloor \phi_* D \rfloor) = \mathcal{O}_{\mathbb{P}_v^2}(\tilde{D}),$$

cf. [Sak84]. Finally,

$$L_w(d) = \chi(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)) = \chi(\mathbb{P}_v^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_v^2}(\phi_* D)) = \chi(\mathbb{P}_v^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_v^2}(\tilde{D})) = L_v(e).$$

as it was claimed in (23) above.

**Example 5.3.** Let us consider  $w = (1235, 6545, 2652)$  and  $d = 1710721$ . One checks that  $(1, 106, 383)$  is a solution in  $T_{w,d} \cap \mathbb{Z}^3$ . Note that  $w_{01} = 5$ ,  $w_{02} = 13$ ,  $w_{12} = 17$ . Then

$$\begin{aligned} r_{0,w}(d) &= (1 \pmod{17}) = 1, \\ r_{1,w}(d) &= (106 \pmod{13}) = 2, \\ r_{2,w}(d) &= (383 \pmod{5}) = 3. \end{aligned}$$

The new weights are

$$v_0 = \frac{w_0}{w_{01}w_{02}} = 19, \quad v_1 = \frac{w_1}{w_{01}w_{12}} = 77, \quad v_2 = \frac{w_2}{w_{02}w_{12}} = 12.$$

Finally,

$$e = \frac{d - (w_0 r_0 + w_1 r_1 + w_2 r_2)}{w_{01}w_{02}w_{12}} = 1528.$$

Then  $L_w(d) = L_{(19,77,12)}(1528)$  and now the new weights are pairwise coprime. We will see later in §6 that the number of solutions of  $T_{v,e} \cap \mathbb{Z}^3$  is precisely 70.

## 6 Overview with a detailed example

Consider  $w_0 = 19$ ,  $w_1 = 77$ ,  $w_2 = 12$ , and  $d_w = 1528$ . One manually checks that the number of nonnegative integers lying on the plane  $19x + 77y + 12z = 1528$  is 70, that is, the cardinality of

$$\{(i, j, k) \in \mathbb{Z}_{\geq 0}^3 \mid w_0 i + w_1 j + w_2 k = d_w\} \subset \mathbb{R}^3$$

is precisely 70. Here is the list of all of them:

(0, 8, 76), (1, 9, 68), (2, 10, 60), (3, 11, 52), (4, 0, 121), (4, 12, 44), (5, 1, 113), (5, 13, 36), (6, 2, 105), (6, 14, 28),  
(7, 3, 97), (7, 15, 20), (8, 4, 89), (8, 16, 12), (9, 5, 81), (9, 17, 4), (10, 6, 73), (11, 7, 65), (12, 8, 57), (13, 9, 49),  
(14, 10, 41), (15, 11, 33), (16, 0, 102), (16, 12, 25), (17, 1, 94), (17, 13, 17), (18, 2, 86), (18, 14, 9), (19, 3, 78), (19, 15, 1),  
(20, 4, 70), (21, 5, 62), (22, 6, 54), (23, 7, 46), (24, 8, 38), (25, 9, 30), (26, 10, 22), (27, 11, 14), (28, 0, 83), (28, 12, 6),  
(29, 1, 75), (30, 2, 67), (31, 3, 59), (32, 4, 51), (33, 5, 43), (34, 6, 35), (35, 7, 27), (36, 8, 19), (37, 9, 11), (38, 10, 3),  
(40, 0, 64), (41, 1, 56), (42, 2, 48), (43, 3, 40), (44, 4, 32), (45, 5, 24), (46, 6, 16), (47, 7, 8), (48, 8, 0), (52, 0, 45),  
(53, 1, 37), (54, 2, 29), (55, 3, 21), (56, 4, 13), (57, 5, 5), (64, 0, 26), (65, 1, 18), (66, 2, 10), (67, 3, 2), (76, 0, 7).

Figure 5 illustrates the set of solutions represented by little red (interior) and green (boundary) point and the corresponding plane in  $\mathbb{R}^3$ . Note that the drawing has been rescaled on the right-hand side for better viewing.

Note that Pick's theorem is far from being true. The number of points on the boundary is  $b = 9$  and the number of interior points is  $i = 61$ . The area of such an imaginary triangle in  $\mathbb{R}^2$  would be  $A = i + \frac{b}{2} - 1 = 64.5$ . However, the true area is  $A \approx 5333.74$ . This is not only because the vertices are not integral but also because the triangle does not lie in the plane  $\mathbb{R}^2$ .

### 6.1 Intersection theory and Riemann-Roch formula

According to the theory each solution  $(i, j, k) \in \mathbb{Z}^3$  gives rise to a monomial  $x^i y^j z^k$  of weighted degree  $d_w$ . This way one finds a basis as a  $\mathbb{C}$ -vector space of  $\mathbb{C}[x, y, z]_{w,d}$ , the quasihomogeneous polynomials with respect to  $w$  of degree  $d$ . It turns out that this vector space is isomorphic to the cohomology  $H^0(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D))$  where  $D$  is any divisor in the weighted projective plane of degree  $d_w$  and

$$\mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D) = \{f \in \mathcal{K}_{\mathbb{P}_w^2} \mid (f) + D \geq 0\}$$

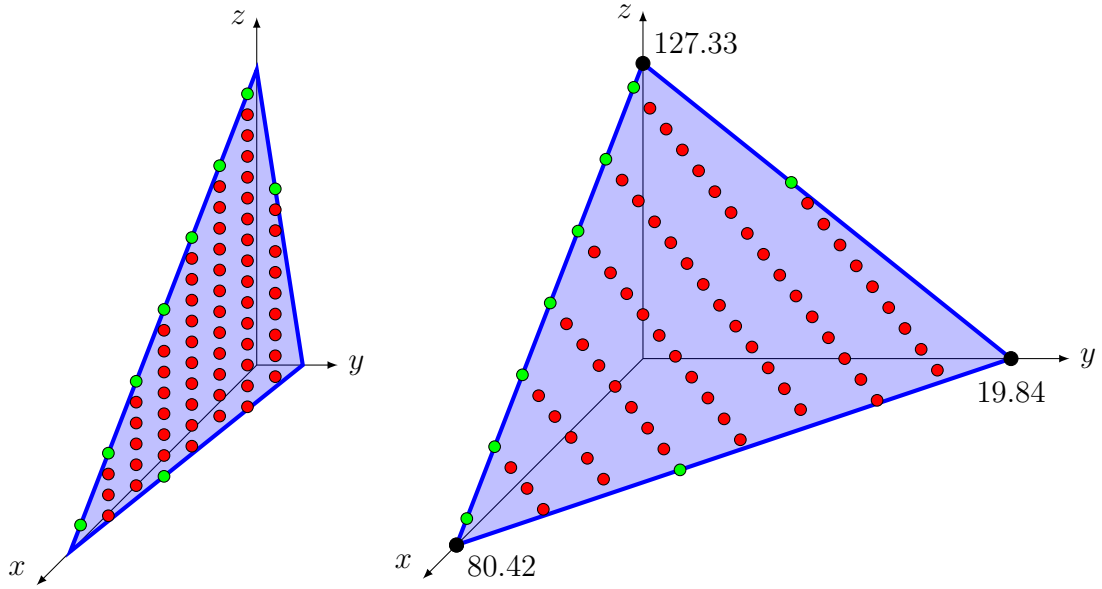


Figure 5: Solution for  $19i + 77j + 12k = 1528$ . (True and rescaled picture)

being  $\mathcal{K}_{\mathbb{P}_w^2}$  the sheaf of rational functions on  $\mathbb{P}_w^2$ . If  $D = \{H = 0\} \geq 0$  is an effective divisor of degree  $d_w$ , then the isomorphism is given by

$$\begin{aligned} \mathbb{C}[x, y, z]_{w,d} &\longrightarrow H^0(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)) \\ F &\longmapsto \frac{F}{H}. \end{aligned}$$

In this situation the Euler characteristic  $\chi(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D))$  is concentrated in degree zero and by the Riemann-Roch formula one has

$$\chi(\mathbb{P}_w^2, \mathcal{O}_{\mathbb{P}_w^2}(D)) = 1 + \frac{1}{2}D \cdot (D - K_{\mathbb{P}_w^2}) + R_{\mathbb{P}_w^2}(D),$$

where  $K_{\mathbb{P}_w^2}$  is the canonical divisor of  $\mathbb{P}_w^2$  and  $R_{\mathbb{P}_w^2}(D)$  is the so-called correction term.

Going back to our example, Bézout's theorem tells us that the first term in the previous formula for the Euler characteristic can easily be computed as

$$\frac{1}{2}D \cdot (D - K_{\mathbb{P}_w^2}) = \frac{d_w(d_w + |w|)}{2\bar{w}} = \frac{1528 \cdot (1528 + 19 + 77 + 12)}{2 \cdot 19 \cdot 77 \cdot 12} = \frac{312476}{4389} \approx 71.195.$$

In this case the addend  $1 + \frac{d(d+|w|)}{2\bar{w}} = \frac{316865}{4389} \approx 72.195$  already provides a good approximation of the problem. However, in general if the numbers  $w_0, w_1, w_2, d$  are big enough, then this quadratic term may not suffice and the correction term really matters.

## 6.2 The correction term $R_{\mathbb{P}_w^2}(D)$

Since  $\mathbb{P}_w^2$  has three singular points at most, for weighted projective planes this term has simply the shape

$$R_{\mathbb{P}_w^2}(D) = R_{X(p;q,r)}(D) + R_{X(q;p,r)}(D) + R_{X(r;p,q)}(D).$$

In our example one gets

$$\begin{aligned} R_{\mathbb{P}_w^2}(D) &= R_{X(19;77,12)}(1528) + R_{X(77;19,12)}(1528) + R_{X(12;19,77)}(1528) \\ &= -\frac{7}{19} - \frac{38}{77} - \frac{4}{3} = -\frac{9635}{4389} \approx -2.195. \end{aligned}$$

Therefore the number of solution of our initial problem is precisely

$$1 + \frac{1}{2}D \cdot (D - K_{\mathbb{P}_w^2}) + R_{\mathbb{P}_w^2}(D) = 1 + \frac{312476}{4389} - \frac{9635}{4389} = 70,$$

as it was computed by hand at the beginning.

We discuss the calculation of one of the summands in  $R_{\mathbb{P}_w^2}(D)$ , namely  $R_{X(19;77,12)}(1528)$ . Recall the main properties of the local correction term for cyclic quotient singularities that allow for the calculation:

$$(R1) \quad R_{X(d;a,b)}(k) = R_{X(d;a,b)}(k \bmod d),$$

$$(R2) \quad R_{X(d;a,b)}(k) = R_{X(d;1,a^{-1}b \bmod d)}(a^{-1}k),$$

$$(R3) \quad R_{X(d;1,q)}(k) = -R_{X(q;1,d \bmod q)}(k \bmod q) - \left\{ \frac{k}{q} \right\} - \frac{k(k+q-d)}{2dq},$$

where  $\left\{ \frac{k}{q} \right\}$  denotes the fractional part of the quotient. First, one applies (R1) and (R2) to pass from a general cyclic quotient space to one of the form  $X(d;1,q)$  so that one can use (R3),

$$R_{X(19;77,12)}(1528) \stackrel{(1)}{=} R_{X(19;77,12)}(8) \stackrel{(2)}{=} R_{X(19;1,12)}(8).$$

Since the Euclidean algorithm for (19, 12) involves five divisions, the number of operations for computing  $R_{X(19;1,12)}(k)$  will be the same as those for computing  $R_{X(13;1,8)}(k)$  corresponding to the Fibonacci numbers  $F_7 = 13$  and  $F_6 = 8$ , which is the worst case of the

algorithm from complexity point of view. By (R3)

$$\begin{aligned}
R_{X(19;1,12)}(8) &= -R_{X(12;1,7)}(8) - \left\{ \frac{8}{12} \right\} - \frac{8 \cdot (8 + 1 + 12 - 19)}{2 \cdot 19 \cdot 12} = -R_{X(12;1,7)}(8) - \frac{40}{57}, \\
R_{X(12;1,7)}(8) &= -R_{X(7;1,5)}(1) - \left\{ \frac{8}{7} \right\} - \frac{8 \cdot (8 + 1 + 7 - 12)}{2 \cdot 12 \cdot 7} = -R_{X(7;1,5)}(1) - \frac{1}{3}, \\
R_{X(7;1,5)}(1) &= -R_{X(5;1,2)}(1) - \left\{ \frac{1}{5} \right\} - \frac{1 \cdot (1 + 1 + 5 - 7)}{2 \cdot 7 \cdot 5} = -R_{X(5;1,2)}(1) - \frac{1}{5}, \\
R_{X(5;1,2)}(1) &= -R_{X(2;1,1)}(1) - \left\{ \frac{1}{2} \right\} - \frac{1 \cdot (1 + 1 + 2 - 5)}{2 \cdot 5 \cdot 2} = -R_{X(2;1,1)}(1) - \frac{9}{20}, \\
R_{X(2;1,1)}(1) &= -\cancel{R_{X(1;1,0)}(0)} - \left\{ \frac{1}{1} \right\} - \frac{1 \cdot (1 + 1 + 1 - 2)}{2 \cdot 2 \cdot 1} = -\frac{1}{4}.
\end{aligned}$$

The procedure finishes here since in general  $R_{X(1;a,b)}(k)$  is always zero. Summarizing

$$R_{X(19;1,12)}(8) = -\frac{40}{57} + \frac{1}{3} - \frac{1}{5} + \frac{9}{20} - \frac{1}{4} = -\frac{7}{19}.$$

The sum of the last three fractions corresponds to  $R_{X(7;1,5)}(1)$  and it is already zero. One could have stopped the method at that step. This is a consequence of a general property of the correction term, namely  $R_{X(r;s,t)}(r - s - t) = 0$ .

### 6.3 The $\Delta_X$ -invariant

There is another way to interpret the correction term for cyclic quotient singularities by using the  $\Delta_X$ -invariant as follows

$$R_{X(d;a,b)}(k) = -\Delta_{X(d;a,b)}(-k),$$

where by definition

$$\Delta_{X(p;-1,q)}(k) = A_r^{(p,q)} - \delta_r^{(p,q)} \quad (r = q^{-1}k \pmod{p})$$

and

$$A_r^{(p,q)} = \#\{(i, j) \in \mathbb{Z}_{\geq 1}^2 \mid pi + qj \leq qr\}, \quad \delta_r^{(p,q)} = \frac{r(qr - p - q + 1)}{2p}.$$

Recall that  $A_r^{(p,q)}$  is the number of integral points in a triangle while  $\delta_r^{(p,q)}$  is the expected number of integral points if the triangle had integral vertices.

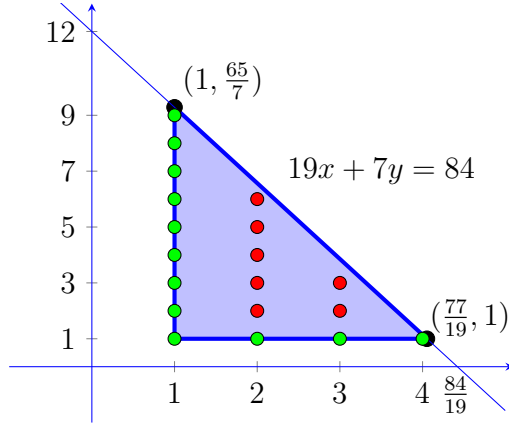


Figure 6: Points associated with  $A_{12}^{(19,7)}$ , i.e.  $19i + 7j \leq 84$ ,  $i, j \geq 1$ .

In our example  $p = 19$ ,  $q = 7$ ,  $k = 8$ ,  $r = (q^{-1}k \bmod p) = 12$  and one obtains

$$R_{X(19;1,12)}(8) = -\Delta_{X(19;-1,7)}(8) = -A_{12}^{(19,7)} + \delta_{12}^{(19,7)} = -19 + \frac{354}{19} = -\frac{7}{19},$$

as it was claimed above. Figure 6 shows the triangle associated with  $A_{12}^{(19,7)}$  and the 19 integral points, 7 interior and 12 on the boundary. According to Pick's theorem, if the triangle had had integral vertices, then its area would have been  $A = i + \frac{b}{2} - 1 = 12$ . However, the true area is  $A \approx 12.65$ .

#### 6.4 Minimal generic curves on quotient singularities

For cyclic quotient singularities the  $\Delta_X$ -invariant has an intrinsic geometric meaning. After choosing  $f \in \mathcal{O}_X(k)$  reduced, the rational number  $\Delta_X(k)$  can be described by the difference

$$\Delta_X(k) = \delta_X^{\text{top}}(f) - \kappa_X(f) \quad (25)$$

where  $\delta_X^{\text{top}}$  is the topological delta invariant and  $\kappa_X$  is the analytic kappa invariant of the singularity. Note that the choice of a reduced  $f \in \mathcal{O}_X(k)$  does not affect the result of  $\Delta_X(k)$ . Roughly speaking  $\delta_X^{\text{top}}(f)$  is a combinatorial formula once an embedded  $\mathbb{Q}$ -resolution for  $f = 0$  is known while  $\kappa_X(f)$  is related to counting points in a lattice. Since the latter is a hard problem, in order to compute the  $\Delta_X$ -invariant, the idea is to choose  $f \in \mathcal{O}_X(k)$  so that  $\kappa_X(f)$  becomes very easy to calculate and then compute  $\delta_X^{\text{top}}(f)$  for such a particular  $f$ . This motivates the notion of minimal generic curves in  $X(d; a, b)$ , see [CMO16]. This notion was generalized for other type of singularities in [CLMN22], see also [CLMN22].



In our example  $X = X(19; 1, 12)$  and  $k = (-8 \bmod 19) = 11$ . In order to get the numerical data associated with the Hirzebruch-Jung continued fraction of  $\frac{19}{12}$ , we apply the Euclidean algorithm (by excess)

$$\begin{aligned} 19 &= 2 \cdot 12 - 5, \\ 12 &= 3 \cdot 5 - 3, \\ 5 &= 2 \cdot 3 - 1, \\ 3 &= 3 \cdot 1 - 0. \end{aligned}$$

This gives  $\mathbf{q} = [12, 5, 3, 1]$ ,  $\bar{\mathbf{q}} = [1, 2, 5, 8]$ ,  $\mathbf{c} = [2, 3, 2, 3]$ ,  $[k] = [0, 2, 0, 1]$ ,  $n = 4$ . One chooses as minimal generic curve in  $\mathcal{O}_{X(19;1,12)}(11)$  the following

$$f^{\text{gen}} = (x^{q_2} + y^{\bar{q}_2})(x^{q_2} - y^{\bar{q}_2})(x^{q_4} + y^{\bar{q}_4}) = (x^5 - y^2)(x^5 - 2y^2)(x - y^8).$$

The kappa invariant is the number of branches of  $f^{\text{gen}}$  minus 1, that is,  $\sum_{i=1}^4 k_i - 1 = 2$ . Note that the number of branches of  $f^{\text{gen}}$  in  $\mathcal{O}_{\mathbb{C}^2}$  is also  $r = 3$ . Then one can use the formula

$$\delta_{X(19;1,12)}^{\text{top}}(f^{\text{gen}}) = \frac{\delta_{\mathbb{C}^2}^{\text{top}}(f^{\text{gen}})}{d} + r \frac{d-1}{2d} = \frac{18}{19} + 3 \frac{18}{2 \cdot 19} = \frac{45}{19}$$

and finally according to (25)

$$R_{X(19;1,12)}(8) = -\Delta_{X(19;1,12)}(11) = -\frac{45}{19} + 2 = -\frac{7}{19}.$$

For computing  $\delta_{\mathbb{C}^2}^{\text{top}}(f^{\text{gen}}) = 18$  above one uses the standard techniques from plane curves, such as resolution of singularities or the property  $\delta_{\mathbb{C}^2}^{\text{top}}(fg) = \delta_{\mathbb{C}^2}^{\text{top}}(f) + \delta(g) + i(f, g)$ , where  $i(f, g)$  is the local intersection multiplicity, cf. §6.5 below.

Unfortunately this method for computing the  $\Delta_X$ -invariant may be very inefficient, in comparison to the one described in §6.2, if the length of the Euclidean algorithm by excess is very long. This happens for instance when the quotient space is of the form  $X(d; 1, d-1)$ .

*Remark 6.1.* Nowadays it is known that the analytic kappa invariant coincides with the  $\delta$ -invariant of a given curve  $\mathcal{C} = \{f = 0\} \subset X = X(d; 1, q)$ . Therefore

$$\delta(\mathcal{C}) = \kappa_X(f) = \delta_X^{\text{top}}(f) - \Delta_X(k) = \delta_X^{\text{top}}(f) - \delta_X^{\text{top}}(f^{\text{gen}}) + \kappa_X(f^{\text{gen}}),$$

where  $f \in \mathcal{O}_X(k)$  is reduced and  $f^{\text{gen}}$  is a minimal generic curve in  $\mathcal{O}_X(k)$ . This way the computation of such an important invariant of a curve relies on the calculation of the minimal generic curves.

### 6.5 Resolution of singularities

Consider  $\pi : (\tilde{X}, E) \rightarrow (X, x)$  a resolution of  $(X, D)$  at  $x$ , where  $E$  is the exceptional part of the resolution,  $\pi^*D = \hat{D} + E_D$ ,  $\hat{D}$  is the strict transform of  $D$ , and  $E_D$  is its exceptional part. Denote by  $K_{\tilde{X}}$ ,  $K_X$ , and  $K_\pi$  the canonical divisor of  $\tilde{X}$ , the canonical divisor of  $X$ , and the relative canonical divisor of  $\pi$ , respectively. One has the relation  $K_{\tilde{X}} = \pi^*K_X + K_\pi$ . Then

$$\delta_X^{\text{top}}(D) := \frac{1}{2}E_D \cdot (\hat{D} + K_{\tilde{X}}) = \frac{1}{2}\hat{D} \cdot (E_D - K_\pi) = -\frac{1}{2}E_D \cdot (E_D - K_\pi).$$

In our example, if  $D = \{f^{\text{gen}} = 0\} \subset X(19; 1, 12)$ , then the Hirzebruch-Jung resolution consists of 4 exceptional divisors forming a bamboo-shaped graph, see Figure 7.

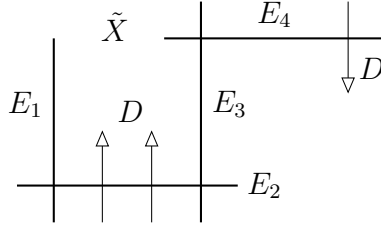


Figure 7: Resolution of  $X = X(19; 1, 12)$  and  $f^{\text{gen}} \in \mathcal{O}_X(11)$ .

Denote by  $\gamma_1 = x^{12} + y$ ,  $\gamma_2 = x^5 + y^2$ ,  $\gamma_3 = x^3 + y^5$ ,  $\gamma_4 = x + y^8$  the four curvettes. Then the exceptional part is

$$E_D = \sum_{i=1}^4 (D \cdot \gamma_i) E_i = \frac{11}{19}E_1 + \frac{22}{19}E_2 + \frac{17}{19}E_3 + \frac{12}{19}E_4$$

and the relative canonical divisor is

$$K_\pi = \sum_{i=1}^n \left( \frac{q_i + \bar{q}_i}{d} - 1 \right) E_i = -\frac{6}{19}E_1 - \frac{12}{19}E_2 - \frac{11}{19}E_3 - \frac{10}{19}E_4. \quad (26)$$

The self-intersection number of  $E_i$  are given in the vector  $\mathbf{c} = [2, 3, 2, 3]$ , §6.4. So the intersection matrix of the resolution is

$$M = \begin{pmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -3 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -3 \end{pmatrix}$$

and hence

$$\delta_{X(19;1,12)}^{\text{top}}(f^{\text{gen}}) = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 11 & 22 & 17 & 12 \\ 19 & 19 & 19 & 19 \end{pmatrix} M \begin{pmatrix} \frac{17}{19} \\ \frac{34}{19} \\ \frac{28}{19} \\ \frac{22}{19} \end{pmatrix} = \frac{45}{19}.$$

*Remark 6.2.* In this particular example a resolution for the minimal generic curve can also be computed simply in one step and this provides another way to calculate its topological delta invariant. Yet another way is to use  $\delta_X^{\text{top}}(fg) = \delta_X^{\text{top}}(f) + \delta_X^{\text{top}}(g) + i_X(f, g)$ . The details are left to the reader.

### 6.6 The decompositions of $\mathcal{O}_X(k)$ and the null-submodule

Let  $X(d; 1, q)$  and assume  $f \in \mathcal{O}_X(k)$ . The analytic kappa invariant is defined as

$$\kappa_X(f) = \dim_{\mathbb{C}} \frac{\mathcal{O}_X(k-1-q)}{M_{f,\pi}^{\text{nul}}},$$

where  $M_{f,\pi}^{\text{nul}}$  is the null-submodule

$$M_{f,\pi}^{\text{nul}} = \{h \in \mathcal{O}_X(k-1-q) \mid \pi^*((h) - (f)) + K_{\pi} \geq 0\}.$$

The kappa invariant does not depend on the chosen resolution.

In our example  $f^{\text{gen}} \in \mathcal{O}_{X(19;1,12)}(11)$  and it can be resolved using a weighted blow-up with weights  $(2, 5)$ , cf. §6.5, see Figure 8.

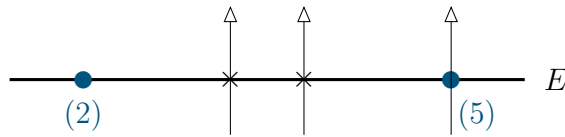


Figure 8: Resolution of  $X = X(19; 1, 12)$  and  $f^{\text{gen}} \in \mathcal{O}_X(11)$  in one step.

The exceptional divisor has multiplicity  $\frac{22}{19}$  and the relative canonical divisor has multiplicity  $-\frac{12}{19}$ . Then the condition for  $h \in \mathcal{O}_X(17)$  to be in  $M_{f,\pi}^{\text{nul}}$  is

$$\text{mult}_E(\pi^*h) \geq \frac{34}{19}.$$

Using the charts of  $\pi$ , one writes the multiplicity of the exceptional divisor in  $\pi^*h$  as  $\frac{1}{19} \text{ord } h(x^2, x^5, y)$ . Then

$$M_{f^{\text{gen}}, \pi}^{\text{nul}} = \left\{ \sum_{i,j} a_{ij} x^i y^j \mid i + 12j \equiv 17 \pmod{19}, 2i + 5j \geq 34 \right\}.$$

Finally,

$$\frac{\mathcal{O}_X(k-1-q)}{M_{f, \pi}^{\text{nul}}} \simeq \mathbb{C}\langle x^5 y, y^3 \rangle$$

and the kappa invariant is 2 that coincides with the number of local branches of  $f^{\text{gen}}$  minus one, as it was claimed in §6.4. In general the null-submodule is not monomial if the curve is not minimal generic. According to the theory  $\mathcal{O}_X(17) = \mathcal{O}_X(12) \otimes \mathcal{O}_X(5)$  and  $M_{f, \pi}^{\text{nul}} = \mathcal{O}_X(5)^{\otimes 3} \otimes \mathcal{O}_X(1)^{\otimes 2}$  and the quotient has dimension 2 as  $\mathbb{C}$ -vector space.

### 6.7 On Blache's 1st question

Let  $X = X(d; 1, q)$  with  $\gcd(d, q) = 1$  and denote by  $K_X$  its canonical divisor. Blache observed [Bla95, §8.5] that the behavior of  $R_X(\ell K_X)$  had to do with a parabola. More precisely, denote by  $I = \min\{m \in \mathbb{N} \mid mK_X \text{ is Cartier}\}$ ; it can arithmetically be expressed as  $I = \frac{d}{\gcd(d, q+1)}$ . Let  $f_I : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  be the polynomial of degree two such that  $f_I(1) = f_I(I) = 0$  and  $f_I'(1) = 1$ . Hence  $f_I(x) = \frac{(x-1)(I-x)}{I-1}$ . He asked whether  $|R_X(\ell K_x)| < f_I(\ell)$  for  $\ell = 2, \dots, I-1$ . We showed that

$$|R_X(\ell K_X)| \leq \frac{(\ell-1)(I-\ell)}{I}$$

which answers the question in the positive. In Figure 9, it is shown the shape of  $R_X(xK_X)$  (in red) for different quotient spaces in comparison to the parabola  $\frac{(x-1)(I-x)}{I}$  (in blue).

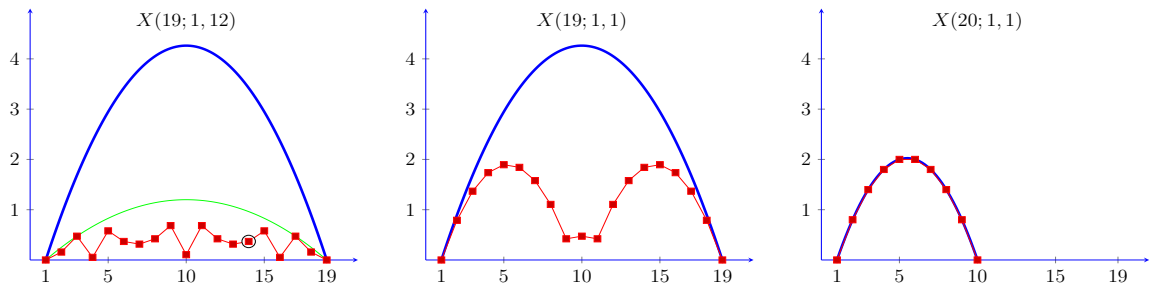


Figure 9: Comparison between  $R_X(xK_X)$  and  $\frac{(x-1)(I-x)}{I}$ .

In the previous sections we have seen that  $R_{X(19;1,12)}(8) = -\frac{7}{19}$ . Note that  $k = 8$  corresponds to  $\ell = (8 \cdot 13^{-1} \bmod 19) = 14$  that has been marked in the drawing with a circle. Although the bound for  $R_X(\ell K_X)$  does not seem to be very accurate in general, it is sharp for spaces of the form  $X(d; 1, 1)$  when  $d$  is even. It remains open to find a parabola that better bounds the correction term. For instance, the best parabola for  $X(19; 1, 12)$  is  $f(x) = \frac{9(x-1)(19-x)}{608}$  (in green) that is characterized by  $f(1) = 0$ ,  $f(19) = 0$ ,  $f'(1) = \frac{81}{304} \approx 0.27$  whose slope at  $x = 1$  is much smaller than the one suggested by Blache.

### 6.8 On Blache's 2nd question

In order to understand the behavior of  $R_X(\ell K_X)$  he also asked whether  $|R_X((\ell + 1)K_X) - R_X(\ell K_X)| < 1$  for all  $\ell \in \mathbb{Z}$ . We noticed that this question was related to the log-canonical threshold of  $X$  with respect to the maximal ideal. In particular, we showed that

$$|R_X((\ell + 1)K_X) - R_X(\ell K_X)| \leq 1 - \text{lct}(X, \mathfrak{m}) \quad (27)$$

which answers the question in the positive for quotient singularities since  $\text{lct}(X, \mathfrak{m}) = \min\{\frac{q_i + \bar{q}_i}{d} \mid i = 1, \dots, n\} \geq \frac{2}{d}$ , cf. (26).

In our example  $X(19; 1, 12)$  the list of differences  $|R_X((\ell + 1)K_X) - R_X(\ell K_X)|$  for  $\ell = 1, \dots, d - 1$  are

$$\frac{3}{19}, \frac{6}{19}, \frac{10}{19}, \mathbf{\frac{12}{19}}, \frac{4}{19}, \frac{1}{19}, \frac{2}{19}, \frac{5}{19}, \frac{11}{19}, \frac{11}{19}, \frac{5}{19}, \frac{2}{19}, \frac{1}{19}, \frac{4}{19}, \mathbf{\frac{12}{19}}, \frac{10}{19}, \frac{6}{19}, \frac{3}{19}.$$

Note that the log-canonical threshold is  $\text{lct}(X, \mathfrak{m}) = \frac{q_2 + \bar{q}_2}{d} = \frac{7}{19}$  and then the bound provided in (27) is sharp and it is reached by  $\ell = 4$  and  $\ell = 15$ . These integers are the solution of  $\pm \ell(1 + q) \equiv q_2 \pmod{d}$ .

