



CEU

*Universidad
San Pablo*

Facultad de Farmacia

Los materiales funcionales y sus aplicaciones: desde el azul Inmaculada hasta los *smart materials*

Alois Karl Kuhn

Catedrático de Química Inorgánica

Festividad de la Inmaculada Concepción

Diciembre 2020



CEU | *Ediciones*

Los materiales funcionales y sus aplicaciones: desde el azul Inmaculada hasta los *smart materials*

Alois Karl Kuhn

Catedrático de Química Inorgánica

Festividad de la Inmaculada Concepción

Diciembre de 2020

Facultad de Farmacia

Universidad CEU San Pablo

Los materiales funcionales y sus aplicaciones: desde el azul Inmaculada hasta los *smart materials*

Cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública o transformación de esta obra sólo puede ser realizada con la autorización de sus titulares, salvo excepción prevista por la ley. Dirijase a CEDRO (Centro Español de Derechos Reprográficos, www.cedro.org) si necesita fotocopiar o escanear algún fragmento de esta obra.

© 2020, Alois Karl Kuhn
© 2020, Fundación Universitaria San Pablo CEU

CEU Ediciones
Julián Romea 18, 28003 Madrid
Teléfono: 91 514 05 73, fax: 91 514 04 30
Correo electrónico: ceuediciones@ceu.es
www.ceuediciones.es

Maquetación: Pedro Coronado Jiménez (CEU Ediciones)

Depósito legal: M-30025-2020



La Inmaculada Concepción del Escorial, Bartolomé Esteban Murillo
Óleo sobre lienzo (1660-1665). Museo Nacional del Prado, Madrid. María con túnica blanca y azul ultramar, de pie sobre la luna creciente; los ángeles llevan símbolos de María, lirios, rosas y ramas de palmera.

*Excelentísima y Magnífica Señora Rectora,
Excelentísimos Señores Vicerrectores,
Ilustrísimo Señora Decana de la Facultad de Farmacia,
Ilustrísimos Señores Decanos, Vicedecanos y Secretarios Académicos,
Excelentísimas e Ilustrísimas Autoridades,
Queridos Profesores,
Queridos Alumnos,
Señoras y Señores*

Es para mí una gran alegría y un honor muy especial presentarme ante ustedes en este día tan memorable de nuestra facultad de Farmacia para pronunciar la lección magistral en el marco de la celebración de la festividad de su patrona, La Inmaculada Concepción. Hoy me siento profundamente agradecido a la Decana de la facultad de Farmacia y a su equipo de gobierno, por haberme encomendado esta importante misión y, por ello, he sentido una gran responsabilidad a la hora de preparar esta Lección Magistral.

El papa Francisco en la última Asamblea Plenaria de la Pontificia Academia de las Ciencias, celebrada en octubre de 2020, destacó la importancia de poner la investigación científica básica al servicio de la salud de nuestro planeta y de sus habitantes, especialmente los más pobres y desfavorecidos. Y cito:

La pandemia ha revelado no sólo nuestras falsas seguridades, sino también la incapacidad de los países del mundo para trabajar juntos. A pesar de nuestra hiperconectividad, hemos sido testigos de una fragmentación que volvía más difícil resolver los problemas que nos afectan a todos (*cf. Fratelli tutti*, 7) (1).

Tomo las palabras del papa sobre el papel que la ciencia debe tener como aportadora de soluciones al servicio de las personas, para poner en valor el gran esfuerzo que la comunidad científica ha realizado y sigue realizando en este contexto de la pandemia del coronavirus. Durante estos meses han surgido multitud de iniciativas con enfoque multidisciplinar (medicina, farmacia, química, informática, biología, genética, inmunología, ingenierías, etc.) en un intento de aportar

soluciones, recabar información, compartir datos epidemiológicos, secuencias o modelos de estudio, entre otros etc. En gran parte se ha trabajado de forma altruista e independiente, algo que debería ser el estandarte de los científicos en todo el mundo, aunque no siempre es así.

Como habrán deducido por el título de la conferencia, no les voy a hablar del coronavirus, un tema de candente actualidad. He de destacar que yo soy químico inorgánico e investigo sobre materiales inorgánicos funcionales para la energía, un área de la ciencia que me apasiona y llevo desarrollando desde hace casi 30 años. Espero que mi intervención sirva para acercarles al mundo de la ciencia básica y aplicada de materiales y su contribución al progreso de nuestra sociedad, a la vez que les distraiga por unos minutos de la principal preocupación actual de esta pandemia que ha cambiado no solo nuestras relaciones sociales, sino también nuestra rutina laboral, tanto en docencia como en investigación.

¿Qué es un material?

Etimológicamente, material procede del latín tardío *materialis*, más tarde en latín medieval *materiale*, que quiere decir objeto material tangible, materia prima. De entre los diferentes significados de la palabra material que recoge la Real Academia Española, bien como adjetivo (opuesto a lo espiritual; grosero, sin ingenio ni agudeza) o bien como sustantivo (conjunto de máquinas, herramientas u objetos de cualquier clase, necesario para el desempeño de un servicio o el ejercicio de una profesión; documentación que sirve de base para un trabajo intelectual; elemento que entra como ingrediente en algunos compuestos), voy a referirme exclusivamente a este último.

Hoy día existen numerosas definiciones de material que procuran abarcar un amplio concepto con unas pocas palabras. Entre ellas, cito la definición dada por el profesor Dr. Miguel Ángel Alario Franco, conocido por muchos de ustedes, que fue mi maestro español en la Química del Estado Sólido durante mi paso como doctorando por el laboratorio de Química Inorgánica I de la Universidad Complutense de Madrid. El profesor Alario define material como un «sólido útil con alto valor añadido» (2), recogiendo simultáneamente su carácter eminentemente práctico y su interés económico. Sin embargo, tan escueta definición abarca una gran variedad de componentes que forman parte de dispositivos y equipos cuya función es clave en nuestra vida cotidiana, pero que a menudo pasan desapercibidos. Casi nadie es consciente de que sin el *know-how* de los materiales no habría teléfonos inteligentes, automóviles eléctricos, LEDs, prótesis de alta tecnología y otros muchos productos.

Los materiales han contribuido al desarrollo de nuestras civilizaciones desde la antigüedad. Así, la metalurgia fue clave en las edades del bronce y del hierro. Otros avances en ciencia y tecnología de materiales han marcado el ritmo del progreso en las diferentes épocas de la humanidad. En la actualidad, su influencia es espectacular. En casi todos los ámbitos de la vida, la investigación y el desarrollo de materiales son la base de productos y tecnologías innovadoras que nos facilitan la vida y con los que podemos hacer que nuestra sociedad sea más segura y sostenible.

Los materiales estructurales se caracterizan principalmente por su resiliencia mecánica. Por el contrario, en los materiales funcionales destacan sus propiedades eléctricas, magnéticas, acústicas, ópticas, biológico-químicas o específicamente mecánicas, que pueden ser alteradas con el fin concreto de modificar sus propiedades macroscópicas. Hablamos de materiales inteligentes cuando estos cambios son posibles en el material ya elaborado. Hoy en día, existe una abundancia tan grande de materiales polifacéticos que a veces resulta difícil mantener la visión de conjunto. En esta charla no pretendo, ni mucho menos, hacer una revisión completa de todos los tipos de materiales, algo imposible de exponer en el tiempo asignado; simplemente he recogido un número finito de ejemplos de materiales funcionales del pasado, presente y con proyección de futuro, que me han parecido atractivos para una audiencia general en el día de hoy.

Materiales del pasado

Azul Inmaculada: entre cielo y tierra

Traigo como primer ejemplo un material antiguo muy relacionado con la festividad que celebramos hoy: el pigmento azul utilizado en las representaciones pictóricas del manto de la Virgen Inmaculada Concepción (3). En el simbolismo cristiano, el azul se considera el color celestial y también de conexión entre lo divino, lo celestial y lo terrenal; es el color de la fe y la fidelidad. María ocupa esta «función mediadora» como la diosa del cielo, envuelta en un abrigo azul y enlazando cielo y tierra, cercanía y lejanía, lo divino con lo terrenal.

El azul siempre ha sido un color difícil de obtener y, por tanto, muy valioso. En pintura, los artistas del pasado utilizaron varios pigmentos azules, como el azul de Prusia y el tan preciado azul ultramar, cuyo nombre proviene del latín *ultramarinus* (literalmente «más allá del mar»), por ser un pigmento importado a Europa por comerciantes italianos durante los siglos xiv y xv (4). Extraído de la piedra preciosa lapislázuli y originario de Persia y el Hindukush, el azul ultramar se usaba como pintura en acuarela, ténpera u óleo, triturado en polvo en un

mortero y mezclado con un agente aglutinante. El pigmento es muy permanente y, por lo tanto, una garantía de una imagen duradera, por lo que los gobernantes y la iglesia incluso estipularon contractualmente el uso del azul ultramar de alta calidad en obras de arte hasta el siglo xvi.

El lapislázuli está compuesto de varios minerales, mayormente lazurita, un aluminosilicato de sodio complejo que contiene azufre y de fórmula $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$, siendo el ultramar el más complejo de todos los pigmentos minerales (5). La estructura de este tectosilicato (o silicato de estructura en armazón) consta de jaulas de aluminosilicato interconectadas. Algunas de estas jaulas contienen grupos polisulfuro (S_n^-) que son el cromóforo (centro de color). El color azul del pigmento se debe al anión radical S_3^- , que contiene un electrón desapareado.

