

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



***DESARROLLO DE MATERIALES HÍBRIDOS BASADOS EN
GRAFENO Y ÓXIDOS DE COBALTO PARA LA DETECCIÓN
ELECTROQUÍMICA DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO***

Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al
grado de Doctora en Química por:

***CONSTANZA JAVIERA VENEGAS
ALBURQUENQUE***

**Directores de Tesis: Dra. Soledad Bollo Dragnic
Dr. Domingo Ruíz León**

Santiago-CHILE

Enero 2020

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Dirección de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata

CONSTANZA JAVIERA VENEGAS ALBURQUENQUE

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Doctora en Química en el examen público rendido el día 16 de enero de 2020

Directores de Tesis:

Dra. Soledad Bollo D.

Dr. Domingo Ruíz L.

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dr. Pablo Richter

Dr. Antonio Galdámez

Dr. Diego Venegas

Dr. Rodrigo Segura

*Intenta no volverte un hombre de éxito,
sino volverte un hombre de valores.*

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a mis queridos directores de tesis Dra. Soledad Bollo Y Dr. Domingo Ruiz por guiarme y formarme en este largo camino de la ciencia, su rol fue fundamental en el desarrollo de esta tesis.

A mi familia; Mami, Papi, Lili, Barry, Coco, Denisse, Guillermo, Emilia, Javier por apoyarme en todo momento y siempre creer en mí, pilares fundamentales de mi vida.

A mi querido Fernando, por su compañía, apoyo y amor incondicional.

A cada uno de los integrantes, los que ya no están y los integrantes más nuevos, del Laboratorio CIPREX, que se han convertido en parte de mi familia y sin duda han hecho que este proceso fuera más fácil. En especial a la profesora Claudia Yáñez, mi querida amiga Any, Dani, Rodrigo, Pauli, Julio, Cami, Pao, Tania, Mati, Martín, Raúl. Gracias por cada discusión de resultados, conversaciones de la vida, almuerzos, actividades extraprogramáticas y por todos los buenos momentos todos estos años, son el mejor Lab.

Al Dr. Gustavo Rivas por recibirme en su laboratorio y por su gran interés y apoyo que demostró durante todo el desarrollo de mi tesis. A los chicos de su laboratorio de biosensores, gracias por hacer grata mi estadía en Córdoba.

A Diego Quezada por su ayuda.

A la comisión, por sus comentarios formadores y contribuciones para mejorar mi trabajo.

Finalmente, los proyectos que financiaron y contribuyeron con esta tesis; Beca Doctorado Nacional CONICYT N° 21150461, FONDECYT REGULAR N° 1161225, CONICYT-FONDEQUIP EQM170111, CONICYT-FONDEQUIP EQM 150020, Proyecto de colaboración internacional PCC1130050.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	i
ÍNDICE DE TABLAS	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
RESUMEN	xiv
ABSTRACT	xvi
I. INTRODUCCIÓN	2
II. HIPÓTESIS DE TRABAJO	14
III. OBJETIVOS.....	15
III.1 Objetivo general.....	15
III.2 Objetivos específicos.....	15
IV. MATERIALES Y MÉTODOS	16
IV.1 Reactivos	16
IV.2 Síntesis de óxidos de cobalto y materiales híbridos por método <i>in situ</i> y <i>ex situ</i>	16
2.a Síntesis Co_2SnO_4 (CSO).....	16
2.b Síntesis Co_2TiO_4 (CTO).....	17
2.c Síntesis <i>in situ</i> CXO (X = Sn, Ti) /OGR	17
2.d Síntesis <i>ex situ</i> CXO (X = Sn, Ti) /OGR	18
IV.3 Modificación de los electrodos de carbono vítreo (GCE) con materiales nanohíbridos	18
IV.4 Métodos y técnicas de caracterización	19
4.a Equipos	19
4.b Determinación del área electroactiva de los materiales híbridos	23
4.c Determinación de la sensibilidad	24
4.d Determinación de LOD y LOQ.....	24
4.e Estudio de interferentes	25
4.f Determinación de estabilidad a corto plazo	25
4.g Detección de peróxido de hidrógeno en una muestra comercial	26

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
CAPITULO I. Caracterización de los óxidos de cobalto y los materiales híbridos sintetizados	27
V.1 Difracción de rayos X.....	27
V.2 Determinación del tamaño de cristales	30
V.3 Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	32
V.4 Refinamiento Rietveld.....	37
V.5 Espectroscopía Raman.....	47
5.a Óxidos de cobalto	47
5.b. Híbridos CXO/OGR (X = Sn o Ti)	52
V.6 Análisis termogravimétrico (TGA)	56
V.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	60
V.8 SEM-EDX.....	65
V.9 Isotermas de adsorción Brunauer-Emmett-Teller (BET)	67
CAPITULO II. Caracterización electroquímica de los electrodos modificados con los materiales híbridos <i>in situ</i> y <i>ex situ</i>	71
V.10 Microscopía de barrido electroquímico (SECM).....	71
V.11 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	75
V.12 Desarrollo electroanalítico para la reducción electroquímica de peróxido de hidrógeno.....	84
12.a Determinación amperométrica	87
12.a.1 Determinación amperométrica con híbridos de CSO y OGR. 87	
12.a.2 Determinación amperométrica con híbridos de Co ₂ TiO ₄ (CTO) y OGR.....	91
12.a.3 Desarrollo del método electroanalítico	95
12.a.4 Estudio de interferentes	96
12.a.5 Estudio de estabilidad a corto plazo.....	98
V.13 Desarrollo electroanalítico para la oxidación electroquímica de peróxido de hidrógeno.....	99
13.a Voltametría cíclica (VC) para la oxidación de H₂O₂	99
13.b Determinación del potencial electroanalítico	100
13.c Detección amperométrica	101
13.d Determinación de parámetros analíticos	103
13.d.1 Estudio de interferentes	104

13.d.2 Estudio de estabilidad	105
V.14 Determinación de H ₂ O ₂ en una muestra real	107
V.15. Comparación del rendimiento analítico con sistemas similares. .	109
VI. DISCUSIÓN	110
VII. CONCLUSIONES	116
VIII. ANEXO I	118
IX. ANEXO II	119
X. ANEXO III	122
XI. ANEXO IV	126
XII. ANEXO V	127
XIII. ANEXO VI	128
XIV. REFERENCIAS	130

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Tamaño de cristales promedios, en unidades de nanómetros (nm), de los compuestos sintetizados y calculados a partir de ecuación de Debye Scherrer.	31
Tabla 2: Resumen de resultados de refinamiento estructural para CTO/OGR-25 y CTO.....	41
Tabla 3. Resumen de resultados de Rietveld Refinement para la fase CSO y CSO/OGR-25.....	43
Tabla 4: Parámetros de celda en unidades de Å, de los compuestos sintetizados.	45
Tabla 5. Longitudes de enlace promedio para las fases CTO y CSO obtenidos del proceso de refinamiento estructural mediante el método de Rietveld. ...	46
Tabla 6. Razón I_D/I_G para los híbridos de CSO y OGR.....	54
Tabla 7. Razón I_D/I_G para los híbridos de CTO y OGR.....	55
Tabla 8: Determinación del porcentaje de OGR para los híbridos sintetizados in situ.....	59
Tabla 9. Análisis de textura	69
Tabla 10. Valores obtenidos del ajuste de diagramas de Nyquist con electrodos modificados con CSO+OGR y CSO/OGR.....	80
Tabla 11. Valores obtenidos del ajuste de diagramas de Nyquist con electrodos modificados con CTO+OGR y CTO/OGR.	80
Tabla 12. Valores obtenidos del ajuste de diagramas de Nyquist con electrodos modificados con las espinelas y OGR en distintas cantidades...	82
Tabla 13. Sensibilidades calculadas a partir de amperogramas a -0.400 V, para la reducción de diez adiciones de peróxido de hidrogeno con híbridos de CSO y OGR.	90
Tabla 14. Sensibilidades calculadas a partir de amperogramas a -0.400 V, para la reducción de diez adiciones de peróxido de hidrogeno con híbridos de CTO y OGR.	92

Tabla 15: Método electroanalítico para la detección amperométrica de H ₂ O ₂ utilizando un electrodo de carbón vítreo modificado con CSO+OGR y CTO/OGR a -0.400 V (triplicado).....	96
Tabla 16: Parámetros analíticos para electrodo de carbón vítreo modificado con CSO+OGR-25 y CTO/OGR-25 para la detección amperométrica de H ₂ O ₂ a 0.300 V.....	104
Tabla 17. Concentración de H ₂ O ₂ determinada en una muestra de Vanish White®.....	107
Tabla 18. Comparación del rendimiento analítico de varios electrodos para la detección de H ₂ O ₂	109
Tabla 19. Áreas electroactivas determinadas para materiales híbridos de CSO y OGR en cm ²	118
Tabla 20. Áreas electroactivas determinadas para materiales híbridos de CTO y OGR en cm ²	118
Tabla 21. Resumen análisis EDX para CTO	119
Tabla 22: Resumen análisis EDX para CTO/OGR-25.....	119
Tabla 23: Resumen análisis EDX para OGR.....	120

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de los materiales basados en grafeno: (a) Óxido de grafito, (b) óxido de grafeno y (c) óxido de grafeno reducido[40].	8
Figura 2. Estructura cristalina tipo espinela AB_2O_4	10
Figura 3. Análisis de fases a los patrones de difracción de (a) CTO, (b) CSO. Inserto. Ampliación zona de pico más intenso. $30-40^\circ 2\theta$. Patrón de difracción en rojo corresponde al fase Co_2SnO_4 [ICDD # 00-029-0514]	28
Figura 4. Análisis de fases de DRX de materiales híbridos CSO/OGR <i>in situ</i> . [ICDD #00-029-0514]. CSO (a) , CSO/OGR-6 (b) , CSO/OGR-12 (c) , CSO/OGR-25 (d) . Patrón de difracción en rojo corresponde al fase Co_2SnO_4 [ICDD # 00-029-0514].....	29
Figura 5. DRX de materiales híbridos CTO/OGR <i>In situ</i> . [ICDD # 00-018-0428]. CTO (a) , CTO /OGR-6 (b) , CTO/OGR-12 (c) , CTO/OGR-25 (d) . Patrón de difracción en rojo corresponde al fase Co_2TiO_4 [ICDD # 00-018-0428] ..	29
Figura 6. Espectro XPS de (a) Co 2p, (b) Ti 2p, (c) O 1s, para CTO y CTO/OGR-25.....	35
Figura 7. Espectro XPS de (a) Co 2p, (b) O 1s, para CSO y CSO/OGR-25.	36
Figura 8: Refinamiento Rietveld realizado a partir de difractogramas de neutrones utilizando GSAS + EXPGUI software. (a) CTO/OGR-25 <i>in situ</i> , (b) CTO. Los patrones calculados (rojo) se comparan con el observado (negro +). Las líneas azules en la parte inferior representan la diferencia entre los patrones medidos y simulados.....	40
Figura 9. Refinamiento Rietveld realizado a partir de difractograma utilizando GSAS + EXPGUI software para (a) CSO, (b) CSO/OGR-25. Los patrones calculados (rojo) se comparan con el observado (negro +). Las líneas azules en la parte inferior representan la diferencia entre los patrones medidos y simulados.....	42
Figura 10. Esquema representativo de los modos vibracionales activos en Raman para estructura tipo espinela.	47

Figura 11. Espectros Raman para (a) CSO y sus híbridos in situ (b) CTO y sus híbridos in situ medidos a 532 nm.....	51
Figura 12. Espectros raman del OGR presente en los de híbridos CSO y OGR.	53
Figura 13. Espectros raman del OGR presente en los híbridos de CTO y OGR.	53
Figura 14: Análisis termogravimétrico para OGR solo.	56
Figura 15: Análisis TGA a) para los híbridos CSO/OGR: (a) CSO/OGR-6, (b) CSO/OGR-12 y (c) CSO/OGR-25. b) Para los híbridos CSO/OGR: (a) CTO/OGR-6, (b) CTO/OGR-12 y (c) CTO/OGR-25.	58
Figura 16: Micrografías SEM de (a) CSO, (b) CSO/OGR-6, (c) CSO/OGR-12, (d) CSO/OGR-25.	61
Figura 17. Micrografías SEM de (a) CTO, (b) CTO/OGR-6, (c) CTO/OGR-12, (d) CTO/OGR-25.	62
Figura 18. Micrografía SEM-STEM (a) CSO+OGR-25 (b) CSO/OGR-25 (c) CTO+OGR-25 (d) CTO/OGR-25.....	63
Figura 19. Histograma de distribución del tamaño de partículas del óxido de cobalto presente en (a) CSO+OGR-25 (b) CSO/OGR-25 (c) CTO+OGR-25 (d) CTO/OGR-25.	64
Figura 20. SEM-EDX (a) CSO+OGR-25, (b) CSO/OGR-25, (c) CTO+OGR-25, (d) CTO/OGR-25.	66
Figura 21. Perfil adsorción-desorción de isothermas de N ₂ de adsorción (a) CSO, (b) CSO+OGR-25, (c) CSO/OGR-25, (d) CTO, (e) CTO+OGR-25, (f) CTO/OGR-25.....	67
Figura 22. Imágenes SECM obtenidas sobre (a) CSO/OGR-25, (b) CSO+OGR-25, (c) OGR, (d) CSO. Mediador redox: FcOH 5.00·10 ⁻⁴ M. Electrolito soporte: buffer fosfato 0.05 M pH 5. E _{UME} = 0.500 V. E _{subs} = 0.100 V. V _{UME} = 10.0 μm s ⁻¹	72
Figura 23. Imágenes SECM obtenidas sobre (a) CTO/OGR-25, (b) CTO+OGR-25, (c) OGR, (d) CTO. Empleando FcOH 5.00·10 ⁻⁴ M como mediador redox. Electrolito soporte: buffer fosfato 0.050 M pH 5. E _{UME} = 0.500 V. E _{subs} = 0.100 V. V _{UME} = 10.0 μm s ⁻¹	73

Figura 24. Comparación de imágenes SECM de (a) híbridos <i>in situ</i> : a. CTO/OGR-25, b. CSO/OGR-25. (b) híbridos <i>ex situ</i> : a. CTO+OGR-25, b. CSO+OGR-25. Empleando FcOH $5.00 \cdot 10^{-4}$ M como mediador redox. Electrolito soporte: buffer fosfato 0.050 M pH 5. $E_{UME} = 0.500$ V. $E_{subs} = 0.100$ V. $v_{UME} = 10.0 \mu\text{m s}^{-1}$	74
Figura 25: Esquema de circuitos utilizados para modelar experimentos de EIS. (a) Circuito RC. (b) Circuito del poro. (c) Esquema representativo de una superficie ajustada con circuito del poro. (CPE = C).....	76
Figura 26: Diagrama de Nyquist (Z'' vs Z') para electrodo modificados con (a) CSO/OGR. (b) CSO+OGR. (c) CTO/OGR. (d) CTO+OGR. H_2O_2 10 mM, NaOH pH12, -0.400 V.....	78
Figura 27: Comparación de diagramas de Nyquist para electrodo modificados con distintas proporciones de los materiales híbridos y sus componentes por separado (a) CSO-OGR-25, (b) CSO-OGR-12, (c) CSO-OGR-6, (d) CTO-OGR-25, (e) CTO-OGR-12, (f) CTO-OGR-6.....	83
Figura 28. (a) Voltametrías de barrido lineal para 1.0 mM H_2O_2 sobre híbridos a. CTO+OGR-25 and b. CTO/OGR-25. (b) Voltametrías de barrido lineal para 1.0 mM H_2O_2 sobre híbridos a. CSO/OGR-25 b. CSO+OGR-25 en NaOH pH12, 5.0 mV/s (c) Voltamograma hidrodinámico de 0.1 mM H_2O_2 sobre CTO/OGR-25. (d) Voltamograma hidrodinámico de 0.1 mM H_2O_2 sobre CSO/OGR-25, NaOH pH 12.	86
Figura 29: Amperogramas registrados por adiciones sucesivas de 0.1 mM de peróxido de hidrógeno, sobre electrodos modificados con distintas proporciones de los materiales híbridos (a) CSO/OGR, (b) CSO+OGR. Potencial aplicado -0.400 V. Electrolito NaOH pH 12.	87
Figura 30: Amperogramas para la reducción de diez adiciones 0.1 mM de H_2O_2 a -0.4 V, NaOH pH 12. para electrodos modificados con distintas proporciones híbridos y sus componentes por separado: (a) proporción CSO-OGR-25, sensibilidades (b) , proporción CSO-OGR-12 (c) , sensibilidades (d) , proporción CSO-OGR-6. Sensibilidades (e) , sensibilidades respectivas.....	89
Figura 31: comparación de amperogramas utilizando electrodos modificados con distintas proporciones de los materiales híbridos (a) CTO/OGR, (b)	