## Appendix A Proof of a simple formula

Let  $\zeta_q$  be a  $q$ th root of unity. During the paper we have used several times that

$$\sum_{i=1}^{q-1} \frac{1}{1 - \zeta_q^i} = \frac{q-1}{2}.$$

Here we provide a simple proof of this fact. Note that  $t^q - 1$  can be decomposed into irreducible factors as follows

$$t^q - 1 = \prod_{i=0}^{q-1} (t - \zeta^i).$$

The derivative with respect to  $t$  gives

$$qt^{q-1} = \sum_{i=0}^{q-1} \frac{t^q - 1}{t - \zeta^i} \implies \frac{qt^{q-1}}{t^q - 1} = \sum_{i=0}^{q-1} \frac{1}{t - \zeta^i}.$$

Therefore

$$\sum_{i=1}^{q-1} \frac{1}{1 - \zeta_q^i} = \lim_{t \rightarrow 1} \sum_{i=1}^{q-1} \frac{1}{t - \zeta_q^i} = \lim_{t \rightarrow 1} \left( \frac{qt^{q-1}}{t^q - 1} - \frac{1}{t - 1} \right) = \frac{q-1}{2}.$$

The last limit is a simple calculus exercise.

## References

- [AMO14a] E. Artal, J. Martín-Morales, and J. Ortigas-Galindo. Cartier and Weil divisors on varieties with quotient singularities. *Internat. J. Math.*, 25(11):1450100, 20, 2014.
- [AMO14b] E. Artal, J. Martín-Morales, and J. Ortigas-Galindo. Intersection theory on abelian-quotient  $V$ -surfaces and  $\mathbf{Q}$ -resolutions. *J. Singul.*, 8:11–30, 2014.
- [Ash15] T. Ashikaga. Toric modifications of cyclic orbifolds and an extended Zagier reciprocity for Dedekind sums. *Tohoku Math. J. (2)*, 67(3):323–347, 2015.
- [Bar97] A. Barvinok. Lattice points and lattice polytopes. In *Handbook of discrete and computational geometry*, CRC Press Ser. Discrete Math. Appl., pages 133–152. CRC, Boca Raton, FL, 1997.
- [Bar07] A. Barvinok. Lattice points, polyhedra, and complexity. In *Geometric combinatorics*, volume 13 of *IAS/Park City Math. Ser.*, pages 19–62. Amer. Math. Soc., Providence, RI, 2007.
- [BDR02] M. Beck, R. Diaz, and S. Robins. The Frobenius problem, rational polytopes, and Fourier-Dedekind sums. *J. Number Theory*, 96(1):1–21, 2002.
- [Bec00] M. Beck. Counting lattice points by means of the residue theorem. *Ramanujan J.*, 4(3):299–310, 2000.
- [Bla95] R. Blache. Riemann-Roch theorem for normal surfaces and applications. *Abh. Math. Sem. Univ. Hamburg*, 65:307–340, 1995.
- [BR07] M. Beck and S. Robins. *Computing the continuous discretely*. Undergraduate Texts in Mathematics. Springer, New York, 2007. Integer-point enumeration in polyhedra.

- [Bre77] L. Brenton. On the Riemann-Roch equation for singular complex surfaces. *Pacific J. Math.*, 71(2):299–312, 1977.
- [Bri95] M. Brion. Points entiers dans les polytopes convexes. Number 227, pages Exp. No. 780, 4, 145–169. 1995. Séminaire Bourbaki, Vol. 1993/94.
- [CLMN22] J. I. Cogolludo-Agustín, T. László, J. Martín-Morales, and A. Némethi. Local invariants of minimal generic curves on rational surfaces. In *p-adic analysis, arithmetic and singularities*, volume 778 of *Contemp. Math.*, pages 231–258. Amer. Math. Soc., 2022.
- [CLS12] S. Chen, N. Li, and S. V. Sam. Generalized Ehrhart polynomials. *Trans. Amer. Math. Soc.*, 364(1):551–569, 2012.
- [CM19] J. I. Cogolludo-Agustín and J. Martín-Morales. The correction term for the Riemann-Roch formula of cyclic quotient singularities and associated invariants. *Rev. Mat. Complut.*, 32(2):419–450, 2019.
- [CMO14] J. I. Cogolludo-Agustín, J. Martín-Morales, and J. Ortigas-Galindo. Local invariants on quotient singularities and a genus formula for weighted plane curves. *Int. Math. Res. Not. IMRN*, (13):3559–3581, 2014.
- [CMO16] J. I. Cogolludo-Agustín, J. Martín-Morales, and J. Ortigas-Galindo. Numerical adjunction formulas for weighted projective planes and lattice point counting. *Kyoto J. Math.*, 56(3):575–598, 2016.
- [De 05] J. A. De Loera. The many aspects of counting lattice points in polytopes. *Math. Semesterber.*, 52(2):175–195, 2005.
- [DHTY04] J. A. De Loera, R. Hemmecke, J. Tauzer, and R. Yoshida. Effective lattice point counting in rational convex polytopes. *J. Symbolic Comput.*, 38(4):1273–1302, 2004.
- [Dol82] I. Dolgachev. Weighted projective varieties. In *Group actions and vector fields (Vancouver, B.C., 1981)*, volume 956 of *Lecture Notes in Math.*, pages 34–71. Springer, Berlin, 1982.
- [Ehr77] E. Ehrhart. *Polynômes arithmétiques et méthode des polyèdres en combinatoire*, volume Vol. 35 of *International Series of Numerical Mathematics*. Birkhäuser Verlag, Basel-Stuttgart, 1977.

- [Ewa96] G. Ewald. *Combinatorial convexity and algebraic geometry*, volume 168 of *Graduate Texts in Mathematics*. Springer-Verlag, New York, 1996.
- [Ful98] W. Fulton. *Intersection theory*, volume 2 of *Ergebnisse der Mathematik und ihrer Grenzgebiete. 3. Folge. A Series of Modern Surveys in Mathematics*. Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1998.
- [Lat95] R. Laterveer. Weighted complete intersections and lattice points. *Math. Z.*, 218(2):213–218, 1995.
- [Mum61] D. Mumford. The topology of normal singularities of an algebraic surface and a criterion for simplicity. *Inst. Hautes Études Sci. Publ. Math.*, (9):5–22, 1961.
- [Oda88] T. Oda. *Convex bodies and algebraic geometry*, volume 15 of *Ergebnisse der Mathematik und ihrer Grenzgebiete (3)*. Springer-Verlag, Berlin, 1988. An introduction to the theory of toric varieties, Translated from the Japanese.
- [Pic99] G. Pick. Geometrisches zur Zahlenlehre. Sonderabdr. Naturw.-medizin. Verein f. Böhmen “Lotos” Nr. 8, 9 S. 8°, 1899.
- [Pom93] J. E. Pommersheim. Toric varieties, lattice points and Dedekind sums. *Math. Ann.*, 295(1):1–24, 1993.
- [RG72] H. Rademacher and E. Grosswald. *Dedekind sums*, volume No. 16 of *The Carus Mathematical Monographs*. Mathematical Association of America, Washington, DC, 1972.
- [Sak84] F. Sakai. Weil divisors on normal surfaces. *Duke Math. J.*, 51(4):877–887, 1984.
- [Sal19] S. A. Salman. Lattice point and its application in rsa cryptosystem. *Energy Procedia*, 157:39–42, 2019.
- [Sch13] A. Schürmann. Exploiting polyhedral symmetries in social choice. *Soc. Choice Welf.*, 40(4):1097–1110, 2013.



## Cerámicas para un futuro energético sostenible

Alodia Orera

INMA – Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón

CSIC – Universidad de Zaragoza

Dpto. Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

C/ María de Luna - 50018 Zaragoza - España

[aorera@unizar.es](mailto:aorera@unizar.es)

*Premio a la Investigación de la Academia 2023. Sección de Físicas*

### **Abstract**

Electroceramics have gained significant importance in recent years in advancing efficient energy storage, conversion, and harvesting devices. Consequently, they find utility in energy storage devices, such as batteries and supercapacitors, as well as in energy conversion systems like fuel cells. These reversible electrochemical devices serve dual purposes: generating electrical energy through hydrogen reacting with oxygen to form water and producing fuel (hydrogen among others) through electrolysis processes. Given the pressing need to satisfy the escalating energy demand sustainably, the imperative for decarbonizing the European energy sector has become evident. Hydrogen emerges as an ideal carrier of clean and sustainable energy, serving as a raw material, fuel, and energy storage medium.

The primary stride toward realizing the “hydrogen economy” undoubtedly lies in achieving the capability to produce it on a large scale and in an environmentally friendly manner. Electrolysis emerges as the predominant source of green hydrogen, generated with minimal greenhouse gas emissions. Among various technologies, utilizing high temperatures in these systems translates into substantial savings in electrical energy consumption during the electrolysis process, thereby constituting one of its key advantages by decreasing operating costs.

This paper provides an overview of different ceramic materials being developed for fuel cell and high-temperature electrolyzer applications. It also delineates the principal challenges currently impeding the widespread implementation of this technology, including cost, durability, safety, and performance. This article comprises contributions from the author's research group, including investigations into oxygen overpotentials at the electrolyte-oxygen electrode interface that lead to fatal delaminations of multilayer systems, strategies to mitigate compositional and microstructural instability of the fuel electrode, and the development of materials to prevent interdiffusion of species and the formation of insulating phases, thereby enhancing their electrochemical performance.

## Índice

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introducción</b>  | <b>43</b> |
| 1.1      | Cerámicas: la importancia de la imperfección . . . . .   | 43        |
| 1.2      | Electrocerámicas en la generación y almacenamiento de energía . . . . .  | 46        |
| 1.3      | El Futuro Energético . . . . .   | 51        |
| <b>2</b> | <b>La Electrólisis como fuente de Hidrógeno Verde</b>  | <b>53</b> |
| 2.1      | Materiales cerámicos para electrolizadores de alta temperatura . . . . .   | 60        |
| 2.1.1    | Fluoritas . . . . .  | 62        |
| 2.1.2    | Perovskitas . . . . .  | 64        |
| 2.1.3    | Ruddlesden-Popper $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ . . . . .   | 67        |
| 2.1.4    | Materiales para electrodo de combustible . . . . .   | 68        |
| 2.2      | Limitaciones en la implantación de electrolizadores SOEC . . . . .   | 69        |
| 2.2.1    | Mecanismo de degradación 1: sobrepotenciales de oxígeno en la interfase electrolito-electrodo de oxígeno . . . . . | 71        |
| 2.2.2    | Mecanismo de degradación 2: inestabilidad composicional y microestructural del electrodo de combustible . . . . .  | 76        |
| 2.2.3    | Mecanismo de degradación 3: interdifusión de especies y formación de fases aislantes . . . . .                     | 78        |
| <b>3</b> | <b>Conclusiones</b>  | <b>79</b> |

## 1 Introducción

### 1.1 Cerámicas: la importancia de la imperfección

Las cerámicas<sup>i</sup> llevan acompañando, cuando no facilitando, el desarrollo de la humanidad desde el Paleolítico Superior. Entre los vestigios más antiguos del uso de la cerámica se encuentran las estatuillas representativas de cuerpos femeninos (Venus) encontradas en Dolni Vestonice (Moravia, Chequia), hechas en barro cocido y datadas entre el 29 000–25 000 a.C. Se trata de figurillas que tenían probablemente fines religiosos, relacionadas tal vez con ritos de fertilidad. Pero, independientemente de su fin último, son una muestra importante de la tecnología del momento, ya que son piezas que han sido cocidas a alta temperatura para dotarlas de resistencia mecánica, a la vez que de distintos acabados cromáticos conseguidos mediante el control de las condiciones oxidantes o reductoras del horno/hoguera empleado. Un poco posteriores, del 18 000 a.C son los restos encontrados en la provincia de Jiangxi, China, considerados el resto más antiguo de cerámica con fines utilitarios, al tratarse de fragmentos de un recipiente con forma de vaso<sup>1</sup>. La fabricación de recipientes cerámicos experimenta un fuerte crecimiento cuando las sociedades abandonan su carácter nómada, en el que los recipientes de barro resultaban pesados de transportar, y con el desarrollo de la agricultura abrazan estilos sedentarios en los que ya no presenta ningún inconveniente disponer de un ajuar de útiles más duraderos que por ejemplo las vejigas de animales o restos vegetales para el almacenamiento de agua (aprox 10 000 a.C.). Si bien el torno no fue inventado hasta el 4 000 a.C.<sup>ii</sup>, los primeros alfareros conocían ya la mayor resistencia frente a las tensiones que tienen las geometrías radiales, y diseñan de esa forma estos recipientes cerámicos, al principio con fondo cónico para poder ser clavados en los primitivos suelos de tierra de las viviendas, y después ya con fondos planos cuando pueden colocarse sobre solados rígidos. A nivel de producción cerámica a gran escala, y de forma similar a lo que ocurre hoy en día en muchos sectores, la industria de la construcción movió enormes cantidades de materias primas, desde la fabricación de ladrillos de adobe por los egipcios ya en el 7 000 a.C. y posterior evolución hacia ladrillos cocidos a partir del 3 500 a.C. En cuanto la evolución de la tecnología cerámica, el desarrollo de hornos que

---

<sup>i</sup>Del griego *keramos*, que significa “quemado”. Ya su etimología encierra la tecnología de alta temperatura necesaria para su fabricación, que a su vez permite también su uso a alta temperatura.

<sup>ii</sup>Si bien hay pruebas del uso de tornos en la Mesopotamia del periodo de Uruk (3 800-3 200 a.C.) su expansión hacia occidente se retrasó hasta el 800 a. C., facilitada por las rutas mercantiles fenicias.

permitieran alcanzar temperaturas de fabricación más altas permitió el paso de una loza porosa cocida en torno a 800°C a la fabricación de gres por encima de los 1100°C, más resistente e impermeable a los líquidos. El control cuidadoso de las materias primas, con introducción de caolín en la composición de las cerámicas, y la construcción de hornos de temperatura aún más elevada (hasta 1400°C) permitió en torno al 600 d.C el desarrollo de la valiosa porcelana en China, exponente último de perfección en la fabricación de cerámica utilitaria que se expandió por occidente a lo largo de la Edad Media siguiendo las vías comerciales de la Ruta de la Seda.

Sin embargo, hay que esperar hasta mediados del siglo XIX para encontrar usos de las cerámicas basados en sus propiedades funcionales, con la fabricación de los primeros aislantes eléctricos porcelánicos<sup>iii</sup>, y unas décadas más tarde las primeras lámparas incandescentes basadas en cerámicas<sup>iv</sup>. W. Nernst inventó en 1897 en la Universidad de Göttingen la primera lámpara de filamento cerámico usando primero óxido de Magnesio y después óxido de Circonio e Itrio (YSZ)<sup>v</sup>, consiguiendo duplicar la eficiencia de las lámparas incandescentes usadas hasta entonces y sorteando el inconveniente de tener que asegurar condiciones de vacío o atmósferas de gases nobles<sup>2</sup>. Estas ventajas facilitaron que las lámparas de Nernst se hicieran ciertamente populares en su época, comercializadas por Westinghouse en Estados Unidos y por AEG (*German Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft*) en Europa durante aproximadamente una década, hasta dar paso a las lámparas de filamento metálico optimizadas. Su uso se extendió todavía en el tiempo en aplicaciones especiales de proyección, espectroscopia infrarroja<sup>vi</sup> y en los primeros sistemas de fax. Es interesante ver como aquella primitiva “Masa de Nernst” va a ser el pilar de varias tecnologías actualmente en desarrollo con un enorme peso en nuestro futuro energético, como veremos más adelante<sup>vii</sup>.

---

<sup>iii</sup>Los primeros aislantes cerámicos de gres fueron comercializados en Reino Unido por “*Stiff and Doulton*” en la mitad de la década de 1840. Los aislantes cerámicos (incluyendo vidrios) fueron usados prácticamente en exclusividad hasta 1963, cuando se desarrollaron nuevos aislantes basados en polímeros.

<sup>iv</sup>Con anterioridad, a lo largo de todo el siglo XIX se habían ido desarrollando lámparas basadas en filamentos metálicos y de carbono, que evidentemente necesitan condiciones inertes en su interior.

<sup>v</sup>El compuesto  $ZrO_2(85\%)/Y_2O_3(15\%)$  pasó a llamarse “Masa de Nernst”. Actualmente se conoce como YSZ a la circona estabilizada en su fase cúbica por sustitución con átomos de Itrio.

<sup>vi</sup>Basadas en óxidos de Zr/Y dopados con Er. Posteriormente sustituidas por emisores basados en SiC, otra cerámica, que al ser conductora a más baja temperatura no necesita el calentamiento previo necesario en las de base circona.

<sup>vii</sup>Este material está también presente a nivel mundial en las sondas lambda que actúan como sensores de oxígeno en los vehículos con motores de combustión interna.

A finales de la década de 1930, la nueva Física del Estado Sólido puso en comunión los avances de campos tradicionalmente separados como el electromagnetismo y la cristalografía, las recientes teorías cuánticas e innovadores métodos experimentales<sup>viii</sup>, para estudiar el efecto que las imperfecciones cristalinas y el desorden estructural tienen en los materiales y sus propiedades<sup>3</sup>. El carácter semiconductor de algunos materiales, la conducción iónica en sólidos, el efecto fotoeléctrico, la actividad catalítica, la luminiscencia . . . casi todas las propiedades importantes de los materiales están determinadas en gran medida por sus defectos. Entre ellos, los conductores iónicos sólidos, que habían sido ya asociados con su papel de electrolito por Faraday en 1834<sup>ix</sup>, han jugado un papel fundamental en el desarrollo de los dispositivos electroquímicos de estado sólido, principalmente en baterías, sensores y pilas de combustible, siendo estas últimas el objetivo de este trabajo. Los conceptos básicos de la electrólisis del agua y de la pila electroquímica habían sido ya propuestos a comienzos del siglo XIX<sup>x</sup>, W.R. Grove había construido ya en 1838 una primera pila de combustible rudimentaria capaz de generar electricidad de forma continua a partir de la reacción de hidrógeno y oxígeno, y W. Ostwald<sup>xi</sup> había descrito en 1894 los procesos y eficiencia<sup>xii</sup> derivados de dichas pilas de combustible, haciendo énfasis en la necesidad de transporte iónico a través de un electrolito líquido o sólido. Pero fueron los trabajos entre otros de C. Wagner y W. Schottky sobre la termodinámica de defectos en sólidos en la década de 1930 los que sentaron las bases del desarrollo de los electrolitos sólidos y en general de una nueva disciplina, la Iónica de Estado Sólido. Los materiales ya no eran esas estructuras cristalinas perfectas en las que había poca posibilidad de movimiento, sino que estaban llenas de defectos puntuales (vacantes, intersticiales . . .) que podían permitir el transporte iónico.

---

<sup>viii</sup>Entre otros el desarrollo de la difracción de rayos-X por Von Laue y posteriormente los Bragg (padre e hijo), premios Nobel de Física en 1914 y 1915 respectivamente.

<sup>ix</sup>Faraday estudió la conductividad del sulfuro de plata y fluoruro de Pb, descubriendo su transición a un estado conductor cuando estos son calentados (el primero teniendo un carácter de conductor mixto y el segundo puro iónico, aunque hay que esperar hasta 1914 para las primeras medidas de número de transporte por C. Tubandt).

<sup>x</sup>W. Nicholson y A. Carlisle descubrieron la electrólisis del agua en 1800, después de que A. Volta diera a conocer su “pila eléctrica”, relacionada con los desarrollos de A. Galvani 20 años antes.

<sup>xi</sup>Ostwald, premio Nobel de Química en 1909, junto con S. Arrhenius y J.H. Van’t Hoff fueron llamados el grupo de “los ionistas” y sentaron las bases de la Química-Física y la electroquímica.

<sup>xii</sup>La ventaja principal de estos sistemas de pila de combustible es que su eficiencia no se ve limitada por el ciclo de Carnot, pudiendo alcanzar valores más altos que en cualquier máquina térmica.

De hecho, fue Wagner quien más tarde en 1943 explicó el mecanismo de conducción iónica de la YSZ, ese material usado por Nernst casi 50 años antes, cuyas vacantes de oxígeno fueron confirmadas por Hund en 1951<sup>4</sup>.

Estos avances en el desarrollo de electrolitos sólidos respaldaron la fabricación de la primera pila de combustible de estado sólido (SOFC) en 1937 por E. Baur y H. Preis utilizando  $ZrO_2$  dopado como electrolito<sup>5</sup>. Los numerosos problemas experimentales encontrados en dicho desarrollo, así como una eficiencia muy por debajo de la calculada teóricamente, supusieron varias décadas de tímidos avances en el sector, hasta que a partir de 1962 la tecnología SOFC experimentó un nuevo renacer de la mano de varias compañías como *Westinghouse Electric Corporation*, con numerosas patentes internacionales sobre su diseño, arquitecturas y materiales<sup>6</sup>. Desde entonces, empujada por la necesidad de un cambio de paradigma en el sector energético, la tecnología de las pilas de combustible de óxido sólido ha experimentado un continuo desarrollo que lleva a su actual comercialización de dispositivos de generación de energía por numerosas empresas: *Bloom Energy* en Estados Unidos, *Kyocera* en Japón, *Ceres Power*, *SOLIDpower* y *Sunfire* en Europa, y *Suzhou Huatsing Power*, SOFCMAN y CNFC en China.

### 1.2 Electrocerámicas en la generación y almacenamiento de energía

El término “electrocerámica” abarca un amplio abanico de materiales, incluyendo óxidos, nitruros, carburos y otras cerámicas compuestas, cada uno de los cuales exhibe un comportamiento eléctrico distinto. La capacidad de estos materiales para ser diseñados tanto a nivel atómico como microestructural permite lograr propiedades eléctricas específicas, dotándolos de una gran versatilidad.

Gracias a sus propiedades eléctricas ajustables y la posibilidad de interacción con los campos eléctricos, las electrocerámicas han adquirido una importancia significativa en el campo de la energía. Sus características eléctricas excepcionales incluyen altas constantes dieléctricas, bajas pérdidas dieléctricas, piezoelectricidad, ferroelectricidad, conductividad iónica, eléctrica o mixta . . . , propiedades que favorecen el uso de estos materiales en dispositivos de almacenamiento, conversión y recolección de energía eléctrica de manera eficiente. Así, se utilizan en dispositivos de almacenamiento de energía, como baterías y supercondensadores, donde sus altas constantes dieléctricas y bajas pérdidas eléctricas permiten un almacenamiento y liberación de carga eficiente. Las electrocerámicas también desempeñan

un papel crucial en los sistemas de conversión de energía, como las pilas de combustible y los dispositivos fotovoltaicos, donde facilitan la conversión eficiente de energía química o solar en energía eléctrica. Además, los materiales electrocerámicos se emplean en tecnologías de recolección de energía, como dispositivos piezoeléctricos y termoeléctricos, que convierten las vibraciones mecánicas y los gradientes de calor en energía eléctrica utilizable.

Sin intención de hacer un resumen exhaustivo, a continuación se recogen algunos dispositivos de aplicación en el campo de la energía (almacenamiento y generación) en los que las electrocerámicas están permitiendo avances significativos en la última década, siendo en muchos casos facilitadoras del surgimiento de nuevas tecnologías disruptivas. En todos estos dispositivos, la presencia de cerámicas como constituyentes aporta beneficios paralelos de estabilidad.

### *Baterías de ion Litio*

Los sistemas de baterías de plomo-ácido<sup>xiii</sup> usados tradicionalmente para el almacenamiento de energía no son capaces de satisfacer las actuales necesidades de densidad de energía requeridas en los cada vez más numerosos sistemas portátiles, que además están cada vez más miniaturizados. Esto ha provocado el desarrollo de electroquímica basada en iones mucho más ligeros como es el caso del litio y el consiguiente desarrollo de las baterías de ion litio, con valores de densidad de energía más altos (70–200 Wh/Kg frente a los 25–35 Wh/kg de las baterías de Pb).

En el campo de las baterías de litio las electrocerámicas encuentran dos aplicaciones principales: como electrodo (cátodo) y como electrolito sólido<sup>xiv</sup>. El fenómeno de la “intercalación iónica” hace referencia a la reacción redox entre anfitrión y huésped en la que la transferencia de carga electroquímica se combina con la inserción de iones huésped móviles del electrolito en la estructura del sólido anfitrión, que es un conductor mixto electrónico

---

<sup>xiii</sup>G. Planté inventó la batería de Pb-ácido en 1859 y su uso ha perdurado hasta la actualidad, estando ampliamente incorporadas en el campo de la automoción. Si bien sus valores de densidad de energía se ven penalizados por el peso del Pb, su bajo coste, robustez, fiabilidad y fácil reciclabilidad hacen que su sustitución por otras tecnologías más novedosas como las baterías de Li esté aún lejos en muchas de sus aplicaciones. Una de gran peso en un futuro próximo es el almacenamiento a mayor escala, como es el caso de las baterías acopladas a sistemas de generación por renovables, donde es preferible sacrificar densidad de energía a favor de una buena durabilidad, seguridad y bajo coste.

<sup>xiv</sup>También hay desarrollos de materiales cerámicos para su uso como ánodo, si bien una de las ventajas de la elección de un electrolito sólido es la posibilidad de uso de Litio metálico como ánodo.

e iónico que actúa como electrodo. A esta familia de compuestos de intercalación pertenecen los pioneros compuestos laminares  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  y  $\text{LiMnO}_2$ , desarrollados por Goodenough<sup>xv</sup> en 1980 y que, especialmente el primero de ellos, siguen en uso hoy en día<sup>7</sup>,  $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ , la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y el robusto y ampliamente utilizado en la actualidad olivino  $\text{LiFePO}_4$ . Otros cátodos desarrollados para conseguir densidades de energía aún mayores (hasta 720 Wh/L) son los óxidos de Litio/Níquel/Cobalto y aluminio (NCA) y los óxidos de Litio/Níquel/Cobalto y Manganeso (NCM)<sup>xvi</sup>. Con los compuestos de intercalación habiendo alcanzado capacidades cercanas ya a sus teóricas, desarrollos más innovadores consisten en abandonar la química de intercalación para adoptar mecanismos de conversión, de los que son exponentes los fluoruros metálicos (fluoruro de hierro o fluoruro de cobre) y los cátodos a base de azufre. En estos cátodos de conversión sí que se llevan a cabo rotura y creación de nuevos enlaces, no como en el mecanismo de intercalación. De forma general, el mecanismo puro de conversión implica la transformación de un compuesto  $\text{MX}_z$ , donde M es típicamente un metal de transición (Fe, Ni, Cu, Co, Mn...) y X es un halógeno (F, Cl, Br, I) o ion calcogenuro (S, Se...), en  $\text{LiX}$ . Otro mecanismo relacionado es la transformación directa de S, Se, Te, Br o I a su equivalente litiado.

Respecto a los materiales para electrolito, la introducción de electrolitos sólidos en las baterías de ion Litio ha supuesto un cambio de paradigma. El aumento en los requerimientos de densidad de energía en estos sistemas cada vez de menor tamaño conlleva un aumento de los riesgos de inflamabilidad de los electrolitos basados en líquidos orgánicos tradicionalmente empleados en las baterías de ion litio. Las baterías de litio de estado sólido (ASSLBs) basadas en electrolitos cerámicos<sup>xvii</sup>, además de minimizar los riesgos de inflamación o explosión, facilitan el sellado del dispositivo disminuyendo su peso y permiten miniaturización mediante técnicas de fabricación de capa delgada de los electrolitos. Debido a sus ventanas electroquímicas muy amplias, el desarrollo de electrolitos cerámicos conductores de Li busca a su vez la compatibilidad con el uso de litio metálico como ánodo y cátodos de alta energía como son los óxidos laminares, lo que permite alcanzar altas capacidades y densidades de energía. La investigación en electrolitos cerámicos lucha

---

<sup>xv</sup>J.B. Goodenough recibió el premio Nobel de química en 2019 junto a A. Yoshino y S. Whittingham por el desarrollo de la primera batería de iones de litio comercial.

<sup>xvi</sup>Importantes esfuerzos de investigación se enfocan a la reducción del contenido de cobalto en estos materiales, dado su alto precio y condiciones de extracción de dudosa legalidad en países como Congo.

<sup>xvii</sup>Otros desarrollos de electrolitos sólidos se basan en polímeros o materiales híbridos polímero-cerámica.



siempre por alcanzar un equilibrio razonable entre los valores de conductividad iónica y la estabilidad necesaria para su implementación en un dispositivo real (Figura 1). Así, nuevos materiales como son los compuestos tipo  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  o  $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  (LGPS) denominados Thio-LISICON, y provenientes de la sustitución de átomos de oxígeno por azufre en los “conductores superiónicos de litio” (LISICON), presentan conductividades iónicas comparables a los de los electrolitos líquidos pero alta reactividad con la humedad. Esta misma limitación la encuentran los compuestos con estructuras tipo Argirodita  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Mayor estabilidad se ha encontrado para materiales tipo NASICON, destacando el compuesto  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) en el que la sustitución del clásico Ti por Ge elimina los problemas de conductividad electrónica causada por la posible reducción del mismo, aunque a costa de aumentar notablemente su coste. En algunas ocasiones, la posibilidad de emplear métodos de procesado de capa delgada permite el uso de materiales con relativa baja conductividad iónica sin aumentar la resistencia total del dispositivo, como es el caso del LIPON ( $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ ) y su uso en sistemas de microbaterías. La fabricación de electrolitos relativamente delgados es también crucial cuando se emplean materiales con elementos pesados como es el caso del granate  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) si se quieren conseguir valores de densidad de energía gravimétrica aceptables. En estos granates, la presencia de Zr o Ta aporta una gran estabilidad frente a la reducción, ampliando la ventana electroquímica del electrolito.

### *Dispositivos fotovoltaicos*

Aparte de los tradicionales recubrimientos transparentes conductores basados en ITO (óxido de Estaño e Indio) o AZO (óxido de Zinc dopado con Aluminio), ciertas electrocerámicas con estructura de perovskita han sido incorporadas en la fabricación de celdas solares por sus propiedades para la conversión eficiente de la luz solar en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico. Dicha estructura cristalina sustenta sus excelentes propiedades optoelectrónicas, alto coeficiente de absorción, baja energía de unión de excitones, alta movilidad de portadores de carga y larga longitud de difusión del portador. En los últimos años, las celdas solares de perovskitas híbridas (PSC) basadas principalmente en compuestos de tipo  $(\text{MA}/\text{FA})\text{Pb}(\text{Cl}/\text{I})_3$  (MA: metilamonio; FA: formamidinio), han concentrado el interés de la comunidad científica por los rápidos e impresionantes avances en la eficiencia de conversión de energía conseguida, superando el 25 %, y su bajo coste de fabricación utilizando

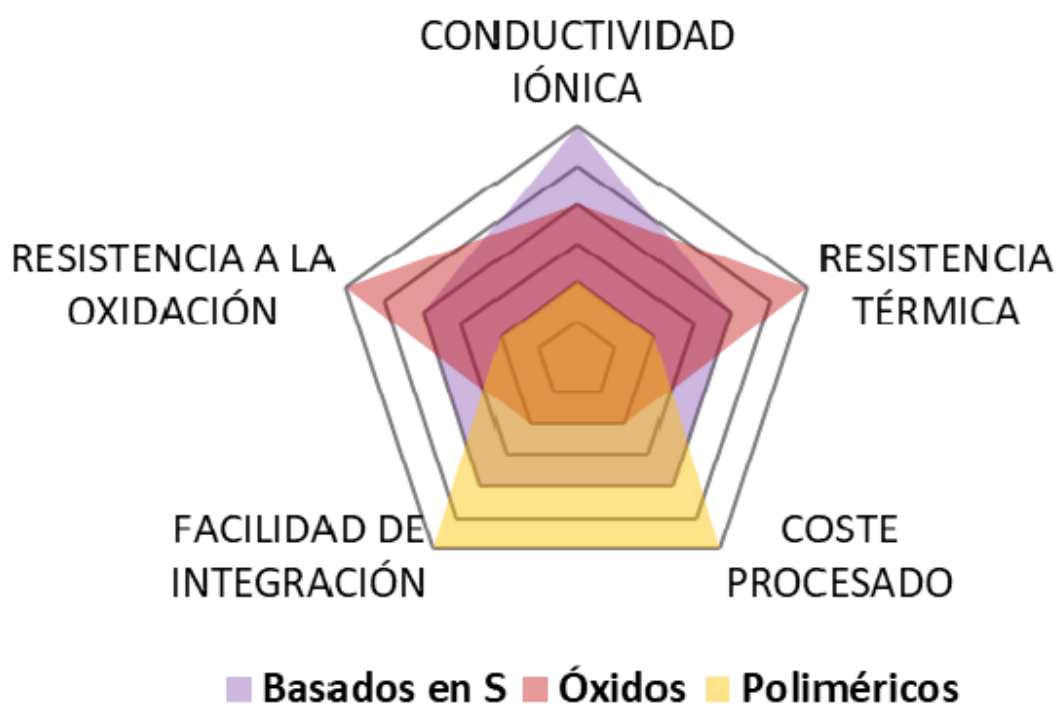


Figura 1: Comparación de las propiedades de las 3 familias principales de electrolitos sólidos propuestos para ASSLB.

métodos como el procesado a partir de disoluciones y técnicas de impresión. El hecho de que se puedan fabricar sobre sustratos flexibles, lo que permite la producción de paneles solares ligeros, flexibles y semitransparentes, abre posibilidades para integrar células solares en una variedad de aplicaciones, incluidos dispositivos portátiles, energía fotovoltaica integrada en edificios y superficies curvas. Los mayores esfuerzos se centran actualmente en superar los problemas de escalabilidad y estabilidad de estos dispositivos, que vienen principalmente del carácter híbrido orgánico-inorgánico de muchos de los compuestos propuestos para esta aplicación. Los cambios en estequiometría hacia elementos más estables, la nano y microestructuración, técnicas de encapsulado, pasivación de defectos para disminuir la recombinación no radiactiva etc son algunas de las estrategias seguidas actualmente para conseguir la comercialización de estos sistemas. Aunque con niveles de eficiencia de conversión menores, buscando esta estabilidad se han propuesto compuestos con estructura perovskita basados exclusivamente en compuestos inorgánicos, con la sustitución del grupo orgánico por Cs.

