

Electro – Síntesis de Nano estructuras de Carbono

N.D. Gutiérrez¹, A. Torres Ayala¹, F.M. Guillen¹, K.J. del Castillo¹, A.P. Rangel¹, R. Galindo²

¹ Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, 36050, Gto. México

² Cátedra Conacyt adscrita a la División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Cerro de la Venada s/n, Pueblito de Rocha, C.P. 36040 Guanajuato, Gto, México.

mr.galindo@ugto.mx²

Resumen

El carbono es un material que ha dado origen a una gran variedad de áreas de estudio, y en años recientes ha tenido un gran impacto en la ciencia de nano-materiales, los últimos premios nobel de química, han sido otorgados a investigaciones que tienen que ver con nuevas nano-estructuras de este elemento. El presente trabajo expone mediante el método experimental, como se sintetizan nano-estructuras de carbono variando concentración, electrolito, material de cátodo y voltaje con la finalidad de comprender como se comporta la síntesis bajo estas variantes y si dichas modificaciones son de utilidad para la obtención de estructuras con al menos una de las dimensiones en escala nanométrica y formas diferentes. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido, para observar la morfología y mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, para evaluar su carácter conductor. Con los mejores resultados se elaboraron tintas catalíticas para la modificación de una superficie transparente de vidrio conductor (ITO) y evaluar su actividad en la detección de plomo en medio acuoso, mediante la técnica de voltamperometría cíclica.

Palabras clave: nano estructuras de carbono, síntesis electroquímica, sensor de plomo

Introducción

Nano estructuras de carbono

De acuerdo con Hu, Y., Shenderova, O. A., et al. [1], las nano estructuras de carbono se definen como materiales de este elemento producidos de tal manera que su tamaño en al menos una de sus dimensiones se encuentre en la escala nanométrica (menor a 100 nm). La importancia de estas formas nano estructuradas de carbono radica en las múltiples aplicaciones que poseen en campos como la electrónica, almacenamiento de energía, sensores biológicos y químicos, así como dispositivos de conversión de energía y electro catálisis [2,3].

El C tiene la capacidad de formar estados intermedios entre las hibridaciones sp^2 y sp^3 con configuraciones energéticas casi idénticas, esto permite la existencia de una gran variedad de estructuras que se clasifican en dos grupos, donde cada estado de valencia corresponde a cierta forma o sustancia [1]:

- Formas mixtas de carbono de orden a corto alcance, con átomos regularmente ordenados y de diferente tipo de hibridación. (Diamante, carbón vítreo, hollín, negro de carbono y algunas estructuras hipotéticas).
- Formas transicionales de carbono de orden de hibridación intermedio (sp^n). El subgrupo con $1 < n < 2$ incluye estructuras de carbono monocíclicas, mientras que el subgrupo $2 < n < 3$ engloba nano estructuras cerradas como fullerenos, cebollas, bolsas y tubos.

Recientemente una serie de avances en la investigación del carbono se ha visto enfocada en las propiedades de las nano esferas de carbono y sus aplicaciones potenciales en liberación de fármacos, catálisis heterogénea, encapsulación de colorantes, remoción de contaminantes y materiales para electrodos [4,5,6].

Las nano esferas pueden ser nano esferas completas (NCMs) que en todo su volumen contienen el carbono que pueden o no tener los poros; nano esferas huecas que tienen solo las capas porosas externas y son vacíos por dentro (NCHs); nano esferas tipo C@X en las que las capas internas contienen carbono u otro

material; Estructuras enlazadas (tipo collar) en las que las esferas están conectadas entre sí formando cadenas, estas configuraciones se muestran en la figura 1. El tamaño y homogeneidad de las nano esferas, así como su configuración y propiedades estructurales varían del método de síntesis [7].