CTO+OGR, para la reducción de diez adiciones 0.1 mM de peróxido de hidrógeno a - 0.4 V. Electrolito NaOH pH 12.	92
Figura 32: Amperogramas para la reducción de diez adiciones 0.1 mM de H ₂ O ₂ a -0.400 V, NaOH pH 12. para electrodos modificados con distintas proporciones híbridos y sus componentes por separado: (a) proporción CTO-OGR-25, sensibilidades (b) , proporción CTO-OGR-12 (c) , sensibilidades (d) , proporción CTO-OGR-6. Sensibilidades (e) , sensibilidades respectivas.	94
Figura 33: Curvas de calibración de corriente vs concentración de H ₂ O ₂ , realizada a partir de amperogramas por triplicado para la detección de H ₂ O ₂ a -0.400 V. (a) CSO+OGR. (b) CTO/OGR. Amperogramas insertados.	95
Figura 34. Respuesta amperométrica de adiciones sucesivas de H ₂ O ₂ , ácido Úrico (AU), Glucosa (GLU), sulfato de sodio (SO ₄ ²⁻), con electrodo de carbono vítreo modificado con (a) CSO+OGR-25, y (b) CTO/OGR-25.	97
Figura 35. Estabilidad de la respuesta de 0.1 mM H ₂ O ₂ para (a) CSO+OGR. (b) CTO/OGR. -0.400 V en NaOH pH 12.	98
Figura 36. VC con electrodos modificados con los materiales híbridos en ausencia y presencia de 5 mM de peróxido de hidrógeno. Velocidad de barrido 50 mv/s, NaOH pH12.	100
Figura 37. Gráfico potencial vs densidad de corriente para (a) CSO+OGR-25, (b) CTO/OGR-25.	101
Figura 38. Amperogramas para la oxidación de diez adiciones 0.10 mM de H ₂ O ₂ a 0.300 V, NaOH pH 12. para electrodos modificados con los materiales híbridos y sus componentes por separado: (a) CSO-OGR-25, (b) gráfico de sensibilidades para CSO-OGR-25, (c) proporción CTO-OGR-25, (d) gráfico de sensibilidades para CTO-OGR-25.	102
Figura 39. Gráfico de concentración de H ₂ O ₂ vs corriente, realizada a partir de amperogramas por triplicado para la detección de H ₂ O ₂ a 0.300 V. (a) CSO+OGR. (b) CTO/OGR. Amperogramas insertados.	103
Figura 40. Respuesta amperométrica de adiciones sucesivas de H ₂ O ₂ , ácido Úrico (AU), Glucosa (GLU), ácido ascórbico (AA), sulfato de sodio (SO ₄ ²⁻), con electrodo de carbono vítreo modificado con (a) CSO+OGR-25, y (b) CTO/OGR-25.	105

Figura 41. Estabilidad de la respuesta de 0.1 mM H ₂ O ₂ con electrodos modificados con (a) CSO+OGR-25, (b) CTO/OGR-25. A un potencial de 0.300 V en NaOH pH 12.....	106
Figura 42. Representación esquemática para el proceso de reducción de peróxido de hidrógeno en la interfase electrodo modificado - solución.....	114
Figura 43. Espectro EDX para CTO.....	119
Figura 44. Espectro EDX para CTO/OGR-25.....	119
Figura 45. Espectro EDX para OGR.	120
Figura 46. Espectro EDX para CTO+OGR-25	120
Figura 47. Espectro EDX para CSO/OGR-25	121
Figura 48. Espectro EDX para CSO+OGR-25	121
Figura 49. DRX de CGO y híbridos CGO/OGR mostrados en el avance I.	123
Figura 50. Análisis de fases a los patrones de difracción de a) CGO, b) CGO/OGR-6, c) CGO/OGR-12, d) CGO/OGR-25. (ICDD # 00-010-0464)	124
Figura 51. Análisis de fases realizado a CGO.....	124
Figura 52. Patrón de difracción de OGR	126
Figura 53. Micrografías SEM de OGR.....	126

LISTA DE ABREVIATURAS

NMI	Nanomaterial inorgánico
MBC	Material basado en carbono
OGR	Óxido de grafeno reducido
CSO	Estanato de cobalto Co_2SnO_4
CTO	Titanato de cobalto Co_2TiO_4
CTO/OGR-25	Hibrido <i>in situ</i> de CTO sintetizado con un 25 % de OGR
CTO/OGR-12	Hibrido <i>in situ</i> de CTO sintetizado con un 12.5 % de OGR
CTO/OGR-6	Hibrido <i>in situ</i> de CTO sintetizado con un 6.25 % de OGR
CTO+OGR-25	Hibrido <i>ex situ</i> de CTO sintetizado con un 25 % de OGR
CTO+OGR-12	Hibrido <i>ex situ</i> de CTO sintetizado con un 12.5 % de OGR
CTO+OGR-6	Hibrido <i>ex situ</i> de CTO sintetizado con un 6.25 % de OGR
CSO/OGR-25	Hibrido <i>in situ</i> de CSO sintetizado con un 25 % de OGR
CSO/OGR-12	Hibrido <i>in situ</i> de CSO sintetizado con un 12.5 % de OGR
CSO/OGR-6	Hibrido <i>in situ</i> de CSO sintetizado con un 6.25 % de OGR
CSO+OGR-25	Hibrido <i>ex situ</i> de CSO sintetizado con un 25 % de OGR
CSO+OGR-12	Hibrido <i>ex situ</i> de CSO sintetizado con un 12.5 % de OGR
CSO+OGR-6	Hibrido <i>ex situ</i> de CSO sintetizado con un 6.25 % de OGR
NTC	Nanotubos de carbono
OG	Óxido de grafeno
ADN	Ácido de desoxirribonucleico
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
SEM	Microscopía de barrido

EDX	Energía dispersiva de rayos X
SECM	Microscopía de barrido electroquímico
VC	Voltametría cíclica
DRX	Difracción de rayos X
DN	Difracción de neutrones
UME	Ultra micro-electrodo
FcOH	Ferroceno metanol
BET	Área superficial específica Brunauer, Emmet y Teller
R_{tc}	Resistencia a la transferencia electrónica
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
CPE	Elemento de fase constante
C	Capacitancia
R_s	Resistencia de la solución
TGA	Análisis termogravimétrico
LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de cuantificación
S	Sensibilidad
AU	Ácido Úrico
GLU	Glucosa
AA	Ácido ascórbico
CGE	Electrodo de carbono vítreo

RESUMEN

En esta tesis se sintetizaron dos tipos materiales híbridos, Co_2TiO_4 (CTO) con Óxido de grafeno reducido (OGR) y Co_2SnO_4 (CSO) con OGR, obtenidos por el método de síntesis hidrotérmal. Estos materiales fueron obtenidos por dos rutas de síntesis, *in situ* y *ex situ* y a su vez con distintos porcentajes de OGR. Para verificar la formación de los óxidos de cobalto los materiales fueron caracterizados por técnicas de difracción, además para determinar la distribución de los cationes en la estructura cristalina se realizó un refinamiento estructural.

Se determinaron los estados de oxidación por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), la morfología, tamaño de partículas y composición fueron evaluadas por microscopía de barrido electrónico (SEM-EDX). Además, los materiales híbridos se caracterizaron por isothermas de adsorción BET, Espectroscopía Raman y microscopía electroquímica de barrido.

Por técnicas electroquímicas se evaluó la respuesta de reducción del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) producida por electrodos de carbono vítreo modificados con los materiales híbridos. Mediante impedancia electroquímica se estudió la interfase electrodo-solución donde se determinó un efecto en la disminución de la resistencia en los híbridos a medida que aumenta la proporción de OGR, relacionándose además con una mayor respuesta amperométrica para la detección del analito.

Considerando que los híbridos con mayor porcentaje de OGR (25%) son los que presentaron una mejor actividad electroquímica. Y que tanto los híbridos que contienen CTO y CSO presentaron un efecto sinérgico en la respuesta electroquímica de H_2O_2 , sin embargo, diferencias considerables se obtuvieron entre el híbrido *in situ* de CTO/OGR que generó un 20% más en la respuesta amperométrica que el híbrido *ex situ* de CSO+OGR e *in situ* de CSO/OGR.

Desde un punto de vista analítico, se determinó que para este mismo híbrido *in situ* obtenido a partir de CTO/OGR con un 25% de este último presentó un aumento de la respuesta para la detección analítica de peróxido de hidrógeno de 11 y 5 veces mayor en comparación con la de CTO solo y OGR, respectivamente, y un aumento de dos veces en comparación con la del electrodo modificado con el híbrido *ex situ* de CSO/OGR.

Por otro lado, se realizó la evaluación de la respuesta electroanalítica para la oxidación de H_2O_2 no observándose diferencias significativas entre los dos óxidos estudiados

Finalmente, el híbrido *in situ* de CTO/OGR se presenta como un buen candidato de sensor electroquímico para la detección de H_2O_2 , ya que tiene buena estabilidad en la respuesta amperométrica, alta sensibilidad, bajo límite de detección y selectividad.

ABSTRACT

In this thesis two-hybrid material' family were synthesized, Co_2TiO_4 (CTO) with graphene oxide reduced (OGR) and Co_2SnO_4 (CSO) with OGR, obtained by the hydrothermal synthesis. These materials were obtained by two synthetic routes, *in-situ* and *ex-situ*, with different percentages of OGR. To verify the formation of cobalt oxides, the materials were characterized by diffraction techniques, to determinate the cations distributions in the crystalline structure, a structural refinement was performed.

Oxidation state was determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), morphology, particle size and composition were evaluated by scanning electron microscopy (SEM-EDX). In addition, hybrid materials were characterized by BET adsorption isotherms, Raman spectroscopy and scanning electrochemical microscopy.

The reduction response of hydrogen peroxide (H_2O_2) produced by glassy carbon electrodes modified with hybrid materials was evaluated by electrochemical techniques. Through electrochemical impedance, the electrode-solution interface was studied, where an effect on the reduction of resistance in hybrids was determined as the proportion of OGR increases, also being related to a higher amperometric response for the detection of the analyte.

Considering that the hybrids with the highest percentage of OGR (25%) have the best electrochemical activity. And both CTO and CSO hybrids had a

synergistic effect on the electrochemical response of H_2O_2 . However, considerable differences were obtained between the *in situ* hybrid of CTO/OGR that generated 20% more in the amperometric response than the *ex situ* hybrid of CSO+OGR and *in situ* hybrid of CSO/OGR.

From an analytical point of view, it was determined that for this same *in situ* hybrid obtained from CTO/OGR with 25% of OGR, there was an increase in the response for the analytical detection of hydrogen peroxide of 11 and 5 times greater compared to that of CTO and OGR pristine, respectively, and a two-fold increase compared to that of the modified electrode with the *ex situ* hybrid of CSO+OGR.

On the other hand, the evaluation of the electroanalytic response for the oxidation of H_2O_2 was performed, not observing significant differences between the two oxides studied

Finally, the CTO/OGR *in situ* hybrid is presented as a good electrochemical sensor candidate for the detection of H_2O_2 , since it has good stability in the amperometric response, high sensitivity, low detection limit and selectivity.

I. INTRODUCCIÓN

Alrededor del 30% de las revistas en el área de ciencia de los materiales están enfocadas en la utilización y desarrollo de sistemas con materiales nanoestructurados. El uso de nanomateriales, definidos como estructuras que tienen al menos una dimensión del orden de los nanómetros continua aumentado en la última década, debido a sus propiedades[1]. En especial propiedades que a diferencia de materiales “*bulk*” se relacionan con el tamaño, la forma, el incremento del área superficial, entre otras[2] que han permitido un potencial desarrollo en aplicaciones biomédicas, ambientales, de energía, sensores, entre otras [2–5].

Por otro lado, la mezcla entre diferentes tipos de nanomateriales ha permitido la generación de nuevos materiales híbridos, ampliando aún más el espectro de aplicaciones[2,6]. Entre los más utilizados se encuentran los metales, óxidos metálicos, nanotubos de carbono, grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, nanosilica, entre otros. La fabricación de materiales híbridos ha demostrado un incremento del desempeño en electrocatálisis, especialmente para el diseño de nuevos sensores electroquímicos y/o el desempeño de pruebas analíticas[7–9]. En particular, las principales ventajas que se pueden alcanzar a través de la utilización de nanomateriales en la modificación de electrodos incluyen, aumento de la señal, reacciones electroquímicas con tiempos de respuesta más rápidos, disminución del potencial de detección.

Considerando todas las alternativas posibles entre los distintos materiales para la formación de materiales híbridos, una arquitectura de interés actual, son los nanomateriales basados en carbono (MBC) modificados con nanomateriales inorgánicos (NMI) [10]. Estos híbridos han demostrado ser de gran relevancia en áreas como la catálisis y en sistemas de almacenamiento de energía. En literatura se pueden encontrar MBC combinados con una gran variedad de compuestos inorgánicos, principalmente Au, Ag, Pd, Pt, y una gran variedad de óxidos, tales como; Fe_3O_4 , MnO_2 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ZnO , SnO_2 , $\text{Co}(\text{OH})_2$ and TiO_2 [11–16], otros ejemplos incluyen, nanotubos de carbono (NTC) con nanopartículas de renio[17] y NTC- LiFePO_4 en el desarrollo de baterías de ión-litio [18], óxido de grafeno reducido (OGR)/ CoWO_4 [19] y $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ [20] como supercapacitores, OGR/ MnCo_2O_4 para la electrocatálisis de reducción de oxígeno [21], SnO_2/OGR en la detección electroquímica de metales pesados[22], por nombrar algunas.

Estos antecedentes dejan en evidencia que la incorporación de nanomateriales basados en carbono es una alternativa como plataforma de soporte de los materiales inorgánicos, ya que, además de mejorar significativamente el área superficial, la porosidad y disminuir las aglomeraciones de los materiales inorgánicos, se ha observado que en el caso de detecciones electroquímicas produce la adsorción de los analitos en la superficie, mejorando los parámetros analíticos[23–25].

En particular, la utilización de materiales híbridos ha atraído la atención de investigaciones en el desarrollo de sensores, debido a la factibilidad de su

síntesis y ser buenos candidatos como materiales mejorados para aplicaciones electroquímicas[26].

