

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.

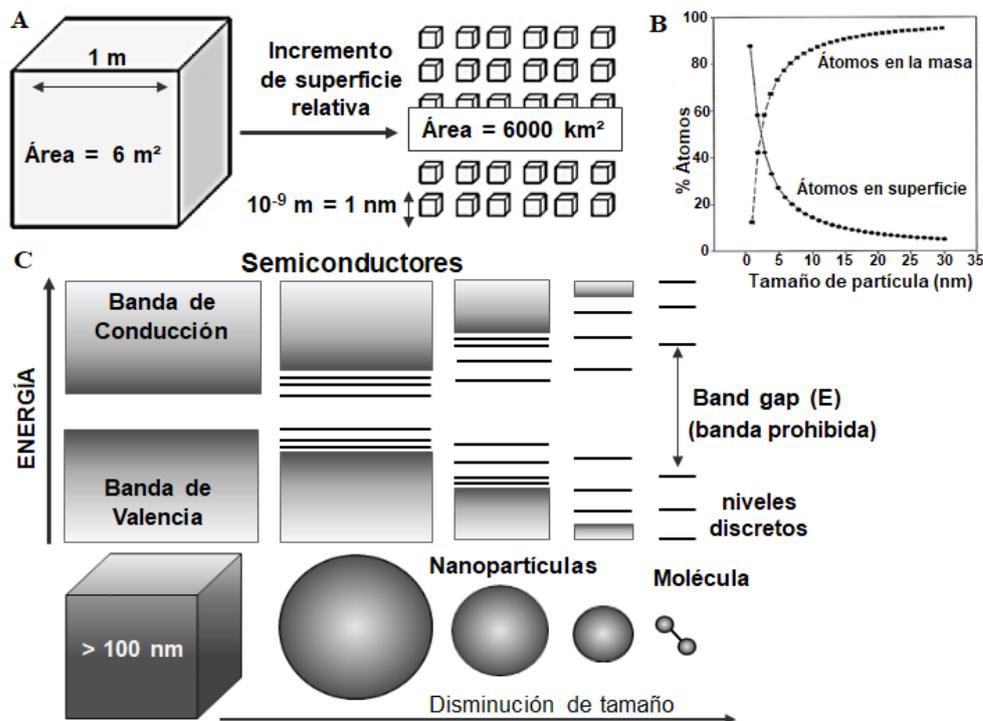


Figura 2. Efectos de la nano-escala que afectan a las propiedades de los nanomateriales conductores: incremento del (A) área superficial relativa y (B) del % átomos en superficie [2]; y (C) efecto del tamaño de los semiconductores en su estructura electrónica.

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.

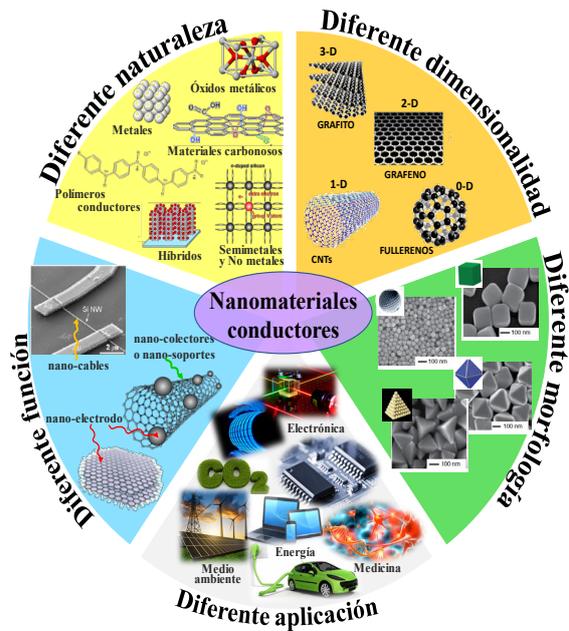


Figura 3. Esquema de las distintas propiedades y/o clasificaciones de los nanomateriales conductores según su naturaleza, dimensionalidad, morfología, función o aplicación.