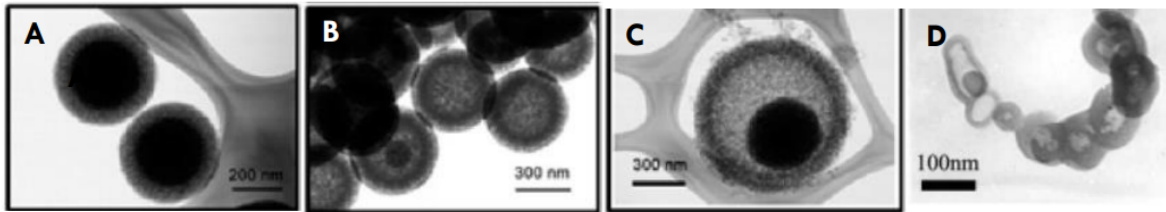


Figura 1. Tipos de nanomateriales a base de carbono. A) NCMs, B) NCHs, C) C@X, D) Tipo collar. [7]

Síntesis de nano-estructuras de carbono

Sánchez-González menciona diversas técnicas empleadas para sintetizar nano estructuras de carbono, particularmente de forma esférica, entre ellas destacan la pirolisis directa, deposición química en fase vapor, síntesis hidrotermal, método asistido de microondas, método sol-gel y los métodos electroquímicos. La tabla 1 muestra las principales ventajas y desventajas de cada método [7].

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis de las nanas esferas de carbono [7].

MÉTODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Pirolisis directa	Alto grado de pureza	Alto costo y uso de equipo especial
Deposición química en fase vapor	Alto grado de pureza	Alto costo y uso del equipo especial
Síntesis hidrotermal	Método "verde"	Baja porosidad en las esferas
Método asistido por microondas	Rápido	No hay información respecto al control del tamaño
Método sol-gel	Formación de esferas uniformes con alto grado de porosidad	Tamaños mayores a 400 nm, requiere altas temperaturas para el tratamiento térmico posterior
Síntesis electroquímica	Rápido, soluciones acuosas, no se usan catalizadores	No hay reportes respecto al control del tamaño, método poco investigado

Los métodos electroquímicos son relativamente más simples que el resto de los previamente mencionados, han sido empleados para obtener nano partículas metálicas de tamaño específico en experimentos previos [8], y recientemente se ha buscado sintetizar nano partículas de carbono mediante esta técnica [9,10,11]. De manera general, este método consiste en aplicar voltaje a un ánodo de sacrificio, el cual se encuentra inmerso en una solución electrolítica.

En 2011 Yin H. y colaboradores reportaron la síntesis de una mezcla de nano esferas y nano hojas de grafeno a partir de aplicar voltaje a barras de grafito empleando KNO_3 como electrolito [9]. En 2019 el equipo de Kashina S. encontró que no existe una relación entre la temperatura y el tamaño de las partículas de carbono obtenidas mediante electro síntesis, sin embargo, encontraron que la distancia entre electrodos si modifica la forma de las partículas. En 2020 se estudió más a fondo la influencia de la temperatura, la distancia entre

electrodos y el tipo de electrolito sobre las características de los materiales resultantes [11] obteniendo partículas a escala micrométrica.

Sensores electroquímicos

La IUPAC define un sensor químico como un dispositivo que transforma la información química en una señal analítica útil, su estructura básica incluye un receptor (elemento de reconocimiento que interactúa selectivamente con el analito) y un transductor (transforma la señal química del receptor en una señal eléctrica medible). La información química puede ser la concentración de un componente específico, o la composición total de una muestra. Dicha información generalmente se origina por la reacción química de un analito o alguna propiedad física del sistema investigado [12].

Cuando el transductor empleado es electroquímico se denomina electrodo y al dispositivo resultante sensor electroquímico. Los sensores electroquímicos son atractivos para la comunidad científica debido a su fabricación sencilla, tiempos de respuesta cortos, facilidad de miniaturizarlos y su sensibilidad [13]. Otra ventaja de estos dispositivos es la gran variedad de materiales que se pueden emplear para elaborar electrodos con distintas aplicaciones, por ejemplo, en [14] se menciona el uso de nano partículas de aluminato de níquel para determinar la cantidad de metanol en bebidas alcohólicas como el tequila, también se menciona el uso de enzimas para determinar el nivel de colesterol en sangre de humanos.

Los sensores electroquímicos basados en nano estructuras de carbono (CNMs) son muy diversos, los analitos detectados con éxito incluyen neuroquímicos/biomarcadores (dopamina, ácido ascórbico, peróxido de hidrógeno, proteínas y ADN) y contaminantes ambientales (metales pesados, contaminantes orgánicos persistentes y contaminantes gaseosos). El uso de nano esferas de carbono como sensores ya ha sido reportado en 2011, se usó la mezcla de nano esferas y nano hojas de grafeno obtenida a partir de electro síntesis como sensor de glucosa [9]. Sánchez-González menciona el papel de las nano esferas de carbono para la detección de dopamina [7]. Otros analitos que han sido detectados con éxito por sensores electroquímicos basados en nano materiales de carbono son neuroquímicos/biomarcadores y contaminantes ambientales [15].