En los híbridos, el MBC facilita la distribución del nanomaterial inorgánico (NMI), sin embargo, dependerá del método de síntesis empleado. De modo general, los métodos de obtención de estos materiales se pueden clasificar como *ex situ* e *in situ*[27].

El método *ex situ* implica la mezcla del MBC y el NMI sintetizados previamente o disponibles comercialmente. Aunque en los métodos *ex situ* es posible preseleccionar nanoestructuras con funcionalidades deseadas, el material híbrido generado a veces sufre la falta de una de estas. Sin embargo, este método basado en el autoensamblaje de cada componente es una buena alternativa para la superación de posibles incompatibilidades entre las síntesis conjunta de los nanomateriales y la formación de sus respectivos nanocompuestos. En contraste, los métodos *in situ* implican la formación y crecimiento del material inorgánico en presencia del material carbonáceo, lo que generalmente brinda una cobertura uniforme del NMI al controlar los sitios de nucleación en el MBC a través de la funcionalización de la superficie. Por lo tanto, se puede obtener una película continua de nanopartículas (NP) sobre las superficies de MBC[10]. Otra ventaja de la ruta *in situ* es la variedad de técnicas de síntesis químicas y físicas que pueden ser utilizadas, incluyendo métodos de descomposición directa de precursores, técnicas solvotermales, hidrotermales, sol-gel, síntesis en estado sólido, coprecipitación, entre otras [10]. *Yan et. al.* sintetizó el híbrido $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NTC}$ por las dos rutas descritas,

las que fueron comparadas como materiales para la reducción de oxígeno, observándose mayor efecto electrocatalítico para el híbrido que fue sintetizado a partir del método *in situ*. En este caso el efecto se atribuyó a un mejor acoplamiento en el híbrido, teniendo una mejor dispersión de la nanopartícula en la superficie de los nanotubos de carbono y mejores valores de conductividad eléctrica[28].

Los MBC como uno de los componentes de los materiales híbridos, tienen un papel importante que desempeñar en los nuevos desarrollos de sensores y biosensores electroquímicos. Esta importancia se plantea ya que los nanomateriales pueden ayudar a abordar algunas de las dificultades clave en el desarrollo de estos. Tales problemas incluyen; diseño de la interfaz de detección de manera que el analito interaccione selectivamente con la superficie de detección; transducción eficiente en el reconocimiento, aumento en la sensibilidad y selectividad del biosensor y la mejora de los tiempos de respuesta en sistemas muy sensibles[29]. Entre los MBC más utilizados para estos estudios, destacan el grafeno (como óxido de grafeno u óxido de grafeno reducido) y los nanotubos de carbono (NTC). Estos comparten muchas características interesantes, como la gran movilidad de portadores de carga, alta conductividad térmica, una gran superficie, excepcional resistencia mecánica y flexibilidad. Estas propiedades exclusivas, han causado un rápido avance en las diversas aplicaciones de interés, que se extiende desde la electrónica flexible, nanoelectrónica, conversión de energía/almacenamiento, catálisis, nanocompositos[30]. Esta tesis, se centró en el uso de óxido de grafeno reducido, como material basado en carbono, debido a que

antecedentes experimentales previos demostraron que la respuesta electroquímica de óxidos inorgánicos mejora significativamente con el anclaje en materiales basados en grafeno[30,31].

El grafeno fue descubierto en el año 2004 por Novoselov y Geim, quienes lograron aislar, identificar y caracterizar una sola lámina de grafito, compuesta estructuralmente de una monocapa bidimensional (2D), unidos en una configuración hexagonal similar a un panal de abejas. En este arreglo hexagonal, cada átomo de carbono interactúa por medio de una hibridación sp^2 con otros tres átomos de carbono originando un enlace π deslocalizado que le confiere propiedades excepcionales[32]. El descubrimiento de esta nueva forma alotrópica del carbono les valió el premio Nobel de física en el año 2010[33].

Entre sus principales características, encontramos que, posee alta conductividad eléctrica, lo que le concede un comportamiento tipo metálico [34]. La hibridación sp^2 presente en los enlaces de carbono otorga las propiedades de dureza y rigidez al grafeno, siendo el material más fuerte jamás medido [35]. Adicionalmente una capa de grafeno presenta flexibilidad, siendo capaz de soportar deformaciones estructurales más que cualquier otra estructura cristalina [36]. Estas propiedades mecánicas dan al grafeno una estructura maleable, modificando sus propiedades electrónicas al tensarlo y deformarlo. Otra propiedad muy interesante del grafeno es su alta conductividad térmica. Estas propiedades proyectan al grafeno para una infinidad de aplicaciones. Por su alta conductividad eléctrica es un excelente

precursor para dispositivos electrónicos; por su gran resistencia y maleabilidad se advierten aplicaciones como material de refuerzo en composites. Además, se puede fabricar en espacios reducidos gracias a que el espesor del grafeno es de un átomo de carbono[9,30,37].

Sin embargo, el término grafeno solo puede emplearse cuando se habla de láminas individuales. Éste es utilizado muchas veces y de manera indiscriminada para referirse a diversos materiales carbonáceos que pueden contener más de una lámina de grafeno o incluso láminas con defectos superficiales. En este sentido la terminología más apropiada es denominarlos “materiales basados en grafeno” (MBG) ya que han mostrado un comportamiento similar al grafeno teniendo excelentes propiedades electrocatalíticas en la determinación de analitos de interés como glucosa, colesterol, peróxido de hidrógeno, entre otros. Reportando excelentes sensibilidades, buena estabilidad y reproducibilidad, además de un bajo límite de detección. Los principales MBG son el óxido de grafeno (OG) y el óxido de grafeno reducido (OGR), ambos generados a partir de óxido de grafito[38,39] **(Figura 1)**.

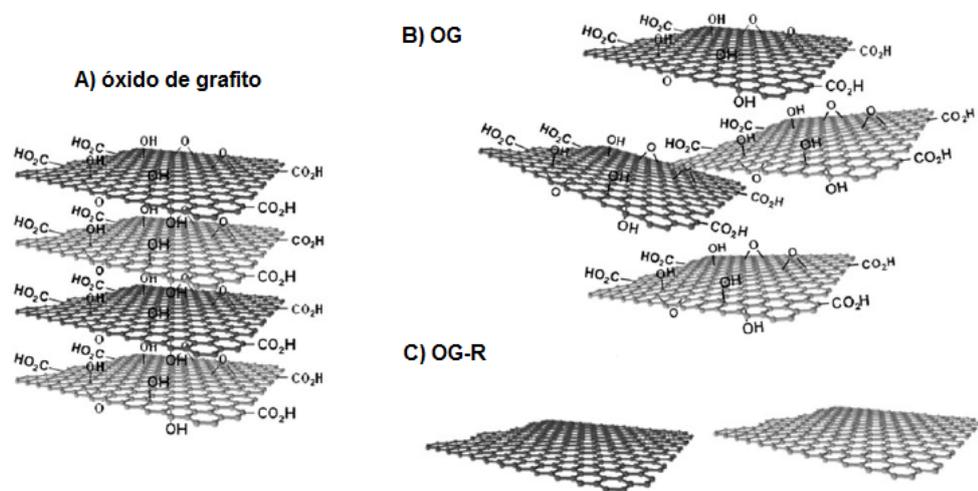


Figura 1. Representación esquemática de los materiales basados en grafito: **(a)** Óxido de grafito, **(b)** óxido de grafeno y **(c)** óxido de grafeno reducido[40].

Los principales beneficios de la utilización de MBG en comparación con los NTC se basa en la estructura planar de las hojuelas de grafeno, ya que la estructura tubular de los NTC dificulta el lograr una buena modificación con los NMI debido a que el tamaño de ambos materiales está en el mismo rango o incluso el del NMI es mayor que el diámetro de la NTC. En comparación los MBG al tener una estructura plana basal con dimensiones en el rango de los μm posee una mayor área de superficie, mejora el contacto interfacial lo que permite prevenir la agregación de los componentes secundarios[10].

Dentro de los compuestos inorgánicos, encontramos a los óxidos complejos los que poseen interesantes propiedades tales como; catalíticas [41], ópticas [42], magnéticas [43] y electrónicas [44], presentando buenos resultados en aplicaciones como baterías[45] y sensores electroquímicos[46]. Una clase de estos óxidos complejos, que además de presentar las propiedades recién

mencionadas, poseen alta estabilidad térmica, son las con estructura tipo espinela con fórmula química del tipo AB_2O_4 (**Figura 2**), donde los iones de A son generalmente cationes divalentes que ocupan sitios tetraédricos y los iones de B son cationes trivalentes en sitios octaédricos. La mayoría de las estructuras de tipo espinela poseen un anión oxígeno, pero hay ejemplos conocidos con otros aniones de tipo calcógenos (es decir, S^{2-} , Se^{2-} y Te^{2-}).

Dentro de los cationes bivalentes encontramos Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} y entre los trivalentes cationes tales como Co^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} . Está constituida esencialmente por un empaquetamiento compacto de oxígenos situados en los vértices de una subred cúbica centrada en las caras (FCC)[47]. Estas estructuras no solo pueden contener cationes con diferentes tamaños, también con diferentes cargas, lo que hace que sea una estructura extremadamente versátil.

En 1947, Verwey y Heilmann, introdujeron la terminología “espinela normal” y “espinela inversa”, al constatar en sus experimentos la presencia de cationes B ocupando parcialmente posiciones octaédricas y tetraédricas y los cationes A en posiciones octaédricas, en la mayoría de las ocasiones. Se puede definir entonces una espinela normal, como aquella en la que todos los cationes A están ocupando posiciones tetraédricas y los cationes B ocupando posiciones octaédricas, es decir $(A)^{td}[B_2]^{oh}O_4$; mientras, en una espinela inversa los cationes B se encuentran ocupando sitios tetraédricos y octaédricos, mientras que los cationes A están ocupando principalmente posiciones octaédricas, esto es $(B)^{td}[AB]^{oh}O_4$ [48].

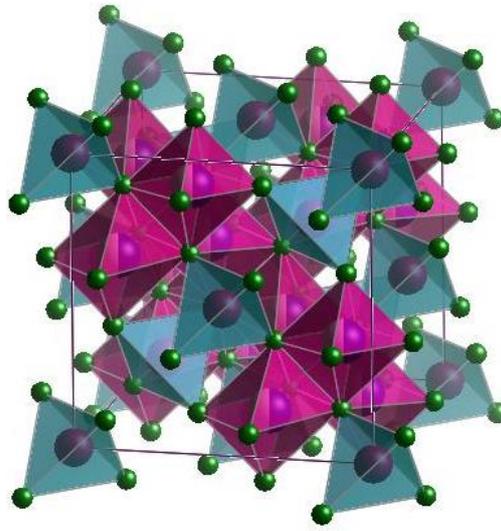


Figura 2. Estructura cristalina tipo espinela AB₂O₄.

Las espinelas tipo ferritas (XFe₂O₄) han sido ampliamente estudiadas para aplicaciones en sensores electroquímicos y baterías[14,49–53]. Presentan propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y catalíticas que los convierten en nanomateriales de gran interés, un ejemplo de ellas son las ferritas de cobalto (CoFe₂O₄) que han destacado por su amplio rango de aplicaciones, por ejemplo, sensor de gases tóxicos como amonio, etanol y acetona[54], de metales pesados[55] entre otros.

Adicionalmente, hay un gran número de óxidos que contienen cobalto en su estructura, uno de los que más ha llamado la atención y ha sido ampliamente estudiado es el Co₃O₄ se ha utilizado como ánodo en baterías [56], biosensor de ADN [57], sensor de ácido úrico [58], óxidos del tipo CoO_x en la electrocatálisis de la oxidación electroquímica del agua[59] dejando en evidencia, además que el cobalto presenta una gran capacidad

electrocatalítica en la detección de diversos analitos mediante técnicas electroquímicas.

Por otro lado, resultados preliminares desarrollados en nuestro grupo de investigación demostraron que se puede modificar la superficie de electrodos de carbono vítreo a partir de la fase espinela Co_2SnO_4 (CSO) sintetizada mediante el método cerámico en conjunto con materiales basados en grafeno (óxido de grafeno, OG y óxido de grafeno reducido, OGR utilizando la síntesis *ex situ*). Los resultados mostraron que el híbrido Co_2SnO_4 +OGR[60] presentó una respuesta amperométrica superior en la detección de peróxido de hidrógeno que la fase Co_2SnO_4 . Estos resultados son promisorios si se considera que el Co_2SnO_4 sintetizado a partir de reacciones en estado sólido corresponde a un material policristalino con cristales del orden micrométrico.

En base a estos antecedentes, esta tesis se centró en comparar materiales híbridos nanoestructurado a partir de dos espinelas de cobalto isoestructurales Co_2TiO_4 y Co_2SnO_4 soportados sobre una superficie conductora de OGR para garantizar un transporte rápido de electrones y obtener así una buena actividad catalítica[28]. Especial énfasis se puso en el efecto del método de síntesis (*in situ* o *ex situ*), la morfología y su aplicación en la detección electroquímica de un analito de interés como el peróxido de hidrógeno.

De acuerdo con la literatura, el Co_2TiO_4 (CTO) se ha sintetizado por varias rutas, tales como; co-precipitación[61,62] reacciones en estado sólido[63–65], y síntesis solvotermal[66] que siempre implican una calcinación final a alta

temperatura. Sin embargo, en el desarrollo de esta investigación el CTO fue obtenido a partir de nuevos precursores por medio de una síntesis hidrotermal a baja temperatura, que permitió la formación de CTO en un solo paso. Adicionalmente, hasta ahora sólo se han informado algunas aplicaciones para este compuesto, tales como; degradación de colorantes en agua [66] y como ánodo en baterías [67], sin embargo, no se han reportado aplicaciones en el campo de los sensores electroquímicos.

El interés en la detección electroquímica del analito H_2O_2 se debe a que desempeña funciones importantes en el proceso de transferencia de electrones de un gran número de enzimas en sistemas biológicos, además de aplicaciones en sistemas industriales, farmacéuticos y en muchos otros campos[68–71]. Especialmente, el nivel de concentración de H_2O_2 es un parámetro biológico importante en el estudio de la enfermedad de Alzheimer, el infarto de miocardio, la enfermedad de Parkinson, el cáncer, entre otras[72–74]. Por lo tanto, es de gran importancia desarrollar un método eficiente para la detección sensible y selectiva de este analito. Hasta ahora, se han desarrollado muchas técnicas para determinar la concentración de H_2O_2 , como espectrofotometría[75], fluorescencia[72,76], quimioluminiscencia[77], métodos electroquímicos[78], etc. Entre estos métodos de detección desarrollados, los sensores electroquímicos pueden ofrecer soluciones simples, rápidas, sensibles y económicas, además de una cuantificación eficiente de H_2O_2 [1,79–81].

Debido a los antecedentes mencionados, en esta tesis se sintetizaron y caracterizaron materiales híbridos con distintas proporciones de OGR mezclados con dos óxidos isoestructurales del tipo Co_2XO_4 ($\text{X} = \text{Sn}, \text{Ti}$), sintetizados por ruta *ex situ* e *in situ*, se realizó un estudio estructural y electroquímico de estos materiales híbridos, adicionalmente se estudió su efecto catalítico y la potencial aplicación en la detección electroquímica del peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

II. HIPÓTESIS DE TRABAJO

Los materiales híbridos basados en óxido de grafeno reducido con óxidos complejos de cobalto del tipo Co_2XO_4 (X= Sn, Ti) sintetizados por dos rutas, *in situ* y *ex situ*, generarán diferentes actividades electrocatalíticas en la detección electroquímica de peróxido de hidrógeno. Estas diferencias serán resultado de la ruta de síntesis y por lo tanto de una distinta interacción entre el NMI y el OGR.