### *Pilas de combustible / electrolizadores*

La descripción de estos dispositivos electroquímicos reversibles que pueden usarse tanto para la generación de energía eléctrica a través de la reacción del hidrógeno con el oxígeno para dar agua, como para la generación de combustible (hidrógeno entre otros) mediante procesos de electrólisis es el objetivo principal de este trabajo, y será desarrollado en las secciones posteriores. La Figura 2 muestra el esquema básico de estos dispositivos con las reacciones químicas que se llevan a cabo en cada electrodo. En modo pila de combustible (modo SOFC) el hidrógeno (o un hidrocarburo) se oxidará y formará la molécula de agua con los iones óxidos provenientes del otro electrodo a través de un electrolito conductor iónico. En modo inverso, mediante la electrólisis (modo SOEC), la molécula de agua se disociará para generar hidrógeno que puede ser almacenado para su uso posterior. Cabe destacar también la posibilidad de usar estos dispositivos para la co-electrólisis de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  para la producción de gas de síntesis, haciendo uso así de dióxido de carbono proveniente de otros procesos industriales, evitando su liberación a la atmósfera.

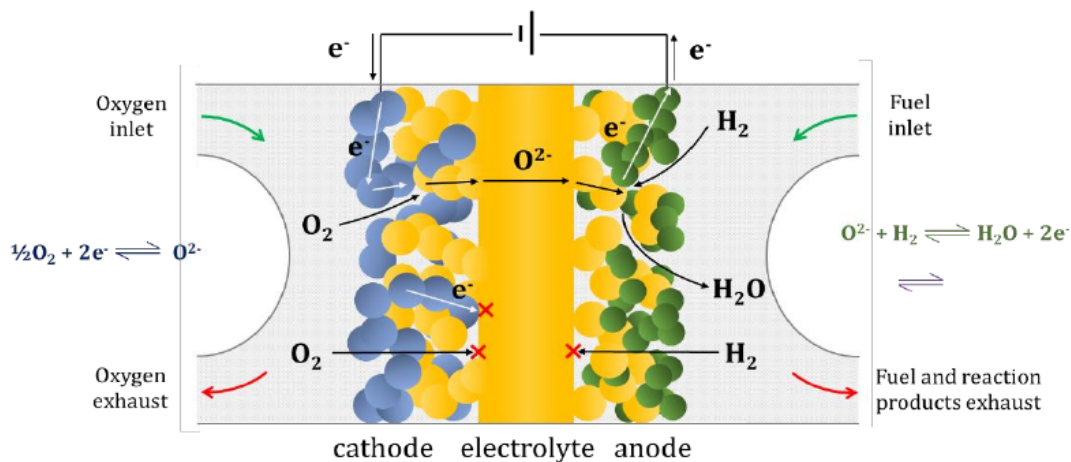


Figura 2: Esquema de un dispositivo reversible de pila de combustible de óxido sólido. Los flujos de iones y gases representados se corresponden con su funcionamiento en modo SOFC. Imagen cedida por A. Robles.

### *1.3 El Futuro Energético*

La humanidad se enfrenta al gran desafío de hacer frente a una creciente demanda de energía, provocada por una parte por el crecimiento demográfico y por otra por un estilo de vida cada vez más dependiente de dispositivos tecnológicos que nos permitan desplazarnos,

comunicarnos, alcanzar confort y en general crecer como sociedad avanzada. Especialmente en algunas regiones desarrolladas como es el caso de Europa, a este reto se une una profunda conciencia sobre el efecto que nuestro paso por el mundo deja a las generaciones futuras, lo que hace que esta demanda energética deba cubrirse además de la forma más sostenible posible, lo que se traduce en la necesidad de la descarbonización del sector energético europeo. Así, el Pacto Verde Europeo aspira a una reducción de al menos el 55 % de las emisiones totales de gases de efecto invernadero para 2030 y la deseada neutralidad en emisiones de CO<sub>2</sub> para 2050. Está claro que para alcanzar este objetivo el sistema energético global debe sufrir una transformación profunda y pasar a depender de fuentes de energía renovables y vectores energéticos no contaminantes. En este escenario, las tecnologías de almacenamiento de energía, ya sea a nivel masivo como portátil son clave en la estabilidad del suministro<sup>xviii</sup>. Por otra parte, el hidrógeno es el perfecto vector de energía limpia y sostenible, sirviendo a la vez como materia prima, combustible o medio de almacenamiento energético. Su implementación ofrece por tanto no solo una alternativa no contaminante al sector de la movilidad sino una solución óptima para la descarbonización de procesos industriales, donde reducir las emisiones de carbono es urgente y difícil de lograr, como por ejemplo en sectores intensivos presentes en nuestro entorno como son la siderurgia, refinería, industria cerámica o plantas químicas.

Al margen de los beneficios medioambientales de una transición energética hacia otros vectores más sostenibles, desde el punto de vista de estrategia geopolítica el *Department of Energy* (DOE) de los Estados Unidos cita los beneficios de disponer de “recursos internos diversos, sostenibles y abundantes, esenciales para que la nación: (1) abastezca a una variedad de usos finales con diferentes necesidades energéticas, (2) reduzca la dependencia de recursos únicos o limitados, (3) conserve su independencia energética y amplíe sus ganancias netas en la balanza de exportaciones y (4) esté preparada para escenarios futuros

---

<sup>xviii</sup>Según el actual Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) de 2023, las energías renovables supondrán en 2030 el 81 % del consumo eléctrico, lo que supone el 48 % del total de energía consumida. Dado su carácter intermitente es imperativo buscar sistemas de almacenamiento masivo. Actualmente en Europa el 97 % de la capacidad total de almacenamiento se basa en la hidroeléctrica de bombeo, que solo en España cuenta con 6 400 MW. Sin embargo esta es una tecnología que depende básicamente de la orografía del terreno y puede no ser de aplicación en determinados territorios y a determinadas escalas.

en los que los recursos, las necesidades, los usos finales y las limitaciones puedan cambiar significativamente”<sup>xix</sup>. La clave del futuro energético está en la flexibilidad de sus fuentes de recursos y el hidrógeno es capaz de asegurar esa flexibilidad.

El consumo mundial actual de hidrógeno está por encima de los 91 millones de toneladas métricas anuales, lo que supone aproximadamente el 2.5 % del consumo energético final, y se estima que alcanzará los 115 millones de toneladas en 2030<sup>xx</sup>. A día de hoy la capacidad de producción de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua se sitúa en 8 GW/año, y se espera que supere los 60 GW/año para 2030.

## 2 La Electrólisis como fuente de Hidrógeno Verde

Si bien en las últimas décadas el sistema energético mundial ha ido virando hacia tecnologías menos intensivas en carbono, por ejemplo con el cambio del carbón como combustible al uso del gas natural pasando por el petróleo, el verdadero salto cualitativo se alcanzará cuando se consiga la transición hacia una economía energética basada en el hidrógeno. El primer paso para conseguir implementar la llamada “economía del hidrógeno” es sin duda alguna alcanzar la capacidad de producirlo a gran escala y de manera limpia. La electrólisis del agua ha sido propuesta como una de las formas más interesantes de producción de hidrógeno en un futuro sistema energético más sostenible, debido principalmente a la posibilidad de usar excedentes de energía eléctrica en situaciones de valles de consumo en fuentes de energía constantes como la nuclear, o en los picos de producción de fuentes de naturaleza intermitente como las energías renovables. De esta forma, la electrólisis se erige como la principal fuente de hidrógeno verde<sup>xxi</sup>, generado prácticamente sin emisiones de gases de efecto invernadero. En el proceso de electrólisis, la energía eléctrica es empleada

---

<sup>xix</sup> U.S. Department of Energy (DOE), *Hydrogen Program Plan*, noviembre 2020. Puede consultarse en <https://www.hydrogen.energy.gov/docs/hydrogenprogramlibraries/pdfs/hydrogen-program-plan-2020.pdf>.

<sup>xx</sup> *Global Hydrogen Review 2022. International Energy Agency* <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>.

<sup>xxi</sup> La terminología empleada para clasificar las distintas tecnologías de producción de hidrógeno en el sector energético asigna un código de colores en función de cómo de limpio es el proceso de generación. Hidrógeno Negro / Marrón implica procesos de gasificación de combustibles fósiles con la consecuente emisión de gases de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Hidrógeno Gris, el más empleado en la actualidad, proveniente del reformado con vapor de gas natural, que sigue produciendo emisiones de CO<sub>2</sub>. Hidrógeno Azul que consigue reducir las emisiones mediante técnicas de separación y captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de reformado anterior.

para conseguir la disociación de las moléculas de agua dentro de un electrolizador y la obtención de hidrógeno que puede almacenarse para un uso posterior, convirtiéndose así en un método de almacenamiento de energía a distintas escalas.

Los distintos tipos de electrolizadores tienen una arquitectura básica común, consistente en dos electrodos, ánodo y cátodo, separados por un electrolito, pero difieren en la naturaleza de las especies transportadas iónicamente y por tanto en el tipo de materiales que los conforman (Figura 3). Las diferentes tecnologías desarrolladas en el campo de las pilas de combustible (dispositivos electroquímicos que emplean hidrógeno puro, o un gas fuente de hidrógeno como el metano, para generar electricidad mediante la formación de moléculas de agua) pueden ser consideradas un buen punto de partida para el desarrollo de sistemas de electrolisis, debido al carácter reversible de dichos dispositivos. Sin embargo existen algunas diferencias entre ambos modos de operación que harán necesaria una optimización específica de los dispositivos: mayores contenidos de agua o vapor en los electrodos de hidrógeno (con su consiguiente aumento en la presión parcial de oxígeno y riesgo de oxidación), mayor factor de utilización del combustible, distintos gradientes de concentración etc.<sup>8</sup>

En los electrolizadores de intercambio protónico (PEM), los protones provenientes de la descomposición de  $H_2O$  en un electrodo atraviesan electrolitos orgánicos de membrana poliédrica para ser reducidos a hidrógeno gas en el otro. Cuando las especies transportadas son de tipo hidroxilo, se usan electrolitos basados tradicionalmente en soluciones acuosas de hidróxidos de sodio o potasio o más recientemente en membranas poliédricas, permitiendo su conducción y la separación del hidrógeno en el cátodo en los llamados electrolizadores alcalinos (AEC, *Alkaline electrolysis cells*). Dejando aparte los desarrollos de electrolitos líquidos por los problemas tecnológicos que presentan, la investigación en membranas poliméricas para ambas arquitecturas de pila de combustible /electrolizador se enfrenta al desafío de conseguir altas conductividades iónicas y suficiente estabilidad mecánica y química a pH y temperaturas moderadas. En ambos tipos de dispositivo las temperaturas de trabajo son bajas ( $< 100^\circ C$ ).

---

Hidrógeno Verde obtenido a partir de electrolisis de agua con fuentes de energía eléctrica sin emisiones de gases contaminantes (energías renovables). Dentro de la producción a partir de electrólisis, cuando la electricidad usada proviene de fuentes nucleares el hidrógeno producido se denomina Rosa, y cuando es de fuentes mixtas, renovables y convencionales, se denomina Amarillo. Hidrógeno Blanco se denomina a aquel que se encuentra en la naturaleza en forma gaseosa.

|                                 | PEM   | AEC  | SOEC  |
|---------------------------------|---|--|---|
| <b>Electrodo de oxígeno</b>     | $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ | $2\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ | $\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^-$          |
| <b>Electrolito</b>              | ↓ $\text{H}^+$  | ↑ $\text{OH}^-$  | ↑ $\text{O}^{2-}$   |
| <b>Electrodo de combustible</b> | $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$                                  | $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$            | $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2$ |
| Temperatura                     | < 90°C  | < 200°C  | > 700 °C  |
| Efic. Eléct. LHV                | 50-75%  | 50-70%   | 75-85%  |

Figura 3: Esquema de los tres tipos de electrolizadores desarrollados en esta introducción, destacando las reacciones de electrodo que tienen lugar en cada uno, el tipo de especie transportada iónicamente a través de su electrolito y algunos parámetros fundamentales de operación como son la temperatura y eficiencia eléctrica.

Los dispositivos basados en óxidos sólidos (SOC, *solid oxide cells*), ya sea trabajando en modo pila de combustible (SOFC, *solid oxide fuel cell*) o electrolizador (SOEC, *solid oxide electrolyzer*), necesitan en cambio de alta temperatura (> 700°C) para permitir el transporte de iones óxido ( $\text{O}^{2-}$ ) a través de su electrolito cerámico<sup>xxii</sup>. En modo electrolizador, el agua en forma vapor es disociada en uno de los electrodos en hidrógeno, que es evacuado para su almacenamiento, y los iones óxido son transportados a través del electrolito para formar oxígeno gas en el otro electrodo. El uso de la alta temperatura en estos sistemas supone un importante ahorro en consumo de energía eléctrica en el proceso de electrólisis, lo que se convierte en una de sus principales ventajas al reducir los costes de operación.

#### *La electrólisis de alta temperatura*

La mayor eficiencia de la electrólisis de alta temperatura se entiende fácilmente atendiendo a la termodinámica del proceso



<sup>xxii</sup>Una tecnología alternativa que no será tratada en este trabajo es el uso de electrolitos cerámicos conductores de protones que reducen la temperatura de funcionamiento a 500°C.

reflejada gráficamente en la Figura 4 para condiciones estándar de presión y concentración<sup>9</sup>.

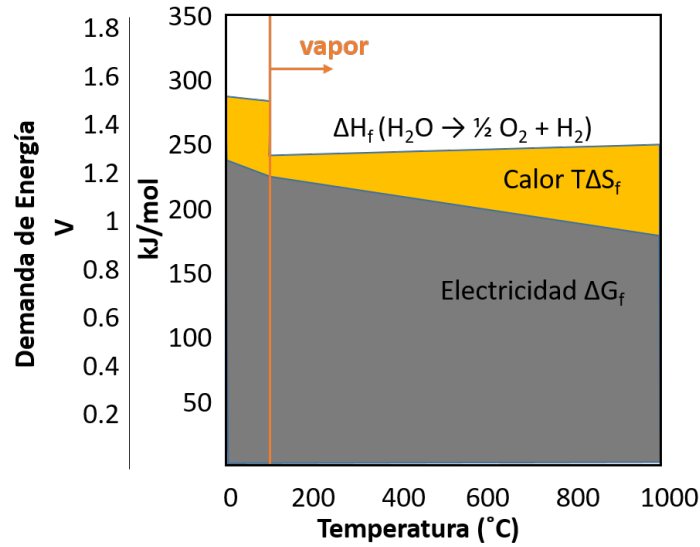


Figura 4: Diagrama de la variación de la demanda de energía para el proceso de electrólisis en función de la temperatura

La demanda total de energía necesaria para llevar a cabo el proceso será la entalpía de formación de los productos de la reacción ( $\Delta H_f$ ), que en el caso de la electrólisis de alta temperatura tiene ya de entrada un valor más bajo por partir de agua en fase vapor en vez de en estado líquido. Dicha demanda de energía es cubierta con la combinación de energía eléctrica y térmica

$$\Delta H_f = \Delta G_f + T\Delta S_f \quad (2)$$

donde  $\Delta G_f$  es la energía libre de Gibbs de la formación de los productos,  $T$  la temperatura y  $\Delta S_f$  el aumento de entropía asociado. La demanda de energía en kJ/mol puede transformarse fácilmente a unidades de voltaje (V) dividiendo por 2 veces la constante de Faraday, al haber intercambio de 2 electrones por molécula en la reacción de electrólisis. El voltaje mínimo de celda requerido para un proceso reversible cuando el calor lo proporciona el entorno, llamado voltaje reversible o de equilibrio es

$$E_{eq}(T) = \frac{\Delta G_f(T)}{2F} \quad (3)$$



a una temperatura dada. Se define también el voltaje termoneutro,  $E_{tn}$ , como

$$E_{tn}(T) = \frac{\Delta H_f(T)}{2F} \quad (4)$$

Cuando la celda es polarizada en el voltaje termoneutro, el paso de una densidad de corriente dada por un sistema con una resistencia específica produce un calor por pérdidas de tipo Joule que equivale a  $T\Delta S_f$ , es decir, se produce el calor que necesita la reacción endotérmica para mantenerse y no será necesario aporte externo de calor. Evidentemente, para voltajes de trabajo menores que  $E_{tn}$  será necesario un aporte externo de calor, y para voltajes por encima de  $E_{tn}$  será necesario instalar un sistema de refrigeración para evitar el calentamiento del sistema. Si se define la eficiencia eléctrica de la celda según (5), esto implica que el funcionamiento a voltajes por debajo de  $E_{tn}$  puede dar lugar a eficiencias eléctricas superiores al 100 %, y por el contrario, cuando se utilizan voltajes por encima de ese valor, la eficiencia del proceso es inferior al 100 %, pero no se requiere calor externo.

$$\text{Eficiencia eléctrica} = \frac{LHV n'_{H_2}}{I E_{celda}} = \frac{E_{tn}}{I E_{celda}} \quad (5)$$

donde  $LHV$  es el valor calorífico inferior y  $n'_{H_2}$  la tasa de producción de hidrógeno. En operación, el voltaje de trabajo de la celda vendrá dado por

$$E_{celda} = E_{eq} + E_{sobrepotencial} \quad (6)$$

$$E_{sobrepotencial} = E_{act} + E_{ohm} + E_{conc} \quad (7)$$

donde el sobrepotencial necesario se genera debido a las pérdidas por activación ( $E_{act}$ ), las debidas a la resistencia óhmica de la celda ( $E_{ohm}$ ) y las debidas a la concentración y distribución de reactivos y productos ( $E_{conc}$ ). Es importante notar que mientras  $E_{eq}$  es independiente de la densidad de corriente y vendrá dado por la relación de Nernst (8), los términos del sobrepotencial dependerán de la corriente.

$$E_{Nernst} = E^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{P_{H_2} \cdot \sqrt{P_{O_2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (8)$$

En el caso de  $E_{act}$ , pérdidas por activación, la ecuación de Butler-Volmer (9) caracteriza la cinética de las reacciones electroquímicas de electrodo y describe la relación exponencial entre la densidad de corriente y el potencial del electrodo, cuantificando el efecto de los procesos de transferencia de carga

$$j = j_0 \left[ \exp \frac{\alpha_a \cdot n \cdot F \cdot \eta_a}{R \cdot T} - \exp \frac{\alpha_c \cdot n \cdot F \cdot \eta_c}{R \cdot T} \right] \quad (9)$$

donde  $j_0$  es la densidad de corriente,  $\alpha_a$  y  $\alpha_c$  son los coeficientes de transferencia de carga para el ánodo y el cátodo, y  $\eta_a$  y  $\eta_c$  son el sobrepotencial de los electrodos.

Las pérdidas óhmicas,  $E_{ohm}$ , debidas al transporte de portadores de carga a través del dispositivo provienen principalmente de flujo de conducción iónica, varios órdenes de magnitud menor que la electrónica, y por tanto tienen su origen en el electrolito cerámico y serán proporcionales a su espesor e inversamente proporcionales a su conductividad (que aumenta con la temperatura).

La necesidad de suministro de los gases reactivos en los sitios activos de los electrodos con la misma velocidad con la que son consumidos, así como la gestión de los gases producidos, dan lugar a las llamadas pérdidas por concentración o por flujo de masa,  $E_{conc}$ .

Así pues, la curva I-V de una celda trabajando en modo pila tendrá la forma de la Figura 5, donde el voltaje a densidad de corriente cero, voltaje a circuito abierto o OCV, será cercano a  $E_{eq}$ , salvo pequeñas fugas de gas en el dispositivo bicameral o de electrones a través del electrolito iónico. En una zona de densidades de corriente intermedias las pérdidas serán pequeñas y será la zona elegida para las condiciones de operación, y a densidades de corriente mayores el voltaje decrecerá rápidamente debido al aumento de dichas pérdidas.

Otra ventaja de los sistemas SOEC frente a los de baja temperatura es que por lo general exhiben menores sobrepotenciales debido a que tienen una resistencia interna más baja y una cinética electroquímica y de transporte más rápida. Esto se traduce en un voltaje de funcionamiento más bajo que permite una mayor eficiencia energética. Aun así, si se quiere limitar aún más el efecto de todas estas pérdidas será necesario seguir diferentes estrategias de optimización en el diseño y condiciones de operación, que son las que guiarán gran parte del trabajo de los grupos de investigación del campo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que algunas veces los métodos de mejora pueden ser contradictorios entre sí y siempre será necesario llegar a un equilibrio entre ellos. Por ejemplo, para reducir las pérdidas por activación son posibles varios enfoques, incluida una reducción en la temperatura de operación

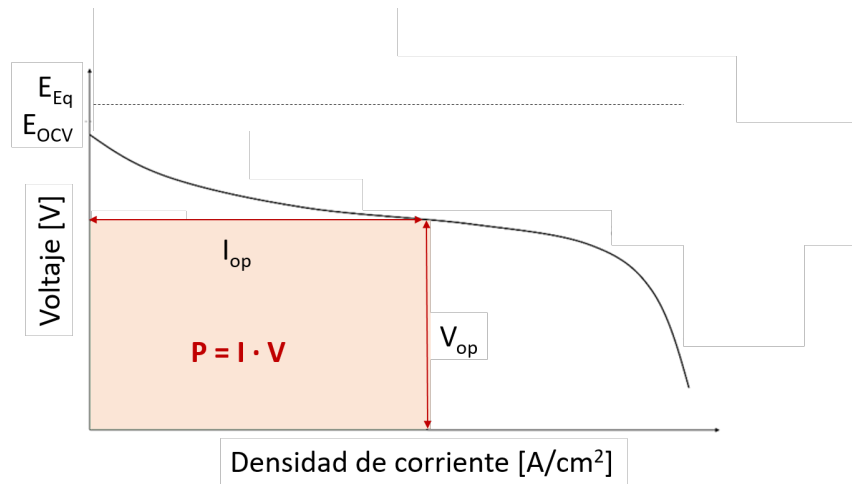


Figura 5: Variación del voltaje en función de la densidad de corriente en un dispositivo SOC en operación

o un aumento de la superficie activa y los sitios TPB (*Triple Phase Boundary*) donde se llevan a cabo las reacciones de electrodo. Por el contrario, las pérdidas óhmicas, que serán linealmente proporcionales a la densidad de corriente, pueden ser reducidas con mayores temperaturas de operación o con la reducción del espesor del electrolito iónico. Las pérdidas por concentración se maximizan a densidades de corriente elevadas, y necesitan de un correcto diseño microestructural de los electrodos cerámicos porosos para su minimización.

Aparte de la preocupación por limitar las pérdidas generadas en operación, los trabajos de investigación y desarrollo se enfocan también a la necesidad de asegurar una estabilidad adecuada que permita la durabilidad del dispositivo, algo complicado trabajando a alta temperatura ( $> 800^{\circ}\text{C}$ ), y a una suficiente producción de hidrógeno. Si tenemos en cuenta que la tasa de producción de hidrógeno por área de celda depende de la densidad de corriente según:

$$n'_{\text{H}_2} = \eta_{F,\text{H}_2} \frac{I}{2F} \quad (10)$$

siendo  $\eta_{F,\text{H}_2}$  la eficiencia Faradaica de la producción de hidrógeno e  $I$  la densidad de corriente, la operación a altas densidades de corriente favorece dicha producción. Comparando los sistemas que trabajan a baja y alta temperatura, se ve como la polarización de la celda a baja temperatura debe mantenerse muy baja para no producir calentamiento del sistema, la cinética de reacción será muy lenta y trabajar a densidades de corriente mayores se traducirá en una menor eficiencia. Sin embargo, a alta temperatura es posible usar densidades de corriente mucho mayores ( $> 1\text{A cm}^{-2}$  a  $800^{\circ}\text{C}$ ) que agilizan el proceso aumentando

la cinética y manteniendo la eficiencia óptima. A una mayor cinética hay que sumarle la reducción notable del consumo de energía eléctrica, que a día de hoy supone hasta el 80 % del precio en el mercado del H<sub>2</sub> producido y que introduce cierta incertidumbre por los cambiantes precios de la electricidad que estamos sufriendo en los últimos años<sup>10</sup>.

Dadas las claras ventajas de la alta temperatura en la operación de los electrolizadores, la imposibilidad de los electrolitos poliméricos (y los convencionales electrodos basados en carbón) para trabajar a temperaturas elevadas en condiciones altamente oxidantes relega los sistemas tipo PEM a aplicaciones específicas de baja temperatura donde la eficiencia (y coste) no sea un requisito principal<sup>xxiii</sup>. Actualmente los electrolizadores en el mercado son de tipo AEC, trabajando a temperaturas < 100°C y altos voltajes de celda para conseguir tasas de producción de hidrógeno aceptables, lo que hace necesario un sistema de gestión del calor generado. La investigación en estos sistemas se enfoca a aumentar la temperatura de operación por encima de 200°C para facilitar la reacción a voltajes menores que conlleven menor calentamiento de la celda. Sin embargo, teniendo en cuenta el menor consumo eléctrico de los sistemas de alta temperatura (<3.5kWh/m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>)<sup>xxiv</sup>, frente a los alcalinos (>5 kWh/N m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>) y de intercambio protónico (>6 kWh/N m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>), la futura producción de hidrógeno a gran escala se basará en electrolizadores cerámicos SOEC, capaces de duplicar la eficiencia global de los electrolizadores alcalinos actuales y alcanzando eficiencias > 80 % trabajando a temperaturas de hasta 1000°C.<sup>11</sup>

### 2.1 Materiales cerámicos para electrolizadores de alta temperatura

Las celdas SOFC y SOEC (en general SOC) constan de una capa fina, densa e impermeable a los gases de material de electrolito situada entre dos capas porosas que actúan como electrodos microestructurados con el objetivo de aumentar la densidad de regiones en las que se llevan a cabo las reacciones químicas (TPBs, “fronteras de puntos triples” o zona en la que convergen el flujo de gas, el transporte de iones y el de electrones). La alta temperatura de trabajo en los sistemas SOC limita la naturaleza de los materiales empleados a óxidos cerámicos, con algunas excepciones como el catalizador de Níquel metálico de los electrodos

---

<sup>xxiii</sup>Por ejemplo en el campo aeroespacial. En 1960 *General Electric* desarrolló dispositivos PEM para las misiones GEMINI de la NASA.

<sup>xxiv</sup>Valores alcanzados ya en producción a gran escala, por ejemplo en el proyecto GrInHy2.0 de la empresa metalúrgica alemana *Salzgitter* <https://salcos.salzgitter-ag.com/en/grinhy-20.html>.

de combustible y los interconectores eléctricos entre celdas, hechos de aleaciones metálicas de alta temperatura. En los óxidos que actúan como electrolito y electrodos, el número de transporte de cada portador de carga (electrones y/o iones) depende de la composición del material (nivel de dopado, estructura cristalina), la temperatura de operación, la atmósfera y la densidad de corriente de polarización. Por ejemplo, corrientes de electrólisis altas generan localmente defectos electrónicos que resultan en una conductividad electrónica más alta y una eficiencia faradaica más baja.

La estructura cristalina juega un papel fundamental en la determinación de las propiedades eléctricas y el rendimiento general de los materiales electrocerámicos utilizados en aplicaciones energéticas. La disposición y simetría de los átomos dentro de la red cristalina influyen significativamente en la respuesta del material a los campos eléctricos, su conductividad y su capacidad para almacenar, convertir o recolectar energía. Comprender las relaciones estructura cristalina-propiedades electroquímicas es crucial para el diseño y optimización de materiales con aplicación en SOC. Al adaptar la estructura cristalina mediante dopados, tensiones mecánicas o distintos métodos de síntesis, es posible controlar y ajustar las propiedades eléctricas y mejorar el rendimiento de los dispositivos electrocerámicos.

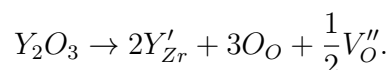
Desde el punto de vista del transporte de carga, los materiales empleados como electrolitos van a ser el componente más limitante, ya que la conductividad iónica estará siempre varios órdenes de magnitud por debajo de la electrónica de los electrodos. El material seleccionado como electrolito necesita cumplir una serie de requerimientos técnicos eléctricos (aislante electrónico,  $t_{\text{electrónico}} < 10^{-3}$ , y buen conductor iónico,  $0,01 - 0,1\text{S/cm}$ ), de estabilidad química (condiciones reductoras y oxidantes con  $p\text{O}_2$   $1 - 10^{-22}$  atm), termomecánicos (de estabilidad a alta temperatura y compatibilidad térmica dentro de la configuración multicapa cerámica) y de procesabilidad (tiene que permitir la fabricación de capas de en torno a  $10 - 15$  micras de espesor para reducir la resistencia óhmica por debajo de  $0,2\Omega\text{cm}^2$ , con áreas de hasta  $10 \times 10\text{cm}$  para trabajar con corrientes elevadas, y con la suficiente densidad como para bloquear el paso de los gases ( $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$ ) a su través).

Los materiales de electrolito SOC por excelencia son los basados en  $\text{ZrO}_2$ . La circona tiene una excelente combinación de propiedades mecánicas y de estabilidad térmica y química que ha favorecido su uso en numerosas aplicaciones tecnológicas: barreras térmicas, cerámicas estructurales, recubrimientos de alta  $T$ , prótesis médicas etc. La creación de so-

luciones sólidas con cationes tri- o divalentes permite la estabilización de la fase fluorita, de otra forma desfavorecida por el relativo pequeño tamaño del ion circonio, y que abre un campo adicional de aplicaciones electroquímicas.

### 2.1.1 FLUORITAS

La estructura de tipo fluorita está constituida por cationes tetravalentes en una disposición FCC en cuyos huecos tetraédricos se sitúan los aniones de oxígeno. En el caso de la llamada circona estabilizada, el dopado con elementos trivalentes como el Itrio permite la estabilización a temperatura ambiente de la fase cúbica (de otra forma presente solamente por encima de 2370°C), al mismo tiempo que le confiere al material una conducción iónica por vacantes aniónicas. expresado en notación de Kröger-Vink se lee: El efecto la sustitución aliovalente



Desde el punto de vista del transporte de carga, la estabilización de la fase cúbica con un 8%mol de  $Y_2O_3$  da lugar a los mejores valores de conductividad iónica ( $0,1S\text{ cm}^{-1}$  a  $1000^\circ\text{C}$ ), ya que para concentraciones de vacantes mayores se generan interacciones entre defectos que aumentan la energía de activación del proceso. De ahí que la llamada 8YSZ (8%mol *Yttria Stabilized Zirconia*) sea el electrolito más usado en sistemas SOC y el que está presente en la mayor parte de los dispositivos comerciales. La alta temperatura de trabajo requerida por sus limitados valores de conductividad térmicamente activada se compensa en parte mediante preparación de los electrolitos en forma de capas de espesor menor que 20 micras. El dopado con otros elementos como el Escandio permite aumentar la conductividad iónica de la circona ( $0,003S/\text{cm}$  a  $500^\circ\text{C}$ ), debido a una disminución de las energías de ligadura elásticas por la menor diferencia de radios iónicos. La alta conductividad se traduce en una posible menor temperatura de trabajo, pero con los inconvenientes de un aumento considerable en el coste, el hecho de ser el Escandio una materia prima crítica por su escasez, y un efecto negativo sobre el envejecimiento en operación. De forma alternativa, hay situaciones donde los requerimientos mecánicos son prioritarios, como es el caso de las celdas con arquitectura soportada en el electrolito en el que este es responsable de la resistencia mecánica del conjunto, y entonces es preferible una estabilización parcial de la fase tetragonal aun a costa de sacrificar los valores de conductividad iónica (por ejemplo con 3%mol de  $Y_2O_3$ ).