Experimento

Síntesis

Se utilizaron diferentes tipos de sustancias para elaborar el electrolito, algunas solubles en agua y otras no, entre las sustancias que se usaron está el Nitrato de Sodio (NaNO_3), Nitrato de Potasio (KNO_3), Perclorato de tetrabutilamonio, Fosfato de potasio. Se trabajó con concentraciones de 0.1 M y 1 M.

Se probaron dos fuentes de poder diferentes, 5 y 10 V, respectivamente. El ánodo de sacrificio junto con el cátodo se colocaron inmersos en la solución electrolítica, con una separación de 2 y 4 cm en cada caso y se dejó la reacción durante una hora como se muestra en la figura 2. El precipitado negro que se forma, se lavó con agua destilada y se centrifugó a 6000 rpm, centrifugadora marca HERMLE modelo Z 206 A, durante 15 minutos y finalmente se lavó con etanol, parte de este proceso se muestra en la figura 3. Cada uno de los materiales se secó en un horno de convección durante 12 horas a 80 grados centígrados.



Figura 2.

Sistema utilizado para la síntesis electroquímica.



Figura 3. Proceso de Centrifugado, Lavado y Secado.

A continuación, se muestra una tabla de los experimentos hechos (las siglas EG significan Etilenglicol):

Experimento	Electrolito soporte	Voltaje (V)	Electrodo Cátodo (no de interés)	Observaciones
A	KNO_3 0.1M con EG 0.5M	10	Tubo de cobre	Precipitado negro
B	KNO_3 0.1M con EG 0.5M	10	Placa de fierro	Poco precipitado de color negro
C	KNO_3 0.1M con EG 0.5M	10	Aluminio	Precipitado blanco
D	$C_{16}H_{36}ClNO_4$ 0.05M	10	Tubo de cobre	Precipitado negro
E	$NaNO_3$ 1M	10	Tubo de cobre	Precipitado negro
F	KH_2PO_4 1M	10	Tubo de cobre	Precipitado azulado
G (E1)	KNO_3 0.1M con EG 0.5M	10	Tubo de cobre	Precipitado negro
H (E2)	KNO_3 0.1M con EG 0.5M	5	Alambre de cobre	Precipitado negro
I	KNO_3 0.1M sin EG	5	Alambre de cobre	Precipitado negro
J (E/E3)	$C_{16}H_{36}ClNO_4$ 0.1M	10	Tubo de cobre	Precipitado negro

Tabla 1. Experimentos realizados.

Caracterización

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Técnica usada para la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos dando información morfológica y de tamaño. Para esta técnica se usaron muestras de 0.2 y 0.3 g dentro de tubos Eppendorf, como se observa en la figura 4. Por su carácter conductor, se colocó una pequeña cantidad de cada muestra sobre cinta de grafito para su análisis.



Figura 4. Muestras usadas para el SEM.

Espectroscopia de Impedancia Galvanostática

Esta técnica nos permite evaluar de forma indirecta, el carácter conductor de los materiales obtenidos. Para realizar dichos métodos, se utilizaron vidrios conductores que se lavaron y se midió la resistencia eléctrica para saber si eran capaces de circular corriente, después se tomaron de 5 a 5.5 mg de muestra en un tubo Eppendorf y se le agregó 100 μL de alcohol isopropílico, se puso en baño de ultrasonido por 30 minutos y posteriormente se le agregó 15 μL de Nafion para que otra vez meterlo a baño de ultrasonido por 15 minutos. Se realizaron las tintas añadiendo las muestras resultantes al vidrio conductor, se usaron dos vidrios por cada muestra, y se esperó a que secan. A través del software E-C Lab y el potencióstato, se realizaron las dos pruebas con cada una de las tintas.