La preciosidad de este tono de azul puede ser una de las razones por la que los artistas lo utilizaron para representar el manto de María, también para subrayar la singularidad y especialidad de Nuestra Señora. Un ejemplo famoso es el Retablo de Gante de los pintores flamencos Jan y Hubert van Eyck de la primera mitad del siglo xv, en el que se representa a María con un magnífico manto azul con piedras preciosas del mismo color. Este manto está pintado con dos capas de ultramar sobre una capa de azurita.

En agradecimiento a la defensa del dogma de la Inmaculada Concepción que hizo España desde la batalla de Empel de 1585, el Vaticano otorgó en 1864 el privilegio exclusivo a los sacerdotes españoles de vestir casulla azul en la liturgia de la Inmaculada (6).

Hormigón romano: desvelado recientemente el secreto de su resistencia

Un ejemplo menos espiritual de material de la antigüedad es el hormigón romano. Hacia el año 79 d.C., el autor romano Plinio el Viejo escribió en su *Naturalis Historia* que las estructuras de hormigón de los puertos, expuestas al constante embate de las olas marinas, se convierten en «una única masa de piedra, inexpugnable a las olas y cada día más fuerte». Mientras que las modernas estructuras de hormigón se desmoronan en cuestión de décadas, los muelles y rompeolas romanos de 2.000 años perduran hasta el día de hoy y son incluso más fuertes que cuando se construyeron. El hormigón en forma de conglomerado se utilizó en muchas estructuras arquitectónicas, incluidos el Panteón y los Mercados de Trajano en Roma. Las enormes estructuras marinas protegían los puertos del mar abierto y servían como extensos anclajes para barcos y almacenes.

Los romanos hacían hormigón mezclando ceniza volcánica con cal y agua de mar para hacer un mortero, al que luego incorporaban trozos de roca volcánica, el «agregado» en el hormigón. La combinación de ceniza, agua y cal viva (óxido de calcio) produce lo que se denomina reacción puzolánica, término que proviene de la roca piroclástica típica de la ciudad de Pozzuoli en las faldas del Vesubio (Nápoles).

En 2017, investigadores de las universidades de Utah y Nápoles descubrieron que el agua de mar que se filtra a través del hormigón inicia el crecimiento de minerales entrelazados que confieren una cohesión adicional al hormigón (7). El secreto de la resistencia del hormigón romano está en la formación del mineral tobermorita de aluminio, un silicato de calcio hidrato hidrotermal y con fórmula $[\text{Ca}_4(\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{17}\text{H}_2)]\text{Ca}_{0.2}\cdot\text{Na}_{0.1}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Este mineral es extremadamente reactivo y forma estructuras cristalinas en los poros del hormigón (Figura 1) que mejoran la estabilidad del material y hacen que sea especialmente impermeable y duradero.

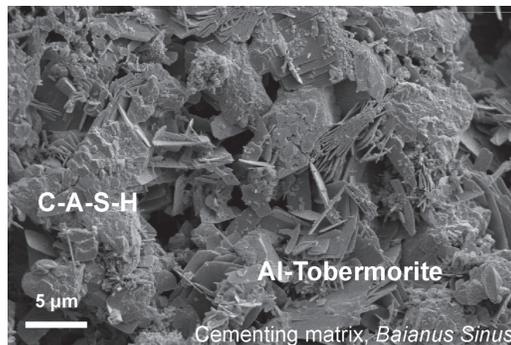


Figura 1. Micrografía de microscopía electrónica de barrido mostrando el material aglutinante en bloques de silicato de calcio y aluminio hidrato (C-A-S-H) que se forma al mezclar la ceniza volcánica, la cal y el agua de mar. Se observa el crecimiento de cristales laminados de tobermorita de aluminio entre la matriz de cementación del C-A-S-H (7).

La receta exacta de la «piedra líquida» pereció con el Imperio Romano y no fue hasta el siglo XIX cuando se reinventaron el hormigón y el cemento Portland. La piedra caliza y la arcilla se cuecen a 1500°C para formar el clínker, cuya mezcla y molienda con yeso conocemos como cemento. El hormigón se obtiene al mezclar el cemento con agua, arena y varios agregados. Los romanos pueden haber tenido la idea de esta mezcla a partir de depósitos de ceniza volcánica cementados naturalmente, llamados toba, que son comunes en la zona, como describió Plinio. Los romanos no disponían de hornos de tan elevadas temperaturas como los actuales; su horno era el volcán, que les había hecho el pretostado de la puzolana.

Mediante la adición de la puzolana volcánica, se consigue una correcta cocción a una temperatura más baja, alrededor de los 1000°C, reduciendo así el consumo de energía y las emisiones de CO₂ en la producción de hormigón.

Hoy en día, los científicos intentan utilizar el conocimiento y la experiencia de los antiguos romanos para mejorar el hormigón moderno; por ejemplo, enriqueciéndolo con cenizas volantes procedentes de plantas industriales. A veces, una mirada al pasado puede servir para descubrir el material de construcción del futuro, aunque, por supuesto, éste debe superar al del mundo antiguo.

Materiales del presente con proyección de futuro

Batería de ion litio: el desarrollo vertiginoso del vehículo eléctrico

La actual discusión sobre el cambio climático y la posible prohibición, en un futuro no muy lejano, de los motores de combustión nos está mostrando que nuestra movilidad debe ser más sostenible y limpia. Aquí, los vehículos propulsados con motor eléctrico, ya sea híbrido, híbrido enchufable o todo eléctrico, son un elemento clave; se desplazan de forma silenciosa y sin contaminar y, siempre que la electricidad provenga de fuentes de energía renovables, son climáticamente neutros. El problema hasta ahora radica en el corazón del coche eléctrico: la batería. Su fabricación supone un alto coste, su autonomía suele ser insuficiente y el proceso de carga dura mucho más que el tiempo de repostaje de un vehículo convencional. Para que un coche eléctrico pueda recorrer largas distancias, las baterías deben ser capaces de almacenar gran cantidad de electricidad. Por otro lado, no deben ser demasiado pesadas, pues de lo contrario el consumo de energía sería demasiado elevado.

La primera batería de ion litio se comercializó en 1991, por cuya invención se otorgó el Premio Nobel en Química en 2019 a los Dres. John B. Goodenough (University of Austin, Texas, EE.UU.), M. Stanley Whittingham (Binghamton University, EE.UU.) y Akira Yoshino (Asahi Kasei Corp., Tokio, Japón). Esta batería alberga el óxido de litio y cobalto (LiCoO₂ o LCO) como electrodo positivo, y carbón (en forma de coque o grafito) como electrodo negativo (8).

Una batería de ion litio consta de dos electrodos, positivo y negativo, inmersos en un conductor iónico de litio (el electrolito) (Figura 2). Los dos electrodos, denominados anfitrión, son capaces de intercalar y desintercalar iones litio, el huésped, de forma reversible. Durante la etapa de descarga de la batería, los iones

litio salen del electrodo negativo, carbón, y migran a través del electrolito para insertarse en el electrodo positivo, óxido de cobalto. Los electrones circulan por el circuito externo, con lo que se consigue una corriente eléctrica espontánea capaz de realizar trabajo. Durante la carga de la batería, el sistema vuelve a su situación inicial al producirse los procesos inversos.

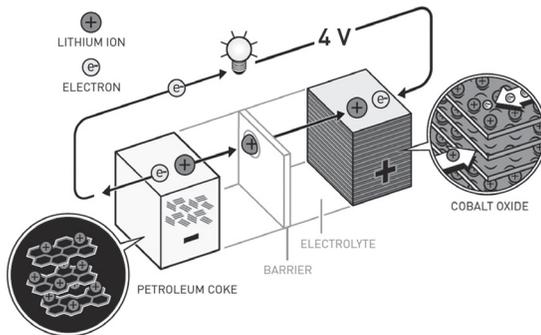


Figura 2. Esquema de la batería de ion litio con configuración Li_xC_6 / electrolito / $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ que dio lugar al Premio Nobel de Química en 2019. Adaptado de (8).

Gracias a una hábil selección de materiales, las baterías de ion litio son cada vez mejores, superando ampliamente las prestaciones de las baterías de automóvil convencionales, y aún les queda muchísimo potencial. Sin embargo, el aumento de precios puede ralentizar la implantación a gran escala de la batería de ion litio. A pesar de la creencia general, no es el litio el factor limitante en el coste de las baterías de iones de litio en la actualidad, y es poco probable que se produzca escasez de litio en un futuro próximo. Aunque el litio se utiliza en el cátodo y en el electrolito, solo constituye una pequeña parte del precio total de la batería. Los principales «culpables» son los costes de procesado junto con el cobalto, un elemento escaso y de mayor toxicidad que se utiliza en los cátodos. Desde la comercialización de la primera batería de ion litio hace casi 30 años, ya se han conseguido electrodos con mayor velocidad y capacidad de carga, con un voltaje suficientemente alto para el cátodo y una reducción sustancial en el contenido en cobalto (hasta un 85%), mejorando además la energía y las densidades de potencia de las baterías de litio, así como su tamaño y coste.

Una noción bastante completa de valores de potencial promedio y capacidades de electrodos, tanto cátodos como ánodos de intercalación (9), se muestra en la Figura 3, donde se pueden evaluar las diferentes combinaciones de ánodo y cátodo, así como su voltaje teórico de celda, capacidad y densidad de energía. Para una mejor comprensión, la densidad de energía total de la batería, parámetro

directamente relacionado con su autonomía, es el producto entre la capacidad específica y el voltaje promedio. Los valores característicos de los cátodos de intercalación más representativos se resumen en la Tabla 1.

