

2nd International Summer School on "Carbon and related nanomaterials: synthesis, characterization, properties and applications in energy"



Foto con los docentes y participantes del curso en frente de la residencia universitaria de Jaca.

Del 13 al 17 de Julio de 2020 tuvo lugar en Jaca (Huesca) en el marco de los *Cursos Extraordinarios* de la Universidad de Zaragoza la “*Segunda escuela de verano sobre “Nanomateriales de carbono y sistemas relacionados: Síntesis, caracterización, propiedades y aplicaciones en Energía”*”, dirigido por el Dr. Raúl Arenal (INA-LMA-Universidad de Zaragoza) y por el Dr. Wolfgang Maser (Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, Zaragoza).

Se trata de un curso multidisciplinario ofreciendo una introducción al campo de los nanomateriales de carbono y sistemas relacionadas (sistemas 2D, TMDs, perovskitas entre otros). Es una temática de actualidad, de gran interés científico y de especial relevancia tecnológica en lo que se refiere a las aplicaciones en el campo de las energías renovables.

El curso estaba dirigido sobre todo a estudiantes universitarios de máster o doctorandos en ciencias (física, química e ingeniería) con interés en la nanociencia y la nanotecnología. Los docentes proporcionaron una amplia y comprehensiva base científica para entender los materiales y sus fascinantes propiedades. Eso incluye igualmente una descripción de las metodologías experimentales y teóricas como técnicas de procesado y de integración de los nanomateriales en dispositivos funcionales, con enfoque especial en el campo de las energías renovables. Las clases se construyeron de una manera sistemática describiendo los diferentes tipos de nanomateriales y sus principales métodos de síntesis, su química y procesado en forma de dispersiones, las técnicas más importantes para su caracterización, las técnicas de ensamblado macroscópico y por último sus varias aplicaciones en el campo de energía renovable (celdas solares, baterías e hidrógeno verde) y tecnologías relacionadas en sensores y actuadores.

La finalidad del curso era mostrar la importancia de los nanomateriales de carbono y sistemas relacionados

para el avance científico y tecnológico. Asimismo, demostrar que para hacer realidad este progreso y aprovechar el alto potencial de los nanomateriales de carbono se requiere un esfuerzo inter- y multidisciplinar, interactuando científicos y tecnólogos especializados en diferentes disciplinas. Y que, por lo tanto, estos nanomateriales son objetos idóneos para adquirir una amplia base de conocimiento científico-tecnológico.

A lo largo del curso, 10 docentes de diferentes instituciones (Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA)-Universidad de Zaragoza, así como el Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología (ICN2-CSIC) y las Universidades de Murcia, Cartagena, Montpellier (Francia) y Sussex (Reino Unido)), especializados en las diversas temáticas mencionadas anteriormente impartieron un total de 20 horas lectivas. Con ello, se consiguió cubrir de una manera muy amplia los diferentes aspectos relacionados con las nanoestructuras de carbono. El curso terminó con un examen final que permitió a los participantes obtener un total de 0,5 créditos ECTS reconocidos por la Universidad de Zaragoza.

Gracias al gran esfuerzo por parte del equipo de la Escuela de Verano el Jaca el curso se pudo realizar cumpliendo un estricto protocolo de medidas COVID-19. De esta manera se consiguió la participación de 17 alumnos procedentes de España, Bélgica y Francia con una diversa especialización científica en física, química, ingeniería y materiales.

Se abrió el curso con la calurosa bienvenida por parte del director de los Cursos Extraordinarios de Verano, Prof. Ignacio Peiró (Universidad de Zaragoza), y por los directores del curso, Dr. Raúl Arenal y Dr. Wolfgang Maser, no olvidando subrayar todo el protocolo de medidas de seguridad COVID-19 establecido.

En su clase inaugural, el **Prof. Wolfgang Maser** (ICB-CSIC) introdujo las nanoestructuras de carbono, resaltando la importancia de los defectos pentagonales en el descubrimiento de los fullerenos, la tercera forma alotrópica de carbono y la nanoestructura de carbono que procedió a los nanotubos de carbono y grafeno. Relató las curiosidades del descubrimiento de las nanoestructuras de carbono y la importancia para sus aplicaciones. Igualmente, subrayó la simplicidad y belleza de sus estructuras, a partir de las cuales, se derivan todas sus propiedades únicas y su interés científico-tecnológico. En su segunda contribución, se concentró en un derivado químico del grafeno, el óxido de grafeno. Destacó que el óxido de grafeno es una plataforma única en la que se pueden aprovechar tanto su grupos funcionales como sus dominios sp^2 para preparar nuevos materiales funcionales de interés para aplicaciones en energías renovables.