Evaluación de los materiales para desarrollo de sensores de Pb

Voltametría Cíclica (VC)

Mediante la técnica de voltametría cíclica se evaluó la capacidad de los materiales sintetizados para la detección de Pb. La VC es una de las técnicas electro analíticas más ampliamente utilizada para examinar analitos de interés. Se trabajó con una solución de 100 ppm de Nitrato de plomo, que se fue añadiendo de 100 micro litros hasta completar adiciones, en una solución electrolítica de KCl. Se utilizó un sistema convencional de tres electrodos, empleando un alambre de platino como electrodo auxiliar, electrodo de Ag/AgCl 3 M como electrodo de referencia y como electrodo de trabajo, vidrio conductor modificado con los materiales de carbono sintetizados. Para la técnica se empleó un potencióstato/galvanostato marca Bio Logic, como se observa en la figura 5.

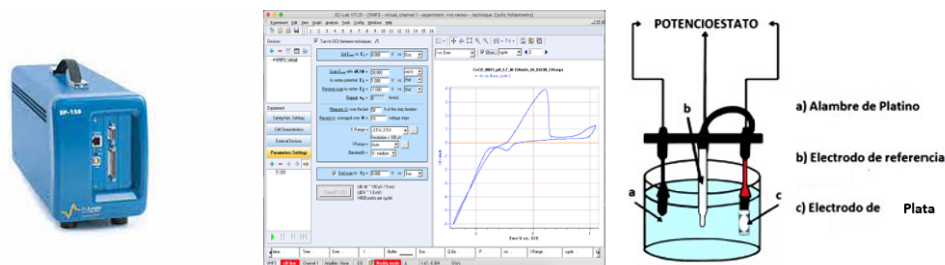


Figura 5. Sistema y software utilizado para el potencióstato.

Espectroscopia UV-vis

Técnica utilizada para la identificación de moléculas y su estructura en base a la absorción de radiación ultravioleta de la muestra. Para este método, se utilizó una solución de nitrato de plomo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, cuya concentración era de 100 ppm, a partir de ella se obtuvieron 10 diluciones cuyas concentraciones fueron 1×10^{-5} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} , 8×10^{-7} , 6×10^{-7} , 4×10^{-7} , 2×10^{-7} y 8×10^{-8} todas en unidades de molaridad. Mediante esta técnica se validará la capacidad de detección de nuestros materiales. El análisis se realizó en un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 35 que puede observarse en la figura 6.

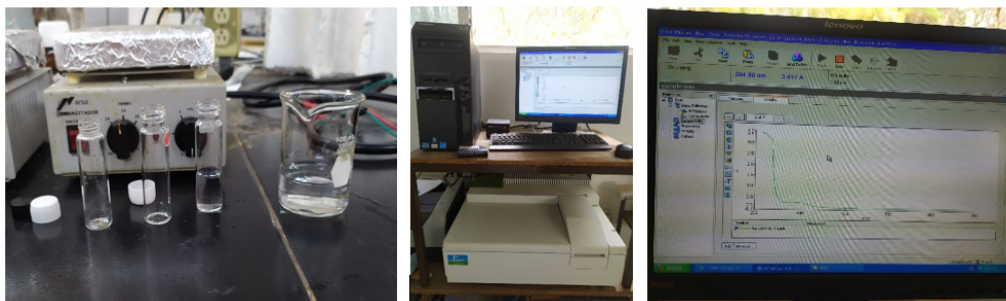


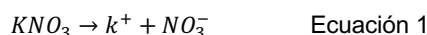
Figura 6. Diluciones de $Pb(NO_3)_2$ y Espectrómetro de UV-vis.

Resultados y discusión

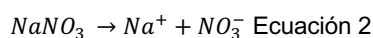
Síntesis

Se aplicó el método de síntesis electroquímica para saber las condiciones que favorecen la obtención de nano partículas de carbono por lo que se dejó fija la distancia de electrodos la temperatura. Varios electrolitos de soporte fueron usados de acuerdo con la tabla 1. La reacción que se lleva a cabo en el vaso de precipitados es una oxidación anódica del grafito en donde se usaron 4 sales como electrolito soporte: KNO_3 , $C_{16}H_{36}ClNO_4$, $NaNO_3$ y KH_2PO_4 , en diferentes concentraciones y voltajes según sea el experimento. El nitrato de potasio es una sal iónica, la cual es un agente oxidante fuerte debido a la presencia del anión nitrato. De la misma manera, el nitrato de sodio es una sal neutra y con un alto potencial óxido-reductor. En cambio, el fosfato mono potásico es una sal ácida. Por último, el perclorato de tetrabutilamonio es una sal de tetraalquilamonio. Las reacciones que posiblemente ocurren son las siguientes:

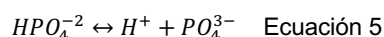
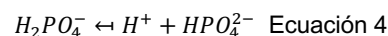
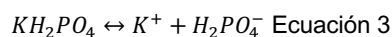
Disociación del KNO_3 en agua



Disociación del $NaNO_3$ en agua



Disociación del KH_2PO_4 en agua



La configuración usada para realizar este experimento consiste en un ánodo de grafito y un cátodo que puede ser cobre, aluminio o hierro; durante los tres primeros experimentos se implementaron en el cátodo cada uno de los compuestos ya mencionados anteriormente manteniendo las mismas condiciones en cada uno de ellos como lo son el voltaje, concentración, electrolito soporte, longitud del grafito y peso de este. De esta manera se descartó el experimento B, dado que se presentó muy poco material exfoliado en el fondo del vaso, por lo que creemos que no se da la caída de potencial necesaria para perturbar la estructura del grafito, por otro lado, aunque se obtuvo un precipitado en el experimento C, este fue de color blanco, indicando la formación de aluminio y dado que las reacciones están en competencia en todo el tiempo, se vio más favorecida la reacción del aluminio con el carbono que la oxidación del grafito, por último tenemos el experimento A, en donde se obtiene una solución heterogénea dado que el material negro originado por la reacción se precipitó en el fondo del vaso, dado que el color del sedimento era negro y estaba respaldado en la teoría, el experimento A presentó los resultados que estamos buscando. Por lo que, se descartó como cátodos el fierro y el aluminio en esta primera etapa.

En el experimento D, E y F se decidió cambiar el electrolito soporte dejando como catodo el cobre. El experimento F se descartó debido al color del precipitado ya que indicaba la formación de algún compuesto con cobre como lo puede ser el $Cu(H_2PO_4)_2$, ya que las reacciones están en competencia, por ende, fue descartado el KH_2PO_4 como electrolito de soporte. Aunado a esto, el experimento D y E sí presentan formación de precipitado de color negro, por lo que estos experimentos sí serán tomados en cuenta.

Asimismo, se decide repetir algunos de los experimentos que obtuvieron buenos resultados, por lo que se replica el experimento A, pero variando la presencia de etilenglicol y el voltaje, manteniendo las mismas concentraciones (experimento G, H y I). Del mismo modo, se repite el experimento D, pero ahora con una mayor concentración (experimento J). En todos los experimentos antes mencionados se obtuvo una dispersión heterogénea, ya que el material exfoliado se precipitó en el fondo del vaso. La presencia de etilenglicol favorece a que no haya tanta caída de voltaje de un electrodo a otro, favoreciendo la síntesis.

Caracterización SEM

En la figura 7 se muestran las imágenes SEM, de las cuales se puede observar que todos los materiales tienen un tamaño micrométrico. En el experimento I se obtuvo un sedimento con formas irregulares. Por otro lado, podemos comparar el experimento A con el G, los cuales se hicieron a las mismas condiciones y podemos apreciar que existe cierta semejanza en la forma del material obtenido, ya que ambos tienen formas largas y delgadas. En cambio, el experimento D difiere del J por un aumento en la concentración del electrolito soporte, y esto lo podemos ver en sus respectivas imágenes, dado que el experimento J presenta una forma más aproximada a lo esférico, lo cual está sustentado en lo teórico debido a que la concentración del electrolito puede afectar el grado de exfoliación. Los resultados no presentaron alguna formación de nanopartículas esféricas de carbono ya que todos presentan formas irregulares, que se atribuyen a hojas y varillas de óxido de grafeno y con alta porosidad.