Las siglas de los materiales de intercalación son: LCO para el óxido de litio y cobalto (LiCoO_2), LMO para el óxido de litio y manganeso (LiMn_2O_4), NCM o NMC para el óxido de níquel cobalto y manganeso ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$), NCA para el óxido de níquel cobalto y aluminio ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) y LFP para fosfato de litio y hierro (LiFePO_4).

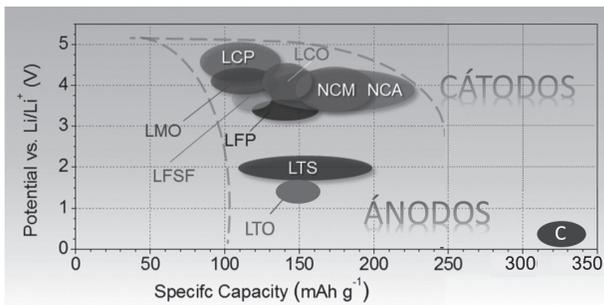


Figura 3. Rango aproximado de potenciales de descarga promedio y capacidades de algunos de los cátodos de intercalación y ánodos de intercalación comunes. Adaptado de (9).

A simple vista LCO podría parecer el material de cátodo por excelencia debido a su alta capacidad específica teórica de 274 mAh g^{-1} , alta capacidad volumétrica teórica de 1363 mAh cm^{-3} , baja autodescarga, alto voltaje de descarga y buena ciclabilidad. Pero en realidad no ha sido así, ya que LCO presenta varios inconvenientes: i) su elevado coste en relación con el uso de cobalto; ii) pierde rápidamente capacidad a elevadas corrientes; iii) la carga del LCO está limitada a los 4,2 V, pudiendo extraerse tan solo la mitad de litio de forma reversible, ya que el intento de deslitiación por encima de 4,2 V provoca distorsiones irreversibles en la estructura del LCO con la pérdida total de su actividad electroquímica, lo que se traduce en una capacidad real de tan solo 137 Ah g^{-1} . ¿Pero qué significa esto último? En realidad, la mitad del cátodo es simplemente bagaje, inútil, que solo contribuye a un mayor y no deseado peso de la batería. Además, su baja estabilidad térmica hace que, a temperaturas por encima de los 200°C , estas baterías puedan experimentar fuga térmica. La exotermicidad de la reacción causa un aumento adicional de la temperatura, volviéndose incontrolable la situación, lo que a menudo conduce a un resultado destructivo. Probablemente esta debilidad térmica del LCO originó el fallo en las baterías de ion litio en dos aviones Boeing 787 Dreamliner en 2013, lo que provocó que toda la flota permaneciera en tierra hasta solucionar el problema (10).

La sustitución de cobalto por níquel abarata costes en comparación con LCO, mientras que la adición de una pequeña cantidad de aluminio mejora la estabilidad térmica y el rendimiento electroquímico. Como resultado, el cátodo $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) ha encontrado un uso comercial relativamente extendido; por ejemplo, en las baterías Panasonic que alimentan los coches eléctricos de la compañía Tesla. NCA presenta una superior capacidad de descarga (200 mAh g^{-1}) y una mejorada vida útil de almacenamiento de energía eléctrica en comparación con LCO. También NCM desarrolla una capacidad específica similar o superior al LCO y con un voltaje operativo similar, pero a un coste menor, ya que presenta menor contenido en cobalto. $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ es la forma común de NMC y se usa ampliamente en el mercado de baterías. La espinela LiMn_2O_4 (LMO) se beneficia de la mayor abundancia del manganeso y su nula toxicidad que lo convierte en un material ecológicamente más sostenible y, por ende, de menor coste.

Estructura cristalina	Compuesto	Capacidad específica (mAh g ⁻¹) teo/exp/com	Capacidad volumétrica (mAh cm ⁻³) teo/com	Voltaje medio (V)	Nivel de desarrollo
Laminar	LiTiS_2	225/210	697	1.9	Comercializado
	LiCoO_2 (LCO)	274/148/145	1363/550	3.8	Comercializado
	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC)	280/160/170	1333/600	3.7	Comercializado
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)	279/199/200	1284/700	3.7	Comercializado
	LiNiO_2 (LNO)	275/150	1280	3.8	Investigación
	LiMnO_2	285/140	1148	3.3	Investigación
Espinela	LiMn_2O_4 (LMO)	148/120	596	4.1	Comercializado
	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ (LNMO)	147/133	691	4.7	Investigación
Olivino	LiFePO_4	170/165	589	3.4	Comercializado
Tavorita	LiFeSO_4F	151/120	487	3.7	Investigación
	LiVPO_4F	156/129	484	4.2	Investigación

Tabla 1. Características de los cátodos de intercalación más representativos: estructura cristalina, capacidad gravimétrica teórica / experimental / comercial, capacidad volumétrica, voltaje medio y nivel de desarrollo [adaptado de las ref (9) y (11)].

El desarrollo de cátodos cada vez más potentes también requiere mejoras en el otro electrodo, el ánodo. El carbono en su forma de grafito, el mismo material que se encuentra en la punta de un lápiz, es el componente predilecto para el ánodo gracias a su bajo coste, abundancia, bajo potencial y elevada vida útil, entre otras propiedades. Sin embargo, los carbones grafiticos no maridan bien (son poco compatibles) con el PC, uno de los componentes de la formulación del electrolito *líquido*; con la sigla PC me refiero al disolvente orgánico carbonato de propileno, obviamente distinto de la microcomputadora diseñada para ser utilizada por una sola persona (*personal computer*). El PC cointercala junto con los iones Li^+ entre los planos grafiticos, causando la exfoliación del grafito, lo que conlleva una pérdida de capacidad. Además, al igual que los humanos, el grafito es sensible a procesos de estrés; en su caso es un estrés estructural (uniaxial) causado por la intercalación, lo que puede dañar la interfase de electrolito sólido (SEI por sus siglas en inglés) y reducir drásticamente su ciclabilidad. La SEI es una especie de capa pasivante vital y garante de una larga vida útil de la batería, y que se forma en la superficie del ánodo durante los primeros ciclos de descarga de la batería. Cuando el grafito está sometido a un elevado estrés de corriente existe el riesgo de formación de dendritas de litio metálico en el ánodo que pueden causar cortocircuitos, con consecuencias potencialmente dramáticas para la batería y su usuario. Diferentes óxidos de titanio, destacando sobre todo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), han demostrado ser ánodos extremadamente seguros; carecen de estrés estructural durante la intercalación y soportan extraordinariamente situaciones de estrés de corriente (a altas velocidades de carga de la batería), ya que su mayor potencial evita la formación de dendritas de litio. En este sentido, nuestro grupo de investigación lleva tiempo estudiando óxidos de titanio, por ejemplo, la ramsdellita $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (12) y la hollandita TiO_2 (13), como componentes de ánodo que podrían mejorar las prestaciones de las baterías actuales. En nuestro laboratorio disponemos de sistemas de ensamblaje de pilas de litio metal e ion litio y prototipado. Algunos de nuestros prototipos con materiales propios se han probado con éxito en drones o miniaviones, y en la actualidad participamos en proyectos con empresas nacionales en el desarrollo y fabricación industrial de baterías. ¡Quien nos habría dicho a mi querido colega el profesor Dr. Flaviano García Alvarado, fundador del grupo de Química de Estado Sólido y Materiales (ESYMAT) en la Universidad CEU San Pablo, y a mí mismo, que nuestras investigaciones iniciadas hace 25 años podrían llegar a ser una realidad y ayudar a la electromovilidad del presente y del futuro!

En cuanto a la mejora de los materiales de electrodo, se han propuesto numerosas estrategias en las baterías de ion litio actuales, cuya discusión obviamente se escapa a esta charla. Me permito destacar, y siempre con el punto de vista limitado

del químico inorgánico que soy, la activación de procesos redox multielectrónicos en la estructura anfitriona (14). Esto permitiría aumentar enormemente los valores de capacidades actuales. Dos ejemplos estudiados en nuestro grupo son $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ (15) y VO_2F (16), cuyas capacidades teóricas superan los 400 mAh g^{-1} . Otra manera de aumentar la energía específica de la batería consiste en elevar el potencial operativo del electrodo más allá del límite de estabilidad electroquímica impuesto en la actualidad por el electrolito líquido de todas las baterías comerciales. El desarrollo de electrodos mediante *mixed anion chemistry* (17) con la introducción de flúor, elemento más electronegativo que el oxígeno, permitiría elevar el voltaje operativo de la batería. No obstante, la implantación de estos «superelectrodos» con potenciales hasta los 6 V (frente a los 4 V actuales) debe realizarse en sintonía con electrolitos más estables electroquímicamente. En este sentido, uno de los planteamientos consiste en reemplazar el actual electrolito líquido inflamable por líquidos más estables o por sólidos conductores, lo que podría contribuir a una mayor seguridad de las baterías y, en sinergia, acortar drásticamente los tiempos de recarga.

Además de las baterías de iones de litio, se están investigando otros tipos de baterías con el objetivo de reemplazar metales caros y de escasa disponibilidad, como el ya comentado cobalto e incluso el litio por otros minerales.