En la ponencia del **Dr. José Miguel González** (ICB-CSIC), los participantes lograron conocer la existencia de otras formas de nanoestructuras de carbono, tal como son los nanohorns, las nanocápsulas, las nanoonions, los nanoribbons, los nanodiamantes y los puntos cuánticos de grafeno y de carbono. Explicó sus estructuras, los métodos de fabricación (curiosamente, en la mayoría de los casos, métodos "top-down", bastante destructivos e incluso explosivos) y su interés tecnológico. Aquí cabe destacar el valor de estos materiales para aplicaciones en el campo de la (nano-)biomedicina como agentes terapéuticos, biocompatibles, sistemas de suministro específico de medicinas y de marcadores fluorescentes para la detección y tratamientos tumores, entre otros. Igualmente subrayó el potencial de estas nanoestructuras en aplicaciones energéticas.

La investigadora **Dra. Ana Benito** (ICB-CSIC) ofreció una visión general sobre la funcionalización y las dispersiones de nanoestructuras de carbono. Explicó la ventaja que proporciona la curvatura en una estructura de lámina de grafeno (ángulo piramidal sp^2 - sp^3) para poder aplicar conceptos de funcionalización. Destacó que en los nanotubos de carbono eso da lugar a diferentes reactividades en la punta (más reactivo) y los lados laterales (menos reactivos), en las que la funcionalización está asistida por defectos, lo cual igualmente es aplicable a las aún menos reactivas láminas de grafeno. Expuso con varios ejemplos, de trabajos propios y de la literatura más actual, los caminos de funcionalización más empleados, mencionando rutas covalentes o no-covalentes. Destacó que el valor de una determinada funcionalización siempre está relacionado con fines específicos, como son la purificación, el desarrollo de dispersiones estables, la mejora de propiedades optoelectrónicas (transferencia de energía, carga), y mecánicas (transferencia de carga mecánica) en dispositivos o materiales compuestos, entre otros. Enfatizó la importancia de la fabricación de dispersiones estables de las nanoestructuras de carbono con diferentes métodos para el desarrollo

de nuevos materiales híbridos o compuestos funcionales, tanto con polímeros conjugados, plásticos, biomateriales o nanopartículas de interés para aplicaciones en diferentes áreas tecnológicas.

El **Dr. Raúl Arenal**, investigador ARAID (LMA-INMA-Univ. Zaragoza), ofreció una amplia introducción a la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Describió el funcionamiento de la técnica y de los diferentes modos (HRTEM, STEM, EDX, EELS, tomografía, cathodoluminescence,...), que van más allá de la pura observación geométrica de un objeto a escala nano y que incluyen información sobre la composición, configuración atómica y propiedades electrónica de un material con resolución sub-atómica. Proporcionó ejemplos de su propia investigación en el campo de nanoestructuras heteroatómicas, como son los nanotubos de CN_x y BN y sistemas laminares de los dicalgenuros de metales de transición, entre otros. Destacó la importancia de estudios capa por capa y obtener imágenes 3D de los objetos proporcionando una visión completa de la estructura y composición de los objetos estudiados. La técnica igualmente sirve para estudios procesos *in-situ* y los cambios de un material bajo la influencia bajo estímulos externos, como son la irradiación con electrones o iones, la temperatura o efectos mecánicos. Es una técnica indispensable para entender materiales y cambios de materiales a nivel de escala nano y con ello sacar conclusiones sobre el comportamiento de los materiales o dispositivos en el mundo macroscópico.

El investigador **Dr. Alejandro Antidormi** (ICN2-CSIC, Barcelona) proporcionó una introducción a métodos computacionales multi-escala para abordar la complejidad de sistemas basados en grafeno. En su primera clase presentó métodos numéricos basados en la técnica de primeros principios, es decir estudios de teoría del funcional de la densidad, apropiados para el cálculo de transporte electrónico en sistemas 2D de grafeno. Enseñó la relevancia de defectos para las propiedades electrónicas. Para ello utilizó como punto de partida un grafeno amorfo conteniendo defectos non-hexagonales. Explicó los efectos de poli-cristalinidad y de defectos en dominios de granos, funcionalizados con átomos de hidrógeno. En su segunda clase enseñó la aplicación de simulaciones de dinámica molecular con las que se pueden calcular las propiedades vibracionales y térmicas de sistema de grafeno. Igualmente, el punto de partida era una estructura de grafeno amorfo y un grafeno nanoporoso para demostrar la influencia de diferentes tipos de dopantes en las propiedades térmicas, de gran utilidad para el desarrollo de sensores.