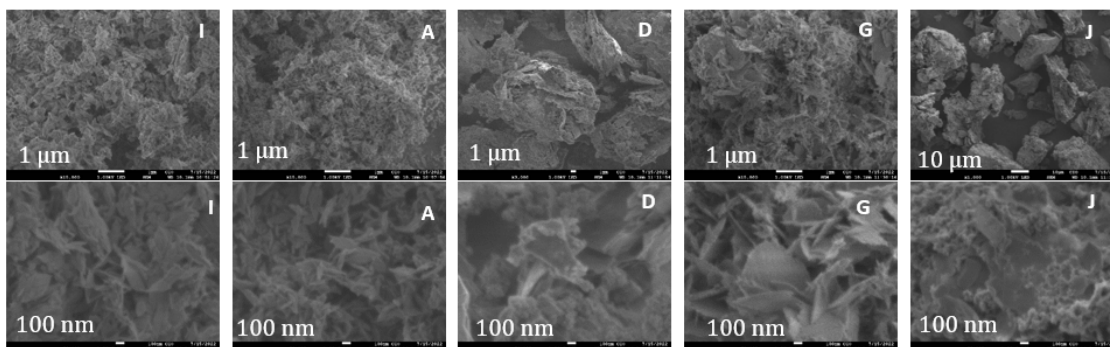


Figura 7. Imágenes SEM de los experimentos: I, A, D, G y J

Caracterización Electroquímica

La técnica de Impedancia electroquímica consiste en evaluar la relación entre resistencia e intensidad de corriente de un sistema, cuando se aplica un voltaje constante, en un intervalo de frecuencias establecido. Los espectros obtenidos involucran la resistencia de la solución, que en nuestro caso se minimiza utilizando un electrolito conductor, y la otra resistencia está asociada al material de electrodo que es lo que nos interesa. El diámetro del semicírculo se relaciona con la resistencia del material, de manera que a mayor diámetro, mayor resistividad, menor conductividad. En la figura 8 se observan los espectros obtenidos para cada uno de los muestras, el de menor diámetro son las muestra D y E por lo tanto podemos decir que son los de mayor conductividad. En todos los espectros se observa una discontinuidad de puntos a altas frecuencias, esto es posible asociarlo a la porosidad del material.

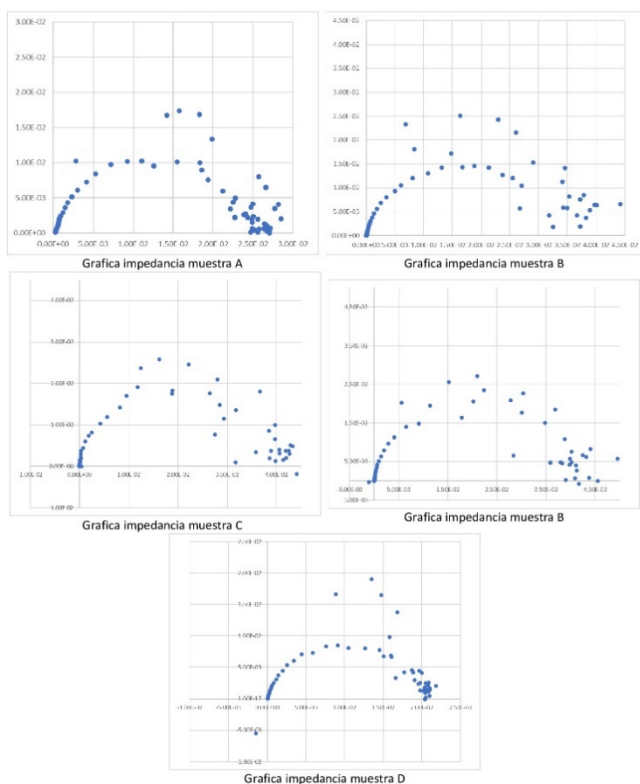


Figura 8. Gráficos de Impedancia de las muestras A, B, C, D y E

Evaluación como sensor electroquímico de Plomo

La voltamperometría cíclica (VC) es una de las técnicas electroquímicas que permite conocer la electro actividad de las especies en estudio puesto que da a conocer mecanismos de reacción debido a que aporta información sobre los procesos redox. Consiste en ciclar el potencial de un electrodo, partiendo de un potencial inicial hasta uno final donde se invierte el sentido del barrido mientras se mide la corriente resultante.

La prueba realizada sobre las partículas obtenidas fue la detección de plomo, en la Figura 9 se muestran los resultados obtenidos para cada muestra.

Aunque todos los materiales sintetizados presentaron una buena solubilidad para formar tintas catalíticas estables, la mayoría de ellos conducen corriente eléctrica en un sistema electroquímico, sin embargo en las muestras D y J(E) podemos observar una señal de oxidación asociada al Plomo en un potencial de alrededor de 1.6 eV vs Ag/AgCl 3 M, que se incrementa de manera lineal conforme se incrementa la concentración de analito (Pb) en la solución. Estos resultados fueron validados con espectroscopia de Ultravioleta Visible, para soluciones de nitrato de plomo con concentraciones conocida por debajo de las 100 ppm, observando la señal característica, cuya absorbancia decrece al disminuir la concentración.

