

INDICE

Editorial	1
¿Cómo fabrico un material "nano"?	3
Nanomateriales (de carbono) que curan	9
Nanomateriales eléctricos y energéticos.....	12
Nanomateriales (de carbono) que limpian.....	21
Nanomateriales que interaccionan con la luz.....	25
Nanomateriales reactivos (nanocatalizadores).....	28

Editoras Jefe:

M^a Ángeles Lillo Ródenas
Universidad de Alicante

Covadonga Pevida García
Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono CSIC

Editores:

Carolina Belver Coldeira
Universidad Autónoma de Madrid

Raúl Berenguer Betrián
Universidad de Alicante

Tomás García Martínez
Instituto de Carboquímica (CSIC)

Manuel J. Pérez Mendoza
Universidad de Granada

Fabián Suárez García
Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono CSIC

Editorial

Nanomateriales de Carbono en el siglo XXI

La nanotecnología permite diseñar materiales a escala nanométrica y sus aplicaciones. El desarrollo de dichas tecnologías está revolucionando diversos campos, como es la medicina, la electrónica, la ingeniería ambiental, los procesos de producción... y un largo etcétera. Es en la segunda mitad del siglo XX cuando se comienza a experimentar y teorizar sobre estos nanomateriales, pero en los últimos 25 años se ha producido un notable incremento de la actividad de investigación debido al desarrollo de potentes técnicas instrumentales de síntesis y caracterización. Sin embargo, la inmensa mayoría de la población está siendo ajena a esta revolución. Es por ello que desde el año 2016 se viene organizando el festival de Nanociencia y Nanotecnología *10alamos9*, en el que miles de personas interaccionan con las diferentes actividades que se realizan en torno a la nanociencia y la nanotecnología. El festival pretende, de una forma amena y emocionante, acercar a todos los públicos la escala nanométrica, sus efectos y cómo este conocimiento va a cambiar nuestras vidas a través de innumerables aplicaciones y productos. Es un evento de *divulgación científica* que llega cada año a un número mayor de personas, desde estudiantes a público en general. Se cumple así el objetivo de informar a la ciudadanía sobre los avances científicos que se están desarrollando, para comprender el papel fundamental que el conocimiento científico supone a nuestro modo y calidad de vida.

Dado que los materiales de carbono son fundamentales en la nanotecnología, en 2019 el Grupo Español de Carbón (GEC) se unió al festival, organizando una serie de conferencias dirigidas al público en general en Málaga. Para ello, se contó con la participación del Área de Cultura del Ayuntamiento de Málaga y se organizaron ocho conferencias a lo largo del mes de mayo en el MUPAM (Museo del

Patrimonio Municipal). Esta actividad complementa otras actividades realizadas por los socios del GEC en torno a la divulgación científica. En este sentido, el GEC realiza desde el año 2017 diversos eventos de divulgación científica en Zaragoza, a través de los investigadores del Instituto de Carboquímica, organizando diversos talleres, seminarios, y la actividad *"Pregunta a un futuro científico"*.

En la edición de este año del festival *10alamos9* 2020, el festival cuenta con alrededor de 50 sedes y, por primera vez, se han unido institutos de otros países, como Portugal, México y Guatemala. Además, este año, debido a la situación en la que nos encontramos, se ha incluido una actividad on-line, denominada *"Vermut de nanociencia"*, consistente en una serie de seminarios en streaming realizados durante la crisis del coronavirus acerca de la nanociencia, la nanotecnología y sus aplicaciones, en la que han participado varios miembros del GEC y que está teniendo un gran éxito. Todas estas actividades confirman la dedicación de los investigadores del GEC, no sólo para desarrollar conocimiento científico, sino para divulgarlo a la población general. De esta manera, el GEC entiende que la divulgación Científica es cada vez más importante y, por ello, anima a los socios a transmitir el conocimiento a la Sociedad.

En el Festival organizado en Málaga se contó con la participación de los siguientes miembros del GEC: Manuel J. Pérez Mendoza, de la UGR, que impartió la conferencia introductoria *"¿Cómo fabrico un material nano?"*; M. Olga Guerrero-Pérez, de la UMA, con *"Nanomateriales que curan"*; María Pérez Cadenas, de la UNED, con *"Nanomateriales que separan"*; Raúl Berenguer Betrián, de la UA, con *"Nanomateriales eléctricos y energéticos"*; Covadonga Pevida García de INCAR-CSIC, con *"Nanomateriales que limpian"*; M. Ángeles Lillo Rodenas, de la UA, con

que interacciones con la luz”; y Tomás García Martínez, del ICB-CSIC, con “Nanomateriales reactivos”. La última charla fue impartida por M. Jesús Lázaro, del ICB-CSIC, sobre “Nanomateriales de Carbono: Pasado, Presente y Futuro”. Con ello, se brindó a los asistentes una idea general sobre cuáles son los nanomateriales de carbono y sus aplicaciones en diversos campos. El público que asistió mostró su satisfacción, y el interés quedó patente por la gran cantidad de preguntas y discusiones que surgieron al final de cada conferencia.

La **nanociencia** consiste en el estudio de los procesos fundamentales que ocurren en estructuras de 1 a 100 nm y la **nanotecnología** se basa en la fabricación de materiales, estructuras, dispositivos y sistemas funcionales a través del control y ensamblado de la materia a la escala del nanómetro (0.1-100 nm), así como la aplicación de nuevos conceptos y propiedades que surgen como consecuencia de esta escala tan reducida. Centrándonos en nanomateriales de carbono, se va a hacer un repaso de los grandes descubrimientos. El primero a mencionar es la síntesis del fullereno C_{60} por Curl, Kroto y Smalley en 1985, aunque su estructura icosaédrica había sido descrita teóricamente por Osawa en 1970. Este descubrimiento les condujo al **Premio Nobel de Química en 1996** y supuso el impulso definitivo para el estudio de nanoestructuras derivadas del carbono. En 1991 Iijima obtuvo por primera vez unas estructuras microscópicas con forma de aguja, que hoy conocemos como **nanotubos de carbono**, que también habían sido descritos con anterioridad, concretamente en 1952, por los investigadores rusos Radushkevich y Lukyanovich. El premio Príncipe de Asturias en Investigación Científica y Técnica en 2008 fue otorgado a Iijima. En 2004 se obtuvo por primera vez una lámina de grafeno aislada, y en 2010 el Premio Nobel de Física fue concedido a los científicos Gueim y Novoselov por sus innovadores estudios sobre este material.

Es imposible hablar del desarrollo de los nanomateriales de carbono en los últimos 25 años sin resaltar el trabajo de Mildred Dresselhaus, Millie, conocida como la reina del carbono por sus investigaciones sobre las propiedades fundamentales de este elemento, uno de los grandes ignorados en su época y gran protagonista a día de hoy por materiales como el grafeno. La Dra. Dresselhaus realizó influyentes trabajos en nanomateriales como el grafeno, fue la primera persona en sacar partido del efecto termoeléctrico a nanoescala, estudió el grafito e hizo grandes aportaciones al conocimiento del fullereno.

Vemos, por tanto, que los nanomateriales de carbono se han desarrollado en los comienzos de este siglo XXI y apenas estamos comenzando a ver las primeras grandes aplicaciones de los mismos. Sin duda en las próximas décadas seremos testigos del desarrollo de muchas tecnologías que mejorarán nuestras vidas gracias a ellos. El presente volumen contiene un resumen de los principales avances científicos que se están realizando en torno a este

interesantísimo y apasionante campo. Lejos de ser tediosos y meticulosos artículos científicos, están redactados de manera clara y sencilla con el objetivo de que cualquier persona pueda comprenderlos y para que sirvan también como material docente, con el ánimo de acercar la nanotecnología a todos los ciudadanos, tarea sin duda primordial para los miembros del GEC.

M. Olga Guerrero-Pérez
Departamento de Ingeniería Química.
Universidad de Málaga, E29071, Málaga (Spain)

María Jesús Lázaro Elorri
Instituto de Carboquímica, CSIC
C/ Miguel Luesma Castán, Zaragoza (Spain)

¿Cómo fabrico un material "nano"?

Manuel J. Pérez Mendoza

Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Granada - E18071 Granada (Spain)

Resumen

¿Cuándo nos dimos cuenta de la verdadera importancia de la nanotecnología? ¿Qué potencial tienen realmente los nanomateriales? ¿De qué herramientas disponemos para poder fabricarlos y cómo podemos hacerlo? En las respuestas a estas preguntas están las razones que han hecho del desarrollo de la Nanotecnología (y, por ende, también de los Nanomateriales) una de las apuestas más ambiciosas de la Ciencia y la Tecnología en las últimas décadas. Este artículo, como primero de una serie que mostrará las posibilidades de los nanomateriales en diferentes aplicaciones, intenta reflexionar de una manera sencilla, al alcance de cualquier lector, acerca de estas y otras preguntas, de manera que se pueda dibujar una idea de cómo empezó la nanotecnología, donde nos encontramos en la actualidad y hasta dónde puede llevarnos, algo que en la actualidad es difícil de vislumbrar.

Abstract

When did we realize about the importance of Nanotechnology? What is the true potential of Nanomaterials? What are the tools that we have for their fabrication and how can we achieve that? The answers to these questions contain the reasons that have nowadays converted Nanotechnology and Nanomaterials into one of the biggest and most ambitious bets of Science and Technology. This article, as the first of a series that will address the different applications of nanomaterials, is an attempt to reflect on those questions in a way every reader can understand. The aim is to offer a picture about how the nanotechnology kicked off, what is the actual situation and what can we expect for the next future, something which is really difficult to envisage.

¿Qué es la Nanotecnología y qué son los Nanomateriales?

La primera pregunta que surge es qué entendemos realmente por Nanotecnología y, por ende, qué son, por tanto, los nanomateriales. Cualquier persona relacionada de alguna forma con este campo tiene muy claro lo que implica el término Nanotecnología, aunque definirlo de una manera inequívoca puede ser más complicado de lo que parece.

Según el Centro Común de investigación de la Comisión Europea (*Joint Research Centre. European Commission*), por «nanomaterial» se entiende: “un material natural, secundario o fabricado que contenga partículas, sueltas o formando un agregado o aglomerado y en el que el 50 % o más de las partículas en la granulometría numérica presente una o más dimensiones externas en el intervalo de tamaños comprendido entre 1 nm y 100 nm”. Por tanto, se pone el énfasis en el tamaño, más que en las propiedades u otras características, primando el que algunas de las dimensiones del material esté comprendida entre 1 y 100 nm. Una idea de la escala en la que nos movemos puede obtenerse de la Figura 1.

Por tanto, y siguiendo el sentido que tiene la palabra tecnología (del griego τέχνη [téchnē], ‘arte’, ‘oficio’ y -λογία [-logía], ‘tratado’, ‘ estudio’), y que hace referencia al conjunto de recursos técnicos e instrumentos aplicados a un determinado sector, Wikipedia define la nanotecnología como “la manipulación de la materia con, al menos, una dimensión del tamaño de entre 1 a 100 nm”. De forma similar también la define la RAE: “Tecnología de los materiales y de las estructuras en la que el orden de magnitud se mide en nanómetros, con aplicación a la física, la química y la biología”.

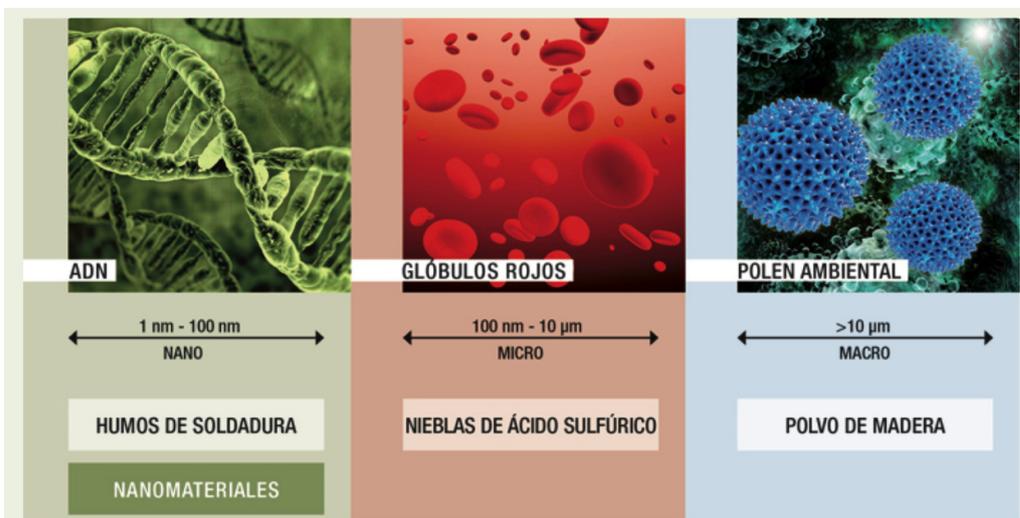


Figura 1. Esquema comparativo de las diferentes escalas de tamaño (Fuente: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Ministerio de Empleo y Seguridad Social).

En realidad, la Nanotecnología es mucho más que una mera cuestión de medidas. Es una manera diferente de entender y relacionarnos con las sustancias y los materiales, y con lo que podemos hacer con ellos. Una forma diferente de mirar hacia la materia. Pero, ¿qué es lo que hace tan “especial” y tan sustancial a la Nanotecnología en la actualidad dentro del campo científico, y desde cuándo tomamos conciencia de esa importancia?

En este sentido, quizás el primer investigador científico que fue capaz de ver el enorme potencial que se esconde en ese “nanomundo”, cuando bajamos a una escala cercana a la de las moléculas, fue el famoso físico Richard P. Feynman. Feynman, reconocido como una de las mentes más brillantes que haya dado el siglo XX y Premio Nobel de Física en 1965, avanzó de una manera visionaria las posibilidades de adentrarse en un nuevo campo de la Física, que él invitaba a explorar en una ya clásica conferencia impartida el 29 de diciembre de 1959, en la reunión anual de la *American Physical Society*, que tuvo lugar en el *California Institute of Technology (Caltech)* [1]. La conferencia, titulada “There is plenty of room at the bottom. An invitation to enter a new field of Physics” (algo así como “Hay mucho espacio ahí abajo. Una invitación a entrar en un nuevo campo de la Física”) se publicó en el número de febrero de 1960 de la revista *Caltech's Engineering and Science Magazine*, en lo que se ha considerado como la primera verdadera referencia al campo de la Nanotecnología. Aunque, ciertamente, la influencia de dicha conferencia en el desarrollo posterior pueda ser discutible, y Feynman deba compartir la “paternidad” de la Nanotecnología con el trabajo pionero de otros autores, como K. Eric Drexler, quien realizó la primera Tesis Doctoral del campo en 1991 (*Molecular Machinery and Manufacturing with Applications to Computation. MIT*), es indudable que la conferencia del Premio Nobel de Física contenía ideas revolucionarias que se adelantaron 30 años al comienzo del desarrollo de este campo.

En su disertación, Richard Feynman abordaba el problema que plantea el título de este artículo: las posibilidades de manipular y controlar cosas a una escala tremendamente pequeña, cercana a la de los átomos y las moléculas. Quizás, desde el punto de vista de la Química y la Ciencia de los Materiales, el punto más importante que ponía sobre la mesa era que no había (ni hay) ninguna ley de la Física que impida manipular átomos o moléculas de una manera controlada. Es decir, ponía el énfasis en la necesidad de intentar construir objetos a partir de los átomos, molécula a molécula, de una manera secuencial, lo que nos podría dar un control total sobre la estructura de la materia. Esto nos permitiría, hipotéticamente, poder construir cualquier sustancia permitida por las leyes de la naturaleza. Esa idea de poder manipular los átomos como “si pudiéramos cogerlos con pinzas” y disponerlos de la manera que queramos (respetando siempre las leyes de la Química) sigue siendo uno de los mayores anhelos de la Nanotecnología para poder abrir un sin número

de puertas que den paso a todo un nuevo campo de soluciones tecnológicas, y cada vez estamos más cerca de poder lograrlo (véase, por ejemplo, el vídeo “A Boy and His Atom” donde, en 2013, científicos de *IBM Research* fueron capaces de crear una película manipulando moléculas de monóxido de carbono sobre un substrato de cobre a 5 K de temperatura mediante un microscopio de efecto túnel) [2].

Otro de los planteamientos visionarios de Feynman se basaba en usar la Biología como modelo para optimizar el almacenamiento de información. En concreto, usar grupos de átomos para guardar “bits” de información de manera similar a como el ADN puede guardar toda la información relativa a un ser vivo en cada una de sus células: “*Toda esta información – si tenemos ojos marrones, si pensamos, o si en el embrión la mandíbula debe desarrollarse primero con un pequeño agujero en un lado para que más tarde un nervio pueda crecer a través de él – toda esa información está contenida en una pequeña fracción de la célula en la forma de cadenas de ADN en las que aproximadamente 50 átomos son suficientes para un “bit” de información acerca de la célula*”. Esto sigue siendo otro de los grandes objetivos perseguidos por la Nanotecnología en la actualidad: la posibilidad de usar sistemas cuánticos para gestionar, de una manera infinitamente más eficiente y más rápida, muchísima más información.

No obstante, los comienzos de este campo, a pesar de lo prometedor y del empeño de Feynman, se demoraron más de treinta años, hasta la aparición de la mencionada Tesis Doctoral de K. Eric Drexler en el MIT en 1991, que, por cierto, tuvo que presentar por la Escuela de Arquitectura y Planeamiento, ya que el Departamento de Energía Eléctrica y Ciencia de la Computación no aprobó el plan de estudios que presentó Drexler. Esa Tesis Doctoral se publicó al año siguiente de forma prácticamente íntegra y se constituyó en un libro clásico de referencia [3], donde se recogían las bases del nuevo campo “*Molecular Nanotechnology (MNT)*”. Eso sí, a partir de esos primeros años de la década de los 90, y con el descubrimiento de nuevos materiales como los fullerenos (por Richard Smalley, Harry Kroto y Robert Curl en 1985, Premio Nobel de Química en 1996) y los nanotubos de carbono (por Sumio Iijima en 1991), o ya más tarde con el grafeno (descubierto por Andre Geim y Konstantin Novoselov en 2004, Premio Nobel de Física en 2010) el campo de la Nanotecnología y los nanomateriales han ocupado un papel central en el desarrollo de la Ciencia en el siglo XXI.

Pero ¿por qué es tan importante el poder controlar la estructura de los materiales a nivel molecular y aprender a manejarnos a esa escala tan pequeña? Pues la respuesta ya la daba Feynman en su famosa conferencia, hace más de 60 años: porque las leyes que imperan a esa escala son totalmente distintas a las que tenemos en nuestro mundo macroscópico, y al ser las propiedades de las sustancias totalmente diferentes, nos encontramos ante un mundo de nuevas posibilidades para encontrar nuevas soluciones. En palabras del propio Feynman,

“Cuando llegamos al mundo muy, muy pequeño, tenemos un montón de cosas que ocurrirían y que representan nuevas oportunidades para el diseño. Los átomos, a pequeña escala, no se comportan de forma parecida a lo que nos encontramos a gran escala, porque tienen que satisfacer las leyes de la mecánica cuántica. Así que, conforme bajamos allí abajo y jugueteamos con los átomos, estamos trabajando con leyes diferentes, y podemos esperar conseguir cosas diferentes”. Es ahí donde reside el verdadero poder y la importancia de la Nanotecnología, en poder usar la mecánica cuántica y las propiedades atómicas a escala nanométrica para encontrar nuevas soluciones tecnológicas a los problemas que nos plantea una sociedad que cada vez demanda más eficiencia con menor consumo de recursos.

Cómo fabricar Nanomateriales

A nadie se le escapa que las brillantes propuestas de Richard Feynman en aquella conferencia presentan importantes dificultades a la hora de llevarse a la práctica, a pesar de que hemos avanzado un enorme camino desde entonces. La idea de prácticamente poder manipular los átomos y las moléculas a nuestro antojo, para poder construir materiales a una escala “nano” tan pequeña que, para esos materiales, rijan leyes cuánticas distintas a las que imperan en nuestro mundo macroscópico, no puede ser aplicada directamente. Sacar partido a dispositivos fabricados a esa escala, y que nos ayuden a resolver los desafíos tecnológicos a los que nos enfrentamos, tampoco es una cuestión sencilla.