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].

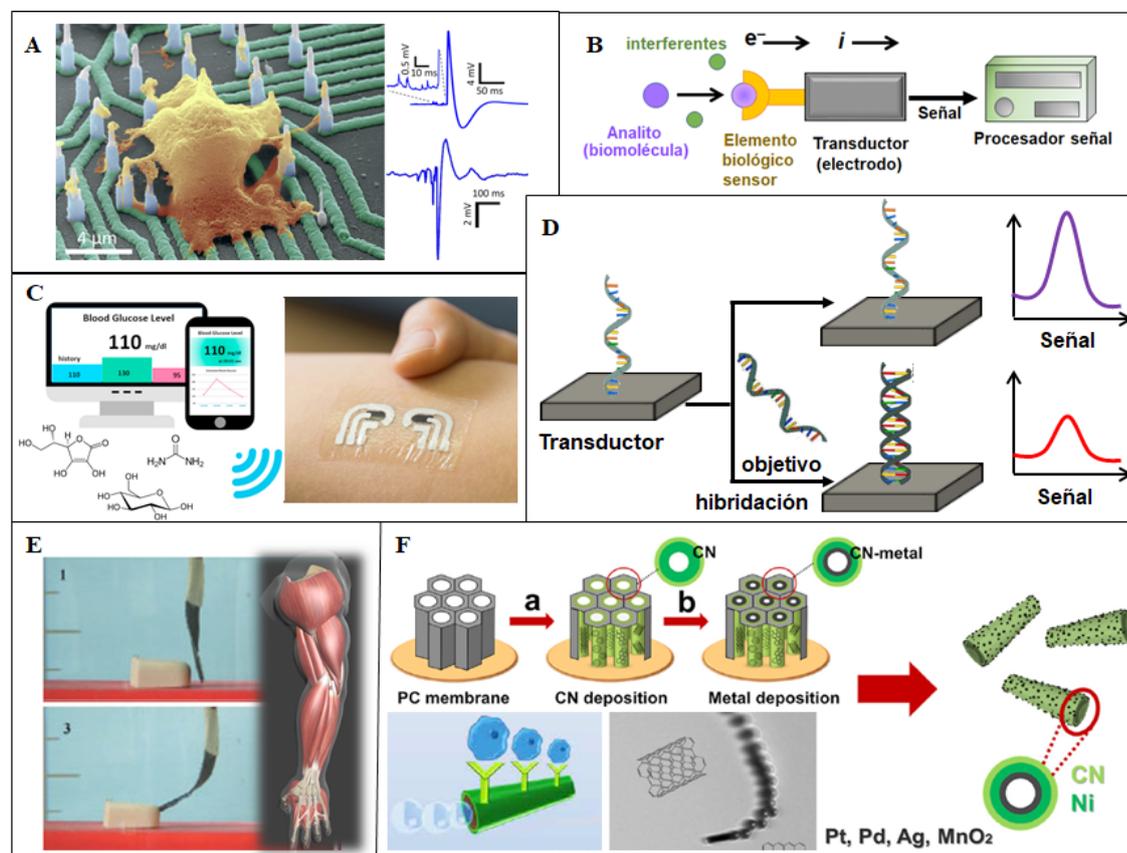


Figura 4. (A) Registro de los pulsos eléctricos de una neurona cortical (derivada de células madre embrionarias humanas) soportada sobre una red densa de nanocables de Si -imagen SEM- (adaptada con permiso de [6], copyright 2017 American Chemical Society); (B) Esquema de un biosensor electroquímico (adaptado 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