Una alternativa a la circona que ha sido estudiada durante años es la ceria ( $\text{CeO}_2$ ), que dopada con Gadolinio para dar GDC (ceria dopada con gadolinio), o con Samario (SDC), presenta mayores conductividades que la YSZ ( $6,3 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$  a  $750^\circ\text{C}$ ) y por tanto permite trabajo a temperaturas más bajas, además de presentar una interesante actividad catalítica hacia las reacciones de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno<sup>12</sup>. El transporte de iones óxido en esta fase se ve favorecido por el mayor radio iónico del  $\text{Ce}^{4+}$ , creando una estructura más abierta. Sin embargo, el Cerio presenta un serio problema de reducción parcial a  $\text{Ce}^{3+}$  en las condiciones de trabajo de bajas presiones parciales de oxígeno y altas temperaturas, lo que reduce el rendimiento electroquímico de la celda debido al aumento de la conductividad electrónica de tipo  $n$ , que produce una corriente de fuga a través del electrolito y una disminución del valor de voltaje a circuito abierto del dispositivo. De forma colateral, estos cambios de oxidación llevan asociados cambios en el tamaño del ion que inducen tensiones elásticas en el electrolito poniendo en riesgo su integridad mecánica<sup>13</sup>. Por lo tanto, esta tendencia a la reducción del Cerio excluye su uso como electrolito en aplicaciones de electrolisis SOEC, donde se emplean voltajes de trabajo mayores que en modo SOFC. Aun así, la excelente estabilidad química de la ceria frente a materiales de electrodo de oxígeno con alta actividad pero inestables frente a YSZ hace interesante su implementación en electrolitos bicapa (YSZ-GDC)<sup>14</sup> o como capas barrera entre ambos componentes.

La arquitectura bicapa en los electrolitos también permite el uso de un material con muy elevada conductividad iónica como es el óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), en el que una transición de fase alrededor de  $730^\circ\text{C}$  al polimorfo  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , produce un incremento notable en su conductividad iónica ( $0,5\text{S/cm}$  a  $500^\circ\text{C}$ ). La mayor limitación en su uso práctico es su tendencia a reducirse a metal en la atmósfera presente en la zona de baja  $p\text{O}_2$  de los electrolitos SOC. Sin embargo, el hecho de que mantenga un número de transporte iónico muy alto hasta su descomposición permite su empleo en una bicapa junto con la GDC. El óxido de bismuto es capaz de bloquear cualquier conducción electrónica que viniera de la reducción de la ceria, mientras que esta se encarga de aumentar la  $p\text{O}_2$  a la que está sometida la capa de bismuto de forma que sea lo suficientemente alta para evitar su descomposición<sup>15</sup>.

Otro tipo estructural de gran importancia adoptado por los óxidos con aplicaciones en dispositivos SOC es la estructura de tipo perovskita.

### 2.1.2 PEROVSKITAS

En los óxidos complejos con estructura tipo perovskita,  $ABO_3$ , el catión B es normalmente un metal de transición y se encuentra formando octaedros  $[BO_6]$  que forman cadenas tridimensionales compartiendo átomos de oxígeno, mientras que los cationes A, por lo general tierras raras, elementos alcalinos o alcalinotérreos de mayor tamaño, ocupan posiciones de coordinación 12 dentro de la red. El tamaño relativo de los iones que forman la estructura condicionan la simetría del cristal, que puede pasar de la cúbica ideal, con los mayores valores de conductividad electrónica, a hexagonal u otras de menor simetría. La flexibilidad de la estructura para albergar diferentes elementos en ambos sitios A y B permite la variación de la estructura electrónica y propiedades funcionales mediante ajustes composicionales de su estequiometría. Por ejemplo, siendo que la conducción electrónica se produce principalmente a través de electrones o huecos a lo largo de las cadenas B–O–B por interacción de los orbitales  $d$  del catión B con los orbitales  $2p$  del oxígeno, se escogerán para dicho sitio metales de transición con orbitales  $d$  incompletos y valencias múltiples. Si el material va a trabajar en altas presiones parciales de oxígeno en el electrodo se preferirá una conductividad por huecos que tendrá mayor estabilidad, y así los elementos principalmente usados en el sitio B se reducen a Co, Mn, Ni, Fe y Cr. El dopado aliovalente en ambos sitios A y B, aparte de poder tener influencia sobre la conductividad electrónica por motivos de tamaño y valencias relativas, puede modificar la estequiometría de oxígeno del material creando vacantes y aumentando consecuentemente su conductividad iónica. Como el valor de la conductividad iónica disminuye conforme la simetría del cristal se aleja de la cúbica ideal, para el sitio A se escogen elementos con radios iónicos grandes, cercanos al del anión, como pueden ser el La y Sr.

Si bien se han propuesto algunas composiciones como posibles electrolitos, como es el caso de los galatos de lantano co-dopados con estroncio y magnesio (LSGM), este tipo estructural se encuentra fundamentalmente en materiales de electrodo, principalmente manganitas, cobaltitas y ferritas de Lantano que actúan como electrodo de oxígeno. La perovskita  $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$  (LSGM)<sup>16,17</sup> es un conductor iónico puro en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno, con valores de conductividad superiores a los de la YSZ (0,14S/cm a 800°C), estando ésta regida igual que en la YSZ por un mecanismo de vacantes de oxígeno provenientes del dopado con  $Sr^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  en sitios de  $La^{3+}$  y  $Ga^{3+}$ . Si bien sus valores de conductividad a temperaturas intermedias y la ventaja frente a la ceria



de ser estable frente a la reducción hacen del LSGM un interesante material de electrolito, el hecho de que el Galio sea muy volátil (lo cual unido a la necesidad de altas temperaturas de preparación de las capas provoca cambios composicionales con efectos negativos en sus propiedades funcionales) y tienda a reaccionar con otros componentes de la celda (principalmente en Ni del electrodo de combustible) limita mucho su aplicación práctica.

Si nos centramos en el uso de estos materiales como electrodo, en los electrodos de oxígeno se lleva a cabo la reacción de OER, para lo que será necesario la transferencia de iones óxido a través de la interfaz electrodo-electrolito, el transporte de dichos iones en el electrodo, la transferencia de carga y los procesos de intercambio de superficie como la desorción de iones óxido y la difusión de gas  $O_2$ . Por tanto, en este componente de la celda es necesario transportar tanto electrones como iones (idealmente con conductividades  $\sigma_e > 100S/cm$  y  $\sigma_i > 0,001S/cm$ ) y disponer de un alto número de TPBs. Este alto número de sitios de reacción se puede conseguir mediante el uso de materiales con conducción mixta, MIECs, o mediante el uso de electrodos compuestos de un conductor electrónico y uno iónico (normalmente el mismo que se emplea como electrolito). Actualmente los cátodos más ampliamente usados en SOC son perovskitas de composición  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (LSM),  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$  (LSCF) y  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$  (BSCF), que tienen cinéticas de transporte de iones óxido rápidas aunque presentan problemas de estabilidad. Respecto a la composición de estos materiales, la introducción de Sr en el sitio A de la perovskita suele dar lugar a cinéticas rápidas, pero añade problemas de segregación del mismo hacia las interfases, donde tiende a formar compuestos aislantes<sup>18</sup>. Algo parecido ocurre con el Cobalto en el sitio B, que si bien favorece cinéticas más rápidas que los compuestos de Fe, introduce problemas de compatibilidad termomecánica por sus altos coeficientes de expansión térmica, que causan tensiones internas en los dispositivos comprometiendo su integridad mecánica (aparte del alto coste del Co). Tan solo en aquellas estructuras donde el  $Co^{3+}$  está en estado de spin HS los coeficientes de expansión térmica se mantienen en valores bajos cercanos al del resto de los materiales de la celda (esto ocurre en los entornos de coordinación presentes en estructuras de tipo perovskita laminar o la relacionada brownmillerita)<sup>19,20</sup>. Lo que está claro es que siempre habrá que buscar un equilibrio entre todas las propiedades físicas del material de forma que este sea adecuado para la aplicación de electrodo.

El electrodo de oxígeno más empleado en la actualidad es el LSM, debido a su relativa estabilidad, buena compatibilidad con los electrolitos de YSZ y elevada conductividad electrónica ( $\sigma_e = 300\text{S/cm}$  a  $900^\circ\text{C}$  para  $x = 0,2$ )<sup>21</sup>. Sin embargo su baja conductividad iónica limita la OER a los TPBs donde el LSM está en contacto con el material de electrolito, con el que forma el electrodo compuesto, y los poros por donde circula el gas, limitando la cinética de reacción. La forma más eficiente de aumentar notablemente la densidad de TPBs es el uso de un material con conducción mixta electrónica e iónica (MIEC), que trasladaría la reacción electroquímica a toda la superficie del electrodo en contacto con el gas. La idoneidad de un material MIEC para constituir un electrodo puede evaluarse mediante la relación de Adler-Lane-Steel:<sup>22</sup>

$$R_\eta = \frac{RT}{2F^2} \sqrt{\frac{\tau}{(1-\varepsilon)\alpha C_0^2 D^* k'}}$$

que relaciona la resistencia de polarización del electrodo con  $\tau$  la tortuosidad del electrodo,  $\varepsilon$  su fracción de porosidad,  $\alpha$  la superficie por unidad de volumen,  $C_0$  la concentración de oxígeno en la superficie,  $D^*$  el coeficiente de autodifusión de oxígeno en el material y  $k'$  el coeficiente de intercambio superficial de oxígeno. Para valores deseables máximos de  $R_\eta$  de  $0,1\Omega\text{cm}^2$ , los valores microestructurales típicos de la fabricación de electrodos cerámicos, y valores máximos del coeficiente de intercambio superficial de  $10^{-6}\text{cm/s}$ , el material seleccionado para fabricar un electrodo tiene que tener un coeficiente de difusión  $D^*$  mayor que  $10^{-8}\text{cm/s}$ , condición que cumplen diversos materiales con estructura perovskita basados en cobaltitas, cobaltoferritas o con Ni/Co en el sitio B. Algunas perovskitas dobles como, entre otras,  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (LBC) o  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-d}$  (SFM) con altos valores de coeficiente de difusión han sido también probadas como electrodos de oxígeno en SOEC. En dichos compuestos, la diferencia de tamaños de los elementos que ocupan los sitios A favorecen un ordenamiento extra en la estructura que favorece la conducción, pero sin embargo la presencia de Ba y Sr añade problemas de segregación y reactividad superficial que disminuye los coeficientes de intercambio  $k'$ .

### 2.1.3 RUDDLESDEN-POPPER $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$

Diferentes óxidos compuestos con estructura Ruddlesden-Popper se han usado como electrodos de oxígeno con resultados muy prometedores, destacando principalmente los compuestos  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  con  $Ln = Nd, Pr$  y  $La$ <sup>23-25</sup> donde la fase de Pr presenta los mayores valores tanto de  $D$  ( $10^{-8}cm^2/s$ ) como  $k$  ( $10^{-6}cm/s$ ) a  $700^\circ C$  mientras que la fase de Nd es la que tiene mejor estabilidad estructural a las temperaturas de fabricación y operación de las celdas. Esta estructura está íntimamente relacionada con la perovskita, y proviene de su crecimiento combinado con la estructura de NaCl. El resultado son  $n$  capas bidimensionales de ordenamiento tipo perovskita situadas entre capas de AO con estructura tipo *rocksalt*. La característica principal de estos materiales es su alta conductividad iónica intrínseca, varios órdenes de magnitud mayor que la de las perovskitas, que tiene carácter anisótropo por estar favorecida principalmente en los planos de las capas de estructura NaCl. El uso de cationes de gran tamaño en los sitios A hace la estructura tipo NaCl más abierta y favorece la conducción iónica, obteniéndose por tanto mejores valores de autodifusión para los compuestos de Pr. El mecanismo de transporte de iones difiere del de los compuestos explicados anteriormente, ya que diversos estudios de dinámica molecular han concluido que la conducción de iones óxido se realiza por un mecanismo intersticial proveniente de la hiperestequiometría en oxígeno que suelen presentar estas fases con  $n = 1$ .<sup>26,27</sup> Esta conductividad iónica disminuye con  $n$  en  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , mientras que su limitada conductividad electrónica aumenta por el relativo aumento del estado de oxidación del Níquel, que favorece la interacción entre los orbitales  $3d$  del mismo con los  $2p$  del oxígeno a lo largo del eje  $c$ .

Si bien se han obtenido resultados excelentes tanto en SOFC como en SOEC con electrodos de oxígeno basados en estos niquelatos, todavía es necesario superar algunas barreras como son su descomposición parcial en operación. Algunas estrategias propuestas para la optimización de estos electrodos incluyen el dopado del sitio B con Cu, el uso de capas de barrera de ceria y la fabricación de los electrodos mediante técnicas de baja temperatura como la infiltración.

#### 2.1.4 MATERIALES PARA ELECTRODO DE COMBUSTIBLE

En sistemas SOEC, los electrodos de combustible proporcionan los sitios para la electroreducción del vapor de agua a  $H_2$ . Por tanto, los materiales que los conforman tienen que proveer actividad catalítica, conducción mixta y lo más importante, estabilidad de sus propiedades tanto en condiciones reductoras ( $H_2$ ) como oxidantes ( $H_2O$ ). De hecho, las condiciones de  $pO_2$  cambian a lo largo del electrodo de combustible en función de la composición del gas de entrada, el flujo de gas, la temperatura, la microestructura del electrodo y la densidad de corriente, lo que se traduce en requerimientos muy restrictivos para los materiales que lo componen.

Los cermetes compuestos de Ni metálico con una fase conductora iónica como la YSZ, en proporciones 50 – 60 / 40 – 50 %vol (excluyendo la porosidad, que estará en torno al 30-35 %) son el electrodo más utilizado actualmente. El Ni presenta suficiente actividad catalítica a las temperaturas de operación<sup>xxv</sup>, los iones óxido y los electrones viajan a través de YSZ y Ni respectivamente, y el gas suministrado y producido durante la electrólisis se transfiere hacia y desde los TPB a través de la red de poros interconectados. Por lo tanto, el tamaño, la fracción, la distribución y la percolación de las partículas de Ni, YSZ y poros serán parámetros fundamentales en la operación del electrodo. Sin embargo estos electrodos están sometidos a distintos mecanismos de degradación, incluyendo cambios en su microestructura (TPBs) por la redistribución y el engrosamiento del Ni, y en su composición debido a la oxidación del Ni<sup>28</sup>, como se verá más adelante.

Algunos cermetes alternativos que han sido propuestos para esta aplicación consisten en reemplazar el Ni principalmente por Cu o incluso Fe (o aleaciones de estos elementos) y la YSZ por compuestos de ceria<sup>29,30</sup>. Otra alternativa a los cermetes es el uso de materiales MIEC con estructura perovskita, que si bien no presentan problemas de evolución microestructural tienen propiedades catalíticas y de conducción electrónica más limitadas que los cermetes.

---

<sup>xxv</sup>De hecho una de las ventajas de los electrolizadores y pilas de combustible es la posibilidad de usar catalizadores de mucho menor precio como el Ni (13.9 dólares/kg) frente a los costosos Pt (27800 dólares/kg), Ru (10400 dólares /kg) etc que se usan en los dispositivos de baja temperatura. Valores extraídos del informe *Preismonitor* de 2020 del *Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe* (BGR) (Instituto nacional de geociencias y recursos naturales de Alemania)

Una original estrategia desarrollada en la última década para mejorar la actividad catalítica de óxidos para su uso como electrodos de combustible es recurrir a procesos de *exsolución* de nanopartículas<sup>31,32</sup>. En condiciones reductoras, como las del electrodo de combustible, los elementos en el sitio B de una perovskita deficiente en el sitio A pueden emerger a la superficie del material en forma de nanopartículas metálicas, aumentando notablemente su actividad catalítica. El resultado del proceso de *exsolución* es una matriz formada por el óxido y decorada con partículas metálicas uniformemente distribuidas por su superficie, con densidades en el rango de  $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  y ancladas íntimamente al sustrato, de forma que presentan gran resistencia frente a procesos de degradación por aglomeración de las mismas. La funcionalidad del material resultante depende básicamente del control de la química de los defectos del óxido soporte (las deficiencias de aniones y cationes en el óxido ayudan a la formación de las nanopartículas, y además las vacantes de oxígeno en las superficies de los óxidos pueden servir como sitios de nucleación preferenciales), y por eso la estructura perovskita, con su flexibilidad composicional y de albergar defectos, es una magnífica candidata para material de partida<sup>33</sup>. Otras vías exploradas recientemente incluyen el uso de estímulos externos, como pueden ser tensiones (*lattice strain*) o polarización eléctrica o química, para el control de la morfología y densidad de nanopartículas<sup>34</sup>. Los campos de aplicación de estos materiales incluyen electrodos de celdas SOC para su uso como pilas de combustible o electrolizadores (incluyendo la aplicación de generación de gas de síntesis por co-electrólisis de  $\text{CO}_2$  y agua aparte de la generación de hidrógeno), diversos dispositivos catalíticos o fotocatalíticos para la utilización de dióxido de carbono, el reformado de metano o el *chemical looping*. En el campo de la electrólisis, este proceso de *exsolución* se ha demostrado entre otros para el Ni en  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{3-d}$  o  $\text{La}_{0.43}\text{Ca}_{0.37}\text{Ni}_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_3$ <sup>35</sup>, Ce y Ni en  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_{3-d}$ <sup>36</sup>, aleaciones de Ni-Fe  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ , Fe en  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ <sup>37</sup>, Co en  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ <sup>38</sup> etc y el número de trabajos en este campo crece a un ritmo vertiginoso, con sesiones enteras dedicadas a esta técnica de diseño de materiales en los congresos especializados.

## 2.2 Limitaciones en la implantación de electrolizadores SOEC

La economía del hidrógeno se enfrenta a varios desafíos técnicos clave, como son sus costes, durabilidad, seguridad y rendimiento, y tiene que sobreponerse a una inicial falta de infraestructuras. En el caso de los dispositivos SOEC, su eficiencia está ampliamente de-

mostrada y, aunque en la actualidad el nivel de desarrollo tecnológico de los SOEC es bastante alto, las investigaciones se centran en mejorar dos de sus limitaciones para una amplia implantación en el mercado: su coste y su durabilidad.

Hay que tener en cuenta que para que las tecnologías de hidrógeno puedan competir y finalmente reemplazar a las actuales basadas en combustibles fósiles, muy maduras y de relativo bajo coste económico (obviando el coste medioambiental), deben reducirse sus costes de producción, distribución y almacenamiento. Los dos últimos, distribución y almacenamiento, se ven fuertemente penalizados por la baja densidad de energía volumétrica del hidrógeno e implican la necesidad de introducir procesos de presurización y/o enfriamiento<sup>xxvi</sup>. En cuanto a la producción, en términos económicos la tecnología de menor coste y mayor implantación en el mercado actualmente es el reformado con vapor de hidrocarburos, principalmente gas natural, en el que el metano se hace reaccionar con vapor de agua para dar hidrógeno y CO, que vuelve a reaccionar con el vapor de agua para producir más hidrógeno junto con CO<sub>2</sub>, que debería ser capturado con tecnologías auxiliares que también promuevan su posterior uso. Como se puede ver, aunque sea posible la producción de hidrógeno por menos de 2 USD/kg, estas tecnologías de producción de hidrógeno por una parte sigue necesitando combustibles fósiles y por otra no evita la generación de emisiones de CO<sub>2</sub>, por lo que no deberían considerarse como opción de futuro si no es como una solución intermedia a corto plazo<sup>xxvii</sup>. Aunque la producción del hidrógeno por medio de la electrólisis no puede competir actualmente en términos económicos con otras tecnologías que sí conllevan generación de CO<sub>2</sub>, se espera que su coste se reduzca considerablemente en esta década, debido principalmente al escalado en la producción de los dispositivos y en la bajada de los precios de la electricidad proveniente de fuentes renovables, con estimaciones que lo sitúan en 1.3-4.5 USD/kg para el año 2030. Para permitir esta implantación y la apertura a nuevos mercados como la industria siderúrgica o de producción de amoníaco, existen diversas iniciativas como la “1 1 1” de Estados Unidos, que consiste en conseguir

---

<sup>xxvi</sup>La densidad energética gravimétrica del hidrógeno es muy alta (120 MJ/kg, que en términos eléctricos equivalen a 33.6 kWh por kg, es decir, casi tres veces más que la de la gasolina). Sin embargo su densidad energética por Volumen en condiciones estándar de presión y temperatura es muy baja, tan solo 0.003 kWh/l.

<sup>xxvii</sup>Una posibilidad de generación de hidrógeno más sostenible es el uso de biomasa como precursor de gas para el reformado, sometiéndola a procesos de pirolisis y gasificación previos. Sin embargo este proceso es mucho más costoso que el uso de gas natural de origen fósil. Otros usos de la biomasa es la producción de hidrógeno por rutas biológicas que implican procesos de fermentación o de digestión anaeróbica y procesamiento metabólico, si bien no se consideran viables para producción a gran escala.

bajar el precio del hidrógeno a 1 dólar por 1 kg en 1 década, lo que supone una reducción del precio del 80 % respecto al coste actual<sup>xxviii</sup>. Respecto a la durabilidad de los dispositivos, de acuerdo con los valores de los indicadores clave de rendimiento (KPI) de la EERA (Alianza Europea para la Investigación Energética)<sup>xxix</sup> existe un objetivo de vida útil comercial de al menos 80 000 h para el año 2050, frente a las actuales 20 000 h de vida. Este ambicioso objetivo se traduce en que es necesario limitar la tasa de degradación de los sistemas por debajo de  $\sim 1\%$ /kh para la comercialización de pilas SOEC para electrólisis a alta temperatura. En este sentido, los mayores retos concretos se encuentran en evitar la delaminación del electrodo de oxígeno cuando se trabaja a altas densidades de corriente, la inestabilidad microestructural de los electrodos de hidrógeno y la segregación de especies<sup>39</sup>. A continuación se explican estos mecanismos de degradación y algunas vías de estudio de los mismos.

### 2.2.1 MECANISMO DE DEGRADACIÓN 1: SOBREPOTENCIALES DE OXÍGENO EN LA INTERFASE ELECTROLITO-ELECTRODO DE OXÍGENO

Uno de los mecanismos de degradación y fallo de los SOEC más comunes en la literatura es la delaminación de los electrodos de oxígeno cuando se trabaja con altas tasas de producción de hidrógeno<sup>40-44</sup>. Dicha delaminación es consecuencia de la formación de sobrepotenciales químicos en regiones cercanas a la unión entre capas donde se tiene que dar lugar al transporte de cargas iónicas y electrónicas. Por tanto, es de gran interés desarrollar técnicas que permitan el estudio de la actividad del oxígeno dentro de la capa de electrolito, situado en un alto gradiente de presión parcial de oxígeno (1 bar en el lado del electrodo de oxígeno y  $10^{-21}$  bar en el lado del combustible).

Según la teoría desarrollada por Virkar<sup>45</sup>, la relación entre la presión parcial de oxígeno dentro del electrolito en la interfaz con el electrodo de oxígeno ( $p_{\text{O}_2}^{\text{int}}$ ) y en el lado del electrodo cerca de la interfaz ( $p_{\text{O}_2}^{\text{el}}$ ), está dada por

$$p_{\text{O}_2}^{\text{int}} = p_{\text{O}_2}^{\text{el}} \exp \left[ \frac{-4F}{RT} \left\{ \frac{E_A r_e^{\text{int}}}{R_e} - \frac{(E_A - E_N) r_i^{\text{int}}}{R_i} \right\} \right] \quad (11)$$

---

<sup>xxviii</sup>“U.S. Department of Energy’s (DOE’s) Energy Earthshots Initiative”. Puede consultarse en <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-shot>

<sup>xxix</sup>EERA (2020) *Key performance indicators (KPIs) for FCH research and innovation, 2020-2030*. Puede consultarse en <https://www.eera-fch.eu>

donde  $E_A$  y  $E_N$  son los voltajes aplicado y de Nernst respectivamente,  $R_e$  y  $R_i$  las resistencias específicas electrónica e iónica, y  $r_e^{\text{int}}$  y  $r_i^{\text{int}}$  las transferencias directas de carga electrónica e iónica (polarización). Cuando  $E_A < E_N$ , la celda está trabajando en modo SOFC y las corrientes iónicas y electrónicas fluyen en direcciones opuestas, mientras que cuando  $E_A > E_N$ , la celda está en modo electrólisis y ambas corrientes fluyen en la misma dirección, pudiéndose desarrollar sobrepresiones en la interfaz electrodo/electrolito de oxígeno. Atendiendo a (11), se ve como la diferencia entre ambas presiones parciales a ambos lados de la interfaz puede ser de hasta varios órdenes de magnitud, creándose una sobrepresión en el lado del electrolito que en ocasiones lleva a la acumulación de defectos en la interfase y la posterior delaminación de la unión. Minimizar este mecanismo de degradación del dispositivo es de gran importancia si se aspira a trabajar con altas tasas de producción de hidrógeno, y por tanto es objeto de estudio de numerosos grupos de investigación. Cabe decir que los modelos de Virkar, si bien siguen siendo desarrollados por otros autores<sup>46</sup>, no son los únicos en la literatura. Mogensen proporciona una solución analítica a las ecuaciones de transporte para membranas conductoras de iones óxido usando los potenciales de Volta y Galvani en lugar de solo el potencial electromotriz<sup>47,48</sup>. A diferencia de Virkar, Mogensen tiene en cuenta la dependencia de las conductividades electrónicas  $n$  y  $p$  con la presión parcial de oxígeno. La mayor discrepancia entre ambos métodos reside en el beneficio (Virkar) o no (Mogensen) de aumentar la conductividad electrónica dentro del electrolito para evitar los sobrepotenciales.

Una vía de estudio de los sobrepotenciales de oxígeno a lo largo del electrolito de YSZ consiste en la determinación de la concentración de equilibrio en diferentes estados de oxidación de dopantes de dicha YSZ. La presión parcial de oxígeno a la que la concentración de las especies oxidada y reducida es la misma fija la posición del nivel de Fermi dentro del *band gap* de la YSZ dopada, adquiriendo esta  $p\text{O}_2$  valores desde  $10^{-21}$  bar en el caso del par  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  hasta  $3 \cdot 10^{-2}$  bar para  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ . El valor particular de  $p\text{O}_2$  de equilibrio determinará el rango de actividad del oxígeno que un determinado dopante redox puede monitorizar. Una forma de llevar a cabo el estudio es mediante la monitorización de la absorción óptica del cristal a través de experimentos de relajación óptica, o rastreo de las señales EPR específicas de un determinado estado de oxidación de los iones dopantes, lo que permite establecer relaciones entre la concentración de especies oxidadas o reducidas en función de la presión parcial de oxígeno.<sup>49</sup> Sin embargo, el estudio de estos pares redox para



rastrear la actividad de oxígeno con resolución espacial, a alta temperatura y en materiales policristalinos aumenta notablemente la complejidad del mismo, derivando las técnicas experimentales hacia el uso de espectroscopia de señales retrodispersadas que puedan ser detectadas con objetivos de microscopio. Distintos trabajos de la literatura avalan que las señales de Raman y luminiscencia son apropiadas para estos fines<sup>50-60</sup>.

La por lo general mayor intensidad de las bandas de luminiscencia comparada con la de las señales Raman apoya el uso de sondas luminiscentes de iones de tierras raras con electrones de valencia  $4f$  que conllevan emisiones de desexcitación radiactiva. Además, hay estudios de termometría óptica en la literatura donde estudian la señal luminiscente de algunos lantánidos en matrices de óxido hasta altas temperaturas, otro de los requerimientos para la caracterización de los electrolitos en las condiciones más cercanas a las reales de operación<sup>61,62</sup>. Para minimizar la desactivación térmica de la señal luminiscente se escogen iones con niveles emisores muy alejados del siguiente nivel inferior, como es el caso del Praseodimio y Terbio. En un estudio de nuestro grupo de investigación se demostró cómo es posible atribuir los cambios en la señal óptica retrodispersada tras diversos tratamientos redox a la existencia de estados de oxidación  $Tb^{3+}$  y  $Tb^{4+}$  (Figura 6, Izq), pudiéndose llegar a realizar un análisis cuantitativo.<sup>63</sup> La absorbancia de  $Tb^{4+}$  es proporcional a  $(pO_2)^{(1/4)}$ , como se esperaba para un modelo basado en el atrapamiento de electrones, y es posible encontrar una relación entre la intensidad de luminiscencia de  $Tb^{3+}$  y la presión parcial de oxígeno que resultó de aplicación en el rango alto de  $pO_2$  ( $10^{-4} - 100$  bar) que se pueden encontrar en la interfaz con el electrodo de oxígeno. Llevando a cabo diferentes correcciones de borde, saturación etc se ha conseguido la calibración aproximada de la señal espectroscópica en electrolitos reales en función del nivel de dopado y de la actividad de oxígeno en el mismo con resolución espacial (Figura 6, Dcha). Con dicho estudio se observa claramente el efecto sobre los gradientes de presión que conlleva el aumento del voltaje de operación a valores superiores al ETN y explica la esperable mayor degradación de las celdas trabajando en dichas condiciones.

Teniendo en cuenta que el trabajo a altas densidades de corriente (en algunos casos hasta  $> 3A/cm^2$ )<sup>64</sup> es preferido desde el punto de vista práctico para conseguir menores costes del sistema y mayores eficiencias globales, se han propuesto diferentes estrategias para evitar o mitigar la degradación por sobrepotenciales de oxígeno en las interfases. Una es el uso de materiales de electrolito MIEC con cierta conductividad electrónica, que influye

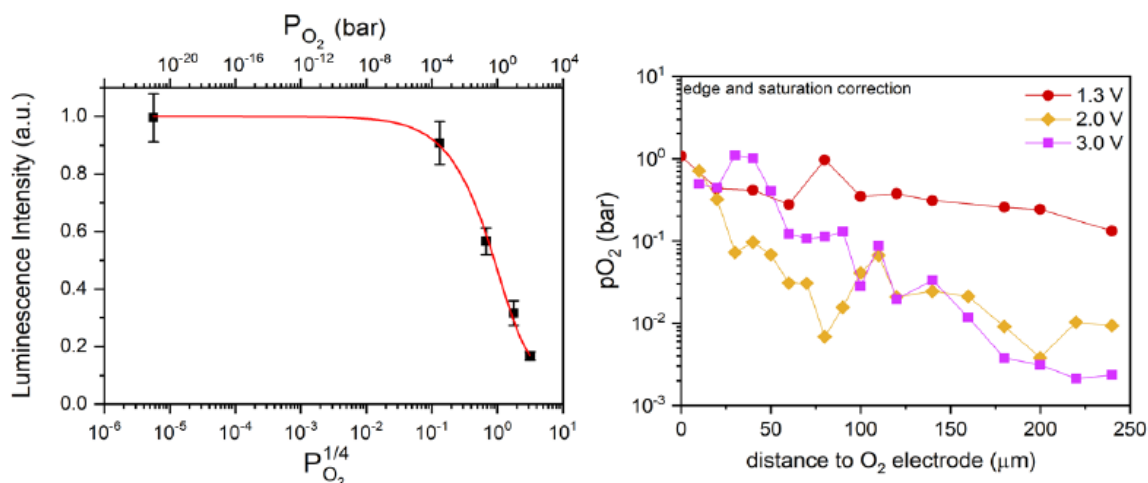


Figura 6: Izq: Señal de luminiscencia normalizada para la emisión  $5D4 \rightarrow 7F5$  del  $Tb^{3+}$  en matriz de YSZ frente a la presión parcial de oxígeno del tratamiento redox. Dcha: Presión parcial de oxígeno, extraída a partir de la señal espectroscópica, dentro del electrolito a distintas distancias del electrodo de oxígeno. Figuras extraídas de la tesis doctoral de A. Robles-Fernández.

significativamente en la distribución espacial del potencial químico del oxígeno dentro del electrolito. Como se ha explicado, si la conductividad electrónica es muy baja (como en la YSZ pura) y las polarizaciones de los electrodos son grandes, pueden ocurrir grandes variaciones en el potencial químico del oxígeno en la interfaz electrodo/electrolito de oxígeno, lo que lleva a la delaminación del electrodo, mientras que si la conductividad electrónica es relativamente alta, siendo aún dominante la conductividad iónica (por ejemplo materiales con números de transporte iónico en torno a 0.9), se evita dicho efecto y las celdas pueden funcionar de manera estable<sup>65</sup>. Una manera de conseguir comportamiento de conductor mixto es añadiendo por ejemplo una cantidad de Cerio a la YSZ.