Básicamente tenemos dos aproximaciones para acercarnos al problema de la síntesis de nanomateriales y la fabricación de nanodispositivos con ellos. Por un lado, Feynman hablaba ya en su disertación sobre la posibilidad de fabricar dispositivos cada vez más pequeños partiendo de otros a mayor escala siguiendo un proceso de miniaturización sucesiva: construir sistemas que pudieran construir otros sistemas más pequeños, y así sucesivamente. Ese “ejercicio mental” que hizo Feynman para poder vislumbrar nuevas estrategias de fabricación de dispositivos a menor escala es, en su principio básico, análogo a lo que ahora denominamos el modelo de fabricación **Top-Down**, usado actualmente en gran parte de la industria electrónica y que incluye técnicas como la fotolitografía, el “nano-imprinting”, litografía con haz de electrones o con rayos X, etc.

Por otro lado, podríamos pensar en la estrategia contraria. Si conseguimos “controlar” los procesos químicos con ese nivel de precisión, podríamos ir construyendo los nanomateriales y los nanodispositivos átomo a átomo y molécula a molécula, como quien va construyendo un objeto de Lego: ahora enlace un átomo aquí, ahora pongo unas moléculas allá, ahora evaporo otras, etc. Esto nos llevaría a producir un nanodispositivo totalmente a escala nanométrica, y que cumpliera con el diseño que nos hubiéramos impuesto previamente. Si la

anterior estrategia la hemos llamado Top-Down, evidentemente esta podría llamarse perfectamente **Bottom-Up**. También Feynman anticipaba ideas en este sentido durante su charla, hablando de evaporaciones y deposiciones sucesivas con conductores y aislantes, para ir obteniendo así los dispositivos deseados. De hecho, puede considerarse que dicha charla es el origen del término Bottom-Up. Efectivamente, algunas de las técnicas que se pueden usar para esta forma de diseño de nanomateriales y nanodispositivos bottom-up son la deposición química en fase vapor (CVD), el uso de plasmas, el uso de técnicas sol-gel o incluso el autoensamblaje molecular.

Las técnicas top-down han progresado enormemente y ofrecen un control sin precedentes para llevar a cabo diferentes geometrías en el diseño de nanodispositivos, pero están limitadas en muchas ocasiones a sistemas planares y estructuras periódicas, además de contar con el hándicap de los costosísimos equipos y sistemas necesarios, así como los complejos ambientes que requieren, como salas limpias, etc. Por otro lado, las técnicas bottom-up ofrecen una mayor versatilidad (sobre todo desde el punto de vista químico), pero sufren todavía de falta de control en determinados procesos, y es necesario avanzar en la comprensión de cómo se generan las estructuras supramoleculares, y en su control.

Como puede verse, ambas aproximaciones al problema tienen sus ventajas e inconvenientes, pero están lejos de ser excluyentes. De hecho, uno de los nanomateriales más importantes, el grafeno, puede sintetizarse tanto por métodos top-down (por exfoliación mecánica o química), como por métodos bottom-up (mediante CVD). Más bien al contrario, quizá el futuro más interesante de la fabricación de nanodispositivos pasa por una inevitable combinación de los dos tipos de técnicas de una manera efectiva y elegante [4,5]

Métodos Top-Down

Las técnicas de top-down aplicadas a la nanotecnología llevan ya años usándose por parte de la industria electrónica, por ejemplo, para la fabricación de circuitos integrados y chips de manera industrial usando obleas de silicio y diferentes técnicas para “imprimir” los patrones adecuados en el metal semiconductor. Las técnicas utilizadas van desde la micro-impresión (“printing”), recubrimientos (“precise coating”) o diferentes formas de litografía, como la fotolitografía, usando diferentes materiales plásticos y polímeros como materiales fotosensibles y máscaras. Básicamente, estas técnicas persiguen obtener un material sensible a la luz (o que pueda ser degradado de otra forma sencilla) depositado sobre un substrato semiconductor, sobre el que colocamos una máscara que impide a la luz incidir en determinadas zonas. De esta forma, se consigue que sólo queden expuestas las zonas del substrato metálico que nos interesen. En esta forma de trabajar



Figura 2: Representación de ambas aproximaciones de fabricación de nanomateriales y dispositivos. Figuras de Isla de Pascua reales talladas a partir de grandes bloques de piedra (top-down) y las mismas figuras construidas con bloques de Lego (bottom-up).

se basan la mayor parte de sistemas de circuitos integrados que pueblan los chips de los millones de aparatos electrónicos que nos rodean.

Otro ejemplo de la aproximación top-down es la fabricación de elementos como “quantum dots”. Un tipo de estos *quantum dots* son los nanomateriales de carbono que forman los “carbon dots (CDs)”. Estos CDs están formados por un interior de átomos de carbono rodeados de una capa que los pasiva y que suele estar funcionalizada con grupos hidroxilo, carboxilo o amino. Esta funcionalización externa es la que les da las características químicas adecuadas para interactuar con el medio, tales como sus características hidrofílicas. Este tipo de sistemas tienen unas características muy interesantes como fluorescencia, buenas propiedades electrónicas, inercia química o buena biocompatibilidad. Todas estas características hacen que puedan ser buenos candidatos para aplicaciones como la fabricación de biosensores. En la fabricación top-down, estos sistemas se pueden generar a partir de estructuras carbonosas microscópicas (grafito o nanotubos de carbono), mediante técnicas de eliminación de material tanto físicas como químicas, hasta llegar a la escala nanométrica deseada. Entre estas técnicas tenemos arco eléctrico, ablación láser o simple oxidación química [6].

Métodos Bottom-Up

En general, puede decirse que la mayoría de los procesos que usan la Ciencia y la Electrónica para fabricar a una escala cada vez más pequeña dependen de “grandes” instrumentos y complejos entornos de trabajo, como las cámaras de vacío y las “salas limpias”. Este tipo de equipamiento y de recursos es complejo y costoso, impidiendo a pequeñas compañías y laboratorios el desarrollo y la investigación en este campo. No deja de ser irónico de alguna forma que, para poder fabricar materiales y dispositivos cada vez más pequeños, sea necesario depender de sistemas tan “grandes”.

Otro inconveniente que tienen los sistemas de la aproximación top-down que ya se han comentado es la poca flexibilidad, así como la dificultad que tienen para adaptarse a cambios o necesidades cambiantes. Sin embargo, otro tipo de procesos que usan la aproximación inversa (bottom-up), como

métodos de síntesis usando “templates” (o moldes), procesos de electrodeposición o deposición química de fase vapor (CVD, Chemical Vapor Deposition), así como técnicas de auto-ensamblaje molecular, pueden ofrecer enormes oportunidades para explorar nuevas formas de fabricación a nano escala. Por la importante influencia que tiene el control de los procesos químicos involucrados en estos procesos, la técnica de bottom-up ofrece grandes alternativas y resulta enormemente atractiva para los químicos trabajando en el área de los nanomateriales.

En el caso de los conocidos como “templates”, las funciones de estos moldes son dos. En primer lugar, facilitan que se pueda reproducir de manera eficiente la estructura que se quiere conseguir y hacen el papel de “esqueletos” a la hora de organizar las diferentes funciones de un dispositivo. En segundo lugar, sirven para conectar el dispositivo con el mundo macroscópico, es decir, sirven como contacto. Se podrían identificar, de una manera básica y simplificada, 3 pasos en los procesos de síntesis usando templates: (1) la generación de las unidades de construcción, o “building blocks”, (2) el ensamblaje de dichas unidades de construcción en una arquitectura funcional que le dé sentido al dispositivo, y (3) la fabricación y el control del contacto que nos permita su uso a nivel macroscópico [7].

Otra técnica que sigue la misma idea de obtener materiales “de abajo a arriba”, molécula a molécula, o incluso átomo a átomo, para generar estructuras supramoleculares, y que está llamada a convertirse en una parte fundamental de la fabricación de nanomateriales, es lo que se denomina como auto-ensamblaje molecular (“molecular self-assembly”). En realidad, no es más que intentar imitar y controlar lo que sucede por todas partes en el mundo natural, donde los lípidos se auto-organizan para formar gotas de aceite en el agua, o los polipéptidos de hemoglobina se unen para formar una proteína de hemoglobina funcional, o la organización micelar de innumerables sistemas, por poner solamente algunos ejemplos. Este auto-ensamblaje molecular está controlado por fuerzas débiles, no covalentes, como los enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas o fuerzas de van der Waals. Estas interacciones, de forma aislada, son prácticamente insignificantes, pero, de forma combinada, gobiernan la estructura conformacional de todas

las macromoléculas biológicas y condicionan la interacción de éstas con otras moléculas. Es en esa estructura conformacional donde reside gran parte de la funcionalidad de estos sistemas a nivel biológico. Es factible usar la naturaleza como modelo para imitar los principios de esas estructuras moleculares y explotar el auto-ensamblaje molecular para la síntesis de materiales sintéticos totalmente nuevos. Un ejemplo podría ser el usar proteínas, péptidos y lípidos para obtener biomateriales estructurados, usar polipéptidos para unir diferentes compuestos inorgánicos generando nanoestructuras funcionales, o la combinación de ligandos orgánicos y átomos o iones metálicos para generar nuevos tipos de sólidos porosos [8–10]. Biomaterials are generated by stripping down a complex entity into its component parts (for example, comparing a virus particle down to its capsid to form a viral cage).

Otra manera de usar este auto-ensamblaje bottom-up para generar nanoestructuras funcionales es la fabricación de los ya comentados “carbon dots” a partir de moléculas precursoras sencillas (en contraposición a lo expuesto más arriba para las técnicas top-down). Dichos precursores se ionizan usando diferentes fuentes energéticas como tratamientos con plasma, microondas, o mediante ultrasonidos (o incluso simplemente por vía termal o hidrotermal) para generar iones, radicales y electrones que se re-organizan generando clusters que dan lugar a los carbon dots [6].

El ejemplo de los nanomateriales de carbono

La evolución que han sufrido los materiales de carbono en las últimas décadas es un ejemplo claro de cómo ha cambiado nuestra forma de mirar y de entender los materiales, e incluso de relacionarnos con ellos.

Antes de 1985, se entendía que la estructura de los materiales carbonosos estaba relacionada con las formas alotrópicas del grafito y el diamante, totalmente diferentes en cuanto a apariencia y propiedades debido a su diferente forma de enlazarse los átomos de carbono entre sí. El 4 de septiembre de 1985, los investigadores Richard Smalley, Harry Kroto (que pertenecía a la Universidad de Sussex) y Robert Curl, trabajando en la Universidad de Rice en la formación de clusters de átomos evaporados por láser, descubrieron, a partir de un pico extraño en el espectro de masas, una extraordinaria estructura de 60 átomos de carbono hasta entonces jamás observada. No está muy claro quien de los tres fue capaz de resolver el puzzle y dar con dicha estructura. Según Robert Curl: “Richard estaba seguro de que se le había ocurrido a él, Harry estaba seguro de que se le había ocurrido a él, y yo estaba seguro de que no se me había ocurrido a mí”. En cualquier caso, resolviera el problema Smalley o Kroto, la estructura, la más simétrica jamás encontrada hasta entonces para una molécula, coincidía exactamente con la de un balón de fútbol formado por 20 hexágonos y 12 pentágonos. Decidieron llamarle Buckminsterfullerene en honor

del arquitecto Buckminster Fuller, quien había ideado unas cúpulas geodésicas de estructura similar. El nombre sí parece que fue idea de Harry Kroto. El descubrimiento les valió el Premio Nobel de Química de 1996.

El nacimiento de los fullerenos fue el pistoletazo de salida para mirar a las estructuras carbonosas de una manera diferente y, a partir de entonces, el descubrimiento de las diferentes formas en que pueden organizarse átomos de carbono para originar nuevos nanomateriales ha generado uno de los campos de desarrollo más notables de la Nanotecnología.

El segundo hito fue el descubrimiento en 1991, generalmente atribuido a Sumio Iijima, de los nanotubos de carbono. Unos tubos tremendamente largos (en lo que respecta a la relación de su longitud frente a su diámetro, que es de unos pocos nanómetros) formados por átomos de carbono unidos de forma análoga a como se unen en el grafito (siguiendo un patrón hexagonal), y, generalmente, con medio fullereno a modo de tapón en los extremos. La enorme resistencia de estos materiales proporcionalmente a su tamaño, así como unas propiedades electrónicas totalmente fuera de lo común, los han convertido en una gran promesa para encontrar soluciones tecnológicas avanzadas en muchos ámbitos de la nanotecnología. Estas van desde su uso como sensores químicos, hasta la fabricación de nanotransistores, pasando por su uso para el transporte de fármacos en sistemas biológicos.

El tercer hito llegó en 2004, cuando Andre Geim (Universidad de Manchester) y su estudiante de doctorado, Konstantin Novoselov, descubrieron la existencia del grafeno. Se trataba de un material compuesto por una sola lámina de átomos de carbono, que se creía que no podía tener existencia física, y que presenta una serie de propiedades optoelectrónicas que, aunque predichas por algunas teorías, no se habían observado en ningún otro material. Lo curioso es que la estructura de la lámina de grafeno, es decir, la ordenación de los átomos en esas dos dimensiones, es la misma que en las láminas que forman el grafito (como ya hemos dicho, una de las formas clásicas del carbono, que conocemos desde antiguo). De nuevo, el hecho de analizar el material a una escala nanoscópica (en este caso equivale a separar una lámina de las que forman el grafito de la influencia de las otras láminas para que tenga entidad propia) permite vislumbrar una serie de propiedades que pueden abrir innumerables puertas a soluciones tecnológicas que hasta ahora solo existen en la ciencia ficción. La llegada del grafeno ha revolucionado el campo de los materiales 2D, poniéndolos en el foco del desarrollo de los nuevos nanomateriales más prometedores. Nuevos campos de aplicación, como la spintrónica (donde se usa el spin de los electrones como portador de información en sistemas de computación de alta velocidad y bajo consumo), pueden revolucionar el mundo de la electrónica tal y como lo conocemos hoy día, y en

ellos es muy probable que materiales derivados del grafeno tengan un papel central [11]. Andre Geim y Kostya Novoselov recibieron el reconocimiento a tan importante descubrimiento con el Premio Nobel de Física de 2010.

Conclusión

60 años después de aquella conferencia de Richard Feynman, el campo de la Nanotecnología y los Nanomateriales se encuentran justo donde él predijo. El poder controlar, a una escala cercana a la de los átomos y las moléculas, los procesos de fabricación de nuevos materiales y dispositivos, es quizá la única alternativa posible para poder seguir dando respuestas a las demandas de una sociedad que consume tecnología a un ritmo desbocado. El ser capaces de utilizar las diferentes propiedades que tienen los materiales en el “mundo nano”, es decir, donde gobiernan las leyes de la mecánica cuántica que no operan en nuestro mundo macroscópico, puede ser la única oportunidad para abrir la puerta a tecnologías más eficientes, más limpias y que nos rescaten de la insostenibilidad del modelo actual. Pero todavía queda mucho camino, todavía “sigue habiendo mucho sitio ahí abajo”.

Bibliografía

[1] Feynman R.P. There's plenty of room at the bottom, *Resonance* 2011; 16: 890-905. doi:10.1007/s12045-011-0109-x.

[2] A Boy And His Atom: The World's Smallest Movie, YouTube, 2013.

[3] *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*. K.E. Drexler. John Wiley & Sons Inc, New York, 1992.

[4] Liu L., Wang Y., Sun F., Dai Y., Wang S., Bai Y., Li L., Li T., Zhang T., Qin S. Top-down and bottom-up strategies for wafer-scaled miniaturized gas sensors design and fabrication, *MICROSYSTEMS Nanoeng* 2020; 6:31. doi:10.1038/s41378-020-0144-4.

[5] Dietrich K., Zilk M., Steglich M., Siefke T., Huebner U., Pertsch T., Rockstuhl C., Tuennermann A., Kley E.-B. Merging Top-Down and Bottom-Up Approaches to Fabricate Artificial Photonic Nanomaterials with a Deterministic Electric and Magnetic Response, *Adv. Funct. Mater.* 2020; 30: 1905722. doi:10.1002/adfm.201905722.

[6] Iravani S., Varma R.S. Green synthesis, biomedical and biotechnological applications of carbon and graphene quantum dots. A review, *Environ. Chem. Lett.* 2020; 18: 703–727. doi:10.1007/s10311-020-00984-0.

[7] Wade T.L., Wegrowe J.E. Template synthesis of nanomaterials, *Eur. Phys. JOURNAL-APPLIED Phys.* 2005; 29: 3–22. doi:10.1051/epjap:2005001.

[8] Zhang S.G. Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly, *Nat. Biotechnol.* 2003; 21: 1171–1178. doi:10.1038/nbt874.

[9] Sarikaya M., Tamerler C., Jen A.K.Y., Schulten K., Baneyx F. Molecular biomimetics: Nanotechnology through biology, *Nat. Mater.* 2003; 2: 577–585. doi:10.1038/nmat964.

[10] Ratner M., Ratner D. *Nanotechnology: A Gentle*

Introduction to the Next Big Idea, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 2003.

[11] Avsar A., Ochoa H., Guinea F., Özyilmaz B., van Wees B.J., Vera-Marun I.J. Colloquium: Spintronics in graphene and other two-dimensional materials, *Rev. Mod. Phys.* 2020; 92: 21003. doi:10.1103/RevModPhys.92.021003.

Nanomateriales (de carbono) que curan

M. Olga Guerrero-Pérez

Departamento de Ingeniería Química

Universidad de Málaga, E29071, Málaga (Spain)

Resumen

Desde el descubrimiento del grafeno (2004) y de los nanotubos de carbono (1991), son muchas las aplicaciones que se han desarrollado en el campo de la medicina gracias a estos materiales, que presentan unas extraordinarias propiedades y son biocompatibles. El presente artículo pretende resumir, de una manera muy escueta y con un lenguaje apto para todos los públicos, las principales aplicaciones que se llevan desarrollando en la última década en este campo, estando la gran mayoría aún a nivel de investigación. Es de esperar que la sociedad empezará a beneficiarse de estos avances en los próximos años, lo cual sin duda salvará muchas vidas y mejorará la calidad de vida de muchos pacientes.

Abstract

Since the discovery of graphene (2004) and carbon nanotubes (1991), there have been many applications that have been developed in the medical field thanks to these materials, which have extraordinary properties and are biocompatible. This article aims to summarize, in a very concise way and with a language suitable for all audiences, the main applications that have been developed in the last decade in this field, being the vast majority of them still at the level of investigation. It is expected that society will begin to benefit from these advances in the incoming years; which will undoubtedly save many lives and improve the quality of life for many patients.

Introducción: Nanomedicina

La nanotecnología incluye la ciencia, ingeniería y tecnología a nivel de la nanoescala, y los nanomateriales son aquellos cuya forma y composición molecular está manipulada o controlada a escala nanométrica, es decir, aproximadamente por debajo de los 100 nm. En los últimos años, y gracias al avance en los métodos de síntesis y caracterización de materiales, ha sido posible describir muchos tipos de nanomateriales, que han supuesto el desarrollo de nuevas aplicaciones en química, biología, física, e ingeniería. Estos materiales han supuesto grandes desarrollos en diversos campos, pero en el que especialmente está siendo relevante es en el de la medicina. Esto es debido a que los nanomateriales son del tamaño de virus, células y bacterias. Por tanto, se está produciendo un cambio de concepto sobre como diseñar las terapias que es, directamente, pensando en el nivel de interactuar directamente con moléculas concretas, y no a escala macroscópica. Esto ha supuesto una gran revolución en todos

los campos de la medicina, como el diagnóstico, la manera de suministrar fármacos, y la medicina regenerativa. La mayoría de nuevas aplicaciones en este nuevo concepto de entender la medicina están aún en fase de desarrollo, y algunas ya se están en fase de investigación preclínica y clínica. Por tanto, es de esperar que la nanomedicina sea una de las aplicaciones de la nanotecnología que mayor proyección va a tener en la próxima década, dadas sus importantes aplicaciones en la detección y tratamiento precoz personalizado de enfermedades, y las grandes posibilidades de reparación y reemplazo de tejidos y órganos dañados.

Dentro de los diversos nanomateriales que conocemos, los de carbono son sin duda uno de los grupos más importantes, pues son relativamente muchos y variados los nanomateriales que se pueden sintetizar con este elemento, como son los fullerenos, el grafeno y los nanotubos, y todos poseen extraordinarias propiedades. Las variaciones en su composición y su forma, y las posibilidades de funcionalización de los mismos, hacen que se estén desarrollando muchas aplicaciones en el campo de la nanomedicina gracias a ellos. Los que más se están utilizando en medicina son el grafeno y los nanotubos de carbono. El grafeno es un material compuesto por una única lámina de átomos de carbono organizados con un patrón hexagonal, siendo un material conductor, transparente, y sin apenas masa efectiva. A los nanotubos de carbono podemos considerarlos como grafeno enrollado con forma cilíndrica. El objetivo de este artículo es ofrecer al lector una revisión que, sin ánimo de ser exhaustiva, resuma las principales aplicaciones que se están desarrollando en medicina gracias a los nanomateriales de carbono. Al tratarse de un artículo de divulgación, pretende ofrecer al público en general una idea de qué se está haciendo, cómo va a ser nuestro futuro gracias a estas tecnologías, y las razones que hace que sea importante seguir apoyando las investigaciones en este campo.