III. OBJETIVOS

III.1 Objetivo general

Sintetizar, caracterizar estructuralmente los híbridos basados en óxido de grafeno reducido con Co_2XO_4 (X= Sn, Ti), y evaluar la respuesta electroquímica como nueva aplicación para la detección amperométrica de peróxido de hidrógeno.

III.2 Objetivos específicos

1. Obtención de materiales híbridos nanoestructurados del tipo Co_2XO_4 (X= Sn, Ti) con OGR, por dos rutas de síntesis, *in situ* y *ex situ*.
2. Caracterizar estructuralmente los materiales sintetizados, mediante difracción de rayos X, análisis espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)
3. Caracterizar electroquímicamente las superficies de electrodos modificados con los distintos materiales híbridos sintetizados, voltametría de barrido lineal, voltametría hidrodinámica, por espectroscopía de impedancia electroquímica, Amperometría, microscopía de barrido electroquímico.
4. Evaluar la respuesta electroanalítica de los distintos materiales híbridos en la detección de peróxido de hidrógeno.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

IV.1 Reactivos

Todos los reactivos usados, son de grado analítico. Cloruro de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), cloruro de cobalto pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), óxido de germanio (GeO_2 , Aldrich), tetracloruro de titanio (TiCl_4 , Aldrich), fosfato ácido de potasio (Na_2HPO_4 , Merck), fosfato diácido de potasio hidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Merck), alúminas de 0.3 y 0.05 μm (Buehler), hidróxido de sodio (NaOH, 99,0 % Merck), Nafión® ($\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{S} \cdot \text{C}_2\text{F}_4$, 5,0 % Aldrich), óxido de grafeno reducido (OGR, Graphenea), peróxido de hidrógeno (H_2O_2 30%, Merck), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Aldrich), ferroceno metanol ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{FeO}$, Aldrich). Agua milli-Q ($\rho = 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

IV.2 Síntesis de óxidos de cobalto y materiales híbridos por método *in situ* y *ex situ*.

2.a Síntesis Co_2SnO_4 (CSO).

Basándose en el trabajo de *D. Yang et al.*[82] modificado, se sintetizó el Co_2SnO_4 (CSO). Para esto, 2 mmol de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 1 mmol de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se utilizaron como fuentes de cobalto y estaño, respectivamente, los que se disolvieron en agua destilada hasta formar dos soluciones transparentes. Bajo agitación magnética las dos soluciones fueron mezcladas y gota a gota se añadió una solución de NaOH hasta obtener una concentración de 2.0 M. La solución se agitó durante 2 horas, para posteriormente ser transferida a una autoclave de acero inoxidable de capacidad de 23 mL. Las condiciones determinadas para la síntesis de CSO fueron 24 horas a 250 °C. Finalizada la

reacción la autoclave fue enfriada a temperatura ambiente, el precipitado resultante fue centrifugado a 3000 rpm, y lavado con agua destilada y etanol en repetidas veces, finalmente se secó a 80 °C en una estufa por 12 horas, para su posterior caracterización.

2.b Síntesis Co_2TiO_4 (CTO).

La síntesis hidrotermal se desarrolló utilizando nuevos precursores para su obtención, como condiciones iniciales de temperatura y tiempo de síntesis se utilizaron la de CSO, hasta determinar las condiciones que permitieran la síntesis de este material puro. Se utilizó una relación aproximada 2:1 de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y TiCl_4 , como fuente de cobalto y titanio. Ambos precursores se disolvieron por separado en agua destilada y luego se mezclaron bajo agitación, gota a gota se fue agregando NaOH hasta alcanzar una concentración 2.0 M, la agitación se mantuvo por 2 horas. Posteriormente se transfirió a una autoclave, bajo las condiciones de 250 °C por 12 horas. Una vez terminada la reacción se dejó enfriar la autoclave a temperatura ambiente, el precipitado resultante fue centrifugado a 3000 rpm, y lavado con agua destilada y etanol en repetidas veces, finalmente se secó a 80 °C en una estufa por 12 horas, para su posterior caracterización

2.c Síntesis *in situ* CXO (X = Sn, Ti) /OGR

Se utilizaron 3 cantidades de OGR comercial, para realizar las síntesis *in situ*, por vía hidrotermal, las cantidades añadidas fueron 75.00 mg, 37.50 mg y 18.75 mg de OGR, para cada uno de los óxidos de cobalto. Estas cantidades

permitieron obtener una proporción aproximada de 25%, 12.5% y 6.25%. nombradas CXO/OGR-25, CXO/OGR-12 y CXO/OGR-6, respectivamente.

Para realizar estas síntesis se utilizó el mismo procedimiento experimental descrito anteriormente para obtener cada uno de los óxidos de cobalto puro (CXO (X = Sn, Ti,)), añadiendo el OGR, posteriormente a la mezcla de los precursores para cada compuesto.

2.d Síntesis *ex situ* CXO (X = Sn, Ti) /OGR

Con el fin de obtener la misma proporción entre los óxidos de cobalto y el OGR sintetizado por la ruta *in situ*, se mezcló una porción de cada uno de los nanomateriales mecánicamente en un mortero de ágata.

IV.3 Modificación de los electrodos de carbono vítreo (GCE) con materiales nanohíbridos

Una porción de material híbrido se dispersó en 1 mL de Nafion® (0,2% v / v en etanol) por sonicación durante 30 min. Antes de la modificación de la superficie, los electrodos de carbono vítreo (GCE) se pulieron con alúmina 0.05 y 0.3 μm durante 1 minuto. La inmovilización de los nanomateriales híbridos se llevó a cabo depositando 10 μL de la dispersión sobre la superficie del GCE, seguido de la evaporación del disolvente a temperatura ambiente.

IV.4 Métodos y técnicas de caracterización

4.a Equipos

- Las medidas de difracción de rayos X se midieron en un difractómetro de polvo marca PANalytical X'Pert3 con radiación $K\alpha$ Cu. Los datos de difracción de polvo de neutrones (DN) medidos a temperatura ambiente se recolectaron en el difractómetro de material general (GEM) en una lata de vanadio en la instalación de ISIS, Rutherford Appleton Laboratory, RAL, Oxford. Los datos se recopilaron en el banco de detectores de retrodispersión (50.07° – 74.71°). El refinamiento de Rietveld se realizó utilizando la interfaz EXPGUI para GSAS para los datos de DRX y DN.
- El refinamiento Rietveld consiste en minimizar la diferencia entre un difractograma experimental y uno calculado, utilizando un modelo estructural aproximado, en base a una función de mínimos cuadrados, Este análisis es ampliamente utilizado en óxidos policristalinos, ya que permite obtener información sobre, refinamiento estructural, parámetros de celda, coordenadas atómicas, estructura cristalina determinando la distribución catiónica, estudios de tensión, estrés, entre otros. Las estrategias de refinamientos Rietveld fueron llevadas a cabo en forma general de la siguiente manera, Primero se refinó el fondo (*background*), utilizando la función de Chebyshev con 16 términos, seguido de los parámetros de red y, parámetros de forma para modelar la forma de los picos. Finalmente, se refinaron las posiciones atómicas en orden de factor de dispersión para los cationes, las ocupancias y el factor de vibración térmica (Uiso) para oxígeno. El proceso se

repitió hasta la convergencia de los valores alcanzando cambios insignificantes en las variables refinadas.

- La medición de Raman se registró con un espectrometro WiTec Alpha 300 RA Raman-AFM, el cual posee un láser de 532 nm.
- Los datos de XPS se registraron con un analizador hemisférico PHOIBOS 150 (SPECS) bajo una presión inferior a $2 \cdot 10^{-9}$ mbar utilizando radiación de Al K α y una energía de paso constante de 100 eV y 20 eV para los escaneos amplios y los escaneos estrechos, respectivamente. La escala de energía de enlace se hizo referencia a la señal principal de C 1s (284,6 eV) correspondiente a la capa de contaminación adventicia. Las relaciones atómicas se calcularon utilizando el software MultiQuant XPS [83] a partir de las diferentes áreas espectrales obtenidas por integración de picos después de la sustracción de fondo utilizando el método de Shirley.
- La morfología de la superficie se obtuvo mediante microscopio de barrido electrónico (TESCAN, modelo Vega 3). El estudio de la composición para CSO+OGR-25, CSO/OGR-25 y CTO+OGR-25 se realizó mediante el análisis de espectroscopia de dispersión de energía (EDS) utilizando una sonda Bruker (modelo QUANTAX 400a series). El estudio de la composición para CTO, CTO/OGR-25 y OGR se utilizó un microscopio TESCAN, modelo Vega 3 la muestra fue depositada sobre una lámina de sílice, para ambos análisis se aplicó un voltaje de 20.0 KV.
- El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en el analizador termogravimétrico Shimadzu DTG-60, con rango de temperatura de trabajo

entre 25 y 1100 °C, atmósfera de aire industrial, con rampa de 10°/min en botes de platino y referencia de α -alúmina.

- Las imágenes de microscopía de barrido electroquímica (SECM) se obtuvieron con un bipotenciostato CHI900 (CHInstruments) utilizando un electrodo de platino como sonda ultra-micro-electrodo (UME). Se seleccionó el modo *feedback* SECM para obtener imágenes de cada superficie modificada usando una solución de ferroceno metanol (FcOH) de $5.00 \cdot 10^{-4}$ M. El UME y los potenciales de sustrato se mantuvieron a 0.500 V y 0.100 V respectivamente durante la adquisición de las imágenes y la tasa de exploración UME fue $10.0 \mu\text{m s}^{-1}$. Los gráficos de topografía SECM se representan normalizando la corriente de UME en la superficie (i) con la corriente del UME colocada lejos del sustrato (i_0).

- Las propiedades texturales se obtuvieron de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, que se llevó a cabo utilizando un instrumento Micromeritics 3Flex. La muestra se desgasificó previamente 10 horas a 76.9 °K al vacío utilizando un instrumento Micromeritic SmartVacPrep. El área de superficie específica se determinó a partir de la rama de adsorción en el rango de $0.05 \leq p/p_0 \leq 0.25$ utilizando la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET)[84].

- Las medidas electroquímicas se realizaron en una celda de tres electrodos. Ag/AgCl, 3.0 M KCl (CH Instruments) y alambre de platino se utilizaron como electrodos de referencia y auxiliares, respectivamente. Como

electrodo de trabajo se utilizaron electrodos de carbono vítreo (GCE, CH Instruments) modificado con los materiales híbridos.

- Las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron con un potenciostato Autolab PGSTAT 128 N (EcoChemie) en un rango de frecuencia de 10000 a 0.1 Hz (amplitud: ~10 mV). La sonda redox fue peróxido de hidrógeno 0.010 M preparado en NaOH pH 12 y el potencial de trabajo fue de -0.400 V. Los espectros de impedancia se analizaron utilizando el programa Z-view.

- Los experimentos amperométricos se realizaron en un potenciostato Palm instrument BV. Se utilizó una solución desoxigenada de NaOH a pH 12 aplicando un potencial fijo de -0.400 V para la reducción del peróxido de hidrogeno y un potencial de 0.300 V para la oxidación del analito, en convección forzada con agitación de 200 rpm. Luego de 400 segundos y una vez que la respuesta en corriente se estabiliza, se realizaron 10 adiciones cada 50 segundos de H₂O₂ 0.10 mM.

La adición del analito a la celda produce un aumento en la concentración en la superficie del electrodo y el consecuente incremento de la corriente. La determinación de corriente en función del tiempo se conoce como registro amperométrico y es la señal de corriente utilizada para los estudios analíticos.

- Las voltametrías de barrido lineal se realizaron en un potenciostato BAS CV 50W con un disco rotatorio a 1600 rpm, a una velocidad de barrido

de 5 mV/s en una solución de NaOH desoxigenada a pH 12 en una solución de peróxido de hidrógeno 1.0 mM.

- Las medidas de voltametría hidrodinámica se llevaron a cabo en un potenciostato Palm instrument BV, se realizaron en atmosfera saturada de nitrógeno, con agitación constante de 200 rpm. El experimento consistió en determinar la respuesta en corriente del sistema posterior a la adición de una concentración 0.10 mM de peróxido de hidrógeno. El rango de potencial estudiado fue de 0.500 V a -0.500 V.

4.b Determinación del área electroactiva de los materiales híbridos

La importancia de esta determinación del área del electrodo modificado es normalizar los parámetros analíticos obtenidos para una mejor comparación con otros sistemas. El área electroactiva de cada electrodo modificado se determinó mediante la ecuación de Randles Sevik [85] **(Ecuación 1)**. Para esto se realizaron voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido, utilizando ferroceno metanol como mediador redox.

$$i_p = 2.64 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot C_{ox}^* \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Donde, i_p es la intensidad de pico, n es el número de electrones; D el coeficiente de difusión del ferroceno metanol ($7.5 \cdot 10^{-6}$ cm²/s)[86]; C es la concentración del mediador redox ($1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³), A es el área en cm² y v la velocidad de barrido en V/s. Así de la pendiente del gráfico i_p vs la velocidad

de barrido se puede determinar el área electroactiva. Las medidas fueron realizadas por triplicado.

4.c Determinación de la sensibilidad

A partir de las medidas amperométricas a potencial constante, se construyó una curva de concentración de H₂O₂ vs intensidad de corriente (curva de calibración) donde la pendiente corresponde a la sensibilidad analítica de la medida. Todos los experimentos fueron realizados por triplicado.

4.d Determinación de LOD y LOQ

Para determinar los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$LOD = \frac{3.3\Delta I}{S} \quad \text{(Ecuación 2)} \qquad LOQ = \frac{10\Delta I}{S} \quad \text{(Ecuación 3)}$$

Donde S la sensibilidad que corresponde a la pendiente del gráfico concentración del analito vs intensidad de corriente. ΔI es la desviación estándar del promedio de la diferencia de corriente (ruido) para la amperometría medido diez veces.

Las sensibilidades fueron determinadas por triplicado, donde se calculó el valor para cada pendiente y luego se determinó el promedio de estas que corresponde a la sensibilidad más la desviación estándar de estos tres valores.

4.e Estudio de interferentes

Utilizando las superficies modificadas que generaron una mejor respuesta electroquímica en la detección de H_2O_2 , tanto en oxidación como reducción (CSO+OGR-25 y CTO/OGR-25) se llevó a cabo por amperometría el estudio de la respuesta de que producen ciertos interferentes de interés biológico (ácido úrico, ácido ascórbico, glucosa) y un interferente presente en productos de limpieza (Sulfato de sodio). Estas sustancias fueron añadidas reiteradas veces en concentraciones de 0.1 y 1.0 mM mientras se realizaba la medición amperométrica de H_2O_2 .

Como electrolito se utilizó NaOH pH 12. La solución se mantuvo en agitación constante a 200 rpm.

4.f Determinación de estabilidad a corto plazo

Mediante amperometría se llevó a cabo el estudio de la estabilidad de la respuesta amperométrica en la detección de peróxido de hidrógeno, utilizando electrodos de carbono vitreo modificados con CSO+OGR-25 y CTO/OGR-25.

Una vez iniciado el experimento, luego de 400 segundos cuando la respuesta fue constante, Se realizó una adición de peróxido de hidrógeno 0.10 mM y la respuesta amperométrica se registró por 900 segundos.

En el caso de la reducción del analito, primero se desoxigenó la solución por 20 min con un flujo N_2 , para luego registrar la medida amperométrica a -0.400 V. En el caso de la oxidación de peróxido de hidrogeno se registró la respuesta a un potencial constante de 0.300 V.