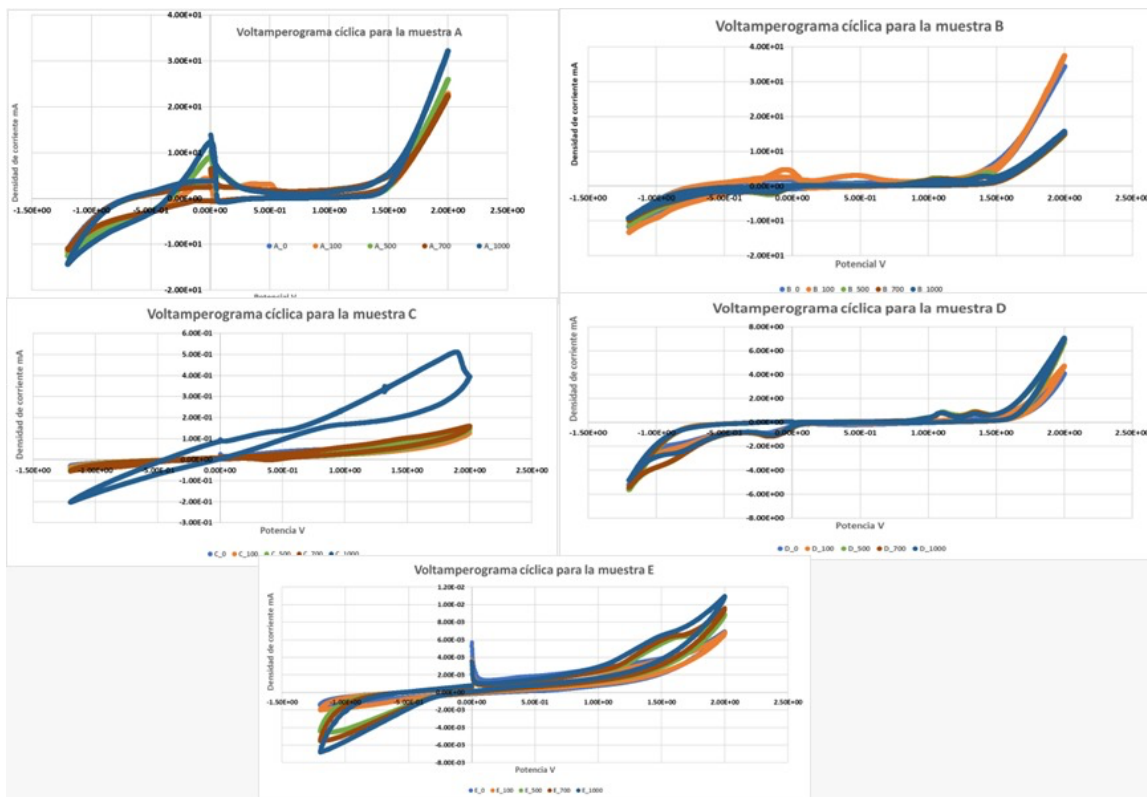


Figura 9 Voltamperogramas de las muestras A, B, C, D y E.

Conclusiones

Es posible observar que el electrolito tiene una gran influencia en la formación de nano estructuras de carbono, siendo los de mayor formación aquellos de carácter orgánico, en todos los casos se obtuvieron estructuras de carbono con al menos una de sus dimensiones en la escala nanométrica, se obtuvieron hojas y varillas de carbono y en una de las muestras, estructuras ovaladas. En todos los casos, los materiales obtenidos muestran carácter conductor. Lo anterior nos indica que vamos por buen camino pero que aún hay parámetros que se deben ajustar en la síntesis. Las estructuras obtenidas muestran estabilidad de dispersión en disolventes orgánicos y con dos de ellas se observó una respuesta clara y medible, para la detección de plomo en solución, en bajas concentraciones. Lo anterior los vuelve materiales promisorios para ser aplicados como sensores electroquímicos de aguas con trazas de plomo.