Nanodiagnóstico

Se entiende por nanodiagnóstico la detección de una enfermedad o un mal funcionamiento celular en sus estadios iniciales, lo cual llevado al límite sería al nivel de una única célula. Esto permite un tratamiento precoz y un muy preciso seguimiento de la enfermedad desde su inicio, lo cual permite, entre otras cosas, personalizar el tratamiento. Las técnicas de diagnóstico se pueden utilizar *in vitro* o *in vivo*, y la nanotecnología ha revolucionado ambas opciones. En el caso de los diagnósticos *in vivo* esto es debido al desarrollo de dispositivos miniaturizados capaces de penetrar el cuerpo humano sin apenas provocar

lesiones al paciente. Los estudios *in vitro* e *in vivo* se podrán realizar, gracias a la nanotecnología, con un tamaño de muestra muy reducido y, en muchos casos, en un corto espacio de tiempo, y además ofrecen unos límites de detección tremendamente bajos. Dentro de las técnicas de nanodiagnóstico podemos distinguir dos tipos principalmente, los nanosistemas de imagen y los nanosensores.

En el campo de los nanosistemas de imagen, los desarrollos más recientes se deben a los quantum dots (o punto cuánticos, en español), que son nanocristales conductores, que poseen propiedades mecánicas cuánticas que sólo aparecen en la nanoescala, como la absorción de luz ultravioleta y posterior emisión de luz de distintas longitudes de onda dependiendo del tamaño del punto cuántico. Los más usuales son metálicos o de silicio, aunque los de grafeno se están haciendo cada vez más populares, debido a sus extraordinarias propiedades (el grafeno es un material ligero, no tóxico y con posibilidades de funcionalización, y por tanto de formar enlaces con anticuerpos, oligonucleótidos, biotina, lectinas etc). De esta manera, son tremendamente útiles como marcadores biológicos, y hay muchos estudios que demuestran las posibilidades de los puntos cuánticos de grafeno en la detección precoz de diversos tumores, abriendo además la posibilidad de ser usados en el paciente directamente, sin necesidad de realizar biopsias [1]. Los nanobiosensores, por otro lado, permiten una fácil introducción en el paciente, y poder detectar, en tiempo real, concentraciones a nivel picomolar en apenas un nanolitro de muestra. Estos nanodispositivos integran un receptor bioquímico (por ejemplo, un anticuerpo o una enzima) capaz de detectar muy específicamente a la molécula objetivo, y traducir esta interacción en una señal, que puede ser cualitativa o cuantitativa. Son muchos los dispositivos de este tipo que se han desarrollado en los últimos años, y los nanotubos de carbono y el grafeno se han utilizado en muchos de ellos. Por ejemplo, los nanotubos han sido ampliamente utilizados para el desarrollo de biosensores nanofotónicos. En estos dispositivos, una vez que se produce la señal, en forma de luz, debido a la interacción con la molécula objetivo, se transmite a través de un circuito óptico (nanosonda) mediante reflexiones internas y, para este fin, los nanotubos de carbono están siendo ampliamente utilizados [2]. Estas nanosondas de nanotubos de carbono tienen diámetros tan pequeños que llegan incluso a ser capaces de atravesar membranas celulares, lo cual hace posible hacer medidas sobre el estado metabólico celular *in vivo* sin alterar su funcionamiento, lo cual, a nivel de investigación, está haciendo posible aumentar nuestro conocimiento sobre los procesos celulares, tales como la mitosis, la apoptosis etc.

Nanoterapia

Con las nanoterapias se pretende utilizar los nanomateriales para dirigir los medicamentos directamente a la zona o células de interés, con

el objeto de conseguir un tratamiento altamente efectivo allí donde es necesario, minimizando los efectos secundarios que aparecerían si se pusieran en contacto otras partes sanas del cuerpo con dicho fármaco. Son múltiples los estudios que se están realizando hoy en día para diseñar dispositivos para la dosificación controlada de fármacos, y las posibilidades son inmensas. El diseño normalmente incorpora una nanocápsula, con el fármaco en su interior, y cuya superficie se puede funcionalizar (es decir, poner otras moléculas en la superficie de la cápsula) con diversos objetivos. Por ejemplo, se puede funcionalizar con un receptor bioquímico con el objetivo de que el fármaco sea liberado cuando la nanocápsula esté en contacto con el tejido o con las células objetivo. También se pueden funcionalizar con el objetivo de que el fármaco se libere bajo ciertas condiciones, como pueda ser a un cierto pH, bajo un campo magnético, etc. Esto permitiría, por ejemplo, sustituir las actuales quimioterapias por tratamientos menos agresivos capaces de liberar el fármaco sólo en la zona del tumor, y no por zonas sanas. Los materiales de carbono, al ser biocompatibles y relativamente fáciles de funcionalizar, están siendo investigados para desarrollar este tipo de revolucionarias aplicaciones [3].

Medicina Regenerativa

En este campo se están desarrollando nuevos materiales con el objetivo de reparar o reemplazar tejidos y órganos dañados. El grafeno y los nanotubos de carbono, al ser biocompatibles, se utilizan con frecuencia como aditivos en materiales que se emplean para crear tejidos artificiales, prótesis e implantes. El grafeno y los nanotubos de carbono son capaces de ejercer de "andamio" para las células madre y crear así tejidos artificiales. Ello es debido a su gran resistencia mecánica sin apenas masa. El grafeno está demostrando ser un material idóneo para esta aplicación y, de hecho, está revolucionando este campo, y son muchos los grupos de investigación en todo el mundo que están explorando el grafeno para la preparación de diversos tejidos y órganos artificiales [4]. Además, es relativamente fácil funcionalizar el grafeno y los nanotubos de carbono con proteínas o polímeros como el quitosán para mejorar su capacidad de adhesión a los tejidos, mejorando sus propiedades tanto para su uso como órganos y tejidos artificiales, como para prótesis. El grafeno, al tener pequeños bordes afilados, actúa como antibactericida, propiedad que se puede incrementar con la incorporación de nanopartículas de plata. Esto se está investigando mucho para crear materiales inteligentes capaces de eliminar bacterias sin necesidad del uso de antibióticos y encuentran aplicación, por ejemplo, en implantología dental. La Figura 1 resume las principales características del grafeno y las propiedades que confiere a los materiales donde es utilizado (por ejemplo, el titanio con el que se fabrican implantes y prótesis).

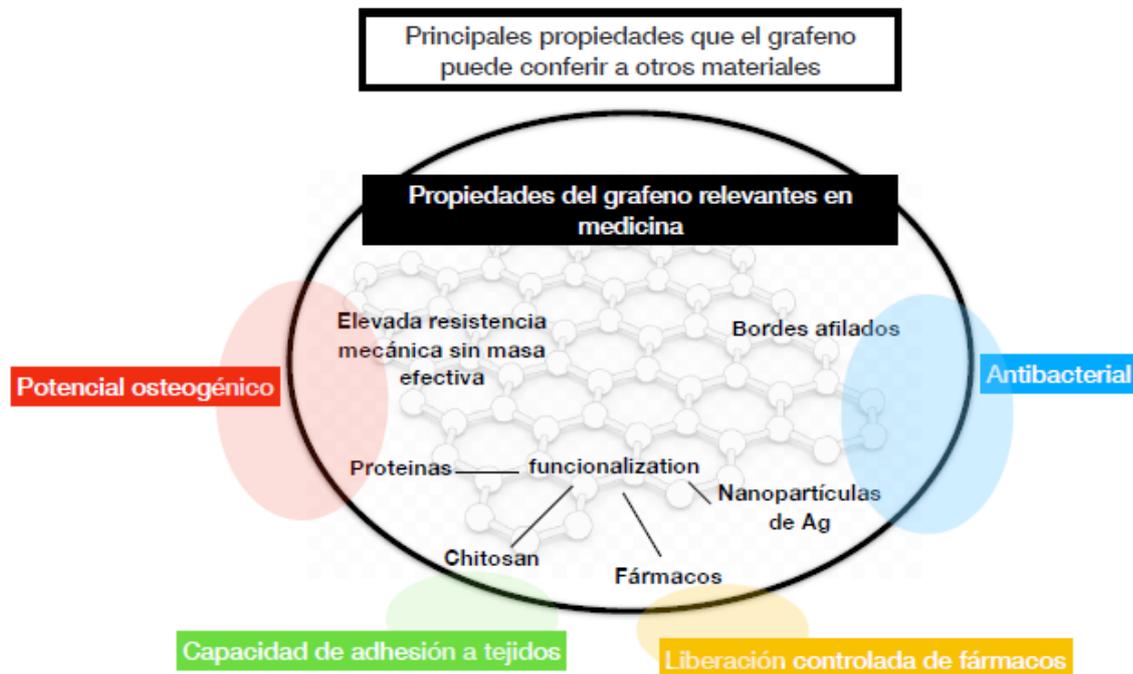


Figura 1. Esquema de las principales aplicaciones del grafeno en medicina regenerativa.

Conclusiones y perspectiva

Sin lugar a dudas, en la próxima década vamos a poder tener disponibles novedosas técnicas de diagnóstico y tratamiento de enfermedades que van a salvar muchas vidas y mejorar la calidad de vida de muchos enfermos. La nanotecnología está haciendo posible el desarrollo de un nuevo concepto de entender la lucha contra las enfermedades, y es desde el nivel de interactuar con virus, bacterias y células directamente, y no desde un enfoque macroscópico como se había hecho hasta ahora. Los materiales de carbono están siendo especialmente utilizados para el desarrollo de estas nuevas aplicaciones en medicina, en concreto los nanotubos de carbono y los grafenos, debido a sus extraordinarias propiedades en cuanto a resistencia mecánica, biocompatibilidad, baja densidad, conductividad eléctrica y posibilidad de funcionalización (de anclar otras moléculas en su superficie).

Referencias

- [1] Chung S., Revia R.A., Zhang M. Graphene quantum dots and their applications in bioimaging, biosensing, and therapy. *Advanced Materials* (2020). *In press*
- [2] Avouris P., Freitag M., Perebeinos V. Carbon-nanotube photonics and optoelectronics. *Nature Photonics* 2008; 2: 341-350.
- [3] Liu Z., Robinson J.T., Sun X., Dai H. PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs. *JACS* 2008; 130: 10876-10877.
- [4] Loh Q.L., Choong C. Three-dimensional scaffolds for tissue engineering applications: Role of porosity and pore size. *Tissue Eng. B: Rev.* 2013; 19: 485-502.

Nanomateriales eléctricos y energéticos

Raúl Berenguer

*Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Departamento de Química Física. Universidad de Alicante (UA)
Apdo. 99. E-03080 Alicante, Spain*

Resumen

En lo que llevamos de siglo, la aplicación de la nanotecnología al diseño de nuevos nanomateriales conductores y energéticos está suscitando un gran interés debido a extraordinarios avances en diversos campos de aplicación. Algunos de estos avances están cada vez más cerca de lo que, hasta hace unos años, veíamos como ciencia ficción. Debido a su pequeño tamaño, los nanomateriales conductores aumentan sensiblemente su área superficial relativa y actividad catalítica; sus propiedades eléctricas se ven afectadas por efectos cuánticos; y pueden acceder fácilmente a células humanas o formar parte de dispositivos nano- y micro-métricos. El presente trabajo introduce varios ejemplos del impacto de los nanomateriales conductores en electrónica, medicina, medio ambiente y energía.

Abstract

During the 21st century, the application of nanotechnology to the design of new conductive and energetic materials has gained a great interest due to extraordinary progress in distinct applications. Some of these advances are coming increasingly closer to what, up to now, was certainly considered as science fiction. Because of their small dimensions, conductive nanomaterials remarkably increase their relative surface area and catalytic activity; their electrical properties are affected by quantum effects; and they can easily access to human cells or to be implemented in nano- and micro-metric devices. The present work introduces various examples of the impact of conductive nanomaterials on electronics, medicine, environment and energy.

1. La nanotecnología y la “revolución electrónica y electroquímica”

A lo largo de la historia, los avances científicos y tecnológicos del futuro y sus posibles efectos en nuestra forma de vida han suscitado un gran interés popular. En muchas ocasiones dicho interés se ha visto plasmado en grandes obras literarias de ciencia ficción, y más tarde en el éxito de algunas de sus versiones cinematográficas. Entre muchos temas destacan los relatos de robots y ciborgs con músculos artificiales, nuevas formas de energía, dispositivos electrónicos asombrosos, espectaculares avances médicos, tecnologías que controlan el cerebro humano... (Figura 1). Llama la atención que todos ellos están estrechamente relacionados con fenómenos y dispositivos eléctricos o electroquímicos; y que sólo parecen ser posibles con un enorme progreso en el control de materiales, reacciones, procesos a escalas muy pequeñas.



Figura 1. Ejemplos de conocidos personajes y películas de ciencia ficción relacionados con avances en fenómenos o dispositivos electrónicos o electroquímicos.

Para poder entender qué es un fenómeno eléctrico, primero, debemos viajar hasta el interior de los átomos, componentes de la materia másica (moléculas, materiales, etc.), y comprender que están formados por cargas eléctricas (electrones y protones, entre otras partículas) que pueden moverse por la acción de campos eléctricos (y viceversa) o intercambiarse durante una reacción electroquímica. A finales del siglo XIX, el hombre logró la generación industrial y uso doméstico de electricidad, lo que supuso una de las mayores revoluciones tecnológicas. A continuación, la rápida expansión de la tecnología eléctrica la convirtió en la columna vertebral de la sociedad moderna.

Pero ¿qué propició dicha expansión tecnológica? Por un lado, el desarrollo de todo tipo de elementos eléctricos (cables, transistores, condensadores, sensores, circuitos integrados, baterías, etc.), formados por materiales capaces de transmitir o producir/almacenar/convertir la electricidad, es decir, materiales conductores y energéticos; y, por otro lado, la optimización y disminución progresiva (miniaturización) de estos elementos eléctricos, que los hicieron más rápidos, eficientes y potentes.

En los últimos 20-40 años, hemos asistido al nacimiento y progreso de la nanotecnología [1]. Este campo de la ciencia engloba un conjunto de herramientas muy potentes que permiten la manipulación en tamaño, morfología, estructura y composición de la materia en, al menos, una dimensión del tamaño de entre 1 a 100 nanómetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, un millón de veces más pequeño que un milímetro). De manera interesante, los fenómenos eléctricos ocurren o se originan a nivel atómico o molecular (del orden de 0.1 nm y superior a 0.3 nm, respectivamente), por lo que, tal y como predecían numerosos relatos de

ciencia ficción, el desarrollo de la nanotecnología está causando un gran impacto en el progreso de los dispositivos electrónicos y electroquímicos. Dicho impacto se basa en la extraordinaria respuesta y/o nuevas posibilidades que han mostrado los nanomateriales conductores en diversos campos de aplicación, como la electrónica, medicina, medio ambiente y energía.

2. Nanomateriales conductores

Los nanomateriales conductores son aquellos materiales con dimensiones nanométricas que, a través de cualquier mecanismo de conducción (tipo metálico, semiconductor o superconductor) son capaces de conducir la electricidad, es decir, que presentan o son capaces de presentar baja resistencia a la movilidad de cargas eléctricas (electrones o huecos).

Debido a sus dimensiones nanométricas, manifiestan propiedades diferentes a las que tienen cuando su tamaño se aleja de los 100 nm [2]. Entre ellas, destacan un incremento muy importante de su (i) área superficial relativa (Figura 2A) y (ii) porcentaje de átomos en su superficie (Figura 2B), que incrementan la reactividad y/o actividad catalítica en diversas reacciones; y (iii) el confinamiento cuántico en una, dos o tres dimensiones, es decir, la restricción del movimiento de las cargas hacia las direcciones acotadas en la nano-escala. Dicho confinamiento modifica la estructura electrónica de los materiales (Figure 2C), pasando los electrones confinados a ocupar niveles de energía concretos (cuantizados) en lugar de solapados (bandas), para dar lugar a propiedades ópticas, electrónicas, electromagnéticas, magnéticas y eléctricas que suelen ser diferentes. Por otro lado, su pequeño tamaño les permite penetrar en las células e interactuar específicamente con las biomoléculas.

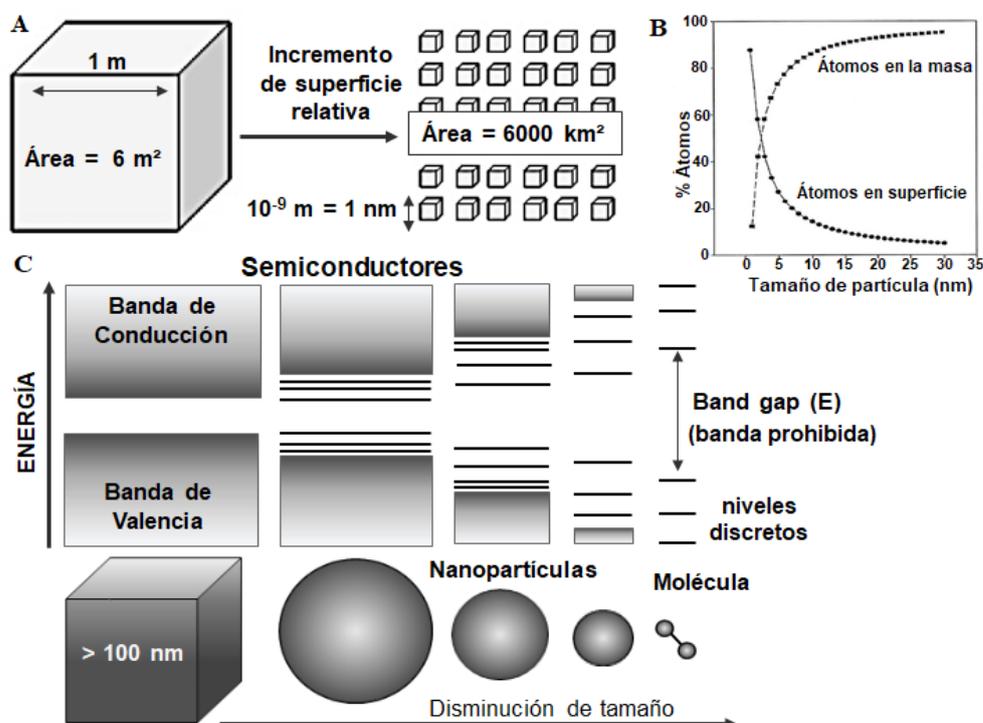


Figura 2. Efectos de la nano-escala que afectan a las propiedades de los nanomateriales conductores: incremento del (A) área superficial relativa y (B) del % átomos en superficie [2]; y (C) efecto del tamaño de los semiconductores en su estructura electrónica.

Existen multitud de nanomateriales conductores con distinta morfología, dimensionalidad, composición y funciones para distintas aplicaciones por lo que podrían derivarse distintas clasificaciones (Figura 3). Atendiendo a su función, los nanomateriales conductores podrían englobarse en tres familias: (i) los *nanocables* (fibras, tubos, cadenas poliméricas, etc.) cuya función sería transmitir las señales eléctricas; (ii) los *nano-colectores de corriente* o *nano-soportes*, encargados principalmente de conectar o soportar otros materiales y/o moléculas electroactivos (electrocatalizadores, grupos funcionales, centros rédox, bioreceptores, etc.); y (iii) los *nano-electrodos* o *electrodos nano-estructurados* (nanopartículas,

nanopelículas, materiales nanoporosos, etc.), en los que las señales eléctricas son transferidas/recibidas a/desde especies (moléculas, iones) en otra fase (sólida, líquida y/o gaseosa) diferente para producir el efecto deseado (reacciones (foto) electroquímicas, procesos electrostáticos, cambios conformacionales, movimiento de iones, etc.). No obstante, algunos nanomateriales conductores pueden ejercer las tres funciones.

El desarrollo de nanomateriales conductores presenta gran interés en una amplia variedad de aplicaciones y tecnologías. A continuación, se presentan brevemente varios ejemplos.