Como electrolito se utilizó NaOH pH 12. La solución se mantuvo en agitación constante a 200 rpm.

4.g Detección de peróxido de hidrógeno en una muestra comercial

Se realizó una detección amperométrica de una muestra comercial de un producto de limpieza Vanish White® (concentración informada por fabricantes 1.23 M). Utilizando el método de adición estándar.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPITULO I. Caracterización de los óxidos de cobalto y los materiales híbridos sintetizados

A continuación, se caracterizan y analizan por diversas técnicas los híbridos *in situ* obtenidos a partir de óxidos de cobalto con óxido de grafeno reducido, y análogamente las mismas caracterizaciones para los óxidos de cobalto solos, óxidos que fueron utilizados para la preparación de los híbridos *ex situ*.

V.1 Difracción de rayos X

Para comprobar la formación de los óxidos de cobalto sintetizados se realizó un análisis de fases de los patrones de difracción. En la **Figura 3** se observa que ambas fases, Co_2SnO_4 (CSO) y Co_2TiO_4 (CTO), poseen los mismos planos de difracción que el patrón experimental de Co_2SnO_4 [ICDD # 00-029-0514], indicando que CSO y CTO son fases isoestructurales. No se observan planos extras atribuidos a contaminantes o fases sin reaccionar. Adicionalmente se observó un desplazamiento entre los planos de difracción de los óxidos de cobalto (**inserto Figura 3**), esto se relacionada con una variación en los valores de parámetro de celda de cada espinela (**Tabla 4**), que serán discutidos más adelante.

Los híbridos *in situ* CSO/OGR y CTO/OGR, sintetizados a partir de reacciones hidrotermales con las tres proporciones de óxido de grafeno reducido (25%, 12.5% y 6.25%) fueron caracterizados por difracción de rayos X. En la **Figura 4** y **Figura 5** se muestran los difractogramas con sus correspondientes análisis

de fases. Ambas familias de híbridos *in situ* presentaron el mismo número de planos de difracción que los observados en las fases puras, sin presencia de planos extras, atribuidos a precursores que no hayan reaccionado o fases extras que se hayan formado. Por lo tanto, a partir del análisis de fases se determinó que la síntesis hidrotérmal de estos híbridos de CSO/OGR y CTO/OGR por método *in situ* y sus fases CSO y CTO, permitió la formación de espinelas de cobalto en forma pura, y sin contaminantes. Sin embargo, no se observó el plano de difracción (002) a $2\theta = 24^\circ$ característico de OGR, lo que puede sugerir que las hojas de OGR no se encuentran de forma homogénea en los óxidos de cobalto y por esa razón no es posible observar el plano de difracción [31,87], otro factor que influye es por encontrarse en baja proporción en las muestras [21,88,89] o inclusive por la menor cristalinidad de este material.

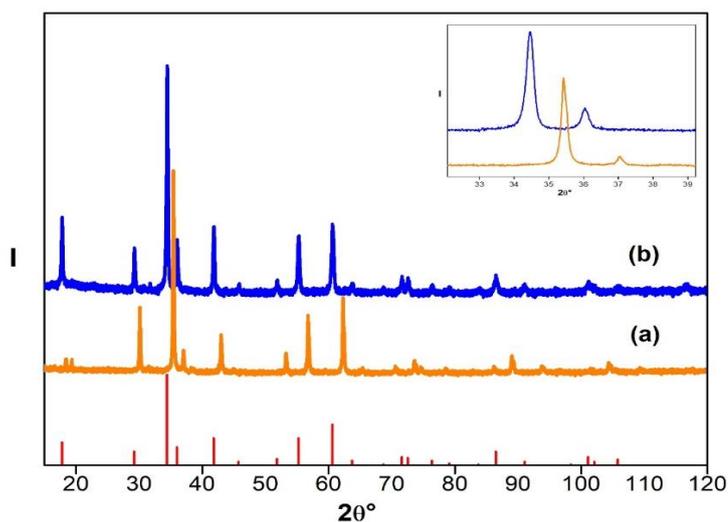


Figura 3. Análisis de fases a los patrones de difracción de **(a)** CTO, **(b)** CSO. Inserto. Ampliación zona de pico más intenso. 30-40° 2θ . Patrón de difracción en rojo corresponde al fase Co_2SnO_4 [ICDD # 00-029-0514]

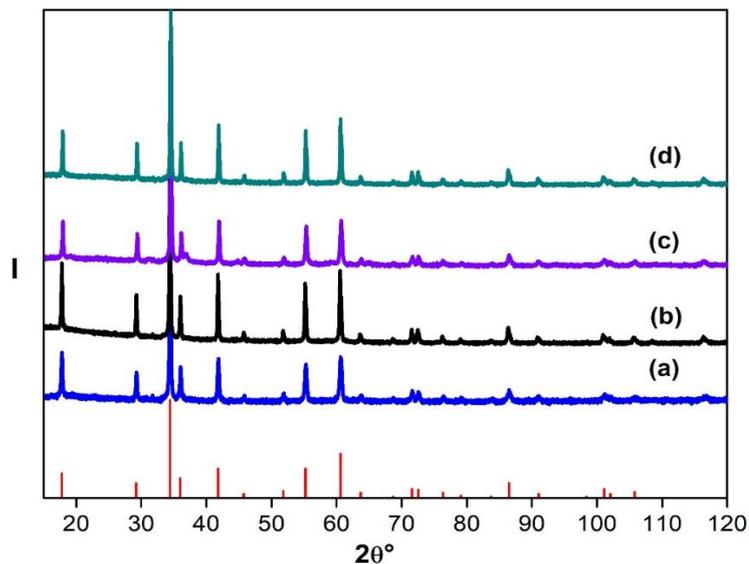


Figura 4. Análisis de fases de DRX de materiales híbridos CSO/OGR *in situ*. [ICDD #00-029-0514]. CSO **(a)**, CSO/OGR-6 **(b)**, CSO/OGR-12 **(c)**, CSO/OGR-25 **(d)**. Patrón de difracción en rojo corresponde al fase Co_2SnO_4 [ICDD # 00-029-0514].

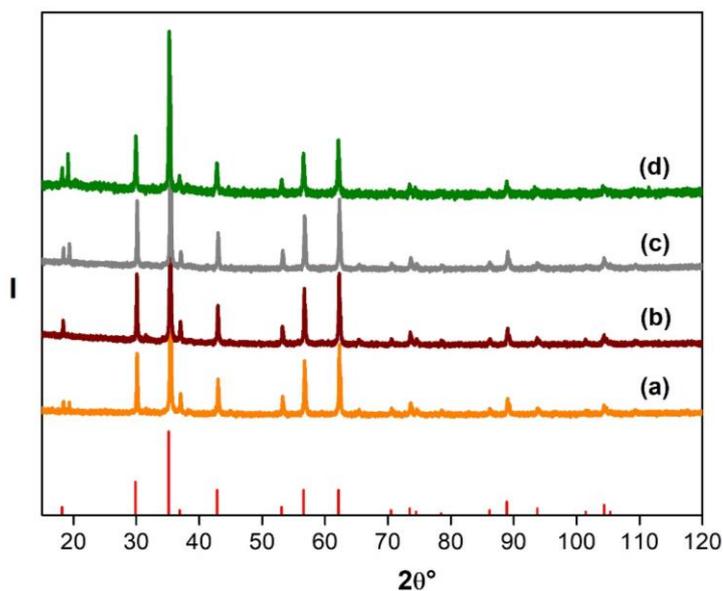


Figura 5. DRX de materiales híbridos CTO/OGR *In situ*. [ICDD # 00-018-0428]. CTO **(a)**, CTO/OGR-6 **(b)**, CTO/OGR-12 **(c)**, CTO/OGR-25 **(d)**. Patrón de difracción en rojo corresponde al fase Co_2TiO_4 [ICDD # 00-018-0428]

V.2 Determinación del tamaño de cristales

Mediante la ecuación de Debye-Scherrer (**Ecuación 4**) se determinó el tamaño de cristales promedio para los materiales sintetizados,

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM(S) \cdot \cos\theta} \quad \text{(Ecuación 4)}$$

Donde β es el tamaño promedio de cristal, K es el factor de forma del cristal (0,89), λ la longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu} : 1.5406), θ es la posición del pico de difracción. FWHM el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra, para su determinación se utilizaron los tres planos de difracción de mayor intensidad, (planos (311), (400), (440)). Los valores de tamaño de cristalitas calculados se presentan en la **Tabla 1**. En general para el CTO y los híbridos CTO/OGR *in situ* se determinaron menores tamaños de cristalitas y con una menor dispersión de tamaño, en comparación con CSO y CSO/OGR *in situ*. Sin embargo, la incorporación de OGR en distintos porcentajes de los híbridos no se puede relacionar como un factor que contribuye a la variación del tamaño de los cristales en los óxidos de cobalto.

Tabla 1: Tamaño de cristales promedios, en unidades de nanómetros (nm), de los compuestos sintetizados y calculados a partir de ecuación de Debye Scherrer.

CSO	CSO/OGR-6	CSO/OGR-12	CSO/OGR-25
29.5 ± 4.8	10.4 ± 2.0	31.9 ± 6.4	38.9 ± 7.8
CTO	CTO/OGR-6	CTO/OGR-12	CTO/OGR-25
9.2 ± 1.5	9.8 ± 1.6	9.7 ± 1.5	9.0 ± 1.3

V.3 Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para investigar los estados de oxidación de los elementos químicos presentes, se realizaron medidas por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. El espectro general de XPS (no mostrado) registrado para CTO y CTO/OGR-25 y CSO y CSO/OGR-25 presenta señales correspondientes para C, O, Ti, Co y C, O, Sn, Co, respectivamente, sin observarse contribuciones de otros elementos, lo que indica que los compuestos estaban libres de contaminantes, tal como ya fue determinado por difracción de rayos X.

El espectro de alta resolución registrado para Co 2p y O 1s de CTO, CTO/OGR-25, CSO y CSO/OGR-25, fueron virtualmente idénticos tanto en términos de las energías de enlace de las principales características espectrales como de la forma de las diversas líneas espectrales, mostrados en la **Figura 6(a,c)** y **Figura 7(a,b)**, respectivamente. De igual forma los espectros de Ti 2p son idénticos para CTO y CTO/OGR-25 **Figura 6(b)**.

El espectro de Co 2p, compuesto por un estrecho doblete espín orbita (BE Co $2p_{3/2}$ =780.7 eV; BE Co $2p_{1/2}$ =796.4 eV) acompañado por un fuerte satélite “shake-up” sobre las líneas principales de fotoemisión (786.1 eV y 802.8 eV) para CTO y CTO/OGR-25 (**Figura 6(a)**) y para CSO y CSO/OGR-25 (**Figura 7(a)**). Estos valores de energía de enlace y la aparición de las características intensas del satélite son totalmente compatibles con la presencia de Co^{2+} [90]. Aunque los satélites bastante intensos sugirieron que los materiales contenían exclusivamente Co^{2+} , se exploró la posible existencia de una contribución de

Co³⁺, ya que recientemente autores han reportado[91] que CTO puede contener una pequeña cantidad de Co trivalente.

Se sabe que en óxidos con estructura tipo espinela, El Co³⁺ se caracteriza por un doblete espín-orbita con una energía de ligadura principal para Co 2p_{3/2} de 779.6 eV[90]. Incluir tal contribución en los espectros presentados en la **Figura 6a** y **Figura 7a** resultó bastante difícil, ya que el ajuste siempre entregó una intensidad despreciable del doblete de Co³⁺ o condujo a anchos de línea muy poco realistas. Por lo tanto, se puede concluir con confianza que los óxidos preparados en este trabajo solo contienen Co²⁺.

El espectro para Ti 2p para ambos materiales presentaron un doblete spin-orbita con una energía de ligadura de Ti 2p_{3/2}=458.4 eV y Ti 2p_{1/2}=463.8 eV. Esos valores de energía de ligadura son característicos para Ti⁴⁺ [92–94]. Como ha sido demostrado en artículos anteriores[93,94], el Ti⁴⁺ puede ser fácil de distinguir del Ti³⁺ en un espectro de Ti 2p y sus contribuciones pueden resolverse sin mucha dificultad. En el caso de la presencia concomitante de Ti⁴⁺ y Ti³⁺, las líneas Ti 2p se vuelven anchas y asimétricas, ya que el Ti³⁺ se caracteriza generalmente por un doblete espín-orbita que aparece con una energía de ligadura de aproximadamente 1 eV más bajas que las características de una doblete espín-orbita de Ti⁴⁺. El carácter bastante simétrico de las líneas espectrales Ti 2p registradas a partir de los materiales preparados en este trabajo descarta la presencia de una contribución Ti³⁺. Estos resultados contrastan con los informados recientemente de CTO

preparados por una reacción en estado sólido a alta temperatura en la que se reivindicó el carácter trivalente del Ti en este compuesto[91].

El espectro de O 1s para CTO y CTO/OGR-25 (**Figura 6(c)**) y CSO y CSO/OGR-25 (**Figura 7(c)**) contiene tres contribuciones. La principal (aproximadamente 75%) a 530.1 eV es característico de los enlaces metal-oxígeno y tiene que estar asociado con los enlaces Co-O y Ti-O existentes en CTO[92,95] y con los enlaces Co-O y Sn-O presentes en CSO. La segunda contribución mucho menor at 532.3 eV puede ser asignada a enlaces C=O y/o a una multiplicidad de moléculas de agua fisisorbidas y químisorbidas en la superficie de las partículas de los óxidos de cobalto. Una contribución muy menor (menor que <5%) aproximadamente a 535.0 eV puede surgir de un resto orgánico inespecífico.