Teniendo en cuenta que la abundancia natural del elemento litio en la tierra no es ilimitada, desde hace algunos años se han iniciado investigaciones en electrodos para baterías con otros metales más abundantes, como sodio y potasio. Además, el empleo de metales huésped multivalentes como magnesio y aluminio podría duplicar o hasta triplicar los valores de capacidad. Como ven ustedes, hay un sinfín de posibilidades... Aunque ninguna de estas tecnologías emergentes denominadas «más allá del ion litio» ha alcanzado todavía la etapa de maduración, es la batería de ion sodio la que más opciones tiene de conseguirlo. Conviene aquí recordar al escritor y visionario Jules Verne, que ya en 1869 en su novela *Veinte mil leguas de viaje submarino* había identificado el beneficio de esta tecnología de batería: «Señor, solo se consume sodio y lo proporciona el mar. También diré que las baterías de sodio deben ser consideradas como las más energéticas».

Uno de los materiales que reúne ambas estrategias de mejora (capacidad de reacciones multielectrónicas y de aceptar diferentes huéspedes) es el azul de Prusia. Este antiguo pigmento azul de composición química $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ y que ya les he comentado anteriormente, resulta ser un magnífico electrodo de intercalación para diferentes metales (19). Una propiedad curiosa de este material es el electrocromismo, la capacidad de presentar diferentes colores (noble

azul de Prusia, marrón, verde e incoloro/blanco) dependiendo de los estados de oxidación de los iones de hierro, que a su vez dependen de los estados de carga o descarga de una batería que lleve azul de Prusia como cátodo.

Sin embargo, el gran avance en la electromovilidad no solo requiere materiales innovadores. En este sentido, algunos países como Alemania están impulsando la implantación de nuevas tecnologías para la fabricación de baterías y la construcción de fábricas para su producción a gran escala. De esta manera, las empresas deberían poder atender, con costes más bajos, el creciente mercado de la electromovilidad. Para lograr este objetivo, el Ministerio Federal alemán de Educación e Investigación (BMBF por sus siglas en alemán) está invirtiendo alrededor de 1000 millones de euros, solo en investigación de baterías.

Otro aspecto crítico en el ámbito de las baterías es su reciclaje, todavía una asignatura pendiente. Dado que la vida útil de una batería es finita, se está trabajando en la construcción de una cadena de reciclaje para reutilizar los componentes más valiosos y escasos. Es necesario avanzar en este sentido, fundamentalmente en lo que refiere a las baterías de dispositivos portátiles. A nivel mundial, en 2018 se tiraron a la basura más de 4500 millones de teléfonos móviles. En nuestro país se desechan unos 20 millones de móviles al año, lo que supone un total de 2000 toneladas de residuos. La Unión Europea ha presentado un plan de acción para la economía circular, siendo uno de sus principales objetivos que los productos fabricados duren más y sean fácilmente reutilizables a partir de su reparación o reciclado, fomentando así un modelo de producción sostenible.

Nanomateriales: muy pequeños pero muy potentes

Una de las estrategias utilizadas en el desarrollo de nuevos materiales consiste en la reducción del tamaño del material hasta la escala de los nanómetros (1 nm equivale a 10^{-9} m). A modo de comparación, el tamaño de nuestro cuerpo se mide en metros, el tamaño de la cabeza de un alfiler está en el rango del milímetro, nuestros glóbulos rojos tienen un tamaño de alrededor de siete micrómetros (invisibles al ojo humano sin ayuda instrumental) y un nanómetro es mil veces más pequeño que un micrómetro. Otro ejemplo práctico más ilustrativo: suponiendo que la tierra tuviera un diámetro de un metro, entonces un nanómetro sería equivalente al tamaño de una pelota de fútbol. Denominamos nanopartículas a las partículas «enanas» (del griego antiguo *vávoç* = *enano*) cuyo tamaño está comprendido entre 1 y 100 nanómetros.

Además del tamaño, en una partícula es importante la superficie relativa, es decir, la relación entre superficie y volumen. Así, en un material, las partículas con el

mismo volumen, pero menor tamaño, presentan una superficie total mayor. Por tanto, las propiedades del material pueden cambiar drásticamente cuando el diámetro de la partícula, o su tamaño de grano, es del orden nanométrico. En el caso de las baterías, esto permite un transporte iónico y electrónico más rápido en los electrodos, una mayor reactividad superficial y una estabilidad mecánica mejorada. Pero más allá de los sistemas de almacenamiento de energía, permítanme proporcionarles algunas de las muchas y atractivas aplicaciones de esta joven familia de materiales nanométricos. Digo joven familia, aunque la naturaleza ha estado empleando durante millones de años este tipo de nanoestructuras. Entre ellas encontramos las ferritinas, una clase de metaloproteínas presentes en muchos organismos (desde bacterias al hombre) cuyas funciones biológicas incluyen el almacenamiento y transporte de hierro. Los heteropolímeros de ferritina tienen un diámetro externo de 12 nanómetros y son capaces de mineralizar este metal en forma de oxihidróxido y oxifosfato de hierro(III).

El uso de nanomateriales se ha implantado en muchos productos de nuestra vida cotidiana. Hoy día utilizamos nanotecnología en el ámbito de la construcción, la cosmética o la industria textil y alimenticia, entre otros. Antes de convertirse en un mercado millonario (estimado en más de 30 mil millones de dólares en 2015), la nanotecnología era el tema de las películas de ciencia ficción. En 1966, en la película *El viaje alucinante* (en versión original *Fantastic Voyage*), un equipo de investigadores es reducido a tamaño nanométrico e inyectado en el torrente sanguíneo de una persona. La película se mostró en las escuelas de medicina para ilustrar los principios de la inmunología. Posteriormente, en 1987 se retoma el papel de la cápsula miniaturizada en la película *El chip prodigioso* (en versión original *Innerspace*).

En el campo de la medicina, los nanomateriales son una tecnología emergente para el diagnóstico y tratamiento de diversas enfermedades y suponen un gran avance hacia la medicina personalizada. Desde el punto de vista terapéutico, la vehiculización de fármacos en nanopartículas ha sido objeto de gran interés en los últimos años. Así, los nanomedicamentos suponen una alternativa a los fármacos convencionales, pues entre sus propiedades destacan: menor toxicidad; mayor solubilidad, estabilidad y selectividad por un determinado tejido o zona; y liberación controlada del fármaco. Todo esto potencia la eficacia del tratamiento y reduce sus efectos secundarios. Existe una gran variedad de nanopartículas disponibles, tanto inorgánicas como orgánicas, entre ellas los puntos cuánticos, las nanopartículas metálicas de oro, sílice u óxido de hierro, los nanotubos de carbono, los liposomas y los dendrímeros (Figura 4). Algunos ya han sido aprobados para su uso en clínica (20).

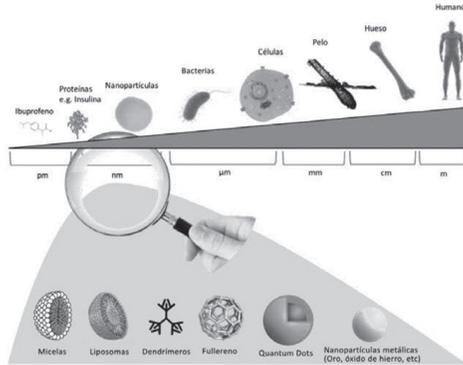


Figura 4. Esquema de los tipos de nanopartículas más utilizadas en Nanomedicina junto con una escala dimensional (20).

Investigaciones recientes en el campo de la oncología demuestran que es posible destruir las células cancerígenas con la ayuda de nanopartículas magnéticas. Nanosistemas basados en óxido de hierro superparamagnético (entre ellos la ferritina mencionada anteriormente) pueden ser calentados localmente (21) mediante la aplicación de un campo magnético y ser utilizados, bien como agentes hipotérmicos liberadores de cantidades tóxicas de energía térmica a los tumores, o bien como agentes de mejora de la quimioterapia y radioterapia, donde un grado moderado de calentamiento en los tejidos tiene como resultado una destrucción celular más eficaz. Además, la combinación de nanomateriales biocompatibles con técnicas de imagen clínica, como la tomografía por emisión de positrones y la resonancia magnética, permiten la caracterización y seguimiento de ciertos tumores de manera no invasiva (22).

Por otro lado, los fármacos se pueden encapsular recubriéndolos con un manto polimérico. De esta manera, los medicamentos dentro de nanocápsulas, en lugar de liberar sus ingredientes biológicamente activos inmediatamente después de la inyección, solo surten efecto tras viajar a la región tumoral y después de que la capa exterior de la cápsula polimérica se haya disuelto, ya sea debido a un cambio físico como la temperatura, o debido a factores químicos como la interacción con lípidos de membrana. También se han desarrollado nanosistemas sensibles al pH, en los que la liberación del fármaco es activada específicamente por el pH ácido de las células tumorales, mejorando de esta forma la eficacia del tratamiento. Un ejemplo de ello son los compuestos de armazón organometálico (por sus siglas en inglés MOF, *metal organic framework*), nanoestructurados a base de hierro y ácido trimésico recubiertos de lípidos (23), que en un microambiente ácido son

capaces de liberar cantidades de iones de hierro y contribuir a la eliminación de las células tumorales por piroptosis, un tipo de muerte celular programada de tipo inflamatorio. Otra ventaja de estas nanomedicinas es el hecho de que el sistema inmunológico humano no reconoce el fármaco hasta que se disuelve el recubrimiento. Junto con el pequeño tamaño, esta «cubierta de camuflaje» permite que las nanopartículas que contienen el fármaco se transporten a través de la sangre e incluso atraviesen la barrera hematoencefálica. Se habría así cumplido el sueño de Paul Ehrlich, considerado el «padre» de la quimioterapia y ganador del Premio Nobel de Medicina en 1908, en su afán de encontrar la que el mismo llamó «bala mágica» de la quimioterapia, un método más controlado para destruir las células tumorales (24).