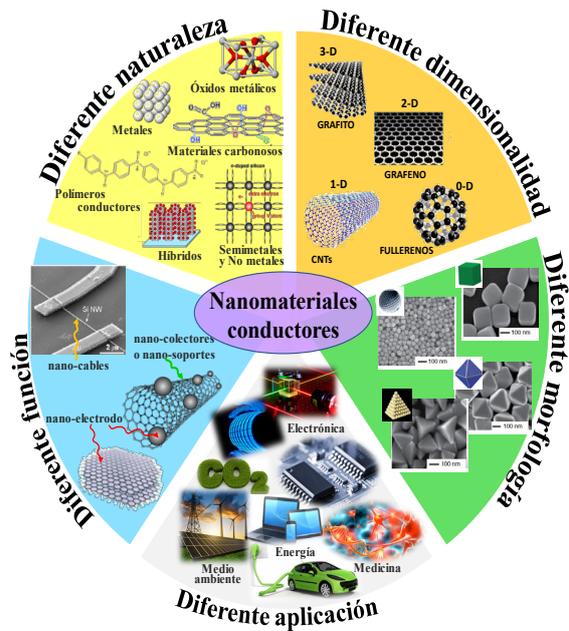


Figura 3. Esquema de las distintas propiedades y/o clasificaciones de los nanomateriales conductores según su naturaleza, dimensionalidad, morfología, función o aplicación.

2.1. Nanomateriales conductores en dispositivos eléctricos y electrónicos

Actualmente, los nanomateriales semiconductores (como el silicio, germanio, carburo de silicio y los compuestos de los grupos III-V y II-VI y sus aleaciones) encuentran mayor interés en el campo de la nanoelectrónica, es decir, la fabricación de nano-componentes electrónicos de nanocircuitos y nanochips para transistores, puertas lógicas, dispositivos nanofotónicos, etc. [3,4].

La nanoelectrónica pretende dar solución a las limitaciones de la tecnología microelectrónica, basada en la miniaturización progresiva del silicio y sus dispositivos electrónicos (ley de Moore) esencialmente a través de la litografía. En este sentido, mediante un control preciso de las dimensiones físicas, composición química, interfaces en heteroestructuras y propiedades eléctricas; la nanoelectrónica pretende aportar nuevas soluciones tecnológicas y ser, por tanto, el motor que continúe con el desarrollo de los dispositivos electrónicos.

2.2. Aplicación de nanomateriales conductores en bioelectrónica

La bioelectrónica, donde convergen la biología o la medicina con la electrónica, puede considerarse uno de los campos de investigación más interesantes y estimulantes de los nanomateriales conductores [5]. En general, un dispositivo bioelectrónico transduce una señal biológica en/desde una señal eléctrica en la interfase electrodo/medio biológico [3]. Dicha señal puede estar relacionada con el reconocimiento de una biomolécula (detección) y/o su cuantificación; o bien registrar o estimular la actividad eléctrica de células electrogénicas, como las neuronas o los cardiomiocitos (las células del músculo cardíaco).

2.2.1. Nanomateriales conductores en neurociencia

A principios de siglo Steven Spielberg llevaba a la gran pantalla *Minority Report*. En dicha historia, la policía era capaz proyectar las imágenes de crímenes futuros “previsualizadas” por los llamados “precognitivos” (Figura 1). Por otro lado, en la trilogía *Matrix* (1999-2003) (Figura 1) los seres humanos, con sus mentes conectadas a una realidad virtual, son usados por las máquinas para obtener energía. Pero ¿realmente podremos algún día comunicarnos artificialmente con las neuronas?

Recientemente en el 2017, científicos de la Universidad de California en San Diego desarrollaron redes de nanocables de silicio que permiten registrar (leer) la actividad eléctrica de diferentes tipos neuronas, incluso las derivadas de humanos (Figura 4A) [6]. La tecnología no es destructiva y permite medir simultáneamente y con gran sensibilidad y resolución las señales eléctricas neuronales de baja intensidad, tanto individuales como colectivas, como son las corrientes de los canales iónicos o los cambios en el potencial intracelular debidos a las diferencias de concentración de iones a ambos lados de la membrana celular. Aunque extraer o inducir pensamientos todavía sigue siendo ciencia ficción, dicho avance permitirá entender mejor cómo se comunican las neuronas entre sí y conocer detalles de su salud, su actividad y su respuesta a los fármacos contra enfermedades neuronales.

2.2.2. Nanomateriales conductores en biosensores/actuadores electroquímicos

En famosos relatos de ciencia ficción aparecen dispositivos portátiles (*Star Trek*) y sistemas curativos (*Elysium*) capaces de realizar rápidos diagnósticos de enfermedades y/o curarlas. En otros, los microchips injertables parecen ser elementos de nuestra futura vida cotidiana (*In time, Demolition Man, etc.*). Pero por encima de todo, destacan las películas en las que máquinas o seres humanos con implantes cibernéticos se mueven simulando los músculos naturales (*Terminator, Robocop, Yo Robot, Star Wars* (Figura 1), etc.).

Los biosensores electroquímicos (Figura 4B) son dispositivos pequeños y generalmente portátiles en los que un componente biológico o sensor (un receptor, enzima, grupo funcional, hebra de ADN, nanopartículas metálicas, etc.) reconoce su analito a través de una reacción catalítica, formación de un enlace o un cambio conformacional que produce una señal eléctrica. La señal se monitoriza a través de un transductor y es específica del analito (detectándolo) y/o proporcional a su concentración [7].

Como consecuencia de su elevada conductividad y área superficial relativa, los nanomateriales conductores juegan un papel determinante como transductores en estos sistemas. En particular, debido a su biocompatibilidad, ligereza y precio asequible, los nanomateriales carbonosos y los polímeros conductores son de los más estudiados [8].

Estas características han hecho posible el desarrollo, algunos incluso comercial, de un gran número de aplicaciones dentro del campo clínico, industrial, medioambiental y alimentario [7]. A continuación, se resumen algunos de los avances más interesantes en medicina.

A) *Detección de biomoléculas.* Determinadas biomoléculas, como la glucosa, ácido ascórbico (vitamina C), ácido úrico, colesterol, etc., participan

o son producidas en funciones metabólicas vitales para los humanos. Tal es su importancia, que niveles anormales de estas biomoléculas se relacionan con multitud de enfermedades graves (son considerados marcadores de estas enfermedades). Por consiguiente, la detección y cuantificación de estos analitos en fluidos humanos (sangre, orina, sudor, saliva, lágrimas) resulta crucial para la detección y diagnóstico de enfermedades [7,8].

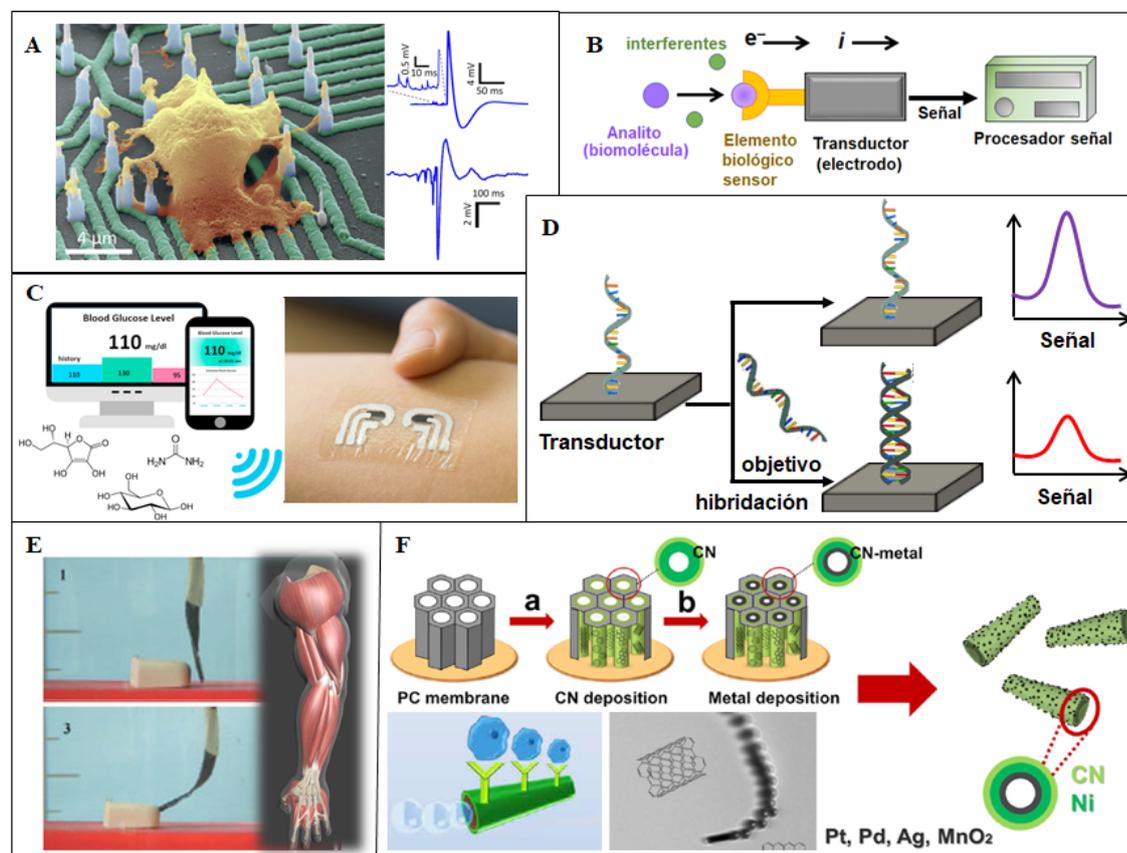


Figura 4. (A) Registro de los pulsos eléctricos de una neurona cortical (derivada de células madre embrionarias humanas) soportada sobre una red densa de nanocables de Si -imagen SEM- (adaptada con permiso de [6], copyright 2017 American Chemical Society); (B) Esquema de un biosensor electroquímico (adaptado de [7]); (C) Tatuaje electrónico para la detección de glucosa (imagen adaptada de [9,10]); (D) Esquema del funcionamiento de un biosensor electroquímico de ADN; (E) Movimiento de un objeto de 6 g mediante un músculo artificial basado en polipirrol polarizado a 5 mA (adaptada con permiso de [14], copyright 2003 John Wiley and Sons); (F) Ejemplo de movimiento, aplicación (detección de células) y fabricación de un micromotor tubular mediante el electrodeposición de nanotubos de carbono y posterior recubrimiento con nanopelículas de distintos electrocatalizadores (adaptada con permiso de [18], copyright 2016 American Chemical Society).

Hasta hace unos pocos años, el acceso a los fluidos biológicos sin aparatos caros, voluminosos y/o invasivos suponía todo un desafío. Sin embargo, el sudor segregado a través de la piel constituye un medio fácilmente accesible. Los avances recientes en dispositivos y materiales flexibles y biocompatibles, como el grafeno, capaces de analizar pequeños volúmenes de muestra, han acercado a la realidad los dispositivos “vestibles” [9] y los denominados tatuajes electrónicos [10], capaces de detectar y monitorizar biomarcadores en el sudor de la piel (Figura 4C). Estos sensores, unidos a un chip para su control y la transmisión de datos, permitirán la vigilancia remota y a tiempo real de la salud y actividad humana y, por tanto, mejorar la calidad de vida de las personas. Además, la piel proporciona al mismo tiempo un medio adecuado para el suministro

controlado de fármacos. Así, la inclusión de sistemas de dosificación en los tatuajes electrónicos dará lugar a elementos de diagnóstico-terapia integrados, conocidos como *teranósticos*, que revolucionarán la medicina en el punto de atención [11].

B) *Detección de ADN.* En los biosensores electroquímicos de ADN [12], los elementos de reconocimiento suelen ser hebras de ADN inmovilizadas, que únicamente se acoplan, y por tanto detectan, las hebras con su secuencia complementaria (Figura 4D). Debido a su respuesta rápida, elevada sensibilidad, buena selectividad y sencillez experimental, los biosensores electroquímicos de ADN han despertado un gran interés y desarrollo en la última década. Aunque también permiten la detección de ácidos nucleicos y proteínas, su principal aplicación es la detección

temprana de malformaciones genéticas en nuestras células, como pruebas de diagnóstico en el punto de atención, para la prevención de distintos tipos de cánceres.

C) *Fabricación de músculos artificiales.* Aunque los robots, los trasplantes de órganos y tejidos y las prótesis en humanos son una realidad desde hace más de cuarenta años, todavía sigue siendo un gran reto científico reproducir artificialmente nuestro movimiento muscular. Esto se debe a que los robots y sus músculos artificiales actuales son sistemas basados en principios físicos, que sienten (sensor) y actúan (motor) de manera separada.

Por el contrario, los músculos naturales son máquinas biológicas basadas en principios químicos [13]. Actúan como motores electro-químico-mecánicos, es decir, funcionan impulsados por pulsos eléctricos que desencadenan reacciones químicas que mueven máquinas moleculares (las células o fibras musculares), cuya actuación cooperativa producen el movimiento muscular. Además, el esfuerzo y efecto del movimiento son sensores, es decir, informan al cerebro sobre el peso de los objetos que se pueden desplazar, la velocidad a la que lo hacen y la dirección en que se mueven (condiciones mecánicas), así como la temperatura ambiente de trabajo y el estado de fatiga del propio músculo (condiciones químicas). Por tanto, los músculos naturales actúan y sienten al mismo tiempo. A todo este conjunto de información se le llama propiocepción humana.

Desde los años 90, diversos laboratorios tratan de imitar los músculos naturales mediante polímeros conductores. La aplicación de una corriente o potencial eléctrico a estos polímeros produce su oxidación/reducción, lo que provoca un aumento/descenso, respectivamente, de su volumen debido a la apertura/cierre de sus cadenas. Este cambio reversible de volumen da lugar a un cambio reversible en la longitud y el espesor (Figura 4E) [14]. Es decir, a través del control electroquímico de los procesos redox de los polímeros conductores se obtiene un movimiento mecánico (propiedad electroquímico-mecánica) [15]. Por ejemplo, con los polímeros más electroactivos se han desarrollado músculos capaces de levantar 1000 veces su propio peso a través de 180° . Además, la energía consumida y la velocidad de movimiento dependen de las condiciones mecánicas, térmicas o químicas; por lo que estos motores poliméricos son capaces de sentir por sí mismos, e informar sobre, las condiciones energéticas del medio en el que trabajan.

2.2.3. Nanomateriales conductores en nano-robots

La película *El chip prodigioso* (1987) contaba la historia de un piloto que, a bordo de una cápsula, viajaban miniaturizados por el interior de un cuerpo humano. Con el nacimiento de la nanotecnología la idea de desarrollar máquinas o robots ultra miniaturizados que recorrieran nuestro cuerpo volvió a florecer de nuevo. Sin embargo, nuestro cuerpo

rechazaría o no permitiría el libre movimiento de cualquier dispositivo de los que, de poder fabricarse, considera la ciencia ficción. Así, actualmente los nano-robots son muy diferentes de los considerados por la ciencia ficción [16].

Fuera del ámbito de la ciencia ficción, los micro- y nano-robots (nanobots) son sistemas electromecánicos formados por nano-componentes capaces de convertir eficientemente diversas fuentes de energía en movimiento y fuerza para cumplir, de forma autónoma, distintas funciones para las que están diseñados. Estas propiedades son ideales para realizar operaciones complejas y precisas y acoplarse en el cuerpo humano, por lo que los nanobots encuentran su principal área de aplicación en biomedicina (liberación de fármacos dirigida, detección de analitos clínicos, desintoxicación, etc.) [17]. Otros campos de aplicación interesantes son medio ambiente y dispositivos energéticos.

Una de las partes más importantes de los nano-robots es su mecanismo de propulsión. Entre varias opciones, el movimiento impulsado por el mecanismo químico suele involucrar algún nanomaterial conductor capaz de catalizar una reacción química con la formación de un gas (burbujas) como motor de movimiento (Figura 4F). Los micromotores basados en la combinación de nanomateriales carbonosos con nanopelículas de diversos electrocatalizadores de la descomposición de H_2O_2 a oxígeno y agua, como Pt, Pd, Ag, Au, o MnO_2 , han sido desarrollados con éxito para diversas aplicaciones en biomedicina [18].

2.3. Electrodo nanoestructurado en medioambiente

Aunque menos llamativo para la ciencia ficción, existe en la actualidad mucha investigación basada en la nanotecnología para reducir y combatir la contaminación, uno de los principales problemas presentes y futuros de nuestra sociedad. En lo que concierne a los nanomateriales conductores, se podría destacar la investigación y desarrollo de electrodos o fotoelectro- y electro-catalizadores nanoestructurados para (i) la oxidación de contaminantes, bien como tratamiento de eliminación o para su detección [19,20]; o (ii) la reducción electroquímica de CO_2 , para su transformación en compuestos de valor añadido [21]. Por otro lado, existe también gran interés en (iii) la desionización capacitiva que, a través de dos electrodos polarizados (materiales carbonosos nanoporosos), permite retener iones presentes en el agua, para la desalinización de aguas marinas y salobres, la eliminación y/o recuperación de metales pesados y nutrientes de valor añadido, etc [22].

3. Nanomateriales energéticos

El otro gran campo de aplicación de los nanomateriales conductores engloba la mejora de la eficiencia de la captación/emisión, almacenamiento y conversión de energía, asuntos de vital importancia para un futuro

sostenible en nuestro planeta.

3.1. Nanomateriales conductores para la captación y emisión de energía

El apartado 2.1. introducía la importancia de los avances en la ingeniería de nanomateriales para el control preciso del bandgap de los semiconductores y su aplicación en dispositivos electrónicos fotónicos. Entre las aplicaciones de emisión (conversión de electricidad en luz), destaca la investigación en dispositivos electrónicos moleculares, como la síntesis de moléculas o polímeros conductores electroquimioluminiscentes de luz azul con mayor eficiencia y estabilidad para los diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs); o el desarrollo de nanomateriales semiconductores con propiedades de puntos y pozos cuánticos (dispositivos cuánticos) para, por ejemplo, la fabricación de láseres más eficientes [3,4].

Respecto a los dispositivos de captación de energía, las células solares (fotoelectroquímicas) constituyen un candidato muy atractivo para la producción de electricidad de forma limpia y renovable a partir de la luz solar. En este campo, el dominio de los sistemas de estado sólido basados en el silicio se está viendo amenazado por la emergencia de una nueva generación de células solares basadas en materiales nanocristalinos o películas de polímeros conductores [20]. Estos nanomateriales ofrecen la posibilidad de aumentar la eficiencia de conversión, así como fabricar dispositivos más baratos, flexibles [23] y pequeños, posibilitando su uso como sistemas de energía integrados en nano-dispositivos electrónicos para diferentes aplicaciones [24].

3.2. Nanomateriales conductores para el almacenamiento de energía

3.2.1. Nanomateriales conductores para supercondensadores

Los supercondensadores están formados por dos electrodos separados, principalmente materiales carbonosos porosos, que al polarizarse mediante una fuente externa almacenan cargas eléctricas a través de la adsorción (reversible) de iones con carga de signo contrario en los poros (mecanismo electrostático) (Figura 5Ai). Estos dispositivos son capaces de ceder la energía más rápidamente (densidad de potencia) y cargarse/descargarse muchas más de veces que las baterías, pero no pueden almacenar tanta cantidad de energía como éstas.

En los últimos años los métodos de nano-fabricación han permitido la preparación de materiales carbonosos con tamaño de poro bien definido [25]. Estudios experimentales y teóricos con estos materiales han revelado el efecto del tamaño de poro en la eficiencia de los procesos de almacenamiento. Así, la adsorción de iones en los poros más pequeños (diámetro inferior a 2 nm) es más fuerte [26], aumentando la capacidad de almacenamiento,

mientras que los poros más grandes posibilitan procesos de carga/descarga más rápidos [25].

Por otro lado, el estudio de las diferentes nanoestructuras carbonosas (grafeno, CNTs, etc.) ha mostrado resultados muy interesantes [27]. En general, estos materiales presentan mayor conductividad y estabilidad electroquímica que los carbones nanoporosos, a la vez que efectos cuánticos, pero tienden a agregarse, lo que disminuye su área superficial. Por tanto, una gran parte de la investigación se centra en evitar esta agregación. Así, la consecución de elevada área superficial, conductividad y estabilidad, utilizando materiales con control del tamaño de poro nanométrico y/o nanoestructuras, ha mostrado resultados mucho mejores que los materiales convencionales (carbones activados) [28] (Figura 5Aii). El futuro reto será probablemente producir estos nanomateriales de una forma barata y sostenible.