Otra estrategia para aumentar la durabilidad es la alternancia entre modos de operación SOFC-SOEC, haciendo uso de la excelente reversibilidad de estos dispositivos. La operación alternativa SOFC-SOEC permite la reversibilidad de los efectos de degradación por trabajo a altas densidades de corriente, ya que mientras en la operación en modo SOEC los sobrepotenciales anódicos del electrodo de oxígeno conducen a la formación de burbujas o cavidades de oxígeno en los límites de grano del electrolito cerca del electrodo de oxígeno, cuando se opera en modo SOFC, este oxígeno puede liberarse y recuperarse la microestructura<sup>66,67</sup>. Este método de reversión del daño producido en la microestructura ha permitido la operación en continuo por encima de las 9000h.

La infiltración de nanocatalizadores en el electrodo de oxígeno es también una forma eficaz de reducir el sobrepotencial de activación, mediante el aumento de los sitios de reacción de electrodo (TPBs), y por tanto de mejorar la durabilidad del sistema. Este método de modificación de las propiedades de electrodo ha sido ampliamente usado en la tecnología de las pilas de combustible y proporciona microestructuras únicas en términos de tamaño y dispersión de partículas, pudiéndose elegir una distribución de partículas aisladas o interconectadas entre sí, además de permitir la introducción de catalizadores a baja temperatura que no soportarían las altas temperaturas de preparación de las matrices del electrodo ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) (Figura 7). Además, debido a la optimización de la electroquímica de electrodo, las celdas infiltradas pueden funcionar a temperaturas mucho más bajas, mejorando la estabilidad de otros componentes de la misma a largo plazo. En aplicaciones de electrólisis se ha demostrado la efectividad de diferentes porcentajes en peso de nanopartículas de entre otros  $\text{RuO}_2$ <sup>68</sup>,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCN)<sup>69</sup>,  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ <sup>70</sup>,  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ <sup>71</sup>. Recientemente nuestro grupo de investigación ha demostrado que la infiltración de nanopartículas de óxido de Ce, Pr o Mn aumenta significativamente el rendimiento de las celdas microtubulares SOC con electrodos de oxígeno estándar LSM/YSZ. En particular, se encontró que en operación en modo SOFC la infiltración con PrOx fue la más efectiva, obteniéndose resistencias de polarización de  $0,068\Omega\text{cm}^2$  y  $0,018\Omega\text{cm}^2$  a  $700^\circ\text{C}$  y  $850^\circ\text{C}$ , siendo las más bajas para cualquier electrodo de oxígeno basado en LSM/YSZ reportado en la literatura. Esta disminución de la resistencia específica de electrodo, que es la mayor contribución de pérdidas del sistema, significa que es posible obtener la misma potencia a una temperatura  $100^\circ\text{C}$  menor, con los evidentes beneficios en cuanto a durabilidad del dispositivo que implica esta menor temperatura de trabajo. Además, se demostró que la infiltración con óxido de manganeso supone una mejora muy notable en el modo de electrólisis, donde se obtuvieron densidades de corriente superiores a  $1\text{ A cm}^{-2}$  a  $800^\circ\text{C}$  al voltaje termoneutro ( $1,3\text{ V}$ ), superando los valores reportados hasta la fecha en celdas SOEC microtubulares<sup>72</sup>. Los ensayos de espectroscopia de impedancia compleja (EIS) combinados con análisis DRT de distribución de tiempos de relajación permite un análisis en profundidad del efecto concreto que tiene la adición de estas nanopartículas a la matriz de LSM-YSZ en relación a su respuesta electroquímica. Se pudo observar como la presencia de estos catalizadores afectan de manera positiva tanto a las componentes resistivas de transferencia de carga como a las de activación, ambas relativas al electrodo de oxígeno, ver (7).

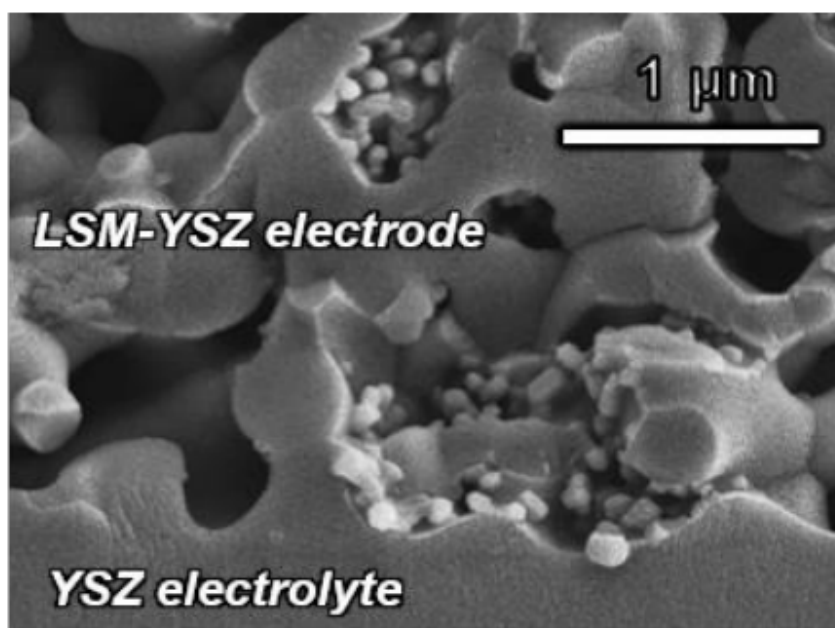


Figura 7: Morfología de un electrodo poroso de LSM-YSZ infiltrado con nanopartículas de  $\text{MnO}_x$ <sup>72</sup>

### 2.2.2 MECANISMO DE DEGRADACIÓN 2: INESTABILIDAD COMPOSICIONAL Y MICROESTRUCTURAL DEL ELECTRODO DE COMBUSTIBLE

Si bien la degradación en el electrodo de oxígeno por sobrepotenciales de oxígeno ocurre principalmente a altas densidades de corriente como se ha visto en el apartado anterior, el electrodo de combustible puede sufrir mecanismos de degradación incluso a bajas densidades cuando la temperatura de operación es alta en condiciones de alta humedad. Las causas principales de degradación en el electrodo de combustible son la alta movilidad del Ni a temperaturas por encima de los  $650^\circ\text{C}$  y el gradiente de presiones parciales de oxígeno que se establece a lo largo del espesor del electrodo. El aumento en la  $p\text{O}_2$  que experimenta el electrodo cuando están presentes altos ratios  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  conlleva la formación de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  gaseoso, lo cual se traduce en la evaporación del Ni de sus sitios iniciales. Este hidróxido puede migrar y sufrir una posterior reducción en la zona del electrodo en contacto con el electrolito, donde la  $p\text{O}_2$  es menor por estar produciéndose  $\text{H}_2$ . La reducción de este Ni segregado implica el engrosamiento de las partículas de Ni en la zona cercana al electrolito, tal como se observa en la Figura 8, disminuyendo la densidad de TPBs, su eficiencia electroquímica y su estabilidad termoquímica.

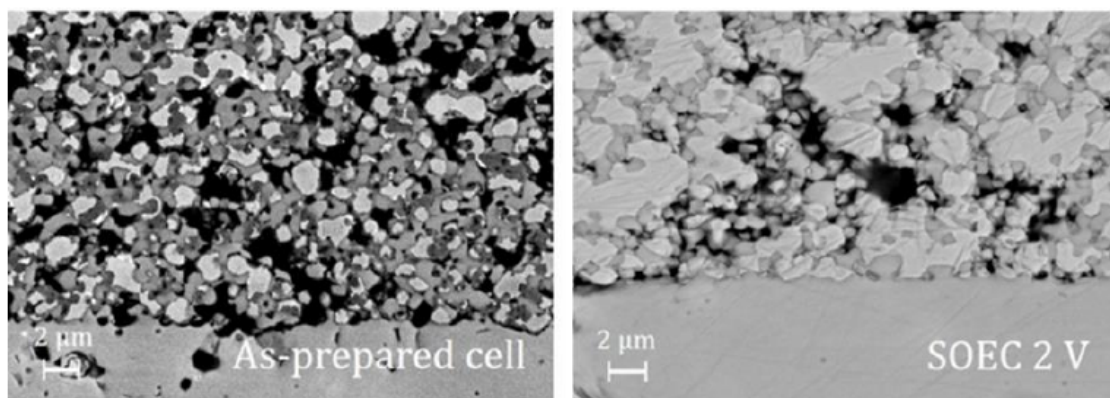


Figura 8: Micrografías de microscopía electrónica de barrido SEM de la interfase electrolito-electrodo de combustible de una celda sin operar (izq) y una celda sometida a un proceso de degradación tras 40h en modo SOEC con un voltaje de polarización de 2V

No obstante, la formación y migración de especies secundarias de Ni depende fuertemente de las condiciones de operación como son temperatura, densidad de corriente, sobrepotenciales y porcentaje de humedad. Si la concentración de  $H_2O$  frente a  $H_2$  es lo suficientemente alta se puede llegar a la oxidación superficial de las partículas de Ni, disminuyendo drásticamente la conductividad electrónica del electrodo y conllevando cambios de volumen que pueden poner en peligro la integridad estructural de la capa. Por otra parte, se ha observado como en función de las condiciones de operación el Ni puede migrar desde el área de presión parcial de oxígeno muy baja a las partes exteriores del electrodo, que tiene la presión parcial de oxígeno más alta, provocando un agotamiento de Ni en la zona cercana al electrolito, siendo esta una de las principales fuentes de degradación en la operación en modo SOEC. En general, los estudios más recientes apuntan hacia una migración del Ni por difusión superficial de  $Ni(OH)_x$  a temperaturas por debajo  $800^\circ C$  y por especies en fase gaseosa por encima de  $900^\circ C$ <sup>73</sup>.

Una de las maneras de evitar la migración de Ni a lo largo del electrodo es su infiltración con partículas de un conductor mixto como puede ser la ceria dopada, que reduzca la resistencia de polarización en los TPBs y por tanto los sobrepotenciales de electrodo<sup>74</sup>. Otra alternativa será el “anclado” de las partículas de Ni mediante la modificación de la mojabilidad y la energía superficial de la fase metálica sobre el óxido mediante la introducción de pequeñas fracciones de fases como  $Al_2TiO_5$  con métodos de infiltración<sup>75</sup>.

### 2.2.3 MECANISMO DE DEGRADACIÓN 3: INTERDIFUSIÓN DE ESPECIES Y FORMACIÓN DE FASES AISLANTES

El trabajo a alta temperatura es también causante de otros fenómenos de degradación por difusión de distintos elementos. Un ejemplo es la interdifusión de cationes entre electrodo y electrolito, impulsada por el gradiente de potencial químico y que puede dar lugar a la formación de soluciones sólidas, segregación de fases o reacciones en las interfases. El grado de difusión del catión y el resultado de la misma está determinado por

- 1) la naturaleza de las especies migratorias,
- 2) la solubilidad de la especie migrante en la matriz receptora y
- 3) la reactividad del catión con el electrodo/electrolito.

En ocasiones la interdifusión de cationes puede dar lugar a efectos secundarios perniciosos. Por ejemplo, la segregación de Manganeso proveniente de un electrodo de oxígeno de LSM en la matriz de la YSZ puede tener poco efecto en sus propiedades funcionales como electrolito, pero produce cierta descomposición de la manganita del electrodo que da lugar a la formación de especies aislantes tipo circonato de Lantano o de Estroncio en la interfase, bloqueando efectivamente el transporte de carga en el dispositivo. Este problema se agrava aún más con el uso de electrodos MIEC como el LSCF, con el que es necesario introducir capas barreras difusionales de ceria para evitar la formación del circonato de estroncio aislante.

Otros ejemplos de difusión de especies ajenas al conjunto electrodos-electrolito son la contaminación con Si<sup>76</sup> o B provenientes principalmente de los materiales de sellado<sup>xxx</sup>, la incorporación de Cr en los electrodos<sup>xxx</sup> proveniente de los interconectores metálicos (principalmente aleaciones de acero inoxidable ferríticas)<sup>77</sup>, la contaminación con S presente en los gases de combustible (en modo SOFC) o la acumulación de contaminantes

---

<sup>xxx</sup>Los sellos usados principalmente en estas aplicaciones para separar las cámaras con atmósferas oxidantes y reductoras son sellos vítreos de sílice o sellos compresivos basados en mica. Ambas opciones introducen Si en el sistema, de forma que en condiciones de alta humedad se crea Si(OH)<sub>4</sub> volátil que migra dentro de los electrodos y se transforma en SiO<sub>2</sub>, principalmente en el electrodo de combustible. Entonces, si la polarización catódica es alta, el Si puede disolverse dentro de las partículas de Ni metálico

<sup>xxx</sup>Aparte de una pura difusión en estado sólido del Cr en los óxidos de los electrodos, el óxido de Cr presente en los aceros inoxidables puede dar lugar a especies gaseosas con Cr<sup>6+</sup> tipo óxido o oxihidróxido, que migran dentro de los electrodos de oxígeno y son reducidas en los TPBs a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aumentando notablemente la resistencia de polarización.

de los óxidos a partir de los cuales se han fabricado las celdas. Las altas temperaturas de fabricación (sinterizado) y operación favorecen la difusión de especies que puede implicar la acumulación de elementos que se encuentran en trazas en los materiales de partida, como puede ser Si, Na, Al, Mg, Mn... Esta acumulación tiene lugar en los TPBs del material, desactivándolos de cara a las reacciones electroquímicas de electrodo. Por ejemplo se ha demostrado la formación sobre las interfaces Ni/YSZ de fases vítreas de silicatos de sodio, muy móviles y reactivos por su baja viscosidad y favorecidas por las altas concentraciones de agua. Si bien a nivel de laboratorio de investigación es relativamente fácil el control de estos contaminantes y el uso de óxidos de gran pureza, si se quiere aspirar a una fabricación a gran escala la degradación de los dispositivos por contaminantes presentes en óxidos y gases reactivos es un factor a tener muy en cuenta.

### 3 Conclusiones

El ser humano se enfrenta al gran reto de tener que cambiar drásticamente su sistema energético para no tener que cambiar su estilo de vida y capacidad de desarrollo. Esto se traduce en un futuro próximo en la cooperación de diferentes tecnologías y agentes para satisfacer los requerimientos de este nuevo paradigma, entre los que destaca la necesidad de descarbonización de la generación y uso de la energía, entre otros: dispositivos cada vez más eficientes que impliquen menor consumo, aumento de la proporción de energía proveniente de renovables o uso de nuevos vectores no contaminantes como el hidrógeno.

La ansiada producción de hidrógeno verde ha supuesto el auge de tecnologías de electrólisis acoplada a energías renovables que aporten la electricidad necesaria para llevar a cabo el proceso de disociación del agua. Las ventajas, por razones termodinámicas, que tiene el llevar a cabo dicha electrólisis a alta temperatura ha conllevado el desarrollo de numerosos materiales cerámicos que conformen los distintos componentes de los dispositivos SOEC de óxido sólido. Al comprender y manipular los defectos cristalinos de estas cerámicas, los científicos e ingenieros pueden diseñar materiales con propiedades electroquímicas personalizadas. Sin embargo, la alta temperatura de trabajo, si bien es una aliada a la hora de aumentar la eficiencia eléctrica de la electrólisis, permitir el transporte de especies iónicas en conductores sólidos y disminuir resistencias de polarización de electrodo, se convierte

en el principal adversario a la hora de asegurar estabilidad y baja degradación a medio y largo plazo. En este trabajo se recogen diferentes alternativas en cuanto a materiales para aplicaciones SOEC, exponiendo sus limitaciones y buscando alternativas de optimización.

Lo que parece claro es que por fin ha comenzado la transición hacia un nuevo modelo y esta vez no va a haber vuelta atrás: la economía del hidrógeno va a ser una realidad. Al fin y al cabo, el futuro será verde o no será.

## Referencias

- [1] X.Wu, *Science*, 2012, 336(6089):1696–700
- [2] W. Nernst (1901). U.S. Patent No. 685,730
- [3] K. Szymborski, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 1984, 14 (2): 317–355.
- [4] K. Funke, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2013, 14 043502
- [5] N.M. Sammes, R. Bove, J. Pusz (2006). *Solid Oxide Fuel Cells*. In: Sammes, N. (Eds) *Fuel Cell Technology. Engineering Materials and Processes*. Springer, London.
- [6] H.H. Möbius, *J Solid State Electrochem* (1997) 1: 2–16
- [7] K. Mizushima *et al*, *Mater. Res. Bull.*, 1980, 15, 783
- [8] A. Hauch *et al*, *J. Mater. Chem.*, 2008,18, 2331–2340
- [9] M.B. Mogensen (2020). Thermodynamics of high temperature H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> electrolysis. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.12652322.v1>
- [10] A. Roy *et al*, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 1964–1979
- [11] L. Mingyi *et al*, *J. Power Sources*, 2008, 177(2), 493–499
- [12] B.C.H. Steele. *Solid State Ionics*, 2000, 129:95–110
- [13] C Lenser. *J Power Sources*, 2022, 541:231505
- [14] M Li M. *Electrochimica Acta*, 2022, 426:140771
- [15] E.D. Wachsman, *Science*, 2011, 334 (6058)



- [16] M. Feng, J.B. Goodenough. *Eur J Solid State Inorg Chem*, 1994, 31:663–672
- [17] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita. *J Am Chem Soc*, 1994, 116:3801–3803
- [18] A. Robles-Fernández, A. Orera, R.I. Merino, P.R. Slater. *Dalton Trans.*, 2020,49, 14280–14289
- [19] M.García-Fernández *et al*, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 78 (2008) 054424
- [20] P.G. Radaelli and S.-W.Cheong, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 66 (2002)094408.
- [21] S.P. Jiang, *Solid State Ionics*, 2002, 146(1) 1
- [22] S.B. Adler *et al*, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3554
- [23] M.A. Morales-Zapata *et al*, *Electrochimica Acta*, 2023, 444, 141970
- [24] A. Tarancón, M. Burriel *et al*, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(19) , 3799
- [25] J. Song *et al*, *J. Mater. Chem. A*, 8 (2020), pp. 22206–22221
- [26] A. Perrichon, A. Piovano, *et al*, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 1557–1564
- [27] A. Chroneos, D. Parfitt, J.A. Kilner and R.W. Grimes, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 266–270.
- [28] M. Trini *et al*, *J Power Sources*, 2020, 450:227599
- [29] M-J. Lee *et al*, *J Nanosci Nanotechnol*, 2021, 21:3842–3846
- [30] C. Neofytidis *et al*, *Int J Energy Res*, 2020, 44:10982–10995
- [31] D. Neagu *et al*, *Nature Commun*, 2015, 6
- [32] D. Neagu *et al*, 2023 *J. Phys. Energy* 5 031501
- [33] O Kwon *et al*, *Nat. Commun.*, 2017, 8 15967
- [34] A.K. Opitz *et al*, *Nat. Commun.*, 2020, 11 4801
- [35] V. Kyriakou *et al*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 258, 117950
- [36] S. He *et al*, *Appl Catal B: Environ*, 2021, 298
- [37] S. Hou *et al*, *Electrochimica Acta*, 2019, 301, 63–68
- [38] Y. Yang *et al*, *Journal of Power Sources* , 2020, 478, 229082

- [39] Y Wang Y *et al*, 2020, J Mater Sci Technol 55:35–55
- [40] Y. Matus, L.C. De Jonghe, X.-F. Zhang, S.J. Visco and C.P. Jacobson, Proc. Electrochem. Soc., 2003, 2003–7, 209–213.
- [41] C. Graves, S.D. Ebbesen, S.H. Jensen, S.B. Simonsen and M.B. Mogensen, Nat. Mater., 2015, 14, 239–244
- [42] R. Knibbe, M.L. Traulsen, A. Hauch, S.D. Ebbesen and M.B. Mogensen, J. Electrochem. Soc., 2010, 157, B1209–B1217.
- [43] B.-K. Park, Q. Zhang, P.W. Voorhees and S. A. Barnett, Energy Environ. Sci., 2019, 12, 3053–3062
- [44] M.A. Laguna-Bercero, R. Campana, A. Larrea, J.A. Kilner and V.M. Orera, J. Power Sources, 2011, 196, 8942–8947.
- [45] A.V. Virkar, G. Tao (2015). Int J Hydrogen Energy 40(16):5561–5577; A.V. Virkar (2010). Int J Hydrogen Energy 35(18):9527–9543; A.V. Virkar (2007). ECS Trans 7(1):443–454
- [46] L. Zhang, L. Zhu and A.V. Virkar, J. Electrochem. Soc., 2019, 166, F1275–F1283.
- [47] T. Jacobsen and M.B. Mogensen, ECS Trans., 2008, 13, 259–273.
- [48] T. Jacobsen, C. Chatzichristodoulou and M.B. Mogensen, ECS Trans., 2014, 61, 203–214.
- [49] K. Sasaki and J. Maier, Solid State Ionics, 2000, 134, 303–321
- [50] M.A. Laguna-Bercero and V.M. Orera, Int. J. Hydrogen Energy, 2011, 36, 13051–13058.
- [51] A. Mineshige, T. Taji, Y. Muroi, M. Kobune, S. Fujii, N. Nishi, M. Inaba and Z. Ogumi, Solid State Ionics, 2000, 135, 481–485.
- [52] M.B. Pomfret, J.C. Owrutsky and R.A. Walker, J. Phys. Chem. B, 2006, 110, 17305–17308.
- [53] E. Brightman, R. Maher, G. J. Offer, V. Duboviks, C. Heck, L. F. Cohen and N. P. Brandon, Rev. Sci. Instrum., 2012, 83, 1–7.
- [54] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin and V.V. Kveder, ECS Trans., 2015, 68, 2093–2103.

- [55] T. Matsui, K. Eguchi, T. Furukawa, T. Okanishi, H. Muroyama and K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, 163, F1146–F1150.
- [56] F. Iguchi, S. Onuki, M. Shimizu, T. Kawada and H. Yugami, *J. Ceram. Soc. Japan*, 2017, 125, 213–217.
- [57] M.J. Dejneka, A. Streltsov, S. Pal, A.G. Frutos, C.L. Powell, K. Yost, P.K. Yuen, U. Müller and J. Lahiri, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2003, 100, 389–393.
- [58] D.H. Prasad, S.Y. Park, H.-I. Ji, H.-R. Kim, J.-W. Son, B.-K. Kim, H.-W. Lee and J.-H. Lee, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 3467–3476.
- [59] M.D. Chambers and D.R. Clarke, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2009, 39, 325–359.
- [60] X. Zhou, S. Jiang, G. Xiang, X. Tang, X. Luo, L. Li and X. Zhou, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, 101, 3076–3085
- [61] X. Zhou, S. Jiang, G. Xiang, X. Tang, X. Luo, L. Li and X. Zhou, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, 101, 3076–3085.
- [62] M.D. Chambers and D.R. Clarke, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2009, 39, 325–359.
- [63] A. Robles-Fernández. *Journal of The Electrochemical Society*, 2022, 169 (4), 044503
- [64] R. Petri, E. Tang, T. Wood, C. Brown, M. Casteel, M. Pastula, M. Richards, 2016 Annual Progress Report II, B 5 (2017) 1–3
- [65] A.V. Virkar, G. Tao, *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40:5561–5577
- [66] C. Graves, S.D. Ebbesen, S.H. Jensen, S.B. Simonsen and M.B. Mogensen, *Nat. Mater.*, 2015, 14, 239–244.
- [67] G.A. Hughes, K. Yakal-Kremski and S.A. Barnett, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 17257–17262
- [68] Y. Song, X. Zhang, Y. Zhou, Q. Jiang, F. Guan, H. Lv, G. Wang, X. Bao, *Energy Storage Mater.* 13 (2018) 207–214
- [69] H. Zheng, Y. Tian, L. Zhang, B. Chi, J. Pu, L. Jian, *J. Power Sources* 383 (2018) 93–101
- [70] S. Shahrokhi, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(52, 27), 23091–23100

- [71] M.A. Laguna-Bercero, A.R. Hanifi, H. Monzón, J. Cunningham, T.H. Etsell, P. Sarkar, *J Mater Chem A*, 2014, 2:9764–9770
- [72] A. Orera, *J. Mater. Chem. A*, 2022,10, 2541–2549
- [73] M.B. Mogensen, *Fuell CElls*, 2021, 21 (5), 415–429
- [74] S. Ovtar *et al*, *Nanoscale*, 2019, 11, 4394
- [75] C. Hunt *et al*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43 (32), 15531–15536
- [76] C. Chatzichristodoulou *et al*, *Electrochimica Acta*,2016, 189, 265–282,
- [77] S.B. Yu, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, 1427.

## Black Holes Expansion and Dark Energy Interaction

Antonio Peña Peña

Escuela Politécnica Superior

Universidad Autónoma de Madrid, 28049-Cantoblanco, Spain

### Abstract

In this paper, we propose a new solution to the field equations of general relativity by considering the case of a perfectly spherical and irrotational black hole of uniform and constant density whose size is cosmological. Due to the expansion of the universe, the axial coordinate of its interior should expand at the same rate as the scale factor of the Friedman-Lemaître-Robertson-Walker cosmology, making the body's volume grow proportional to  $a^3$ . We study the consequences of the black hole not falling apart due to its diminishing density, as a result of which we encounter that it must gain mass presumably from its interior dark energy. We also show how black holes cannot coexist in the same universe with white holes if  $\Lambda \neq 0$ . Namely, we conclude that a white hole can only exist with  $\Lambda \leq 0$  and black holes with  $\Lambda \geq 0$  (like ours), being a compelling explanation as to why we have not found any so far. Only when  $\Lambda = 0$  could both bodies been observed, although not necessarily.

**Keywords:** cosmology, black holes, white holes, dark energy, astrophysics, general relativity.

## 1 Introduction

Since Schwarzschild's discovery of the metric that bears his name, we have known about the singularity that occurs at the centre of an irrotational, perfectly spherical and electrically uncharged black hole. According to the work developed by the German researcher, when a certain amount of mass  $M$  is concentrated in a spherical region of radius  $r_s = 2GM/c^2$ , where  $G$  is the gravitational constant and  $c$  is the speed of light in a vacuum, then a black hole is formed. It is characterised by the fact that nothing can escape from it once inside, since the escape velocity is greater than  $c$ .

Also, since the work of Friedman, Lemaître, Robertson and Walker, and subsequent confirmation by Hubble, we know that the universe is expanding, although this effect is only visible at cosmological scales (megaparsecs). Such an expansion should also be observed in the interior of an extraordinarily large black hole, if such a body could ever form. In that scenario, it could happen that the distance between particles at the outermost and central regions of the black hole grows at a rate such that they could not come significantly closer. In fact, it may happen that the expansion velocity is greater than the particle's motion speed, and thus the particles will be moving away from each other. And from the black hole's centre of mass as well.

This would be the scenario experienced by any observer inside the black hole. The proper radial distance between the hole's centre and its position would be infinite, as the singularity at  $r = 0$  points out, so the observer inexorably experiences this dilation effect in its entirety. After all, it is at a (more than) cosmological scale. Hence, a black hole could fall apart if its mass is conserved but its radial coordinate  $r$  increases until it exceeds the Schwarzschild radius. If  $r > r_s$  were to occur, then inevitably the black hole and its singularity would be torn apart, leaving a pool of mass that expands indefinitely along with the expansion of the universe itself.

In this paper, we study this scenario. To do so, we detail a new solution to the Einstein field equations in which we take into account the expanding effect of the spatial coordinates inside the spherical body. We then come to a number of conclusions which are listed in the corresponding section at the end of this article. Among them are (1) the impossibility for white and black holes to coexist in the same universe with a non-zero cosmological constant—one or the other are exclusive to universes in which  $\Lambda \leq 0$  or  $\Lambda \geq 0$ , respectively—; (2) dark energy interaction with the black hole and how the latter gains energy from the

former; as well as (3) why evaporation due to Hawking radiation cannot occur for any dark-energy-expanding black hole. All these inferences can be proven right or wrong depending on the empirical results obtained by astronomical observation: this theory predicts black hole's volume will grow  $a^3$  over time, being  $a$  the scale factor of Friedman-Lemaître-Robertson-Walker cosmology. This is because the following solution is based on a *principle of permanence*: despite the expansion of the universe, the black hole does not fall apart but grows proportionally by gaining mass in the process.

## 2 New solution to the field equations of general relativity

Imagine the reader a black hole of cosmological size, perfectly spherical, electrically uncharged, irrotational, and whose matter and energy density are both uniform and constant in any region of it. If outside the body there is only dark energy (represented by the cosmological constant), this leaves the field equations as follows:

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{2}Rg_{\mu\nu} + \Lambda g_{\mu\nu} = 0 \quad (1)$$

Since we are dealing with cosmological scales,  $\Lambda g_{\mu\nu}$  does not become negligible and we cannot ignore it. If we operate Eq. (1) by multiplying by  $g^{\mu\nu}$  both sides of the equation to find the Ricci scalar  $R$ , we are left with:

$$\begin{aligned} R_{\mu\nu}g^{\mu\nu} - \frac{1}{2}Rg_{\mu\nu}g^{\mu\nu} + \Lambda g_{\mu\nu}g^{\mu\nu} &= 0 \\ R_{\mu}^{\mu} - \frac{1}{2}R\delta_{\mu}^{\mu} + \Lambda\delta_{\mu}^{\mu} &= 0 \\ R &= 4\Lambda \end{aligned} \quad (2)$$

Similarly, replacing  $R = 4\Lambda$  in Eq. (1) we find that:

$$R_{\mu\nu} = \Lambda g_{\mu\nu} \quad (3)$$

Given the characteristics of the black hole we are analysing, the distances between any two points far apart in its interior would have to reflect the expansion of the universe we see driven by dark energy, so we must scale its basis vectors by the usual scale factor  $a(t) \geq 1 \forall t$  in the Friedman-Lemaître-Robertson-Walker metric. Thus, assuming that the hole we are analysing maintains at all times a radius equivalent to the Schwarzschild radius  $r_s$ , we have:

$$r_a = ar_s = \frac{2GM}{c^2}a \quad (4)$$

Assuming that the time scaling of  $r_a$  is not due to a changing gravitational constant  $G$  or vacuum velocity of light  $c$ , then we have that for this growth in the radial extension of the black hole is by a proportional increase in the mass  $M$  it contains, which becomes explicitly time dependent. The Schwarzschild metric thus becomes:

$$ds^2 = c^2 \left(1 - \frac{r_a}{r}\right) dt^2 - a^2 \left(1 - \frac{r_a}{r}\right)^{-1} a dr^2 - a^2 r^2 (d\theta^2 + \sin^2 \theta d\phi^2) - 2cad\omega^2 \quad (5)$$

where  $d\omega^2 = \mathcal{A}(t, r) dt dr + \mathcal{B}(t, r) dt d\theta + \mathcal{C}(t, r) dt d\phi$  and  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$  and  $\mathcal{C}$  are explicitly time and radial coordinate dependent functions. We know this because:

- (1) At  $a(t_0) = 1$ , the metric should reduce to the Schwarzschild one, entailing  $\mathcal{A} = \mathcal{B} = \mathcal{C} = 0$  at  $t_0$  (the instant of the black hole's formation). This also requires  $\Lambda = 0$  to arrive at  $R_{\mu\nu} = 0$ . This means that it is not sufficient only to have a constant scale of  $a = 1$ : it also needs the time symmetry that appears without considering dark energy. Therefore,  $d\omega^2$  is implicitly time-dependent.
- (2) When  $r \rightarrow \infty$ , the metric must reduce to the Friedman-Lemaître-Robertson-Walker metric while maintaining the expanding character at a distance far enough away that the effect of the black hole mass does not curve space. Therefore,  $d\omega^2$  is also radius dependent.