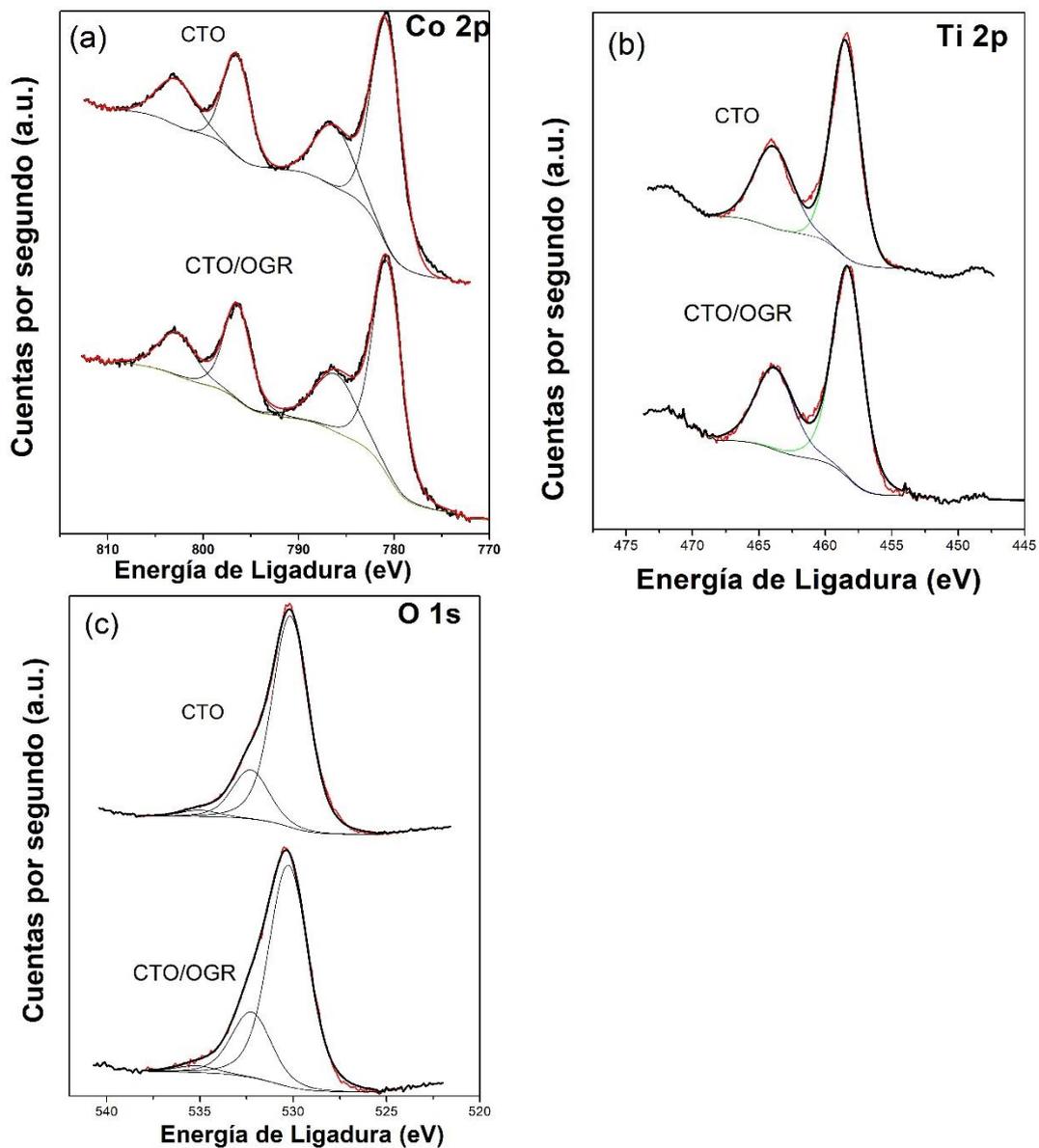


Figura 6. Espectro XPS de (a) Co 2p, (b) Ti 2p, (c) O 1s, para CTO y CTO/OGR-25

Como se informó anteriormente, la diferencia entre las energías de enlace O 1s y Ti 2p_{3/2} también es representativa del estado de oxidación del titanio[96]. Entonces, una diferencia de energía de 71.2 - 72.2 eV es característica de Ti⁴⁺ mientras que una diferencia de energía de 72.9 - 73.4 eV es característica de Ti³⁺. En el caso de los materiales considerados en este trabajo, las diferencias

de energía observadas fueron 71.6 eV (CTO) y 71.9 eV (CTO/OGR), ambas características de Ti^{4+} y, por lo tanto, avalan la asignación previa. También se ha informado que existe una correlación entre esta diferencia de energía y la longitud del enlace Ti-O. En el caso de los materiales examinados aquí, la diferencia de energía es ligeramente mayor para el material compuesto, lo que implicaría la aparición de enlaces Ti-O ligeramente más largos que probablemente surjan de una geometría de coordinación más distorsionada.

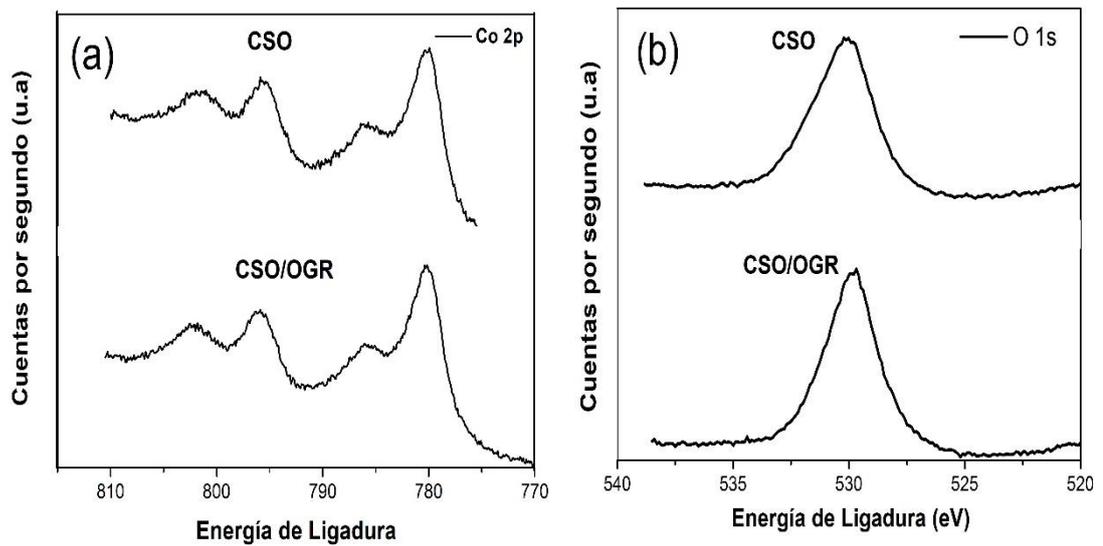


Figura 7. Espectro XPS de (a) Co 2p, (b) O 1s, para CSO y CSO/OGR-25.

V.4 Refinamiento Rietveld

Para verificar la distribución de los cationes en la estructura de las espinelas de cobalto, se realizó un refinamiento estructural mediante análisis Rietveld, basado en medidas de difracción de neutrones y medidas de difracción de rayos X para la fase CTO, CSO, CTO/OGR-25 *in situ* y CSO/OGR-25, respectivamente. En particular, para las fases que contiene CTO, se hace casi imposible converger los datos en el proceso del refinamiento estructural a partir de las medidas de difracción de rayos X, llegando a obtener valores erróneos o con poca interpretación química. Esto es debido, que los factores de dispersión del cobalto y titanio poseen valores similares, lo que se traduce en una asignación no real de las densidades electrónicas a cada catión, durante el refinamiento, siendo necesario la utilización de difracción de neutrones. No así para la fase CSO, que contiene cobalto y estaño, que el análisis puede ser llevado a cabo satisfactoriamente tanto con medidas por difracción de rayos X o de neutrones.

La estructura tipo espinela inversa se describe en general de acuerdo a $(B)^{td}[AB]^{oh}O_4$. Por otro lado, como ya fue demostrado que en Co_2TiO_4 (CTO), el cobalto y el titanio están presentes como Co^{2+} y Ti^{4+} y la espinela Co_2SnO_4 (CSO) el cobalto y el estaño como Co^{2+} y Sn^{4+} . Las espinelas fueron refinadas en el grupo espacial cúbico $Fd\bar{3}m$. Como modelo de partida, se consideró que los iones Co^{2+} están distribuidos en los sitios cristalográficos octaédrico y tetraédrico y que los iones Sn^{4+} y Ti^{4+} del CSO y CTO, respectivamente, solo están situados en los sitios octaédricos.

La **Figura 8(a,b)** muestra la comparación del patrón experimental y el refinado para CTO/OGR-25 y CTO, obtenido tras finalizar el refinamiento estructural, en la **Tabla 2** y **Tabla 3** se resumen los valores obtenidos. Aunque la gráfica de la diferencia de perfil de los difractómetros medidos y simulados es probablemente la mejor manera de seguir y guiar un ajuste de Rietveld, sin embargo, el ajuste del patrón calculado a los datos observados también se puede proporcionar numéricamente. Esto generalmente se hace en términos de los valores estadísticos de los factores R de perfil ponderado (R_{wp}) definida en la **Ecuación 4** y el factor R de perfil no ponderado (R_p) definido en la **Ecuación 5**. Que en forma general son calculados a partir de la diferencia de los datos de intensidades observadas e intensidades calculadas en cada punto. Otro de los parámetros que entrega información acerca de la calidad del refinamiento estructural, es el valor *Chi cuadrado* (X^2) (**Ecuación 6**)[97,98]. Estadísticamente, se considera que valores entre 1-5 para X^2 , y menores a 10-15% para R_{wp} y R_p son ajustes aceptables. Sin duda es importante mencionar que estos valores van acompañados de un criterio químico de cada uno de los parámetros ajustados. De acuerdo con esto, se puede concluir que los valores de X^2 , R_{wp} y R_p mostrados en la **tabla 2**, se consideran dentro del rango aceptado.

$$R_{wp} = \frac{\sum i W_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum i y_{oi}} \quad \text{(Ecuación 4)}$$

$$R_p = \frac{\sum i (y_{oi} - y_{ci})}{\sum i y_{oi}} \quad \text{(Ecuación 5)}$$

$$X^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right) \quad \text{(Ecuación 6)}$$

Donde, y_{oi} corresponde a la intensidad observada en el punto i ; y_{ci} a la intensidad calculada en el punto i ; W_i al factor de peso y R_{exp} al factor R de perfil esperado, que corresponde efectivamente, el "mejor R_{wp} posible" para un modelo ideal que predice con precisión la intensidad de cada punto de datos, y_{oi} .

Por otro lado, mediante los valor de ocupancias (**tabla 2**), se determinó que la distribución catiónica para el híbrido $\text{Co}_2\text{TiO}_4/\text{OGR-25}$ *in situ* es $(\text{Co}_{0.98}\text{Ti}_{0.02})_{\text{Td}}(\text{Co}_{0.96}\text{Ti}_{1.04})_{\text{Oh}}\text{O}_4$, y para el Co_2TiO_4 $(\text{Co}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})_{\text{Td}}(\text{Co}_{0.98}\text{Ti}_{1.02})_{\text{Oh}}\text{O}_4$.

De acuerdo con las distribuciones catiónicas, se determinó que los sitios tetraédricos no están completamente ocupados por los iones Co^{2+} , ya que hay una pequeña cantidad de Ti^{4+} . Estos resultados difieren de lo reportado por Nayak *et. al*, quienes han sintetizado CTO por método en estado sólido a una temperatura de calcinación de 1120 °C por 18 horas, utilizando como precursores Co_3O_4 y TiO_2 , determinando en ambos sitios cristalográficos Co^{2+} y Co^{3+} , y presencia de Ti^{3+} sólo en el sitio octaedro.[64,99] En este caso, las diferencias en la distribución catiónica en los sitios cristalográficos pueden ser atribuidos por un lado a las distintas rutas de síntesis y temperaturas empleadas y por otro lado a los precursores utilizados[100]. Esto sugiere que, la síntesis del CTO por la ruta hidrotermal no posee la energía suficiente para permitir el ordenamiento y/o mezcla completa de los cationes, por lo que persiste cierta falta de homogeneidad en la distribución catiónica, justificando así la existencia de Ti^{4+} en el sitio tetraédrico, dado que la síntesis hidrotermal

en este caso implicó una menor temperatura y tiempo de síntesis en comparación al método en estado sólido utilizado por Nayak *et. al.*

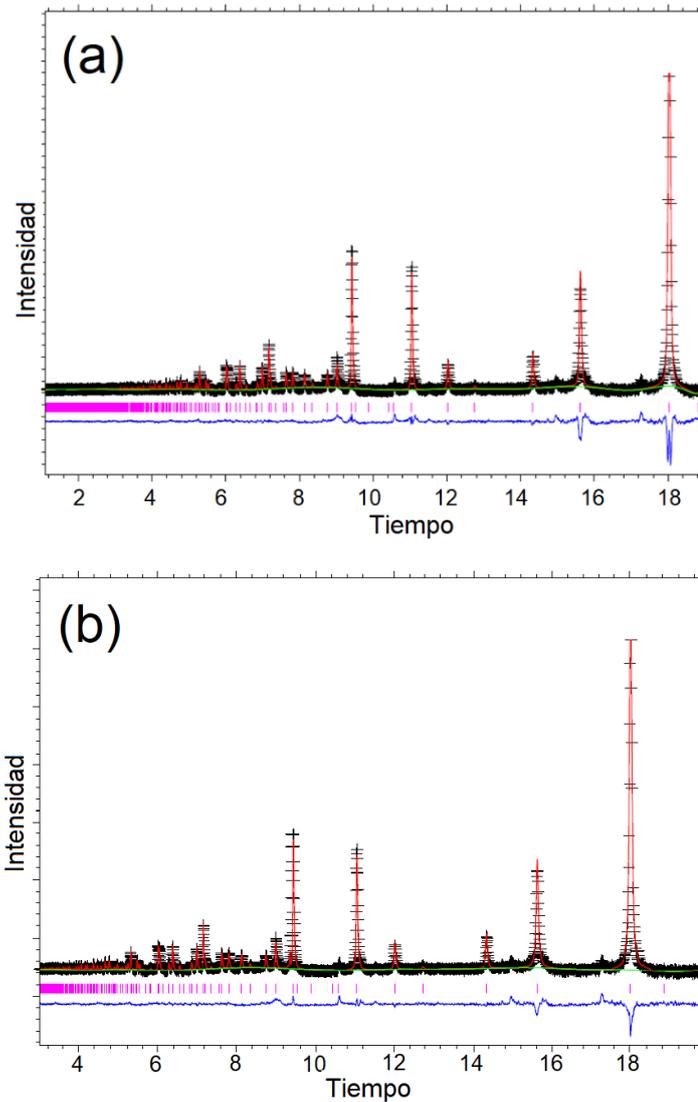


Figura 8: Refinamiento Rietveld realizado a partir de difractogramas de neutrones utilizando GSAS + EXPGUI software. **(a)** CTO/OGR-25 in situ, **(b)** CTO. Los patrones calculados (rojo) se comparan con el observado (negro +). Las líneas azules en la parte inferior representan la diferencia entre los patrones medidos y simulados.

Tabla 2: Resumen de resultados de refinamiento estructural para CTO/OGR-25 y CTO.

CTO/OGR-25						
	Mult	Coordenadas frac. (x,y,z)			Occ	Uiso
Co_tet	8	0.375	0.375	0.375	0.979(6)	0.0100
Ti_tet	8	0.375	0.375	0.375	0.021(6)	0.0100
Co_oct	16	0.000	0.000	0.000	0.478(3)	0.0100
Ti_oct	16	0.000	0.000	0.000	0.522(3)	0.0100
O	32	0.240	0.240	0.240	1.000	0.0090

$$X^2 = 3.779, Rwp = 2.33\%, Rp = 3.75\%$$

CTO						
	Mult	Coordenadas frac. (x,y,z)			Occ	Uiso
Co_tet	8	0.375	0.375	0.375	0.959(7)	0.0100
Ti_tet	8	0.375	0.375	0.375	0.041(7)	0.0100
Co_oct	16	0.000	0.000	0.000	0.490(3)	0.0100
Ti_oct	16	0.000	0.000	0.000	0.510(3)	0.0100
O	32	0.239	0.239	0.239	1.000	0.0092(2)

$$X^2 = 4.474, Rwp = 2.54\%, Rp = 3.86\%$$

El refinamiento de la fase CSO y CSO/OGR-25 (**Figura 9**), se llevó a cabo mediante la misma metodología utilizada para CTO. Sin embargo, para CSO se determinó que los cationes Co^{2+} están solamente distribuidos en los sitios tetraedricos. A partir de los valores de ocupancias (**Tabla 3**) se determinó que

la distribución catiónica para CSO es $(\text{Co}_{1.00})_{\text{Td}}(\text{Co}_{1.01}\text{Sn}_{0.99})_{\text{Oh}}\text{O}_4$ y para CSO/OGR-25 es de $(\text{Co}_{0.95}\text{Sn}_{0.05})_{\text{Td}}(\text{Co}_{1.01}\text{Sn}_{0.99})_{\text{Oh}}\text{O}_4$.