3.2.2. Nanomateriales conductores para baterías

A diferencia de los supercondensadores, el almacenamiento de energía eléctrica en las baterías involucra reacciones electroquímicas, de forma que pueden almacenar mayor cantidad de energía, pero pueden cargarse/descargarse mucho más lentamente y muchas menos veces. Debido a su ligereza, elevada capacidad energética y resistencia a la auto-descarga, un número de ciclos de cargar/descarga relativamente alto, y coste asequible, las baterías de ion-litio (baterías de Li) (Figura 5Bi) son actualmente el corazón de los dispositivos electrónicos portátiles y los vehículos eléctricos.

Aunque han funcionado bien hasta ahora, los futuros dispositivos demandan baterías con cargas más rápidas y mayor autonomía (densidad de energía), manteniendo un gran número de ciclos de cargar/descarga y costes asequibles. La investigación de los últimos años se ha centrado principalmente en la búsqueda de ánodos y cátodos más eficientes. Entre las alternativas al grafito (ánodo convencional), los ánodos de litio metal o los de silicio (Si) son los más prometedores [29-31]. La ventaja de los ánodos de Si es su gran abundancia en el planeta. Estos ánodos pueden almacenar hasta 10 veces más energía que el grafito. Sin embargo, los procesos de carga-descarga de Li producen una gran expansión-contracción del Si (hasta un 300 %) (Figura 5Bii), causando su fractura y desconexión eléctrica progresiva y/o favoreciendo la formación de una interfase sólido-electrolito (SEI) aislante, lo que reduce enormemente el tiempo de vida de las baterías [32].

En este sentido, el diseño de nuevos nanomateriales para cátodos y ánodos está siendo la principal fuerza impulsora del desarrollo de las nuevas baterías [27,29-31]. Respecto a los ánodos de Si, las estrategias más eficientes han sido la preparación de nanoestructuras de Si y/o su recubrimiento con películas carbonosas flexibles y delgadas [33] (Figura 5Biii) o láminas de grafeno, que pueden ser atravesadas por los iones de Li y que mantienen

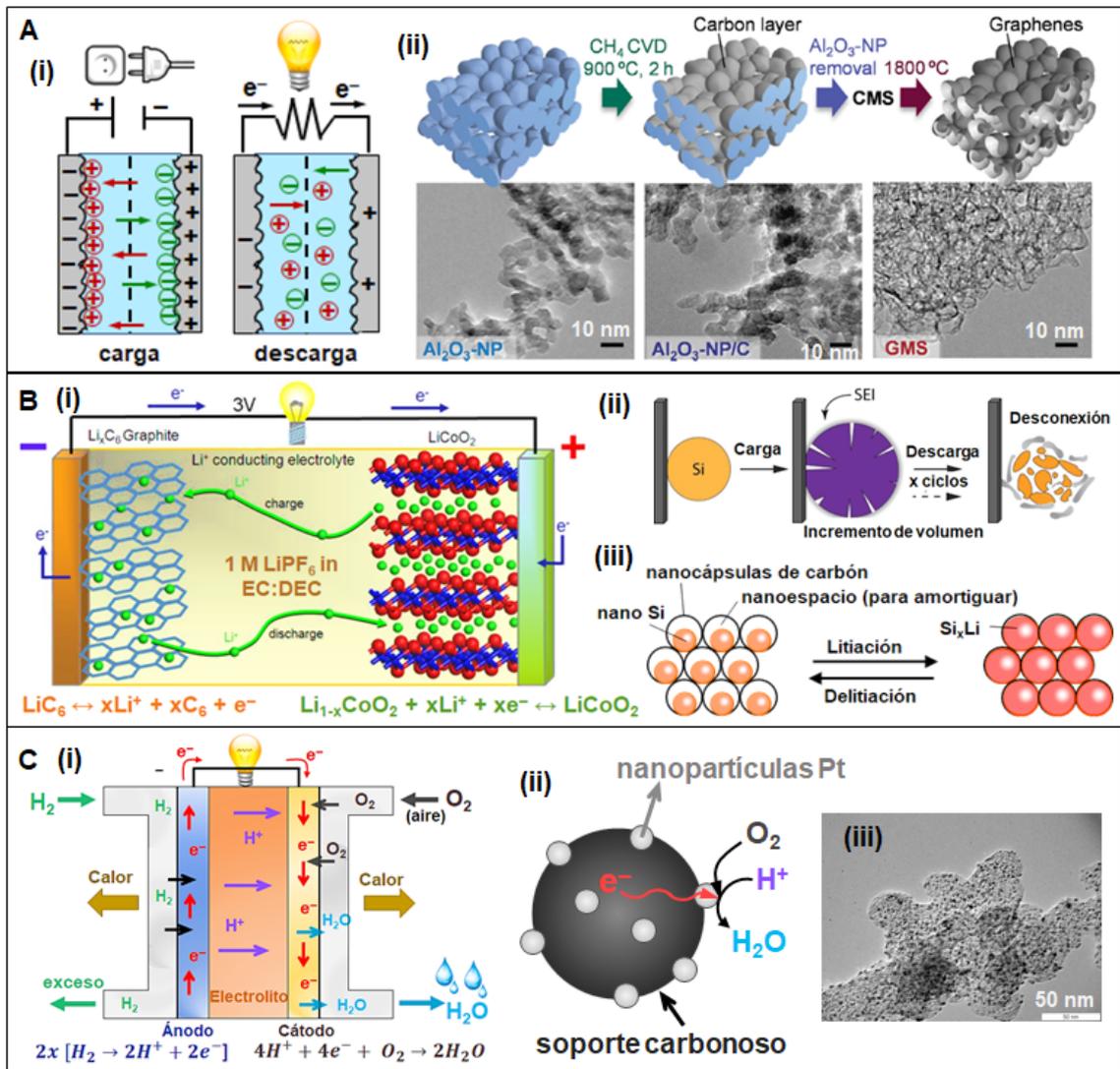


Figura 5. (A) (i) Esquema de la carga y descarga de un supercondensador y (ii) ejemplo de la síntesis de una estructura de grafeno tridimensional con poros de 5.8 nm que exhibe una respuesta excepcional en estos dispositivos (adaptada con permiso de [28], copyright 2016 John Wiley and Sons); (B) (i) Esquema de la carga/descarga de una batería de ion-litio convencional (adaptada con permiso de [30], copyright 2008 John Wiley and Sons), (ii) mecanismo de degradación de los ánodos de Si debido a su expansión/contracción [32], y (iii) estrategia nanométrica para aumentar su estabilidad [33]; (C) (i) Esquema del funcionamiento de una pila de combustible, detallando (ii) la estructura y (iii) la imagen TEM de un nanocatalizador comercial C/Pt para el cátodo.

mejor el contacto eléctrico con las nanopartículas y fragmentos de Si.

3.3. Nanomateriales conductores para la conversión de energía

En el año 1874, Julio Verne publicaba la novela de ciencia ficción *La Isla Misteriosa*, considerada por muchos como su obra maestra. En ella planteaba que, cuando se agotara el carbón (principal combustible de la época), se utilizaría el agua en forma de sus elementos constituyentes, hidrógeno y oxígeno, como fuente inagotable de calor y luz. Casi 150 años después, los vehículos y sistemas de producción de energía alimentados por hidrógeno, proveniente del agua, son hoy una realidad.

En los últimos 20 años la nanotecnología se ha puesto a las órdenes de la optimización y desarrollo de nuevos electrocatalizadores para las celdas (pilas) de combustible. En estos dispositivos electroquímicos se pasa un flujo continuo de combustible (hidrógeno, metanol, etc.) y oxidante (oxígeno), que reaccionan

en comportamientos separados para suministrar directamente corriente eléctrica a un circuito externo (Figura 5Ci). La reacción electroquímica es mucho más eficiente que la de los motores de combustión interna convencionales e idealmente genera emisiones nulas (sólo agua) o con contenidos muy bajos de CO_2 sin producir óxidos de nitrógeno ni partículas.

Tanto el ánodo como el cátodo necesitan electrocatalizadores eficientes que faciliten y aceleren sus reacciones para producir mayores corrientes. Los electrocatalizadores de platino soportados sobre materiales carbonosos han sido hasta ahora los más utilizados por su exitoso funcionamiento (Figura 5Cii y 5Ciii). Sin embargo, dada su escasez y elevado precio, el elevado contenido de Pt necesario para el funcionamiento adecuado (20-40 % en peso de Pt) los convierte en dispositivos muy caros; y su eficiencia disminuye con el tiempo en condiciones de operación reales. Estos factores limitan la comercialización generalizada de estos dispositivos. Para atajar este problema, los científicos trabajan

con dos aproximaciones principales: (i) la reducción de la carga de Pt [20,34], optimizando sus propiedades electrocatalíticas mediante el control de sus dimensiones en forma de nanopartículas, su disposición y dispersión sobre el soporte, o su aleación con otros metales; o bien, mediante (ii) el desarrollo de nuevos electrocatalizadores libres de Pt [34,35], involucrando el uso de nanoestructuras, el dopado con heteroátomos (N principalmente) y/o metales más baratos (Co, Fe, etc.).

Por otro lado, y aunque el hidrógeno es un elemento que abunda (en el agua) en este planeta, el hidrógeno molecular (H_2) utilizado como combustible hay que producirlo, requiriendo energía. Para que la combustión de hidrógeno en estas pilas sea un proceso limpio, por tanto, la producción de H_2 también ha de serla. Uno de los métodos menos contaminantes es la electrolisis de agua en oxígeno e hidrógeno, por lo que existe también mucho interés en la investigación de electrocatalizadores y fotoelectrocatalizadores para esta reacción [20].

Conclusiones y Perspectivas

La investigación y desarrollo en nanomateriales conductores está teniendo un gran impacto en el progreso de distintas tecnologías y áreas científicas. Su importancia es tal, que constituyen la llave de la nueva generación de dispositivos electrónicos, tanto a nivel de circuitos y procesadores, como de supercondensadores y baterías o elementos de emisión de luz. Por otro lado, mientras que las futuras baterías serán cruciales para la viabilidad del sector de energías renovables y los vehículos eléctricos, los avances en células solares y pilas de combustible serán determinantes para acabar con nuestra dependencia de los combustibles fósiles. Podemos resaltar, por tanto, que el desarrollo de nuevos nanomateriales conductores constituirá un pilar fundamental de la transición energética hacia un futuro descarbonizado y sostenible. Por si esto fuera poco, la detección temprana de enfermedades (neuronales, genéticas, crónicas, etc.), los futuros músculos artificiales, o la eliminación y/o valorización de contaminantes, como el CO_2 , parecen ser sólo la punta del iceberg del potencial de los nanomateriales conductores en el área de la medicina o medio ambiente.

Si el desarrollo y posterior miniaturización de materiales conductores y circuitos electrónicos en el siglo pasado se convirtió en el pilar que sustenta la sociedad moderna, el desarrollo de los nanomateriales conductores y energéticos será, muy probablemente, el motor del progreso de la sociedad futura.

Referencias

[1] Nanociencia y Nanotecnología. Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro. Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología, FECYT, 2009.

[2] Nuevas Tecnologías y Materiales,

<https://nuevastecnologiasymateriales.com/el-porque-las-diferentes-propiedades-de-las-nano-particulas/>

[3] Shen G, Chueh Y-L. Nanowire Electronics. Springer Nature Singapore Pte Ltd, Singapore, 2019.

[4] Jia C, Lin Z, Huang Y, Duan X. Nanowire Electronics: From Nanoscale to Macroscale. Chem Rev 2019; 119: 9074-9135.

[5] Bioelectronic devices. Collections from Nature Biomedical Engineering. <https://www.nature.com/collections/cmgtdfctjq>

[6] Liu R, Chen R, Elthakeb AT, Lee SH, Hinckley S, Khraiche ML, et al. High Density Individually Addressable Nanowire Arrays Record Intracellular Activity from Primary Rodent and Human Stem Cell Derived Neurons. Nano Lett 2017; 17: 2757-2764.

[7] Ronkainen NJ, Halsall HB, Heineman WR. Electrochemical biosensors. Chem Soc Rev 2010; 39: 1747-1763.

[8] Sanati A, Jalali M, Raeissi K, Karimzadeh F, Kharaziha M, Mahshid SS, Mahshid S. A review on recent advancements in electrochemical biosensing using carbonaceous nanomaterials. Microchim Acta 2019; 186: 773.

[9] Kim J, Campbell AS, Wang J. Wearable non-invasive epidermal glucose sensors: A review. Talanta 2018; 177: 163-170.

[10] Bandodkar AJ, Jia W, Yardımcı C, Wang X, Ramirez J, Wang J. Tattoo-Based Noninvasive Glucose Monitoring: A Proof-of-Concept Study. Anal Chem 2015; 87: 394-398

[11] Williams NX, Franklin AD. Electronic Tattoos: A Promising Approach to Real-time Theragnostics. J Dermatol & Skin Sci 2020; 2: 5-16.

[12] Odenthal KJ, Gooding JJ. An introduction to electrochemical DNA biosensors. Analyst 2007; 132: 603-610.

[13] Otero TF. Polímeros conductores: Síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas. Revista Iberoamericana de Polímeros 2003; 4(4): 1-37.

[14] Otero TF, Cortés MT. Artificial Muscles with Tactile Sensitivity. Adv Mat 2003; 15: 279-282.

[15] La UPCT desarrolla músculos artificiales emulando la biología <https://media.upct.es/videos/?vim=MjE0OA==>

[16] Toumey C. Nanobots today. Nature Nanotech 2013; 8: 475-476.

[17] Li J, Esteban-Fernández de Ávila B, Gao W, Zhang L, Wang J. Micro/nanorobots for biomedicine: Delivery, surgery, sensing, and detoxification. Sci Robot 2017; 2: eaam6431.

[18] Maria-Hormigos R, Jurado-Sanchez B, Vazquez L, Escarpa A. Carbon Allotrope Nanomaterials Based Catalytic Micromotors. Chem Mater 2016; 28: 8962-8970.

[19] Gonçalves GAB, Marques P. Nanostructured Materials for Treating Aquatic Pollution. Springer Nature Switzerland AG, Cham (Switzerland), 2019.

[20] Bhanvase BA, Pawade VB, Dhoble SJ, Sonawane SH, Ashokkumar M. Nanomaterials for Green Energy. Elsevier, Amsterdam, 2018.

[21] Yang Y, Ajmal S, Zheng X, Zhang L. Efficient nanomaterials for harvesting clean fuels from electrochemical and photoelectrochemical CO_2 reduction. Sustain Ener Fuels 2018; 2: 510-537.

- [22] Porada S, Zhao R, van der Wal A, Presser V, Biesheuvel PM. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. *Prog Mater Sci* 2013; 58: 1388-1442.
- [23] Grätzel M. Photoelectrochemical cells. *Nature* 2001; 414: 338-344.
- [24] Tian B, Zheng X, Kempa TJ, Fang Y, Yu N, Yu G, Huang J, Lieber CM. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature* 2007; 449: 885-890.
- [25] Nishihara H, Kyotani T. Templated Nanocarbons for Energy Storage. *Adv Mater* 2012; 24: 4473-4498.
- [26] Chmiola J, Yushin G, Gogotsi, Y, Portet C, Simon P, Taberna P-L. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. *Science* 2006, 313: 1760-1763.
- [27] Candelaria SL, Shao Y, Zhou W, Li X, Xiao J, Zhang J-G, Wang Y, Liu J, Li J, Cao G. Nanostructured carbon for energy storage and conversion. *Nano Energy* 2012; 1: 195-220.
- [28] Nishihara H, Simura T, Kobayashi S, Nomura K, Berenguer R, Ito M, Uchimura M, Iden H, Arihara K, Ohma A, Hayasaka Y, Kyotani T. Oxidation-resistant and elastic mesoporous carbon with single-layer graphene walls. *Adv Funct Mater* 2016; 26: 6418-6427.
- [29] Sun Y, Liu N, Cui Y. Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries. *Nat Energy* 2016; 1: 16071.
- [30] Bruce PG, Scrosati B, Tarascon J-M. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angew Chem Int Ed* 2008; 47: 2930-2946.
- [31] Zhu B, Wang X, Yao P, Li J, Zhu J. Towards the high energy density lithium battery anodes: Silicon and Lithium. *Chem Sci* 2019; 10: 7132-7148.
- [32] Zhang S. Chemomechanical modeling of lithiation-induced failure in high-volume-change electrode materials for lithium ion batteries. *Npj Comput Mater* 2017; 7.
- [33] Nishihara H, Suzuki T, Itoi H, An B-G., Iwamura S, Berenguer R, Kyotani T. Conversion of silica nanoparticles into Si nanocrystals through electrochemical reduction. *Nanoscale* 2014; 6: 10574-10583.
- [34] Ozoemena KI, Chen S. *Nanomaterials for Fuel Cell Catalysis*. Springer International Publishing Switzerland, 2016
- [35] Quílez-Bermejo J, Morallón E, Cazorla-Amorós D. Metal-free heteroatom-doped carbon-based catalysts for ORR. A critical assessment about the role of heteroatoms. *Carbon* 2020; 165: 434-454.

Nanomateriales (de carbono) que limpian

Covadonga Pevida

*Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC
C/ Francisco Pintado Fe, 26, 33011, Oviedo (España)*

Resumen

El desarrollo de la nanotecnología ha sido exponencial en las últimas décadas, abarcando sectores que van desde las telecomunicaciones a la medicina, pasando por la alimentación o la construcción. La nanotecnología medioambiental ha centrado gran parte de sus esfuerzos en la remediación de aguas; sin embargo, recientemente, comienzan a crecer sus aplicaciones en la descontaminación del aire y, más concretamente, en la reducción de emisiones de CO₂.

En esta comunicación se repasan algunas de las principales aplicaciones medioambientales de los nanomateriales y se recogen algunas iniciativas de investigación relevantes en el ámbito europeo, con especial interés hacia los nanomateriales de carbono.

Abstract

The development of nanotechnology has been exponential in recent decades, spanning sectors ranging from telecommunications to medicine, through food or construction. Environmental nanotechnology has focused much of its efforts on water remediation; However, recently, its applications in air decontamination begin to grow particularly to reducing CO₂ emissions.

This communication reviews some of the main environmental applications of nanomaterials and includes some relevant research initiatives in Europe, with special emphasis on carbon nanomaterials.

Introducción

Los nanomateriales, con miles de productos ya en el mercado, representan el motor de la innovación tecnológica para la mayor parte de los sectores industriales actuales, con un mercado superior a 2,5 billones de euros y una previsión superior al trillón de euros para los próximos 10 años.

La nanotecnología ha ganado en las últimas décadas un auge particular en el ámbito medioambiental gracias a las propiedades únicas que presentan los materiales en la nanoescala. Su reactividad mejorada debido a su mayor relación superficie/volumen ofrece la posibilidad de aprovechar una química superficial única para ser funcionalizados y mejorar su capacidad selectiva de eliminación de contaminantes.

Además, la capacidad de ajustar las propiedades físicas de los nanomateriales (como el tamaño, la morfología, la porosidad y la composición química) a medida puede conferirles características singulares para la eliminación de contaminantes, frente a las

técnicas convencionales desarrolladas en el ámbito de la contaminación ambiental.

El primer desafío medioambiental global para la nanotecnología es la remediación del agua, que podría ser utilizada por las redes de suministro de agua para eliminar trazas no deseadas, o por hospitales y plantas de fabricación para filtrar sus propias aguas residuales. Otro gran desafío es monitorear mediante sensores la contaminación en aire, agua y suelos. La captura de emisiones de CO₂, se ha planteado más recientemente como desafío para la nanotecnología, donde el CO₂ capturado, con la ayuda de nanocatalizadores, podría transformarse en un combustible líquido. A pesar de estar inmersos en la descarbonización del sector energético, los combustibles fósiles seguirán conviviendo por bastante tiempo, por lo que el interés en este campo sigue creciendo.

Aplicaciones medioambientales de los nanomateriales [1,2]

Muchos estudios recientes en remediación medioambiental han puesto su atención en los nanomateriales, con miras al desarrollo de nuevas tecnologías de descontaminación. Es importante que los materiales no sean, en sí mismos, potenciales contaminantes por lo que el desarrollo de materiales biodegradables es particularmente interesante en aplicaciones medioambientales de nanotecnología.

Se pueden distinguir tres campos principales de aplicación medioambiental de la nanotecnología y los nanomateriales:

1. Productos medioambientalmente benignos y/o sostenibles (ej., química verde o prevención de la contaminación).
2. Remediación de medios contaminados con sustancias peligrosas.
3. Sensores para agentes contaminantes ambientales.