At first glance, we cannot know the values of the three functions except at infinity and  $t_0$ , when all of them tend to zero. Notice that the values of  $\partial_\theta$  and  $\partial_\phi$  get bigger when we go away from the centre of the sphere (as happens with time), so time and angular coordinates are not orthogonal to each other. Nonetheless, we may find useful information transforming the metric to Eddington-Finkelstein coordinates, in which the expression of the Ricci tensor greatly simplifies. To do this, we must find the equation for the path of an incoming light beam following a radial trajectory parameterised by a variable  $\lambda$ . But, because of the three functions  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$  and  $\mathcal{C}$ , we only know the values they will take at  $r \rightarrow \infty$  (by definition, zero), and thus, we are only going to focus on the  $r \rightarrow \infty$  case. Following the development we go from:

$$0 = \left\| \frac{d}{d\lambda} \right\|^2 \quad (6)$$

To (defining  $\lambda = r$ ):

$$\frac{\partial ct}{\partial r} = \frac{\pm a}{c \left(1 - \frac{r_a}{r}\right)} \quad (7)$$



### 2.1 Eddington-Finkelstein coordinates ( $r \rightarrow \infty$ case)

To convert to Eddington-Finkelstein coordinates, we follow the usual procedure being  $\mathcal{A} = \mathcal{B} = \mathcal{C} = 0$  at  $r \rightarrow \infty$ . We define the basis vectors corresponding to the time delay  $u = ct \mp r_t^*$  and the radial coordinate of the beam path  $r_{\text{traj}} = r$ , where  $r_t^* = \frac{a}{c} \left( r + r_a \ln \left| \frac{r}{r_a} - 1 \right| \right)$ . By solving for  $ct$  and  $r$ , we can solve for  $u$  and  $r_{\text{traj}}$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial u} &= \frac{\partial ct}{\partial u} \frac{\partial}{\partial ct} + \frac{\partial r}{\partial u} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial ct} \\ \frac{\partial}{\partial r_{\text{traj}}} &= \frac{\partial ct}{\partial r_{\text{traj}}} \frac{\partial}{\partial ct} + \frac{\partial r}{\partial r_{\text{traj}}} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} \pm \frac{\partial}{\partial ct} \frac{a}{c} \left( 1 - \frac{r_a}{r} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (8)$$

This leads us to the values of the metric we are looking for:

$$\begin{aligned} g_{uu} &= \left( \frac{\partial}{\partial u} \right)^2 = c^2 \left( 1 - \frac{r_a}{r} \right) \\ g_{rr} &= \left( \frac{\partial}{\partial r_{\text{traj}}} \right)^2 = 0 \\ g_{ur} &= g_{ru} = \frac{\partial}{\partial u} \frac{\partial}{\partial r_{\text{traj}}} = \pm ca \end{aligned} \quad (9)$$

Where  $g_{rr} = 0$  as expected for the case  $r \rightarrow \infty$ . Thus, in this scenario, the metric reduces to the Schwarzschild metric scaled by  $a$ :

$$g_{\mu\nu} = \begin{bmatrix} c^2 \left( 1 - \frac{r_a}{r} \right) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -a^2 \left( 1 - \frac{r_a}{r} \right)^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -a^2 r^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -a^2 r^2 \sin^2 \theta \end{bmatrix} \quad (10)$$

In Eddington-Finkelstein coordinates:

$$g_{\mu\nu} = \begin{bmatrix} c^2 \left( 1 - \frac{r_a}{r} \right) & \pm ca & 0 & 0 \\ \pm ca & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -a^2 r^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -a^2 r^2 \sin^2 \theta \end{bmatrix} \quad (11)$$

Both expressed under the convention  $(+ \ - \ - \ -)$ , with  $\alpha \equiv a(u, r)$  denoting the scale factor, which becomes dependent on both  $u$  and  $r$ . Overall, we have confirmed the decreasing character of  $g_{tr}$  and  $g_{ur}$  with  $r$  as well as the property that this metric reduces appropriately to the Friedman-Lemaître-Robertson-Walker or Schwarzschild metrics as the case may be:

- (1) If we calculate the limit of  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$  and  $\mathcal{C}$  when  $r \rightarrow \infty$  we see that they give zero, together with the elements inversely proportional to  $r$  in  $g_{tt}$  and  $g_{rr}$ . Thus, when  $r \rightarrow \infty$  the metric reduces to the Friedman-Lemaître-Robertson-Walker metric.
- (2) On the other hand, if we define  $a = 1$  for all values of  $t$ , then the time symmetry causes the non-diagonal components of the metric to cancel out. Also, given the unit value of the scale factor, this would reduce the value of the diagonal to the same as the Schwarzschild metric diagonal. However, it should be noted that we can only define  $a = 1$  constant if also  $T_{\mu\nu} = \Lambda g_{\mu\nu} = 0$  as null constants: otherwise, even if  $a = 1$ , if it is also true that  $\partial_{ct}a > 0$  then the metric will not reduce to the Schwarzschild one. Therefore, the expression of  $\alpha$  is completely unknown, since it does not necessarily reduce to 1 when  $r \rightarrow \infty$  due to the lack of time symmetry.

### 3 Theoretical consequences of the metric

#### 3.1 Black and white holes can only coexist when $\Lambda = 0$

By the properties of the Christoffel symbols, the Ricci tensor will not be affected by the sign we choose in  $g_{ur} = g_{ru}$  for the case  $r \rightarrow \infty$ . Thus, we arrive via Eq. (3) by equating  $R_{ur} = \Lambda g_{ur}$ :

$$\Lambda = \mp \left[ \frac{GM\alpha'}{c^2 r^2 \alpha^2} + \frac{\alpha' \dot{\alpha}}{c \alpha^3} - \frac{GM\alpha''}{c^2 r \alpha^2} - \frac{GM(\alpha')^2}{c^2 r \alpha^3} - \frac{3\dot{\alpha}'}{c \alpha^2} - \frac{2\dot{\alpha}}{c r \alpha^2} \right] \quad (12)$$

Where the content inside the brackets is a constant equivalent to the cosmological constant. For brevity, we have added a dot on top of the corresponding letters to represent the partial derivative with respect to  $u$  and the primed ones represent their partial derivatives with respect to  $r$ .

Because of a property of the Ricci tensor, which does not change its components sign even when the metric does, then the expression inside the bracket in Eq. (12) must also keep its sign for both the ingoing and outgoing versions of Eq. (11). However, the presence of  $\mp$  does change the value of the cosmological constant to positive or negative as the case may be. As we can see, for an ingoing metric  $\mp$  becomes positive, while for the outgoing one the negative counterpart is chosen. This means that in order to have a black hole or a white hole, cosmological constants of opposite sign or equal to zero (where the  $\mp$  term would be irrelevant) are necessary. Considering that we have only sighted black holes and

the measurements point to a positive cosmological constant [CK01], we deduce that the expression inside the parenthesis is also positive. Thus, the equation tells us that a black hole (ingoing) can only occur with  $\Lambda \geq 0$  and a white hole (outgoing) only with  $\Lambda \leq 0$ , being both able to coexist in the same universe only when  $\Lambda = 0$ .

Other works in the literature have also discussed theoretical hurdles to encounter a white hole. They would suffer an exponentially growing instability that converts them into black holes [E23], effectively denying us the ability to witness one. Furthermore, even if formally possible, causality does not hold in classical white hole solutions and thus they lack of physical sense [G22a], making them impossible to form in reality. Our solution goes to a more fundamental level, directly negating their existence in a universe with  $\Lambda > 0$ . Used in combination with cited works, there is a good chance that white holes do not appear in a universe with  $\Lambda \leq 0$  either.

### 3.2 Gaining energy

The volume  $V$  of this metric is given by the spatial integral over the volume component in the region  $\Omega$  occupied by the black hole, which is:

$$V = \int_{\Omega} \sqrt{-g} dr d\theta d\phi \quad (13)$$

The volume expression reduces to Schwarzschild's scaled by  $a^3$  for an observer infinitely far from the body:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 a^3 \quad (14)$$

As we have said, this is correct as long as we consider a large  $r$ . In our case, where we have a cosmological black hole, this principle also holds, so the volume of our imaginary body grows proportionally to  $a^3$ . Thus, equating  $R = r_s$ , we have:

$$V = \frac{8\pi G^3 M^3 a^3}{3c^6} \quad (15)$$

For a black hole whose radius always remains fixed at the Schwarzschild radius as the expansion proceeds. However, if this property is fulfilled, whereby although the space within the black hole's event horizon increases and its amount of energy and baryonic matter remains constant, then if the black hole's volume keeps growing constantly and proportionally to  $a^3$  this leads us to conclude that the body *gains mass* for each additional infinitesimal radial unit whose volume growth reflects.

As we posed at the beginning of the paper, this energy increment proportional to  $a^3$  must be, in case of occurring, due to the expansion of space inside the black hole. For a sufficiently large one, the spacetime of an interior region close to its event horizon is closely Minkowskian. This implies, that the expansion of the universe may happen on it. Rolling this logic back to small black holes, any level of expansion inside any black hole would produce an attainment of mass equivalent to the dark energy “produced” by the interior expansion, meaning that this form of energy *interacts* with the black hole and should be taken into account to measure its total mass.

[F23] provided observational evidence consistent with our results, although by using a distinct theoretical background. They support their findings based on a Kerr metric embedded in an expanding universe, with strong spin, arbitrary Robertson-Walker asymptotics, dynamical mass, and interior vacuum energy equation of state. Even though they do not propose a formal solution with all these properties, they arrived at a value of  $k = 3.11^{+1.19}_{-1.33}$  for  $V \propto a^k$  at 90% confidence by examining the growth of supermassive black holes in elliptical galaxies over  $0 < z \lesssim 2.5$ . As we can see,  $k = 3$  falls within the range of possible values at this interval, excluding  $k = 0$  at 99.98% confidence.

The simplest solution including both the cosmological constant and a spherical body in general relativity is the de Sitter-Schwarzschild metric, which describes a black hole in a causal patch of de Sitter space. This spacetime has a non-zero cosmological constant that affects its dynamics, counting with a cosmological horizon. Nonetheless, in this solution the black hole does not undergo any expansion, consequently assuming no interaction between it and dark energy takes place. Other approaches have demonstrated how, considering a black hole universe, an expansion inside a black hole can occur in co-moving coordinated without having to draw upon dark energy to explain it [G22b,23], as  $r_s$  can work as a cosmological constant (with  $\Lambda = 3/r_s^2$ ). In physical or proper coordinates though, its behaviour becomes asymptotically static.

### 3.3 Evaporation

The increase in mass of the black hole we are analysing occurs at a much faster rate than that of the Hawking radiation, so it is of interest to find out what size requirements the body would have to meet in order to actually evaporate. The time it takes to evaporate is

given by [LP03]:

$$t_{\text{ev}} = \frac{5120\pi G^2 M^3}{\hbar c^4} \implies M = \sqrt[3]{\frac{\hbar c^4 t_{\text{ev}}}{5120\pi G^2}} \quad (16)$$

If we consider that spacetime doubles in size every  $10^{10}$  years, we can define  $t_{\text{ev}} \approx 10^{10}$  yr and  $r_s = 2GM/c^2$  as the Schwarzschild radius, giving  $r_s \approx 7.3 \times 10^{-19}$  m with  $M \approx 4.92 \times 10^8$  kg  $\approx 2.46 \times 10^{-22} M_\odot$ , where  $M_\odot$  is a solar mass. In case it's dark energy the cause of the universe's expansion, as all black holes should interact with this energy according to our solution, it follows that these calculations tell us that no known black holes, whose masses are greater than a solar mass, will ever eventually evaporate. It is also difficult to devise a process by which a black hole of radius  $r_s \approx 7.3 \times 10^{-19}$  m could ever form [Y23]—if anything, we know that it would be caused by fluctuations in the density of the universe [H13]—so it is possible that nature itself is settled for a strict lack of such a process so that no black hole could ever disappear. However, because we are not certain that the universe could be arranged in such a way, we cannot say that  $7.3 \times 10^{-19}$  m, is any lower limit to the radius a black hole can have. Even though it is difficult to think of a way to concentrate  $4.92 \times 10^8$  kg in a perfectly symmetrical sphere smaller than the upper limit for a quark.

## 4 Conclusion

In this article, we have presented a new solution to the Einstein field equations in which we consider the possible effects that the expansion of the universe could have on the behaviour and evolution of a black hole. For this purpose, we have considered a Schwarzschild black hole whose radial coordinate is scaled according to the Friedman-Lemaître-Robertson-Walker scale factor. Thanks to this, we have been able to develop the equations to find a set of mathematical expressions helping us to conclude:

- (1) In a universe there can only and exclusively be white or black holes, depending on  $\Lambda < 0$  or  $\Lambda > 0$ , respectively. Both bodies could only coexist (even though not necessarily) when  $\Lambda = 0$ .
- (2) Black holes whose interior expands (presumably all black holes, not only large ones), gain mass by incorporating to theirs the emerging dark energy. That is the only way an expanding black hole can keep from disappearing (caused by a reduction in

pressure) if it does not absorb any outer mass. Nonetheless, this does not mean that black holes are the source of dark energy; rather, it implies that these bodies can interact with it.

- (3) No expanding black hole can ever evaporate, since Hawking radiation is extremely slow compared to the emergence of additional mass.

For these three conclusions to be fulfilled, the assumption we have made throughout the article must also be correct:

- (4) The expansion of the universe takes place in the interior of black holes too, whose volume must therefore grow at a rate directly proportional to  $a^3$  for an observer at a large distance from it.

Consequently, the black hole gains mass (energy) whose source is presumably dark energy itself. This last point, that a black hole grows at a rate equivalent to the rate of the universe, is a prediction that can be experimentally verified by observation. As we mentioned, recently [F23] provided substantial evidence pointing to the fact that for low redshift ( $z \lesssim 2.5$ ) the prediction is true at a 90% confidence level. On the other hand, [Le23] did not find any correlation whatsoever for active galactic nuclei at high redshifts of  $z > 4$ . Further and more precise data is required yet to validate or reject the proposals of this paper.

## References

- [A20] Aghanim, N. *et al.* (2020). Planck 2018 results: VI. Cosmological parameters. *Astronomy & Astrophysics*, **641**(id.A6), 67 pp. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201833910>
- [CK01] Carmeli, M. and Kuzmenko, T. (2001). Value of the cosmological constant: Theory versus experiment. *AIP Conference Proceedings*, **586**(1), 316-318. <https://doi.org/10.1063/1.1419571>
- [E23] Eardley, D.M. (1974). Death of White Holes in the Early Universe. *Physical Review Letters*, **33**, 442. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.33.442>
- [F23] Farrah *et al.* (2023). Observational Evidence for Cosmological Coupling of Black Holes and its Implications for an Astrophysical Source of Dark Energy. *The Astrophysical Journal Letters*, **944**, L31. <https://doi.org/10.3847/2041-8213/acb704>

- [G22a] Gaztanaga, E. (2022). White Holes are Christmas Magic. *Preprints*, (2022120447). <https://doi.org/10.20944/preprints202212.0447.v1>
- [G22b,23] Gaztanaga, E. (2022). The Black Hole Universe Part I. *Symmetry*, **14**(9), 1849. <https://doi.org/10.3390/sym14091849> - The Black Hole Universe Part II. *Symmetry*, **14**(10), 1984. <https://doi.org/10.3390/sym14101984>
- [H13] Harada, T., Yoo, C.-M., & Kohri, K. (2013). Threshold of primordial black hole formation. *Physical Review D*, **88**(8). <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.88.084051>
- [Le23] Lei, L., Zu, L., Yuan, GW. *et al.* Black holes as the source of dark energy: A stringent test with high-redshift JWST AGNs. *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **67**, 229811 (2024). <https://doi.org/10.1007/s11433-023-2233-2>
- [LP03] LoPresto, M.C. (2003). Some Simple Black Hole Thermodynamics. *The Physics Teacher*, **41**(5), 299-301. <https://doi.org/10.1119/1.1571268>
- [R09] Ryder, L. (2009). *Introduction to General Relativity*. Cambridge University Press. <https://www.cambridge.org/es/universitypress/subjects/physics/astrophysics/introduction-general-relativity-1?format=PB&isbn=9781108798372>
- [Y23] Yuan, G.-W., Lei, L., Wang, Y.-Z., Wang, B., Wang, Y.-Y., Chen, C., Shen, Z.-Q., Cai, Y.-F., & Fan, Y.-Z. (2023). Rapidly growing primordial black holes as seeds of the massive high-redshift JWST Galaxies. *arXiv*, (2303.09391). <https://doi.org/10.48550/arXiv.2303.09391>





## JOSÉ LONGÁS PELLICENA. Académico de Honor

Antonio Elipe

Presidente



### 1. A modo de introducción

La figura de *Académico de Honor* ya aparecía en los primeros estatutos de 1916 elaborados por los Académicos fundadores. Sin embargo, hasta fechas recientes la Academia no la había empleado. Fue en Sesión ordinaria de 20 de marzo de 2019 cuando se reformó el Reglamento de Régimen interior de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza para el desarrollo de la figura de los Académicos de Honor, de modo que al Artículo 2 se le añade:

*La Academia podrá designar discrecionalmente, y sin límite de número, Académicos de honor a personas de méritos relevantes, a Académicos numerarios que, habiendo tenido una dedicación notable a la Academia, no puedan seguir manteniendo la dedicación exigible y así lo soliciten, y a Académicos numerarios que, por motivos razonados de situación personal o baja disponibilidad, sean propuestos por la Academia o por las Secciones.*

Con esta modificación, el primer nombramiento de Académico de honor recayó en el Excmo. Sr. D. Luis Joaquín Boya Balet, anterior Presidente de la Academia y ya enfermo. El segundo fue el Ilmo. Sr. D. Rafael Núñez-Lagos Roglá, que recién había dimitido como Presidente de la Sección de Físicas; ambos procedían de la Academia y sus nombramientos tuvieron lugar en 2019.

La siguiente propuesta de nombramiento de Académico de honor se realizó en Sesión ordinaria de 10 de junio de 2020. En ella, cito textualmente la correspondiente acta:

*“El Sr. Presidente explica que ha creído necesario tomar la iniciativa de nombramiento de Académicos de Honor en personas de relevantes méritos y proyección social. Este espíritu estuvo presente en los académicos fundadores. Más tarde en la modificación del Reglamento de 1972 la misma intención motivó la creación de esta la figura de académico honorífico pero que nunca se aplicó. En la pasada Junta de Gobierno, se propusieron distintos candidatos y perfiles llegando al acuerdo de proponer al Sr. D. José Longás Pellicena. Este ingeniero industrial aragonés ha ejercido gran parte de su actividad profesional en BSH electrodomésticos en Zaragoza. Ha sido y es un firme impulsor y defensor del tejido industrial de España, y un gran promotor de iniciativas de acercamiento e intercambio de conocimientos entre la empresa con la Universidad”.*

Dicha propuesta fue aprobada por unanimidad, en votación secreta, de los Académicos. La comunicación oficial al Sr. Longás se realizó en 15 de junio y ese mismo día, unas pocas horas más tarde, este Presidente recibía un correo electrónico del Sr. Longás que transcribo:

De: Jose Longas Pellicena <jplongas@gmail.com>  
Asunto: Re: Académico de Honor  
Fecha: 15 de junio de 2020, 21:43:01 CEST  
Para: Antonio Elipe <elipe@unizar.es>

Estimado prof. Elipe,  
Es para mí un orgullo y un honor aceptar el nombramiento de Académico de Honor por parte de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza.  
Estoy a su disposición para concretar los detalles.  
Reciba un cordial saludo junto a mi agradecimiento a los miembros de la Real Academia.

José Longás

La situación de pandemia en que vivíamos entonces aconsejaba no precipitarse con el acto de recibimiento al nuevo Académico de honor. Pero por desgracia, desconocíamos que José Longás fallecería el 17 de mayo de 2021, sin haber podido entregarle el Diploma y la Medalla acreditativos de su condición de Académico de honor. Transcurrido un tiempo prudencial, nos pusimos en contacto con su hijo José Longás Viejo para organizar el acto que no pudimos hacerle en vida a su padre. Su buena disposición nos animó a convocar una sesión extraordinaria con dicho objetivo.

El Rector Mayoral se mostró muy favorable a participar en el Acto, ofreciendo el Paraninfo de la Universidad de Zaragoza para dicha sesión. Quisimos además que en la sesión participasen personas que habían tenido un contacto más estrecho en los aspectos relevantes por los que la Academia le había concedido el nombramiento: apoyo a la educación y formación profesional; liderazgo en una empresa tecnológica aragonesa con proyección internacional; fomento de la transferencia de investigación a la empresa. Para ello, contamos con los siguientes intervinientes que habían conocido bien a Pepe Longás y que no dudaron un instante en aceptar nuestra invitación: D. Pedro Baringo, Presidente del Grupo San Valero; D. Fernando Gil Bayona, Director General de BSH Electrodomésticos España; D. Felipe Pétriz, ex-rector de la Universidad de Zaragoza; y D. Manuel Doblaré, de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza, quien haría la *Laudatio* de José Longás. En las secciones siguientes aparecen los discursos pronunciados por los intervinientes.

La Sesión extraordinaria de entrega, *in memoriam*, del Título de Académico de Honor de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza a D. José Longás Pellicena tuvo lugar en el Aula Magna del edificio Paraninfo de la Universidad de



Zaragoza. Fue co-presidida por el Rector Mayoral y el Presidente Elipe, con la presencia de la familia Longás, numerosos amigos y empresarios. Al final de la Sesión, el Presidente hizo entrega del Título y Medalla de Académico de Honor a su viuda, Marian Viejo.

## **2. Fernando Gil Bayona, Director General de BSH Electrodomésticos España**

Pepe fue un gran líder y una persona de las que dejan huella. Tuve la ocasión de trabajar muy cerca de él por más de 15 años. Pepe era un gran conversador. Escuchaba mucho y siempre defendía sus puntos de vista, pero abierto a aceptar otras posturas o visiones que le convencieran.

Pepe y yo nos llevábamos 15 años, luego se podría decir que éramos de dos generaciones diferentes. Su mayor mochila y experiencia me ayudó mucho en mi evolución profesional. Uno reconoce y valora que su jefe sepa de qué habla, conozca el negocio, hable con los pies en la tierra. Así se granjea el respeto de los colaboradores.

Pepe daba autonomía, que es uno de los aspectos más motivantes en la relación jefe - colaborador. Daba consignas, expresaba su opinión y reconvenía cuando así lo consideraba. Pero siempre te dejaba hacer, con gran libertad de acción. Yo sabía que si necesitaba otro punto de vista, podría tirar de él en lo necesario.

Querría subrayar tres aspectos del aprendizaje que hice con él, vehiculizados en tres expresiones. La primera se refiere a la gestión del corto plazo. No te puedes elevar, debes conocer y cuidar lo que pasa cada día. No te debes dejar llevar por la inercia. La expresión era **“a las ocho de la mañana nuestra cuota de mercado es cero”**. Hay que gestionar el corto plazo. Sin él, no hay mañana.

La segunda expresión se centró en el hecho de llevar siempre la iniciativa, ser proactivo, planificar razonablemente, intentar visualizar el futuro despegándose del cepo del hoy, aceptando con grandes dosis de flexibilidad distintos escenarios. La expresión era **“siempre tienen que tener un plan B guardado en el cajón”**.

Y la tercera y última expresión y aprendizaje tenía que ver con el ser pragmático, desprenderse de dogmatismos, cuestionarse el proceder diario, mirar la misma realidad o hecho desde distintas perspectivas. Saber elegir qué batallas merecían la pena, que acciones había que dejar caer aunque gustaran mucho si no aportaban al fin último de la empresa.

La frase era **“hay que saber leer los grises”**. La realidad tiene muchos matices, es muy poliédrica, y hay que tomar decisiones donde el saldo entre beneficio y perjuicio sea el mejor. Y minimizar daños colaterales.

La convivencia con Pepe fue muy productiva, siempre se aprendía y tenía esa facilidad de sacarte de tu carril y mirar con espíritu crítico. Era muy trabajador, inteligente, directo, exigente y valoraba a las personas como el gran activo de una compañía.

Lo echaremos de menos.

### **3. Felipe Pétriz. Ex-rector de la Universidad de Zaragoza**

Sr. Rector de la Universidad de Zaragoza. Sr. Presidente de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza. Académicos, Sras. y Sres. Amigas y amigos.

Es para mí un honor poder pronunciar hoy y aquí unas palabras en recuerdo del amigo José Longás Pellicena. Gracias Presidente de la Real Academia y gracias Rector por darme la oportunidad de hacerlo en este acto solemne a la vez que entrañable y, sobre todo, muy sentido. Felicidades a la Academia por la concesión del Título de Académico de Honor y por la celebración de esta Sesión que interpreto, por un lado, como un acto de afirmación de la Academia y de nuestra institución universitaria, instituciones apreciadas y queridas por José Longás y, por otro lado, como reconocimiento de sus cualidades humanas.

Hace un poco más de dos años, que nuestro amigo Pepe nos dejó. Parece mucho tiempo, acaso porque ese potencial que es la vida nos ha hecho seguir avanzando en el tiempo y reemprendiendo nuestras actividades cotidianas. Pero en realidad, ese tiempo ha sido corto y algunos, entre los que me encuentro, aún oímos y sentimos en nuestra imaginación el abrazo del amigo Pepe, y añoramos esa inmensa cordialidad, que tan naturalmente, sabía transmitir.

Sé que el bienintencionado deseo, compartido por muchos, de recordar con orgullo a Pepe reaviva en sus seres más queridos, esposa Marian, hijos José y Carmen, el doloroso sentimiento de su ausencia y por ello con cariño pido disculpas, pero a la vez quiero reconocer que se apodera en mí la necesidad de expresar públicamente la admiración y agradecimiento que siento por Pepe y la voluntad de mantenerlo en mi memoria.

Permítanme que haga referencia a algunos momentos compartidos con Pepe:

En **febrero de 2004** firmamos un convenio de colaboración, por valor de 1,2 millones de euros, que permitió que más de 300 estudiantes llevaran a cabo sus prácticas en esta empresa durante tres años. Este acuerdo permitió, además, la puesta en marcha de varios proyectos de investigación relacionados con las lavadoras, el tratamiento del aire, la mejora del nivel de ruido de los electrodomésticos, la optimización energética y el nuevo proyecto de inducción.

A modo de ejemplo, recojo textualmente la referencia en un medio de comunicación:

“Tras la firma del convenio, el consejero delegado de BSH Electrodomésticos España, José Longás, señaló que en el acuerdo se contempla la promoción de tres tesis doctorales, en las que estarán implicados seis departamentos de la Universidad de Zaragoza, así como **un convenio marco que facilita la incorporación en nuestra empresa de jóvenes titulados. Esto significará que profesores, titulados, estudiantes y personal de la empresa van a trabajar juntos durante mucho tiempo en investigación, desarrollo y aplicaciones, y seremos capaces de acercar un poco más la Universidad al ritmo, cultura y diversidad de las empresas**, añadió Longás”.

En **noviembre de 2006** celebramos el acto de puesta de marcha de la ‘*Cátedra BSH Electrodomésticos en Innovación*’ con motivo del XXV aniversario de colaboración entre dicha empresa y la institución académica.

La cátedra constituyó la consolidación de 25 años de cooperación entre el grupo BSH y la Universidad, y su objetivo principal es propiciar acciones conjuntas en las áreas de la formación e Investigación, Desarrollo e innovación, fabricación, lanzamiento, venta y servicios del negocio del electrodoméstico.

Para la consecución de los fines de la cátedra, se contempló la promoción y organización de actividades formativas, conferencias, seminarios, así como jornadas y reuniones técnicas consideradas de interés mutuo. El programa de actividades y proyectos a desarrollar en el marco de esta cátedra superó los 300.000 euros anuales.

De nuevo recojo una referencia del acto en un medio de comunicación:

“El director general y consejero delegado del grupo BSH en España, José Longás declaró: **Este mecanismo de colaboración es el que siempre debería existir en todas las empresas de la sociedad. La cátedra es una nueva experiencia que nos ilusiona mucho, porque poco a poco, le vamos a dar un perfil y la vamos a dotar de contenidos**, y añadió: **para llevar adelante un sueño hace falta algo más que soñar, y este aniversario representa la historia de dos éxitos reales. Por un lado, muestra la consecución de una cuota de mercado importante con un producto que no existía hace años, y por otro, el logro de buenos resultados a través del trabajo complementario entre la Universidad y la empresa**”.

Para BSH Electrodomésticos España y la Universidad de Zaragoza, la innovación es un factor clave. En este mismo acto:

**“José Longás presentó y convocó en su primera edición el ‘Premio BSH-UZ a la innovación en la empresa’, que nace en este ámbito para la búsqueda de alternativas de negocio, fomentando la cultura de la innovación y el desarrollo tecnológico en toda la gama de productos que fabrica BSH en España, así como procesos asociados y procesos comerciales o de servicios. Se trata de instaurar una cultura innovadora entre los jóvenes estudiantes e investigadores”.**

Hoy podemos afirmar que la creación de esta cátedra constituyó y constituye un ejemplo a seguir en el objetivo de acercar la Universidad y la empresa y reforzar la colaboración entre ellas. Si bien la iniciativa de creación de cátedras de empresa en la Universidad de Zaragoza, pionera en el sistema universitario español, arranca en 2002, ese día manifesté que “éste es un día feliz porque avanzamos en algo que para mí es una obsesión: la cercanía entre la institución universitaria y el tejido industrial, y realmente, la Universidad ya es **‘pareja de hecho’** de BSH desde 1981” Es entonces, cuando comenzaron las investigaciones relativas a las placas de inducción, que finalmente se consolidaron en 1990 cuando salió este producto al mercado. En 1999 se lanzó el primer modelo compacto, en el que la electrónica ya estaba integrada en la zona de cocción. Un recuerdo cariñoso para el Prof. Tomás Pollán.

Hasta la fecha de creación de la cátedra, BSH ya patrocinaba el Laboratorio BSH de Electrónica de Potencia de la Universidad de Zaragoza, 80 proyectos conjuntos de investigación aplicada, publicación de más de 40 artículos conjuntamente por investigadores de BSH y la Universidad en el campo de la cocción por inducción, 20 patentes con participación de inventores de la Universidad y BSH, y, por otra parte, los proyectos de innovación llevados a cabo conjuntamente iban más allá del desarrollo de productos y las áreas de ingeniería, colaborando con diversos departamentos del grupo como Marketing, Medio Ambiente, Producción o Salud.

En **junio de 2011** se celebró el Aniversario del Plan PI (Plan de Promoción de la Propiedad Industrial en España 2010-2012) en el Salón de actos del Ministerio de Industria Turismo y Comercio. Pepe moderó la mesa redonda *“Balance del Plan PI: Perspectiva*



*empresarial*” y yo intervine en la clausura. Esta circunstancia me permitió conocer de primera mano el reconocimiento de altos responsables de importantes empresas españolas a nuestro querido Pepe Longás y sentirme como aragonés muy orgulloso por ello.

**Grupo de Amigos.** A la vuelta de mi estancia en Madrid tuve la gran suerte de incorporarme a un grupo de amigos que una vez al mes disfrutamos de la sana costumbre de almorzar juntos y dar un repaso a los temas de actualidad. Más tarde se incorporó Pepe a este grupo. Algunos de los componentes, los que han podido, están hoy aquí.

En estos encuentros hemos podido reconocer y apreciar rasgos de la rica personalidad de Pepe. También he podido contrastar con la opinión de las gentes de su entorno, su capacidad de liderazgo, su inconformismo, su espíritu de superación, su habilidad para aunar voluntades y para sumar esfuerzos y, sobre todo, su afabilidad.

Hoy y aquí, con todo cariño, deseo destacar cuatro rasgos que personalmente me han impresionado y por ello se han conservado en mi memoria, donde permanecerán:

En primer lugar, su **coherencia** entendida como el valor que hace a las personas de una pieza, actuando siempre de acuerdo a sus principios. En sus relaciones personales su coherencia le hizo ser sincero, y confiable.

Destaco también el **respeto** entendido como el reconocimiento del valor inherente y de los derechos innatos de los individuos y también de la sociedad. Supo bien que conocer el valor propio y honrar el de los demás es la auténtica manera de ganar respeto.

En tercer lugar, entrega a los demás, su **generosidad**. Darse a los demás fue una manera de conseguir sentirse bien con él mismo. Se entregó a su trabajo y facilitó el trabajo de sus compañeros, fue feliz haciendo felices a los suyos y su nivel de generosidad le llevó a no compartir preocupaciones personales que pudieran mermar la felicidad de los demás.

En cuarto lugar, quiero destacar su **lealtad**. Pepe asumió el deber de cumplir lo prometido y mantener las “reglas de juego” que libremente aceptó. Este deber asumido y convertido en norma de vida, en voz interior, fue para él una fuente inmensa de libertad. Su lealtad generó confianza, dio seguridad y alimentó un clima cálido de relaciones humanas

Cuatro cualidades que han hecho de Pepe un profesional excelente, y un hombre bueno; un hombre cabal.

Para concluir, como quiera que el significado de la palabra homenaje es también el de *promesa de fidelidad que se hace a una persona*, quisiera que recordásemos, en palabras de Luís Humberto Menéndez escritas el día de su fallecimiento, a este “hombre de fábrica a quien su trabajo le empujó a ejercer puestos directivos en la empresa a la que dedicó gran parte de su vida” y, si es posible, hiciéramos nuestras, por una parte, su defensa de la industria como fortaleza en cualquier entorno económico y, por otra, su idea de que sin innovación y formación adecuada no hay progreso económico y social.

#### 4. Manuel Doblaré, de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza. *LAUDATIO* “José Longás, 2023”

Excmo. y Magnífico Sr. Rector, Excmo. Sr. Presidente de la Academia, Excmos. académicos, autoridades, familiares y amigos de José Longás, Sras. y Sres.