El investigador **Dr. Matthieu Paillet** (CNRS-Universidad de Montpellier, Francia) realizó una introducción a la espectroscopia Raman. Después de haber expuesto los fundamentos de la técnica, la llevo al campo de las nanoestructuras de carbono. Aclaró los orígenes de los varios modos vibracionales de una lámina de grafeno, dando origen a la banda D, G y 2D, y modos de respiración radiales RBM, de

importancia en los nanotubos de carbono de capa única (SWCNTs). Comentó en detalle la información que se pueden obtener a partir de su posición, de su forma y anchura, y de su intensidad. Con varios ejemplos de espectros Raman de muestras bien definidas, ilustró cómo se pueden extraer conclusiones sobre un amplio rango de propiedades estructurales como son la presencia y evolución de defectos, el número de capas, la presencia de nanotubos de capa única de un tipo bien definido (diámetro y quiralidad). Hizo hincapié en que, aparte de la mera información estructural, la espectroscopia Raman de estos materiales ofrece información sobre las propiedades mecánicas (efectos de estrés) y electrónicas (resonancia, dopaje), entre otras, a la vez que permite el estudio de efectos *in-situ*. También mostró el interés de la combinación del Raman con otras técnicas espectroscópicas (fotoluminiscencia, difusión Rayleigh, absorción óptica...) y microscópicas (TEM (difracción, HRTEM)).

Nanoestructuras de carbono para aplicaciones en las áreas de energía y sensores fue el tema de las siguientes ponencias ofrecidos por el investigador **Dr. Alejandro Ansón** (ICB-CSIC). Destacó que la base sobre la que se apoyan principalmente estas aplicaciones es la gran superficie específica de las nanoestructuras de carbono, su estructura porosa, sus propiedades eléctricas y su potencial para servir como soporte para otros elementos (dopaje/funcionalización) facilitando reacciones deseadas. Proporcionó una revisión de trabajos relevantes en el campo conversión de Energía (celdas de combustibles, dispositivos electromecánicos, termo- y piroeléctricos), y almacenamiento de energía (baterías, supercondensadores y producción de hidrógeno). Igualmente, mostró ejemplos en el campo de diferentes tipos de sensores. Demostró que los mismos conceptos son igualmente aplicables al área de sensores. Por último, explicó el funcionamiento de diferentes tipos de sensores (eléctricas, electroquímicas, mecánicas) e hizo un repaso a una serie de trabajos relevantes en la detección de diferentes agentes. Destacó sobre todo el gran potencial de los nanomateriales de carbono para conseguir una mejor funcionalidad operativa de sensores actuales.

El **Prof. Antonio Urbina** (Univ. Politécnica de Cartagena) ofreció una amplia visión sobre el valor de los nanomateriales de carbono en tecnologías fotovoltaicas orgánicas e híbridas. De una manera muy didáctica, explicó paso por paso los principios básicos de celdas solares: Conceptos de la fotogeneración, las necesidades para la construcción de una buena celda, celdas inorgánicas vs orgánicas, funcionamiento de doble capas vs heterouniones y celdas perovskitas. Una vez presentadas estas bases, expuso la función de materiales de carbono (fulerenos, nanotubos de carbono y grafeno y derivados) en el mejoramiento de celdas solares. En su segunda clase se concentró en las arquitecturas de dispositivos y su impacto sobre eficiencia y estabilidad. Mostró el camino a seguir desde la

síntesis y estudio de un material, hasta su aplicación en un dispositivo, así como los esfuerzos requeridos para el desarrollo de diferentes arquitecturas (de uniones simples y celdas estándar hacia celdas invertidas, celdas tándem y mezclas ternarias). Por último, hizo hincapié en la importancia de estudios de ciclo de vida y consideraciones económicas.