El enfoque de la nanoformulación también se ha empleado en la fabricación de vacunas. Algunas opciones son la encapsulación de una proteína vírica o del ARN mensajero que codifica para esa proteína en una estructura de liposoma, polímero o dendrímero; otros diseños se basan en convertir la proteína antigénica en nanopartículas que imitan parcialmente la estructura del virus. Estas nanopartículas presentan un tamaño idóneo para poder entrar en las células aprovechando las mismas proteínas de superficie que utilizan los virus. Una vez en el interior de la célula huésped, se genera una respuesta inmunitaria rápida y robusta contra la proteína del virus. En la actualidad, varios candidatos se están probando para conseguir una inmunidad protectora que pueda detener el COVID-19 (25), lo que supone un ejemplo del esfuerzo que la comunidad científica está realizando por el bien común de todos.

Aunque nos parezca pura ciencia ficción, en un futuro investigadores podrían estar ocupados en la construcción de pequeñas fábricas, capaces de fabricar pequeñas máquinas que a su vez están ahí para fabricar otros robots. Todo un ejército de nanorobots... En el futuro, estas micromáquinas podrían inyectarse en pacientes para realizar una variedad de tareas, desde el diagnóstico hasta la reparación de células mediante nanocirugía.

Muchos científicos ven el futuro de las nanociencias menos en los ominosos nanorobots y más en la posibilidad de dotar a los materiales con nuevas propiedades. El tan popular material grafeno o los nanotubos de carbono también son parte del campo de las nanociencias. El grafeno consta de una sola capa de átomos de carbono, y se puede pensar en los nanotubos de carbono como capas de grafeno enrolladas. Más recientemente, han surgido diversos competidores del grafeno, entre ellos el borofeno, el siliceno, el fosforeno y la sílice de doble capa laminar (por sus siglas en inglés HBS, *hexagonal bilayer silica*). El borofeno parece ser el

nuevo material «milagroso» y con posibilidades de destronar al grafeno. Además de ser buen conductor de la corriente y del calor, su gran superficie le convierte en muy prometedor ánodo en baterías más potentes de ion litio, sodio y magnesio, así como en un material ideal para el almacenamiento masivo de hidrógeno (26).

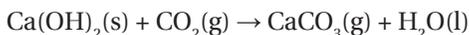
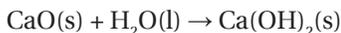
Y aunque sólo se han sintetizado o exfoliado con éxito unas docenas de materiales bidimensionales posteriores el grafeno, ya se han predicho mediante cálculos teóricos alrededor de 5600 potenciales materiales bidimensional estables (27).

Smart materials: el futuro ya está aquí

Un material inteligente (*smart material* en inglés) se puede definir como un objeto capaz de cambiar alguna de sus propiedades (p. ej. color o forma) debido a un estímulo externo de naturaleza física o química, como el calor, la luz, la presión o la humedad. Una vez más, los investigadores se han inspirado en algunos ejemplos de la naturaleza, imitando las funcionalidades de materiales naturales.

La piña de las coníferas *Pinus radiata* o *Pinus pinea* es un material inteligente natural muy notable, que cambia su forma como respuesta al aumento del nivel de humedad. En estos conos o estróbilos, los pétalos o escamas que albergan la semilla en desarrollo experimentan un movimiento higroscópico originado por un mecanismo estructural-funcional: en ambiente seco la piña se abre automáticamente con despliegue de las escamas, facilitando la liberación de la semilla de la piña; en ambiente húmedo el efecto se invierte, cerrándose las escamas. Inspirado en este material natural, Chao Chen, un investigador del programa de máster del Royal College of Art de Londres, ha creado un tapiz de piña artificial que cambia su apariencia automáticamente cuando se expone al agua, abriéndose y cerrándose como una cortina en respuesta a la lluvia.

En la construcción de las pirámides de Guiza hace aproximadamente 4500 años, ya se utilizó un material autorreparante: el mortero de cal similar al usado en el hormigón. Si este material se agrieta, queda expuesto a la humedad y al dióxido de carbono atmosféricos, los cuales, al infiltrarse en la grieta, reaccionan con el mortero para formar piedra caliza, CaCO_3 , que al crecer dentro de la grieta se autorrepara de acuerdo con la reacción química:



Quizás sin saberlo, los egipcios inventaron el primer material inteligente conocido. Otros ejemplos de materiales inteligentes se comentan a continuación.

Materiales con memoria de forma

El efecto de memoria de forma fue descubierto en una aleación de oro y cadmio por Arne Olander en la década de los 30 del siglo pasado. Pero no fue hasta 1961 cuando un equipo de científicos dirigido por William Beuhler, investigando sobre aleaciones resistentes a la corrosión para embarcaciones, descubrió que una aleación de titanio y níquel tenía la propiedad de recuperar su forma original tras un calentamiento suave. Esta aleación fue nombrada como nitinol, combinación de las siglas de níquel, titanio y Naval Ordnance Laboratory. Además, el nitinol es considerado un biomaterial por sus propiedades de no ser corrosivo, poseer gran flexibilidad y ser biocompatible con el cuerpo humano (28).

Estas aleaciones con efecto térmico de memoria de forma (ya que se produce gracias a la energía térmica aportada) «saltan» entre dos estados cristalinos sólidos llamados austenita y martensita. A baja temperatura la aleación adquiere la fase de martensita, que es relativamente blanda, plástica y fácil de deformar; al calentar por encima de una temperatura específica se transforma en austenita, una estructura más rígida y no deformable.

Podemos doblar con relativa facilidad un hilo de nitinol con memoria de forma, dándole diferente forma en su fase martensita, que es fácil de deformar. No importa cómo doblemos el hilo, permanecerá en su nueva forma; al igual que cualquier hilo ordinario, parece estar sufriendo una deformación plástica. ¡Pero ahora viene la parte «mágica»! Si calentamos el hilo por encima de su temperatura de transición se convertirá en austenita y recuperará su forma original, un proceso que puede emplearse para la generación de movimiento. Se han construido prototipos de motores térmicos que convierten la energía térmica en energía mecánica con la ayuda de aleaciones con memoria de forma. Un ejemplo es el *Banks Engine*, un prototipo de motor comercial desarrollado en la década de 1970 por el ingeniero Ridgway Banks en el Laboratorio Nacional Lawrence Berkeley. El elevado coste del nitinol, que debe ser fabricado en estricta ausencia de oxígeno atmosférico, entre otros factores, parece mermar por el momento las posibilidades de implementación de este motor a gran escala.

Hoy día, las aleaciones con memoria de forma se utilizan en la industria aeroespacial en la puesta en órbita de satélites o el envío de antenas de forma compacta que, al llegar al espacio, recuperan su forma original extendida. Aprovechando su biocompatibilidad y alta capacidad de amortiguamiento de las vibraciones mecánicas, el nitinol se emplea en numerosos equipos y dispositivos médicos desde implantes dentales hasta herramientas quirúrgicas, microbombas para reemplazar funciones del corazón o de los riñones y en monturas de gafas de

alta flexibilidad potencialmente indestructibles. Además, dada su propiedad de superelasticidad, los materiales con memoria de forma como el nitinol se utilizan en la fabricación de estents, cilindros-mallas autoexpandibles empleados para abrir arterias, venas y otros conductos del cuerpo que se han obstruido (Figura 5). Los actuales estents vasculares fabricados con nitinol no muestran evidencias de corrosión o liberación de níquel (un frecuente alérgeno). Este hecho es debido a que el nitinol forma una capa protectora de TiO_2 muy estable que actúa como barrera eficaz y autorreparadora. En traumatología se emplean grapas con memoria de forma. Se colocan en frío deformadas (martensita) y, al adquirir la temperatura del cuerpo humano, recuperan la forma previa (austenita), lo que ayuda a recolocar los huesos fracturados y mantenerlos unidos durante su curación. De manera experimental, se han fabricado correctores para deformaciones espinales (p. ej. escoliosis) y elementos de sustitución de discos intervertebrales con capacidad de amortiguación.

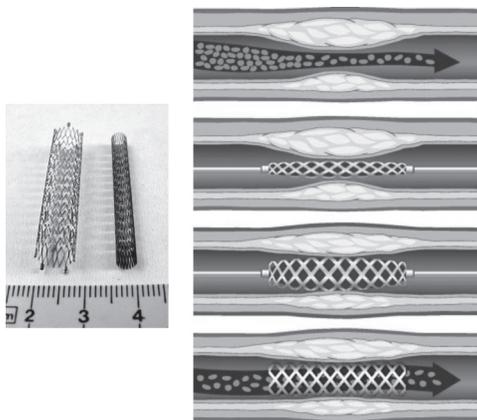


Figura 5. Uso en medicina (stents vasculares) del nitinol, biomaterial por excelencia con memoria de forma.