Entre las posibles vías de actuación de los nanomateriales en descontaminación se distinguen los procesos de absorción, adsorción, reacción química, fotocatalisis y filtración que se esquematizan en la Figura 1. Así, por ejemplo, la nanotecnología puede hacer que el reciclado de baterías sea económicamente viable y puede hacer posible el desarrollo de equipos portátiles para desalinizar agua de mar o para producir agua limpia.

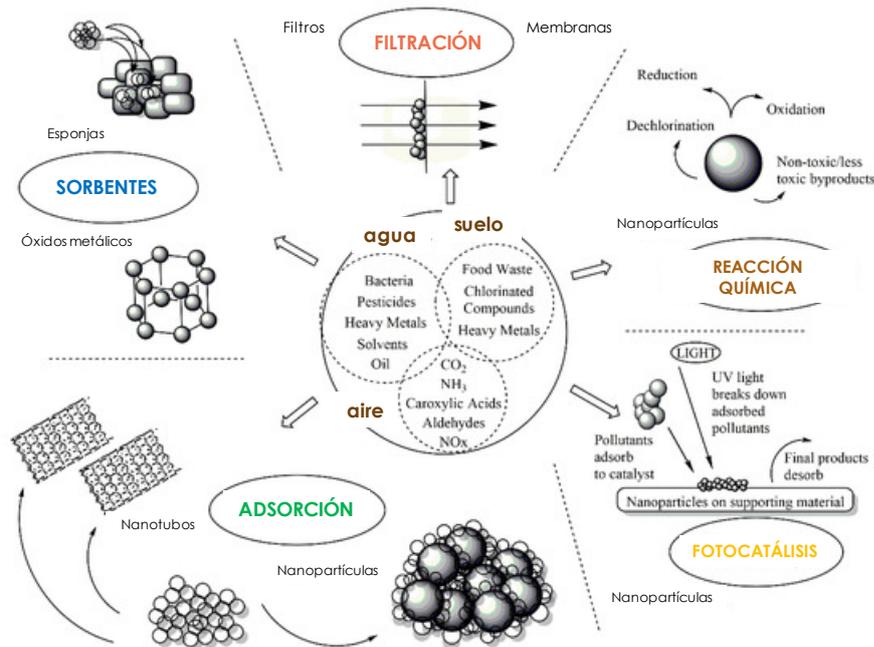


Figura 1. ¿Cómo limpian los nanomateriales? (adaptado de [2]).

Esta comunicación sobre los nanomateriales que limpian se centrará en la adsorción (sorción) y la filtración (nanofiltración), principalmente. La adsorción es la técnica más frecuentemente estudiada para purificación de agua. Básicamente, la adsorción es un proceso de transferencia de masa mediante el cual una sustancia se transfiere de la fase líquida a la superficie de un sólido y queda unida por interacciones físicas y/o químicas. La nanofiltración, como tecnología prometedora en el campo de las membranas, permite eliminar solutos de bajo peso molecular, como sales, glucosa, lactosa y microcontaminantes, de aguas contaminadas.

El papel de los nanomateriales de carbono [3-5]

Los nanomateriales de carbono son singulares debido a su naturaleza no tóxica, su gran área superficial o su fácil biodegradabilidad, que los hacen particularmente útiles en aplicaciones de remediación ambiental. La composición estructural del carbono y sus estados de hibridación variable explican la singularidad de las propiedades físicas, químicas y electrónicas de los nanomateriales de carbono frente a los nanomateriales de base metálica. Cabe destacar las propiedades fotocatalíticas de los nanomateriales de carbono, que serán objeto de otra de las comunicaciones de esta serie [10].

Numerosas investigaciones sobre la aplicación de nanotubos de carbono y grafeno en remediación ambiental han concluido la necesidad de pre-tratamientos de activación o funcionalización del nanomaterial de carbono prístino. Destacan los estudios sobre nanomateriales de carbono de pared múltiple y simple (MWCNT y SWCNT) que presentan unas propiedades de adsorción particularmente adecuadas para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos del aire y de grandes volúmenes de solución acuosa. Los óxidos de grafeno, por su parte, han sido aplicados

a la adsorción de una variedad de contaminantes gaseosos y acuosos, tales como SO_x , H_2S , NH_3 , compuestos orgánicos volátiles, metales pesados, pesticidas y productos farmacéuticos.

Los nanotubos de carbono, los fullerenos, el grafeno, el óxido de grafeno y el carbón activado, tienen un gran potencial para la eliminación de metales pesados del agua debido a su gran área superficial, tamaño de nanoescala y facilidad de funcionalización, regeneración y reciclado. Además, poseen una elevada biocompatibilidad con los organismos vivos y el medio ambiente. Dadas sus elevadas superficies específicas, los nanotubos de carbono han mostrado una capacidad y eficiencia de adsorción excepcional hacia contaminantes orgánicos como benceno, 1,2-diclorobenceno y etilbenceno, y han reducido notablemente los tiempos de residencia respecto a otros adsorbentes convencionales, como los carbones activados. En el tratamiento de aguas, nanotubos de carbono pre-tratados han mostrado mejores capacidades de retención de metales (ej., Zn), pero también una mayor estabilidad en ciclos de sorción-desorción. Además, los nanotubos de carbono han sido uno de los adsorbentes ampliamente utilizados en la eliminación de colorantes de efluentes acuosos. Recientemente, nanomateriales de la familia del grafeno como el óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reducido (rGO) y nanoesferas de grafeno también han mostrado ser prometedores adsorbentes para la eliminación de contaminantes de efluentes acuosos (ej., Sb, Pb, Cr, Cu). Adsorbentes carbonosos nanoporosos de bajo coste, derivados de residuos agrícolas, subproductos industriales, materiales naturales, o biopolímeros modificados, han sido desarrollados y aplicados a la eliminación de metales pesados del agua residual contaminada con metales. Las nanofibras de carbono, además de la adsorción de compuestos orgánicos (ej. VOCs), han encontrado un nicho de aplicación como filtros en procesos de nanofiltración de aguas.

Recientemente, un equipo del MIT (Massachusetts Institute of Technology) ha desarrollado un nanofiltro de grafeno para potabilizar agua salada.

La adsorción se ha postulado como una tecnología prometedora para la reducción de emisiones de CO₂ de gases efluentes, dado que la regeneración del adsorbente consume menos energía que la regeneración de disoluciones de aminas, tecnología de referencia en procesos de captura de CO₂. Los carbones nanoporosos dada su gran superficie, bajo coste, disponibilidad, hidrofobicidad, y resistencia a condiciones ácidas y básicas, constituyen unos materiales muy atractivos para esta aplicación. La aplicación de la nanotecnología a la captura de CO₂ está experimentando un importante interés en campos como la captura directa de CO₂ del aire o la generación de membranas dopadas con nanomateriales.

Investigación en nanotecnología medioambiental en el ámbito europeo

En la Unión Europea (UE), la investigación sobre nanotecnología ocupa un lugar destacado, en la medida en que la información, la comunicación y el fomento del debate social sobre la investigación en nanotecnología ya se han convertido en un elemento esencial de muchas iniciativas políticas europeas.

A continuación, se describen brevemente algunos proyectos interesantes que se han desarrollado al amparo de los Programas Marco FP7 y H2020, por consorcios público-privados de entidades de distintos países europeos, en el ámbito de la nanotecnología medioambiental, haciendo especial énfasis en el papel de los nanomateriales de carbono.

MONACAT (<http://www.monacat.eu>):

Reactores monolíticos nano y micro estructurados para purificación catalítica de agua

El objetivo del proyecto fue el desarrollo de un proceso catalítico para destruir o eliminar contaminantes persistentes, como los productos farmacéuticos, disruptores endocrinos, percloratos y bromatos, y convertir materia orgánica en CO₂. El uso de nanomateriales de carbono (nanofibras y nanotubos) y nanoestructuras permite un control de proceso a diferentes escalas. La principal ventaja del proceso propuesto es la no generación de residuos por lo que se trata de un proceso sostenible. La tecnología MONACAT se presenta como de muy bajo coste. El proyecto utiliza hidrógeno o gas ozono como reactivos y el reactor estructurado resultante es robusto, compacto y fácil de transportar, características muy adecuadas si se extiende su aplicación a países en desarrollo.

WATERMIM (<http://pre.cperi.certh.gr/watermim>):

Tratamiento de agua por materiales impresos molecularmente

El proyecto se orientó hacia la producción de polímeros impresos molecularmente (MIP), prometedores

materiales adsorbentes con alta selectividad para el tratamiento de agua, y la detección y monitoreo de contaminantes a concentraciones muy bajas (por debajo de 0.1 ppb). La falta de selectividad de los métodos convencionales de eliminación de contaminantes puede dar lugar a contaminación secundaria. WATERMIN, a través de la impresión molecular, trata de eliminar la distribución aleatoria y heterogénea de los sitios receptores, generando una nueva clase de membranas y filtros “a medida” con alta selectividad y estabilidad a largo plazo, capaces de reconocer y separar compuestos orgánicos tales como pesticidas, compuestos farmacéuticos activos y disruptores endocrinos.

NEW ED (<http://www.new-ed.eu>):

Electrodialisis de membrana bipolar para la remediación de corrientes residuales de alta salinidad

El principal objetivo de este proyecto ha sido cerrar el ciclo del agua industrial para lo cual se plantearon reducir las aguas residuales industriales transformando los residuos salinos en productos con valor. Este objetivo debía lograrse desarrollando nuevas membranas bipolares para electrodialisis (DE), un nuevo concepto de módulo de membrana e integrando esta nueva tecnología en procesos de productivos relevantes. La característica clave de las nuevas e innovadoras membranas bipolares es una capa intermedia nanoporosa y conductora de iones, a través de la cual el agua se transporta por convección. Esta técnica desacopla el requisito de que las capas conductoras de iones tengan alta selectividad y alta permeabilidad al agua al mismo tiempo. También permite que las membranas bipolares traten salmueras industriales alta. NEW ED esperaba reducir la producción de residuos y el consumo de energía en varios procesos de producción industrial, lo que tendría un impacto positivo directo en la utilización del agua y la reducción de las emisiones CO₂.

NANOGLOWA (<http://www.nanoglowa.com>):

Nanomembranas contra el calentamiento global

Este proyecto planteaba un modo nuevo de capturar las emisiones de CO₂ de las centrales térmicas con ayuda de la nanotecnología. El desarrollo de membranas nanoestructuradas se planteaba como una alternativa atractiva, respecto a la tecnología existente, la absorción con aminas, y con potencial para reducir el consumo energético y los costes que acarrea el proceso de captura de CO₂. NANOGLOWA plantea el desarrollo simultáneo de cinco tipos distintos de nanomembranas, desde poliméricas hasta cerámicas y, por supuesto, de carbono. Además, contempla la posibilidad de escalar las membranas que hubieran mostrado mejores resultados en el laboratorio para su evaluación en condiciones reales a escala piloto.

CARMOF (<https://carmof.eu>):

Nuevo proceso para la captura eficiente de CO₂ mediante adsorbentes innovadores basados en nanotubos de carbono modificados y MOFs

El proyecto tiene como objetivo construir un demostrador completo de un nuevo proceso para la captura y separación de CO₂ basado en el uso de nanomateriales (grafeno, nanotubos de carbono y MOFs) en combinación con membranas. Diseñadas a medida y fabricadas mediante tecnologías de impresión 3D, estas innovadoras estructuras se instalarán en los puntos de emisión de industrias cerámicas, petroquímicas y siderúrgicas. Desde el punto de vista del desarrollo de materiales, las innovaciones previstas se relacionan con un aumento del área de adsorción, mientras que la recuperación del CO₂ capturado se llevará a cabo mediante nuevas tecnologías avanzadas de calentamiento altamente eficiente, como las que hace posible la aplicación del efecto Joule.

Perspectivas de la nanotecnología medioambiental

La contaminación ambiental se ha convertido en un tema crítico en los últimos tiempos, debido al crecimiento de la población y a la rápida industrialización de las regiones en desarrollo. La contaminación del agua causa aproximadamente 14.000 muertes por día en los países en desarrollo, principalmente debido a la contaminación del agua potable.

Han surgido contaminantes que no pueden eliminarse mediante procesos convencionales aplicados al tratamiento de aguas y que están causando problemáticas serias. Entre ellos se encuentran químicos disruptores endocrinos y efluentes farmacéuticos. Ante ello, se han realizado enormes esfuerzos científicos y tecnológicos para aportar soluciones y cabe destacar el papel que las tecnologías basadas en nanomateriales están desempeñando.

Algunas aplicaciones de nanomateriales en remediación ambiental se encuentran en fase de investigación, pero otras están progresando rápidamente de escala piloto a comercial. Una de las aplicaciones de nanomateriales con enorme potencial es la detección y monitoreo de contaminantes ambientales, aunque todavía está en fase de investigación y desarrollo.

Por otro lado, todavía hay muchas preguntas sin respuesta sobre la nanotecnología. Se necesita más investigación para comprender qué ocurre con los nanomateriales una vez son liberados en el medio ambiente, si son persistentes, si tienen efectos toxicológicos en sistemas biológicos o si los beneficios teóricos de los nanomateriales se trasladan al amplio abanico de usos comerciales. El diseño racional y un mejor uso de los nanomateriales en procesos de remediación ambiental deberán encontrar el equilibrio entre actividad, reactividad y estabilidad. El compromiso y los esfuerzos que se realicen en

el desarrollo de la nanotecnología medioambiental contribuirían a la sostenibilidad futura.

Referencias

- [1] Khin M.M., Sreekumaran Nair A., Jagadeesh Babu V. et al. A review on nanomaterials for environmental remediation. *Energy & Environmental Science* 2012; 5: 8075-8109.
- [2] Guerra F.D., Attia M.F., Whitehead D.C., Alexis F. Nanotechnology for environmental remediation: Materials and applications. *Molecules* 2018; 23: 1760.
- [3] Bergmann C.P., Machado Machado F., editors of Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications. In: *Carbon Nanostructures*. Springer International Publishing Switzerland 2015.
- [4] Wang Y., Pan C., Chu W., Vipin A.K., Sun L. Environmental remediation applications of carbon nanotubes and graphene oxide: Adsorption and catalysis. *Nanomaterials* 2019; 9(3): 439.
- [5] Ravi S., Vadukumpully S. Sustainable carbon nanomaterials: Recent advances and its applications in energy and environmental remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2016; 4: 835-856.

Nanomateriales que interaccionan con la luz

María Ángeles Lillo-Ródenas

Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales (IUMA)

Universidad de Alicante, Apartado de Correos 99, E-03080, Alicante (Spain)

Resumen

El presente artículo revisa algunas aplicaciones y fenómenos derivados de la interacción de los nanomateriales y la luz. Así, como ejemplos particulares se van a comentar la fotocatalisis, el efecto Tyndall y la resonancia de plasmón superficial. Se explican brevemente sus fundamentos y se recogen ejemplos divulgativos de sus usos. Algunas de estas aplicaciones se comenzaron a desarrollar hace más de una década, aunque, como se va a mostrar, continuamente se están desarrollando nuevos e interesantes usos derivados de esta interacción, en muchos casos en el ámbito de la ciencia de materiales y de la biomedicina. A pesar de que el auge de las aplicaciones en las que la luz interacciona con los (nano)materiales es reciente, y está estrechamente ligado al desarrollo de la nanociencia y nanotecnología, en este artículo se muestra que el resultado de esta interacción era conocido y empleado desde hace muchos años en una curiosa aplicación, como es la de colorear vidrieras.

Abstract

This article reviews some applications and phenomena derived from the interaction of nanomaterials and light. Thus, photocatalysis, the Tyndall effect and surface plasmon resonance will be particularly discussed as examples. Their fundamentals are briefly explained and an informative example of their uses is shown. Some of these applications began to be developed more than a decade ago, although, as it will be shown, new and interesting applications derived from this interaction are continually being developed, in many cases in the field of materials science and biomedicine. Despite the recent boom in applications in which light interacts with (nano) materials, closely linked to the development of nanoscience and nanotechnology, this article shows that the result of this interaction has been known for many years and used in a curious application, such as stained glass coloring.

Introducción

Dado que en los artículos previos se han abordado los conceptos de nanociencia y nanotecnología, habiéndose definido los nanomateriales y, en general, las entidades manométricas, que presentan tamaños del orden de los nanómetros, resulta interesante definir y recordar qué es la luz. La luz es la parte de la radiación electromagnética que puede ser percibida por el ojo humano. En física, la luz forma parte del campo de las radiaciones conocido como espectro electromagnético, mientras que la expresión luz

visible señala específicamente la radiación en el espectro visible, que abarca longitudes de onda en el rango de 360-720 nm [1]. La luz, como todas las radiaciones electromagnéticas, está formada por partículas elementales, fotones, que se comportan como ondas y como partículas [1].

De forma sencilla, una onda electromagnética es la forma en la que la radiación electromagnética se desplaza a través del espacio y esta radiación electromagnética está basada en dos campos perpendiculares y oscilantes, uno eléctrico y otro magnético. La oscilación es la responsable de que la radiación describa una onda al desplazarse (de hecho, la palabra onda significa ola).

Fotocatálisis

En este epígrafe se va a comentar una aplicación derivada de la interacción de la luz con los (nano) materiales, la fotocatalisis. Para entender el término fotocatalisis es preciso definir y recordar previamente el significado del término catálisis. La definición de un catalizador es una sustancia que, en general, acelera una reacción química (sin consumirse). Aunque interviene en el mecanismo de la reacción, al final de la misma vuelve a estar en su estado original [2]. Así, en los coches existen convertidores catalíticos para transformar algunos de los compuestos que aparecen con la combustión, como hidrocarburos quemados, óxidos de nitrógeno o monóxido de carbono, en otros compuestos menos nocivos o inocuos [2].

En la fotocatalisis también tiene lugar la aceleración de una reacción química empleando un semiconductor, al que se denomina fotocatalizador (que tampoco se consume) y con ayuda de luz, idealmente luz solar [3]. De ahí el nombre de fotocatalisis, catálisis mediada por luz. En comparación con la catálisis, la mayoría de las reacciones fotocatalizadas implican un ahorro energético, porque no suele ser necesario aportar energía para calentar o, si se calienta, se hace a menor temperatura.

Desde hace unos años los nanomateriales se encuentran entre los fotocatalizadores más empleados, siendo el dióxido de titanio (TiO₂) uno de los más empleados [3]. El TiO₂ se puede preparar de distintas formas, también como nanomateriales (nanopartículas, nanotubos...). Así, los nanomateriales de TiO₂, entre otros, se usan en reacciones de descontaminación ambiental, entre otras. Por poner un ejemplo, se pueden emplear nanopartículas del semiconductor TiO₂ para degradar, fotocatalíticamente, compuestos orgánicos contaminantes o nocivos, a CO₂ y agua, con ayuda de luz, particularmente luz UV.

El esquema en el que se basa esta reacción de oxidación se recoge en la Figura 1.

A modo de ejemplo, en las referencias [4,5] se recogen datos de preparación y caracterización de algunas nanopartículas de TiO_2 , con tamaños de cristal del orden de pocos nanómetros. En este caso, se han aplicado en la degradación de propeno, uno de los 5 productos industriales más importantes a nivel mundial y uno de los hidrocarburos presentes en el humo del tabaco, oxidándolo a dióxido de carbono y agua mediante esta técnica y haciendo uso de luz UV a temperatura ambiente. Así, tomando como base el esquema incluido en la Figura 1, la oxidación fotocatalítica de propeno tiene lugar cuando una (nano)partícula de dióxido de titanio recibe luz de longitud de onda adecuada de acuerdo a su energía de banda prohibida, E_g . Esto da lugar a que un electrón de la banda de valencia se transfiera a la banda de conducción, apareciendo electrones en la banda de conducción y generándose huecos en la banda de valencia, los cuales intervienen en la oxidación del propeno adsorbido en el TiO_2 en presencia de oxígeno.

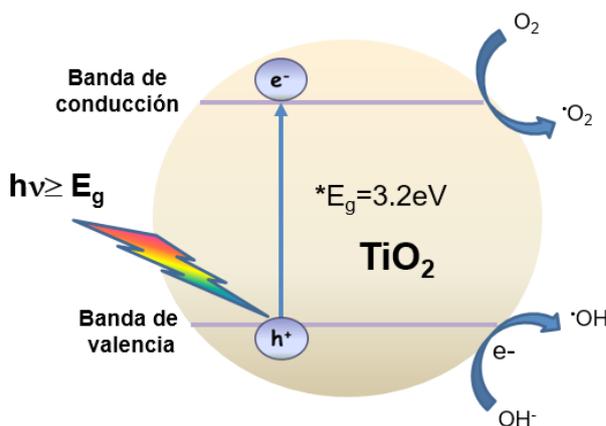


Figura 1. Esquema de un fotocatalizador basado en TiO_2 . * E_g : Energía de banda prohibida (en inglés band gap energy) es la diferencia de energía entre la parte superior de la energía de banda de valencia y la parte inferior de la energía de la banda de conducción del semiconductor; e^- : electrones, h^+ : huecos, $h\nu > E_g$: la energía aportada por la luz debe ser superior (del mismo orden) a la energía de banda prohibida del semiconductor.