Agradecimientos

Proyecto 169/2022 titulado Nano-estructuras de carbono aplicadas en la identificación de residuos por disparo de armas de fuego, de la Convocatoria Interna de Apoyo a la Investigación.

Referencias

- Hu, Y., Shenderova, O. A., Hu, Z., Padgett, C. W., & Brenner, D. W. (2006). Carbon nanostructures for advanced composites. *Reports on Progress in Physics*, 69(6), 1847–1895. doi:10.1088/0034-4885/69/6/r05
- Wongkaew N, Simsek M, Griesche C & Baeumner AJ. Functional Nanomaterials and Nanostructures Enhancing Electrochemical Biosensors and Lab-on-a-Chip Performances: Recent Progress, Applications, and Future Perspective. *Chem Rev.* 2019 Jan 9; 119(1):120-194. Doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00172. Epub 2018 Sep 24. PMID: 30247026.
- Shenderova, O. A., Zhirnov, V. V., & Brenner, D. W. (2002). Carbon Nanostructures. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 27(3-4), 227–356. Doi: 10.1080/10408430208500497
- Galeano C, Meier JC, Soorholtz M, Bongard H, Baldizzone C, Mayrhofer KJ, et al. (2014). Nitrogen-doped hollow carbon spheres as a support for platinum-based electro catalysts. *Acs Catalysis*; 4(11):3856-68.
- Yang F, Zhang Z, Han Y, Du K, Lai Y, Li J. (2015). TiO₂/carbon hollow spheres as anode materials for advanced sodium ion batteries. *Electrochimica Acta*; 178:871- 6.
- Zheng G, Lee SW, Liang Z, Lee H-W, Yan K, Yao H, et al. (2014). Interconnected hollow carbon nanospheres for stable lithium metal anodes. *Nature nanotechnology*; 9(8):618-23.
- Sánchez-González J., (2022). Síntesis electroquímica de nano estructuras de carbono para desarrollo de sensores. Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencia y Tecnología de Nano materiales. Departamento de Química. Universidad de Guanajuato.
- Mazario E, Morales M, Galindo R, Herrasti P, Menendez N. (2012). Influence of the temperature in the electrochemical synthesis of cobalt ferrites nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*; 536:S222-S5.
- Yin H, Zhou Y, Meng X, Shang K, Ai S. (2011). One-step “green” preparation of graphene nanosheets and carbon nanospheres mixture by electrolyzing graphite rob and its application for glucose biosensing. *Biosensors and Bioelectronics*; 30(1):112-7.
- Kashina, S., Balleza, M., Jacobo-Azuara, A., Galindo, R. (2019). Production of carbonaceous materials with high capacitance by electrochemical technique. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, Vol.22, No.2, pp. 107-111. <https://doi.org/10.14447/jnmes.v22i2.a08>
- Kashina, S. (2020). Síntesis y caracterización de nanoesferas de carbono para aplicaciones de interés medioambiental. Tesis para obtener el grado de Dra. en Química. Departamento de Química. Universidad de Guanajuato.
- Báez, M. (2017). Integración de sensores electroquímicos basados en nano materiales funcionales para la detección de contaminantes en aguas. Tesis para obtener el grado de Doctora en Ciencia e Ingeniería de los materiales. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Bravo, I. (2017). Interacción de nano estructuras de carbono o metálicas con (bio)moléculas y su aplicación al desarrollo de sensores. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- Sahar S. M. Alabdullah, Ahmed Z. M. AL-Bassam, Noora Assad, Electrochemical sensors and its applications, *International journal of research in engineering and innovation (IJREI)*, vol 5. Issue 5 (2021), 258-262.
- Wang, Z., & Dai, Z. (2015). Carbon nanomaterial-based electrochemical biosensors: an overview. *Nanoscale*, 7(15), 6420–6431. Doi: 10.1039/c5nr00585j
- Lavorante MJ, Franco JI, Bonelli P, Imbrioscia GM, Fasoli HJ, J. *Energy Power Sources*, 1(3), 123 (2014).
- Ferrari AC, Basko DM., *Nat. Nanotechnol*, 8(4), 235 (2013).
- Teran Salgado, E (2019) Oxidación Electroquímica de Grafito y su Aplicación como Soporte de Nano partículas de Pt para la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) en Celdas de Combustible [Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de Morelos]. Repositorio de Tesis de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos. TESELL01T.pdf (uaem.mx)