Quisiera comenzar agradeciendo a la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza su propuesta para realizar en su nombre, la *laudatio* del nuevo académico de honor, una persona única, que tuve la fortuna de conocer y apreciar, como fue José Longás Pellicena (Pepe Longás para todos).

Debo comenzar diciendo que este honor debería haber correspondido al Académico de esta casa, reciente y lamentablemente fallecido, mi buen amigo el profesor Dr. Manuel Silva Suárez, cuya medalla número 19 ostento con el máximo orgullo. Estoy seguro de que Manolo estaría contento de que, ya que no puede ser él quién realice este homenaje, lo sea su tocayo como habitualmente me llamaba.

También tengo la seguridad de que Pepe estaría de acuerdo, dada la amistad que les unía, en que contraviniendo un poco el protocolo, recuerde con unas muy breves palabras personales a Manolo Silva.

Miembro de esta Universidad durante 40 años y de esta Academia durante 10, Manolo fue un investigador de referencia internacional, un académico de saber inmenso y polifacético, una fuente inagotable de ideas. Pero, además, en mi caso, fue un amigo con quién compartí una parte importante de mi vida profesional, muchos proyectos, y alguna que otra jarana, que casi siempre él se encargaba de organizar.

Anteriores intervenciones han destacado diferentes facetas de la persona de Pepe Longás. Yo me centraré en su papel como impulsor de la innovación basada en la Ciencia, y el papel de ésta en el desarrollo de una empresa y de una comunidad.

Pepe era un convencido de la importancia de la industria en el empleo y el desarrollo económico y social de una comunidad. Por ello, como buen amante de su tierra, se mostró siempre opuesto a cualquier tipo de deslocalización. Muy al contrario, durante los 17 años en los que Pepe asumió la máxima responsabilidad ejecutiva de BSH España, y siguiendo los pasos del anterior director general y su mentor en la empresa, Fernando Gil Martínez, profundizó en la estrategia de situar a BSH como líder internacional en I+D+i, convencido de que esta era la única manera de mantener y aumentar la posición de la filial española en la multinacional.

Esta misma idea la impulsó también en los otros cargos que ostentó como presidente de la Asociación Nacional de Fabricantes de Electrodomésticos, y tras su jubilación, como consejero del grupo HENNEO, y de la multinacional papelera Saica, así como en cualquier otro foro de los muchos en los que tuvo ocasión de participar.

Este convencimiento lo tradujo de forma práctica en dos grandes ejes: la formación y la innovación.

En lo que a la primera se refiere, y tal como se nos ha recordado, impulsó la formación dual, ámbito en el que BSH fue pionera en nuestra comunidad autónoma, dedicándole muchos de sus esfuerzos e ideas a través de su cargo como vocal del patronato de la Fundación San Valero.

También, como se nos ha informado, apoyó de muy distintas formas la formación superior en nuestra Universidad de Zaragoza, fomentando la contratación de másters y doctores, y participando activamente en cuantas iniciativas se le presentaban para la difusión de la cultura empresarial en nuestra universidad. Recuerdo su intervención en noviembre de 2005 en el ateneo del entonces Centro Politécnico Superior, hoy Escuela de Ingeniería y Arquitectura, cuyo título “*Riesgos y oportunidades para una empresa industrial en el actual entorno de globalización*”, deja traslucir sus preocupaciones e intereses en este ámbito.

En lo que concierne al segundo aspecto, la innovación, Pepe fue una persona clave en la reconversión tecnológica e industrial de Balay en la actual BSH España, y en su desarrollo posterior como líder de innovación en el mundo.

El sector de los electrodomésticos se caracteriza por su extremada competitividad y por su globalización. Es muy complicado mantener plantas de producción en países de costes medios y altos. De hecho, a primeros del presente siglo, muchas compañías de EEUU y Europa occidental desmantelaron sus instalaciones y las reconstruyeron en el Este de Europa, Turquía o Asia. Como nos recordaba constantemente José Longás, “es fácil deslocalizar una fábrica, pero es muy difícil deslocalizar el talento”.

En congruencia con esta idea, impulsó y logró, con la tenacidad propia del aragonés que era, la instalación en BSH-España de una importante capacidad de I+D, con centros de competencia exclusivos en el diseño y desarrollo de cocinas de inducción, cocinas de gas, planchado, elementos de lavado y frigoríficos. Además, la convirtió en un lugar de encuentro y referencia en el desarrollo de Sistemas informáticos, de Servicio al Cliente y de Marketing *on-line*, en los que desde España se trabajaba para toda la Corporación.

Como resultado de estos esfuerzos de Pepe, de su antecesor, y de sus sucesores, BSH-España concentra, junto con Alemania, el núcleo de centros de I+D+i del grupo BSH, y mantiene una inversión en términos de porcentaje de su facturación, muy por encima de empresas de tamaño y sectores similares. José Longás fue también un convencido de la investigación abierta, y de la colaboración público-privada, un adelantado a su tiempo, alentando iniciativas que tan solo hoy se han demostrado imprescindibles para acelerar el ciclo de innovación. Consecuencia de ello fue su continua promoción de colaboraciones, tanto puntuales como estratégicas, estas últimas desgraciadamente inhabituales en la empresa española, con la Universidad de Zaragoza especialmente, pero también con otras como la de Cantabria, la Pública de Navarra, las Politécnicas de Valencia o de Madrid, o la Carlos III.

La vinculación singularmente estrecha de BSH-España con nuestra Universidad comenzó hace más de cuatro décadas, en un campo, entonces novedoso, pero que, tras años de esfuerzo conjunto, convirtió a ambos en referentes mundiales de la tecnología dominante hoy en la cocción, la cocina de inducción. El grupo BSH lidera desde 1990, cuando se presentó la primera placa de inducción comercial zaragozana, el mercado mundial de estos productos en volumen y en generación de tecnología.

En esta aventura, Fernando Gil y José Longás contaron con el apoyo de la Universidad, y más en concreto de profesores destacados como Tomás Pollán, quién desafortunadamente también nos dejó hace algunos años, Armando Roy y Mariano Sanz, otros impulsores iniciales, y más recientemente José Manuel Burdío y Denis Navarro, entre otros muchos, quienes ayudaron a BSH a liderar la carrera en esta tecnología.

Aunque este campo de la inducción es el caso de éxito más evidente de la colaboración de BSH España con nuestra universidad, ésta se extendió a muchos otros grupos de investigación y temas. Hoy día, al margen de decenas de proyectos conjuntos en áreas de ingeniería, y administración y gestión de empresas, se canaliza a través de la Cátedra Innovación BSH-Universidad de Zaragoza (formalizada en 2006, con un acuerdo previo global desde 2004) que enmarca las actividades conjuntas de las dos instituciones.

Los resultados de esta política a largo plazo, que impulsó en gran medida José Longás son irrefutables, tanto los tangibles como el aumento de la cuota de mercado de BSH en España del 24 % en 2000 al 40 % en 2017, como los intangibles consiguiendo que BSH España sea hoy una empresa mundialmente reconocida como líder en innovación.

El piloto de esta exitosa singladura de BSH-Electrodomésticos España, durante 17 años fue José Longás. Pero es que, como hemos visto, este éxito se difundió a todo el tejido investigador español, a muchas otras empresas, y en definitiva al bienestar, la imagen y la proyección internacional de nuestra región y nuestro país. Pepe Longás fue un directivo, un líder, una persona especial, con la que BSH, la Universidad de Zaragoza, y Aragón tuvimos la fortuna de contar, y de la que todos debemos enorgullecernos.

Hoy se le entrega el título de Académico de Honor de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza, por su apoyo continuo a la formación y la investigación en Ciencias, Economía e Ingeniería. Quiero aclarar que esta propuesta no fue adoptada a título póstumo, sino que se otorgó en vida del hoy beneficiario, siendo la pandemia y su posterior fallecimiento los que impidieron que lo recibiese en persona. Así que, en nombre de la Academia, y con enorme satisfacción, quiero dar la bienvenida al nuevo académico de honor, D. José Longás Pellicena.

Muchas gracias.



## NOTA NECROLÓGICA

Ilmo. Sr. D. JOSÉ LUIS VIVIENTE MATEU

Mariano Gasca González

Presidente de la Sección de Exactas



El pasado 25 de enero de 2023 falleció en Alicante el profesor D. José Luis Viviente Matéu, que fue Académico Numerario con la Medalla nº 4 de esta Real Academia de Ciencias de Zaragoza, en su sección de Exactas. Ingresó en ella en 1984 y cesó en el año 2006 por trasladar su domicilio a Alicante, pasando a ser Académico Correspondiente hasta su fallecimiento a los 96 años de edad. El profesor Viviente deja un grato recuerdo en cuantos lo conocimos como profesor, compañero y académico, habiéndose caracterizado por una gran actividad y afabilidad en todas esas facetas y por tener una trayectoria profesional muy original para la época en que vivió.

Nació en Zaragoza en 1926 pero le tocó vivir la infancia y adolescencia, en la guerra civil y en la inmediata posguerra, en Madrid, con el consiguiente trastorno para sus primeros estudios. Regresó a Zaragoza en 1942, alternando desde entonces los estudios de Bachillerato con su trabajo en Telégrafos. Ingresó en la Universidad de Zaragoza para iniciar la Licenciatura en Matemáticas en 1946, pero al continuar simultaneando con gran dedicación el trabajo de Telégrafos, ahora con destino en Barcelona, pasó a aquella Universidad. Tuvo que pedir una excedencia en Telégrafos para volver a Zaragoza en 1949 y continuar con dedicación exclusiva la Licenciatura que terminó en 1953. Reingresó en Telecomunicaciones, ahora con destino en Madrid, lo que le permite contactar con la Universidad de esa ciudad e integrarse en ella como profesor Ayudante simultaneando ambos trabajos, además de iniciar los estudios de doctorado bajo la dirección del profesor D. Pedro Abellanas, antiguo Académico Numerario de nuestra Academia de Zaragoza con Medalla nº 1.

En 1958 marcha a París, con su esposa Monserrat y ya con tres hijos, con una Beca para profundizar estudios en Topología Algebraica bajo la dirección de los profesores Henri Cartan y Charles Ehresmann, el primero en la *École Normal Supérieure* y el segundo en el *Institut Henri Poincaré*. Desde 1959 hasta 1965 trabaja como profesor en la Universidad Paris VI y como investigador en los centros anteriores, leyendo su tesis doctoral en la Universidad de Madrid en 1960 bajo la dirección del profesor Abellanas.

En 1965 y ya con cinco hijos ganó la cátedra de Geometría 5<sup>º</sup> (Diferencial) de la Universidad de Zaragoza, vacante por haberse trasladado a la Universidad de Madrid el profesor Javier Etayo y ya en nuestra Universidad prosiguió su trabajo hasta su jubilación en 1991 y posteriormente como Profesor Emérito. La venida del profesor Viviente a Zaragoza supuso un buen refuerzo a la modernización de los estudios de Matemáticas en nuestra Universidad, siendo un gran impulsor del intercambio de seminarios y conferencias con profesores franceses. Durante unos veinte años desarrolló un programa de cooperación con el tercer ciclo de la U.E.R. Mathématiques III de Toulouse. Era Académico Correspondiente de la *Académie des Sciences et Belles Lettres* de Toulouse. El Gobierno de Francia lo nombró Caballero de las Palmas Académicas y Caballero de la Legión de Honor.

Entre las tesis doctorales que dirigió están las de Enrique Vidal Costa, José Félix Sáenz Lorenzo, Amparo Salanova Martínez, Ignacio Sols Lucia, Luis Español González, Luis Javier Hernández Paricio y los actuales Académicos María Teresa Lozano Imízcoz y Eladio Domínguez Murillo.



Otra actividad universitaria que muestra su buen carácter es la de haber sido Director del Colegio Mayor Universitario *Pedro Cerbuna* de Zaragoza de los años 1974 a 1981, una época turbulenta en las Universidades y Colegios Mayores por corresponder a los últimos años de la Dictadura y a los primeros de la Transición. Sus siete años en el difícil cargo contrastan con los de su antecesor (tres años) y los de su sucesor (dos años).

Cuando José Luis Viviente llegó a Zaragoza acababa yo de terminar la Licenciatura, por lo que no llegué a tenerlo como profesor, ni tuve relación profesional con él en mis primeros años de trabajo en esta Universidad. Tras mi marcha en 1968 a la entonces Universidad Autónoma de Bilbao, actualmente Universidad del País Vasco, y de mi tesis doctoral elaborada allí pero dirigida desde aquí por D. Baltasar Rodríguez-Salinas (también Académico Numerario de esta Academia de Zaragoza y mi antecesor en la Medalla nº 1), leída en 1970, decidí marchar un curso a la *Université de Paris VI* para formarme en la nueva especialidad de Análisis Numérico con el profesor Jacques Louis Lions, que había dado una conferencia en Zaragoza el curso anterior. Dada la afabilidad que yo había percibido en mis pocos contactos con José Luis Viviente y sus relaciones con los matemáticos franceses, le pedí que me ayudara en mis gestiones, lo que hizo con mucho interés y agrado, con el resultado de que fui inmediatamente atendido y aceptado por el profesor Lions. Desde entonces, y sobre todo a mi vuelta a Zaragoza en 1982, mantuve una muy buena amistad con José Luis Viviente y Monserrat, su esposa, amistad que continuó telefónicamente tras su marcha a Alicante y en sus veraneos en Peramola (Lérida). Manteníamos periódicas conversaciones sobre la marcha de la Academia, sus altas y bajas, sus problemas y sus éxitos y tuvo una mente lucidísima hasta su fallecimiento con 96 años. Descanse en paz.

Zaragoza, diciembre de 2023



# Actividades de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza durante el año 2023

## Sesiones y actividades corporativas

La Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza (en adelante Academia) ha celebrado durante el año 2023, doce sesiones plenarias, seis de ellas ordinarias y seis extraordinarias.

Las sesiones ordinarias tuvieron lugar los días que se indican a continuación, con una breve exposición de los puntos más relevantes tratados:

- 16 de marzo, en la que se dio recepción al discurso de ingreso de Ignacio Pérez-Soba Diez del Corral y se designó a la académica María Victoria Arruga Laviña para dar el discurso de contestación
- 26 de abril, en la que se aprobó la propuesta de nueva académica de la Sección de Físicas: doña María Luisa Sarsa Sarsa, y la de la Sección de Exactas para que Don Manuel Doblaré Castellano recuperara su condición de académico ordinario, ocupando la medalla dejada vacante por D. Manuel Silva Suárez y que previamente tuvo el Dr. Doblaré.
- 10 de mayo, en la que se procedió a la renovación cuatrienal del Presidente de la Academia y de su junta de gobierno.
- 7 de junio, con la recepción de los discursos de ingreso de Blanca Bauluz Lázaro y Javier San Román Saldaña.
- 8 de noviembre, en la que se dio recepción a los trabajos correspondientes a los premios a la Investigación 2023, relativos a las Secciones de Exactas (Jorge Martín Morales) y Físicas (Alodia Orera Utrilla).
- 13 de diciembre, en la que se aprobaron las propuestas de las Secciones de Químicas y Naturales para los premios de investigación 2024: Jesús del Barrio Lasheras y Elisa Gayán Ordás.

Las sesiones extraordinarias se celebraron, salvo una, en la Sala de Grados de la Facultad de Ciencias:

- 25 de enero: Ingreso del nuevo académico Fernando Luis Vitalla.
- 28 de marzo: Ingreso del nuevo académico Ignacio Pérez-Soba Diez del Corral.

- 29 de mayo: Entrega, *in memoriam*, del título de académico de honor a José Longás Pellicena, quien había sido propuesto como académico de honor el 10 de junio de 2020, pero falleció antes de su nombramiento. Esta sesión se celebró en el Aula Magna del Edificio Paraninfo de la Universidad de Zaragoza.
- 28 de junio: Ingreso de la nueva académica Blanca Bauluz Lázaro.
- 20 de septiembre: Ingreso del nuevo académico Javier San Román Saldaña.
- 30 de noviembre: Entrega de los Premios de Investigación 2023 a los investigadores propuestos por la Sección de Exactas: Jorge Martín Morales, y la Sección de Físicas: Alodia Orera Utrilla.

### **Efemérides: centenario de la visita de Einstein a la Academia**

En marzo se celebró el centenario de la visita que Einstein realizó a Zaragoza durante los días 12, 13 y 14 de marzo de 1923. La Unidad de Cultura Científica de la Universidad de Zaragoza desarrolló un proyecto divulgativo con tal motivo, financiado por la FECYT. En dicho proyecto, la Real Academia de Ciencias de Zaragoza, verdadera artífice de dicha visita, quedaba inicialmente relegada de todos los actos, entendemos que por desconocimiento de los hechos. Tras varias conversaciones con los responsables de dicha unidad, la Academia tuvo cierta participación en los actos desarrollados. En reconocimiento de la labor que la Academia realizó por traer a Einstein a Zaragoza, la conocida sociedad cultural “*Peña Solera Aragonesa*” otorgó su Premio anual a la “*Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza por el papel que jugó para conseguir que se hiciera realidad este hito hace ahora cien años*”, en una comida celebrada el 24 de mayo.

El día 14 de marzo de 2023, el Presidente Antonio Elipe publicó en *Heraldo de Aragón* un artículo con objeto de aportar luz sobre cómo se gestó por parte de la Academia de Ciencias la visita de Einstein, artículo cuyo texto reproducimos a continuación.

#### **Einstein y la Academia de Ciencias de Zaragoza**

Heraldo de Aragón, 14 de marzo de 2023

Estos días Zaragoza está celebrando el centenario de la corta visita que Einstein realizó a Zaragoza. Einstein era el científico más popular por dos motivos, acababa de ser galardonado con el Nobel de Física por sus trabajos sobre el efecto fotoeléctrico y, sobre todo, por su reciente teoría de la relatividad que todavía era incomprensible para muchos físicos del mundo.

En un artículo publicado en Heraldo de Aragón el pasado 14 de febrero, su autor, generalmente bien documentado, afirmaba que “*Albert Einstein vino a Zaragoza un poco por azar en marzo de 1923*”. Frase poco afortunada teniendo en cuenta que a Einstein se le atribuye la sentencia “*Dios no juega a los dados*”, y nada cierta, pues hubo una causa fácilmente verificable: una invitación que le cursó la Academia de Ciencias de Zaragoza.

La entonces joven Academia, fundada en 1916, estaba formada por un grupo de científicos heterogéneo, con catedráticos de la Universidad, profesores de enseñanzas medias, médicos e ingenieros. Varios académicos habían investigado en laboratorios europeos gracias a la Junta de Ampliación de Estudios presidida nuestro Nobel Ramón y Cajal, miembro Correspondiente de la Academia. Era habitual que científicos europeos viniesen a impartir conferencias a la Academia, y en algunos casos eran nombrados Académicos Correspondientes. Así, entre otros, encontramos a los ya Premios Nobel Ramón y Cajal (1916) y Sabatier (1921), a Perrin (1919) y Zsigmondy (1922) que serían galardonados con el Nobel un poco más tarde, o el matemático Hadamard (1921). La Academia era un pequeño grupo altamente cualificado y muy bien conectado con la ciencia puntera. Estaban en la “Edad de Plata de la Ciencia española”.

En 1923 la Academia conocía la teoría de la relatividad, destacando Jerónimo Vecino Varona, uno de los primeros en España en dictar conferencias sobre esta teoría, y José María Plans Freyre, quien se había mudado recientemente a Madrid. Además, el Presidente de la Academia, Antonio de Gregorio Rocalano, en su laboratorio aplicaba los resultados de Einstein sobre el efecto foto-eléctrico. Por ello, en 1922 iniciaron tareas para invitar al famoso Nobel, pero éste había comenzado un largo viaje al Japón, por lo que se interrumpió la iniciativa. Ésta se retomó en 1923 al saber de la visita que iba a realizar a España en marzo. A tal efecto se convocó una sesión extraordinaria para reanudar las gestiones y se acordó por “aclamación” el nombrar a Einstein Académico Correspondiente, tal como figura en el acta de dicha sesión.

De la visita de Einstein han perdurado anécdotas, como la cena con actuación de una rondalla, o la estéril búsqueda de la pizarra donde escribió fórmulas para sus conferencias, pero poco o nada se cuenta del contenido de las mismas, a pesar de que Heraldo publicó un resumen facilitado por el Académico Dr. Vecino. La primera tuvo lugar el 12 de marzo en el salón de actos de la Facultad de Medicina y Ciencias en sesión extraordinaria de la Academia, con la presencia de autoridades, el cónsul de Alemania y “un público numerosísimo que llenaba por completo el local”. La sesión fue presidida por el Presidente

Rocasolano y el Prof. Vecino hizo la *“laudatio”* del conferenciante en francés, al igual que Einstein. El orador hizo hincapié en que el espacio y el tiempo no eran absolutos tal como se suponía desde Aristóteles y desarrolló su famosa teoría, basada en el movimiento del observador al no haberse podido probar la existencia del éter. Einstein insistió en que su teoría no destruía la Física de Newton, sino que ésta no era válida cuando los cuerpos se movían con velocidades altísimas como sucede con los electrones, de unos 200.000 km/s. Posteriormente puso varios ejemplos de cómo podía variar la longitud de una regla si se encuentra en movimiento, o como dos relojes dejan de marcar la misma hora si uno de ellos viaja a gran velocidad. Una vez finalizada la conferencia, el Presidente Rocasolano le hizo entrega del título de Académico Correspondiente, conservado en el Museo de Einstein en Israel.

La segunda conferencia fue impartida al día siguiente (con menos público) y ese Acto fue ya presidido por el Rector Royo Villanova junto con el Decano Calamita de Ciencias. Un acto universitario también reseñado por Heraldo de Aragón.

Bienvenidos sean los actos que se están celebrando para conmemorar este centenario y esperemos que sirvan para fomentar el interés por la Ciencia, motor del desarrollo de nuestra sociedad, y no se queden en simples pasatiempos.

Se reproduce también, más abajo, una copia del diploma que recibió Einstein al ser nombrado Académico Correspondiente en la Sesión Extraordinaria de 14 de marzo de 1923, en la que el Nobel impartió su primera conferencia.

**L**a Academia de Ciencias  
exactas, físico/químicas y naturales  
de Zaragoza

**A**tendiendo a las circuns-  
tancias que concurren en  
D. Alberto Einstein

ha tenido a bien nombrarle  
Académico correspondiente en  
la sesión celebrada el día 24 de  
Febrero del año 1923

Y en cumplimiento de lo pre-  
venido en los Estatutos, se le  
expide el presente título.

Zaragoza 12 de Marzo de 1925

El Presidente,

*A. Gregorio Rocasolano*

El Secretario,

*M. Lorenzo Barrio*

## **Altas y bajas de académicos numerarios, de honor y correspondientes**

### *Bajas, por fallecimiento, de académicos correspondientes:*

D. José Luis Viviente Mateu, fallecido el 25 de enero, quien fue académico numerario desde su ingreso en la Academia el 12 de abril de 1984 hasta el 5 de octubre de 2006, momento en el que pasó a ser académico correspondiente.

### *Ingreso de académicos numerarios:*

El 25 de enero el académico electo Sr. D. Fernando María Luis Vitalla presentó su discurso de ingreso “*La segunda revolución cuántica*”, recibiendo la medalla número 39, siendo contestado su discurso por el académico Sr. D. Juan Bartolomé Sanjoaquín.

El 28 de marzo el académico electo Sr. D. Ignacio Pérez-Soba Diez del Corral presentó su discurso de ingreso “*¿Por qué ingenieros y por qué de montes? Algunas bases de la creación en España de la ingeniería de montes en el siglo XIX, y su vigencia actual*”, recibiendo la medalla número 31, siendo contestado su discurso por la académica Sra. Dña. María Victoria Arruga Laviña.

El 26 de abril se aprobó en sesión ordinaria de la Academia que el Sr. D. Manuel Doblaré Castellano recuperara su condición de académico ordinario, ocupando la medalla número 19, vacante tras el fallecimiento de D. Manuel Silva Suárez, y que ya había ocupado previamente.

El 28 de junio la académica electa Sra. Dña. Blanca Bauluz Lázaro presentó su discurso de ingreso “*Arcillas: desde la génesis hasta las aplicaciones*”, recibiendo la medalla número 38, siendo contestado su discurso por el académico Sr. D. Andrés Pocoví Juan.

El 20 de septiembre el académico electo Sr. D. Javier San Román Saldaña presentó su discurso de ingreso “*La contaminación difusa del agua por la actividad agroganadera*”, recibiendo la medalla número 8, siendo contestado su discurso por el académico Sr. D. José Luis Simón Gómez .

### *Nombramiento de académicos numerarios:*

En la sesión ordinaria del 26 de abril, se aprobó la propuesta de nueva académica de la Sección de Físicas: Dña. María Luisa Sarsa Sarsa.

## **Publicaciones de la Academia**

Se ha publicado el volumen 77 de la Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza, correspondiente a 2022.



Asimismo, se han publicado los discursos de ingreso de los académicos Sr. D. Fernando Luis Vitalla, Sr. D. Ignacio Pérez-Soba Diez del Corral, Sra. Dña. Blanca Bauluz Lázaro y Sr. D. Javier San Román Saldaña, con los correspondientes discursos de contestación.

### **Organización de conferencias y eventos**

La Academia durante 2023 ha organizado dos ciclos de divulgación científica de tres conferencias cada uno, que se desarrollaron en primavera y otoño, en las instalaciones de la Obra social de Ibercaja del Patio de la Infanta, c/ San Ignacio de Loyola 16, a las 19 horas.

*Ciclo de conferencias: “Matemáticas por doquier”*

Organizado por la Sección de Exactas, el ciclo de primavera se desarrolló en con los títulos de conferencias y protagonistas siguientes:

**1 de febrero:** *En busca del grafo perdido*, impartida por Clara Grima, de la Universidad de Sevilla.

**8 de febrero:** *Matemáticos y Matemáticas: Una comunidad dinámica al servicio de la sociedad*, impartida por Francisco Marcellán, profesor emérito de la Universidad Carlos III.

**15 de febrero:** *Disparates y gazapos matemáticos*, impartida por José María Sorando, profesor de educación secundaria jubilado.

*Ciclo de conferencias: “Ciencia y Química: creando moléculas, generando soluciones”*

Organizado por la Sección de Químicas, el ciclo de otoño se desarrolló en con los títulos de conferencias y protagonistas siguientes:

**18 de octubre:** *Ciencia y anticiencia en nuestra vida cotidiana*, impartida por Fernando Cossío, de la Universidad del País Vasco.

**25 de octubre:** *Nanotecnología contra el cáncer. ¿Y si pusiéramos una fábrica de moléculas tóxicas dentro del tumor?*, impartida por Jesús Santamaría, del Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón, CSIC-Universidad de Zaragoza.

**31 de octubre:** *Catalizadores para un desarrollo sostenible*, impartida por Carmen Claver, de la Universitat Rovira e Virgili.

## Otras actividades

A lo largo del año se elaboró un informe acerca de los *Retos científicos en agricultura y medio ambiente*, elaborado por los académicos José Luis Simón (como coordinador), Ignacio Pérez-Soba, Andrés Pocoví y Javier San Román, de la Sección de Naturales. Este informe fue enviado a la Consejería de Agricultura, Ganadería y Medio Ambiente, del Gobierno de Aragón. El consejero agradeció y elogió la calidad del informe.

En la última sesión ordinaria del año, el académico Sr. D. José Luis Simón, de la Sección de Naturales, siguiendo el ejemplo del Proyecto de la Ciencia en el Congreso Nacional, propuso llevar a cabo un proyecto denominado *Ciencia en las Cortes de Aragón*, con los objetivos de asesorar a los parlamentarios aragoneses y a sus equipos en temas científicos de relevancia social y crear un ambiente favorable, en el parlamento aragonés y en el resto de las instancias políticas y administrativas autonómicas, a la utilización de la mejor información científica disponible para la elaboración de leyes y para la toma de decisiones.

## Premios de investigación de la Academia

Al igual que en los años previos, los premios de investigación de la Academia han contado con el apoyo económico de la Fundación San Valero, fruto del convenio existente entre ambas instituciones.

Cumplidos los trámites exigidos de entrega de un artículo de su ámbito y especialidad para su publicación en la Revista de la Academia, en la sesión extraordinaria de 30 de noviembre se procedió a la exposición de los trabajos y a la entrega de los Premios de investigación de la Real Academia de 2023 que correspondieron a:

Por la Sección de Exactas: Sr. D. Jorge Martín Morales, Investigador Ramón y Cajal del Instituto Universitario de Matemáticas y Aplicaciones (IUMA), de la Universidad de Zaragoza, que presentó su trabajo: “*Contando puntos con fórmulas de Riemann-Roch*”.

Por la Sección de Físicas: Sra. Dña. Alodia Orera Utrilla, profesora permanente laboral en el departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos en la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza, así como investigadora en el Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), que presentó su trabajo: “*Cerámicas para un futuro energético sostenible*”.

## Honores, distinciones y nombramientos a académicos

La académica Sra. Dña. María Victoria Arruga Laviña fue nombrada académica correspondiente de la Real Academia de Medicina de Zaragoza, leyendo su discurso titulado *El pangenoma humano y sus aplicaciones en la Medicina personalizada* el 26 de octubre, que fue contestado por la académica Sra. Dña. Caridad Sánchez Acedo.

Celebrando los sesenta años del académico Sr. D. Enrique Artal Bartolo, se organizó el congreso “*Algebraic and topological interplay of algebraic varieties*”, en Jaca, del 12 al 16 de junio.

El académico Sr. D. Manuel Doblaré Castellano ha sido elegido miembro (*‘fellow’*) de la “*European Academy of Sciences (EURASC)*” en su división de Ingeniería, habiendo tomado posesión el 24 de octubre.

El académico Sr. D. Ricardo Ibarra García recibió el premio “Salvador Velayos 2022”, del Club Español de Magnetismo (CEM), anunciado el año anterior. En el acto, celebrado en El Escorial en noviembre, Ricardo Ibarra impartió la conferencia *Recent advances in magnetism at the nanoscale*.

El académico Sr. D. Fernando Luis Vitalla ha sido nombrado coordinador de la sub-área “*Física Cuántica y de la Materia*”, de la Agencia Estatal de Investigación.

## Participación en la organización de conferencias y congresos

El Presidente Sr. D. Antonio Elipe ha sido el coordinador del Comité Científico de las *XXI Jornadas de Trabajo en Mecánica Celeste*, que se celebraron en Alicante los días 14, 15 y 16 de junio.

El académico Sr. D. Enrique Artal Bartolo ha sido miembro del Comité Científico del *XXIX Encuentro de Topología*, celebrado en Alicante en octubre, y miembro del Comité Coordinador de la *Red Española de Topología*.

El académico Sr. D. José Cariñena Marzo ha sido miembro del Comité Científico del congreso *‘deLeonfest 2023, an interdisciplinary conference on geometric mechanics and related fields*, celebrado en el Instituto de Ciencias Matemáticas (ICMAT) en Madrid, del 11 al 13 de diciembre.

El académico Sr. D. José Esteban Galé Gimeno ha coorganizado la sección temática *Hilbert spaces methods* en el “*Spanish-Polish Mathematical Meeting*”, celebrado en Łódź (Polonia), del 4 al 8 de septiembre.

El académico Sr. D. Fernando Lahoz Díaz ha sido:

- Miembro del comité científico del *XXX Simposio del Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento cristalino (GE3C)* de la Real Sociedad Española de Química, celebrado en Benidorm entre el 17 y el 19 de enero.
- Presidente del comité de organización y miembro del comité científico de la *XXXIX Reunión Bienal de Química de la Real Sociedad Española de Química*, celebrada en Zaragoza entre el 25 y el 29 de junio.
- Miembro del comité organizador del *X Concurso de Cristalización en la Escuela en Aragón*, celebrado en todo el territorio de la comunidad aragonesa entre noviembre de 2023 y mayo de 2024.

El académico Sr. D. Ignacio Pérez-Soba Diez del Corral ha sido el presentador y moderador del debate posterior de las siguientes conferencias:

- *Las estaciones de esquí en el Pirineo Aragonés: luces y sombras*, impartida por el Doctor Ingeniero de Montes Sr. D. Santiago Marraco Solana, en el Ateneo de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA) de la Universidad de Zaragoza el 18 de enero.
- *La inteligencia artificial y la gestión de las emergencias por incendios forestales*, impartida por el Doctor Ingeniero de Montes Sr. D. José Ramón Peribáñez Recio, en el Ateneo de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA) de la Universidad de Zaragoza el 8 de noviembre.

Además, ha sido miembro del Jurado de los Premios del Concurso nacional *R7 por el planeta*, concedidos por la Fundación Ibercaja para premiar iniciativas de centros educativos para el desarrollo sostenible de la sociedad y de su entorno, y para reconocer actitudes y valores en el ámbito de la protección del medio ambiente.