El profesor **Jaime Colchero** (Univ. Murcia) introdujo las técnicas de microscopía de fuerzas atómicas. Destacó su valor único para la caracterización de nanoobjetos a nivel local (nanométrico) y para entender, por último, el funcionamiento (o el fallo) de los procesos y los dispositivos a escala macroscópica. Expuso el fundamento físico y el funcionamiento de ésta técnica. Destacó la importancia de las diferentes interacciones (mecánicas, eléctricas, químicas) entre punta (sonda) y superficie del material en sus diferentes modos de uso (AFM, STM, SNOM, KPM,...). Resaltó la importancia de la punta misma, que se puede considerar como un laboratorio propio ("lab-on-the-tip"), permitiendo modelar las diferentes interacciones y obtener información única sobre la mecánica, la electrónica y la química del sistema en cuestión. Enfatizó su valor para la mejor comprensión de los procesos optoelectrónicos a escala nanométrica, de gran relevancia para a la optimización dispositivos en aplicaciones de energías renovables.

La profesora **M. Lira** (ICN2-CSIC, Barcelona) se centró en la temática de celdas solares basadas en perovskitas de halogenuros. Explicó la estructura y las propiedades de la familia de perovskitas y la evolución de su uso desde celdas fotoelectroquímicas sensibilizadas de colorantes (celdas Grätzel) hasta dispositivos sólidos fotovoltaicos utilizado hoy en día con altas eficacias. Hizo hincapié en la problemática de defectos estructurales en sistemas de perovskitas existente desde su origen e inducidas por influencia ambiental (humedad) y prolongada iluminación (temperatura) disminuyendo la eficacia de las celdas. Consecuentemente, explico los esfuerzos en el desarrollo de estrategias de la pasivación de defectos por la incorporación de aditivos con moléculas orgánicas, entre otros derivados de fulerenos. Igualmente demostró el valor de nanotubos de carbono, del grafeno y del óxido de grafeno para la ingeniería de la estructura bandas y su uso como capas funcionales de transportadores de electrones o de agujeros, o también como electrodo transparente opaco. Enseño los procesos de producción de celdas solares perovskitas con capas de carbono subrayando su compatibilidad con procesados a gran escala. Mostró que, en general, los nanomateriales de carbono contribuyen a una mejora significativa en la estabilidad del funcionamiento de las celdas solares y así en su tiempo de vida útil.

El Profesor **Alan Dalton** (Univ. de Sussex (Reino Unido)) terminó el ciclo de ponencias con una introducción al campo de materiales funcionales basados en nanopartículas de carbono. Explicó los conceptos de relleno-matriz y las bases de la mecánica para obtener materiales compuestos

reforzados mediante un material relleno. Destacó los beneficios de los nanomateriales de carbono y resaltó la importancia de su relación de aspecto (la relación entre anchura y área en una hoja de grafeno, o entre diámetro y largo en el caso de los nanotubos de carbono). Demostró que la relación de aspecto es asimismo de gran relevancia para conseguir percolación eléctrica en compuestos conductores con bajas fracciones de relleno y lo ilustró con varios ejemplos de la investigación actual. En la segunda parte de su ponencia, se centró en rutas de ensamblaje de materiales compuestos de grafeno en forma de películas mediante métodos de capa por capa establecidos en el interfaz aire/agua. Destacó la importancia de obtener buenas dispersiones. Demostró los conceptos de miscibilidad de disolventes y cómo los parámetros de Hansen ayudan a elegir disolventes apropiados, tanto para procesos de exfoliación, como para el procesado en forma de materiales compuestos por técnicas de capa por capa. Demostró la importancia del tamaño de las láminas de grafeno exfoliados para obtener materiales compuestos con propiedades óptimas de interés para el desarrollo de sensores mecano-ópticos.

Fueron 5 días intensos en las que los participantes pudieron experimentar la pasión con la que se lleva a cabo la investigación en el fascinante campo de nanomateriales de carbono y sistemas relacionadas y su contribución al avance científico y tecnológico, sobre todo en el área de las energías renovables. Esperamos que nuestro curso haya servido para que los participantes se embarquen o continúen su carrera científica dentro de este campo.

Con todo ello, ya tenemos la vista puesta en la tercera edición de este curso, previsto para julio de 2022.

Jaca, 17 de julio de 2020

Los organizadores:

Raúl Arenal (INMA-Universidad de Zaragoza)

Wolfgang Maser (ICB-CSIC)