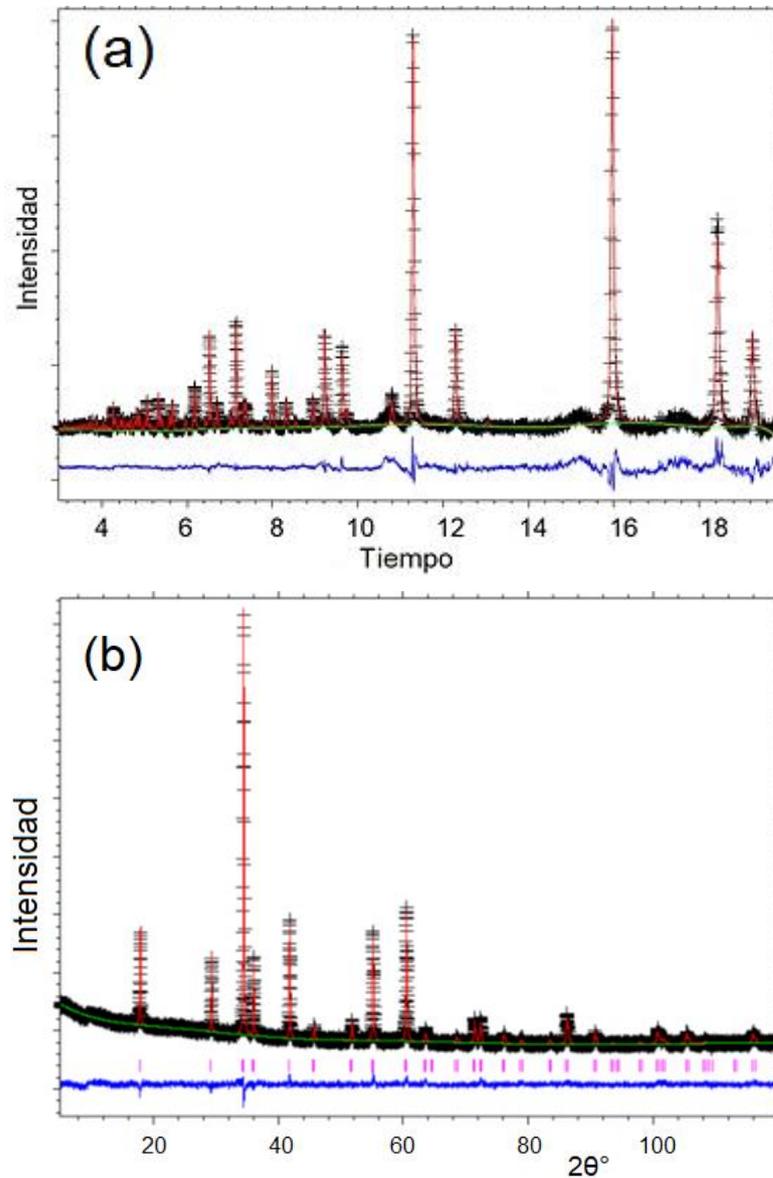


Figura 9. Refinamiento Rietveld realizado a partir de difractograma utilizando GSAS + EXPGUI software para **(a)** CSO, **(b)** CSO/OGR-25. Los patrones calculados (rojo) se comparan con el observado (negro +). Las líneas azules en la parte inferior representan la diferencia entre los patrones medidos y simulados.

Tabla 3. Resumen de resultados de Rietveld Refinement para la fase CSO y CSO/OGR-25

CSO						
	Mult	Coordenadas frac. (x,y,z)			Occ	Uiso
Co_tet	8	0.375	0.375	0.375	1.000(0)	0.0100
Co_oct	16	0.000	0.000	0.000	0.504(7)	0.0100
Sn_oct	16	0.000	0.000	0.000	0.496(7)	0.0100
O	32	0.241	0.241	0.241	1.000	0.0090(7)

$$X^2 = 2.224, Rwp = 2.37 \%, Rp = 3.86 \%$$

CSO/OGR-25						
	Mult	Coordenadas frac. (x,y,z)			Occ	Uiso
Co_tet	8	0.375	0.375	0.375	0.950(0)	0.0100
Sn_tet	8	0.375	0.375	0.375	0.050(0)	0.0100
Co_oct	16	0.000	0.000	0.000	0.504(7)	0.0100
Sn_oct	16	0.000	0.000	0.000	0.496(7)	0.0100
O	32	0.248	0.248	0.248	1.000	0.0024(7)

$$X^2 = 1.507, Rwp = 2.83 \%, Rp = 2.23 \%$$

La determinación de la distribución catiónica en la estructura cristalina permite establecer el factor de inversión (i) que corresponde a la fracción de cationes "B", según la formula general de las espinelas AB_2O_4 , situados en las posiciones tetraédricas y que da cuenta del tipo de espinela. Entonces será una espinela normal cuando $i = 0$ y totalmente inversa cuando $i = 1$. Por lo que

los cationes B ocupan completamente los sitios tetraédricos y ocupan la mitad de los sitios octaédricos. Para muchas muestras, el parámetro de inversión se encuentra entre estos valores formando una estructura parcialmente inversa. Una espinela completamente aleatoria tendría un parámetro de inversión de $i = 2/3$. Esto puede ser expresado según la relación que se muestra en la **Ecuación 7**;



Por lo tanto, se determinó el factor de inversión para CTO, CTO/OGR-25 que son $i=0.96$, $i=0.98$, respectivamente y para CSO y CSO/OGR-25 que corresponden a $i=1.00$, $i=0.95$, respectivamente. De esta forma se puede demostrar que los óxidos de cobalto analizados corresponden a estructura de espinela inversa.

Mediante la indexación de los patrones de difracción se calcularon los valores de parámetros de celda, de los óxidos de cobalto tanto como en los materiales híbridos compuestos por óxido de cobalto-OGR y los óxidos solo, los valores se presentan en la **Tabla 4**.

El parámetro de celda o de red, para el caso de las estructuras de tipo espine es cúbica, ($a=b=c$), este valor depende totalmente de los radios promedio de los cationes que ocupan los sitios tetraédricos y octaédricos. La red cúbica de oxígeno compacta se expande o contrae para acomodar estos cationes.

Tabla 4: Parámetros de celda en unidades de Å, de los compuestos sintetizados.

CSO	CSO/OGR-6	CSO/OGR-12	CSO/OGR-25
8.6435(1)	8.6626(1)	8.6719(2)	8.6694(1)
CTO	CTO/OGR-6	CTO/OGR-12	CTO/OGR-25
8.4554(1)	8.4697(1)	8.4698(1)	8.4519(1)

Dado que, en su mayoría los cationes Sn^{4+} y Ti^{4+} se encuentran ocupando las posiciones octaédricas de las estructuras tipo espinelas en el CSO y CTO, respectivamente. Y además conociendo que el radio tetravalente en el sitio octaédrico del estaño es mayor el del titanio (Sn^{4+} : 0.69 Å y Ti^{4+} : 0.60 Å)[101]. Es posible predecir, que el parámetro de celda experimental de la fase pura y de los híbridos que contienen CSO sea mayor que los que contienen CTO.

En la **Tabla 5** se resumen las longitudes de enlace promedio para CTO y CSO, información obtenida a partir del proceso de refinamiento. La longitud media de enlace $\text{M}^{\text{Oh}}\text{-O}$ es mayor para CSO. Esta diferencia en la longitud media de los enlaces resulta de la diferencia en los tamaños de los radios catiónicos. Como ya fue mencionado, el catión Sn^{4+} es de mayor tamaño que el catión Ti^{4+} , por lo tanto, es de esperar que la longitud media del enlace $\text{M}^{\text{Oh}}\text{-O}$ en CSO sea superior que CTO, como consecuencia, obteniendo un parámetro de celda de mayor tamaño, como fue determinado experimentalmente.

Además, la fase CSO presentó una longitud media de enlace en $M^{Td}-O$ mayor que CTO. Como fue determinado en el refinamiento realizado a la fase CSO, el sitio tetraédrico sólo está compuesto por Co^{2+} (radio $Co^{2+}:0.58 \text{ \AA}$). En contraste de la distribución catiónica determinada para CTO, que además de Co^{2+} en el sitio tetraédrico, presentó una pequeña proporción de Ti^{4+} (radio $Ti^{4+}:0.42 \text{ \AA}$), siendo éste un antecedente como producto de la disminución de la longitud media del enlace $M^{Td}-O$ en la fase CTO[64].

Tabla 5. Longitudes de enlace promedio para las fases CTO y CSO obtenidos del proceso de refinamiento estructural mediante el método de Rietveld.

	Longitud media de enlace (Å)	
	$M^{Td}-O$	$M^{Oh}-O$
CTO	1.97934(3)	2.03164(4)
CSO	2.00072(3)	2.08889(5)

V.5 Espectroscopía Raman

5.a Óxidos de cobalto

Como fue descrito anteriormente, las espinelas inversas Co_2SnO_4 (CSO) y Co_2TiO_4 (CTO) exhiben una estructura cúbica con un grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. En la estructura, los aniones de oxígeno forman una subred con un empaquetamiento cúbico compacto rodeada por Co^{2+} en los sitios tetraédricos y $\text{Co}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ y $\text{Co}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ en los sitios octaédricos, en CSO y CTO, respectivamente[47].

El análisis de teoría de grupo predice 42 modos vibracionales en las espinelas, pero sólo cinco modos son activos en espectroscopía raman, $\Gamma = A_{1g} + E_g + F_{2g}$. En la **Figura 10** se presenta un esquema representativo para los modos vibracionales de la estructura espinela.

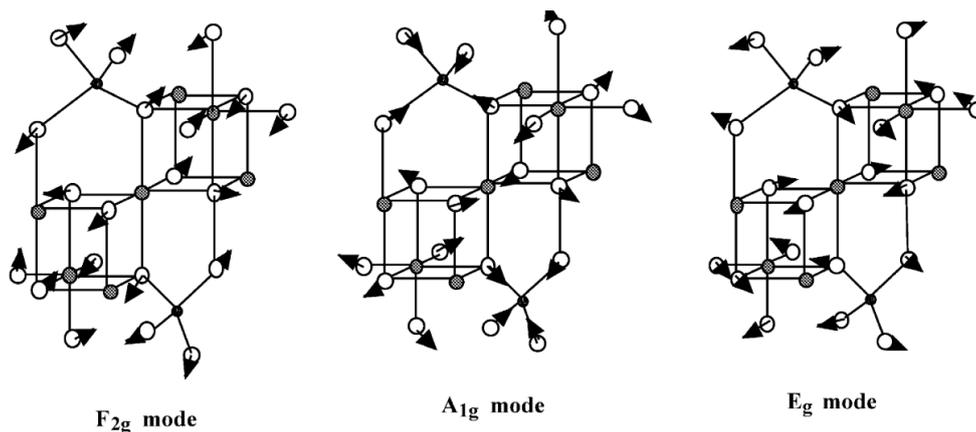


Figura 10. Esquema representativo de los modos vibracionales activos en Raman para estructura tipo espinela.

El modo A_{1g} asignado a la vibración de estiramiento simétrico $M^{Td}O_4$, donde los átomos de oxígeno se mueven desde el catión tetraédrico a lo largo de la dirección de los enlaces. Los cationes en ambos sitios cristalográficos no están en movimiento durante esta vibración. Sin embargo, este modo vibracional también se ve afectado por el catión octaédrico. Este hecho justifica que el modo A_{1g} se vea también como la vibración de estiramiento simétrico $M^{Oh}-O$ de los grupos $M^{Oh}O_6$, y se asigna al modo A_{1g} en la simetría espectroscópica octaédrica[102–104].

El modo vibracional F_{2g} es un modo triplemente degenerado. El modo vibracional de mayor frecuencia $F_{2g(3)}$ se ha reportado como el estiramiento antisimétrico de la unidad $M^{Td}O_4$, y como una flexión antisimétrica del oxígeno unido al catión tetraédrico. El modo $F_{2g(2)}$ se ha asignado a la vibración de estiramiento asimétrica entre el cation y el oxígeno en el sitio tetraédrico. El modo de menor energía $F_{2g(1)}$ está asociado a la vibración completa de la unidad $M^{Td}-O$ dentro de la red de la espinela

El modo E_g se ha asignado al movimiento de flexión simétrico de los átomos de oxígeno en los sitios tetraédricos.

En la **Figura 11(a)** se presentan los espectros Raman para CSO y los híbridos *in situ* de CSO/OGR. Todos los compuestos presentaron cuatro vibraciones características de una estructura tipo espinela, A_{1g} a 630 cm^{-1} , $F_{2g(2)}$ a 510 cm^{-1} , E_g a 310.7 cm^{-1} , $F_{2g(1)}$ a 216.7 cm^{-1} . En la **Figura 11(b)** se presentan los espectros Raman para CTO y los híbridos *in situ* de CTO/OGR. Todos los compuestos presentaron cuatro vibraciones características de las estructuras

tipo espinela A_{1g} a 688 cm^{-1} , $F_{2g(2)}$ a 371 cm^{-1} , E_g a 320.6 cm^{-1} , $F_{2g(1)}$ a 219.4 cm^{-1} . Confirmando que estos óxidos de cobalto poseen estructura tipo espinela.

Como primer análisis de los espectros Raman, ambas familias de espinelas no muestran picos bien definidos. Esto se debe al color oscuro de ambos compuestos, que reduce la profundidad de penetración del rayo láser de excitación. Además, esto puede generar que en algunos casos no aparezcan los mismos modos vibracionales o como en este caso que el modo vibracional $F_{2g(3)}$ no fue determinado. Otros factores que puede interferir es la presencia de vacantes y/o defectos en la estructura[103].

Los modos vibracionales para CSO y sus híbridos *in situ*, presentaron un corrimiento Raman a menores frecuencias en comparación con los de CTO y CTO/OGR. Esta diferencia está relacionada con la naturaleza del catión que se encuentra ubicado en la posición octaédrica, entre CSO y CTO. Para el modo A_{1g} en la vibración de estiramiento simétrico $M^{Oh}-O$, ésta diferencia en la frecuencia de ambos óxidos de cobalto se atribuye a la mayor masa atómica del Sn en CSO en comparación con el Ti del CTO (Sn: 118.71 g/mol , Ti: 47.86 g/mol)[103]. Adicionalmente, para los modos vibracionales $F_{2g(2)}$, E_g y $F_{2g(1)}$ asignados a diferentes estiramientos de los átomos de oxígeno a lo largo del enlace $M^{Td}-O$, involucran átomos de oxígeno que están siendo compartidos con tres cationes situados en los sitios octaedros; que incluso si el catión octaédrico permanece en reposo, la naturaleza del catión M^{Oh} (radio del catión) en el sitio octaédrico influirá en la fuerza del enlace $M^{Oh}-O- M^{Td}$ y por

lo tanto en la intensidad de la torción o estiramiento de los átomos de oxígeno. De esta forma, un mayor radio del cation octaédrico influirá en la fuerza del enlace (Sn^{4+} : 0.69 Å, Ti^{4+} : 0.60 Å), demostrando el hecho que los corrimientos raman para CSO y los híbridos CSO/OGR se observen a menores frecuencias[91,103–106].