Una aplicación innovadora de los materiales con memoria de forma es en el campo de la robótica, debido a su baja conductividad eléctrica a pesar de ser una aleación metálica. Al pasar una corriente a través de un conductor fabricado con nitinol, la resistencia que éste opone al paso de los electrones provoca su calentamiento debido al efecto Joule. Si hacemos coincidir esta variación de temperatura con la etapa de transición de la aleación, conseguimos un conductor que se contrae o se estira en función de la intensidad de corriente que lo atraviesa. Esta característica se aprovecha en robótica para fabricar los denominados «músculos de alambre», que permiten el movimiento de las partes mecánicas

en estas máquinas autómatas. Un ejemplo es la mariposa animatrónica, en la que la transición de fase del nitinol permite el control del movimiento de sus alas. Investigadores del departamento de ingeniería mecánica del prestigioso MIT (Massachusetts Institute of Technology) han creado un robot autónomo con la capacidad de avanzar lentamente como una lombriz. El cuerpo tubular del gusano está hecho de una lámina termosellada de malla polimérica y, seguro que ya se imaginan, el músculo artificial del autómata está hecho de nitinol. Según los investigadores, su denominado *meshworm* (gusano malla) sería capaz de meterse a través de espacios reducidos y navegar por terrenos desiguales. ¿Veremos en un futuro no lejano una lombriz de tierra robot desplazándose por la superficie de Marte?

Materiales nanofotónicos: la ventana inteligente

Encontramos en la naturaleza muchos ejemplos de estructuras naturales que mediante mecanismos de autorrefrigeración son capaces de desafiar los efectos adversos de la luz solar. La hormiga plateada del Sáhara, *Cataglyphis bombycina*, tiene una espalda que refleja de forma muy eficaz la radiación solar en el espectro visible e infrarrojo cercano. La termorregulación por reflexión le permite a estas *formicidae* sobrevivir a temperaturas de hasta los 53°C, buscando comida bajo el calor diurno del desierto y así evitar ser devoradas por depredadores nocturnos, como *Acanthodactylus* del género de lagartijas de la familia *Lacertidae*.

Otro ejemplo, quizás el más importante, son las hojas. Aunque las hojas se enfrían en parte por evapotranspiración, su alto contenido en agua no evitaría que su temperatura se elevara debido a la absorción significativa del 50% de la energía solar en el infrarrojo cercano, lo que comprometería la supervivencia de la planta. Para evitar el sobrecalentamiento, las hojas desarrollaron poros vacíos encerrados dentro de membranas delgadas en sus zonas ricas en agua, permitiendo una disipación fuerte de la radiación infrarroja cercana. Una estrategia similar se emplea en las pinturas de alta reflectancia solar mediante la adición de nanopartículas huecas inorgánicas para minimizar la absorción en los infrarrojos cercanos de los aglutinantes empleados.

Siguiendo con la idea de la refrigeración mediante minimización de la absorción en la región de los infrarrojos, nos encontramos con el fenómeno conocido como «enfriamiento del cielo nocturno», en el que la energía absorbida por las superficies durante el día se devuelve a la atmósfera. Pero ¿qué es el enfriamiento del cielo nocturno? Durante el día, la radiación solar es absorbida por superficies que se calientan. Por la noche se emite radiación absorbida, pero en general, la

temperatura de la Tierra dependerá de la cantidad de radiación que realmente abandone la atmósfera y regrese al espacio. El problema es que casi todo el calor que se desprende de la superficie de la Tierra durante la noche es reabsorbido por la atmósfera y reemitido de nuevo a la superficie terrestre. Como es bien sabido, ciertos gases atmosféricos, especialmente CO_2 y vapor de agua, aumentan la cantidad de radiación absorbida, razón por la cual existen temperaturas moderadas en la Tierra debido al efecto invernadero natural, pero que últimamente nos produce preocupación por el calentamiento global debido al CO_2 antropogénico. Para cielos despejados y desde direcciones cercanas al cenit, la radiancia espectral de la radiación infrarroja entrante presenta una intensidad similar a la de un cuerpo negro a temperatura atmosférica en la mayoría de las longitudes de onda de Planck, y también en todas las longitudes de onda que llegan desde direcciones cercanas al horizonte, excepto en el rango de 7,9 a 13 micrómetros, donde presenta muy baja intensidad. Por consiguiente, la radiación con longitudes de onda comprendidas en este rango denominado la «ventana del cielo» tiene una alta probabilidad de escapar completamente al espacio (Figura 6).

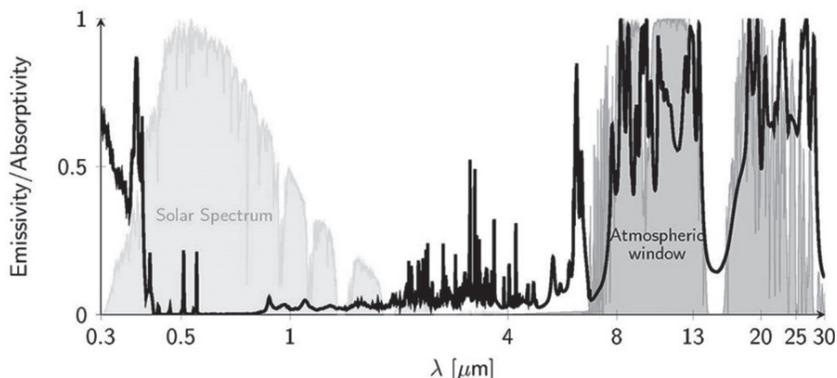


Figura 6. Emisividad / absorptividad (línea negra) de un material nanofotónico de enfriamiento. Presenta absorción mínima (reflexión máxima) en todo el espectro solar (amarillo) unido a una emisión muy selectiva en la ventana de transparencia atmosférica térmica (azul, ~ 7 a 30 micrones) (Nano Lett. 2013, 13, 4, 1457-1461).

Los investigadores Smith y Gentle de la Universidad Tecnológica de Sydney (Australia) han descubierto que un revestimiento con una mezcla de nanopartículas de carburo de silicio y dióxido de silicio emiten energía térmica en longitudes de onda que aprovechan esta «ventana» atmosférica y, por tanto, pueden escapar de la atmósfera terrestre (29). Estas nanopartículas tienen bandas de absorción estrechas y que se encuentran completamente dentro de la ventana transparente

de la atmósfera de 7,9 a 13 micrómetros, por lo que se pueden usar para enfriar por efecto radiativo (nota: no confundir con radiactivo) a temperaturas muy inferiores a la temperatura ambiente. De esta forma, el recubrimiento de nanopartículas podría usarse para construir una especie de colector solar inverso, donde el aire o el agua fluirían por canales debajo de una placa recubierta con la mezcla de nanopartículas y, en lugar de absorber la radiación para fines de calefacción, la instalación emitiría radiación, aire de enfriamiento o agua que luego podrían bombearse a través de los edificios para enfriarlos. Todo esto permitiría reducir la necesidad de los aires acondicionados de alto consumo energético e incluso podría mediar en el problema de la isla de calor en las grandes ciudades. Los investigadores han visto que una superficie cubierta con partículas de 50 nanómetros puede bajar hasta en 15 grados la temperatura ambiente en un día caluroso de Sydney.

Perspectivas y retos

Volviendo al principio de mi intervención, el concepto de material como un «compuesto útil con un alto valor añadido» implica intrínsecamente encontrarle utilidad y aplicabilidad, lo que ha dado lugar a innumerables materiales muy variados. Encontramos materiales innovadores en todos los ámbitos, ya sean nuevas terapias para combatir el cáncer, baterías de alto rendimiento para la electromovilidad o materiales de construcción de alta tecnología que ayudan a ahorrar energía y recursos. Sin embargo, no se puede entender el vertiginoso avance que se ha dado en el campo de los materiales sin la investigación básica que lo alimenta, imprescindible y necesaria, «pura y dura», con sus éxitos y sus fracasos. Parafraseando a mi otro maestro y referente en la Química Inorgánica y del Estado Sólido, el profesor Dr. Jochen Strähle, durante su discurso de investidura como doctor *honoris causa* por la Universidad de Santiago de Compostela:

Es excelente que parte de la investigación se realice pensando en su inmediata aplicación. Pero es posible que se pierda también la oportunidad de encontrar algo completamente nuevo. [...] Por ello quisiera abogar especialmente por la investigación básica que intenta buscar algo nuevo sin pensar, en principio, en sus posibles aplicaciones. Los progresos que se obtienen en Ciencia han surgido a partir de la investigación básica. [...] La libertad de investigación es un bien preciado, y nadie, excepto el investigador, debería influir sobre los temas de investigación, pudiéndolos elegir libremente y siempre cumpliendo con los principios éticos.

A través de los ejemplos señalados en esta charla, les he querido mostrar cuán creativamente se está aprovechando ya el «kit de construcción» con materiales en

la actualidad. No obstante, queda mucho camino por recorrer y muchos obstáculos por salvar. Uno de los mayores retos que tiene que afrontar nuestra sociedad, cada vez más globalizada, es dar respuesta a la creciente explotación de recursos y la contaminación del planeta que contrasta con una demanda cada vez mayor por generar y consumir energía. Un símil del clásico «no hay pan para todos» sería «no hay energía para todos». Los materiales funcionales, innovadores e inteligentes jugarían un papel clave para resolver esta paradoja, al impulsar una actividad económica sostenible y al mismo tiempo contribuir a una mejor calidad de vida y prosperidad en nuestra sociedad.

Las baterías de alto rendimiento están aumentando gradualmente la autonomía de los vehículos eléctricos. En relación con nuevos materiales para baterías, cito al profesor Dr. Jean-Marie Tarascon:

Nos encontramos en los comienzos de la edad del ion litio, y debemos actuar ahora para no repetir la historia de los polímeros del siglo xx, puesto que la contaminación por plástico se ha convertido en un importante problema global del planeta. Con el afán de no caer en tal error, la tecnología (aplicada en este caso a ion sodio) debe ir enfocada hacia el desarrollo de baterías más sostenibles como única forma de electrificar el mundo sin suponer un nuevo lastre para las generaciones venideras. (30).

Por otra parte, conscientes de la responsabilidad de dejar de contaminar el medio ambiente y los océanos, se debería manejar con más esmero las materias primas y los materiales. El reciclaje y la economía circular van a desempeñar un papel central en la investigación de materiales.

La sostenibilidad del planeta necesita de nuevos materiales más eficientes junto con el desarrollo de fuentes de energía no contaminantes y tecnologías capaces de almacenar y ahorrar energía eficazmente. En relación con fuentes de energía más sostenibles, las pilas de combustible están llamadas a competir con las actuales baterías de ion litio de los coches eléctricos. Inventada a mediados del siglo xix por el notable jurista y físico Sir William Grove, la pila de combustible aprovecha la reacción silenciosa entre hidrógeno y oxígeno atmosférico para generar energía eléctrica, a diferencia de la batería de ion litio que sólo es capaz de almacenarla.

En relación con los sistemas de aprovechamiento de energía, la situación ideal sería utilizar sistemas de transporte de electricidad fabricados con materiales cuya resistencia eléctrica fuese nula. Esta característica es típica de los superconductores, materiales que al ser enfriados a muy bajas temperaturas no ofrecen resistencia al flujo de electrones, lo que permite un 100% de eficiencia en la transferencia de energía eléctrica. La reciente observación de superconductividad a temperatura ambiente (14,4°C) en un sulfuro de hidrógeno carbonáceo es un

hecho muy alentador (31). Sin embargo, su desarrollo no parece viable por el momento, ya que se necesita aplicar una muy elevada presión de 267 GPa, lo que equivaldría a 2,67 millones de veces la presión atmosférica o a tres cuartas partes de la presión en el núcleo de nuestro planeta. La búsqueda de un superconductor a temperatura y presión ambiente se podría considerar como «El Dorado» en la ciencia de materiales, pues entre sus múltiples aplicaciones permitiría ahorrar hasta un 10% de las pérdidas en el transporte de electricidad.

En relación con la eficiencia energética, una opción sería el recubrimiento con las nanopartículas de carburo de silicio que he mencionado anteriormente. Aprovechando el efecto de enfriamiento nocturno de este material, se podrían construir bombas de calor para refrigerar edificios sin necesidad de aire acondicionado, minimizando así los costes de energía y contribuyendo a ralentizar el calentamiento global. Por el momento, esto se ha probado con éxito en la refrigeración del prototipo *NanoHouse*, cuya temperatura interior es aceptable incluso en un día caluroso con unos 35°C. Como anécdota, los propios investigadores de la Universidad Tecnológica de Sydney que desarrollaron el nanomaterial basado en carburo de silicio, lo usaron en primer lugar para «enfriar seis latas de su cerveza favorita», lo que llevado a un plano más prosaico de la ciencia no deja de ser una genialidad.

Y hablando de cerveza, les traigo para finalizar un relato del escritor Ludwig Thoma que, desde su publicación, se ha convertido en la obra popular más querida por mis compatriotas de la ciudad de Múnich en Baviera. Eso sí, les adelanto que cualquier parecido con la realidad es pura coincidencia.

La historia titulada *Un muniqués en el cielo* trata de Alois Hingerl, mozo de equipajes en la estación central de Múnich que, tras terminar un trabajo extenuante, cae al suelo fulminado y fallece. Dos ángeles lo arrastran con esfuerzo hasta el cielo, donde recibe de manos de San Pedro el nuevo nombre de Ángel Aloisius, un arpa y una nube en la que, de acuerdo con el «reglamento interno celestial», debe regocijarse y cantar el *Aleluya* y el *Hosanna* durante nada menos que doce horas al día. Este trabajo no es del agrado del nuevo ángel, que echa de menos su cerveza bávara, y cuyos cantos estridentes acaban despertando a Dios de su siesta. «Aha! Ein Münchner!» (que significa «¡Ajá! ¡un muniqués!»), exclamó Dios quien, tras una breve valoración y asesorado por San Pedro, llega a la conclusión de que Aloisius no tiene arreglo. Por eso, Dios le asigna una tarea diferente: mensajero para transmitir el consejo divino al gobierno (de Baviera). Así, el muniqués volará a Múnich varios días por semana y su alma podrá, finalmente, descansar en paz. Tan contento, Aloisius recoge la carta con los consejos divinos y se va volando. Como era su costumbre, primero pasa por la *Hofbräuhaus* (la cervecería

más famosa de Múnich), donde pide una cerveza tras otra y olvida por completo su encargo como mensajero celestial. Y allí sigue sentado el ángel hasta el día de hoy. Esta es la verdadera razón por la cual el Gobierno bávaro aún no ha recibido el consejo celestial y la inspiración divina.

Aunque esta historia data de 1911, podría servir de moraleja en los tiempos actuales y ser aplicable no solo a los gobernantes. En la historia de la Ciencia, los momentos estelares han sido fruto de la planificación junto con una mezcla equilibrada de ingenio e inspiración. Ojalá que ingenio, inspiración y ciencia, más que nunca necesaria, sean los motores de la sociedad del futuro.

Muchas gracias.

Bibliografía

- (1) La Santa Sede (<https://www.vaticannews.va/es/vaticano/news/2020-10/la-ciencia-es-fundamental-para-la-supervivencia-de-la-humanidad.html>); (<http://press.vatican.va/content/salastampa/es/bollettino/pubblico/2020/10/07/sesti.html>); (http://www.vatican.va/content/francesco/es/encyclicals/documents/papa-francesco_20201003_enciclica-fratelli-tutti.html).
- (2) ALARIO FRANCO, M. A. (1987). Los Nuevos Materiales, Revista Complutense; Miguel Ángel Alario y Franco, Una estrategia en la búsqueda de materiales, ARBOR Ciencia, Pensamiento y Cultura, CLXXXVII EXTRA 2011 57-79 ISSN: 0210-1963.
- (3) SIEGRIST, C., Warum Maria Blau trägt (Por qué María viste de azul), *Applica* 12/2013, 8-9.
- (4) Online Etymology Dictionary (https://www.etymonline.com/search?q=ultramarine&ref=searchbar_searchhint).
- (5) PLESTERS, J. (1966). Ultramarine Blue, Natural and Artificial, *Studies in Conservation*, 11(2), 62–91.
- (6) SCHUTTEN, C. M., (en neerlandés) (1978). «De strijd bij Empel (1585). Een episode uit de Tachtigjarige Oorlog» (La batalla de Empel (1585). Un episodio de la Guerra de los Ochenta Años), *Armentaria*, 12, 43-46; recogido en La Razón (<https://www.larazon.es/espana/que-fue-el-milagro-de-empel-y-por-que-la-inmaculada-concepcion-es-la-patrona-de-la-infanteria-espanola-GN20875762/>).
- (7) JACKSON, M. D.; MULCAHY, S. R.; CHEN, H.; LI, Y.; LI, Q.; CAPPELLETTI, P., and WENK, H.-R. (2017). Phillipsite and Al-tobermorite mineral cements produced through low-temperature water-rock reactions in Roman marine concrete, *American Mineralogist*, 102(7), 1435-1450.

- (8) Real Academia Sueca de las Ciencias (<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/>).
- (9) NITTA, N.; WU, F.; LEE, J. T., and YUSHIN, G. (2015). Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today*, 18(5) 252-264 y referencias contenidas en este artículo.
- (10) WILLIARD, N.; HE, W.; HENDRICKS, C., and PECHT, M., Lessons Learned from the 787 Dreamliner Issue on Lithium-Ion Battery Reliability, *Energies* 2013, 6, 4682-4695.
- (11) GAO, X.-W.; DENG, Y.-F.; WEXLER, D.; CHEN, G.-H.; CHOU, S.-L.; LIU, H.-K.; SHI, Z.-C., and WANG, J.-Z. (2015). Improving the electrochemical performance of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel by polypyrrole coating as a cathode material for the lithium-ion battery, *J. Mater. Chem. A*, 3, 404-411; LIANG, G.; WU, Z.; DIDIER, C.; ZHANG, W.; CUAN, J.; LI, B.; KO, K.-Y.; HUNG, P.-Y.; LU, C.-Z.; CHEN, Y.; LENIEC, G.; KACZMAREK, S. M.; JOHANNESSEN, B.; THOMSEN, L.; PETERSON, V. K.; PANG, W. K., and GUO, Z. (2020). A Long Cycle-Life High-Voltage Spinel Lithium-Ion Battery Electrode Achieved by Site-Selective Doping, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59(26), 10594-10602.
- (12) DÍAZ-CARRASCO, P.; PÉREZ-FLORES, J. C.; AMADOR, U.; KUHN, A., and GARCÍA-ALVARADO, F. (2016). P. C. Miscow Ferreira, The effect of ceramic synthesis conditions on the electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, *J. Mater. Sci.*, 51, 4520-4529.
- (13) PÉREZ-FLORES, J. C.; BAEHTZ, C.; KUHN, A., and GARCÍA-ALVARADO, F. (2014). Hollandite-type TiO_2 : a new negative electrode material for sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem A*, 2, 1825-1833.
- (14) WHITTINGHAM, M. S.; SIU, C., and DING, J. (2018). Can multielectron intercalation reactions be the basis of next generation batteries?, *Acc. Chem. Res.*, 51, 258-264.
- (15) PRADO-GONJAL, J.; MOLERO-SÁNCHEZ, B.; ÁVILA-BRANDE, D.; MORÁN, E.; PÉREZ-FLORES, J.C.; KUHN, A., and GARCÍA-ALVARADO, F. (2013). The intercalation chemistry of $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ nanobelts synthesised by a green, fast and cost-effective procedure, *J. Power Sources*, 232, 173-180.
- (16) PÉREZ-FLORES, J. C.; VILLAMOR, R.; ÁVILA-BRANDE, D.; GALLARDO AMORES, J. M.; MORÁN, E.; KUHN, A., and GARCÍA-ALVARADO, F. (2015). VO_2F : a new transition metal oxyfluoride with high specific capacity for Li ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 3, 20508-20515; KUHN, A.; PLEWS, M. R.; PÉREZ-FLORES, J. C.; FAUTH, F.; CABANA, J., and GARCÍA-ALVARADO, F. (2020). Redox chemistry and reversible structural changes upon lithium

- intercalation of the high capacity mixed-anion electrode material VO₂F, *Inorg. Chem.*, 59, 10048-10058.
- (17) KAGEYAMA, H.; HAYASHI, K.; MAEDA, K.; ATTFIELD, J. P.; HIROI, Z.; RONDINELLI, J. M., and POEPELMEIER, K. R. (2018). Expanding frontiers in materials chemistry and physics with multiple anions, *Nature Communications*, 9, 772.
- (18) European Chemical Society
(<https://www.euchems.eu/euchems-periodic-table/>).
- (19) PIERNAS MUÑOZ, M. J.; CASTILLO MARTÍNEZ, E. Prussian Blue Based Batteries, SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. ISSN: DOI: 10.1007/978-3-319-91488-6; PAOLELLA, A.; FAURE, C.; TIMOSHEVSKII, V.; MARRAS, S.; BERTONI, G.; GUERFI, A.; VIJH, A.; ARMAND, M., and ZAGHIB, K. (2017). A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: challenges and perspectives, *J. Mater. Chem. A*, 5, 18919-18932; EFTEKHARI, A. (2004). Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode, *J. Power Sources*, 126, 221-228; LU, Y.; WANG, L.; CHENG, J., and GOODENOUGH, J. B. (2012). Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries, *Chem. Commun.*, 48, 6544-6546.
- (20) TABERO, A.; WENG-JIANG, X.; MARTÍNEZ DE PINILLOS, A., and ACEDO, P. (2017). Nanoterapias en el campo de la Biomedicina, *Nanomedicina*, 192, 24-29. Revista de la Sociedad Española de Bioquímica y Biología Molecular SEBBN.
- (21) LAURENT, S.; DUTZ, S.; HÄFELI, U. O., and MAHMOUDI, M. (2011). Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 166, 8-23; PANKHURST, Q. A.; CONNOLLY, J.; JONES, S. K.; DOBSON, J. (2003). Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 36(13), R167-81.
- (22) YANG, X.; HONG, H.; GRAILER, J. J.; ROWLAND, I. J.; JAVADI, A.; HURLEY, S. A.; XIAO, Y.; YANG, Y.; ZHANG, Y.; NICKLES, R. J.; CAI, W.; STEEBER, D. A., and GONG, S. (2011). cRGD-functionalized, DOX-conjugated, and ⁶⁴Cu-labeled superparamagnetic iron oxide nanoparticles for targeted anticancer drug delivery and PET/MR imaging, *Biomaterials*, 32(17), 4151-4160.
- (23) PLOETZ, E.; ZIMPEL, A.; CAUDA, V.; BAUER, D.; LAMB, D. C.; HAISCH, C.; ZAHLER, S.; VOLLMAR, A. M.; WUTTKE, S., and ENGELKE, H. (2020). Metal-organic framework nanoparticles induce pyroptosis in cells controlled by the extracellular pH, *Advanced Materials*, 32(19), 1907267.

- (24) VALENT, P.; GRONER, B.; SCHUMACHER, U.; SUPERTI-FURGA, G.; BUSSLINGER, M.; KRALOVICS, R.; ZIELINSKI, C.; PENNINGER, J. M.; KERJASCHKI, D.; STINGL, G.; SMOLEN, J. S.; VALENTA, R.; LASSMANN, H.; KOVAR, H.; JÄGER, U.; KORNEK, G.; MÜLLER, M., and SÖRGEL, F. (2016). Paul Ehrlich (1854-1915) and his contributions to the foundation and birth of translational medicine, *J. Innate Immun.*, 8(2), 111-120.
- (25) MULLIGAN, M. J.; LYKE, K. E.; KITCHIN, N.; ABSALON, J.; GURTMAN, A.; LOCKHART, S.; NEUZIL, K.; RAABE, V.; BAILEY, R.; SWANSON, K. A.; LI, P.; KOURY, K.; KALINA, W.; COOPER, D.; FONTES-GARFIAS, C.; SHI, P.-Y.; TÛRECI, Ö.; TOMPKINS, K. R.; WALSH, E. E.; FRENCK, R.; FALSEY, A. R.; DORMITZER, P. R.; GRUBER, W. C.; ŞAHIN, U., and JANSEN, K. U. (2020). Phase I/II study of COVID-19 RNA vaccine BNT162b1 in adults, *Nature*, 589-593; HEINRICH, M. A.; MARTIN, B., and PRAKASH, J. (2020). Nanomedicine strategies to target coronavirus, *Nano Today*, 35, 100961.
- (26) WANG, Z.-Q.; LÛ, T.-Y.; WANG, H.-Q.; FENG, Y. P., and Zheng, J.-C. (2019). Review of borophene and its potential applications, *Front. Phys.*, 14(2), 23403.
- (27) MOUNET, N.; GIBERTINI, M.; SCHWALLER, P.; CAMPI, D.; MERKYS, A.; MARRAZZO, A.; SOHIER, T.; CASTELLI, I. E.; CEPELLOTTI, A.; PIZZI, G., and MARZARI, N. (2018). Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds, *Nature Nanotechnology*, 13, 246-252; ÖZÇELİK, V. O.; CAHANGIROV, S., and CIRACI, S. (2014). Stable Single-Layer Honeycomblike Structure of Silica, *Phys. Rev. Lett.*, 112(24), 246803.
- (28) STRITTMATTER, J.; GÛMPEL, P., AND HIEFER, M. (2019). Intelligent materials in modern production - Current trends for thermal shape memory alloys, *Procedia Manufacturing*, 30, 347-356; JANI, J. M.; LEARY, M.; SUBIC, A., and GIBSON, M. A. (2014). A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials & Design*, 56, 1078-1113.
- (29) SMITH, G.; GENTLE, A.; ARNOLD, M., and CORTIE, M. (2016). Nanophotonics-enabled smart windows, buildings and wearables, *Nanophotonics*, 5(1), 55-73.
- (30) TARASCON, J. M. (2020). Na-ion versus Li-ion batteries: complementarity rather than competitiveness, *Joule*, 4, 1-5.
- (31) SNIDER, E.; DASENBROCK-GAMMON, N.; MCBRIDE, R.; DEBESSAI, M.; VINDANA, H.; VENCATASAMY, K.; LAWLER, K. V.; SALAMAT, A., and DIAS, R. P. (2020). Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride, *Nature*, 586, 373-377.

Alois Karl Kuhn (Esslingen am Neckar, Alemania, 1964) es Catedrático de Química Inorgánica en la Facultad de Farmacia de la Universidad CEU San Pablo.

Licenciado en Ciencias Químicas (1992) y Doctor en Ciencias Naturales (1995) por la Universidad de Tübingen (Alemania), se incorporó en 1995 como docente e investigador en la Universidad CEU San Pablo. Ha sido Secretario del Departamento de Química Inorgánica (1997-2004), coordinador de Relaciones Internacionales (1997-2000) y coordinador de primer curso de Ciencias Ambientales (2005-2009). Durante su estancia sabática en la Universidad de Tübingen (2004), ha sido corresponsable del Servicio de Difractometría de rayos X del Institut für Anorganische Chemie.

Ha sido director de cuatro tesis doctorales con la máxima calificación (otras cuatro en desarrollo), además de numerosos trabajos fin de máster, de grado y de licenciatura.

Es autor de 73 artículos científicos en revistas internacionales y nacionales indexadas y tiene 4 patentes. Ha participado como ponente en 24 conferencias invitadas y 101 comunicaciones en congresos nacionales e internacionales.

Sus investigaciones se han financiado de forma continuada con proyectos competitivos públicos. Es corresponsable del laboratorio de prototipado de baterías de litio y sodio (nº 378 CM), responsable de la línea de investigación de baterías ion metal, de propuestas de acceso a grandes instalaciones internacionales (neutrones y sincrotrón) y de contratos de investigación I+D y con empresas.

Es miembro de la Real Sociedad Española de Química, de la Sociedad Alemana de Química y de la comisión evaluadora de becas DAAD-LaCaixa para estudios en Alemania, así como revisor *ad hoc* para revistas internacionales.

Ha recibido los premios Ángel Herrera a la mejor labor de Investigación (2004 y 2020) y a la mejor labor docente (2020) de la Fundación Universitaria San Pablo CEU.