Dentro del campo de la fotocatalisis basada en (nano) partículas de dióxido de titanio, los materiales de carbón y, de un modo especial, los nanomateriales de carbono llevan años mostrando un interesante papel [6,7]. De hecho, la incorporación de una cierta proporción de nanomateriales de carbón a la composición de los fotocatalizadores de TiO_2 mejora la actividad de éstos en distintas aplicaciones. Desde el punto de vista de la mejora de la actividad, las ventajas relacionadas con esta incorporación podrían estar relacionadas con una disminución de velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco (separación de cargas más efectiva), un aumento de la capacidad de adsorción de los sustratos a convertir o un aumento de la conductividad de los catalizadores, entre otras. Por este motivo, y por poner un ejemplo, la preparación de materiales compuestos basados

en TiO_2 y nanotubos de carbono [8], y su aplicación, han recibido una gran atención.

Efecto Tyndall

El efecto Tyndall se puede definir como la dispersión de la luz en un medio por efecto de las nanopartículas presentes en ese medio, y es un fenómeno que depende del tamaño de las partículas. La forma más visual de entender el efecto Tyndall consiste en emplear dos vasos, uno conteniendo agua y otro conteniendo una dispersión de nanopartículas en agua, y hacer incidir a través de ellos un haz láser. Las nanopartículas que están presentes en uno de los vasos (en el agua) pueden reflejar y refractar la luz y, por eso, en la dispersión de agua con nanopartículas se puede ver el trayecto que sigue un rayo luminoso (puntero láser), ya que estas nanopartículas son centros emisores de luz, mientras que en el otro vaso no se ve nada.

Así, una de las consecuencias del efecto Tyndall es que, aunque las nanopartículas son muy pequeñas, e invisibles al ojo humano, se puede comprobar que están presentes en un medio (líquido) gracias al efecto Tyndall.

Se están desarrollando algunas aplicaciones interesantes relacionadas con el efecto Tyndall y, entre los estudios científicos recientes, se va a comentar un ejemplo en el que los autores estudian la infección de un virus, el enterovirus-A71 [9]. En este trabajo, los autores han comprobado que las nanopartículas de selenio inhiben la infección del virus, pudiendo corroborar, gracias al efecto Tyndall, que el método de preparación que han empleado da lugar a nanopartículas de selenio, es decir a partículas de selenio de tamaño nanométrico.

Resonancia de plasmón superficial

Esta se basa en que cuando un haz de luz incide sobre nanopartículas de metales nobles, como nanopartículas de oro, plata o cobre, se produce emisión de luz por parte de dichas nanopartículas. Dependiendo del tamaño, la forma y las propiedades de las nanopartículas, puede existir un solo pico de absorción, a una longitud de onda característica determinada, o puede aparecer más de un pico en el rango de longitudes de onda del visible. El color de la luz emitida dependerá del tamaño la forma y las propiedades de las nanopartículas.

El término nanomateriales y los conceptos de nanociencia son algo relativamente moderno, aunque las nanopartículas se emplean desde la antigüedad. Por poner un ejemplo, desde hace muchos años se viene utilizando, sin saberlo, el fenómeno de resonancia de plasmón superficial para colorear el vidrio de las vidrieras dándoles un color rojo, y también para colorear materiales cerámicos. Además, en el año 1857 el científico Michael Faraday llevó a cabo un estudio sistemático en el que analizó la síntesis y los colores de las dispersiones de nanopartículas de oro (coloidal). Esto demuestra que, a pesar del gran

auge de la nanociencia en la última década, algunos aspectos relacionados con esta y con su interacción eran ya empleados en el siglo XIX y anteriores.

Las nanopartículas de metales nobles, y concretamente las de oro, están siendo muy investigadas y continuamente surgen nuevas aplicaciones, basadas en estos fenómenos de interacción entre la luz y los nanomateriales. Un ejemplo de aplicación curiosa e interesante de la resonancia de plasmón superficial se basa en la posibilidad de usar nanopartículas de oro como biosensores analíticos gracias a la resonancia de plasmón superficial. Esto permite caracterizar interacciones moleculares en tiempo real, abarcando una amplia gama de moléculas, desde iones y fragmentos, hasta proteínas y virus [10].

Conclusiones y perspectiva

Actualmente existe una intensa investigación científica en el campo de los nanomateriales debido a su amplia variedad de aplicaciones en campos biomédicos, ópticos, electrónicos, nanoquímica o agricultura, entre otros. En el presente artículo se han abordado tres aplicaciones derivadas de la interacción de la luz con los nanomateriales, que tienen por objeto la descontaminación ambiental, la identificación y caracterización de dispersiones de nanopartículas, así como el estudio de las interacciones moleculares.

Todos los días aparecen nuevos datos de materiales o aplicaciones relacionados con el campo de la nanociencia, y en concreto, con la interacción de la luz con los nanomateriales. Así, muchas de las investigaciones realizadas actualmente en este campo están enfocadas hacia el control remoto de procesos, como la liberación de fármacos en interior de una célula a partir de una señal de luz. Esta se podría emplear en el ámbito biomédico, ofreciendo nuevas opciones terapéuticas y, ciertamente, seguiremos asistiendo a nuevos e interesantes usos.

Referencias

[1] <https://es.khanacademy.org/science/physics/light-waves/introduction-to-light-waves/a/light-and-the-electromagnetic-spectrum>

[2] Fundamentos de procesos químicos. A.F. Rojas González. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Manizales, 2012.

[3] Coronado J., Fresno F., Hernández-Alonso M.D., Portela R. Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications. Springer-Verlag, London, 2013.

[4] Ouzzine M., Lillo-Ródenas M.A., Linares-Solano A. Photocatalytic oxidation of propene in gas phase at low concentration by optimized TiO₂ nanoparticles. Applied Catalysis B: Environmental 2013; 134-135: 333-343.

[5] Ouzzine M., Maciá Agulló J.A., Lillo-Ródenas M.A., Quijada Tomás C., Linares-Solano A. Synthesis of high surface area TiO₂ nanoparticles by mild acid treatment with HCl or HI for photocatalytic propene oxidation. Applied Catalysis B: Environmental 2014; 154-155: 285-293.

[6] Lillo-Ródenas M.A., Bouazza N., Berenguer-Murcia A., Linares-Salinas J.J., Soto P., Linares-Solano A. Photocatalytic oxidation of propene at low concentration. Applied Catalysis B: Environmental 2007; 71: 298-309.

[7] Bouazza N., Ouzzine M., Lillo-Ródenas M.A., Eder D., Linares-Solano A. TiO₂ nanotubes and CNT-TiO₂ hybrid materials for the photocatalytic oxidation of propene at low concentration. Applied Catalysis B: Environmental 2009; 92: 377-383.

[8] Woan K., Pyrgiotakis G., Sigmund W. Photocatalytic carbon-nanotube-TiO₂ composites. Adv. Mater. 2009; 21: 2233-2239.

[9] Li Y., Xu T., Lin Z., Wang C., Xia Y., Guo M., Zhao M., Chen Y., Zhu B. Inhibition of enterovirus A71 by Selenium nanoparticles interferes with JNK signaling pathways. ACS Omega 2019; 4: 6720-6725.

[10] <https://www.bruker.com/products/surface-plasmon-resonance.html>

Nanomateriales reactivos (nanocatalizadores)

Tomás García Martínez

Instituto de Carboquímica - Consejo Superior de Investigaciones Científicas - 50018 Zaragoza (España)

Resumen

En este artículo de divulgación se da una visión general sobre distintas cuestiones importantes de los nanomateriales reactivos en su aplicación como catalizadores en reacciones de interés. En concreto, se busca dar respuesta a diferentes preguntas fundamentales tales como: ¿qué son?, ¿cuáles son?, ¿cómo se hacen?, ¿para qué se utilizan actualmente? y, finalmente, ¿hasta donde se puede llegar con su desarrollo? Finalmente, se muestra, brevemente, como la incorporación de nuevos nanomateriales reactivos en convertidores catalíticos de coches con motores de combustión interna puede permitirnos reducir en mayor medida la emisión de compuestos contaminantes a la atmósfera.

Abstract

This dissemination paper gives an overview of various important issues of reactive nanomaterials in their application as catalysts in reactions of interest. Specifically, this manuscript seeks to answer different fundamental questions such as: what are reactive nanomaterials? which are reactive nanomaterials? how are they made? what are they currently used for? and finally, how far can you go with their development? Finally, I show briefly how the incorporation of novel reactive nanomaterials in catalytic converters of cars with internal combustion engines can allow us to considerably reduce the emission of polluting compounds into the atmosphere.

Introducción

Antes de comenzar a hablar sobre el apasionante tema que constituye la utilización de “nanomateriales reactivos”, me gustaría agradecer al ayuntamiento de Málaga y al Grupo Español del Carbón la invitación personal que recibí para participar en el ciclo de conferencias de 10 a la menos 9 que se realizó en la Ciudad de Málaga a lo largo del mes de mayo de 2019. Cuando se me invitó a este ciclo de conferencias y se me sugirió hablar sobre nanomateriales reactivos, me pareció un tema muy interesante, debido a la gran diversidad de nuevas aplicaciones en distintos campos de investigación que se están descubriendo para estos materiales cada día. Sin embargo, mi gozo se quedó en un pozo cuando al ver el programa de este ciclo, muchas de las aplicaciones que presentan los nanomateriales reactivos iban a tener, como por otra parte se merecían, una charla especialmente dedicada a ellas, como podían ser sus aplicaciones médicas, fotocatalíticas o energéticas. Ante esta situación, me pregunté cual podía ser mi aportación más novedosa al ciclo. Pregunta a la que, tras darle numerosas vueltas, el tema que más me convenció y espero que finalmente sea de vuestro interés, fue el

de “nanocatalizadores”. Así, en los próximos minutos intentaré dar respuesta a varias preguntas sobre los nanocatalizadores como materiales reactivos. Estas preguntas llevadas a la mínima expresión son: ¿que son?, ¿cuáles son?, ¿cómo se hacen?, ¿para qué se utilizan actualmente? y, finalmente, ¿hasta donde se puede llegar con su desarrollo?

¿Qué son los nanocatalizadores?

Antes de empezar a hablar de nanocatalizadores, me gustaría volver a comentar algunos términos y conceptos que estoy seguro se habrán nombrado repetidas veces, por si alguno de vosotros es la primera vez que se dejar caer por aquí. El primer término que me gustaría introducir es el de nanociencia. La nanociencia se entiende por aquella rama de la Ciencia, especialmente de la física, la química y la biología que se dedica al estudio de las propiedades de los objetos (átomos y moléculas) y fenómenos a escala atómica, molecular y macromolecular (<100 nanómetros). Dentro de la nanociencia, encontramos la nanotecnología, que se conoce como el diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas mediante el control de la forma y tamaño a escala nanométrica. Entonces. ¿a qué hacemos referencia con el término nano? Para situarnos en el tamaño real de este tipo de materiales, necesitamos de la ayuda de equipos sofisticados, como son los microscopios electrónicos, ya sean de barrido con los que podríamos observar los tan de tristemente de moda en estos días coronavirus, con unas decenas de nanómetros; o de transmisión, con los que se podrían observar estructuras del orden del nanómetro. Es decir, para que nos hagamos finalmente de la idea de la magnitud de esta escala. El ratio de tamaños entre una nanopartícula de oro con unos 10 nm de diámetro y una pelota de tenis, sería el mismo que entre dicha pelota y nuestro planeta.

Supongo que la mayoría de vosotros conoceréis que el padre de la nanotecnología es Richard Feynman quien postuló a finales de los años 60 la posibilidad de manipular las cosas átomo a átomo. Hecho que pudo comprobarse posteriormente una vez se desarrollaron tecnologías más avanzadas que así lo permitían. Feynman recibió por ello el premio nobel de física en 1965. Un ejemplo de como se pueden manipular los átomos para crear nuevas estructuras se puede ver en el sorprendente cortometraje desarrollado por investigadores de IBM en el año 2013 utilizando un microscopio de efecto túnel. Estos investigadores manipularon moléculas de monóxido de carbono sobre un sustrato de cobre a bajas temperaturas, de forma que se podía fijar estas moléculas en las posiciones deseadas, dando lugar

a una animación de un niño jugando con un átomo [1]. El siguiente concepto que me gustaría mencionar es el de nanomateriales, los cuales son todos aquellos materiales que al menos en una de sus dimensiones son inferiores a 100 nm, cuando se habla de dimensiones se hace referencia a materiales que pueden estar formados por estructuras desde 0D como son los “clusters” o “quantum dots”, hasta estructuras 3D como sería un nanocubo. Un ejemplo de estructura que podría tener solamente una dimensión inferior a los 100 nm podría ser una nanofibra o un “nanorod”. Por otro lado, entendemos como catalizadores aquellas sustancias capaces de favorecer o acelerar una reacción química sin intervenir directamente en ella, de forma que al final de la reacción este material permanece inalterado. Además, se cumple que un catalizador no modifica la constante de equilibrio de una reacción química, pero sí que tiene un efecto orientador hacia los productos deseados. Finalmente, es necesario recordar que un catalizador no puede hacer que se produzcan reacciones que sean termodinámicamente imposibles. Basado en lo anterior, es evidente que los nanocatalizadores serán aquellos materiales que con un tamaño nanométrico presenten las propiedades de un catalizador. Es importante destacar que, en un nanocatalizador, todas las propiedades que se buscan en catalizadores convencionales se ven mejoradas debido a los cambios estructurales y de la estructura electrónica que se producen al reducirse el tamaño de las partículas. De forma directa podemos intuir que la actividad se mejorará debido al aumento que se produce en la superficie específica de los materiales al reducirse su tamaño. Para explicar este concepto, podemos fácilmente relacionar que mientras un cubo con un cm de arista, tiene una superficie de 6 cm², en el caso de que este cubo se divida en 1000 cubos pequeños de 1 mm de arista, tendría una superficie de 60 cm² y finalmente, si se divide en cubos de 1 nm de arista, tendría una superficie de 60 millones de cm². Hecho que, traducido a un catalizador, incrementará sustancialmente la superficie de reacción o número de puntos activos y, por tanto, la actividad del catalizador.

¿Cuáles son los nanocatalizadores?

Una vez sabemos que son los nanocatalizadores, la siguiente pregunta que intentaré dar respuesta es: ¿cuáles son? En este sentido, me gustaría decir que el número y tipo de nanocatalizadores que se puede encontrar en la literatura es incontable, dado que, si bien el tamaño ha demostrado ser una variable de gran importancia, otros parámetros tales como composición, geometría, estructura cristalina, estado de oxidación o entorno físico/químico; han demostrado ser también variables importantes que determinan el comportamiento final de estos materiales como nanocatalizadores en distintas reacciones de interés. De forma resumida, me gustaría comentar que dentro de los distintos tipos de nanocatalizadores, podemos encontrar desde las estructuras más sencillas que

consistirían en nanopartículas basadas en metales u óxidos metálicos con estructuras cristalinas puras; hasta materiales mucho más sofisticados como aleaciones, estructuras “core-shell”, “nanorods”, “nanowires” o incluso “nanosheets”. Además, todas estas estructuras pueden combinarse con otros tipos de materiales o entre ellas mismas para dar lugar a nuevos tipos de nanocatalizadores, como son los casos de las nanocatalizadores soportados en caso de que, por ejemplo, nanopartículas sean impregnadas/depositadas/inmovilizadas sobre un soporte, o los materiales compuestos. En estos materiales se tiene que cumplir que estén formados por la combinación de dos o más materiales con distintas propiedades químicas o físicas; que permanezcan como entes propios dentro de la estructura final; que no estén unidos por enlaces químicos y, finalmente, que den lugar a unas propiedades distintas a las de los componentes por separado.

Si el número y tipo de nanocatalizadores es inmenso, no lo es menos la forma en la que estos se pueden obtener. De hecho, esto es como el dicho: “cada maestrillo tiene su librillo”; por lo que se pueden encontrar, de nuevo, incontables métodos de síntesis diferentes para preparar estos materiales. Si que me gustaría dar algunas pinceladas de como se producen algunos de estos materiales. En primer lugar, respecto a las nanopartículas, estas pueden ser tanto metálicas, frecuentemente, de metales nobles como Pt, Pd o Au; como de óxidos metálicos, tales como Co, Mn o Cu. La inmensidad de métodos de preparación los podemos agrupar en dos tipos de metodologías, la técnica “top-down” o de arriba hacia abajo y la técnica “bottom-up”, o de abajo hacia arriba. Respecto a la primera de ellas, es un proceso de fabricación de nanoestructuras, a partir de materiales grandes, que se van reduciendo hasta tamaños a escala nanométrica. Estos métodos ofrecen fiabilidad y complejidad en los dispositivos, aunque normalmente conllevan elevados costos energéticos, una mayor imperfección en la superficie de la estructura, así como problemas de contaminación. Un ejemplo de esta tipo de preparación consistiría en la síntesis de nanopartículas de oro a partir de un lingote de oro sumergido en una disolución acuosa mediante su irradiación con un laser [2]. En este caso, de una forma fácil y reproducible, se pueden obtener nanopartículas del orden de los 10 nm de una forma continua, las cuales quedan dispersadas en la disolución acuosa. Por otro lado, están los métodos de abajo hacia arriba que abarcan la construcción de estructuras, átomo a átomo, o molécula a molécula. El grado de miniaturización alcanzable mediante este enfoque, es superior al que se puede conseguir con el top-down, ya que gracias a la microscopía de alta resolución se dispone de una gran capacidad para situar átomos y moléculas individuales en un lugar determinado [1]. Sin embargo, dentro de estos métodos, son otros los que se utilizan de una forma más general por su facilidad de escalado a nivel industrial, como son los procesos de precipitación o sol-gel en fase líquida y los procesos de deposición

de vapores en fase gas. Pese a que se pueden sintetizar diferentes tipos de nanopartículas aisladas donde el acceso a los puntos activos de los reactivos sería máximo, el uso de nanopartículas, especialmente las metálicas, presentan un grave inconveniente para su aplicación en la mayoría de procesos industriales, dado que estos tienen que ser llevados a cabo a altas temperaturas, condiciones en las que estos nanocatalizadores tienden a sinterizar, es decir, a crecer en su tamaño, perdiendo parte de sus propiedades catalíticas iniciales. Para evitar este problema, la solución más habitual que se ha establecido es la de adsorber las nanopartículas sobre un material que actúa de soporte, siendo Al_2O_3 , SiO_2 o TiO_2 los más frecuentemente utilizados. Sin embargo, también se pueden emplear otros muchos materiales, incluidos los nanomateriales, siempre y cuando estos soportes sean capaces de evitar el sinterizado de las nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos depositados sobre su superficie, presenten resistencia térmica y mecánica en las condiciones de operación y, además, proporcionen una estructura que facilite la accesibilidad de los reactivos a las nanopartículas, como puede ser la presencia de una estructura porosa. Adicionalmente, en algunos casos el soporte también proporciona puntos activos para la reacción tales como acidez superficial o defectos superficiales, que producen un efecto positivo sobre la actividad de los nanocatalizadores. Existen distintos métodos para la adsorción de las nanopartículas sobre los soportes, entre los que cabe destacar por su facilidad para el escalado industrial, la impregnación, ya sea seca o húmeda; la co-precipitación y el “spray-drying”. Finalmente, y directamente relacionado con los catalizadores soportados, me gustaría retomar brevemente el concepto anteriormente presentado de materiales nanoporosos, los cuales se caracterizan por ser aquellos materiales que presentan una red porosa con un tamaño de poro entre 1 y 100 nm. Podemos diferenciar entre materiales microporosos (con un tamaño menor de 2 nm), materiales mesoporosos (con un tamaño comprendido entre 2 y 50 nm) y materiales macroporosos (mayores de 50 nm). Si bien los métodos de preparación son diversos, en general, su síntesis se realiza mediante métodos hidrotermales, en los que se utiliza un agente director de la estructura junto a diversos reactivos inorgánicos. Estos reactivos son introducidos en un reactor autoclave a presión y temperatura, dando lugar a diferentes materiales nanoporosos, dependiendo del agente director de la estructura utilizado, el tipo de reactivos químicos usados como fuente de los componentes inorgánicos y las condiciones utilizadas. Frente a estos métodos en los que se utiliza una plantilla orgánica “blanda” también se pueden utilizar para producir los materiales nanoporosos los métodos de plantilla “dura” o “nanocasting”, en los que un material nanoporoso, como puede ser una sílice SBA-15 o KIT-6, una zeolita o un carbón activado, es impregnado con una sal inorgánica de un óxido metálico, para posteriormente eliminar dicha plantilla

mediante su disolución o combustión, lo que permite obtener un material nanoporoso del óxido metálico, replica de la plantilla de partida [3]. Este método permite obtener óxidos metálicos nanoporosos de estructura ordenada con una superficie elevada y estables hasta alta temperatura.