El académico Sr. D. José Luis Simón Gómez fue el organizador y moderador de la mesa redonda *El despliegue de energías renovables en el medio rural aragonés: 10 cuestiones medioambientales y sobre ordenación territorial*, celebrada en el Museo de Ciencias Naturales de la Universidad de Zaragoza el 15 de mayo.

### **Conferencias y cursos impartidos por nuestros académicos**

El Presidente Sr. D. Antonio Elipe ha impartido el curso de posgrado *Tópicos avanzados de Mecánica Celeste* del 14 al 23 de noviembre de 2023 en el Departamento de Matemática de la Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá, Brasil.

Antonio Elipe también impartió la conferencia *Einstein y la Academia de Ciencias de Zaragoza*, el día 17 de mayo en el Colegio de Graduados en Ingeniería e Ingenieros Técnicos Industriales de Aragón.

El académico Sr. D. Enrique Artal Bartolo ha impartido las siguientes conferencias:

- *Topology of surface singularities: superisolated, Lê-Yomdin and weighted Lê-Yomdin*, en el “Gdańsk-Krakow-Łódź-Warsaw Seminar in Singularity Theory”, celebrado en línea en marzo.
- *Orbifolds for understanding symmetric curves and line arrangements*, conferencia plenaria del congreso “Geometry, Topology and Algebra of Singular Spaces; celebrating the 70th anniversary of Prof. Alex Suciú and Prof. Laurentiu Păunescu”, celebrado en Bucarest en julio.
- *Separatrices y formas cuadráticas con Xavier*, en el “70+2 en honor a Xavier Gómez Mont”, celebrado en Guanajuato (México) en octubre.
- *Algebraic and symplectic plane curves* en el “Seventh Mini-Workshop IMAC-SINGA-COM in La Plana: Topics in Singularities and Algebraic Geometry”, celebrado en Castellón en noviembre.

El académico Sr. D. José Cariñena Marzo ha impartido las siguientes conferencias:

- *A geometric approach to Sundman transformation and its applications in integrability*, en el congreso “The 4th International Conference on Symmetry”, celebrado en junio en Barcelona.
- *Symmetry and alternative geometric structures in integrability*, en el congreso “Stability, Quantization and Randomness in Symplectic Geometry”, celebrado en junio en Madrid.
- *Revisiting generalised Virial Theorem and its applications*, en el congreso “deLeonfest 2023 an interdisciplinary conference on geometric mechanics and related fields”, celebrado en diciembre en Madrid.

El académico Sr. D. Manuel Doblaré Castellanos ha impartido la conferencia plenaria *Physically-informed Machine Learning to discover internal state models*, en la Conferencia sobre Diseño de Materiales. Nanjing Tech University (China), Agosto 2023.

El académico Sr. D. Alberto Elduque Palomo ha impartido las siguientes conferencias:

- *Tensor categories, algebras, and superalgebras*, conferencia inaugural del seminario *online* “European Non-Associative Algebra Seminar”, 9 de enero.

- *Gradings and S-structures on Lie algebras*, conferencia plenaria del “VI International Workshop on Non-Associative Algebras”, Universidad Politécnica de Madrid, 19–23 de junio.
- *Gradings and S-structures on Lie algebras*, conferencia invitada en el congreso “Groups, Rings, Lie and Hopf Algebras. V”, en el Harlow Campus (UK) de la Memorial University of Newfoundland (Canadá), 21–25 de agosto.
- *Tensor categories, algebras, and superalgebras*, conferencia invitada del congreso online “Representations of Lie Superalgebras and Related Topics”, School of Mathematics, IPM-Isfahan, Irán, 31 de agosto a 1 de septiembre.

El académico Sr. D. José Esteban Galé Gimeno ha impartido la conferencia invitada *Fractional Poisson equation for mean-bounded operators*, en la celebración del 50 aniversario de la fundación del Instituto Argentino de Matemática (IAM), del CONICET, en Buenos Aires (Argentina), del 23 al 27 de octubre.

El académico Sr. D. Manuel Ricardo Ibarra García ha impartido las siguientes conferencias:

- Conferencia invitada *Generation of Highly Anisotropic Physical Properties in Ferromagnetic Thin films Controlled by their Differently Oriented Nano-sheets*, en la “Magnetism and Magnetic Materials (MMM) 2023 Conference”, celebrada en Dallas del 30 de octubre al 3 de noviembre.
- Conferencia plenaria *Thermal and ultrasonic effects due to the interaction of electromagnetic radiation with magnetic nanovectors*, en el congreso “15th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-15)”, celebrado en Sharm El Sheikh, Egipto, del 19 al 26 de noviembre.

El académico Sr. D. Fernando Lahoz Díaz ha impartido los siguientes cursos y conferencias invitadas:

- *Searching for Catalytic Enantioselectivity using Metal Complexes with Non-Chiral Ligands*, en la Universidad Adam Mickiewicz en Poznań (Polonia) en noviembre.
- *Asymmetric Synthesis Using Chiral-at-metal Complexes as Catalysts*, en el “26th Congress of the International Union of Crystallography”, en Melbourne (Australia) en Agosto.
- *New experimental possibilities for the SCD community at Spline (BM25, EBS-ESRF)*, en la “VI Reunión de personal técnico y responsables de servicios de difracción”, en la Universidad de A Coruña el 27 de octubre.

- *Cristales y Química*, charla impartida en el programa de difusión de la ciencia “De copas con la Ciencia”, en Zaragoza el 22 de noviembre.
- El curso titulado *Cristalografía y técnicas de difracción*, impartido en la Universidad de Burgos en octubre.

El académico Sr. D. Fernando Luis Vitalla ha impartido las conferencias invitadas:

- *Wiring up molecular spin qubits*, en la “European School of Molecular Nanoscience (ESMOLNA)”, El Escorial, 8-11 de Mayo.
- *Circuit-QED with molecular spin qubits*, en la “International Quantum Matter Conference & Expo”, Madrid, 23-25 de Mayo.
- *Circuit-QED with molecular spin qubits*, en la “Copenhaguen Molecular Quantum Information Discussions”, Copenhague (Dinamarca), 29-30 de Junio.
- *Spin qubits: from atoms and defects to magnetic molecules*, en la “European Summer School in Quantum Science and Technologies”, Durbach (Alemania), 17-22 de Septiembre.
- *Wiring up molecular spin qubits with circuit QED*, en la “European Summer School in Quantum Science and Technologies”, Durbach (Alemania), 17-22 de Septiembre.

El académico Sr. D. Luis Martín Moreno ha impartido las conferencias invitadas:

- *Nanophotonics with Phonon Polaritons: Ultra-confined Light and Ultra-Strong Coupling Regime*, en el “2023 Autumn Meeting of the Brazilian Physical Society (EOSBF-2023)”, en Ouro Preto (Brasil), el 23 de mayo.
- *Theoretical Nanophotonics*, en el workshop “ZCAM y CECAM: presente y futuro”, en Zaragoza, el 9 de junio.
- *Plasmons in Graphene structures with an (Artificial Intelligence) Twist*, en el workshop “Stories in the Flatland”, en Madrid, el 22 de junio.
- *Nanophotonics with Phonon Polaritons: Ultra-confined Light and Ultra-Strong Coupling Regime*, en el congreso “Photonics & Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2023)”, en Praga (República Checa), el 5 de julio.

También ha impartido el seminario de divulgación *Inteligencia Artificial: qué es y cómo funciona*, en la Semana de la Ciencia en Benasque el 13 de Noviembre; en La Almunia el 28 de noviembre y en Benasque el 19 de diciembre.

El académico Sr. D. Luis Oro Giral ha impartido las siguientes conferencias:

- *Hidrógeno: Luces y Sombras*, en el ciclo “Los Martes del Paraninfo: Cita con los Profesores Eméritos”, en Zaragoza, el 28 de noviembre.
- *Química Medioambiente y Desarrollo Sostenible*, en la Universidad de la Experiencia, Campus de Sabiñánigo, el 9 de octubre.
- *Química en la Edad de Plata de la Ciencia Española*, en la Conmemoración de la Conferencia de Química de 1933 en la UIMP, en Santander, el 19 julio.

El académico Sr. D. Ignacio Pérez-Soba Diez del Corral ha impartido las siguientes conferencias y cursos:

- 12 horas de docencia en el *XVII Diploma de Especialización en Derecho Local de Aragón*, organizado por la Universidad de Zaragoza y el Departamento de Presidencia y Relaciones Institucionales del Gobierno de Aragón, y convocado por la Orden PRI/1548/2022, de 21 de octubre (BOA n.º 213, de 3 de noviembre). Fueron tres sesiones de 4 horas cada una, en Teruel (18 de octubre de 2023), en Zaragoza (25 de octubre de 2023) y en Huesca (22 de noviembre de 2023). Las sesiones se dedicaron a la protección legal de los montes municipales aragoneses, con especial referencia a los declarados de utilidad pública.
- *La historia de la Restauración Hidrológico-Forestal en Daroca y su comarca y Principios y técnica de la restauración de torrentes mediterráneos*, en las Jornadas por el Centenario de la restauración hidrológico-forestal de la Dehesa de los Enebrales, organizadas por los Ayuntamientos de Daroca y Orcajo y la Comarca del Campo de Daroca, con la colaboración del Gobierno de Aragón y el Colegio Oficial de Ingenieros de Montes en Aragón. Daroca, 13 de abril.
- *A modo de presentación de las memorias de Antonio Monzón*, en cada uno de los dos actos públicos de presentación del libro *Testigo de un siglo. Memorias de un Ingeniero de Montes. (1923-2017)*, de Antonio Monzón Perala, organizados por el Colegio Oficial de Ingenieros de Montes. Madrid, 8 de mayo, y Zaragoza, 11 de mayo. También escribió el prólogo de ese libro.
- *¿Por qué ingenieros y por qué de montes?*, en los actos de celebración de la festividad de San Francisco de Asís en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Montes, Forestal y del Medio Natural de la Universidad Politécnica de Madrid. Madrid, 4 de octubre. Dicha Conferencia fue la repetición de mi discurso de ingreso en la RACZ, leído el 9 de marzo anterior.



- *Breves notas históricas sobre las salinas de Nuévalos y Mosén Antonio Colás Sicilia (1779-1832) y la construcción del trasvase de agua entre los ríos Piedra y Ortiz (1823-1829)*, en las Jornadas Culturales “Valles del Mesa y Piedra: paisaje de agua, roca e historia”, organizadas por la Asociación de Iniciativas Turísticas de Jaraba y los Valles del Mesa y Piedra, el Colegio Oficial de Ingenieros de Montes en Aragón y el Ayuntamiento de Nuévalos. Nuévalos (Zaragoza), 7 de octubre.
- *175 años de trabajo de la Ingeniería de Montes por la defensa y mejora del medio ambiente en España*, en la Jornada conmemorativa del 175 aniversario de la profesión de Ingeniero de Montes, organizada por el Ayuntamiento de Teruel, el Colegio Oficial de Ingenieros de Montes en Aragón y el Gobierno de Aragón. Teruel, 24 de octubre.

Además, fue miembro de la mesa redonda *El despliegue de energías renovables en el medio rural aragonés*, organizada por el Instituto Universitario de Ciencias Ambientales de la Universidad de Zaragoza en colaboración con el Museo de Ciencias Naturales de Zaragoza. Zaragoza, 15 de mayo. La Mesa fue moderada y coordinada por el académico de la Sección de Naturales Sr. D. José Luis Simón Gómez.

El académico Sr. D. José Luis Simón Gómez ha impartido las siguientes conferencias:

- *Sismicidad y fallas tectónicas en el área de Gallocanta-Jiloca*, dentro de la “IV Jornada Científica de la Cuenca de la Laguna de Gallocanta”. Used (Zaragoza), 28 de abril.
- *Impacto ambiental de la minería a cielo abierto en Teruel*, en Dos Torres de Mercader, 11 de agosto.
- Lección inaugural titulada *Geología y desastres naturales: el espacio concreto, el tiempo profundo*, dentro del acto de celebración de la festividad de San Alberto Magno, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, 13 de noviembre.

y ha sido ponente de las siguientes mesas redondas y jornadas:

- *La sostenibilidad insostenible*, sobre energías renovables, organizada por la Plataforma 13 de Marzo en el centro Joaquín Roncal. Zaragoza, 11 de abril.
- *Estratigrafía, estructura y evolución del relieve de las cuencas del rift cenozoico de Teruel*, jornada de campo dentro del 56º Curso de Geología Práctica de la Universidad de Verano de Teruel, 20 de julio.
- *Conversaciones en torno a la Laudate Deum. Fe y ciencia ante la crisis climática*, organizada por la Delegación Diocesana de Ecología Integral en el Centro Pignatelli. Zaragoza, 1 de diciembre.

El académico Sr. D. José S. Urieta Navarro impartió el seminario *Escalado del proceso electroquímico. Del laboratorio a la producción industrial*, los días 8, 9 y 13 marzo 2023, dentro de las actividades complementarias del Máster de Química Industrial de la Universidad de Zaragoza.

### **Otras contribuciones relevantes de nuestros académicos**

El académico Sr. D. Enrique Artal Bartolo es el presidente de la Comisión Científica de la Real Sociedad Matemática Española.

El académico Sr. D. Manuel Doblaré Castellano ha sido:

- Miembro del Comité Científico Asesor del Instituto de Biomedicina de Sevilla (IBIS), habiendo participado en la reunión anual del Comité el 19 de enero y en el proceso de evaluación de los grupos del Instituto.
- Presidente del Comité Científico Asesor del Instituto Madrileño de Estudios Avanzados (IMDEA) Materiales, habiendo participado en la reunión anual del Comité el 14 de diciembre.
- Presidente del Patronato de la Fundación del Instituto Madrileño de Estudios Avanzados (IMDEA) Materiales, habiendo participado en la reunión anual del Comité el 15 de diciembre.
- Tesorero y miembro de la Junta de Gobierno de la Real Academia de Ingeniería de España
- Investigador Principal del proyecto “*IA para el diagnóstico y tratamiento temprano de enfermedades con gran prevalencia en envejecimiento*” (AI4HealthyAging) de la convocatoria Misiones en Ciencia e Innovación 2022-2024.
- Investigador Principal del subproyecto adscrito a la Universidad de Zaragoza del proyecto “*Biomecánica computacional e impresión 3D de bioingeniería para desarrollar un dispositivo de asistencia ventricular biológica regenerativa personalizada que proporcione un soporte funcional duradero a los corazones dañados*” (BRAV3) de la convocatoria Horizon 2020 de la UE.
- Investigador Principal del subproyecto adscrito a la Universidad de Zaragoza del proyecto “*CardioPrint, nuevos procesos de biofabricación para implantes cardíacos*” (CARDIOPRINT). Proyecto PLEC2021-008127 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/ PRTR.

El académico Sr. D. Alberto Elduque Palomo organiza la XIX temporada del *Taller de Talento Matemático*, actividad dirigida a estudiantes de secundaria, desde 3º de ESO hasta 2º de Bachillerato, así como la *Fase Aragonesa de la Olimpiada Matemática Española*. También ha sido miembro del Comité Asesor de la Comisión Nacional Evaluadora de la Actividad Investigadora.

El académico Sr. D. Fernando Lahoz Díaz ha sido

- Director de la “*XI Spanish School on Single Crystal X-Ray Diffraction*”, escuela de especialización organizada por la Universidad de Zaragoza y celebrada en Jaca (Huesca) entre el 4 y el 10 de junio.
- Representante electo de los miembros individuales en el comité ejecutivo de la European Crystallographic Association.
- Miembro de la junta de gobierno del Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino (GE3C) de la Real Sociedad Española de Física (RSEF) y de la de Química (RSEQ).
- Miembro *honoris causa* del “Consejo Asesor Científico de la montaña” (CACM) de la Federación Española de Deportes de Montaña y Escalada.

El académico Sr. D. Ignacio Pérez-Soba Diez del Corral ha sido

- Decano del Colegio Oficial de Ingenieros de Montes en Aragón,
- Presidente de la Comisión Deontológica Nacional del Colegio Oficial de Ingenieros de Montes,
- Patrono de la Fundación “Capital Natural”,
- Miembro del Comité Forestal de Aragón (órgano consultivo técnico del Gobierno de Aragón).

# Composición de la Academia a 31 de diciembre de 2023

## Junta de Gobierno

|                                 |                                |
|---------------------------------|--------------------------------|
| <i>Presidente:</i>              | D. Antonio Elipe Sánchez       |
| <i>Vicepresidente:</i>          | D. Fernando José Lahoz Díaz    |
| <i>Académico Editor:</i>        | D. Enrique Artal Bartolo       |
| <i>Académico Bibliotecario:</i> | D. Andrés Pocoví Juan          |
| <i>Académico Web:</i>           | D. Pablo Alonso Gascón         |
| <i>Académico Tesorero:</i>      | D. Miguel Ángel Rebolledo Sanz |
| <i>Académico Secretario:</i>    | D. Alberto Elduque Palomo      |

## Académicos Numerarios y de Honor

*A fecha 31 de diciembre de 2023 hay 35 académicos de número, 3 académicos de honor y una académica nombrada que no ha leído su discurso. Se listan a continuación, por secciones, citando número de medalla y fecha de ingreso o de nombramiento.*

### Sección de Exactas

|                    |                                  |              |                   |
|--------------------|----------------------------------|--------------|-------------------|
| <i>Presidente:</i> | D. Mariano Gasca González        | (medalla 1)  | 1 diciembre 1988  |
| <i>Académicos:</i> | Dña. María Teresa Lozano Imízcoz | (medalla 22) | 22 enero 1998     |
|                    | D. Manuel Calvo Pinilla          | (medalla 25) | 10 marzo 1998     |
|                    | D. Eladio Domínguez Murillo      | (medalla 27) | 25 marzo 1999     |
|                    | D. Antonio Elipe Sánchez         | (medalla 16) | 30 marzo 2000     |
|                    | D. Jesús Bastero Eleizalde       | (medalla 17) | 9 noviembre 2000  |
|                    | D. Manuel Doblaré Castellano     | (medalla 19) | 3 noviembre 2005  |
|                    | D. Alberto Elduque Palomo        | (medalla 29) | 23 febrero 2006   |
|                    | D. Enrique Artal Bartolo         | (medalla 4)  | 24 noviembre 2009 |
|                    | D. José Esteban Galé Gimeno      | (medalla 10) | 31 enero 2018     |

### Sección de Físicas\*

|                    |                                 |              |                                      |
|--------------------|---------------------------------|--------------|--------------------------------------|
| <i>Presidente:</i> | D. Pablo Javier Alonso Gascón   | (medalla 35) | 16 mayo 2002                         |
| <i>Académicos:</i> | D. Miguel Ángel Rebolledo Sanz  | (medalla 14) | 11 mayo 2000                         |
|                    | D. José Fernando Cariñena Marzo | (medalla 33) | 6 noviembre 2001                     |
|                    | D. Juan Bartolomé Sanjoaquín    | (medalla 3)  | 27 octubre 2016                      |
|                    | D. Ricardo Ibarra García        | (medalla 20) | 19 diciembre 2016                    |
|                    | D. Manuel Asorey Carballeira    | (medalla 18) | 27 mayo 2021                         |
|                    | D. Luis Martín Moreno           | (medalla 7)  | 25 mayo 2022                         |
|                    | D. Fernando María Luis Vitalla  | (medalla 39) | 25 enero 2023                        |
|                    | Dña. María Luisa Sarsa Sarsa    |              | <i>Electa el 26 de abril de 2023</i> |

\*En esta sección hay una vacante

## Sección de Químicas

|                    |                                 |              |                   |
|--------------------|---------------------------------|--------------|-------------------|
| <i>Presidente:</i> | D. Luis Antonio Oro Giral       | (medalla 11) | 4 junio 1981      |
| <i>Académicos:</i> | D. José Santiago Urieta Navarro | (medalla 5)  | 2 diciembre 1997  |
|                    | D. Carlos Gómez-Moreno Calera   | (medalla 6)  | 21 octubre 1999   |
|                    | D. Juan Forniés Gracia          | (medalla 24) | 26 junio 2000     |
|                    | D. Ángel García de Jalón Comet  | (medalla 30) | 29 noviembre 2001 |
|                    | D. Juan Francisco Cacho Palomar | (medalla 13) | 2 diciembre 2003  |
|                    | D. Miguel Pocoví Mieras         | (medalla 32) | 20 mayo 2004      |
|                    | D. José Luis Marqués Insa       | (medalla 37) | 24 noviembre 2005 |
|                    | D. José Luis Serrano Ostáriz    | (medalla 26) | 12 diciembre 2006 |
|                    | D. Fernando Lahoz Díaz          | (medalla 2)  | 3 mayo 2017       |

## Sección de Naturales\*\*

|                    |                                       |              |                    |
|--------------------|---------------------------------------|--------------|--------------------|
| <i>Presidenta:</i> | Dña. María Victoria Arruga Laviña     | (medalla 34) | 10 diciembre 2015  |
| <i>Académicos:</i> | Dña. María Caridad Sánchez Acedo      | (medalla 9)  | 12 diciembre 2000  |
|                    | D. Andrés Pocoví Juan                 | (medalla 28) | 4 abril 2019       |
|                    | D. José Luis Simón Gómez              | (medalla 12) | 13 julio 2020      |
|                    | D. Ignacio Pérez-Soba Diez del Corral | (medalla 31) | 28 marzo 2023      |
|                    | Dña. Blanca Bauluz Lázaro             | (medalla 38) | 28 junio 2023      |
|                    | D. Javier San Román Saldaña           | (medalla 8)  | 20 septiembre 2023 |

\*\*En esta sección hay tres vacantes.

## Académicos de Honor

|                             |                   |
|-----------------------------|-------------------|
| D. Luis Joaquín Boya Balet  | 16 mayo 2019      |
| D. Rafael Núñez-Lagos Roglá | 9 octubre 2019    |
| D. Juan Pablo Martínez Rica | 14 diciembre 2022 |

## Académicos Correspondientes

*A fecha de 31 de diciembre hay 44 académicos correspondientes que se han distribuido por secciones y ordenados por fechas de nombramiento*

## Sección de Exactas

|                                |                |
|--------------------------------|----------------|
| D. José M. Montesinos Amilibia | (7 abril 1992) |
| D. Claude Brezinski            | (9 mayo 2002)  |
| D. Charles A. Micchelli        | (9 mayo 2002)  |

|                                   |                      |
|-----------------------------------|----------------------|
| D. José Luis Fernández Pérez      | (24 septiembre 2002) |
| D. Gilles Pisier                  | (24 septiembre 2002) |
| D. José Ángel Docobo Duránte      | (21 abril 2005)      |
| D. Sylvio Ferraz Mello            | (21 abril 2005)      |
| D. Francisco Marcellán Español    | (4 noviembre 2004)   |
| D. Santos González Jiménez        | (27 abril 2006)      |
| D. Efim Zelmanov                  | (5 octubre 2011)     |
| D. Jesús Carlos Fernández Asensio | (7 junio 2013)       |
| D. José Garay Pablo               | (3 junio 2015)       |
| D. Juan Luis Vázquez Suárez       | (3 junio 2015)       |
| D. Jesús Sanz Serna               | (24 octubre 2018)    |

### Sección de Físicas

|                                    |                      |
|------------------------------------|----------------------|
| D. Alberto Galindo Tisaire         | (1 octubre 1967)     |
| D. Eusebio Bernabeu Martínez       | (1982)               |
| D. Giuseppe Marmo                  | (9 mayo 2002)        |
| Dña. María Josefa Yzuel Giménez    | (9 mayo 2002)        |
| D. José Adolfo de Azcárraga        | (25 septiembre 2008) |
| D. Albert Figueras Dagá            | (25 septiembre 2008) |
| D. Fernando María Legarda Ibáñez   | (25 septiembre 2008) |
| D. Javier Llorca Martínez          | (25 septiembre 2008) |
| D. Miguel V. Andrés Bou            | (23 marzo 2009)      |
| D. Javier Sesma Bienzobas          | (7 mayo 2014)        |
| D. Juan Ignacio Cirac Sasturaín    | (3 junio 2015))      |
| D. Antonio Hernando Grandes        | (16 Febrero 2017))   |
| D. Francisco Javier Solís Céspedes | (4 Octubre 2017)     |

### Sección de Químicas

|  |                   |
|--|-------------------|
| D. Ekkehardt Hahn                                | (13 junio 2002)   |
| D. Pierre Braunstein                             | (13 junio 2002)   |
| D. José María Ordovás Muñoz                      | (13 febrero 2008) |
| Dña. M <sup>a</sup> Carmen Orosia Claver Cabrero | (13 febrero 2008) |
| D. Avelino Corma Canós                           | (15 octubre 2015) |
| D. Fernando Cossío Mora                          | (15 octubre 2015) |

### Sección de Naturales

|                               |                     |
|-------------------------------|---------------------|
| D. Leandro Sequeiros Sanromán | (9 mayo 2002)       |
| D. Luis Villar Pérez          | (9 mayo 2002)       |
| D. Adrian Michael Harvey      | (13 junio 2002)     |
| D. Mario Panizza              | (13 junio 2002)     |
| D. Carlos López Otín          | (19 diciembre 2006) |
| D. Miguel Delibes de Castro   | (23 febrero 2011)   |

|                                  |                     |
|----------------------------------|---------------------|
| D. Eladio Liñán Guijarro         | (3 junio 2015)      |
| D. Francisco García Novo         | (15 octubre 2015)   |
| Dña. Gloria Cuenca Bescós        | (4 julio 2022)      |
| D. Juan Marín Velázquez          | (24 noviembre 2022) |
| Dña. María Luisa Peleato Sánchez | (13 diciembre 2022) |

Zaragoza, diciembre de 2023





# INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

## Abstract

The *Revista de la Real Academia de Ciencias* publishes original research contributions in the fields of Mathematics, Physics, Chemistry and Natural Sciences. All the manuscripts are peer reviewed in order to assess the quality of the work. On the basis of the referee's report, the Editors will take the decision either to publish the work (directly or with modifications), or to reject the manuscript.

## 1 Normas generales de publicación

### 1.1 Envío de los manuscritos.

Para su publicación en esta Revista, los trabajos deberán remitirse a

Académico Editor  
Revista de la Academia de Ciencias  
Universidad de Zaragoza  
50009 Zaragoza

o bien electrónicamente a la cuenta `artal@unizar.es`.

La Revista utiliza el sistema de *offset* de edición, empleando el texto electrónico facilitado por los autores, que deberán cuidar al máximo su confección, siguiendo las normas que aquí aparecen.

Los autores emplearán un procesador de texto. Se recomienda el uso de  $\text{\LaTeX}$ , para el que se han diseñado los estilos `academia.sty` y `academia.cls` que pueden obtenerse directamente por internet en <http://www.raczar.es> o por petición a la cuenta de correo electrónico: `artal@unizar.es`.

### 1.2 Dimensiones

Se recomienda que el texto de los trabajos, redactados en español, inglés o francés, no exceda de 25 páginas, siendo preferible una extensión de 6 a 20 páginas como promedio. El texto de cada página ocupará una caja de  $16 \times 25$  cm, con espacio y medio entre líneas.

## 2 Presentación del trabajo.

Los trabajos se presentarán con arreglo al siguiente orden: En la primera página se incluirán los siguientes datos:

- a) *Título del trabajo*: Conciso, pero ilustrativo, con mayúsculas.
- b) *Autor*: Nombre y apellidos del autor o autores, con minúscula.
- c) *Centro*: Centro donde se ha realizado, con su dirección postal.
- d) *Abstract*: En inglés y con una extensión máxima de 200 palabras.
- e) *Texto*

- A) Los encabezamientos de cada sección, numerados correlativamente, serán escritos con letras **minúsculas** en negrita. Los encabezamientos de subsecciones, numerados en la forma 1.1, 1.2, . . . , 2.1, 2.2, . . . , se escribirán en *cursiva*.
- B) Las fórmulas estarán centradas y numeradas correlativamente.
- C) Las referencias bibliográficas intercaladas en el texto, deben ser fácilmente identificables en la lista de referencias que aparecerá al final del artículo, bien mediante un número, bien mediante el nombre del autor y año de publicación.
- D) Las figuras y tablas, numeradas correlativamente, se intercalarán en el texto. Las figuras se enviarán en formatos EPS, PDF, PNG, JPG. Los apéndices, si los hay, se incluirán al final del texto, después de la bibliografía.
- E) Para las referencias bibliográficas se recomienda el uso de  $\text{BIB}_{\text{T}}\text{E}_{\text{X}}$  con los estilos `amsplain` o `amsalpha`.

## 3 Notas finales

La Revista permite la inclusión de fotografías o figuras en color, con un coste adicional que correrá a cargo de los autores.

**Enrique Artal**  
Académico Editor

## Intercambio de Publicaciones

### Relación de revistas nacionales que recibe en intercambio la Biblioteca de la Academia de Ciencias

1. *A Ciencia Cierta* – Academia Malagueña de Ciencias.
2. *Acta Botanica Barcinonensia* – Dep Biología Vegetal. Univ. Barcelona.
3. *Anales del Jardín Botánico de Madrid*
4. *Anales UNED Calatayud*
5. *Animal Biodiversity and Conservation* – Museu de Zoologia
6. *Anuari de la Reial Acadèmia de Ciències i Arts de Barcelona*
7. *Boletín de la Academia Malagueña de Ciencias*
8. *Boletín Geológico y Minero* – Instituto Geológico y Minero de España
9. *Collectanea Botanica* – Institut Botànic (Barcelona)
10. *Collectanea Mathematica* – Universitat de Barcelona
11. *Extracta Mathematicæ* - Universidad de Extremadura
12. *Gaceta de la Real Sociedad Matemática Española*
13. *Lucas Mallada: Revista de Ciencias* – Inst. Est. Altoaragoneses.
14. *Manuals del Museu* – Museu de Ciències Naturals de Barcelona
15. *Memòries de la Reial Acadèmia de Ciències i Arts De Barcelona*
16. *Naturaleza Aragonesa* – Sociedad de Amigos del Museo Paleontológico de la Universidad de Zaragoza.
17. *Trabajos de Geología* – Universidad de Oviedo
18. *Zoologia Bætica*. UNIVERSIDAD DE GRANADA.

**Relación de revistas internacionales que recibe en intercambio la Biblioteca  
de la Academia de Ciencias**

1. *Abhandlungen der Senckenberg für Naturforschung* – Senckenberg Research Institute
2. *Acta Entomologica Musei Nationalis Pragæ*
3. *Acta Geologica Polonica* - Warszawa
4. *Acta Mathematica Hungarica*
5. *Acta Mathematica Sinica* - New Series China
6. *Anales de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Buenos Aires*
7. *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien. Serie A*
8. *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien. Serie B*
9. *Annales Fennici Mathematici*
10. *Annales Academiæ Scientiarum Fennicæ. Mathematica Dissertationes* – Helsinki, Suomalainen Tiedeakatemia
11. *Annali del Museo Civico di Storia Naturale “Giacomo Doria”*
12. *Arkiv För Matematik*
13. *Atti della Accademia Ligure di Scienze e Lettere. Serie VII*
14. *Boletín de la Sociedad Matemática Mexicana. Tercera Serie.*
15. *Brenesia: Revista de Biodiversidad y Conservación* – Museo Nacional de Costa Rica
16. *Bulletin de la Classe de Sciences – Academie Royale de Belgique – Bruxelles*
17. *Bulletin of the American Mathematical Society. New Series*
18. *Bulletin of the London Mathematical Society*
19. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences*
20. *California Agriculture* – University of California
21. *Commentationes Mathematicæ : Annals of the Polish Mathematical Society, Series I*
22. *Dædalus - Journal of the American Academy of Arts and Sciences*
23. *Doriana - Supplementa agli Annali del Museo Civico di Storia Naturale “G. Doria”*
24. *Facta Universitatis - Series: Mathematics And Informatic* – University of Nis, Serbia
25. *Filomat* – University of Nis, Serbia
26. *Folia Zoologica* – Czechoslovak Academy of Sciences
27. *Functiones et Approximatio Commentarii Mathematici* - Poznań
28. *Glasnik Matematički Serija III-* Zagreb

29. *Hiroshima Mathematical Journal*
30. *Hokkaido Mathematical Journal*
31. *Jahrbuch Bayerische – Akademie der Wissenschaften*
32. *Jahrbuch der Akademie der Wissenschaften in Göttingen*
33. *Journal of the London Mathematical Society*
34. *Klapalekiana – Czech Entomological Society*
35. *Lecturas Matemáticas - Colombia*
36. *Mathematical Reports – Romanian Academy*
37. *Palæobiodiversity and Palæoenvironments – Senckenberg Research Institute*
38. *Proceedings of the London Mathematical Society*
39. *São Paulo Journal of Mathematical Sciences*
40. *SUT Journal of Mathematics - Science University of Tokio*