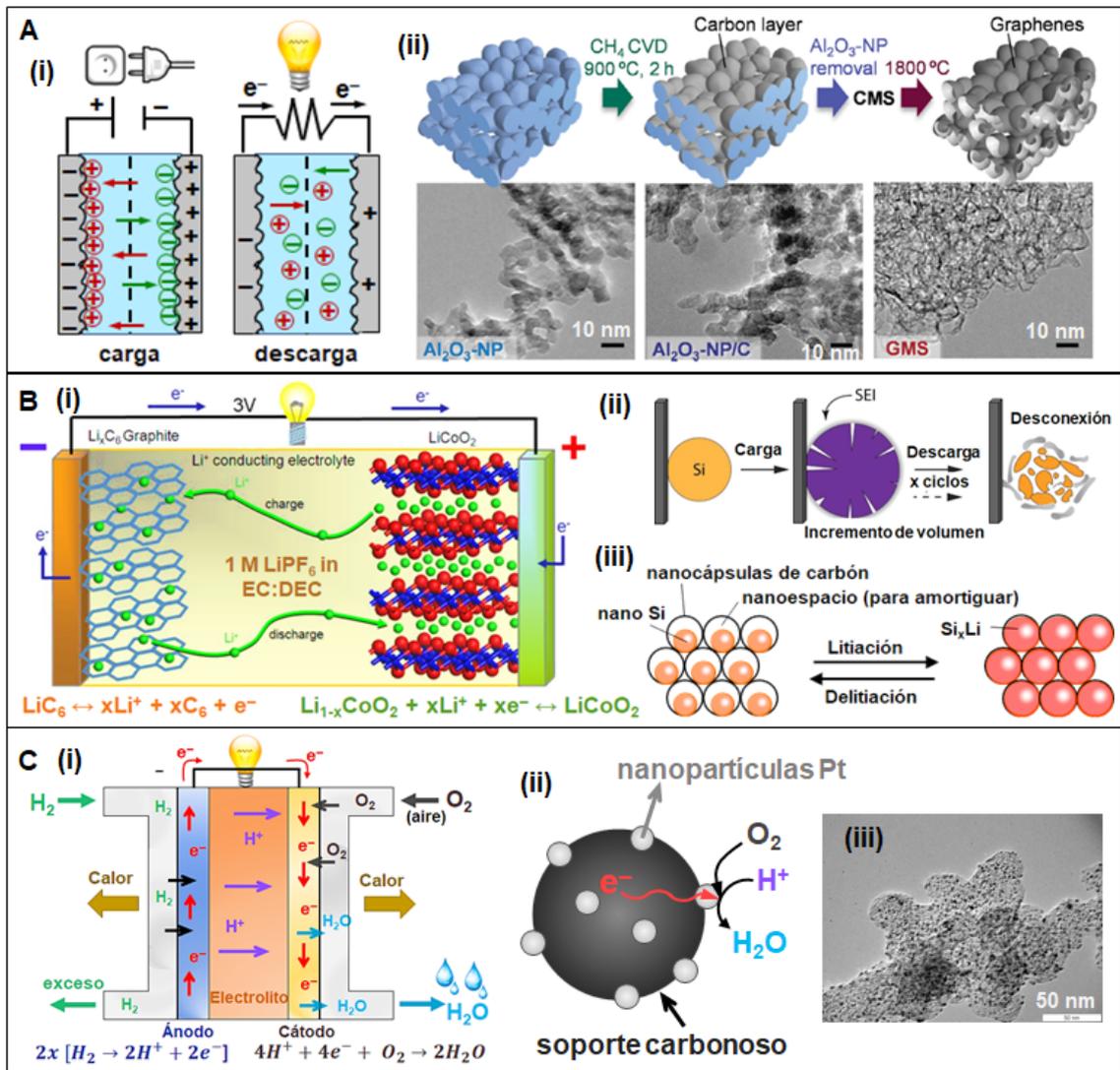


Figura 5. (A) (i) Esquema de la carga y descarga de un supercondensador y (ii) ejemplo de la síntesis de una estructura de grafeno tridimensional con poros de 5.8 nm que exhibe una respuesta excepcional en estos dispositivos (adaptada con permiso de [28], copyright 2016 John Wiley and Sons); (B) (i) 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 CO₂ 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.