¿Para qué reacciones se utilizan los nanocatalizadores?

La siguiente pregunta a la que hay que dar respuesta es: ¿para qué procesos industriales se utilizan actualmente los nanocatalizadores? El objetivo que se ha perseguido con la incorporación de estos materiales es llegar a conseguir procesos con un 100% de selectividad, alta actividad, bajo consumo de energía, y una vida útil larga. Para conseguir este objetivo, se han desarrollado diferentes métodos de síntesis que permiten controlar con precisión el tamaño, forma, distribución espacial, composición de la superficie, estructura electrónica, estabilidad térmica y química de los nanocatalizadores. Pero, ¿que queremos decir exactamente con los términos actividad, selectividad y estabilidad que finalmente marcan la viabilidad industrial de un nanocatalizador? Por actividad entendemos lo rápido que se consume un reactivo durante la reacción química. Se mide a partir de la velocidad de reacción que viene determinada por el número de moles de reactivo convertidos, por unidad de masa de catalizador y por unidad de tiempo, debiéndose expresar por unidad de sitio activo en caso de que este dato sea conocido. Otro parámetro que se utiliza de forma común para expresar la actividad de un nanocatalizador es la conversión. Por otro lado, la selectividad es el parámetro utilizado para medir la capacidad de un nanocatalizador para llevar la reacción por el camino deseado, mientras que el rendimiento nos permite conocer que cantidad de nuestro reactivo se ha convertido en el producto deseado y que, por lo tanto, se puede considerar una medida de la actividad y selectividad de la reacción. Finalmente, el último de estos parámetros es la estabilidad del nanocatalizador, que viene determinada por la vida media del catalizador en condiciones de reacción. Los requerimientos industriales de estabilidad de un catalizador son muy elevados, del orden de años, y junto al coste, es un parámetro fundamental para determinar su viabilidad industrial. En los procesos industriales, junto a los fenómenos de sinterizado de las nanopartículas, que ya hemos visto anteriormente, se puede dar una desactivación del nanocatalizador por otros motivos, tales como el envenenamiento de las especies activas, la formación de coque superficial o la pérdida de fase activa, entre otros. Cuando la actividad, la selectividad, la estabilidad y el coste de su fabricación presentan unos valores satisfactorios, entonces se dispone de un nanomaterial que presenta viabilidad industrial. En la actualidad, la importancia de estos materiales en el mercado global crece año a año y se proyecta que para este año 2020 supere los 5 mil millones de euros [4], donde diferentes multinacionales tales como BASF,

Zeolyst International, Dow Chemical o Johnson Matthey son algunas de las principales compañías en el desarrollo y aplicación de los nanocatalizadores tiene más importancia. El principal mercado para su aplicación lo constituye la industria petroquímica, dada la demanda creciente que ha surgido en la utilización de aceites de altas prestaciones, donde los nanocatalizadores han encontrado un importante nicho de aplicación. No obstante, otros mercados importantes donde se están utilizando estos materiales son la industria química, la alimenticia, la farmacéutica y el medioambiente. Algunos ejemplos de nanocatalizadores que presentan una aplicación industrial son, por ejemplo, el uso de nanopartículas de Ni soportadas sobre diferentes óxidos metálicos, que se utilizan en procesos de reformado de gas natural para la obtención de hidrógeno; nanopartículas de Pt soportadas, que se utilizan en convertidores catalíticos de coches para la limpieza de los gases de escape y las nanopartículas de óxidos mixtos de Fe y Co, que se utilizan en procesos Fischer-Tropsch para la obtención de combustibles sintéticos a partir de gas síntesis [5]. En concreto, esta última aplicación industrial se trata de un proceso en tres etapas en el que se pueden utilizar como materia prima tanto combustibles fósiles, tales como el carbón o el gas natural, como combustibles no fósiles, tales como los residuos forestales, agrícolas, industriales o urbanos, lo que puede tener un gran interés de cara a un desarrollo sostenible. En este proceso, en una primera etapa se produce gas de síntesis a partir de la gasificación de los combustibles. Posteriormente, en una segunda etapa catalítica en la que se utiliza un catalizador nanoparticulado basado en Fe y Co, se produce el proceso de Fischer-Tropsch en el que se obtienen diferentes hidrocarburos alifáticos lineales de cadena larga. Finalmente, en un tercer paso, mediante un proceso catalítico de craqueo e isomerización utilizando un catalizador nanoporoso, se obtienen diferentes compuestos químicos que pueden ser utilizados no sólo como combustibles sintéticos de altas prestaciones, tales como el queroseno para aviones, sino también como aceites lubricantes de alta calidad, debido a su bajo contenido en impurezas.

¿Dónde se encuentra el techo de los nanocatalizadores?

La última pregunta a la que me he planteado dar respuesta es: ¿dónde está el límite de los nanomateriales como catalizadores? La respuesta a esta pregunta, es sencilla, donde nos lleve nuestra propia imaginación. Nosotros, los investigadores que trabajamos con nanocatalizadores, lo que nos planteamos son siempre tres preguntas, ¿cual es el problema que quiero resolver?, ¿qué materiales marcan el estado actual del arte? y finalmente, ¿qué puede hacer la nanotecnología para resolver este problema? Con esta filosofía, existe un interés creciente en el desarrollo de nuevos nanocatalizadores para diferentes aplicaciones de interés industrial, como demuestra el número

creciente de trabajos publicados en la literatura durante las últimas décadas sobre distintos tipos de nanomateriales, en los que no sólo se busca mejorar la eficiencia de procesos industriales ya existentes en la industria química, petroquímica o farmacéutica, sino también para la búsqueda de nuevos nichos tecnológicos como pueden ser la producción de bioplásticos o de biocombustibles de segunda generación.

Para terminar, me gustaría incidir en dos posibles aplicaciones futuras de los nanocatalizadores que están siendo desarrolladas por nuestro Grupo de Investigación. Ambas hacen referencia al desarrollo de nanocatalizadores que puedan incorporarse a los convertidores catalíticos de los coches con motores de combustión interna y nos permitan disponer de coches con el logotipo "ZeroEmissions". Como he mencionado anteriormente, la primera pregunta que nos hicimos fue, ¿cuál era el problema que queríamos resolver? La respuesta a esta pregunta fue que los coches actuales tanto con motores de gasolina, como con motores diésel, no disponían de ningún sistema que permitiera el control de las emisiones de CO e hidrocarburos durante el arranque en frío. Por ejemplo, la tecnología que se utiliza actualmente para la reducción de las emisiones de estos compuestos en coches con motores de gasolina se basa en los catalizadores de tres vías, los cuales permiten reducir casi en su totalidad las emisiones de CO, hidrocarburos y NOx, una vez el sistema ha alcanzado una temperatura de 200°C. Un convertidor catalítico se sitúa a la salida de los gases del motor, situándolo en una posición que permita que su calentamiento sea lo más rápido posible, para reducir el tiempo necesario para alcanzar los 200°C durante el arranque, y lo suficientemente separado para que no haya problemas de sinterización de las nanopartículas que forman parte del catalizador, por el hecho de alcanzar temperaturas demasiado altas durante el ciclo de conducción (pueden llegar hasta los 850°C). Dentro de un convertidor que pueda ser considerado el estado actual del arte de esta tecnología, se sitúan dos monolitos cerámicos o metálicos en los que se soportan diferentes fases activas. En el primer bloque, se disponen nanopartículas de Pt y Rh soportadas sobre Al_2O_3 modificada con diferentes promotores, lo que permite llevar a cabo la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno a nitrógeno molecular. Consecutivamente, en el segundo bloque, se sitúan normalmente nanopartículas de Pt y Pd igualmente soportadas sobre Al_2O_3 modificada con diferentes promotores, lo que permite realizar la oxidación total de CO e hidrocarburos a CO_2 y H_2O . Como ya he mencionado anteriormente, el problema que presentan estos sistemas es que no son activos a temperaturas inferiores a 200°C, por lo que durante alrededor de los primeros 2 minutos en el caso de un coche convencional, o incluso hasta los 10 minutos desde que se encendiera el motor en un coche híbrido, se producen emisiones de estos componentes, principalmente CO e hidrocarburos,

a la atmósfera. De hecho, pese al poco tiempo que representa este periodo de encendido respecto a un ciclo de conducción completo, se estima que las emisiones totales de CO o hidrocarburos durante el arranque en frío son alrededor del 75-80% de las emisiones totales. Las soluciones que se han propuesto para solucionar este problema son diversas, tales como la búsqueda de catalizadores

más activos a bajas temperaturas, el desarrollo de catalizadores más resistentes a la temperatura que puedan trabajar más cerca del motor y, por tanto, se calienten más rápidamente y la utilización de trampas hidrocarburos que permitan retener estos compuestos hasta que el catalizador de tres vías alcance los 200°C [6].

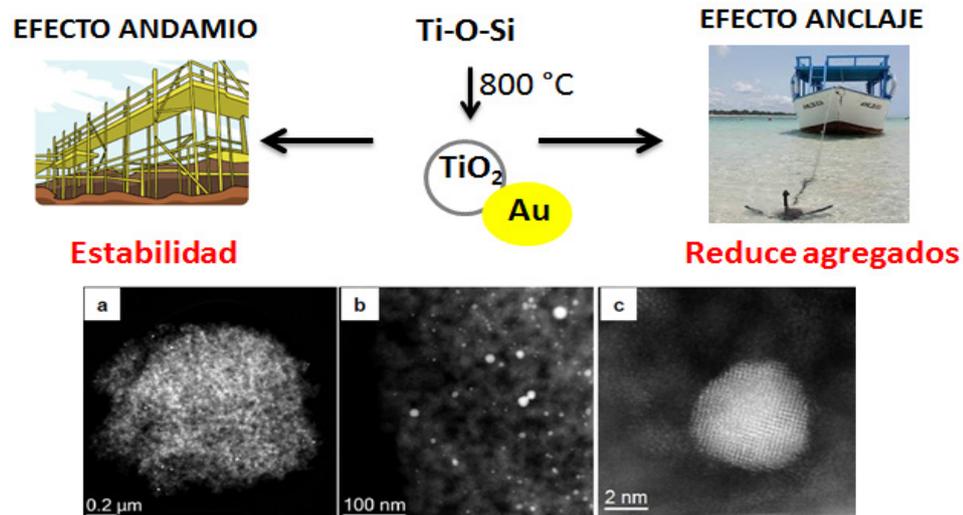


Figura 1: Parte superior: fundamentos propuestos para preparar un catalizador basado en nanopartículas de oro con estabilidad a altas temperaturas. Imágenes de microscopio electrónico de transmisión de un catalizador de Au/TiO₂/UVM-7.

En nuestro caso, hemos desarrollado una estrategia basada en una combinación de dos de estas aproximaciones, utilizando en ambos casos nanocatalizadores. Por un lado, para el control de las emisiones de CO durante el arranque en frío se planteó la posibilidad de desarrollar catalizadores que fueran más activos a bajas temperaturas pero que no sinterizaran a altas temperaturas, utilizando de forma novedosa nanopartículas de oro como fase activa. Tal y como había demostrado Haruta [7] en sus trabajos pioneros sobre nanocatalizadores basados en nanopartículas de oro adsorbidas sobre un óxido metálico adecuado, estos nanocatalizadores presentan actividad catalítica en la oxidación de CO a CO₂, incluso a temperatura sub-ambiente. Sin embargo, su aplicación en convertidores catalíticos estaba limitada debido al hecho de que estas nanopartículas se desactivaban rápidamente cuando eran sometidas incluso a temperaturas moderadas del orden de los 400°C. Ante este problema, la pregunta que nos hicimos de nuevo fue: ¿qué podía hacer la nanotecnología? En este caso, lo que nos planteamos fue intentar sintetizar una especie de andamio de tamaño nanométrico que permitiera reducir la movilidad de las nanopartículas de oro a altas temperaturas y, por tanto, evitar su sinterizado [8]. Para ello, en nuestro grupo de investigación nos planteamos utilizar una sílice nanoporosa bimodal en la que se dispusieran, en primer lugar, nanopartículas de TiO₂ sobre las paredes de los canales internos de la sílice y, en segundo lugar, nanopartículas de oro en el interior de dichos canales en fuerte interacción con las nanopartículas de TiO₂, de forma que se

podiera reducir la movilidad de las nanopartículas de oro a altas temperaturas, a la vez que se favorecía la difusión del CO hasta los puntos activos. Pudimos demostrar que esta tipo de nanoestructura tenía dos efectos positivos sobre las prestaciones del nanocatalizador. En primer lugar, tal y como se había planteado inicialmente, la presencia de TiO₂ actuó como una especie de andamio de la estructura porosa de la sílice, de forma que se evitaba el colapso de la estructura a altas temperaturas. En segundo lugar, esta configuración evitaba el sinterizado de las nanopartículas de Au, debido no solamente a la fuerte interacción entre las nanopartículas de Au y el TiO₂, sino también a que estaban parcialmente encapsuladas dentro de la mesoporosidad, ayudando ambos efectos a reducir la movilidad de las nanopartículas de oro a altas temperaturas. Este tipo de configuración se puede observar en la Figura 1 en lo que se puede apreciar para un nanocatalizador tratado a 800°C tanto el mantenimiento de la porosidad del soporte, como la presencia de nanopartículas de Au y TiO₂ con un tamaño de unos 3 nm. Este nanocatalizador presentó una de las mayores actividades observadas hasta la fecha para la conversión de CO a CO₂ a temperatura ambiente en muestras previamente tratadas a temperaturas adecuadas para convertidores catalíticos, exhibiendo una eficiencia del 100% en la eliminación de CO durante numerosos ciclos simulados de arranque en frío.

La segunda estrategia también basada en la preparación de un nanocatalizador consistió en el desarrollo de una trampa catalítica para la eliminación

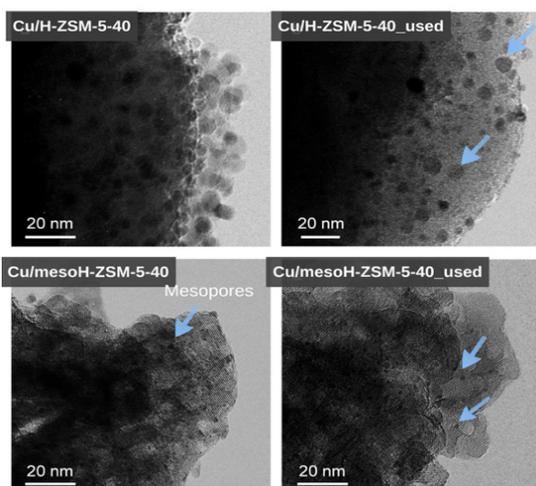


Figura 2: Imágenes de microscopio electrónico de transmisión de una trampa catalítica de hidrocarburos basada en zeolitas tipo ZSM-5 con nanopartículas de CuO soportadas antes (izquierda) y después de su uso en ciclos de arranque en frío (derecha). Parte superior: zeolitas comerciales; Parte inferior: zeolitas mesoporosas.

de hidrocarburos durante el arranque en frío. El estado actual del arte de estos materiales venía determinado por el uso de zeolitas microporosas tipo ZSM-5 [6], que actuaban como una trampa de hidrocarburos. Idealmente, en estos materiales los hidrocarburos eran adsorbidos a bajas temperaturas y no eran liberados hasta que el catalizador de tres vías se encontraba a una temperatura adecuada de trabajo (alrededor de los 200°C). Sin embargo, se había demostrado que estos materiales presentaban una serie de inconvenientes, tales como una muy baja capacidad de retención de hidrocarburos ligeros y una alta desactivación con el número de ciclos debido a la presencia de vapor de agua a altas temperaturas en los gases de escape. La solución que se propuso por parte de nuestro grupo de investigación a la pregunta de ¿qué podría hacer la tecnología?, fue sustituir las zeolitas microporosas, por unas zeolitas mesoporosas en las que además se disponían nanopartículas de CuO altamente dispersadas sobre su superficie externa, de forma que estos materiales pudieran actuar no solamente como adsorbentes de hidrocarburos a bajas temperaturas mediante su porosidad interna, sino también como catalizadores de oxidación total [9], cuanto los hidrocarburos liberados alcanzaban la superficie externa. Una ventaja adicional de este tipo de nanomateriales era que la trampa catalítica se podría situar en la parte final del convertidor catalítico, reduciendo su temperatura de trabajo y por tanto, minimizando el efecto del vapor de agua en su desactivación. La configuración óptima desarrollada se muestra en la Figura 3, donde se aprecian varias imágenes de microscopio electrónico de barrido de este nanomaterial antes y después de su uso. En esta figura se puede ver claramente la presencia de mesoporos, junto a nanopartículas de CuO finamente dispersadas. Además, se puede ver como no se observan cambios aparentes después de tratar la muestra en condiciones reales de trabajo. Me gustaría destacar que con estos materiales se obtuvo un 100% de eficiencia en la eliminación de

diferentes hidrocarburos durante numerosos ciclos simulados de arranque en frío, eficacia alcanzada tanto para el caso de hidrocarburos ligeros, como para hidrocarburos pesados y sus mezclas, mejorándose considerablemente los resultados reportados anteriormente en la literatura.

Conclusión

Los nanomateriales están cobrando en las últimas décadas un papel relevante en números campos de aplicación, siendo los procesos químicos uno de los nichos más importantes para su incorporación al mercado. Los nanomateriales han demostrado tener un gran potencial no sólo para mejorar la eficiencia de distintos procesos químicos ya implantados a nivel industrial, sino también para el desarrollo de nuevos procesos y productos que puedan ayudar a alcanzar el ambicioso objetivo de alcanzar un desarrollo sostenible. No cabe duda, que los nanomateriales reactivos van a ser cada vez más importantes en nuestras vidas y que con su ayuda podremos llegar a alcanzar los importantes retos que la sociedad se ha marcado para estas próximas décadas, tales como la lucha contra el cambio climático o la economía circular.

Referencias

- [1] <https://www.youtube.com/watch?v=hJBMqNseApg>
- [2] Xu X., Duan G., Li Y., Liu G., Wang J., Zhang H., Dai Z., Cai W. ACS Applied Materials Interfaces 2014, 6 (1) 65–71.
- [3] Lu A.-H., Schüth F. Nanocasting: a versatile strategy for creating nanostructured porous materials. Advanced Materials 2006;18 (14): 1793-1805.
- [4] <https://www.oilandgas360.com/nanocatalysts-in-2019-global-market-analysis-trends-and-forecasts-2016-2024-with-profiles-on-25-players-researchandmarkets-com/>
- [5] Mahmoudi H., Mahmoudi M., Doustdar O., Jahangiri H., Tsolakis A., Gu S., Wyszynski M.L. A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation, Biofuels Engineering 2017; 2 (1): 11-31.
- [6] Puértolas B., Navarro M. V., Lopez J. M., Murillo R., Mastral A. M., Garcia T. Recent solutions for the abatement of hydrocarbon emissions during the cold start of light vehicles. Recent patents on Chemical Engineering 2011; 4 (1): 36-52.
- [7] Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. Journal of Catalysis 1989; 115 (2): 301-309.
- [8] Puértolas B., Mayoral A., Arenal R., Solsona B., Moragues A., Murcia-Mascaros S., Amorós P., Hungría A B., Taylor S. H., García T. High-temperature stable gold nanoparticle catalysts for application under severe conditions: the role of TiO₂ nanodomains in structure and activity. ACS Catalysis 2015; 5 (2): 1078–1086.
- [9] Puértolas B., García-Andújar L., García T., Navarro M.V., Mitchell S., Pérez-Ramírez J. Bifunctional Cu/H-ZSM-5 zeolite with hierarchical porosity for hydrocarbon abatement under cold-start conditions. Applied Catalysis B: Environmental 2014; 154–155: 161-170.

Socios protectores del Grupo Español del carbón



Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem

