

**REAL ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES DE ESPAÑA**

**DE LA QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO
A LAS PEROVSKITAS
Y OTROS MATERIALES
DE INTERÉS TECNOLÓGICO**

DISCURSO LEÍDO EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN
COMO ACADÉMICA DE NÚMERO POR LA
EXCMA. SRA. DÑA. MARÍA ANTONIA SEÑARÍS RODRÍGUEZ

Y CONTESTACIÓN DEL
EXCMO. SR. D. MIGUEL ÁNGEL ALARIO Y FRANCO

EL DÍA 11 DE DICIEMBRE DE 2024



MADRID
Domicilio de la Academia
Valverde, 22

A mis padres

ISSN: 0214-9540
ISBN: 978-84-87125-90-4
Depósito legal: M-25786-2024

ÍNDICE

DISCURSO DE INGRESO DE MARIA ANTONIA SEÑARIS RODRIGUEZ	7
Agradecimientos y preámbulo	9
1. Una primera aproximación a la Química del Estado Sólido ...	15
2. Breve recorrido por algunos aspectos importantes para su aparición y consolidación	19
2.1. Raíces y antecedentes	19
2.2. Surgimiento y florecimiento, con un tributo a las generaciones previas de químicos del estado sólido	25
3. Algunos ejemplos de cómo los químicos del estado sólido desarrollamos nuevos sólidos con nuevas propiedades	39
3.1. Nuevos materiales basados en la estructura perovskita	40
3.1.1. Trabajando con perovskitas oxídicas	40
3.1.2. Elaborando perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas	63
3.2. Nuevos materiales respirocálóricos basados en redes metalorgánicas (MOFs)	79
4. A modo de conclusión	83
DISCURSO DE CONTESTACIÓN DEL EXCMO. SR. D. MIGUEL ÁNGEL ALARIO Y FRANCO	87

**DISCURSO DE INGRESO
DE LA
EXCMA. SRA. DÑA. M^a ANTONIA SEÑARÍS RODRÍGUEZ**

AGRADECIMIENTOS Y PREÁMBULO

Excelentísima Sra. Presidenta de la Real Academia de Ciencias,
Excelentísimos Sras. y Sres. Sras. y Sres. Académicos,
Queridos colegas, familiares y amigos, señoras y señores:

Querría comenzar mi discurso manifestando mi profundo agradecimiento a la Real Academia de Ciencias, Exactas, Físicas y Naturales de España por el gran honor y privilegio que supone admitirme como miembro de número en esta prestigiosa institución.

Y en particular a los tres miembros que han impulsado mi elección: los Profesores Miguel Ángel Alario y Franco (tristemente fallecido de forma totalmente inesperada este pasado mes de agosto), Arturo Romero Salvador y Juan Manuel Rojo Alaminos, los tres figuras muy reconocidas de la Ciencia española, que han valorado con gran generosidad mis méritos; así como al resto de los Académicos de la Sección de Ciencias Físicas y Químicas en la que me integro.

Recibo con profundo respeto y responsabilidad esta medalla número 52 de la Real Academia, que anteriormente estuvo en posesión del Profesor Miguel Valcárcel Cases, referente de la Química Analítica española hasta su prematura muerte en 2021 y cuya valía científica queda reflejada ampliamente en las numerosas e importantes distinciones que recibió, tanto nacionales como extranjeras.

La verdad es que nunca pensé que llegaría a ingresar en una institución tan señera como esta Real Academia de Ciencias y, cuando vuelvo la vista atrás, me veo de niña, y aun de jovencita, tratando de descubrir en mí una vocación que se resistía a aparecer. Finalmente, y todavía con grandes dudas, porque me interesaban muchos temas tanto de Ciencias como las Letras, decidí hacer la carrera de Ciencias Químicas. Y, ya en ella, comprobé la veracidad de los versos de Antonio Machado “Caminante no hay camino, se hace camino al andar”, sobre todo si tienes la suerte de hacerlo en buena compañía.

Por eso quiero comenzar expresando públicamente mi agradecimiento a todas las personas e Instituciones que hicieron posible el recorrido que me ha traído hasta aquí, con una mención muy especial a mi familia: a Jürgen, a mis hermanos y con un recuerdo muy emocionado a mis padres, José Señarís Bello (médico) y Rosa Rodríguez Magariños (farmaceútica),

pilares vitales y referentes fundamentales, que me educaron en la cultura del esfuerzo y la superación; y que siempre me animaron a desarrollar al máximo mis capacidades, cualidades y vida intelectual- acaso la dimensión más importante, satisfactoria y característica de la existencia humana.¹ Sin ellos no habría llegado hasta aquí.

Mi agradecimiento, también, a mis maestros y mentores en las distintas etapas de la vida, muy en especial:

- al Profesor D. Miguel Gayoso Andrade, catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Santiago de Compostela, quien puso mucho empeño en que aprendiera Química del Estado Sólido (“una rama de esa disciplina con mucho futuro”, según sus palabras) y volviese a Galicia con ese bagaje;

- al Profesor Miguel Ángel Alario y Franco, mi gran maestro en Química del Estado Sólido en mi etapa de doctorado en la Universidad Complutense de Madrid, así como mi gran mentor a lo largo de toda mi carrera y cuya vitalidad, optimismo y pasión por la Ciencia y la investigación tanto me animó. Todavía conmocionada por el reciente óbito de este extraordinario científico y ser humano, su impronta y brillante estela siguen iluminando mis pasos;

- al Profesor John B. Goodenough, figura principal de la Ciencia y, en particular del Estado Sólido y los Materiales; de risa sonora y exuberante, e inquietudes humanistas profundas, que finalmente consiguió el Premio Nobel de Química a sus 97 años y con el que tuve el honor y placer de trabajar y mucho aprender en mi etapa postdoctoral en la Universidad de Tejas en Austin en Estados Unidos.

Mi profundo agradecimiento y reconocimiento, también, a los miembros de mi grupo de investigación en la Universidad de A Coruña, UDC-Sólidos, participantes fundamentales e imprescindibles en este recorrido, en particular a Socorro Castro García, Manuel Sánchez Andújar y Juan Manuel Bermúdez García, además de a las distintas generaciones de doctorandos y estudiantes que han pasado por nuestro laboratorio y lo han ido enriqueciendo y sin cuyo trabajo, talento y dedicación, los logros conseguidos no habrían sido posibles.

¹ P. Watson “Ideas. Historia intelectual de la humanidad”. Editorial Crítica, Barcelona (2006)

Así mismo a otros grupos de investigación con los que hemos colaborado muy activamente, en especial al del Profesor José Rivas Rey (grupo de Electromagnetismo de la Universidad de Santiago de Compostela), al de Ramón Artiaga y Jorge López Beceiro (grupo de Análisis Térmico del Centro de Investigación en Tecnologías Navales e Industriales (CITENI) del Campus Industrial de Ferrol, UDC) así como a la investigadora Sonia Zaragoza Fernández, de este mismo centro; también al de Álvaro Baaliña (grupo de Ingeniería Energética de la Escuela de Náutica de la UDC), todos ellos grandes compañeros de viaje en nuestras aventuras científicas de tantos años.

Extiendo este agradecimiento a todos los científicos con los que he colaborado en otras universidades y centros de investigación nacionales y extranjeros con los que he compartido trabajo, inquietudes y sobre todo el gran placer de aprender, descubrir y avanzar en el conocimiento.

Mi profundo agradecimiento, por supuesto, a la Universidad de A Coruña, a la Facultad de Ciencias, al Departamento de Química, al Área de Química Inorgánica, y al Centro Interdisciplinar de Química y Biología (CICA) y a todos mis compañeros en ellos.

A todas las instituciones que confiaron en mí, y financiaron mis investigaciones, muy en especial al Gobierno de España y a la Xunta de Galicia.

Sin todos estos apoyos mi recorrido científico no habría llegado a buen puerto.

Reitero que es para mí un inmenso honor y privilegio estar hoy aquí ante ustedes, en este acto solemne, pronunciando mi discurso de ingreso en la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de España, y a la vez una enorme responsabilidad por el gran respeto que impone pasar a forma parte de tan ilustre y venerable Institución conformada por sus señorías académicas, autoridades intelectuales y referencias vivas de la Ciencia española.

El asunto está, en realidad, lejos de ser un paso más, adelante, porque soy plenamente consciente de una serie de circunstancias que, en otras épocas no tan lejanas, me habrían penalizado y probablemente impedido llegar hasta aquí, entre ellas:

- En primer lugar, y sin querer caer en tópicos, mi condición femenina. Porque ¿cuántas mujeres muy válidas no pudieron progresar

adecuadamente en sus carreras por el simple hecho de serlo y menos aún acceder a este tipo de Instituciones?

Entre ellas la avanzada, cosmopolita y prolífica escritora y paisana mía Doña Emilia Pardo Bazán (por delante de cuya casa familiar paso con frecuencia) y que en su día tanto empeño puso en ser miembro de la Real Academia Española (de la Lengua), pero que fue rechazada, al menos en cuatro ocasiones, no por falta de méritos ni de prestigio, sino por ser mujer.

Por cierto que, entre los temas muy variados por los que se interesó la gran literata coruñesa también tuvieron cabida los científicos. Así queda reflejado en una de sus primeras obras importantes titulada “Pascual López: autobiografía de un estudiante de medicina”. En ella el personaje D. Felix O’Narr, el profesor de Química que en sus investigaciones trata de obtener diamantes, parece ² que está muy inspirado en D. Antonio Casares Rodríguez, el gran químico gallego del siglo XIX al que ella conocía personalmente, y que fue padre de una gran saga de científicos relevantes, entre ellos D. José Casares Gil quien llegaría a ser Presidente de esta Real Academia de Ciencias (1940-1958) y miembro numerario de las Reales Academias de Medicina y de Farmacia de España.

Muchas mujeres más sufrieron problemas parecidos los cuales, afortunadamente, están en vías de desaparición, como queda patente en esta Real Academia de Ciencias, que por primera vez en 177 años acaba de elegir como Presidenta a la Profesora Ana M^a Crespo de las Casas, a quien felicito públicamente por este gran avance, deseándole mucho éxito en su nueva andadura.

- En segundo lugar también noto una responsabilidad extra por llegar hasta esta Academia habiendo desarrollado la mayor parte de mi carrera científica en la Universidad de A Coruña, una universidad periférica, con relativamente poca solera (que en este 2024 cumple sus primeros 35 años de existencia y la carrera de Química sus 32) si bien poniendo en práctica lo que había aprendiendo fuera, fundamentalmente en las Universidades de Santiago, Complutense de Madrid y de Tejas en Austin (EEUU).

² J. M. Herrán, “Antonio Casares Rodríguez y Emilia Pardo Bazán”. Boletín das Ciencias nº 75, p. 177-187 (2012)

En este sentido no puedo dejar de recordar la situación que había en España hasta al menos la mitad del siglo XX, en el que, fuera de las Universidades de Madrid, y Barcelona apenas había media docena de universidades en provincias, algunas de las cuales, pese a tener bastantes siglos de historia estaban en clara inferioridad de medios con las primeras, razón también que hacía que, en muchas ocasiones, los profesores estuvieran de paso en ellas, esperando la promoción para poder irse a las importantes. Desde entonces la situación ha cambiado radicalmente gracias a un notable cambio constitucional, a fuertes inversiones y sin duda a la irrupción de internet, a la aparición de bases de datos y bibliotecas digitales en un mundo globalizado que han hecho que muchas de las nuevas universidades creadas en España a finales de los 80 y 90 (entre ellas la Universidad de A Coruña, creada junto con la de Vigo por segregación de la Universidad de Santiago de Compostela), disfruten de buena salud, con recursos y posibilidades para trabajar y hacer Ciencia de calidad, algo impensable hace algunas años.

- En tercer y último lugar, el estar aquí hablando de la Química del Estado Sólido, una disciplina que aunque en la Academia ha estado magníficamente representada hasta hace muy poco tiempo por el Profesor Alario, gran figura a nivel nacional e internacional, globalmente sigue siendo relativamente minoritaria a pesar de su relevancia.

Por ello, he decidido dedicar esta disertación a intentar ilustrar qué es la Química del Estado Sólido y de qué nos ocupamos los que trabajamos en ella, rindiendo un pequeño tributo al pasado y presente que nos ha traído hasta aquí; y a tratar de explicar, con ejemplos basados fundamentalmente en sólidos con estructura perovskita, por qué nuestra visión, conocimientos, aportaciones, forma de trabajo, etc. tienen una identidad propia, que es muy valiosa y necesaria para el desarrollo de nuevos materiales.

Es por esta razón que siempre agradeceré a nuestro querido, recordado y admirado Profesor Alario, que en paz descanse, que ~~aceptara el encargo de dar la réplica a mi discurso de ingreso en la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de España. Y que dedicara, con gran entusiasmo, los últimos días de su existencia a redactar dicha respuesta para este acto de recepción que tanta ilusión le hacía.~~

Lamentando muy profundamente su pérdida, que nos deja un enorme vacío, doy las gracias de corazón al Profesor Arturo Romero Salvador por aceptar leer, en su nombre, el mencionado discurso de contestación.

1. UNA PRIMERA APROXIMACIÓN A LA QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO

A la hora hacer una presentación general de una disciplina suele ser común empezar por tratar de definirla o de acotarla, aunque ello suponga el establecimiento de límites cuando, algo paradójicamente, una de las características esenciales de la Ciencia es la de ampliar fronteras.

En cualquier caso, y para empezar a situarnos, cabe decir que la Química del Estado Sólido como ya indica su nombre en español, así como en otras lenguas (Chimie du Solide, en francés; Solid State Chemistry, en inglés en inglés; Festkörperchemie, en alemán, etc.) es el ámbito de la *Química dedicado a los sólidos en cuanto a tales, por ser sólidos y no líquidos o gases*.

Y que, como veremos a lo largo de este discurso, se dedica fundamentalmente a la síntesis, a la caracterización, y al estudio de las propiedades y de la reactividad de sustancias en dicho estado de agregación, siendo su motivación y fin último el diseño de sólidos con propiedades destacadas y controladas que puedan ser de interés para una gran variedad de aplicaciones.³ Muchos de esos sólidos son de naturaleza inorgánica y no molecular (a veces denominados sólidos extensos),⁴ aunque no exclusivamente, y así por ejemplo hay sólidos orgánicos⁵ ó aspectos de los metales que también despiertan interés en el campo.⁴

En cualquier caso será de los primeros de los que hablaré mayormente a lo largo de este discurso.

Como comentaremos en breve, aunque la Química del Estado Sólido tiene antecedentes en la más remota antigüedad, ha sido realmente a partir de los años 60-70 del pasado siglo cuando ha empezado a poseer una indiscutible entidad propia a la vez que un marcado carácter interdisciplinar, término actualmente tan en boga –que no nuevo–.

³ M. Á. Alario Franco “Panorámica general de la Química del Estado Sólido” Curso de conferencias sobre la Ciencia del Estado Sólido desarrollado en la Universidad Internacional Menéndez Pelayo, Santander 1984. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Madrid (1985)

⁴ A.R. West “Solid State Chemistry and its Applications”. John Wiley & Sons, Chichester (1984), 2ª Ed. (2021)

⁵ R. Silbey “The Structure and Properties of the Organic Solid State”, cap. I-1. del libro “Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals”, Eds. D.S. Chemla, J. Zyss. Academic Press (1987)

En efecto, esta Química del Estado Sólido, cuyos temas de estudio caen dentro de la esfera de disciplinas de Química más tradicionales como son la Química Inorgánica y la Química Física, solapa en cierta medida y tiene zonas comunes con otras disciplinas más conocidas y reconocidas como la Física del Estado Sólido, con la que mantiene una dilatada, fructífera y permeable frontera, con Cristalografía, Mineralogía, Metalurgia, Cerámica, Óptica, Biofísica, Electrónica, Ingeniería de Materiales, etc.; todas ellas englobadas actualmente bajo el paraguas más amplio de la denominada Ciencia de los Materiales, esto es de los “Sólidos útiles de alto valor añadido” según una de las definiciones que consideramos más adecuada para reflejar el concepto de material.⁶

Y ¿por qué nos interesan tanto a los químicos, a los físicos, a los ingenieros, etc. los sólidos en general y los sólidos útiles en particular?

Una primera respuesta es que todas las sustancias son sólidas bajo condiciones adecuadas de presión y temperatura.

También, los sólidos, en especial los que tienen una estructura regular y periódica –los cristales, las sustancias cristalinas– han fascinado al ser humano desde tiempo inmemorial: El *hombre de Pekín* ya coleccionaba cristales de cuarzo, posiblemente para su uso como utensilios. Las culturas sumeria y egipcia atribuían a algunas piedras preciosas (zafiros, rubíes, esmeraldas, turquesas, etc.) propiedades mágicas y sanadoras.⁷ Así que, no es extraño que los científicos se interesaran también por ellos.

Pero, sobre todo, los sólidos tienen una tremenda importancia tecnológica y, generalmente, un alto valor añadido ya que muchos de ellos presentan propiedades que influyen o han influido de una forma transcendental en el desarrollo de las actividades humanas y, por ende, en la evolución del ser humano y sus sociedades.

Estas, inicialmente, se interesaban especialmente por materiales con determinadas propiedades mecánicas (dureza, resistencia, rigidez, etc.), denominados hoy materiales “estructurales” cuya disponibilidad, acce-

⁶ M. Á. Alario Franco “Una estrategia en la búsqueda de materiales”. Arbor Ciencia, Pensamiento y Cultura, p. 57-59 (2011)

⁷ J.C. Burke “Origin of the Science of Crystals”. University of California Press, Berkeley (1966)

sibilidad, conocimiento o dominio, marcó el devenir de la humanidad y supuso una enorme ventaja competitiva de unas civilizaciones sobre otras, hasta tal punto que los historiadores han clasificado las primeras edades de la humanidad teniendo en cuenta la importancia del uso de determinados materiales como Edad de Piedra, Edad de Cobre, Edad de Bronce, Edad de Hierro, clasificación que podría seguir extendiéndose hasta nuestro días añadiendo otras edades como la del cemento, que conocido ya desde el tiempo de los romanos es actualmente uno de los materiales que más se consume en volumen en todo el mundo ó la edad del acero a partir de la revolución industrial del siglo XIX.⁸

Pero, además, y sobre todo, desde aproximadamente mediados del siglo XX otros sólidos que han despertado también un enorme interés, son aquellos que presentan muy destacadas propiedades electrónicas, iónicas, magnéticas, ópticas, térmicas, etc., denominadas, a menudo, propiedades “funcionales” (ya que permiten realizar una función, gracias a la manera que tienen de responder a un estímulo externo: campo eléctrico, magnético, presión, etc.). Entre ellos se encuentran los, semiconductores como el silicio, materiales luminiscentes como el óxido de aluminio dopado con cromo, conductores iónicos como el LiCoO_2 , ferromagnéticos como el dióxido de cromo, CrO_2 , ferroeléctricos como el titanano de bario, superconductores como las aleaciones niobio-titanio o más recientemente, como veremos, los cupratos de alta temperatura crítica, etc., materiales que también nos permitirían bautizar/denominar nuevas eras de la humanidad. Efectivamente, estos nuevos materiales avanzados han permitido desarrollar dispositivos tecnológicos tan relevantes como diodos, transistores, etc. —base de la microelectrónica— así como láseres, baterías, ordenadores, teléfonos móviles, espectroscopios de RMN, *GPSs*, y un largo etc., que tanto han influido e incluso modificado muy sustancialmente el modo de vida y hábitos de nuestra Sociedad.

De hecho, la falta de materiales adecuados es, a menudo, factor limitante en el despegue y desarrollo de otras muchas tecnologías, como ya reconoció, por ejemplo, el Departamento de Energía de los Estados Unidos en los años 60 del pasado siglo, y resulta muy claro en el contexto de transición energética en el que nos encontramos actualmente.

⁸ M. Elices ”De las cuerdas de cáñamo a los hilos de araña. La Ciencia e Ingeniería de Materiales” p.1-10. “Horizontes culturales, Las Fronteras de la Ciencia” Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Editorial Espasa (1998)

Aquí llegados, es inevitable preguntarse: **¿de dónde proceden y, sobre todo, ¿cómo obtenemos esos sólidos útiles, esos materiales?**

Inicialmente la búsqueda se limitó al ámbito natural, esto es, entre los que ofrecía la Naturaleza, “ya hechos” seleccionando aquellos más apropiados para los fines deseados: como decíamos piedra, hierro, madera, pero también conchas, espinas, lianas... Obviamente, la oferta era limitada y, consecuentemente, los avances a ellos asociados también.

El panorama se amplió bastante cuando, en parte gracias al dominio previo del fuego, los seres humanos fueron capaces de crear otros materiales nuevos, lo que incrementó sustancialmente su autonomía y cabe imaginar que también su autoestima (aunque en aquellos tiempos probablemente aún no existiese este concepto ¡pero sí su realidad...!). En cualquier caso, la velocidad de los avances era muy lenta.

La situación cambió radicalmente tras, entre otras cosas, un primer empuje de la muy importante *Revolución Industrial*, a mediados del siglo XIX. Pero fue, desde aproximadamente los años 60 del s. XX, cuando, por un lado, el desarrollo de los conocimientos científicos sobre composición, estructura cristalina, microestructura y estructura electrónica de sólidos y por otro las interrelaciones entre estos aspectos, permitió avanzar muchísimo más rápido y progresar el equivalente a siglos, hasta hacer que, actualmente, los químicos del Estado Sólido podamos desarrollar nuevos sólidos con unas propiedades adecuadas en unos marcos temporales mucho más reducidos que en cualquier otra época anterior. Lo que frecuentemente se denomina “*Tailoring*”: *materiales a medida*.

Veámoslo un poco más en detalle rindiendo, a la vez, un pequeño homenaje a las generaciones que lo hicieron posible.

2. BREVE RECORRIDO POR ALGUNOS ASPECTOS IMPORTANTES PARA LA APARICIÓN Y CONSOLIDACIÓN DE LA QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO

2.1 RAÍCES Y ANTECEDENTES

Se puede considerar que la Química del Estado Sólido hunde sus raíces en tiempos ancestrales cuando nuestros antepasados fueron capaces de crear sólidos nuevos.

Por ejemplo, mezclando barro con agua hasta lograr una pasta a la que daban forma y calentaban sobre fuego hasta obtener objetos cerámicos (del griego “keramikos”, que significa sustancia quemada), de los que hay evidencias ya desde el Paleolítico Superior, y después en el Neolítico, cuando aparecen los primeros recipientes hechos de este material (Figura 1a), que utilizaban para almacenar alimentos y agua, aparte de otros fines de índole ceremonial.

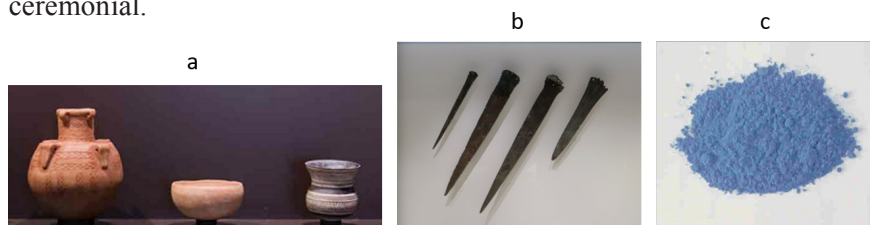


Figura 1. Ejemplos de preparación de nuevos sólidos útiles en la antigüedad: a) cerámicas del neolítico (Museo Arqueológico Nacional de España, MAN), b) metales y aleaciones de la edad de bronce (Museo Arqueológico Nacional de España, MAN), c) azul egipcio, primer pigmento artificial.

El procedimiento que utilizaban para obtener estos nuevos sólidos es la base del llamado “método cerámico”, que sigue siendo uno de los procedimientos más utilizados hoy en día para obtener sólidos no-moleculares (básicamente: moler, mezclar, compactar y tratar a temperaturas crecientes y, cada vez más frecuentemente, a presiones elevadas).

También la adición, muy temprana, al barro de paja, dio lugar al adobe, el primer material artificial de construcción.

En su momento nuestros antepasados también fueron capaces de obtener, a través de procesos de reducción a alta temperatura, metales y aleaciones a los que además aprendieron a dar forma (Figura 1b) fundiéndolos y volcándolos sobre moldes adecuados.

También poco a poco creció la demanda de sólidos con fines estéticos, religiosos o como marca de identidad, y la escasez de algunos pigmentos coloreados naturales muy apreciados motivó que se intentaran producir de forma sintética. Entre ellos está el primer pigmento artificial que se conoce, el “azul egipcio” (Figura 1c), que fue preparado hace unos 3.000 años a.C, y cuyo procedimiento de obtención sigue despertando nuestra admiración hoy en día. Y más aún si tenemos en cuenta que el primer pigmento sintetizado en el laboratorio, el azul de Prusia, fue preparado por el fabricante de pinturas Johann Jacob Diesbach ya en 1704;⁹ y que el primer colorante orgánico, la malveína, fue obtenido por William Perkin en 1856.¹⁰

Y es que, efectivamente, el cambio desde las recetas de nuestros lejanos antepasados hasta la ciencia moderna, fue el resultado de un trabajo muy a largo plazo.

Este incluyó el paso durante muchos siglos (desde épocas muy anteriores a nuestra Era hasta finales del siglo XVIII) a través de la “Alquimia”, nombre de origen árabe utilizado para designar el arte y metodología de la manipulación de la materia con diversos fines, muchos de ellos “mágicos” o esotéricos (entre ellos conseguir la transmutación de los metales en oro, dar con la piedra filosofal o encontrar el elixir de la eterna juventud).

Avances notorios de la Ciencia moderna

El cambio decisivo en la historia de la Química y su incorporación a la Ciencia con mayúsculas tuvo lugar hacia finales del siglo XVIII, el “Siglo de las Luces” y de la Ilustración que ya había dejado profunda impronta en otros ámbitos del saber. Como es notorio, el tránsito de la Alquimia a la Química gobernada por leyes científicas se produjo cuando algunos experimentadores, imbuidos de un espíritu racionalista, introdujeron el uso de la medida cuantitativa, y en especial de la balanza, en el laboratorio, despojando –no sin esfuerzo– de elementos mágicos a cuanto allí se observaba, anotaba y medía.

⁹ Kl. Roth “Prussian Blue: Discovery and Betrayal – Part 1”. Chemistry Views May 2022. DOI: 10.1002/chemv.202200038, accedida el 4/3/2024

¹⁰ “Malveína: el primer colorante orgánico sintético” Equipo editorial, Ciencia hoy 29, p. 31-37 (2020)

Entre estos ilustrados cabe destacar a Antoine Laurent Lavoisier y a su mujer Marie Paulze, madame Lavoisier (ignorada por la Historia hasta muy recientemente) quienes, disponiendo por su holgada posición económica de onerosos equipos, pudieron hacer medidas muy precisas para la época y así desmontaron la *Teoría del flogisto* y sentaron las bases de la Química moderna,¹¹ un siglo después de que, por ejemplo, la Física ya hubiera alcanzado su mayoría de edad, esencialmente con Galileo y Newton, por citar a algunos de sus grandes pioneros.

Lavoisier, en colaboración con otros científicos de su época (Louis-Bernard Guyton de Morveau, Claude-Louis Berthollet, Antoine-François Fourcroy, Jean Henri Hassenfratz y Pierre Auguste Adet) desarrolló una nomenclatura sistemática para referirse a las sustancias químicas y sus compuestos, ampliando la racionalidad científica de la que adolecía hasta entonces y sacándola de la oscuridad de la Alquimia. Un arcano que, como posible fuente de enriquecimiento, se guardaba muy celosamente por sus practicones...con el espíritu de los gremios.

Ese esfuerzo, seguido del de otros muchos investigadores, cada vez más científicos, dio lugar a una efervescencia y florecimiento de trabajos en muchos aspectos de la Química, entre ellos por ejemplo la carrera por identificar nuevos elementos, múltiples reacciones inorgánicas en fase gaseosa y los tremendos y rápidos avances en Química Orgánica.

No obstante hay que indicar que a la Química del Estado Sólido le costó bastante más despejar que a otras áreas de la Química, lo que además hizo que resultara perdedora en disputas públicas como la que mantuvieron dos famosos químicos franceses acerca de la composición de la sustancias: Louis Proust, quien por cierto desarrolló la mayor parte de su carrera en la España de Carlos III, recomendado por Lavoisier, primero en el Real Seminario de Vergara (Gipúzcoa) y después en el laboratorio del Real Colegio de Artillería de Segovia (la “casa de la Chimia”, Fig. 2) que había sido dotado con los mejores medios de la época; y el ya mencionado Berthollet (en realidad de origen italiano aunque nacionalizado francés).

¹¹ Lugares Emblemáticos Internacionales en la Historia de la Química de la ACS “Antoine-Laurent Lavoisier: La Revolución Química” <https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/historia-química/lavoisier.html> (accedida el 4/3/2024)



Figura 2: “Casa de la Química”, ubicada junto al Alcázar de Segovia, que actualmente alberga parte del Archivo General Militar.

El primero, en su laboratorio de Segovia, realizó numerosos experimentos que le llevaron a enunciar la ley de las proporciones definidas, uno de los principios químicos básicos que establece que las sustancias se combinan en proporciones constantes y concretas. Por su parte Berthollet defendía que los átomos podían combinarse en cualquier proporción, es decir la variabilidad en la composición de los compuestos.

Teniendo en cuenta los procedimientos analíticos de la época, dicha polémica parece hoy, como tantas otras, estéril. No obstante, Proust consiguió imponer su criterio y fue posteriormente apoyado por Dalton quien, gracias a su teoría atómica, pudo reenunciar la ley de proporciones múltiples establecida anteriormente por Berzelius.

De ahí que a los compuestos de composición variable –¡que los hay en el estado sólido! se los denomine **Berthólidos** y los de composición definida **Daltónidos**– en honor a Dalton, por su apoyo a la ley de Proust. A no confundir con los “*daltónicos*” personas que no distinguen los colores y cuyo primer paciente, y además el que describió la enfermedad por vez primera, fue el mismo John Dalton.

Quedaron pues estas dos leyes, de Proust y de Dalton, establecidas como una de las bases de la Química, y empezaron a aplicarse con carácter general, apoyándose además en el hecho de que la mayoría de las sustancias químicas por entonces mejor conocidas eran moleculares (es decir, constituidas por moléculas discretas, esto es un número pequeño de átomos que interaccionan fuertemente entre sí, y mucho más débilmente con otras entidades similares), ya que o provenían de reacciones inorgánicas

en fase gaseosa o eran compuestos orgánicos en los que se cumplían perfectamente la premisa de la estequiometría. Como es sabido, en una molécula el número de enlaces es fijo y de ahí la composición constante. H_2O , C_6H_6 . Si al benceno se le retira un hidrógeno deja de ser benceno; en cambio, si al monóxido de hierro, FeO_x se le retiran o se le añaden unos cuantos átomos de oxígeno, sigue siendo Wüstita... un berthólido.

A la larga, esto dio mucho impulso a las ramas de la Química basadas en moléculas, y además hizo que, en la práctica, se acabara asociando de forma biunívoca a la Química con la Química Molecular, asentada casi de forma exclusiva en entidades moleculares discretas en términos de síntesis, reactividad, etc. Y eso significó que, desafortunadamente, se dejara de lado un gran número de sustancias químicas sólidas, que de hecho son no moleculares y no estequiométricas, como defendía Berthollet lo que supuso, al principio, un lastre importante para el desarrollo de la Química del Estado Sólido,¹² si bien posteriormente se pudo observar el enriquecimiento de sus propiedades debido a esa variabilidad...

De ahí que se llegara hasta casi principios del siglo XX con relativamente muy poco conocimiento y comprensión de los sólidos, comparados con otras sustancias, como refiere muy bien, ya en 1913, el químico Harry Clary Jones, profesor de la Universidad Johns Hopkins (EEUU) en su libro titulado “Una Nueva Era en Química”:¹³ *“Comparativamente sabemos muy poco de la materia en estado sólido. Conocemos las formas geométricas en que cristaliza, y sabemos algo de la manera en que los sólidos conducen distintos tipos de energía: calor, luz y electricidad. Sin embargo, apenas sabemos nada acerca del mecanismo interno de los sólidos, de las leyes que los rigen. No sabemos cuál es la fórmula del cloruro sódico sólido; o del hielo, el agua sólida. Y lo peor es que actualmente no tenemos ningún medio fiable para poder encontrar respuesta a estas cuestiones simples acerca de ellos. Nuestra ignorancia sobre los sólidos es casi completa.”*

Afortunadamente la situación cambió radicalmente gracias a una serie de descubrimientos. Entre ellos el de los rayos X, en 1895, por

¹² J. Gopalakrishnan “C.N.R. Rao and the Growth of Solid State and Materials Chemistry as a Central Domain of Research”. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 640, p. 1031-1041 (2014)

¹³ H. C. Jones “A new era in Chemistry; some of the more important developments in general chemistry during the last quarter of a century”. D. Van Nostrand Company, New York (1913)

parte de Wilhem Röntgen que, aparte de permitir su inmensa utilización médica, tendría también un papel muy destacado en el conocimiento de lo sólidos cristalinos. Efectivamente, a ello siguió el trabajo de Max Von Laue quien, en 1912, iluminando un cristal de níquel con un haz de RX obtuvo el primer diagrama de difracción, lo que reveló que los átomos que constituyen el cristal presentan orden a largo alcance y demostró que los sólidos cristalinos están constituidos por repeticiones periódicas de átomos o iones en las distintas direcciones del espacio a distancias próximas a la longitud de onda de dicho rayos. Así surgió la técnica de difracción de RX, que pronto (desde 1913) fue explotada por los Bragg (padre e hijo) quienes, no sólo establecieron sus leyes fundamentales, sino que además resolvieron la estructura cristalina de cientos de compuestos, mostrando cómo se organizan los átomos dentro de ellos. Cabe señalar que los primeros fueron el diamante y el cloruro sódico, entre otros, respondiendo así a una de las preguntas del citado Jones.

Esto a su vez abrió el camino para el desarrollo del estudio teórico de la energía que mantiene cohesionada a los cristales iónicos. Así, a los trabajos de Born y Landé (1918) les siguieron otros, como el cálculo de la constante de Madelung para la mayoría de las estructuras simples y de simetría elevada (Madelung 1918, Ewald 1921) y la aparición simultánea del ciclo termodinámico de Born-Haber (1919), que abría la posibilidad de deducir la energía reticular en estructuras iónicas simples.¹⁴

De los años 20 provienen también otros conceptos también muy relevantes sobre radios iónicos, y de cómo la relación de radios de cationes y aniones puede favorecer determinadas estructuras cristalinas, destacando los trabajos de Victor M. Goldschmidt –considerado por muchos padre de la cristalografía y geoquímica moderna– y su escuela de Oslo.¹⁵ Otro paso muy relevante en el estudio de los cristales iónicos consistió en admitir que muchas de las propiedades físicas y químicas de los cristales reales pueden interpretarse sólo si se tienen en cuenta la presencia de imperfecciones, esto es, defectos en la red cristalina, concepto que fue introducido por Frenkel (1926), Wagner y Schottky (1930) y Jost (1933).^{14, 16}

¹⁴ N.N. Greenwood “Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometría”. Editorial Alhambra, Madrid (1970)

¹⁵ M. Brian “Victor Moritz Goldschmidt. Father of modern Geochemistry”. The Geological Society, Special Publication, San Antonio (USA) (1992)

¹⁶ H. Mehrer, G.E. Murch “History and People of Solid State Diffusion- An Overview”. Diffusion Foundations 29, p. 1-30 (2021)

Durante esa primera mitad del s. XX también se desarrolló la teoría atómica basada en la aproximación cuántica a partículas infinitamente pequeñas y finalmente se resolvió el misterio de la estructura atómica. Se situaron los electrones dentro de orbitales cuya forma y densidad electrónica se determinó resolviendo la ecuación de Schrödinger. Ello permitió, por ejemplo, a Linus Pauling descubrir y describir la naturaleza del enlace químico que conecta dos átomos e introducir la noción de mezcla de orbitales, hibridación en términos químicos, y “electronegatividad”, como recoge en su obra “The Nature of the Chemical Bond”,¹⁷ que es todo un clásico.

Otro paso necesario para la Química del Estado Sólido fue poder establecer cuál es el comportamiento del electrón cuando, en vez de estar en una molécula, está en un sólido extenso. La respuesta se encontró extendiendo la aproximación cuántica adoptada del nivel molecular al caso del cristal. El resultado final es la formación de niveles de energía cuasi-continuos (en realidad, su separación es extraordinariamente pequeña, del orden de 10^{-23} eV, por eso se habla del continuo) llamadas bandas de energía capaces de alojar un determinado número de electrones y que quedan separadas entre sí por intervalos de energía prohibida (el “band gap”), y que dan lugar a la estructura electrónica de cada sólido, la cual a su vez condiciona muchas de sus propiedades (eléctricas, magnéticas, ópticas, etc.)

Otro avance muy relevante fue el desarrollo, también en la primera mitad del siglo XX por parte de E. Ruska y M. Knoll del microscopio electrónico, que, debido a la menor longitud de onda de los electrones, permitía adentrarse en el terreno de lo minúsculo y obtener imágenes de los sólidos con unos aumentos y resolución nunca vistas hasta entonces.

2.2. SURGIMIENTO Y FLORECIMIENTO, CON UN TRIBUTO A LAS GENERACIONES PREVIAS DE QUÍMICOS DEL ESTADO SÓLIDO

Sobre todas estas bases, ya en la primera mitad del S. XX se empezó a producir un doble movimiento de avance en el campo de la ciencia de los sólidos:¹⁸

¹⁷ L. Pauling “The Nature of the Chemical Bond”. Cornell University Press (1939).

¹⁸ O. Hagenmuller “Fifty years of Solid State Chemistry”. Comptes Rendues Academie de Sciences de Paris, t.2, Série II c, p. 537-545 (1999)

Por una parte, los físicos del Estado Sólido empezaron a entender mejor las propiedades de éstos y a tratar de relacionarlas con la estructura atómica y la distribución electrónica. Por ejemplo, el papel que juegan las configuraciones atómicas y el enlace químico en la formación de acoplamientos magnéticos, temática en el que destacan los trabajos de Louis Néel, Premio de Nobel de Física en 1970, y Felix Bertaut, dos físicos muy destacados, que de hecho tuvieron gran influencia en el desarrollo de la Química del Estado Sólido y la Cristalografía.

En paralelo, los químicos que se ocupaban de sustancias sólidas —entre ellos Wilhem Klemm, Gustav Tamann, Wilhem Biltz, Eduard Zintl en universidades alemanas, Anton Eduard von Arkel en Holanda, Arne Westgren en Suecia— diversificaron sus métodos de preparación desarrollando nuevas técnicas de síntesis tanto de monocristales como de sólidos policristalinos, dominando de manera cada vez más rigurosa la composición de los productos obtenidos. Otros como William Edward Garner en el Reino Unido, Georges Chaudron en Francia o J. Arvid Hedvall en Suecia centraron sus esfuerzos en tratar de comprender la reactividad de los sólidos, especialmente las reacciones sólido-sólido y sólido-gas. Además, y tras un par de décadas de acumulación de datos de cristalografía de RX, se empezaron a clasificar y agrupar las estructuras de los sólidos inorgánicos extensos en base a sus similitudes y a sistematizar su estudio, siendo muy relevante, por el ejemplo, el trabajo desarrollado en el Reino Unido por Alexander F. Wells durante el transcurso de la segunda guerra mundial y que daría lugar a su famoso libro sobre Química Inorgánica Estructural.¹⁹

A su vez, la noción de no estequiometría, durante mucho tiempo rechazada como decíamos por la realidad de las moléculas orgánicas, empezó a ser aceptada basándose en una termodinámica química rigurosa, que se apoyaba en medidas calorimétricas, destacando los trabajos de Karl Wagner.²⁰

No obstante, las colaboraciones entre físicos y químicos y los intentos de aplicación práctica basada en sus sólidos estaban aún en general muy poco desarrolladas.

¹⁹ A.F. Wells “Structural Inorganic Chemistry”. Clarendon Press, Oxford (1945)

²⁰ M. Martin “Life and Achievements of Carl Wagner, 100th Birthday”. Solid State Ionics 152-153, p.15-17 (2002)

La situación cambió sustancialmente a partir de los años 50, pasada ya la segunda guerra mundial, cuando aparecieron nuevas necesidades industriales que dependían del desarrollo de materiales con propiedades físicas determinadas y especiales, en un mundo que estaba experimentando una gran revolución tecnológica no sólo en el ámbito de la microelectrónica sino además en otros como la aeronáutica y la eclosión de la astronáutica, la diversificación de recursos energéticos o la mejora de la calidad de vida. Estas circunstancias, que espolearon la necesidad de disponer de nuevos materiales, junto con el grado de madurez científico que ya se estaba alcanzando por separado en distintos ámbitos y, muy importante también, su enriquecedora confluencia, acabaron provocando el surgimiento de nuestra disciplina como tal en torno a los años 60.

Como indica uno de sus protagonistas, Paul Hagenmuller, creador y director durante más de veinte años del mayor Laboratorio Europeo –¡quizá entonces mundial!– de la disciplina en la Universidad Burdeos, en Francia *“el nacimiento de la Química del Estado Sólido se debió a una voluntad consciente y razonada de cierto número de científicos de comprender las propiedades de los sólidos y de mejorarlos, modificando bien su estructura bien su composición química, partiendo de conocimientos fundamentales a la vez que sistemáticos y pluridisciplinarios”*.¹⁸

“Y así se hizo evidente la necesidad de un nuevo tipo de químico que estuviera simultáneamente cualificado para preparar materiales bien definidos, eventualmente con composición compleja o texturas especiales y capaz de mostrar el dominio de la no estequiometría; pero también suficientemente competente como para ser capaz de determinar la estructura cristalina, medir las propiedades físicas y explicar el comportamiento físico-químico de una forma integral”.¹⁸

En este punto de desarrollo, los primeros químicos del Estado Sólido se encontraron con una cierta oposición tanto por parte de los físicos como, curiosamente, ¡de los propios químicos!. Lo que Enrique Gutiérrez Ríos, miembro distinguido de esta Real Academia denominaba “conflictos de jurisdicción”. Así, muchos químicos rechazaron extender sus intereses a problemas frontera con la Física. Por otra parte muchos físicos, consideraban que los químicos debían seguir en su papel de “cocineros” y dedicarse, simplemente, a la preparación de sólidos; y, además, sostenían que para hacer buena Física había que centrarse en un número pequeño de sólidos sencillos, en particular el cobre y el NaCl en aquella época, en vez de ocuparse del estudio de sólidos más complicados.¹⁸

A pesar de esas dificultades una nueva generación de Químicos de Estado Sólido consiguió abrirse camino, entre ellos el citado Paul Hagenmuller, junto a otros como Rudolf Hoppe en Alemania, Arne Magnéli en Suecia, John Stuart Anderson y John Meurig Thomas en el Reino Unido, Severin Amelinckx en Bélgica, que conseguirán crear importantes escuelas de esta disciplina en universidades europeas; Arthur David Wadsley y David J.M. Bevan en Australia y Chintamani Nagesa Ramachandra Rao en Bangalore (India).

Por su parte en Estados Unidos la Química del Estado Sólido durante esta época se desarrolló fundamentalmente en laboratorios industriales (tales como Dupont, Exxon, AT & T, IBM y General Electric, gracias a pioneros como Roland Ward, Art Sleight, Alan Jacobson) y en laboratorios nacionales como el MIT Lincoln Laboratory, donde trabajaron por ejemplo John B. Goodenough, Jürgen Honig, y Mike Sienko, entre muchos otros.

Entre los hitos que marcaron el reconocimiento oficial de la Química del Estado Sólido como una disciplina emergente dentro de la Química cabe destacar, en orden cronológico:

- La celebración en 1952 del simposio internacional “Reactivity of Solids” (continuación del simposio más modesto que cuatro años antes había organizado G. Chaudron en Francia sobre esta temática) y que en esta ocasión tuvo lugar en la Universidad de Chalmers en Göteborg (Suecia), bajo la presidencia de J. Arvid Hedvall,²¹,²² contando con la participación de un número muy elevado de científicos (400) de casi todas las partes del mundo con perfiles variados (químicos, físicos, geólogos, mineralogistas, arqueólogos y técnicos de distintas especialidades).
- La creación en 1963, dentro de la Sociedad alemana de Química (Gesellschaft Deutscher Chemiker) de una división separada de Química del Estado Sólido.

²¹ J. A. Hedvall “Sobre la iniciación y alguno de nuestros experimentos relativos a las etapas del desarrollo de los estudios sobre la química del estado sólido”. Boletín de la Sociedad Española de cerámica y Vidrio 13, p. 431-438 (1974)

²² Jacques Bernard “The Reactivity of Solids yesterday and today”. Pure & Applied Chemistry 56, p. 1659-1662 (1984).



Figura 3: Foto del Prof. John Goodenough en el congreso de Burdeos de 1964 impartiendo una conferencia sobre la transición metal-aislante del dióxido de vanadio, VO_2 . Figura tomada de la ref. 23, (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

- El simposium internacional “Óxidos de metales de transición”, organizado por P. Hagemuller y celebrado en Burdeos en 1964, en el que cristalizó una comunidad en Química del Estado Sólido más amplia y en el que el papel catalítico de John B. Goodenough (Fig. 3) tendiendo puentes interdisciplinarios entre los químicos, físicos, cristalógrafos, metalurgistas, etc. fue crucial y determinante según sus protagonistas.^{18, 23}
- La celebración del Congreso “The Chemistry of Extended Defects in Non- Metallic Solids” que, organizado por el Advanced Studies Institute, se celebró en Arizona en 1969 para discutir cómo influyen dicho tipo de defectos sobre las propiedades termodinámicas, estructurales y reactividad de estos materiales.²⁴
- El 5º Simposio en Investigación en Materiales, que se celebró en 1971 en la Oficina Nacional de Estándares de Estados Unidos (*National Bureau of Standards, NBS*) en Gaithersburg, Maryland

²³ M. Pouchard “John B. Goodenough’s Role in Solid State Chemistry Community: A Thrilling Scientific Tale told by a French Chemist”. *Molecules* 25, 6040 (p.1-10) (2020)

²⁴ L. Eyring, M. O’Keeffe (eds.) “Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids”. *Proceedings of the Institute for Advanced Study, Scottsdale, Arizona, April 16-26 (1969)*. North-Holland Pub. Co., Amsterdam (1970)

y que se dedicó íntegramente a la Química del Estado Sólido, y en concreto a los nuevos materiales inorgánicos.²⁵

- El reconocimiento en 1972 por parte de la Sociedad Americana de Química (ACS) de la Química del Estado Sólido como una subdivisión dentro de la División de Química Inorgánica.

En aquellos años 70 del siglo pasado los compuestos más estudiados fueron probablemente los óxidos mixtos (perovskitas, bronce, espinelas, granates, etc.) con énfasis en las temáticas de defectos que presentan, reactividad, propiedades magnéticas, eléctricas, etc.

Así mismo se descubrió y empezó a desarrollar, entre otras, la llamada química de intercalación en la que se trataba de introducir sustancias “huésped” en estructuras “anfitrión” laminares, además de otros temas como estabilización de estados de oxidación elevados o estados de espín inusuales realizando síntesis a alta presión, etc. Parte de estos trabajos serían la base sobre la que se harían posteriormente avances muy significativos en el campo.

Además, la gran crisis del petróleo de los años 70 dio un nuevo impulso a la disciplina dentro de la idea general de que la Química del Estado Sólido podía contribuir a encontrar soluciones a dicha crisis energética, como indica de una forma muy clara Michell Sienko, fundador y, por entonces editor del Journal of Solid State Chemistry, en el prefacio del número de la revista en el que decidió incluir los trabajos invitados presentados en un Simposio sobre Energía Solar celebrado en Phoenix (USA) en 1976.²⁶ La visión de Sienko sobre el campo del Estado Sólido es, de hecho, muy actual: *“Durante los últimos 10-15 años ha habido un interés creciente en las propiedades químicas y comportamiento de los compuestos sólidos, estimulado por la consciencia cada vez mayor del papel que la Química del Estado Sólido puede jugar en desarrollar tecnologías dirigidas directamente a solucionar los problemas actuales que acompañan a los cambios en fuentes y sistemas de conversión de energía.”*²⁷

²⁵ S. J. Schneider (Ed.) "Solid State Chemistry: Proceedings of the 5th Materials Research Symposium". National Bureau of Standards (NBS), Washington (1972)

²⁶ M.J. Sienko "Editor's note". Journal of Solid State Chemistry 22, p. 1 (1977)

²⁷ M.J. Sienko "Editor's note". Journal of Solid State Chemistry 45, p. iii (1982)

Por ello se realizaron numerosas investigaciones para desarrollar materiales que pudieran ser útiles para la producción y almacenamiento de energía en dispositivos como baterías, pilas de combustible, fotocatalizadores, etc., temáticas que vuelven a estar de gran actualidad.

Así, por ejemplo, a finales de aquella década, basándose en los conocimientos previos de la química de intercalación se sentaron las bases de las baterías de ión litio²⁸ con un desarrollo inicial de M. Stanley Whittingham, utilizando sulfuro de titanio como cátodo y litio como ánodo; a éste seguiría, algunos años después, una nueva propuesta de John B. Goodenough, por entonces en la Universidad de Oxford, quien utilizaría como cátodo un óxido laminar, el óxido de cobalto y litio (LiCoO_2) en vez de un sulfuro con el objetivo de poder obtener potenciales de celda más elevados, consiguiendo una celda de 4 V.

No obstante, el fin de la crisis energética de Oriente Medio en los años ochenta, que hizo bajar el precio del petróleo, desinfló a su vez el interés comercial por esas baterías.

Para alcanzar el inmenso desarrollo actual habría que esperar hasta los años 90, y a la modificación introducida por entonces por Akira Yoshino, quien sustituyó el ánodo de litio por otro de litio intercalado en carbón, para que se llegase a la versión final de las baterías de ion litio, que constituyen una fuente de energía sencilla, potente, portátil, recargable, económica y duradera que hoy en día alimenta a multitud de dispositivos y equipos y que ha mejorado notablemente nuestra manera de vivir. De hecho, dichas baterías de litio, han sido, probablemente, el motor de uno de los cambios más destacados experimentados en nuestra civilización a lo largo de toda su historia.²⁹

En cualquier caso, fue ya hacia mediados de los años 80 cuando se empezó a producir un gran florecimiento de la Química del Estado Sólido, con grandes científicos que crearon Escuelas de referencia en Europa, entre ellos discípulos de Hagenmuller como Michel Pouchard, Jean Etornaux, Claude Delmas, etc, en Burdeos, Jean Rouxel en Nantes, G. Ferey primero en

²⁸ “The Nobel Prize in Chemistry 2019”. The Royal Swedish Academy of Sciences” [https:// www.kva.se](https://www.kva.se) (accedida el 2/2/2024)

²⁹ M. A. Señarís-Rodríguez y M. A. Alario Franco “Los cien años de John Bannister Goodenough, Premio Nobel de Química a los 97 años”. *Anales de Química* 118, p. 258-264 (2022)

Le Mans, posteriormente en Versailles, Bernard Raveau en Caen, Massimo Marezio en el CNRS Grenoble, Jacques Livage en París; En Alemania: Joachim Strähle en Tübingen; Rüdiger Kniepp en Dresden; Martin Jansen en la Universidad de Bonn primero y después en Max-Planck de Stuttgart, etc. En el Reino Unido: Peter Day y Anthony K. Cheetham en la Universidad de Oxford (posteriormente en Santa Barbara y Cambridge), Anthony West en la Universidad de Aberdeen, John Goodenough, (en esos años en la Universidad de Oxford y posteriormente en la Universidad de Austin en Texas). En Estados Unidos, Robert Cava (Princeton), Arthur Sleight (DuPont y posteriormente en Oregon State University), Kenneth Poeppelmeier (inicialmente en Exxon después en Northwestern University), Allan Jacobson (Exxon, Corporate Research-Science Laboratories y posteriormente en la Universidad de Houston) Roald Hoffmann, Premio Nobel de Química 1981, y Francis DiSalvo (en Cornell University), Angelica Stacy (primero en Exxon, finalmente en la Universidad de Berkeley) En India: Jagannatha Gopalakrishnan en Bangalore (India), donde también continuaba C.N.R. Rao, que por cierto aún sigue activo y se acaba de publicar un número especial de la revista *Chemistry of Materials* en homenaje a sus ¡90! años. En Japón: M. Takano, H. Maeda, Y. Tokura, A. Yamamoto, etc.

En España el gran pionero fue el Profesor Alario, quien tras formarse en el extranjero entre otros con John Thomas en el País de Gales, creó, a partir de 1974, un grupo de Química del Estado Sólido, que sería muy reconocido a nivel nacional y, sobre todo internacional por sus investigaciones extensas y rigurosas sobre la influencia de la estructura, composición y defectos en las propiedades de materiales no moleculares en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). Con su impulso se fundarían, además, en la dicha universidad dos laboratorios muy importantes en ese contexto: primero uno de Microscopía Electrónica, incluyendo la alta resolución, y posteriormente otro de Altas Presiones, pioneros ambos en el ámbito de la Química, no solo española.

De su grupo de investigación formarían parte varias generaciones de químicos del Estado Sólido de los que me gustaría recordar, de la primera de ellas, al inolvidable Emilio Morán Miguélez, tristemente fallecido durante la pandemia de COVID-19.

Allí dirigiría, directamente, el Profesor Alario veintisiete Tesis Doctorales y crearía una auténtica escuela científica en este ámbito, de la que procedemos, entre otros, un número muy importante de catedráticos de universidad, de los que 14 seguimos en activo actualmente.

Por otra parte, el Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la Real Sociedad Española de Química se creó en 1984, siendo asimismo el Profesor Alario su principal promotor, fundador y primer Presidente. Precisamente, acabamos de festejar el cuadragésimo aniversario de dicho grupo, habiendo contado con el privilegio de su presencia, en la Reunión Bienal del mismo celebrada el pasado mes de junio en mi Universidad de A Coruña, y que he tenido el honor de organizar.

Volviendo a la década de los ochenta y al tema que nos ocupa, es obligado referirse al acontecimiento, de resonancia mundial, que se produjo en 1986 y que dio un impulso sin precedentes a la disciplina: el Prof. K. Alex Müller, físico, y su estudiante de doctorado Johannes Georg Bednorz, en los laboratorios de investigación de IBM en Zürich, Suiza, descubrieron en un compuesto perteneciente a la familia de las cerámicas, un óxido mixto de cobre de fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, previamente estudiado en el laboratorio de Raveau en Caen, la muy destacada y deseada propiedad de superconductividad.³⁰ Es decir este material ofrecía resistencia nula al paso de la corriente eléctrica por debajo de una temperatura crítica ($T_c = 23\text{K}$), al tiempo que se convertía en un diamagnético perfecto que no dejaba que el campo magnético penetrara en su interior, lo que a su vez implicaba que podía quedar flotando sobre un colchón magnético.

A este descubrimiento, por el que ambos recibirían el Premio Nobel, ya al año siguiente, siguió en pocos meses el descubrimiento del famosísimo superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, por parte de Paul C. W. Chu, de la Universidad de Houston Texas (USA), que presentaba una $T_c \sim 91\text{ K}$ lo que daría lugar oficialmente al nacimiento de la denominada superconductividad de alta temperatura³¹ y a una auténtica revolución en la Química y Física del Estado Sólido.³²

Atrás quedaba la era de los llamados superconductores “clásicos”, basados en metales y aleaciones que había ido declinando poco a poco,

³⁰ J. G. Bednorz, K.A. Müller “Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system”. *Zeitschrift für Physik B* 64, p. 189–193 (1986)

³¹ “Chemistry of High Temperature Superconductors”. Ed: C.N.R. Rao, World Scientific, Bangalore (1991)

³² M.A. Alario y J.L. Vicent “Superconductividad y Materiales Superconductores”. Eudema, Madrid (1991)

desde su descubrimiento inicial, a pesar de que se seguían, y se siguen usando en todas las aplicaciones comerciales de la superconductividad, en particular en resonancia magnética nuclear (RMN), cuyas imágenes forman parte actualmente del bagaje clínico; y se desencadenaba una carrera frenética por encontrar nuevos superconductores de esta nueva generación basada en óxidos mixtos de cobre (*cupratos* superconductores) que podrían tener, eventualmente, múltiples aplicaciones en electricidad y electrotecnia (en cables, motores, generadores, transformadores, etc.) además de poder ser la base de trenes levitantes, sistemas para almacenamiento de energía magnética (SMES), sistemas de detección de señales magnéticas incluso muy débiles (magnetómetro SQUID (*Superconducting quantum device*, por ejemplo), sistemas de conmutación mucho más rápida, además de los ya citados equipos de RMN.

Fueron estos años muy intensos y emocionantes para la disciplina, en los que a toda velocidad se descubrían nuevas familias de cupratos superconductores, y que tuve la suerte de poder vivir en directo porque en España al igual que en muchos otros países europeos, EEUU, Japón, etc. había un selecto grupo de entusiastas químicos y físicos tratando de encontrar el “Santo Grial” de la superconductividad entre los que destacaba el grupo del Profesor Alario, al que me incorporé en 1988 para la realización de mi Tesis Doctoral de la que contaré algo un poco más adelante.

Con el enorme estímulo de los superconductores, que fue apoyado por una fuerte financiación, incluso en España, (Programa Midas conjunto de la Secretaría de Estado de Investigación y Red Eléctrica de España) la Química del Estado Sólido experimentó un gran desarrollo y pasó a llamarse, cada vez con más frecuencia, Química del Estado Sólido y Materiales para enfatizar los aspectos aplicados de la misma.

En estos activos años 80 también comenzaría a celebrarse, dentro de las prestigiosas Gordon Research Conferences (GRC), un congreso específico dedicado a nuestra disciplina (Solid State Chemistry GRC),³³ actividad que ha continuado hasta la actualidad y sigue siendo referente en el campo.

³³ <https://www.grc.org/solid-state-chemistry-conference/> (accedida el 2/2/2024), véase también la página web de las celebradas en Europa: <https://www.grc.org/solid-state-chemistry-ii-conference>

A la temática de superconductores de alta temperatura habrían de seguir muchas otras ya a mediados-finales de los 90 y tras entrar en el nuevo siglo, entre ellas, la búsqueda de materiales con magnetorresistencia colosal, con orden de carga, con constantes dieléctricas colosales; de materiales termoelectricos, multiferroicos, magnetoeléctricos, porosos, optoelectronicos, etc. —a algunos de las cuales me referiré más adelante—, en paralelo a otras temáticas que se mantuvieron con más o menos intensidad tales como materiales magnéticos, semiconductores, conductores iónicos, dieléctricos, refractarios, etc.

Ello llevaría a ampliar el foco a sólidos de distinta naturaleza: además de muchos óxidos, sobre todo mixtos, múltiples calcogenuros, haluros, oxihaluros, carburos, nitruros, zeolitas, fullerenos, nanotubos y otros nanomateriales, incluyendo sólidos moleculares y más recientemente, híbridos orgánicos-inorgánicos, entre otros.

El reto de la preparación de todos estos sólidos, con unas características determinadas, implicó desarrollar numerosos métodos alternativos al método cerámico tradicional (que, como ya se mencionó, se basa en reacciones en estado sólido a temperaturas elevadas durante tiempos largos), buscando: controlar de un modo mucho más preciso el tamaño de partícula, conseguir mayor reactividad para rebajar la temperatura y/o el tiempo de síntesis, obtener sólidos metaestables, imposibles de obtener a altas temperaturas, o estequiometrías precisas. Destacan entre estos métodos el de “precursores”, el denominado “sol-gel” y los que se conocen en su conjunto como “química suave”. Además de seguir utilizando otros métodos, como los que emplean de modo simultáneo presiones y temperaturas altas para conseguir obtener materiales muy densos, difíciles o imposibles de obtener en condiciones más suaves. Así, actualmente es tal la variedad de métodos preparativos disponibles que se ha acuñado el término de “estrategia preparativa” para indicar que la vía elegida para la síntesis de un sólido debe estar supeditada a los fines que se persiguen y naturalmente de si se quiere obtener mono-, poli- o nanocristalino.

En cuanto al número y tipo de estructuras de sólidos que se han ido elucidando a lo largo de los años es muy notable, tanto tridimensionales, como bidimensionales o unidimensionales, así como otras que destacan por su estructura porosa y compleja. Además, se ha avanzado considerablemente en la comprensión de fenómenos de orden-desorden en sólidos cristalinos.

A todo ello ha contribuido el contar con técnicas de caracterización estructural, microestructural y térmica cada vez más potentes, entre ellas: la difracción de neutrones o la difracción de RX con radiación sincrotrón disponibles sólo en grandes instalaciones y cuyas características específicas y mayor resolución permiten obtener información que no proporciona la difracción de RX convencional (detección de átomos ligeros, mayor precisión en distancias y/o ángulos de enlace, determinación de estructuras magnéticas, etc.); numerosas técnicas de microscopía electrónica de barrido y transmisión (entre ellas: microscopía de ultra alta resolución, difracción de electrones, microanálisis de RX, espectroscopía electrónica por pérdida de energía EELS, etc.) microscopía de efecto túnel, etc. que permiten la caracterización microestructural y microanalítica de los sólidos de interés; nuevos equipos de caracterización térmica mucho más precisos y versátiles mediante análisis térmico gravimétrico (ATG), calorimetría diferencial de barrido (DSC), incluso bajo presión, etc. Técnicas espectroscópicas como: espectroscopia Raman, RMN de sólidos etc.

Además de la síntesis y del conocimiento estructural y microestructural, para los químicos del Estado Sólido ha sido y sigue siendo fundamental conocer las propiedades que hacen interesantes y útiles a los sólidos como materiales. Ello implica ser capaces de medir las propiedades en cuestión (propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas, térmicas, etc.) lo que a su vez requiere disponer de equipos experimentales que, afortunadamente, son cada vez más sensibles para detectar las señales y están más automatizados, y desarrollar las destrezas necesarias no sólo para la obtención de datos sino para el análisis profundo de los resultados.

Se llega así a una etapa posterior y conceptualmente más elaborada, que implica la correlación de dichas propiedades con la composición, estructura cristalina, microestructura, y estructura electrónica del sólido estudiado. El objetivo último que se persigue con ello es diseñar materiales “a medida” (“*materials tailoring*” en la bibliografía anglosajona), también a veces referido como “ingeniería cristalina”, lo que a su vez implica introducir cambios en las condiciones de preparación o “procesado” para así modificar la estructura o microestructura para, a su vez, mejorar las propiedades en el sentido deseado. Sin embargo, aunque es este un objetivo universalmente declarado, aún dista de haber sido alcanzado y, como en otras áreas científicas, a veces los mayores descubrimientos siguen apareciendo por sorpresa o chiripa, la “*serendipity*” que dicen los de habla inglesa.

En la siguiente figura 4 se resume de forma esquemática los distintos aspectos que, al menos hasta ahora, han sido esenciales en Química del Estado Sólido para el desarrollo de nuevos materiales.

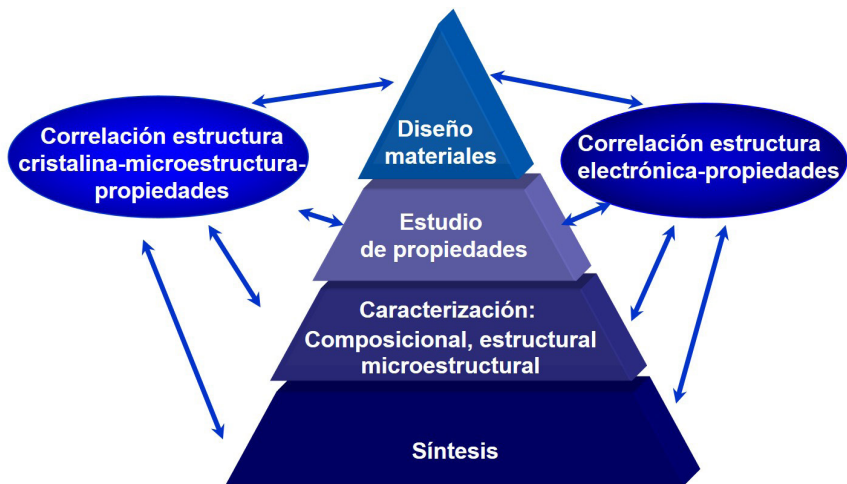


Figura 4: Química del Estado Sólido para el desarrollo de nuevos materiales.

3. ALGUNOS EJEMPLOS DE CÓMO LOS QUÍMICOS DEL ESTADO SÓLIDO DESARROLLAMOS NUEVOS SÓLIDOS CON NUEVAS PROPIEDADES

Pero ¿por dónde se empieza? ¿cómo se decide o se plantea conceptualmente cual va a ser ese nuevo material y se escribe su fórmula?

Lo más habitual por ahora es hacerlo siguiendo un razonamiento deductivo basado en conocimientos previos de Química del Estado Sólido sobre relaciones composición-estructura-propiedades y siguiendo algún procedimiento sistemático, más allá de la mera combinación de dos o más especies químicas y tratarlas en condiciones adecuadas de presión y temperatura.

Como ya con gran claridad nos explicaba el Profesor Alario, en sus clases de doctorado a principios de los años 90, y nosotros seguimos enseñando a nuestros alumnos, hay distintas estrategias,⁶ que dan lugar a procedimientos más o menos sistemáticos de búsqueda de nuevos materiales, los cuales se muestran de forma muy resumida en la siguiente Tabla I:

Tabla I: Estrategias en la búsqueda de nuevos materiales

- I. Cambios de composición a estructura constante
- II. Cambios de estructura a composición constante
- III. Fases metaestables
- IV. Cambios de procesado, de microestructura, de tamaño y morfología de partícula, etc.)
  Nanomateriales
- V. Nuevas composiciones (prueba error, diseño, chiripa,...)
- VI. Materiales compuestos ("composites")
- VII. "Viejos" materiales, nuevas propiedades y prestaciones
- VIII. etc.

A fin de no extenderme demasiado voy a centrarme fundamentalmente en la primera de estas alternativas para tratar de ilustrar, en esta segunda parte del discurso, cómo tomando como base la estructura perovskita se

han conseguido (y se siguen desarrollando) multitud de compuestos con propiedades muy relevantes en Química del Estado Sólido y Materiales.

Y también en cómo, el establecimiento de relaciones estructura-propiedades, nos puede llevar a explorar otro tipo de compuestos más adecuados, como en el ejemplo que expondré al final referido a redes *metalorgánicas con efectos respirocalóricos* muy destacados, que son el centro de nuestras investigaciones actuales.

3.1. NUEVOS MATERIALES BASADOS EN LA ESTRUCTURA PEROVSKITA

3.1.1. TRABAJANDO CON PEROVSKITAS OXÍDICAS

Hoy en día el término perovskita engloba a una familia muy amplia y variada de compuestos naturales y sintéticos de fórmula ABX_3 , que contienen dos tipos de cationes diferentes, A (más grande) y B (más pequeño), y aniones X en proporción relativa 1:1.3. Dichos compuestos presentan una estructura cristalina muy característica que se puede describir como basada en octaedros $[BX_6]$ que se unen compartiendo todos sus vértices, creando un enrejado tridimensional (Fig. 5a), y con los cationes A ocupando las cavidades cubo-octaédricas resultantes (Fig. 5b).

Entre las características más conocidas de las perovskitas destaca su diversidad composicional y su flexibilidad estructural para admitir múltiples sustituciones en todas sus posiciones, cualidades que les ha hecho merecedores del título de “camaleones químicos”^{34,35} y que han dado lugar a un número muy elevado de compuestos pertenecientes a esta categoría. Y que son la base de una plétora de materiales diferentes con una diversidad excepcional de propiedades físicas y químicas.³⁶

³⁴ A. Reller T. Williams “Perovskites. Chemical Chameleons”. Chemistry in Britain 25, p. 1227–1230 (1989)

³⁵ A. R. West “Perovskite: A Solid-State Chemistry Chameleon, Illustrating the Elements, Their Properties and Location in the Periodic Table” en el libro “The Periodic Table II : Catalytic, Materials, Biological and Medical Applications” Ed. D.M.P. Mingos. Structure and Bonding 182, DOI:10.1007/430_2019_41 Springer Nature Switzerland AG (2019)

³⁶ F. S. Galasso “Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds”. Pergamon Press, Oxford (1969)

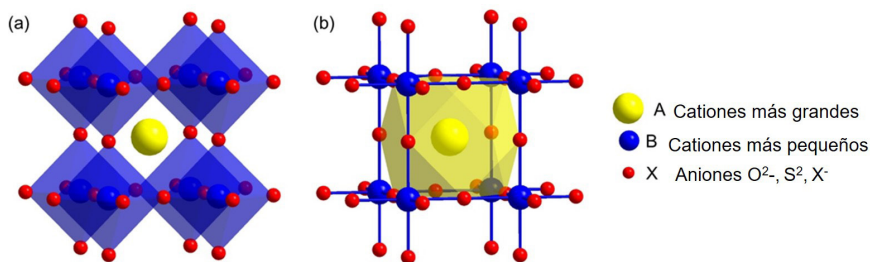


Figura 5: Representación de la estructura cristalina perovskita ABX_3 : a) resaltando los poliedros de coordinación $[BX_6]$, que se unen compartiendo todos sus vértices, b) resaltando la posición de los iones en la celda unidad y la cavidad cubo-octaédrica en la que se sitúan los cationes A

Desde el punto de vista estructural todas ellas tienen como ancestro común el mineral $CaTiO_3$, que cristaliza en el sistema ortorrómbico, descubierto en 1839 por el mineralogista prusiano Gustav Rose en un trozo de roca proveniente de los montes Urales, tras la expedición que realizó bajo la dirección de Alexander von Humboldt a Siberia en 1829, financiada por el zar Nicolás I de Rusia, para aumentar el conocimiento geográfico y el biológico y encontrar nuevos yacimientos de metales preciosos: plata, oro, y además los de la mena del platino (rodio y osmio, en particular) en esa vasta y remota región asiática de Rusia.³⁷ El nombre con el que fue bautizado honra al Conde Lev Alekseevich von Perovskiy, un aristócrata ruso, gran coleccionista de minerales, veterano de guerras napoleónicas, que fue Ministro del Interior y quien tuvo una trayectoria ascendente y prominente en la corte rusa.³⁷

Poco después de la descripción original de Rose se descubrieron más cristales perovskita en rocas provenientes de regiones europeas (inicialmente Bohemia, Baden, etc.) hablándose ya por entonces de amplias sustituciones de distintos elementos en ellas, lo que atrajo a un número creciente de científicos a estudiar este mineral. Desde entonces estos minerales tienen, así mismo, un gran interés para la Geofísica,³⁸ y hoy se sabe, por ejemplo, que el silicato de magnesio con estructura perovskita, $MgSiO_3$, es el mineral más abundante en la parte inferior del manto terrestre.

³⁷ G. Rose "Humboldt's Travels in Siberia (1837-1842): the Gemstones" Ed. by G. Sinkankas. Geoscience Press, incl, Phoenix, Arizona (1994)

³⁸ R.H. Mitchell "Perovskites: modern and ancient". Almaz Press, Thunder Bay (2002)

El número de compuestos con esta estructura aumentó notablemente cuando se empezaron a obtener perovskitas sintéticas, en el laboratorio, especialmente perovskitas oxídicas (ABO_3), aunque también se empezaron a preparar miembros de otras familias ABX_3 en las que X es un haluro (F^- , Cl^- , Br^- e I^-), sulfuro, hidruro, oxinitruro, etc.

En cualquier caso son las primeras, las oxídicas, las que han dado lugar a la familia más amplia y variada en miembros. Así, actualmente se sabe³⁵ que el 90% de los elementos metálicos de la tabla periódica dan lugar a cationes aptos para ocupar posiciones A o B de estas perovskitas oxídicas, existiendo además la posibilidad de sintetizar multitud de perovskitas multicomponentes por sustituciones parciales.

Además, ha sido la familia más intensa y extensamente estudiada (al menos hasta el momento) a la vista de las propiedades tan destacadas y variadas que presentan sus miembros tales como ferroelectricidad,³⁹ distintos tipos de magnetismo (ferromagnetismo, antiferromagnetismo, paramagnetismo, etc.),⁴⁰ comportamientos eléctricos variados (metálico, semiconductor, aislante),⁴⁰ superconductividad,³¹ magnetorresistencia, multiferroicidad, conductividad iónica, propiedades, ópticas, etc.³⁶

Así, algunos de estos compuestos constituyen la materia prima de una industria electrocerámica que, ya a finales del siglo XX, movía más de 20.000 millones de dólares anuales.⁴¹ Y también se aplican, por ejemplo, con mucho éxito, a distintos campos de la catálisis, cubriendo un amplio espectro de reacciones.⁴²

Otro aspecto muy destacable es que la relativa simplicidad estructural de estas perovskitas oxídicas las ha hecho muy adecuadas para tratar de relacionar el papel de las características atómicas (radio iónico, electronegatividad, configuración electrónica, preferencias de enlace, etc.),

³⁹ A. Von Hippel "Ferroelectricity, Domain Structure and Phase Transitions of Barium Titanate". *Reviews of Modern Physics* 22, p. 221–237 (1950)

⁴⁰ J. B. Goodenough and J.M. Longo "Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskites and Perovskite-Related Compounds" en "Magnetic and Other Properties of Oxides" (Ed. K-H Hellwege). *Landolt-Bornstein Tabellen, New Series Group III/Vol 4a*, Springer-Verlag, Berlin (1970)

⁴¹ R. M. Hazen "Perovskites". *Scientific American* 258, p.74-81 (1988)

⁴² "Properties and Applications Perovskite-type Oxides", L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro (Eds.). Marcel Dekker, INC, New York (1993)

estructura electrónica, interacciones magnéticas, etc. sobre las propiedades del compuesto resultante. Esto ha permitido establecer correlaciones composición-estructura cristalina – estructura electrónica-propiedades muy útiles, que después se han extendido también a otros sistemas, que han posibilitado avances muy relevantes en la Ciencia del Estado Sólido además de ser herramientas muy poderosas para progresar en el diseño de materiales con propiedades optimizadas.

Tanta pluralidad de compuestos oxídicos con estructura perovskita y con propiedades muy variadas y destacadas es posible gracias a varias razones:

i) Por una parte **la estructura perovskita es muy adaptable a la presencia de distintos tipos de iones.**

Así, esta estructura cristalina es relativamente “flexible” en el sentido de que es capaz de experimentar distorsiones con respecto a la estructura ideal para adaptarse a la presencia de iones cuya relación de tamaños se desvíen, dentro de un margen, de los ideales cuyos tamaños encajan perfectamente.

Estos se pueden estimar utilizando una herramienta muy sencilla conocida como factor de tolerancia de Goldschmidt ⁴³ (FT) (Ecuación 1), ya que fue establecido por este ilustre y visionario científico en 1926 quien ya la utilizó por entonces para conseguir obtener nuevos compuestos con estructura perovskita y que se expresa como:

$$FT = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad \text{Ec. 1}$$

siendo r_A , r_B y r_X los radios iónicos efectivos de los iones A, B y X: O²⁻.

La estructura cúbica ideal, o arístotipo (del griego *aristos*: el mejor) tiene un FT igual a 1 que es el que presenta el compuesto SrTiO₃ y en ella los ángulos B-O-B son de 180°.

Por cierto, aunque muy a menudo se le denomina perovskita, el mineral de esa composición –que es poco frecuente en la Naturaleza, pero fácil de

⁴³ V. M. Goldschmidt “Die Gesetze der Krystallochemie.” Naturwissenschaften 14, p. 477–485 (1926)

preparar en el laboratorio— es la *tausonita*. El mineral original perovskita es de calcio, como indicamos anteriormente, y no es cúbito...

Afortunadamente la estructura perovskita no sólo se forma cuando $FT=1$, sino que también se estabiliza para valores de FT inferiores, siempre y cuando estén comprendidos en el rango 1-0.75. Pero se distorsiona para adaptarse al desajuste con respecto a la relación óptima de tamaños, lo que a su vez conlleva una reducción de la simetría cristalina (que puede pasar a ser tetragonal, ortorrómbica, romboédrica, monoclinica, etc.), como estudió en detalle la cristalógrafa británica Helen Dick Megaw, la primera mujer que trabajó en perovskitas, ya desde los años 40, y después, entre otros, de forma muy destacada su discípulo Mike Glazer.

Entre las distorsiones más habituales,³⁸ que además influirán mucho sobre las propiedades de estos compuestos, se encuentran la deformación de los octaedros regulares, desplazamientos de los iones B ó A de sus posiciones de equilibrio, y sobre todo distintas posibilidades de giros e inclinaciones (*tilting*, en lengua inglesa) cooperativas de los octaedros a lo largo de los diferentes ejes cartesianos, y que se suelen clasificar utilizando la notación desarrollada Glazer⁴⁴ y más recientemente actualizada y completada por el Profesor Patrick Woodward de la Ohio State University.⁴⁵

Finalmente si el FT es mayor que 1 o menor que 0.75 ya serán otras estructuras alternativas las que se formen (como las denominadas perovskitas hexagonales, basadas en octaedros que pueden compartir tanto caras como vértices en el caso de $FT >1$ e ilmenita cuando $FT < 0.75$).⁴⁰

En cuanto a los estados de oxidación formal que pueden tener los cationes A y B, en las perovskitas oxídicas son admisibles distintas combinaciones. Por ejemplo, en el caso de perovskitas estequiométricas ABO_3 : divalente y tetravalente, trivalente y trivalente, monovalente y pentavalente, etc. lo que también aumenta el abanico de posibilidades.

⁴⁴ A.M. Glazer “The classification of tilted octahedra in perovskites”. Acta Crystallographica Section B 28, p. 3384–3392 (1972)

⁴⁵ P. M. Woodward “Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations”. Acta Crystallographica Section B 53, p. 32-43 (1997); P. M. Woodward “Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces”. Acta Crystallographica Section B 53, p. 44-66 (1997)

Y esta estructura permite incluso estabilizar estados de oxidación o configuraciones de espín relativamente poco usuales en determinados iones, lo que a su vez abre nuevas oportunidades para desarrollar nuevos materiales.

Por otra parte, y como veremos más adelante (apartado c), la estructura también tolera la presencia de vacantes catiónicas, sobre todo en posiciones A, dando lugar, por ejemplo a la amplia familia de Bronces de Wolframio no estequiométricos de composición A_xWO_3 , que presentan también muy interesantes propiedades físico-químicas; y/o de vacantes aniónicas, que pueden estar al azar u ordenarse dando lugar a superestructuras (como la Brownmillerita ABO_{3-8}), así como otros tipos de defectos.⁴⁶

ii) Además de ser muy adaptables desde el punto de vista estructural y composicional, **las perovskitas que contienen iones de transición en las posiciones B también tienen una estructura electrónica muy versátil**, que fue brillantemente racionalizada por el Prof. John B. Goodenough sobre la base de un trabajo sistemático muy extenso.^{40,47, 48}

De forma muy simplificada (Fig. 6) lo que tiene de especial dicha estructura electrónica es que entre las bandas de valencia y de conducción anchas, y que provienen fundamentalmente del oxígeno, y de los orbitales s y p del metal, aparecen los niveles d del ion de transición. Y dependiendo del valor relativo de las energías de interacción interelectrónica intraatómica (U) e interatómica (W), que actúan en sentidos opuestos, tratando de localizar o deslocalizar a los electrones d, respectivamente,

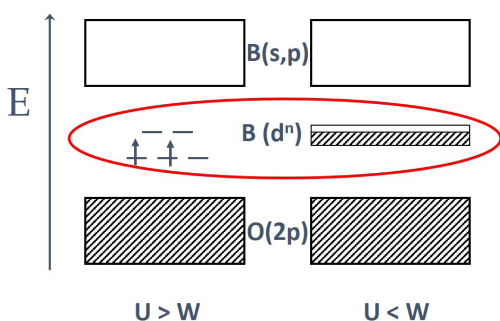


Figura 6: Esquema muy simplificado de la estructura electrónica más externa de las perovskitas ABO_3 conteniendo elementos de transición

⁴⁶ C. N. R. Rao, B. Raveau "Transition Metal Oxides". VCH Publishers, New York (1995)

⁴⁷ J. B. Goodenough "Metallic Oxides". Progress in Solid State Chemistry 5, p. 145-399 (1972)

⁴⁸ J. B. Goodenough "Magnetism and the Chemical Bond". John Wiley & Sons, New York (1963)

aquellos pueden quedar en niveles discretos ($U > W$) o en bandas –aunque estrechas– ($W > U$). Además, su grado de ocupación se puede variar a través de la configuración d^n del ion de transición, a su vez condicionado por su estado de oxidación, lo que va a permitir la aparición de propiedades electrónicas (eléctricas, magnéticas, etc.) muy diversas e interesantes.

Tales propiedades, a su vez, se van a ver afectadas por aspectos estructurales tales como la desviación de los ángulos B-X-B del valor de 180° , parámetro que influye directamente sobre el grado de localización/deslocalización electrónica,⁴⁷ así como sobre la fortaleza y naturaleza de las interacciones magnéticas, que pueden incluso pasar de ser ferromagnéticas a antiferromagnéticas.⁴⁸

Además, estos electrones “ d ” suelen presentar un carácter intermedio entre las dos situaciones extremas de electrones colectivos y electrones localizados y pueden pasar de un régimen a otro, con relativa facilidad, en función de distintas variables (temperatura, presión, campo magnético, composición química, dimensionalidad de la estructura, etc. Y, próximos a dicha transición, pueden dar lugar a comportamientos muy interesantes (entre ellos superconductividad, magnetorresistencia, segregación electrónica de fases, orden de carga, etc.).

Sobre esta base y tomado como referencia la tabla periódica de los elementos (que para nosotros los químicos es lo que al pintor su paleta de colores), veamos seguidamente cómo, utilizando la estrategia sencilla, pero muy eficaz, de realizar cambios composicionales en una perovskita de partida (tales como la sustitución total o parcial de los distintos iones o la creación de no estequiometría) se pueden obtener sólidos variados con propiedades diferentes y aun modulables:

a. Sustituciones isovalentes

Si en el compuesto SrTiO_3 , una perovskita con la estructura cúbica ideal, sustituimos completamente el catión divalente estroncio por el de bario, de su mismo grupo de la tabla periódica, pero de mayor tamaño, el compuesto resultante es BaTiO_3 .

Bien, pues este compuesto fue la primera perovskita sintética que “saltó a la fama”, ya en los años 40 del siglo pasado, cuando se vio que presentaba una constante dieléctrica al menos 100 veces mayor que la de cualquier otro material conocido hasta el momento. Esto la hacía especialmente

útil para almacenar carga eléctrica en condensadores, componentes importantes en los transmisores de radio, cruciales en aquellos años en el que el mundo se hallaba sumido en la Segunda Guerra Mundial, así que tampoco es demasiado sorprendente que este compuesto se descubriera, casi simultáneamente en EEUU, Japón y la Unión Soviética.

El origen de su comportamiento está directamente relacionado con su estructura cristalina que, a temperaturas inferiores a 120° C, ya no es cúbica, sino que experimenta transiciones de fase hacia polimorfos de menor simetría³⁶ (Fig. 7).

En todos éstos, y particularmente en la fase que es estable a temperatura ambiente (perovskita tetragonal) un aspecto muy destacado es el ligero desplazamiento de los cationes Ti^{+4} de su posición ideal en el centro de los octaedros $[\text{BO}_6]$ lo que a su vez ocasiona que la estructura cristalina pierda su centro de simetría. Así, en este compuesto que desde el punto de vista eléctrico es aislante (el Ti^{+4} es un ion d^0 , es decir, no tiene electrones en la banda d, por lo que no conduce la corriente eléctrica) aparecen dipolos eléctricos permanentes asociados a cada octaedro $[\text{TiO}_6]$. Dichos dipolos, además, se pueden orientar cooperativamente de forma paralela en presencia de un campo eléctrico dando lugar a polarizaciones netas muy elevadas que, además, se pueden invertir aplicando un campo eléctrico en sentido contrario.³⁹

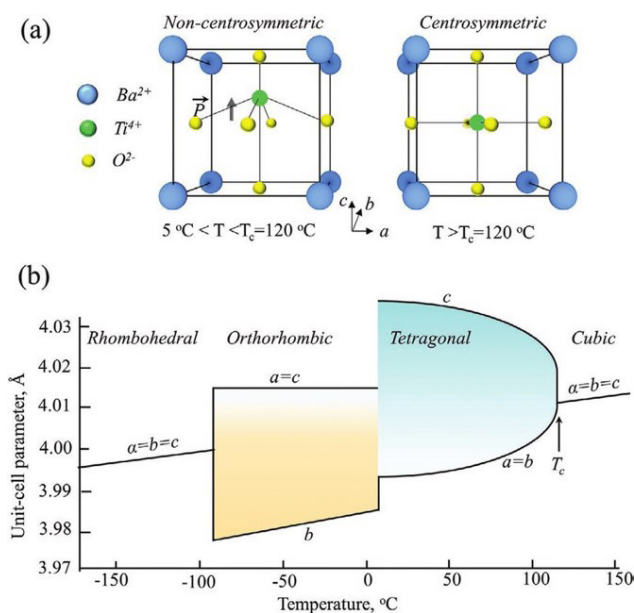


Figura 7: a) Estructura cristalina del BaTiO₃, representada con el origen en el catión A, lo que hace que el B aparezca en el centro de la celda unidad, Izquierda: polimorfo tetragonal no centrosimétrico en el que el catión titanio está desplazado con respecto a su posición ideal en el centro del octaedro; Derecha: polimorfo cúbico y centrosimétrico en el que se transforma a temperaturas superiores a 120°C. b) Rango de estabilidad térmica de los distintos polimorfos y evolución con la temperatura de sus parámetros de celda.

Por todo ello el BaTiO_3 es un extraordinario material ferroeléctrico a temperaturas inferiores a 120°C .

Esta propiedad desaparece si se supera dicha temperatura, ya que entonces el catión titanio retorna a su posición en el centro del octaedro, se cancelan los momentos dipolares y la estructura vuelve a ser centrosimétrica.

Desde su descubrimiento, las perovskitas ferroeléctricas han sido, y siguen siendo, muy demandadas por la industria electrocerámica, para condensadores de alta capacidad, de interés para almacenamiento de energía, como elementos capacitivos en circuitos miniaturizados, para aplicaciones de almacenamiento de información, en antenas de comunicación inalámbrica, etc.

Por ello, ya desde entonces se hicieron (y se siguen haciendo) muchos estudios para tratar de mejorar sus propiedades, entre ellos la sustitución parcial, y en proporciones variables, de diferentes elementos en las posiciones A y/o B de la estructura. Esto llevaría en su día al descubrimiento de las propiedades piezoeléctricas (posibilidad de modificar su polarización mediante la aplicación de presión) en otra de las cerámicas más importantes basadas en perovskita junto con los titanatos de bario y de titanato de plomo: la familia de circonatos-titanatos de plomo, más conocidos como PZTs ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$), en las que las posiciones B pasan a estar ocupadas por iones tetravalentes de zirconio y de titanio, presentes, hoy en día, en casi cualquier dispositivo que necesite de un material piezoeléctrico (tales como generadores de imagen por ultrasonidos, detectores sonar, sensores de presión, etc.)

b. Sustituciones aliovalentes

Otra alternativa para crear nuevos materiales puede consistir en reemplazar los iones A, B o incluso X por otros de carga distinta, sustituciones denominadas aliovalentes o heterovalentes. Tales sustituciones pueden inducir cambios muy significativos en las propiedades físicas de los materiales resultantes.

Para ilustrar esta posibilidad vamos a elegir un ejemplo basado en perovskitas de cobalto, sistemas en los que he trabajado bastante a lo largo de mi carrera.⁴⁹

⁴⁹ M. A. Señaris-Rodríguez  <https://orcid.org/0000-0002-0117-6855>

Como compuesto de partida tomaré el LaCoO_3 que, a bajas temperaturas, es aislante y presenta una susceptibilidad magnética muy pequeña. Además, al aumentar la temperatura las propiedades magnéticas y eléctricas de este material varían de manera peculiar como consecuencia de que el ión cobalto experimenta transiciones de espín activadas térmicamente.⁵⁰

En este compuesto se puede sustituir parcialmente el lantano trivalente, en posición A, por estroncio divalente, y en proporciones variables, obteniendo la serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 < x \leq 0.50$). En este caso, como en muchos otros, la electroneutralidad de los compuestos resultantes se mantiene mediante un cambio simultáneo en la valencia del catión cobalto, ion de la primera serie transición, que pasa a presentar valencia mixta (+3, +4).

Gracias a esta sustitución las propiedades de los materiales evolucionan hacia un comportamiento metálico y ferromagnético que se alcanza para $x = 0.50$.⁵¹

Los estudios que tuve el honor y el placer de realizar junto con el Prof. Goodenough, nos permitieron conocer en detalle cómo se producía ese cambio. Así tras preparar muestras puras con distintos grados de dopaje y realizar su caracterización detallada mediante medidas de magnetometría, resistividad, efecto Seebeck, etc. pudimos establecer un diagrama de fases electrónico, en el que se recogen los rangos de dopaje y de temperatura a la que aparecen los distintos comportamientos (semiconductor, metálico, superpararamagnético, vidrio de espín, ferromagnético, etc.) (Figura 8).

Y propusimos un modelo para dicha evolución que, de forma muy simplificada, se basa en que al dopar el material e introducirle huecos (portadores tipo p) se produce una segregación electrónica de fases, aunque desde el punto de vista composicional y estructural los compuestos resultantes sigan siendo homogéneos. Aparecen así, a nivel electrónico, zonas ricas en huecos (que son metálicas y ferromagnéticas) y otra fase pobre en huecos, la matriz, que es similar al compuesto sin dopar y que, al igual que aquel, experimenta transiciones de espín activadas térmicamente.

⁵⁰ M.A. Señarís-Rodríguez, J. B. Goodenough “ LaCoO_3 revisited”. *Journal of Solid State Chemistry* 116, p. 224-231(1995)

⁵¹ M.A. Señarís-Rodríguez, J. B. Goodenough “Magnetic and Transport Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 < x \leq 0.50$)”. *Journal of Solid State Chemistry* 118, p. 323-336 (1995)

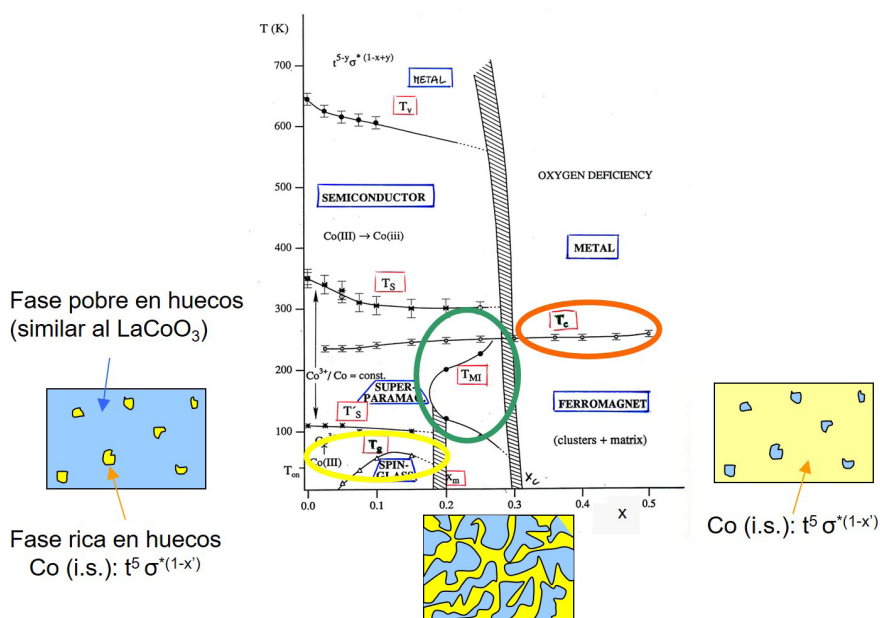


Figura 8: Diagrama de fases del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.50$) y esquema de la segregación de fases electrónica presente en estos compuestos (adaptado de la referencia 51)

Dependiendo de la cantidad relativa y distribución de ambas fases electrónicas (que desde el punto de vista cristalográfico son indistinguibles) y dependiendo de que percolen o no (tanto desde el punto de vista magnético como eléctrico) se pueden obtener los distintos comportamientos, que se resumen en el diagrama de fases (Fig. 8).

Cabe destacar que esta propuesta, que hicimos en su día, de estructura electrónica “inhomogénea” contrastó marcadamente con la visión clásica e imperante hasta el momento; y, en cierta manera, fue una visión pionera hoy ya mucho más extendida y posteriormente postulada y demostrada en otros sistemas como perovskitas de níquel, de cobre, de manganeso... ⁵²

Por otra parte, la existencia de esa segregación electrónica de fases da lugar a comportamientos peculiares, como transiciones metal-aislante

⁵² C. Renner, G. Aepli, B.G. Kim, Yeong-Ah Soh, S.-W. Cheong “Atomic-scale images of charge ordering in a mixed-valence manganite”. Nature 416, 518–521 (2002)

(M-I: *Metal/ Insulator*) en función de la temperatura, efectos diódicos, fenómenos de relajación, ruidos, envejecimiento, etc.⁵³

E incluso, a respuestas magnetorresistivas, es decir, a cambios en la resistividad eléctrica o resistividad del material al aplicarle un campo magnético, comportamiento que despierta gran interés desde el punto de vista tecnológico para el desarrollo de sensores magnéticos, memorias *RAM* magnetorresistivas, cabezas lectoras, así como en otras aplicaciones de espintrónica.⁵⁴

Así por ejemplo, en el caso de la perovskita de cobalto $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$, comparando la resistividad del material en presencia y ausencia de campo magnético, y expresando la MR (magneto-resistencia) en términos relativos (Ecuación 2) se obtienen valores máximos de MR de $\approx 60\%$ a 5K ($H=70\text{ kOe}$),⁵⁵ Fig. 9, que son bastante altos.

$$\text{MR (\%)} = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

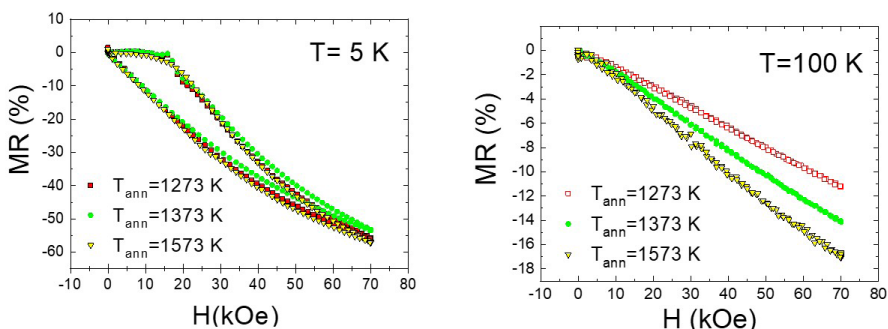


Figura 9: Magnetorresistencia del compuesto $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ a $T=5\text{K}$ y 100K , bajo un campo magnético aplicado máximo de 70 kOe .

⁵³ R.D. Sánchez, J. Mira, J. Rivas, M.P. Breijo, M.A. Señaris-Rodríguez "Magnetoresistance, temporal evolution and relaxation of the electrical resistivity in the reentrant semiconducting $\text{La}_{0.80}\text{Ba}_{0.20}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite". Journal of Materials Research 14, p. 2533-2539 (1999)

⁵⁴ G.A. Prinz "Spin polarized transport". Physics Today 48, p. 58-63 (1995)

⁵⁵ M. Sánchez-Andújar, J. Mira, J. Rivas, M. A. Señaris-Rodríguez "Phase Segregation as origin of magnetoresistance in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ ". Progress in Solid State Chemistry 35, p. 407- 414 (2007)

No obstante, estos valores son considerablemente inferiores a los que se encontraron, en las perovskitas de manganeso, manganitas, $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$; Ln^{+3} : tierras raras; M = cationes alcalinotérreos), para determinadas composiciones en las que estos materiales son ferromagnéticos y presentan una transición metal-aislante en la temperatura de Curie, y en las que el fenómeno puede llegar a alcanzar valores muy elevados, prácticamente del 100% (según la ec. 2), por lo que se acuñó el término de *magnetorresistencia colosal*⁵⁶ para referirse a él. Por ello, de nuevo las perovskitas y en particular las manganitas –inicialmente preparadas y estudiadas por G. H. Jonker y J.H. van Santen en los laboratorios de investigación de Philips en Holanda ya en los años 50-,⁵⁷ fueron objeto de numerosísimas investigaciones en la década 1995-2005, tratando de comprender el origen de dicho fenómeno y de obtener compuestos en los que la propiedad tuviera menor dependencia de la temperatura y apareciera bajo campos magnéticos menos intensos,⁵⁶ lo que finalmente fue un obstáculo de cara a aplicaciones tecnológicas. Sí, en cambio, se implementaron materiales con *magnetorresistencia gigante* (muy grande, aunque menor, claro, que la colosal) basados en multicapas magnéticas, por cuyo descubrimiento Albert Fert y Peter Grünberg recibieron el premio Nobel de Física en 2007.⁵⁸

En cualquier caso, el importante avance de conocimiento que derivó de los amplios estudios realizados en torno a la magnetorresistencia colosal en manganitas con variadas sustituciones aliovalentes fue la base que promovió el (re)surgimiento de otras temáticas, en especial la de materiales magnetoeléctricos multiferroicos, que en línea temporal sería el siguiente gran tema de investigación en el campo de las perovskitas.

Efectivamente, éste se dedicaría a la búsqueda de materiales multifuncionales en los que coexistan momentos magnéticos y dipolos eléctricos y en el que la polarización pueda ser controlada y modificada por aplicación de un campo magnético (y a su vez la magnetización pueda ser inducida por un campo eléctrico).⁵⁹

⁵⁶ C. N. R. Rao y B. Raveau “Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides”. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore (1998)

⁵⁷ G. H. Jonker y J.H. van Santen “Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure”. Physica XVI, p. 337-349 (1950)

⁵⁸ “The Nobel Prize in Physics 2007, The Royal Swedish Academy of Sciences”, <https://www.kva.se> (accedida el 4/3/2024)

⁵⁹ N.A. Spaldin, M. Fiebig “The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics”. Science 309, p. 391-392 (2005)

Este tipo de comportamiento es muy deseado y buscado, por ejemplo para su aplicación en dispositivos magneto-eléctricos y magneto-ópticos, memorias “multiestado”, etc.⁵⁹

No obstante, ésta es una combinación de propiedades muy especial y en general difícil de obtener en materiales monofásicos, puesto que los mecanismos habituales que dan lugar a ambos tipos de comportamientos resultan ser mutuamente excluyentes.⁶⁰ mientras que el comportamiento magnético está directamente relacionado con la presencia de cationes de transición con electrones desapareados, en general $B(d^n)$, el comportamiento ferroeléctrico suele estar relacionado con la presencia de cationes B con configuración d^0 que se desplazan de su posición de equilibrio y acaban induciendo la aparición de orden eléctrico.

Aun así, a día de hoy, se conocen algunos ejemplos, especialmente dentro de la familia de las perovskitas y lo más habitual es que pertenezcan al grupo de multiferroicos de tipo I (propios), en los que los órdenes eléctrico y magnético provienen de iones diferentes de la red cristalina, como en el caso de las perovskitas sustituidas de fórmula $AB_{1-x}B'_xO_3$ (por ejemplo, $B = Fe^{3+}$; $B' = Nb^V$), en el que el dopado en las posiciones B aporta iones con ambos tipos de comportamiento. No obstante, el acoplamiento entre ambas propiedades suele ser débil.

Más interesante es, desde luego, el caso de multiferroicos tipo II (impropios), mucho más escasos, en los que es el indicado orden magnético el que induce la aparición de orden eléctrico, lo que hace que el acoplamiento entre ambas propiedades sea mucho más fuerte que en el primer caso.

Un ejemplo de esta posibilidad lo constituye una perovskita de lutecio, en la que exactamente la mitad de los cationes manganeso de las posiciones B se sustituyen por iones cobalto, es decir, $LuMn_{0.50}Co_{0.50}O_6$. Como es relativamente frecuente para ese grado de sustitución ($x = 0.50$) con cationes de diferente carga, los iones manganeso y cobalto, en este caso en estados de oxidación +2 y +4 respectivamente, se ordenan en las tres direcciones del espacio dando lugar a lo que se conoce como *perovskitas dobles* en las que los tres parámetros de celda se doblan en relación a los de estructura madre, y que por ello pasan a formularse,

⁶⁰ N. Hill “Why are there so few magnetic ferroelectrics?” J. Phys. Chem. B 104, p. 6694-6709 (2000)

en general, como $A_2BB'X_6$, una subfamilia con algunos miembros destacados.⁶¹

El $\text{Lu}_2\text{Mn}^{+2}\text{Co}^{+4}\text{O}_6$, que preparamos y estudiamos por primera vez en nuestro laboratorio de la UDC durante la Tesis Doctoral de Susana Yáñez,⁶² es uno de ellos (Figura 10) ya que presenta una combinación muy interesante de propiedades: orden magnético a $T < 43$ K, (temperatura muy inferior a la del compuesto equivalente $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$, debido a que el tamaño mucho menor del Lu^{+3} , frente al La^{+3} , hace que los ángulos B-O-B se cierren considerablemente y disminuya la fortaleza de las interacciones magnéticas); ferroelectricidad a $T < 35$ K, y además un fuerte acoplamiento entre ambas (Fig. 10).⁶³

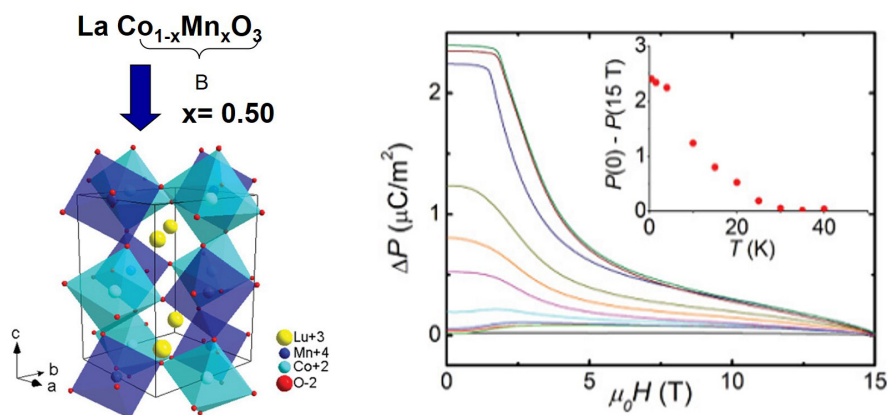


Figura 10: Estructura cristalina de la perovskita doble multiferroica $\text{Lu}_2\text{Mn}^{+2}\text{Co}^{+4}\text{O}_6$, izquierda, y demostración de la influencia del campo magnético sobre la polarización de este material, derecha (Figura adaptada de la ref. 63).

⁶¹ S. Vasala M. Karppinen “ $A_2B'B''O_6$ perovskites: A review”. Progress in Solid State Chemistry 43, p.1-36, (2015)

⁶² S.Yáñez Vilar, Tesis Doctoral “Materiales con alta constante dieléctrica, multiferroicos magnetoelectrónicos y magnetodieléctricos”. Universidad de A Coruña (2010)

⁶³ S. Yáñez-Vilar, E.D. Mun, V. Zapf, B.G. Ueland, J. Gadner, J.D. Thompson, J. Singleton, M. Sánchez-Andújar, J. Mira, N. Biskup, M. A. Señaris-Rodríguez, C. D. Batista “Multiferroic Behavior in the Double-Perovskite $\text{Lu}_2\text{MnCoO}_6$ ”. Physical Review B 84, 134427 (p.1-8) (2011)

En este material, como en los otros, pocos, multiferroicos tipo II que se conocen, la coexistencia tan especial de las dos propiedades está relacionada con la presencia de estructuras magnéticas poco convencionales, en general cicloidales, sinusoidales, etc., aunque en este caso concreto resulta ser colineal del tipo $\uparrow\uparrow\downarrow$ ⁶³ (Fig. 11, izda.). Y cuando se establecen provocan una ruptura de la simetría espacial del compuesto y la aparición del comportamiento magnetoelectrico; en el caso concreto de esta perovskita, $\text{Lu}_2\text{Mn}^{+2}\text{Co}^{+4}\text{O}_6$, por un mecanismo de magnetostricción⁶⁴ (Fig. 11, dcha).

Para investigar estos fenómenos, que son bastante complejos, hubo que utilizar una combinación de diferentes técnicas experimentales (difracción de neutrones en ausencia y presencia de campo magnético, magnetometría a.c. y d.c. en función de la temperatura y del campo magnético, medidas de calor específico, de permitividad dieléctrica en ausencia y presencia de campo magnético, de polarización eléctrica, resonancia de espín muónico, magnetometría Hall, etc.) y recurrir a colaboraciones científicas –quiero destacar especialmente la que mantuvimos con Vivien Zapf del laboratorio de altos campos magnéticos en Los Alamos National Laboratory de Estados Unidos- que permitieron reconstruir el complejo puzzle y comprenderlo.^{63,65}

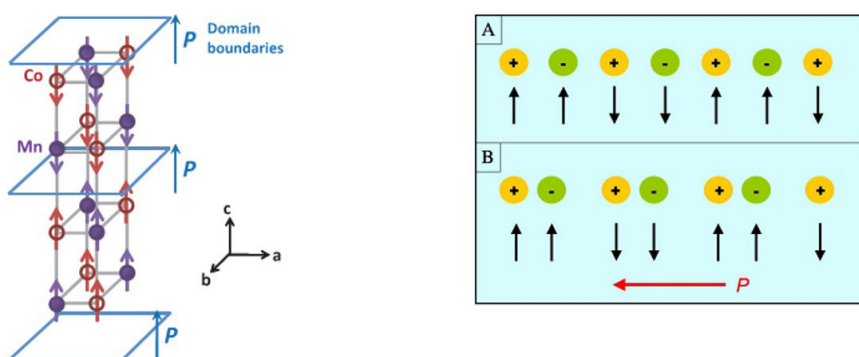


Figura 11: Estructura magnética de $\text{Lu}_2\text{Mn}^{+2}\text{Co}^{+4}\text{O}_6$ elucidada a partir de datos de difracción de neutrones (de la ref. 63), izquierda, y mecanismo de magnetostricción que da lugar a la aparición de ferroelectricidad, una vez que se establece el orden magnético, derecha (cortesía de D. Khomskii)

⁶⁴ J. van den Brink, D. I. Khomskii “Multiferroicity due to charge ordering”. Journal of Physics: Condensed Matter 20, 434217 (p.1-27) (2008)

⁶⁵ V. S. Zapf, B. G. Ueland, M. Laver, M. Lonsky, M. Pohlit, J. Müller, T. Lancaster, J. S. Möller, S. J. Blundell, Jo. Singleton, J. Mira, S. Yañez-Vilar, M. A. Señas-Rodríguez “Magnetization dynamics and frustration in the multiferroic double perovskite $\text{Lu}_2\text{MnCoO}_6$ ”. Physical Review B 93,134431 (p.1-7) (2016)

c. No estequiometría, defectos, politipoides, intrecrecimientos con otras estructuras, etc.

La estructura perovskita también es muy adaptable en el sentido de que, además de múltiples sustituciones en las posiciones A, B, e incluso en X (esto es: $ABO_{3-x}X_x$, como $BaTiO_{3-x}H_x$ ⁶⁶), tolera bastante bien otros defectos estructurales. Por ejemplo, y como ya adelantábamos, vacantes en las posiciones A o X, incluso con posibilidad de que dichos defectos aparezcan ordenados⁶⁷.

Así, por ejemplo, la deficiencia en oxígeno es muy común en perovskitas como las de manganeso $Ln_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ o de hierro $Ln_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ ⁶⁷ lo que, además, las convierte en buenas conductoras de ion óxido, propiedad muy demandada actualmente, por ejemplo, en dispositivos como pilas de combustible.

Otro ejemplo muy relevante perteneciente a esta categoría de perovskitas no estequiométricas son los famosos superconductores de alta temperatura $TRBa_2Cu_3O_7$ (TR= Y, tierras raras), que desde el punto

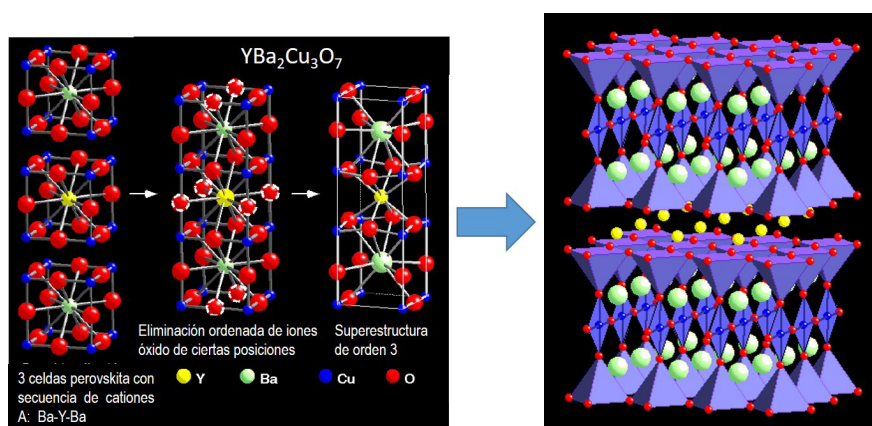


Figura 12: Construcción de la estructura cristalina del $YBa_2Cu_3O_7$, como superestructura de orden 3 de la perovskita; izquierda, y resaltando los poliedros de coordinación de los cationes de la estructura resultante, derecha. (cortesía de S.J. Heyes).

⁶⁶ Y. Kobayashi, O.J. Hernandez, T. Sakaguchi, T. Yajima, T. Roisnel, Y. Tsujimoto "An oxyhydride of $BaTiO_3$ exhibiting hydride exchange and electronic conductivity". Nature Materials 11, p. 507–511 (2012)

⁶⁷ R.J.D. Tilley "Perovskites: structure-property relationships". John Wiley & Sons, Chichester, UK (2016)

de vista estructural, Fig. 12 izquierda, son perovskitas triples deficientes en oxígeno,⁶⁸ en las que las posiciones A están ocupadas por los cationes $Y^{+3}(TR^{+3})$ y Ba^{+2} , en relación 1:2, las posiciones B por iones cobre y presenta dos posiciones oxígeno sin ocupar ya que sólo tiene 7 por fórmula unidad en vez de los 9 que le corresponderían si presentase la estequiometría ideal ($3 \times (ABO_3 \rightleftharpoons A_3B_3O_9)$). Además, este compuesto presenta una superestructura de orden 3 a lo largo de la dirección [001] debida tanto al ordenamiento de los cationes $Y^{+3}(TR^{+3})$ y Ba^{+2} a lo largo del eje c, en la secuencia Ba-TR-Ba, como al de las posiciones de oxígeno desocupadas (Fig. 12).

Como consecuencia, los átomos de cobre (que se encuentran en estado de oxidación formal +2 y +3) ya no están coordinados octaédricamente por iones de oxígeno, sino que parte de ellos quedan rodeados sólo por 5, y su geometría de coordinación pasa a ser una pirámide de base cuadrada, mientras que otros quedan rodeados sólo por cuatro oxígenos, en coordinación cuadrado-plana (Fig. 12, derecha).

En realidad, es difícil conseguir que la estequiometría de oxígeno sea efectivamente 7 (y por ello, habitualmente se formulan como $TRBa_2Cu_3O_{7-\delta}$). Y es precisamente ese contenido concreto de oxígeno, y por tanto ese estado de oxidación promedio de los cationes cobre (que a su vez implica un determinado número de huecos en su estructura electrónica) el necesario para que dichos cupratos tengan la temperatura crítica T_c más elevada que puede presentar, de 96.5 K⁶⁹, ya que ésta disminuye para contenidos menores hasta desaparecer para valores de $\delta > 0.6$.³²

El estudio de estos y otros defectos en este material y relacionados fue objeto de numerosísimas investigaciones para tratar de aclarar el origen de la propiedad, que en su día incluso llegó a asociarse directamente a su presencia, e intentar optimizarla.

⁶⁸ A. Santoro, F. Beech, M. Marezio, R. J. Cava "Crystal chemistry of superconductors: A guide to the tailoring of new compounds". Physica C: Superconductivity 156, p. 693–700 (1988)

⁶⁹ F. García-Alvarado, E. Morán, M. Vallet, J.M. González-Calbet, M.A. Alario, M.T. Pérez-Frías, J.L. Vicent, S. Ferrer, E. García-Michel, M.C. Asensio, "A new high temperature superconductor: $Ba_2SmCu_3O_{9-x}$ ". Solid State Communications 63, p. 507-510 (1987)

Este fue de hecho una parte muy importante de mi trabajo durante la realización de mi Tesis Doctoral⁷⁰ en el grupo del Profesor Alario, del que ya formaban parte otros brillantes doctorandos con nombre ilustres (Flaviano García Alvarado, Ulises Amador Elizondo, Alejandro Várez Álvarez, hoy catedráticos en otras Universidades) a quienes desde aquí quiero agradecer su gran apoyo en aquellos años, así como a otras estudiantes de doctorado que se incorporarían más tarde, entre ellas M^a del Carmen Blesa y Carmen Rial.

Por entonces se acababan de encontrar en muy corto intervalo de tiempo por cuatro familias de óxidos mixtos de cobre con estructura relacionada con la perovskita con este comportamiento, cada una con T_c más alta que la anterior, y en nuestro grupo (¡y en tantos otros!), soñábamos con poder encontrar pronto compuestos que presentasen dicho comportamiento a temperatura ambiente.

Y por si nuestro objetivo de búsqueda y preparación de nuevos superconductores de alta temperatura no fuera lo suficientemente ambicioso nos planteamos otro más difícil todavía que consistía en el desarrollo de materiales, que hoy denominaríamos multifuncionales, que presentaran simultáneamente dos propiedades parecidas pero muy diferentes: superconductividad de alta temperatura y además elevada conductividad iónica de litio.

Y es que a la vista de que la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (“Ybacuo” 123), es relativamente abierta y contiene además Cu^{2+} fácilmente reducible, decidimos utilizarlo como material anfitrión en reacciones de litiación –ampliamente utilizadas en la química de intercalación–⁷¹ y que realizábamos utilizando n-butil-litio como agente litiante. Efectivamente, conseguimos materiales que seguían siendo superconductores a la temperatura del “Ybacuo” $\approx 90\text{ K}$ a la vez que buenos conductores iónicos de litio ($T > 127^\circ\text{C}$).⁷²

⁷⁰ M.A. Señarís Rodríguez, Tesis Doctoral “Estudio microestructural y microanalítico de superconductores de alta temperatura y materiales relacionados”. Universidad Complutense de Madrid (1992)

⁷¹ A. J. Jacobson & L. F. Nazar “Intercalation Chemistry” p.1-37. Encyclopedia of Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd, Online © (2006) DOI: 10.1002/0470862106.ia098

⁷² M.A. Alario-Franco, E. Morán, A. Várez, M.A. Señarís-Rodríguez, U. Amador, C. Rial, C.J.D. Hetherington, A.M. Chippindale, P. Saint-Mard, E. Pahl, J. Santamaría “Mixed Conductors obtained by Chemical Lithiation of HTSC and Related Materials: An Overview”, p.507-513. Libro: “Solid State Ionics”, North-Holland. Amsterdam. Eds: M. Balkanski, T. Takahashi and H.L. Tuller (1990)

Como la técnica de difracción de RX sólo nos permitía detectar que el “Ybacuo” sufre transformaciones estructurales irreversibles durante el proceso, pero no establecer de qué tipo, recurrimos a distintas técnicas de caracterización microestructural y microanalítica asociadas al microscopio electrónico de transmisión para tratar de aclararlo.

Los resultados obtenidos mostraron que la introducción de litio provoca la aparición de defectos extensos perpendiculares al eje c de la matriz, y el estudio detallado de las imágenes de alta resolución combinado con el cálculo de imágenes indicó que, en esas zonas (en las que la distancia interplanar ha aumentado de 11.7 a 13.6 Å), están presentes los bloques perovskita básicos Ba-Y-Ba pero separados no ya por cadenas $[\text{CuO}_4]$ sencillas, como cabía esperar en una estructura 123, sino por cadenas $[\text{CuO}_4]$ dobles (Fig. 13), que de hecho son las que presenta el compuesto relacionado $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, que se acababa de conseguir preparar a presión atmosférica por aquel entonces.⁷³

Estos defectos, que aparecen aislados para bajos grados de litiación, se van ordenando progresivamente dentro de la matriz a medida que aumenta la litiación, dando lugar a distintos politipoides⁷⁴ (Fig. 14). Por ejemplo,

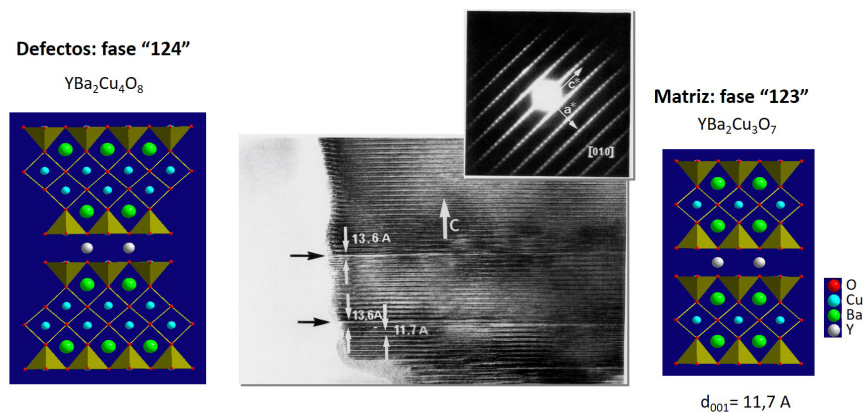


Figura 13: Defectos en la muestra “Ybacuo” 123 litada, caracterizados mediante las técnicas de microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones.

⁷³ D.M. Pooke, R.G. Buckley, M.R. Presland, J.L. Tallon “Bulk superconducting $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_4\text{O}_{15-\delta}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ prepared in oxygen at 1 atm”, Physical Review B 41, p. 6616-6620 (1990)

⁷⁴ M.A. Señas-Rodríguez, C. Hetherington, A. Várez, E. Morán, M.A. Alario-Franco “The Structural Consequences of the Chemical Insertion of Lithium in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ”. Journal of Solid State Chemistry 95, p. 388-396 (1991)

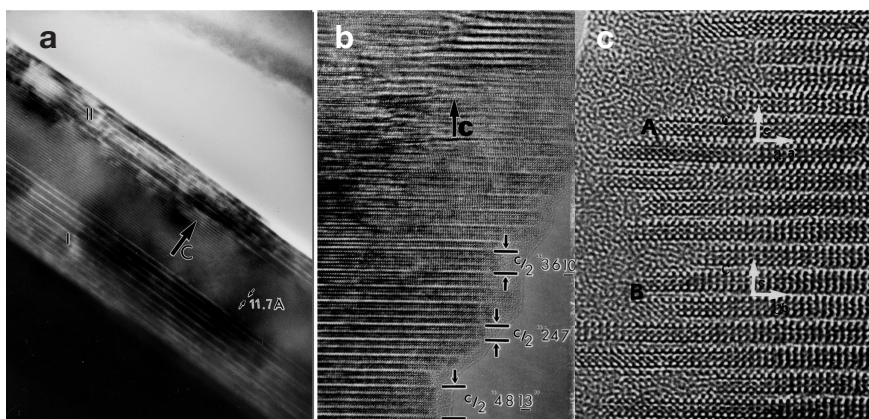


Figura 14: Imágenes de microscopía electrónica correspondientes a muestras con grados de litación más elevados, creciente según el orden $a < b < c$, y en las que va aumentando el número de defectos con respecto a las muestras con bajos grados de dopaje y estos se empiezan a ordenar localmente (figura 14b) hasta acabar formando completamente la fase 124 (figura 14c)

para contenido en litio ($x \geq 1.2$) tanto los diagramas de difracción de electrones como las imágenes indican que ya no tenemos la fase 123, sino que ésta se ha transformado en la fase 124, en la que efectivamente hay cadenas dobles $[\text{CuO}_4]$ entre todos los bloques perovskita (Figura 14c). No obstante, la estructura se ve claramente distorsionada y tensionada ya que la litación ha producido dicha transformación estructural tan intensa **¡a temperatura ambiente!**

Ese resultado tan sorprendente nos llevó a litiar también la fase 124, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, para tratar de obtener miembros superiores de la familia del “Ybacuo”, que hasta entonces no se conocían. Así logramos preparar dos nuevos miembros de la serie general $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n}$, no descritos antes en la bibliografía con estequiometrías $\text{YBa}_2\text{Cu}_5\text{O}_9$ (125) y $\text{YBa}_2\text{Cu}_6\text{O}_{10}$ (126) en las que los bloques perovskita aparecen separados esta vez por 3 o 4 cadenas tipo $[\text{CuO}_4]$,⁷⁵ (Figura 15).

Todo esto enlaza directamente con la casuística más amplia de la posibilidad de intercrecimientos ordenados (o desordenados) de la perovskita con capas de otras estructuras.

⁷⁵ M.A. Señarís-Rodríguez, A.M. Chippindale, A. Várez, E. Morán, M.A. Alario-Franco. “A Novel “126” Phase of the family of $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n}$ High Temperature Superconducting Materials.” *Physica C* 172, p. 477-480 (1990)

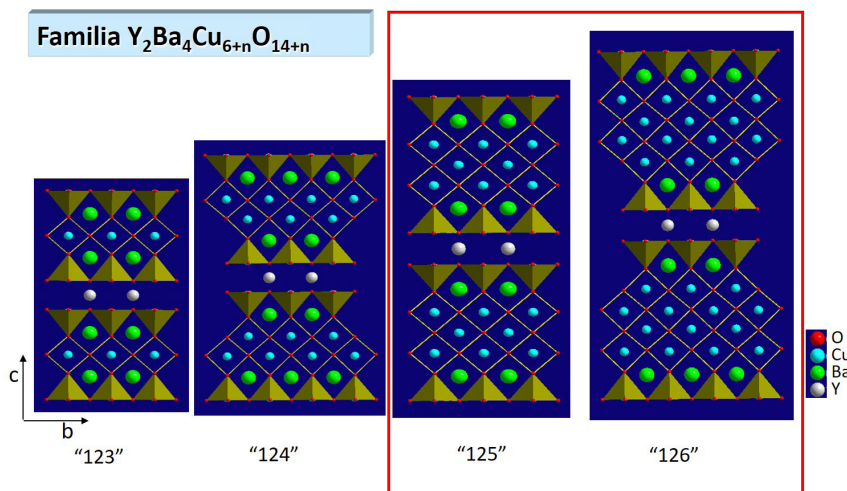


Figura 15: Nuevas fases 125 y 126 de la familia $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ obtenidas por litiación del compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ comparadas con las fases previamente conocidas 123 y 124

Por ejemplo, la introducción de planos Bi-O (o Tl-O) en cupratos superconductores, surgiendo así nuevas familias de compuestos en los que además existe una correlación entre el número de dichos planos por celda unidad y la T_c del material, (Fig. 16) .

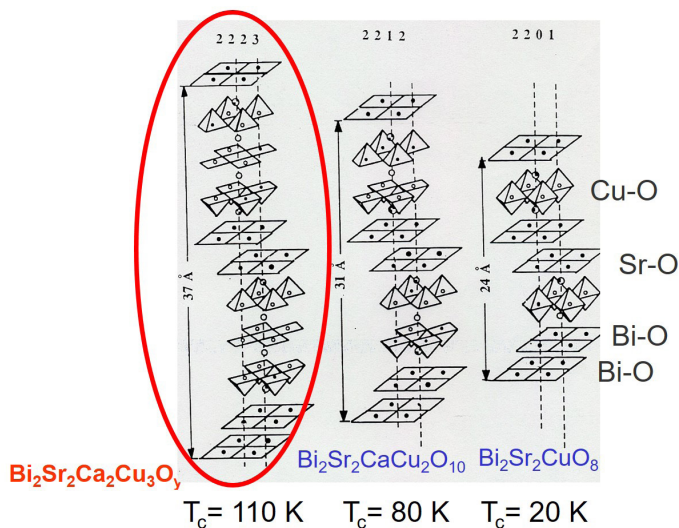


Figura 16: Estructuras cristalinas de distintos cupratos superconductores de bismuto, y temperaturas críticas que presentan.

De hecho, el primer trabajo que abordé en mi Tesis tuvo por objetivo intentar la estabilización de la llamada fase 2223, la que tiene la T_c más elevada, mediante dopaje con cantidades adecuadas de plomo, $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$) y tratamientos térmicos apropiados a alta temperatura.⁷⁶

Otro ejemplo de estructuras modulares por intercrecimientos lo constituyen las series de Ruddlesden-Popper $(\text{AO})(\text{ABO}_3)_n$, ($1 \leq n \leq \infty$), cuyos miembros se caracterizan estructuralmente por presentar a lo largo del eje cristalográfico que se suele denominar c bloques perovskita – constituidos por n planos de octaedros $[\text{BO}_6]$ – separados por capas AO tipo cloruro sódico (Fig. 17). Cuando $n = \infty$ nos encontramos con la perovskita 3D de partida y, desde esa situación, la dimensionalidad de la estructura cristalina va disminuyendo progresivamente hasta llegar al caso en que $n = 1$ (Fig. 17), que se corresponde ya con una estructura bidimensional, denominada tipo K_2NiF_4 , y a la que muchas veces en la bibliografía se hace referencia como perovskitas bidimensionales.

Fue en un compuesto con esta última estructura, de fórmula $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, en la que, como ya mencionamos, Berdnorz y Müller descubrieron la superconductividad.

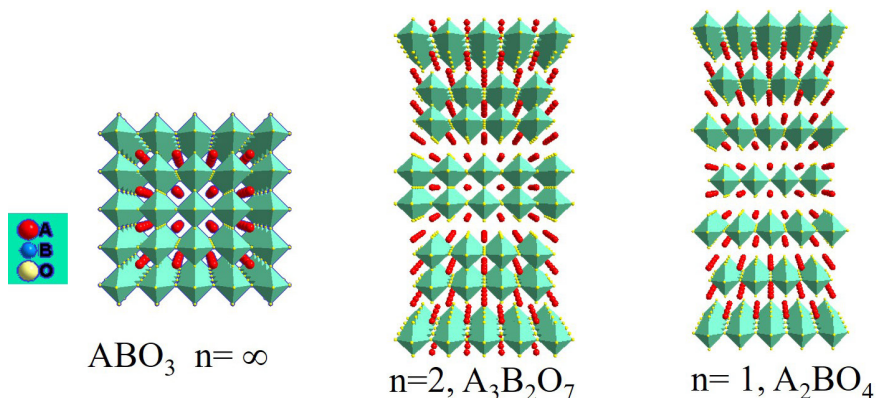


Figura 17: Fases de Ruddlesden-Popper $(\text{AO})(\text{ABO}_3)_n$, ($1 \leq n \leq \infty$).

⁷⁶ M. A. Señarís-Rodríguez, F. García-Alvarado, E. Morán, M. A. Alario Franco, M. A. González, J. L. Vicent, J. Ibáñez. "The Effect of Lead Addition To The Bi–Cu High T_c Superconductors: Phase Separation". *Physica C* 162–164, p. 85- 86 (1989)

Otro rasgo interesante es que, la variación en la dimensionalidad de los compuestos que pertenecen a las distintas series de Ruddlesden-Popper hace que, por ejemplo, las propiedades de magneto-transporte se vean muy afectadas y vayan cambiando, lo que también constituye una estrategia de interés para modularlas, como estudiamos ampliamente en la Tesis Doctoral de Manuel Sánchez Andújar sobre fases de Ruddlesden-Popper de cobalto.⁷⁷

3.1.2. ELABORANDO PEROVSKITAS HÍBRIDAS ORGÁNICO-INORGÁNICAS

En contraposición a las perovskitas oxídicas, que ya tienen un larga y bien establecida trayectoria en Química del Estado Sólido, las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas también de fórmula general ABX_3 , son una familia mucho más reciente y emergente de materiales que integran en esta estructura componentes inorgánicos y orgánicos (que se sitúan en posiciones A y/o X). Entre los cationes orgánicos que se pueden colocar en posiciones A abundan los alquilamonio, arilamonio, etc. que suelen ser monovalentes; y en posiciones X, además de haluros, ligandos bidentados puente como formiato, dicianamiduro, azida, cianuro, etc., también normalmente monovalentes, que se unen a los cationes B, normalmente en estado de oxidación +2, formando el esqueleto $[BX_6]$, como se representa esquemáticamente en la figura 18.

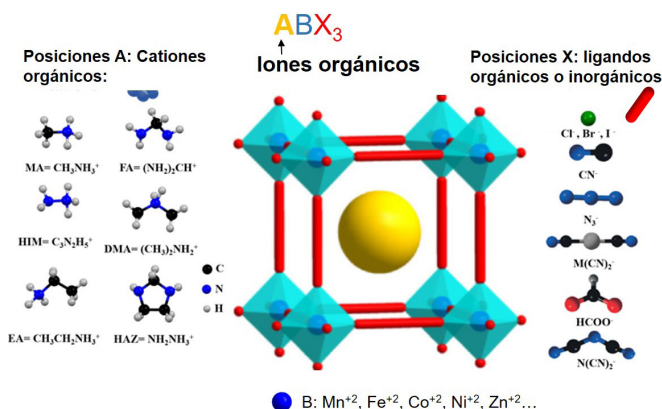


Figura 18: Representación esquemática de la estructura cristalina de las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas.

⁷⁷ M. Sánchez Andújar, Tesis Doctoral “Fases de Ruddlesden-Popper de cobalto y materiales relacionados: síntesis, caracterización y propiedades de magnetotransporte”. Universidad de A Coruña (2002)

Aunque había algunos estudios previos en la bibliografía sobre este tipo de compuestos, el interés por conocerlos más a fondo y establecer relaciones estructura-propiedades para modular aquellas surge fundamentalmente en tres frentes distintos: a partir, aproximadamente, de 2004 en el contexto de nuevos materiales con propiedades magnéticas; de 2007 en relación con materiales con propiedades dieléctricas y multiferroicas; y de 2009 en relación con las extraordinarias propiedades optoelectrónicas que se descubrieron en algunos de estos compuestos.

Desde entonces se empezó a preparar, y a estudiar más sistemáticamente, muchos más miembros de distintas familias de perovskitas híbridas, entre ellas: formatos, azidas y perovskitas halogenadas.

Y, a medida que aumentaba el número de compuestos conocidos, se empezó a intuir que, al igual que en el caso de las perovskitas oxídicas, los tamaños de A, B y X debían guardar una cierta relación geométrica para que se pudiera estabilizar este tipo de estructura. No obstante, el hecho de que algunos de los iones en ellos presentes sean poliatómicos e incluso de formas diversas, añadía dificultades adicionales con respecto a las perovskitas oxídicas.

Este problema fue abordado brillantemente por Cheetham y Kieslich⁷⁸ en 2014, asumiendo que la forma de los cationes A se podía asimilar a una esfera, cuyo radio se podía estimar a partir de datos cristalográficos, como:

$$r_{Aeff} = r_{mass} + r_{ion} \quad (\text{Ec. 3})$$

siendo r_{mass} la distancia desde el centro de masas de la especie poliatómica al átomo más alejado del centro (excluyendo átomos de H) y r_{ion} el radio iónico de ese átomo. Por otra parte, asimilaron la forma de los aniones X a la de un cilindro con un radio efectivo r_{xeff} y una altura efectiva h_{xeff} .

A continuación, introdujeron estos parámetros en una ecuación modificada del factor de tolerancia de Goldschmidt (FT extendido, α) que reformularon como,

$$\alpha = \frac{r_{Aeff} + r_{xeff}}{\sqrt{2} (r_B + 0.5 h_{xeff})} \quad (\text{Ec. 4})$$

⁷⁸ G. Kieslich, S. Sun, A.K. Cheetham “Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog”. Chemical Science 5, p. 4712–4715 (2014)

Y de modo análogo al caso de las perovskitas oxídicas encontraron que este factor de tolerancia extendido identifica una ventana de estabilidad $\alpha = [0.8-1]$, en la que híbridos orgánicos-inorgánicos con estequiometría ABX_3 presentan estructura perovskita.

Este enfoque ha tenido mucho éxito en perovskitas híbridas con aniones X poliatómicos cortos, como azidas, formiatos, cianuros o borohidruros. Sin embargo, también tiene algunas limitaciones, especialmente cuando hay una contribución covalente importante a los enlaces B-X o, cuando en la estructura hay cationes A bastante grandes y anisótropos e iones X largos, como por ejemplo las perovskitas de dicianamiduro con fórmula general $[A][M(dca)_3]$ ($dca = [N(CN)_2]^-$ dicianamiduro).⁷⁹

Para este segundo caso recientemente hemos propuesto una modificación a la manera de estimar el radio de A^{79} que proporciona valores más aproximados, lo que hace que funcione mejor el factor de tolerancia extendido de la ecuación 4 y que por tanto sea una herramienta más útil para el desarrollo de nuevos compuestos pertenecientes a esta familia emergente. Además demostramos que la forma del catión A (que evaluamos a través de su globularidad, es decir su desviación con respecto a una esfera) también juega un papel importante en la estabilización de la estructura perovskita.⁷⁹

La utilización de ligandos de diferentes longitudes permite obtener cavidades de distintos tamaños e incluso formas, y en general mucho mayores que en el caso de las perovskitas puramente inorgánicas, como se puede ver en la Fig. 19, lo que permite introducir en ellas una gran variedad de cationes orgánicos (o inorgánicos) que tengan el tamaño y forma adecuada, lo que a su vez abre numerosas posibilidades.⁸⁰

Surgen así las distintas familias de perovskitas formiato, dicianamida, azida, etc., en función de cual sea el ión que ocupa la posición X de la estructura ⁸⁰ (Fig. 19).

⁷⁹ J. García-Ben, A. García-Fernández, P. Dafonte, I. Delgado, U. B. Cappel, S. Castro, M. Sánchez-Andújar, J.M. Bermúdez-García, M.A. Señarís-Rodríguez “Narrowing the tolerance factor limits for hybrid organic dicyanamide-perovskites”. *Journal of Solid State Chemistry* 316, 123635 (p.1-10) (2022)

⁸⁰ J. García-Ben, L.N. McHugh, T.D. Benett, J.M. Bermúdez-García, “Dicyanamide-perovskites at the edge of dense hybrid organic-inorganic materials”. *Coordination Chemistry Reviews* 455, 214337 (p. 1-24) (2021)

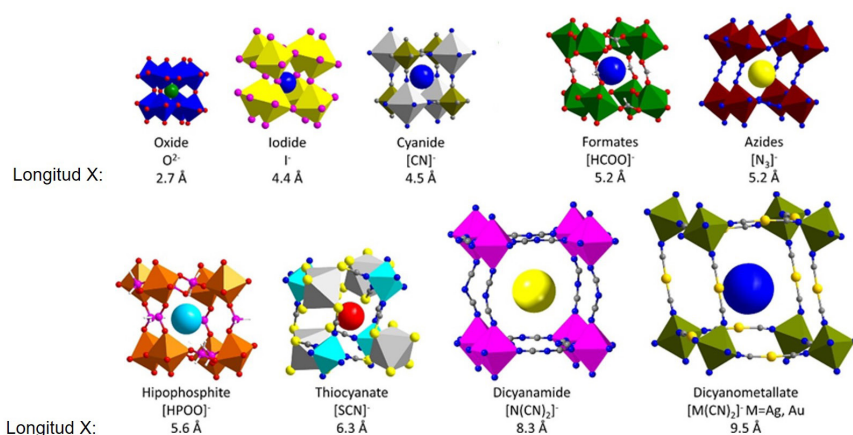


Figura 19: Representación de las estructuras cristalinas de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas con diferentes ligandos X, comparándolas con las de las perovskitas oxídicas (arriba, izquierda) y el híbrido poroso MOF-5 (abajo, derecha). Dependiendo de la longitud de los ligandos se obtienen cavidades A de distintos tamaños. Figura tomada de la referencia 80 (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

La introducción de componentes de naturaleza orgánica y/o poliatómicos en la estructura introduce, además, flexibilidad estructural y funcionalidades adicionales a los que pueden presentar las perovskitas puramente inorgánicas.

Entre ellas destacan,⁸⁰ por ejemplo (Fig. 20):

- La posibilidad de inclinación de octaedros hasta ángulos mucho mayores que en el caso de las perovskitas convencionales (llegando, así, a ángulos de hasta 45°, lo que se denominó como “tilting” extremo) para, por ejemplo, acomodar mejor a cationes A alargados.
- Giros de octaedros no convencionales, por ejemplo filas enteras de octaedros rotando en el mismo sentido, rotaciones que son imposibles en las perovskitas con un ión monoatómico en posición X (como las oxídicas), que tienen más restricciones.
- Incluso desplazamientos de columnas enteras de octaedros $[BX_6]$ “*columnar shift*”,⁸¹ nueva distorsión estructural sólo encontrada en

⁸¹ H.L.B. Boström, J.A. Hill, A.L. Goodwin “Columnar shifts as symmetry-breaking degrees of freedom in molecular perovskites”. *Physical Chemistry, Chemical Physics* 18, p. 31881–31894 (2016)

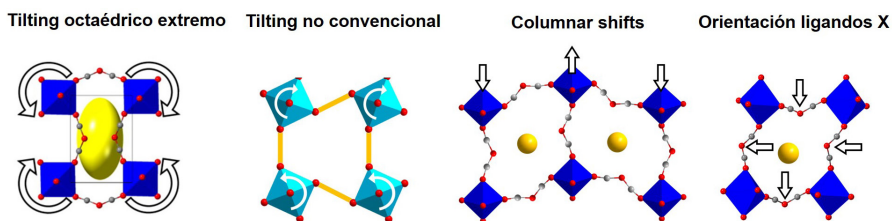


Figura 20: Ejemplos de distorsiones estructurales que puede aparecer en perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas (Figura cortesía de J.M. Bermúdez)

perovskitas híbridas y que abre la posibilidad de que, por ejemplo, desde el punto de vista cristalográfico, se pierda un centro de inversión en la estructura y aparezcan nuevas propiedades.

- Y, así mismo, fenómenos relacionados con la posibilidad de distintos modos de coordinación de los ligandos o incluso una determinada orientación de los mismos.

Además, en estos sistemas, que son bastante complejos estructuralmente, las diferencias de energía entre las distintas configuraciones posibles suelen ser pequeñas por lo que experimentan, con relativa facilidad, transiciones de fase estructurales que pueden inducirse mediante la aplicación de estímulos externos como temperatura, presión, luz, etc.

Dichas transiciones pueden, además, dar lugar a fenómenos de tipo orden-desorden relacionados con los iones A y/o X: en unas determinadas condiciones, por ejemplo, a bajas temperaturas, éstos pueden estar en posiciones fijas y bien definidas; y en otras, a temperaturas más altas, pueden deslocalizarse localmente entre varias posiciones (desordenarse), con las consecuencias que ello puede tener para las propiedades de estos sistemas.

También es muy relevante la posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno entre el catión A y el esqueleto de la estructura (el “*framework*”, en nomenclatura en lengua inglesa), aspecto que, como veremos, tiene a su vez gran influencia sobre el rango de estabilidad térmica de la fase, facilidad/dificultad de transiciones de fase entre distintos polimorfos, propiedades dieléctricas, multiferroicas, conductividad etc.

Además, al igual que en el caso de las perovskitas oxídicas, se puede ampliar el número de perovskitas híbridas haciendo sustituciones

parciales⁸² en posiciones A, por ejemplo, $[(MA)_{1-x}(FA)_x]PbI_3$, en B (como en: $[(CH_3)_2NH_2]_2[NaFe(HCOO)_6]$), o en X (por ejemplo $(MA)PbI_{3-x}Cl_x$) así como haciendo intercrecimientos con otras estructuras, obteniendo por ejemplo fases de Ruddlesden-Popper $(RNH_3)_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$.⁸³

Así, a pesar de su relativa “juventud” ya empieza a haber un número considerable de perovskitas híbridas y muchas de ellas son materiales con propiedades funcionales, e incluso multifuncionales, muy destacadas.⁸²

Por ejemplo:

Propiedades magnéticas cooperativas:

Pueden aparecer en el caso de que la posición B esté ocupada por iones de transición con electrones desapareados y las posiciones X por ligandos cortos, normalmente de un máximo de 3 átomos (porque si no, se debilitan demasiado las interacciones magnéticas indirectas a través de ellas, que en cualquier caso no son tan intensas como en las perovskitas oxídicas, por lo que las temperaturas de orden magnético suelen ser inferiores). Este es el caso de los formatos de dimetilamonio con cationes de la primera serie de transición, que son ferrimagnéticos débiles con T_c de hasta ~ 36 K,⁸⁴ o la azida de manganeso y tetrametilamonio en la que la temperatura de Curie llega a ser de casi 70 K.⁸⁵

Además, pueden presentar otros fenómenos magnéticos interesantes como: fuerte anisotropía magnética, curvas de histéresis peculiares,

⁸² W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao, R.H. Friend, A.K. Cheetham “Chemically diverse and multifunctional hybrid organic-inorganic perovskites”. *Nature Reviews Materials* 2, 16099 (p.1-18) (2017)

⁸³ A. García-Fernández, E. J. Juárez-Pérez S. Castro-García, M. Sánchez-Andújar, M.A. Señaris-Rodríguez “Hybrid organic-inorganic perovskites: a spin-off of oxidic perovskites” en el libro “Perovskites and other framework structure crystalline materials: New trends and Perspectives” p.143 -175. Eds: P. Saint-Grégoire y M. Smirnov. Collaborating Academics (2021)

⁸⁴ X.Y. Wang, L. Gan, S-W Zhang, S. Gao “Perovskite-like Metal Formates with Weak Ferromagnetism and as Precursors to Amorphous Materials”. *Inorganic Chemistry* 43, p. 4615-4625 (2004)

⁸⁵ L.C. Gómez-Aguirre, B. Pato Doldán, A. Stroppa, L-M Yang, T. Frauenheim, J. Mira Pérez, S. Yáñez-Vilar, R. Artiaga, S. Castro-García, M. Sánchez-Andújar, M.A. Señaris-Rodríguez “Coexistence of three ferroic orders in the multiferroic compound $[(CH_3)_4N][Mn(N_3)_3]$ with perovskite-like structure”. *Chemistry - A European Journal* 22, p. 7863 -7870 (2016)

reordenamientos de espín, separación de fases magnéticas, distorsiones Jahn-Teller cooperativas y orden orbital,⁸⁶ etc.

Propiedades dieléctricas:

Aparte de los mecanismos presentes en las perovskitas oxídicas para la aparición de este tipo de propiedades, una posibilidad adicional propia de las perovskitas híbridas es la asociada a la presencia de cationes polares en la posición A, por ejemplo el dimetilamonio $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ (DMA).

Este es el caso del formiato de manganeso $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$, en el que observamos había una transición dieléctrica pronunciada a 190 K, asociada a una transición de fase inducida térmicamente entre dos polimorfos⁸⁷ (Fig. 21):

- El de temperaturas inferiores a la de transición, polimorfo de baja temperatura, en el que los cationes DMA están ordenados en la estructura con una distribución tal que sus momentos dipolares se disponen de forma antiparalela dando lugar a una fase antiferroeléctrica.
- Una fase de alta temperatura, cuando ésta es superior a la temperatura de transición, en la que los enlaces de hidrógeno que mantienen a dichos iones DMA fijos y estáticos en sus posiciones

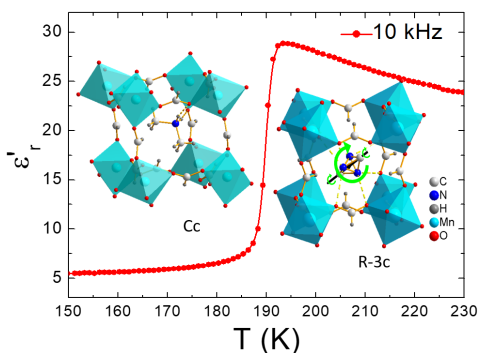


Figura 21: Transición dieléctrica en el formiato $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ con estructura perovskita y cambios estructurales en los polimorfos de alta y baja temperatura que la ocasionan (figura de la referencia 88)

⁸⁶ B. Pato-Doldán, L.C. Gómez Aguirre, A.P. Hansen, J. Mira, S. Castro-García, M. Sánchez-Andújar, M.A. Señaris-Rodríguez, V. Zapf J. Singleton “Magnetic transitions and isotropic versus anisotropic magnetic behaviour of $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ M = Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} metal-organic perovskites”. Journal of Materials Chemistry C 4, p. 11164-11172 (2016)

⁸⁷ M. Sánchez-Andújar, S. Presedo, S. Yáñez-Vilar, S. Castro-García, J. Shamir, M.A. Señaris-Rodríguez “Characterization of the order-disorder dielectric transition in the hybrid organic-inorganic perovskite-like formate $\text{Mn}(\text{HCOO})_3[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$ ”. Inorganic Chemistry 49, p. 1510-1516 (2010)

se rompen (dado que la energía térmica es superior a su fortaleza), y los cationes DMA tienen la libertad de rotar en la cavidad, como un rotor molecular, por lo que sus momentos dipolares se promedian y dan lugar a una fase paraeléctrica.

Conviene indicar que el proceso es reversible, por lo que si se disminuye la temperatura se congela dicho movimiento y se vuelve a la situación inicial.

La temperatura de dicha transición se puede modular ya que depende de la fortaleza de los enlaces de hidrógeno que, a su vez, compiten con los enlaces M-O. Así por ejemplo con la sustitución de Mn^{+2} por Mg^{+2} se consigue subir la temperatura de transición a prácticamente la temperatura ambiente,⁸⁸ obteniendo un material mucho más interesante desde el punto de vista tecnológico.

Propiedades multiferroicas:

Además de compuestos con propiedades magnéticas o propiedades de orden eléctrico, también se pueden conseguir perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas que presenten ambos tipos de comportamiento simultáneamente.

La alternativa relativamente más fácil es diseñar multiferroicos de tipo I, en los que el esqueleto de la estructura sea el responsable del comportamiento magnético mientras que un catión A, que presente un momento dipolar asociado, sea el responsable del orden eléctrico cooperativo. Un ejemplo sería el ya citado formiato de manganeso con catión dimetilamonio DMA en posición A, con fórmula $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$.

Mucho más difícil es conseguir multiferroicos tipo II, bastante más escasos. El formiato de cobalto y metilamonio, de fórmula $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$, con estructura perovskita, fue el primer híbrido orgánico-

⁸⁸ B. Pato-Doldán, M. Sánchez-Andújar, C. Gómez-Aguirre, S. Yañez Vilar, J. López Besteiro, C. Gracia-Fernández, S. Castro-García and M. A. Señaris-Rodríguez "Near Room Temperature Dielectric Transition in the Perovskite Formate Framework $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$. Physical Chemistry Chemical Physics 14, p 8498 - 8501 (2012)

inorgánico en el que demostramos esta segunda posibilidad,⁸⁹ en la que ambos tipos de orden tienen un mismo origen y están acoplados.

En este compuesto el catión en posición A, el metilamonio, deforma marcadamente la cavidad (Fig. 22, izquierda) e induce una serie de distorsiones en la estructura. Además, dicho catión crea un complejo sistema de enlaces de hidrógeno, algunos de ellos asimétricos, con el esqueleto (Fig. 22, izquierda). El extraordinario comportamiento multiferroico surge cuando se produce un reordenamiento de los espines magnéticos de los iones cobalto, mediado por los iones formiato, lo que a su vez provoca ligeros desplazamientos de iones en la red, y acaba destruyendo el centro de simetría del cristal, dando lugar a la aparición de ferroelectricidad inducida magnéticamente (Fig. 22, centro). Polarización que, además, demostramos se puede invertir aplicando el campo magnético en sentido contrario (Fig. 22, derecha), confirmando la existencia de acoplamiento magnetoelectrico en esta perovskita.⁸⁹

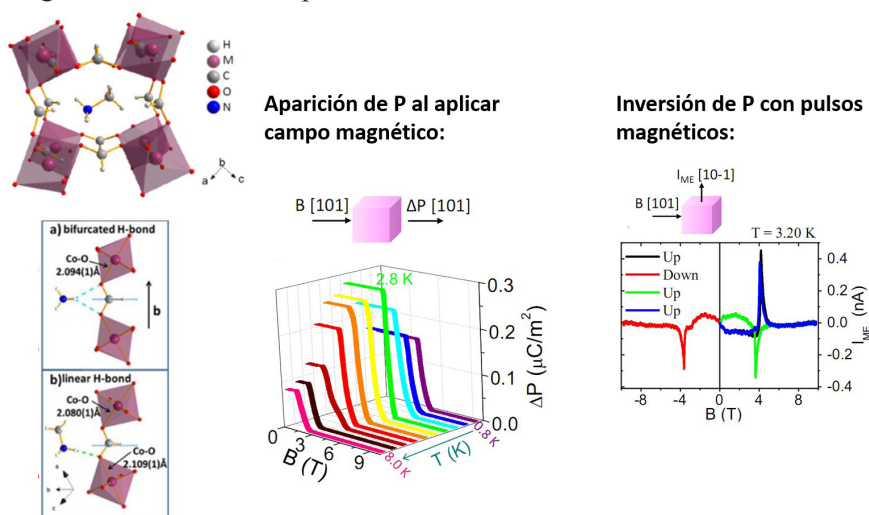


Figura 22: Detalles de la estructura cristalina de la perovskita híbrida multiferroica $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$, izquierda y demostración de que presenta polarización inducida magnéticamente, centro, cuya dirección se puede invertir con el campo, derecha.

⁸⁹ L.C. Gómez-Aguirre, B. Pato Doldán, J.Mira Pérez, S. Castro-García, M.A. Señarís-Rodríguez, M. Sánchez-Andújar, J. Singleton, V. Zapf "Magnetic field-induced multiferroic behavior in $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ Metal-Organic Framework". Journal of the American Chemical Society 138, p. 1122-1125 (2016)

Propiedades optoelectrónicas:

En las última década las perovskitas híbridas con $X \in$ haluro han adquirido un enorme protagonismo como materiales semiconductores con excelentes propiedades optoelectrónicas de enorme interés para aplicaciones fotovoltaicas, diodos emisores de luz (LEDs), fotodetectores, diodos de efecto campo, etc.⁹⁰ que han hecho que se las conozca como ***perovskitas solares***.

Hasta tal punto son famosas actualmente que cuando en internet se teclea la palabra perovskita (*“perovskite”*, en inglés) gran parte de los resultados que propone tienen que ver directamente con este tipo de materiales y propiedades.

Sin duda el interés en este tipo de compuestos se disparó cuando se descubrieron las propiedades fotovoltaicas sin parangón en el ioduro de plomo y metilamonio $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3), que fueron la base de celdas solares cuya eficiencia de conversión aumentó significativamente en pocos años: desde el $\approx 4\%$ en 2009, se pasó a casi el 23% en 2017, estando éstas actualmente ya por encima del 26% , sin duda un desarrollo espectacular comparado con el de otras tecnologías fotovoltaicas emergentes e incluso con los sistemas clásicos basados en Si y relacionados (Figura 23).⁹¹

Estas perovskitas solares, en las que se han probado múltiples sustituciones (tanto en la posición A, en la que también funcionan muy bien los cationes grandes como formamidinio, Cs^+ , etc.: como en la posición B: Pb^{+2} , Sn^{+2} , Ge^{+2} , y X: Cl^- , Br^- , I^-) e incluso cambios en su dimensionalidad para tratar de modificar sus características electrónicas, tienen además la gran ventaja de que se pueden preparar y procesar fácilmente.⁹² Por ejemplo utilizando métodos en disolución, sencillos y baratos (entre ellos co-evaporación, recubrimiento por centrifugación (*“spin-coating”*), e incluso impresión a partir de una pasta con la perovskita) lo que las hace muy atractivas frente a los otros materiales y dispositivos fotovoltaicos,

⁹⁰ P.N. Rudd, J. Huang “Metal ions in halide perovskite materials and devices” Review, Focus in perovskite materials, Trends in Chemistry vol 1, p.394-409 (2019)

⁹¹ <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accedida el 2/2/24)

⁹² J Shamsi, Surban A, M. Imran, L. De Trizio, L. Manna” Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and their Optical Properties”. Chemical Reviews 119, p. 3296–348 (2019)

Best Research-Cell Efficiencies

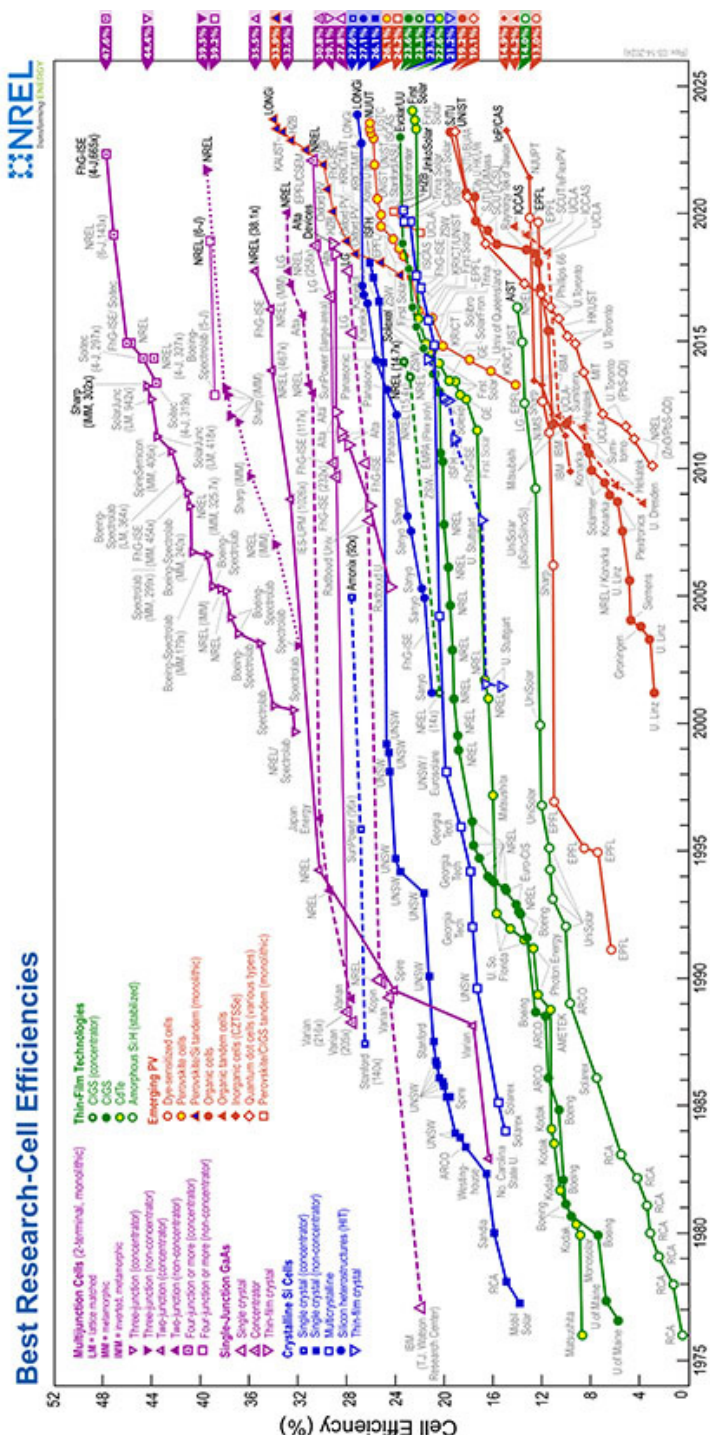


Figura 23: Evolución temporal de la eficiencia de los distintos tipos de celdas solares (figurada descargada de la página web del National Renewable Energy Laboratory (NREL), referencia 91)

mucho más caros y complicados de obtener,⁹³ por lo que también se las conoce como perovskitas o celdas solares *de bajo coste*.

Y aunque algunas empresas ya las empiezan a comercializar (Oxford PV, Saule, First solar, Longi...) sus puntos débiles, a mejorar, son, especialmente, su relativamente poca estabilidad a largo plazo y alta sensibilidad a estímulos externos (humedad, calor, oxígeno, etc.).⁹³

Propiedades barocalóricas:

Estas derivan de la capacidad de inducir grandes cambios térmicos (cambios isotérmicos de entropía o cambios adiabáticos de temperatura) al aplicar presión hidrostática (baro: del griego βάρος presión).

Si al comprimir la sustancia se calienta y al descomprimirla se enfría se habla de efecto **barocalórico normal** (el más habitual), aunque en algunos casos ocurre lo contrario, lo que se conoce entonces como efecto **barocalórico inverso**.

Otros efectos térmicos relacionados serían los magnetocalóricos y electrocalóricos, en los cuales la respuesta térmica es inducida por otros estímulos externos: el campo magnético o el campo eléctrico, respectivamente.

Aunque la mayoría de los sólidos no son muy sensibles a la presión y por tanto en general es muy difícil que muestren respuesta barocalórica, conseguir algunos que sí la presenten resulta del mayor interés para poder desarrollar una nueva generación de refrigerantes sólidos que puedan sustituir a los actuales gases refrigerantes.

Porque, lamentablemente, la mayoría de estos últimos o bien son inflamables (hidrocarburos, HCs), corrosivos y/o tóxicos (amoníaco, NH_3); o son gases de efecto invernadero (tales como los hidroclorofluorocarburos, HCFCs, e hidrofluorocarburos, HFCs) con potenciales de calentamiento global (GWP) cientos o miles de veces mayores que el CO_2 , y que regulaciones legislativas, lógicamente, cada vez más restrictivas (entre ellas el acuerdo

⁹³ T. Ibn-Mohammed, S. Koh, I.M.L. Reaney, A. Acquaye, G. Schileo, K.B. Mustapha, R. Greenough "Perovskite solar cells: An integrated hybrid lifecycle assessment and review in comparison with other photovoltaic technologies". Renewable and Sustainable Energy Reviews 80, p. 1321-1344 (2017)

de Kigali y el Reglamento sobre gases fluorados -Reglamento de la UE n.º 517/2014)⁹⁴ instan a eliminar en su mayor parte de aquí a 2030.

Dichos fluidos refrigerantes son el elemento clave de los sistemas de refrigeración actuales, que están basados en ciclos de compresión/descompresión, en los que se aprovechan sus transiciones líquido-gas para generar el efecto térmico, (Fig. 24a), procesos que además no son demasiado eficientes.

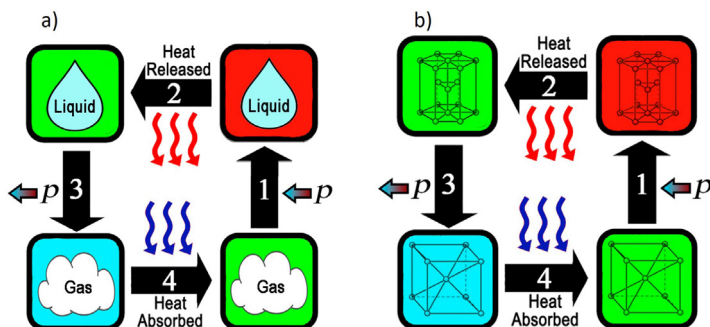


Figura 24: Ciclos de compresión-descompresión a) de fluidos refrigerantes, b) de materiales barocalóricos con transiciones sólido-sólido.

Así es cómo se están consiguiendo hoy en día temperaturas que estén por debajo de las ambientales para preservar alimentos, bebidas, medicinas, vacunas, etc.; enfriar equipos electrónicos, climatizar locales comerciales, viviendas, vehículos, etc. Por cierto que estas actividades ya suponen más del 20% del consumo eléctrico mundial y contribuyen a más del 8% de la emisión de gases de efecto invernadero⁹⁵, esperándose además un importante incremento en las próximas décadas a la vista del calentamiento global y a la mejora, en general, de la calidad de vida de los ciudadanos.

Por otra parte, y aunque es relativamente menos conocido, son estos mismos gases y una tecnología similar (aunque utilizada a la inversa) en la que se basan las bombas de calor, que son una de las alternativas que más se promocionan hoy en día para sustituir a los sistemas actuales de calefacción, que suponen más del 50% de la energía final consumida en el mundo y que, además contribuyen al 40 % de las emisiones de CO₂.

⁹⁴ “Regulation (EU) No 517/2014 of the European Parliament and of the Council of 16 April 2014 on fluorinated greenhouse gases and repealing Regulation (EC) No 842/2006”. Official Journal of the European Union, 20.5.2014 L150, p. 195-224 (2014)

⁹⁵ “The Role of Refrigeration in the Global Economy, 29th Note on Refrigeration Technologies”. International Institute of Refrigeration (2015)

Por ello, urge desarrollar refrigerantes y sistemas de refrigeración/calefacción más eficientes y respetuosos con el medioambiente.

En este sentido la posibilidad de usar refrigerantes basados en sólidos barocalóricos o relacionados tendría la ventaja de que son sustancias más fáciles de manipular, recuperar y/o reciclar; y que los elementos básicos del sistema de refrigeración/bomba de calor serían los mismos (adaptados) que actualmente están en uso, (Fig. 24b), por lo que no supondría un cambio radical de tecnología y, en principio, sería relativamente fácil de implementar.

En este contexto, en nuestro grupo de investigación-dentro del trabajo doctoral de Juan Manuel Bermúdez García- descubrimos que la perovskita híbrida denominada dicianamiduro de cobalto y tetrapropilamonio, de fórmula $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$ (TPrA: tetrapropilamonio, $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}]^+$; dca: dicianamiduro, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$), presentaba una transición de fase sólido-sólido (S-S) muy energética cerca de la temperatura ambiente ($T_t = 330$ K), véase figura 25, asociada fundamentalmente a fenómenos de orden/desorden en los ligandos dca y los cationes TPrA, que además se desplazan cooperativamente desde/hacia los centros de las cavidades (Fig. 25).⁹⁶

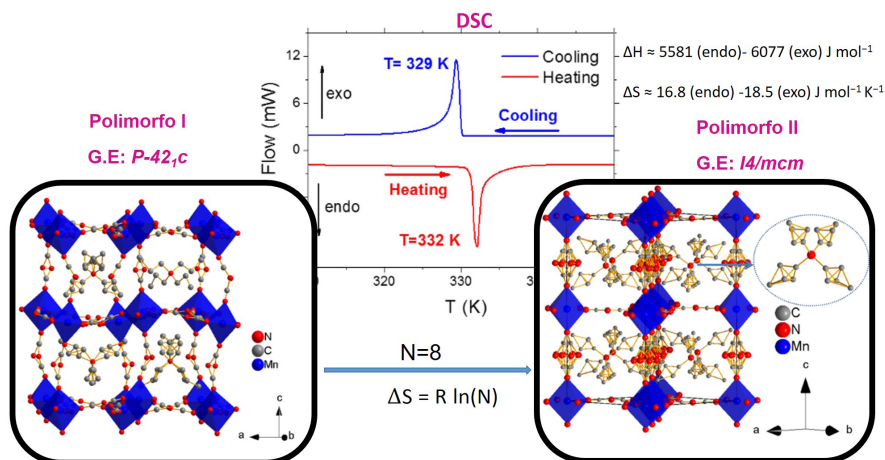


Figura 25: Transición sólido-sólido muy energética en la perovskita $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$ que implica la interconversión entre los polimorfos I (más ordenado, desde el punto de vista estructural) y el polimorfo II (mucho más desordenado)

⁹⁶ J.M. Bermúdez-García, M. Sánchez-Andújar S. Yáñez-Vilar, S. Castro-García, R. Artiaga, J. López-Beceiro, L. Botana, Á. Alegria, M.A. Señaris-Rodríguez "Role of temperature and pressure on the multisensitive multiferroic dicyanamide framework $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$ with perovskite-like structure". Inorganic Chemistry 54, p. 11680- 11687 (2015)

Cuando se aplica presión, la temperatura en la que se produce dicha transición aumenta, siendo su coeficiente barocalórico (parámetro que indica la sensibilidad del material a la presión), $\delta T_c/\delta P = 23.1 \text{ K},^{96, 97}$ muy elevado (entre 3 y 4 veces mayor que los mejores barocalóricos conocidos hasta la fecha).⁹⁸

A partir de medidas calorimétricas realizadas aplicando presión hidrostática y por métodos adecuados tanto cuasi-directos (basados en cambios isobáricos de entropía a distintas presiones) como directos (basados en cambios isotérmicos de entropía) pudimos calcular su efecto barocalórico. Este resultó ser de $\Delta S_{\text{it}(q-d)} = 37.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ⁹⁷ (Fig. 26), valor que en ese campo de trabajo se considera *gigante* (al ser superiores a $10 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y además aparece bajo una presión relativamente baja, $P = 68.9 \text{ bar}$, compatible con la de la refrigeración convencional.

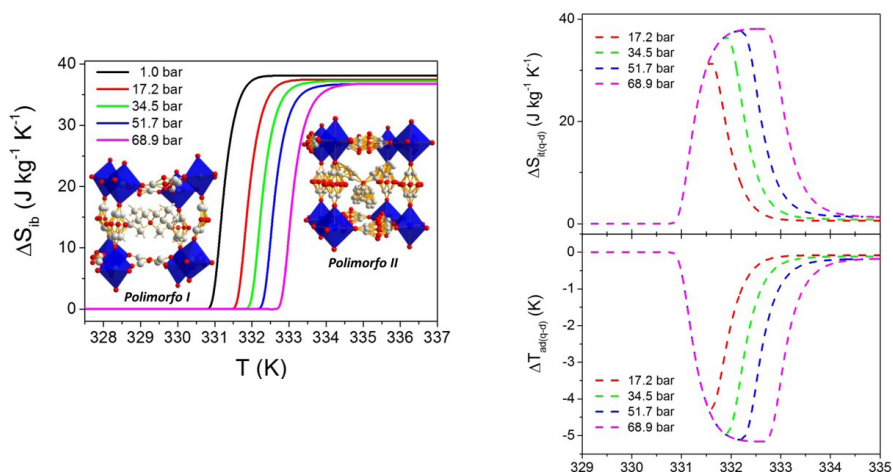


Figura 26: Efecto barocalórico gigante en la perovskita $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$ bajo presiones suaves ($P = 68.9 \text{ bar}$).

⁹⁷ J. M. Bermúdez-García, M. Sánchez-Andújar, S. Castro-García, J. López-Beceiro R. Artiaga, M.A. Señaris-Rodríguez “Giant barocaloric effect in the ferroic organic-inorganic hybrid $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$ perovskite under easily accessible pressures”. Nature Communications 8, 15715 (p. 1-8) (2017)

⁹⁸ J.M. Bermúdez-García, M. Sánchez-Andújar and M. A. Señaris-Rodríguez “A new Playground for Organic-Inorganic Hybrids: Barocaloric materials for Pressure Solid-State Cooling”. Journal of Physical Chemistry Letters 8, p. 4419-4423 (2017)

En su momento estos resultados fueron extremadamente relevantes ya que, el efecto calórico, era del mismo orden de magnitud que los encontrados por entonces en los mejores materiales barocalóricos, magnetocalóricos y electrocalóricos, con la ventaja de que la magnitud del estímulo aplicado era mucho menor (Tabla II).⁹⁷

TABLA II: Parámetros calóricos de la perovskita [TPrA][Mn(dca)₃] comparados con los de los mejores materiales calóricos (barocalóricos BC, magnetocalóricos MC y electrocalóricos EC) que se conocían hasta la fecha de su descubrimiento (tabla adaptada de la referencia 97)

Giant BC material	T_t [K]	$ \Delta S_{it} [\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$	$ \Delta T_{ad} [\text{K}]$	$ \Delta P [\text{GPa}]$
Ni _{49.26} Mn _{36.08} In _{14.66}	293	24	4.5	0.26
LaFe _{11.33} Co _{0.47} Si _{1.2}	237	8.7	2.2	0.20
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	270	11	1.1	0.20
Fe ₄₉ Rh ₅₁	308	12.5	8.1	0.11
Mn ₃ GaN	285	21.6	4.8	0.09
(NH ₄) ₃ MoO ₃ F ₃	297	55	15	0.5
(NH ₄) ₂ SO ₄	219	60	8	0.1
[TPrA][Mn(dca) ₃]	330	37.0	5.0	0.00689

Giant MC material	T_t [K]	$ \Delta S_{it} [\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$	$ \Delta T_{ad} [\text{K}]$	$ \Delta H [\text{T}]$
Gd	296	11	11	5
Fe _{1-x} Rh _x	313	55	33	5
Pr _{0.63} Sr _{0.37} MnO ₃	300	8.52	5.7	5
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	276	18.4	15	5

Giant EC material	T_t [K]	$ \Delta S_{it} [\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$	$ \Delta T_{ad} [\text{K}]$	$ \Delta E [\text{kV cm}^{-1}]$
PbZr _{0.95} Ti _{0.05} O ₃	500	8	12	480

Y, sobre todo, porque era la primera vez que se describía este efecto en un compuesto híbrido orgánico-inorgánico.

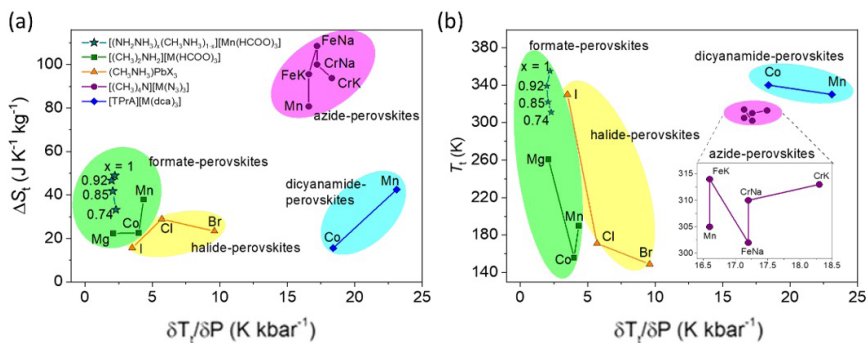


Figura 27: Representación del cambio de entropía de la transición de fase sólido-sólido inducida térmicamente (a) y de la temperatura de dicha transición (b) frente al coeficiente barocalórico ($\delta T_t / \delta P$) correspondiente a distintas familias de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas. Figura adaptada de la referencia 98 (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Este interesante descubrimiento abrió, pues, esta novedosa familia de materiales al mundo de los materiales barocalóricos porque era evidente que este ejemplo no tenía por qué ser un caso aislado de tal comportamiento y que convenía explorarlo *in extenso* con tal fin, al igual que se estaba haciendo con otros sistemas (aleaciones metálicas, sales inorgánicas, cristales plásticos orgánicos, sistemas con transiciones de espín, etc.)

Con tal fin establecimos primero qué requisitos deben cumplir los potenciales candidatos a presentar este comportamiento:⁹⁸ transición sólido-sólido próxima a temperatura ambiente y que lleve asociada un cambio muy grande de entropía, elevado coeficiente barocalórico ($\delta T_t/\delta P$), baja histéresis térmica, gran rango operacional (“*span*”). Sobre esta base, recurriendo a datos bibliográficos (cristalográficos, térmicos, etc.) y utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron y centrándonos en las perovskitas híbridas conseguimos identificar otros posibles compuestos barocalóricos⁹⁸ (Fig. 27) algunos de los cuales preparamos posteriormente y comprobamos que efectivamente son barocalóricos muy interesantes.

Así pues, actualmente nuestro grupo de investigación cuenta con un amplio catálogo de nuevos híbridos barocalóricos con estructura perovskita, que presentan la ventaja adicional de que se pueden sintetizar por métodos de vía húmeda sencillos y económicos⁹⁹ (Fig. 28). Y que son relativamente fáciles de *escalar*, lo que también es un aspecto importante de cara a su obtención en *grandes cantidades* en caso de que interese su implementación en dispositivos de refrigeración/calefacción.

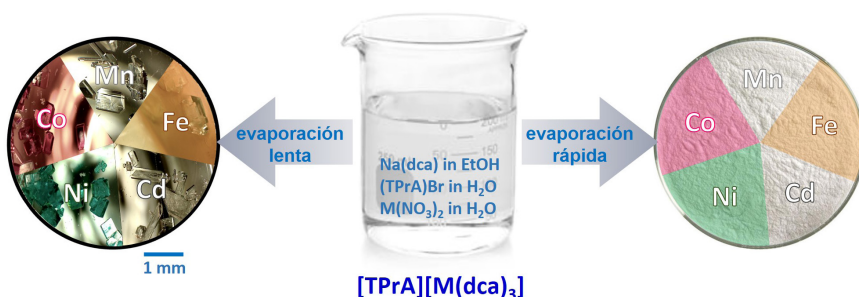


Figura 28: Monocristales (izquierda) y polvo cristalino (derecha) de los compuestos [TPrA][M(dca)₃] (M^{+2} : Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2}) obtenidos a partir de la mezcla de una disolución de (TPrA)Br en etanol, una disolución de Na(dca) en agua y una disolución de $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, siguiendo el procedimiento experimental descrito en la referencias 96 y 99.

⁹⁹ J. M. Bermúdez-García, S. Yáñez-Vilar, A. García-Fernández, M. Sánchez-Andújar, S. Castro-García, J. Mira, J. A. Moreira T. A. Centeno y M.A. Señarís Rodríguez “A simple in situ synthesis of magnetic M@CNTs by thermolysis of the hybrid perovskite [TPrA][M(dca)₃]”. New Journal of Chemistry 41, 3124–3133 (2017)

En cualquier caso, hoy por hoy los efectos térmicos que presentan son aún considerablemente inferiores a los de los gases refrigerantes. Este hecho, y las lecciones aprendidas con ellas, nos llevó a ampliar el campo de estudio a otros híbridos orgánicos-inorgánicos, no necesariamente con estructura perovskita.

3.2. NUEVOS MATERIALES *RESPIROCALÓRICOS* BASADOS EN REDES METALORGÁNICAS (MOFs)

En nuestras investigaciones con las perovskitas híbridas barocalóricas nos dimos cuenta de que, a medida que aumentaba la longitud de los ligandos en posiciones X, se incrementaba su sensibilidad a la presión, lo que a su vez implicaba tener que alejarse un poco de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos relativamente densos que habíamos estado estudiando hasta ese momento. Además, también fuimos conscientes de la enorme dificultad de optimizar simultáneamente la respuesta térmica y la presión de trabajo en materiales con respuesta puramente barocalórica.

Esto nos llevó, a explorar la respuesta térmica de híbridos orgánicos-inorgánicos conocidos como MOFs^{100, 101} (del inglés *Metal-Organic Frameworks*), materiales nanoporosos que tienen mucho interés en los campos de catálisis o adsorción de gases, en los que el esqueleto formado por cationes y ligandos más largos da lugar a cavidades más grandes, en las que se pueden alojar moléculas o iones huésped, que es posible eliminar o reemplazar fácilmente sin que se destruya la estructura cristalina.

En concreto nos centramos en MOFs que experimentan transiciones de “respiración” y relacionadas, así llamadas porque recuerdan, en cierto modo, al funcionamiento de los pulmones expandiéndose y contrayéndose en los procesos de inhalación y exhalación. Estas respiraciones consisten en una transición estructural sólido-sólido reversible de primer orden, que conduce a otro polimorfo con mayor tamaño de poro, lo que favorece la entrada de más moléculas de gas e incrementa la adsorción (Fig. 29).

¹⁰⁰ O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, “Reticular Synthesis and the Design of New Materials”. *Nature* 423, p. 705–714 (2003)

¹⁰¹ C N R Rao, A K Cheetham, A Thirumurugan “Hybrid inorganic-organic materials: a new family in condensed matter physics”. *Journal of Physics: Condensed Matter* 20, 083202 (p. 1-21) (2008)

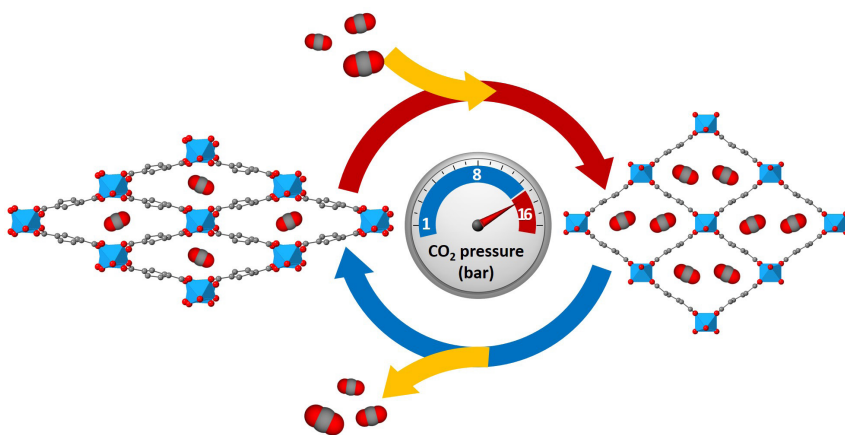


Figura 29: Transición sólido-sólido en MOFs respirocálóricos con adsorción de CO_2 en las que la estructura cristalina del MOF se expande al aumentar la presión del gas y simultáneamente se produce un proceso altamente exotérmico. La transición es reversible por lo que si se disminuye la presión de gas la estructura se contrae y se produce un proceso altamente endotérmico.

Así, en 2022 descubrimos que, asociado a esta transición de respiración se podían producir fenómenos calóricos muy elevados (colosales, así llamados cuando los valores de $\Delta S > 100 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) que resultan de la combinación de efectos barocalóricos y de adsorción de gases y a los que bautizamos como efectos *“respiro-calóricos”*.¹⁰²

El primer material en el que describimos este comportamiento es el híbrido orgánico-inorgánico poroso de aluminio conocido como MIL-53(Al) ($\text{Al}(\text{OH})[\text{BDC}][\text{G}]$, bdc = 1,4-benzenodicarboxilato), con $\Delta S = 311 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$,¹⁰² al que siguieron otros entre los que destaca el compuesto de cinc conocido como MOF-508b¹⁰³ (de fórmula general $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})]$ (bdc = 1,4-benzenedicarboxilato, bpy = 4,4'-bipiridina), que presenta datos aún más prometedores para su uso en refrigeración. Así:

¹⁰² J. García-Ben, J. López-Beceiro, R. Artiaga, J. Salgado-Beceiro, I. Delgado-Ferreiro, Y. V. Kolen'ko, S. Castro-García, M. A. Señaris-Rodríguez, M. Sánchez-Andújar, J. M. Bermúdez-García “Discovery of colossal breathing-caloric effect under low applied pressure in the hybrid organic-inorganic MIL-53(Al) material”. *Chemistry of Materials* 34, p. 3323-3332 (2022)

¹⁰³ M. Gelpi, J. García-Ben, S. Rodríguez-Hermida, J. López-Beceiro, R. Artiaga, Á. Baalifa, M. Romero-Gómez, J. Romero-Gómez, S. Zaragoza, J. Salgado-Beceiro, J. Walker, C. J. McMonagle, S. Castro-García, M. Sánchez-Andújar, M. A. Señaris-Rodríguez, J. M. Bermúdez-García “Empowering CO_2 eco-refrigeration with colossal breathing-caloric-like effects in MOF-508b”. *Advanced Materials* 2310499 (p.1-9) (2024)

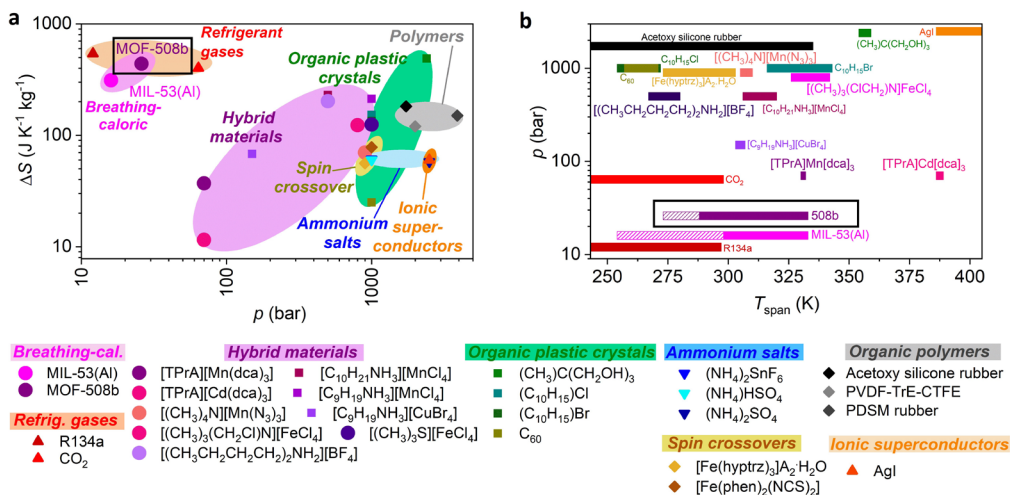


Figura 30: Comparación de los principales parámetros calóricos de los MOFs *respirocálóricos* (“breathing calorics”) con los de los gases refrigerantes y con una selección de los materiales barocalóricos conocidos hasta el momento. Los compuestos señalados con círculos grandes provienen de nuestro grupo y forman parte de un catálogo más amplio, parte del cual tenemos protegido mediante patentes.

- Estos materiales “respiran” CO₂, que es un gas con un potencial de calentamiento global (GWP) de 1 (muy inferior al de los gases refrigerantes que tienen un valor de GWP de varios cientos o miles), económico, ampliamente disponible, que no es corrosivo ni inflamable, y que tiene que estar presurizado a sólo 16 bar, que es una presión muy baja si se compara por ejemplo con la necesaria para operar sistemas de refrigeración basados directamente en CO₂.
- Y en ese proceso de “respiración” dan lugar a efectos térmicos tan elevados que son comparables, e incluso superiores a algunos gases refrigerantes (Fig. 30 a), con la ventaja, además, de presentar una temperatura de trabajo bastante amplia, que permitiría operar en climas tanto fríos como cálidos desde -19 °C hasta 60 °C, ampliando mucho el rango de trabajo del CO₂ puro¹⁰³ (Fig. 30b).

El enorme potencial de estos materiales *respirocálóricos* para aplicaciones de refrigeración/calefacción respetuosas con el medioambiente, hace que actualmente estemos embarcados en el ambicioso, complejo y apasionante reto de conseguir completar el salto desde la Química de Estado Sólido y Materiales hasta la Ciencia y Tecnología de Materiales y su Transferencia, tratando además de implementar dichos *sólidos útiles con alto valor añadido* en dispositivos rentables que puedan ser objeto de comercialización para sistemas de refrigeración/calefacción más sostenibles y eficientes.

4. A MODO DE CONCLUSIÓN

Como he tratado de ilustrar en este discurso, la Química del Estado Sólido y Materiales es un área cuyo desarrollo ha sido espectacular en las últimas décadas y que se encuentra en plena madurez y expansión, produciendo materiales y resultados de gran interés tanto básico como aplicado.

Y en la que el número y variedad de campos de investigación en los que los químicos del Estado Sólido puede trabajar es muy amplio; más aún, en este asunto, la interdisciplinariedad no es un simple calificativo sino una necesidad.

En este sentido entre los materiales objeto de estudio, que no cesan de aumentar, en parte por nuestro propio trabajo, despiertan también gran interés muchos otros a los que no me he referido para no alargarme en exceso, entre ellos materiales laminares (como MXenes, dicalcogeniuros laminares), otros materiales porosos además de los MOFs (como COFs: *Covalent Organic Frameworks*, o carbones porosos), otros compuestos extensos como nitruros y oxinitruros, etc.;¹⁰⁴ además de materiales moleculares, otra temática interdisciplinar en plena expansión.¹⁰⁵

Y se pone mucho énfasis nuevamente en el desarrollo de materiales para energías limpias, seguras y eficientes: electrolitos y electrodos para baterías y pilas de combustible, superconductores, materiales magnéticos, etc., materiales ópticos, luminiscentes, termoelectrónicos, catalizadores, etc. que permitan avanzar hacia un futuro más sostenible.¹⁰⁴

A pesar de todos los éxitos y avances logrados, aún hay muchos retos por delante, uno de los cuales tiene que ver con acelerar la velocidad con la que somos capaces de desarrollar nuevos materiales con una serie de propiedades especificadas y controladas, y que son la base, y aun la piedra angular, y limitante de muchas tecnologías emergentes o futuras, aspecto en el que iniciativas como la del Genoma de Materiales¹⁰⁶ vienen insistiendo.

¹⁰⁴ S. E. Skarabalak “A New Year and 35 Years of Chemistry of Materials”. *Chemistry of Materials* 35, p. 1-8 (2023)

¹⁰⁵ D. Zhu “Molecular materials and devices: an interdisciplinary field of research”. *Materials Chemistry Frontiers* 2, p. 10 (2018) (Colección temática: Molecular Materials and Devices)

¹⁰⁶ J.J. de Pablo, N.E. Jackson, M.A. Webb, *et al.* “New frontiers for the materials genome initiative”. *npj Computational Materials* 5, 41 (p.1-23) (2019)

En este sentido cabe esperar una “modernización” significativa en el modo de trabajo que ha predominado hasta la actualidad en la disciplina, y al que me he venido refiriendo a lo largo de este discurso, y que pone todo (o la mayor parte) del peso del descubrimiento científico en actividades experimentales, en las que también es importante la “intuición” (experiencia) química; mientras que los cálculos teóricos, en la mayoría de los casos, simplemente ayudan a explicar algunos de los resultados obtenidos. Por ello el proceso es intrínsecamente más lento de lo que muchos desearíamos.

Una forma de acelerarlo es sacando mucho más partido a la ingente cantidad de información que el procedimiento experimental ha ido proporcionando a lo largo de los años y que puede permitir la creación de valiosísimas bases de datos. Como por ejemplo las ya establecidas de estructuras cristalográficas, que resumen la observación experimental en un formato compacto; una historia de éxito que ha ayudado a democratizar el conocimiento científico en el campo de Estado Sólido y los Materiales proporcionando grandes cantidades de información de entrada (input) muy útil para distintos propósitos, modelo que, de alguna manera, habrá que extender a otros aspectos (incluso de intentos de síntesis de sólidos y sus resultados, entre otros).

Y, por supuesto, explotando mucho más las posibilidades adicionales que pueden ofrecer las herramientas computacionales, los recursos de cálculos cada vez más potentes, el aprendizaje automático (“*machine learning*”) y en general la inteligencia artificial, para procesar y utilizar dicha información, y acelerar las distintas etapas del proceso:

Desde un uso mucho más generalizado de cálculos teóricos por primeros principios, con los que se puedan hacer hipótesis más realistas de qué otros sólidos conviene intentar sintetizar, a la vista de su estabilidad termoquímica y propiedades físicas predichas usando la teoría de la densidad funcional (cálculos DFT)¹⁰⁷, y que después se puedan testear experimentalmente.¹⁰⁸

¹⁰⁷ M. Jansen “Conceptual Inorganic Materials Discovery – A Road Map”. *Advanced Materials* 27, p. 3229-3242 (2015)

¹⁰⁸ A. Zakutayev, S.R. Bauers, S. Lamy “Experimental Synthesis of Theoretically Predicted Multivalent Ternary Nitride Materials”. *Chemistry of Materials* 34, 1418-1438 (2022)

Y siguiendo con la implantación más generalizada de técnicas automatizadas de síntesis, caracterización, estudio de propiedades, así como de tratamiento de datos que agilicen todo el procedimiento experimental.

Además, los novedosos métodos que se están desarrollando para estudiar y caracterizar en detalle el material a distintas escalas, incluso mediante distintas técnicas simultáneamente, y en condiciones de trabajo (técnicas *operando*), sin duda contribuirán también a dicho propósito.

En cualquier caso veo el futuro de los químicos del Estado Sólido con optimismo porque estoy convencida de que sus competencias, habilidades y conocimientos, ciertamente sólidos y transversales seguirán siendo imprescindibles para plantear, organizar, supervisar, decidir, entender y guiar todo el proceso para conseguir los mejores materiales.

He dicho.

**DISCURSO DE CONTESTACIÓN DEL
EXCMO. SR. D. MIGUEL ÁNGEL ALARIO Y FRANCO**

Excma. Sra. Presidenta de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de España,
Excmos. Sras. y Sres. Académicos,
Señoras y Señores,

Una vez más, me cabe el honor del recibir en vuestro nombre y el de esta Real Casa a la nueva académica, la Dra. María Antonia Señarís Rodríguez.

Como es bien sabido, y en esto caben pocas variaciones, esa agradable labor consiste, no en hacer una glosa de su interesante discurso de ingreso, puesto que *le* habéis oído y, más aun, vais a poder leerle *in extenso*. No, la agradable labor que ahora emprendo consiste esencialmente en presentar a la audiencia los amplios méritos de nuestra nueva compañera, entiéndase algunos de los méritos, para que esta intervención no salga de los límites temporales de lo razonable.

El encargo hecho por el anterior Presidente de realizar esta contestación se debe tanto a mi conocimiento directo de la Ciencia que desarrolla la nueva académica, como a mi larga y profunda amistad con la misma, a la que tuve el placer de conocer a finales de los años ochenta y cuya carrera científico docente he seguido desde entonces desde cerca.

La Doctora María Antonia Señarís Rodríguez, nació en Santiago de Compostela (la ***Locus Sancti Iacobi*** (lugar de Santiago) y ***campus stellae*** (por la estrella que se apareció al obispo Tedomiro para indicarle el lugar en que debía estar enterrado el apóstol), nació, decía, el último día de julio de 1965, precisamente el momento en que yo terminaba la carrera de Ciencias Químicas... (pero, ninguno de los dos creemos en las premoniciones...). María Antonia es la menor de tres hermanos de una familia de padres universitarios en el ámbito de la salud, en la que educación, cultura e ilustración intelectual siempre fueron elementos fundamentales, como también lo fueron, igualmente, los valores, como esfuerzo, tenacidad, honestidad, responsabilidad, lealtad, justicia y servicio. Esos pilares de la sociedad que, al menos hasta ahora, han venido caracterizando a lo que llamamos la *cultura occidental*.

Su primer colegio fue el de Nuestra Señora de los Remedios de dicha ciudad (popularmente conocido como "*las huérfanas*") donde estudió párvulos y EGB (Enseñanza General Básica); posteriormente cursó el BUP (Bachillerato Unificado Polivalente) y, a continuación, el COU (Curso de Orientación Universitaria) en el Instituto Rosalía de Castro, donde -como

tantos de nosotros- tuvo grandes profesores que reforzaron su interés por el conocimiento, tanto del ámbito de las humanidades como de las ciencias, terminando esa etapa con Premio Extraordinario de Bachillerato.

Tras grandes dudas sobre qué carrera universitaria elegir, dado su interés por aspectos tan variados como la historia, la literatura, las lenguas extranjeras (inglés, francés, alemán, italiano, neerlandés, etc. varias de las cuales habla y escribe correctamente), la música (de niña y jovencita hizo la carrera profesional de música, especialidad piano), la ciencia en su conjunto, (intereses que le siguen acompañando)...finalmente se decidió a estudiar Química y se matriculó en la Universidad de su ciudad natal en 1983.

Allí se licenció, 5 años más tarde, en junio de 1988, habiendo cursado la especialidad de Química Fundamental (Química Inorgánica), y obteniendo excelentes calificaciones: todas ellas matrículas de honor salvo cinco sobresalientes, Premio Extraordinario de Fin de Carrera y Primer Premio Nacional de Terminación de Estudios en Ciencias Químicas. Previamente, había obtenido durante los cuartos 4º y 5º de la carrera el Premio Enrique Moles al mejor estudiante español de Ciencias Químicas, otorgados tras un concurso de méritos y una entrevista personal con jurados (de los que formé parte) en el Ministerio de Educación y Ciencia de Madrid. Dicho premio, fue instituido por el ministro de Educación y Ciencia, de entonces, profesor Javier Solana Madariaga, cuyo padre, Luis Solana San Martín, hijo del pedagogo Ezequiel Solana, fue un tiempo profesor ayudante de Química Inorgánica en la Cátedra de Moles entre los años 1930 y 1934 y, como el propio Moles, depurado tras acabar la guerra incivil.

En octubre de ese mismo año, 1988, obtuvo el Grado de Licenciado tras la presentación y defensa de la Tesina de Licenciatura, titulada "*Obtención, caracterización estructural y estudio de la estabilidad magnética de hexaferritas de bario*" dirigida por los Catedráticos: Profesores: D. Miguel Gayoso Andrade y D. Casimiro Rodríguez, químicos y D. José Rivas Rey, físico.

Algo sorprendentemente, esta trayectoria estuvo a punto de truncarse al poco de comenzar, ya que pensó en abandonar la carrera, desanimada por tener la sensación de no estar aprendiendo nada nuevo, o muy poco, durante su primer curso universitario del que esperaba mucho más a todos los niveles. Afortunadamente, una conversación con el catedrático de Ingeniería Química de Santiago, en aquel momento, D. Manuel Bao, la convenció para continuar un poco más antes de tirar definitivamente

la toalla, comprobando que el nivel mejoraba en cursos sucesivos y que aparecían muchas asignaturas que la fascinaban, si bien seguía sin tener muy claros sus derroteros, que fueron definiéndose bajo la influencia de otros profesores. Entre ellos, fue fundamental el papel de D. Miguel Gayoso Andrade, catedrático de Química Inorgánica quien, aunque gran experto en Química de la Coordinación y Química Organometálica, la animó y ayudó a dirigir sus pasos hacia el horizonte emergente de la Química del Estado Sólido y los Materiales.

Así, con su ayuda y consejo y con el objetivo de formarse en esta temática por aquel entonces relativamente novedosa, especialmente en nuestro país, se incorporó al Departamento de Química Inorgánica de la Facultad CC. Químicas de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), como alumna de Tercer Ciclo, disfrutando de una beca FPI (Beca de Formación de Personal Investigador) asociada a un proyecto de investigación sobre *“Superconductores de Alta Temperatura”* que yo dirigía por entonces.

En nuestro grupo, y bajo mi dirección, realizó su Tesis Doctoral –a la que se ha referido en su discurso y que finalmente se tituló *“Estudio microestructural y microanalítico de superconductores de alta temperatura y materiales relacionados”* - que defendió en Julio de 1992, obteniendo la máxima calificación de Apto Cum Laude y el Premio Extraordinario de Doctorado de la Universidad Complutense.

Simultáneamente, y tras cursar un Master propio de la UCM de dos años de duración, también obtuvo el título de “Máster en Materiales de Interés Tecnológico” en Diciembre de 1992

Durante esta etapa doctoral en Madrid realizó, así mismo, estancias cortas en el Laboratorio de Física de Sólidos de la Universidad de París-Sur, bajo la dirección del Profesor C. Colliex, estudiando en el microscopio electrónico mediante espectroscopía electrónica de pérdidas de energía (EELS) la naturaleza de la especie ion litio en los superconductores litados.

Desde la Universidad Complutense de Madrid (donde a partir de abril de 1991 fue Ayudante de Escuela Universitaria) se trasladó a la Universidad de Tejas en Austin (Estados Unidos de América), para realizar una estancia postdoctoral de dos años de duración en el Centro para Ciencia e Ingeniería de Materiales bajo la dirección del Profesor J. B. Goodenough -autoridad mundial en el campo de Ciencia de Estado Sólido y Materiales- como becaria Fullbright durante los años 1993 y 1994.

Como muestra en su discurso, durante este período sus investigaciones se centraron en el estudio y racionalización de las propiedades electrónicas de perovskitas oxídicas, especialmente de cobalto, que dieron lugar a dos trabajos de referencia en el campo:

***"LaCoO₃ revisited" M. A. Señarís-Rodríguez, J. B. Goodenough**
Journal of Solid-State Chemistry 118, 323 (1995). **Nº de citas: 504**

****"Magnetic and transport properties of the system La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} (0<x≤0.50)" M. A. Señarís-Rodríguez, J. B. Goodenough**
Journal of Solid-State Chemistry 116, 224 (1995). **Nº de citas: 746**

Desde Austin regresó a su Galicia natal, renunciando a su plaza en Madrid, en 1994, para incorporarse como Ayudante de Universidad al área de Química Inorgánica del, por entonces Departamento de Química Fundamental e Industrial de la Universidad de A Coruña (UDC), para empezar, allí, una nueva línea de trabajo, docente e investigador, dedicada a Química del Estado Sólido y Materiales.

En este sentido, y desde el punto de vista docente, su labor fue muy activa ya que fue introduciendo e impartiendo temas de ese ámbito en distintas asignaturas de los últimos cursos de la por entonces Licenciatura de Química, tales como "Química Inorgánica Avanzada" y "Ampliación de Química Inorgánica"; un poco más tarde, con la reforma del plan de estudios, se ocuparía, también, de la docencia de "Ciencia de Materiales", con una aproximación desde la Química; así mismo impartió múltiples cursos de doctorado más específicos, tales como "Presente y futuro de la Química del Estado Sólido y Materiales", "Nuevos materiales de interés tecnológico", "Caracterización estructural de sólidos no moleculares", "Técnicas de microscopía para la caracterización de materiales", etc. Como se ve, una plétora de nuevas enseñanzas en un proceso decidido de modernización de los estudios de Química.

Y, posteriormente, con la adaptación al Espacio Europeo de Educación Superior se ocupó de incluir e impartir temarios de Estado Sólido en asignaturas del Grado en Química, tales como, la asignatura teórica "Química Inorgánica 3" y su correspondiente asignatura práctica "Química Inorgánica 4", Ciencia de Materiales; o, en otro ejemplo, en el nuevo Grado de Nanociencia y Nanotecnología de la UDC, puso en marcha la asignatura de "Estado Sólido". Y se ocupó también de su inclusión en los nuevos estudios de Master, por ejemplo en el Master interuniversitario de las universidades de Santiago, Coruña y Vigo, "Investigación Química y

Química Industrial” con un módulo dedicado a Nano y Nuevos Materiales –en cuya redacción y puesta en marcha participó activamente - y en el que ha impartido asignaturas tales como “Diseño y desarrollo de materiales avanzados” o “Preparación de Nanomateriales”; en la asignatura “Fronteras de Química Inorgánica”, del Master en Ciencias, Tecnologías y Gestión Ambiental de la UDC en la que planteaba desafíos y perspectivas en Química del Estado Sólido y Materiales, o en la asignatura “*Introduction to Complex Materials*” del doble Master en Materiales Complejos de la Universidad de A Coruña/ Universidad París-Diderot.

También ha impartido docencia relacionada con la Química del Estado Sólido en otros centros nacionales o extranjeros (como en la Universidad Autónoma de México (UNAM), dentro de la Cátedra América del Instituto de España, en el Programa de Postgrado “Química-Física de Materiales Inorgánicos”, Ciudad de México (1996) o en el Instituto Max-Planck de Stuttgart (Alemania).

En paralelo, y como es procedente, ha desarrollado una, muy amplia, actividad investigadora que, como era de prever, se ha centrado en el ámbito de la **Química del Estado Sólido y los Materiales**. Cabe señalar, para su mayor mérito, que su arranque *prácticamente en solitario* en la UDC no fue fácil porque “*sin grupo no había financiación y sin financiación no había grupo*”.

Ello no obstante, con esfuerzo, e inicialmente con colaboraciones externas, consiguió salir de ese círculo vicioso y, poco a poco, constituyó un grupo de investigación (*UDC-Solids*) que se inició con la incorporación de una doctoranda, luego dos tesinandos, y así sucesivamente, y que es hoy en día un grupo consolidado formado por 3 investigadores senior, uno junior (y otros dos que se incorporarán próximamente), 7-8 alumnos de TFGs y TFMs, y 4 doctorandos), que desarrollan su actividad en el Centro Interdisciplinar de Química y Biología (CICA) de la UDC, y que es ampliamente reconocido a nivel nacional e internacional. En él se han formado ya un número importante de estudiantes de distintos niveles (predoctorales, doctorandos, postdoctorales) y variados perfiles (químicos, físicos, ingenieros, científicos de materiales...).

Así fue, pues, como en la UDC, realizando además estancias temporales en otros centros científicos nacionales y extranjeros, como el *Center for Materials Science and Engineering* de la Universidad de Texas en Austin (*grupo de J.B. Goodenough*), en el *Instituto Max-Planck de Stuttgart* (*grupo de M. Jansen*), la Universidad de Frankfurt (Alemania)

(grupos de M. Lang y B. Winkler), etc. pudo ir progresando a muy buen paso en su carrera universitaria científica y académica, pasando por todos los escalones intermedios: *Ayudante de Universidad*, *Profesora Titular interina*, *Profesora Titular*, y *Catedrática de Química Inorgánica*, en 2008, tras haber superado la *Habilitación Nacional* en 2006.

Por lo que se refiere a su actividad investigadora concreta, y como ha quedado reflejado en su discurso de ingreso, ésta se ha centrado en el diseño, preparación y estudio de compuestos sólidos, mayormente no moleculares, con destacadas propiedades funcionales y multifuncionales, que los convierten en ***Materiales de Alto Interés Tecnológico***, o sea con ***Alto Valor Añadido***.

Esta actividad siempre la ha abordado bajo una doble vertiente: como investigación en ciencia básica, pero interesándose además mucho por su posible aplicación práctica. Y con una visión integradora: tratando de mantener un equilibrio entre la *superespecialización* y la *visión de conjunto*, siendo siempre su interés último llegar a comprender y establecer correlaciones composición-estructura-micro/nanoestructura-propiedades, único camino para poder abordar exitosamente el diseño a medida de nuevos materiales avanzados que cumplan una serie de requisitos preestablecidos de antemano.

Otra característica destacada de su perfil investigador es su actividad y visión interdisciplinar y multidisciplinar, imprescindibles para poder abordar de forma conjunta e integradora los aspectos anteriormente mencionados, y una trayectoria en la que siempre ha intentado crear (y cruzar) puentes con otras disciplinas, especialmente con la Física, y la Ingeniería, aparte del diálogo más habitual con la Química-Física, la Cristalografía o la Química Orgánica.

Para ello ha sido muy importante su capacidad para coordinarse con investigadores de otras disciplinas, con los que ha trabajado de forma muy sistemática e integrada fomentando sinergias. Por ejemplo: con el *grupo de Física Aplicada "Magnetismo de Sólidos"* de la Universidad de Santiago, que dirigía el *Prof. J. Rivas Rey*; o más recientemente con el *grupo de Análisis Térmico* de los *Prof. Ramón Artiaga- farmacéutico* y *J. López Beceiro- ingeniero* de la Escuela Politécnica de Ferrol (UDC), y con el *grupo del Dr. Álvaro Baaliña de Ingeniería Energética de la Escuela de Náutica de la UDC*, con los que ha abordado conjunta y exitosamente varios proyectos nacionales y está actualmente desarrollando alguno más.

Con buena integración en la comunidad científica internacional y nacional (hasta Junio de este año ha sido Vicepresidenta del Grupo Español de Química del Estado Sólido y Materiales (GEQUES), y anteriormente fue vocal del mismo) ha mantenido y mantiene colaboraciones muy estables con otros grupos nacionales y extranjeros (p. ej.: en Alemania, USA, Italia, Reino Unido, Francia, Noruega, Suecia, etc.). También ha participado en distintas redes temáticas, entre ellas: Red Nacional de Magnetorresistencia, Red Gallega de Nanotecnología, Red NanoSpain, etc.

Otro rasgo destacado de su actividad investigadora es su continua evolución temática. Así, por ejemplo, desde sus primeros estudios en el campo de los materiales superconductores, y con el bagaje adquirido, evolucionó hacia el estudio de otros materiales electrónicos, magnetorresistivos, materiales termoelectricos, materiales multiferroicos, etc. lo que se ha ido traduciendo en la progresiva apertura de nuevas líneas de investigación en el grupo. Además, desde su amplio conocimiento de los óxidos mixtos de metales de transición (especialmente cobaltitas, manganitas, niquelatos...), tanto en estado “bulk” (traducido a menudo como “a granel” o “bulto”, pero que suele mantener su forma como anglicismo aceptado) como con tamaño de partícula reducido o nanométrico, en los últimos años su investigación se ha focalizado más bien en aplicar el “know-how” saber hacer, adquirido al desarrollo de híbridos inorgánicos-orgánicos fundamentalmente no moleculares (*Metal-Organic Frameworks*, generalmente denominados MOFs, con estructuras porosas y especialmente híbridos densos con estructura perovskita tales como formiatos, dicianamidas y azidas de metales de transición y alquil/aril amonio), aunque también algunos moleculares. Así que hoy cuentan en su grupo con amplios conocimientos sobre un extenso catálogo de distintos tipos y familias de materiales.

En este sentido cabe destacar que una de sus líneas de investigación actualmente más activas, y a la que se ha referido al final de su discurso, trata de explotar los grandes efectos calóricos que presentan muchos de estos híbridos orgánicos-inorgánicos, asociados a transiciones de fase en estado sólido, muy sensibles a la presión, para aplicaciones en refrigeración/calefacción respetuosa con el medio ambiente. Se trata de una novedosa temática a la que ya han hecho contribuciones muy relevantes, y ello tanto desde el punto de vista científico, con publicaciones muy relevantes (*Nature Communications*, *Chemistry of Materials*, *Advanced Materials*, *Materials Advances*, etc.), así como desde el punto de vista tecnológico, con el desarrollo de varios dispositivos demostrativos.

Estos avances refuerzan otro aspecto muy importante, como es el de la valorización y transferencia tecnológica, vertiente que también le interesa mucho, y que está potenciando con la realización de dos *Proyectos de Prueba Concepto* (uno del Ministerio de Ciencia e Innovación de España, y otro del Programa *Ignicia* de la Agencia Gallega de Innovación (GAIN) de la Xunta de Galicia y la Fundación Barrié de la Maza, y estableciendo contactos con empresas nacionales e internacionales del sector de la refrigeración, así como con la colaboración de algunas de las empresas interesadas, entre ellas TAMEINSA y GEFICO .

Al margen de los temas específicos de sus investigaciones, también ha mantenido interacción con otros entes industriales (Molduras del Noroeste, SANOR, MOYRESA, Develop Biosystems, Dolabra Arqueología) en diferentes temáticas. Un magnífico ejemplo de por dónde debe ampliarse la investigación universitaria en España.

Otra línea de trabajo científico original que ha puesto en marcha, está dedicada a explorar la posible utilización de estos y otros termomateriales para otro objetivo de muy gran interés en el contexto actual de descarbonización de la economía y avance de las energías renovables, como es el del almacenamiento de energía. En concreto, su potencialidad para aplicaciones de almacenamiento de energía térmica, aspecto que está estudiando con su equipo interdisciplinar de científicos e ingenieros en el proyecto financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y FEDER “*Una manera de hacer Europa*”, que actualmente están desarrollando (“*Termomateriales híbridos para aplicaciones de almacenamiento de energía, calentamiento y refrigeración*” Ref: PID2021-122532OB-I00.)

Volviendo al aspecto personal, a su carrera científico-académica, me gustaría señalar que tiene reconocidos cinco sexenios de investigación, y a punto está de poder pedir el sexto (a finales de este año 2024). También tiene en su haber 157 trabajos de investigación publicados (algunos de ellos como capítulos de libros revisados por pares), 243 comunicaciones y ponencias presentadas en congresos (155 de ellas en congresos internacionales); también muy importante, la profesora Señarís ha participado en 32 proyectos de investigación, en gran número de ellos como IP.

Es co-inventora de 2 patentes nacionales sobre materiales dieléctricos y de 4 patentes sobre materiales y dispositivos calóricos, extendidas a distintos países (además de Europa, Estados Unidos, China, India, Japón y Corea del Sur), dos de ellas propiedad de la UDC, una de ellas propiedad de la UDC y la empresa GEFICO, la cuarta en colaboración

con la Universidad de Cambridge, y una quinta actualmente en fase de presentación.

María Antonia Señarís ha dirigido 9 Tesis Doctorales, 5 de ellas en los últimos 10 años (+ 1 en realización) la mayoría de ellas Tesis Europeas, y 5 de ellas distinguidas con el Premio a la Mejor Tesis Doctoral de la UDC. Y también más de 30 trabajos de investigación entre Tesinas, Trabajos tutelados de Tercer Ciclo y Trabajos Fin de Master (TFMs).

En cuanto a cargos de gestión desempeñados, me gustaría indicar, llegados a este punto, que, yo siempre recomiendo a mis discípulos, y aun a mis colegas, que es importante, en algún momento de la carrera científico-académica, apoyar a la institución en alguno de los diferentes puestos que esta ofrece para mantener su supervivencia... Algunos, por cierto, le cogen afición al asunto y siguen con entusiasmo la carrera de gestión e incluso entran en la política... Yo, la verdad es que – quizá debiera decir que, afortunadamente- no llegué a tanto y lo más que fui es Presidente de esta querida institución que nos contempla, la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de España y algún otro decanato o dirección, pero sin perder contacto con la ciencia, la docencia y la investigación... y la verdad es que no me fue mal en ello...

Como decíamos, la Profesora María Antonia Señarís Rodríguez ha sido, en los últimos 8 años Vicepresidenta (hasta junio de 2024) del Grupo Español de Química del Estado Sólido de la Real Sociedad Española de Química, anteriormente vocal, y así mismo fue la Presidenta del Comité organizador del congreso “*XX Reunión del grupo especializado de Química Inorgánica, XIV Reunión del grupo especializado de Química del Estado Sólido (QIES24)*” celebrado el pasado mes de junio en A Coruña, con gran éxito de participación, especialmente de investigadores jóvenes.

Ha sido también directora del Departamento de Química Fundamental (UDC), directora de los Servicios de Apoyo a la Investigación (UDC) y Vocal de la Comisión Gallega de Informes, Evaluación, Certificación y Acreditación (CGIACA) de la Agencia para la Calidad del Sistema Universitario de Galicia (ACSUG).

Entre los premios recientes, acaba de recibir, junto con su equipo, el Premio de Transferencia *Francisco Guitián Ojea* 2024 de la Real Academia Gallega de Ciencias por su trabajo “*Nuevos materiales y tecnologías “made in Galicia” para sistemas de refrigeración y calefacción más seguros, eficientes y sostenibles*”; ha recibido la Medalla de Investigación *Antonio*

Casares 2021, sección de Química y Geología, de la Real Academia Gallega de Ciencias en reconocimiento a su destacada trayectoria científica. Y con su grupo de investigación ha sido Finalista en 2020 del Concurso de Tecnologías Emergentes de la Royal Society of Chemistry del Reino Unido, categoría “Energía y Medio Ambiente” por su trabajo sobre “Perovskitas híbridas barocalóricas”; finalistas en el Concurso *Spin-Off/PuntoGal* (2020); y ha recibido el Premio *Ernesto Viéitez Cortizo* 2017 de la Real Academia Gallega de Ciencias por su trabajo “La perovskita [TPrA][Mn(dca)₃]: el primer material híbrido orgánico-inorgánico con efectos barocalóricos gigantes bajo presiones fácilmente accesibles, para refrigeración respetuosa con el medio ambiente”.

Además, tratando de dar a conocer sus investigaciones a la sociedad en general, tanto ella como el resto de los miembros de su grupo participan activamente en numerosas actividades de divulgación científica (noches de investigadores, exposiciones en museos científicos, charlas en institutos, entrevistas en medios de comunicación -prensa, radio, etc...- y en este contexto, por ejemplo, ha participado con un pabellón en la exposición itinerante “Galicia Futura: todo lo que vamos a ser” organizada por la Xunta de Galicia y enmarcada en la programación cultural Xacobeo 21-22.

También, por ejemplo, con ocasión de la asistencia al simposio científico celebrado en la Universidad de Tejas en Austin (Estados Unidos) en Julio de 2022, para homenajear al Profesor J. B. Goodenough en su centésimo cumpleaños, la doctora Señarís y yo tuvimos el placer de escribir conjuntamente un artículo en *Anales de Química*¹⁰⁹ para acercar al público en general la figura señera y carismática del Profesor John B. Goodenough, cuyas aportaciones han contribuido a cambiar el mundo, ¡en sentido literal!, como allí explicamos, artículo que incluye además fotos muy interesantes y entrañables, que sin duda les recomiendo.

Con una trayectoria tan amplia como productiva y rigurosa en su carrera científica, la Doctora Señarís Rodríguez es una de las científicas españolas más distinguidos de su generación y su entrada en esta Academia culmina lo que podemos denominar la primera parte de su trayectoria científica y vital.

¹⁰⁹ M. A. Señarís-Rodríguez y M. A. Alario Franco, “Los cien años de John Bannister Goodenough, Premio Nobel de Química a los 97 años”, *Anales de Química* 118, p. 258-264 (2022); así como la posterior noticia con la foto del Prof. John B Goodenough leyendo dicho artículo publicada en *Anales de Química* 117, p. 203-208 (2021).

Es para mí también un gran honor el hecho de que sea mi primera discípula directa que llega a ser Académica Numeraria de esta institución y así mismo que lo haga en una plaza de Química del Estado Sólido. Una disciplina que prácticamente no existía cuando comencé mi tesis doctoral y que ahora es materia de pleno derecho en los planes de Estudio de Ciencias Químicas y también en algunos de Ingeniería de Materiales, en España y fuera de ella, -en parte gracias a nuestros desvelos y esfuerzos- y, su culminación, en una de las plazas de Académico Numerario que contempla esta nuestra Real Academia.

Se trata, por cierto, de la sexta científica española que tengo el honor de apadrinar para su entrada en nuestra Casa. Los otros ahijados son los compañeros: Santamaría (2003), Elguero, (2004) Carmona (2007), Valcárcel (2010) y Nazario Martín (2023).

Como ya he mencionado en anteriores ocasiones, una distinción de esta categoría, como sabe muy bien mi querida discípula y ahora compañera académica la Doctora Señarís, no es un fin en sí misma, sino más bien una pértiga que nos ayuda y, también nos obliga, a ir más allá. Estoy seguro de que este nombramiento estimulará a María Antonia para continuar buscando grandes metas que superarán las muchas y muy importantes que ya ha conseguido. Ya saben Vds. que la Ciencia no tiene límites...

Y para concluir, como siempre digo a los Académicos a los que tengo el honor de apadrinar *“del viejo el consejo”*: Como decía D. Miguel de Cervantes: *“No ames lo que eres, sino lo que puedes llegar a ser”*

Excelentísima Señora Doctora, María Antonia Señarís Rodríguez, la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de España se honra en recibirle entre sus miembros y en su nombre es para mí un gran placer darle la bienvenida.

He dicho.