Mediante esta caracterización se puede concluir que el CTO y el CSO no forman enlace con el OGR, dado que los espectros Raman de los óxidos de cobalto solo con la de los híbrido *in situ* presentan la misma forma y por lo tanto, los mismos modos vibracionales

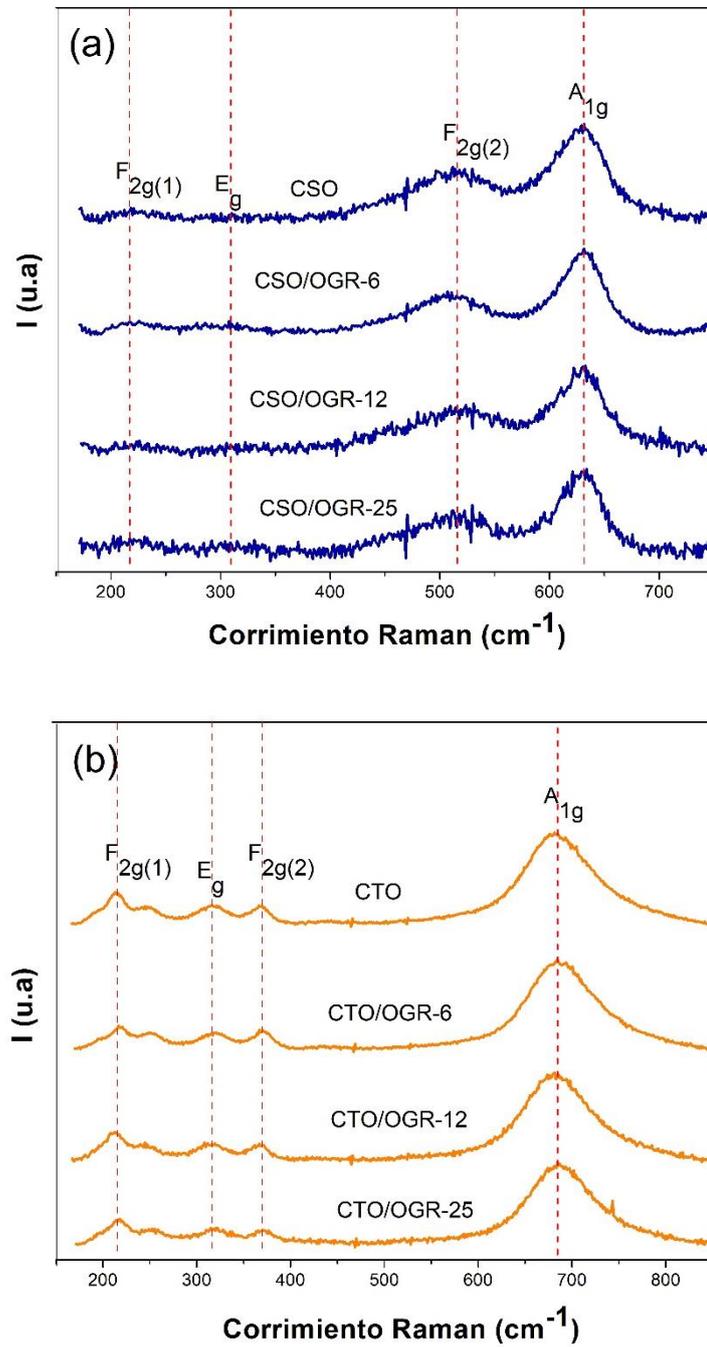


Figura 11. Espectros Raman para (a) CSO y sus híbridos *in situ* (b) CTO y sus híbridos *in situ* medidos a 532 nm.

5.b. Híbridos CXO/OGR (X = Sn o Ti)

Para demostrar la presencia de OGR en los materiales híbridos sintetizados por ruta *in situ* y los generados por vía *ex situ*, se realizó la caracterización por espectroscopía Raman medidos en el rango de corrimiento Raman de 1000-3500 cm^{-1} .

El espectro Raman de un material basado en grafeno, en este caso óxido de grafeno reducido, presenta un modo vibracional a 1350 cm^{-1} correspondiente a la banda D, que está relacionado con los defectos de vacancias y el grado de desorden estructural cercano al borde de la estructura microcristalina que reduce la simetría de la estructura, es decir, al desorden y/o defectos que se producen en estas estructuras asociadas a los enlaces carbono-carbono con hibridación sp^3 , una segunda banda característica a 1580 cm^{-1} correspondiente a la banda G que está asociada al modo vibracional sp^2 en el plano, signo de la cristalinidad del material y una tercera banda de menor intensidad a 2690 cm^{-1} correspondiente a la banda G', asociada a una vibración fonónica que es propia de materiales que presentan hibridación sp^2 [107–109]

En las **Figura 12** y **Figura 13** se muestran los espectros Raman para los materiales híbridos sintetizados *in situ* (CXO/OGR, X= Sn y Ti) y generados *ex situ* (CXO+OGR, X= Sn y Ti). En todos los casos se identifican claramente las bandas D (1350 cm^{-1}), G (1580 cm^{-1}) y G' (2690 cm^{-1}), correspondientes al material carbonáceo.

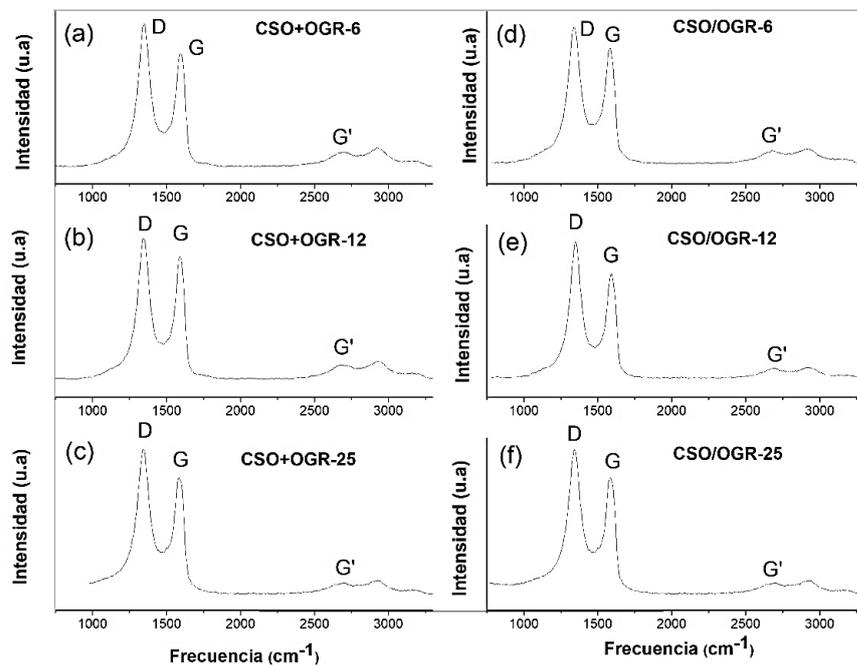


Figura 12. Espectros raman del OGR presente en los de híbridos CSO y OGR.

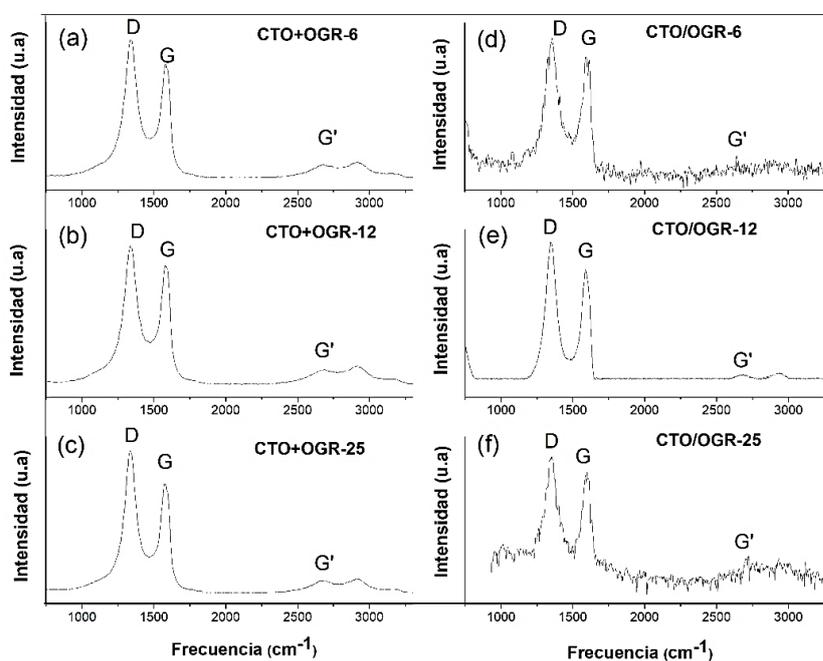


Figura 13. Espectros raman del OGR presente en los híbridos de CTO y OGR.

Confirmando mediante esta técnica la presencia del material carbonáceo en los híbridos sintetizados, *in situ* y *ex situ*.

La relación de la intensidad integrada I_D/I_G de la banda D y la banda G, se utiliza ampliamente para caracterizar el grado de defectos en materiales gráficos[110]. En la **Tabla 6** se presentan la relación I_D/I_G calculada para los híbridos de CSO y OGR, y en la **Tabla 7** para los híbridos de CTO y OGR. En la literatura se han publicado distintos valores de I_D/I_G dependiendo del método de obtención del OGR, los valores reportados fluctúan de 1.57 – 2.20 [111]. En particular, el OGR solo empleado para la síntesis de estos materiales híbridos presentó una relación I_D/I_G de 1.80. En relación con esto, la I_D/I_G determinada para el OGR presente en los materiales híbridos entre OGR y óxidos de cobalto, son consistentes con los reportados, demostrando un alto grado de defectos en la estructura gráfica, confirmando la presencia de OGR.

Tabla 6. Razón I_D/I_G para los híbridos de CSO y OGR

Hibrido	I_D/I_G
CSO+OGR-25	1.79
CSO+OGR-12	1.59
CSO+OGR-6	1.67
CSO/OGR-25	1.77
CSO/OGR-12	1.66
CSO/OGR-6	1.61

Tabla 7. Razón I_D/I_G para los híbridos de CTO y OGR

Hibrido	I_D/I_G
CTO+OGR-25	1.75
CTO+OGR-12	1.76
CTO+OGR-6	1.75
CTO/OGR-25	2.07
CTO/OGR-12	1.73
CTO/OGR-6	1.89

V.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

Para verificar la cantidad de material de carbono (OGR) obtenido de la síntesis de los híbridos *in situ*, se realizó un estudio termogravimétrico. Las medidas se realizaron en el rango de temperatura de 30 y 1000 ° C en atmósfera de aire.

Como primer análisis se evaluó la pérdida de masa en función de la temperatura del OGR solo, lo que permitió determinar la temperatura de calcinación de este material. En la **Figura 14** se observa que a los 600 °C existe una completa calcinación de OGR.

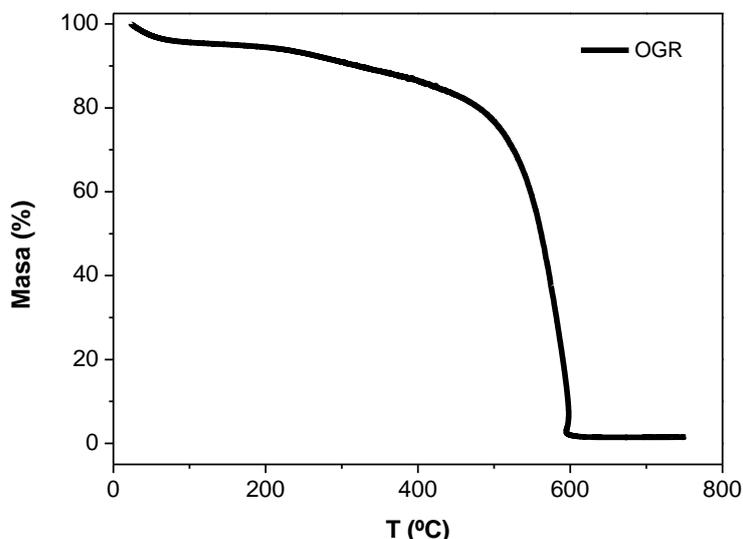


Figura 14: Análisis termogravimétrico para OGR solo.

En la **Figura 15**, se muestran los perfiles de pérdida de masa en función de la temperatura para los híbridos CTO/OGR y CSO/OGR preparados con distintos porcentajes de OGR. Es posible observar una pronunciada pérdida de masa alrededor de 450 °C atribuida a la descomposición del OGR presente los materiales híbridos. En la **Tabla 8**, se resumen los porcentajes (%) teóricos

y experimentales de OGR presente en los materiales, calculados a partir de las gráficas % de pérdida de masa vs temperatura. Los resultados experimentales demuestran que existe una buena concordancia entre las proporciones teóricas propuestas y las determinadas por el análisis TGA. Sin embargo, las pequeñas diferencias obtenidas en el porcentaje de OGR, se pueden relacionar con la pérdida de este material en el proceso de lavado y centrifugado posterior a la síntesis hidrotermal.

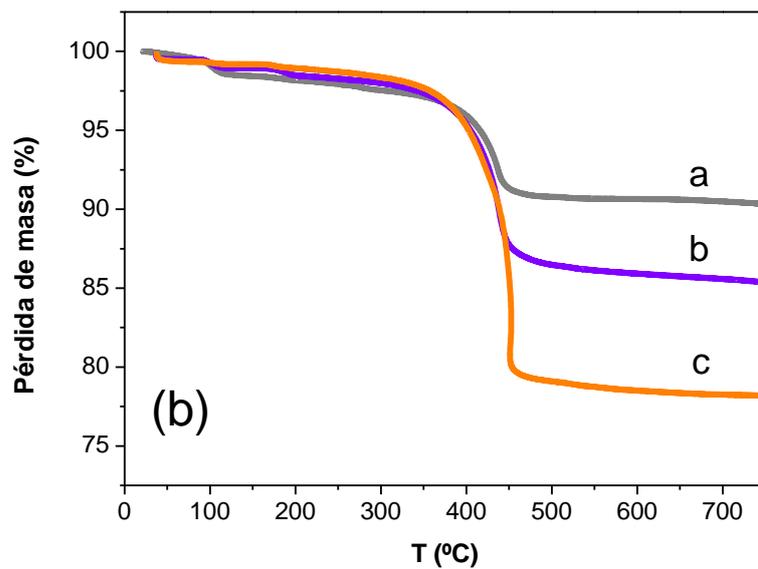
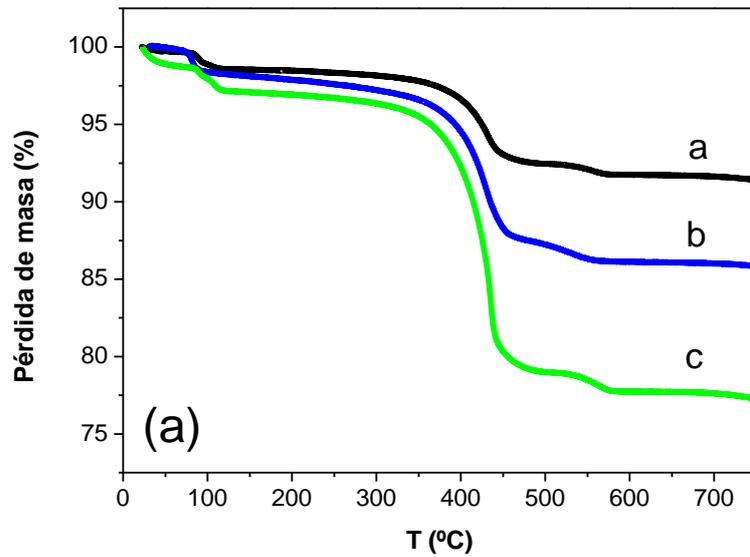


Figura 15: Análisis TGA **a)** para los híbridos CSO/OGR: (a) CSO/OGR-6, (b) CSO/OGR-12 y (c) CSO/OGR-25. **b)** Para los híbridos CSO/OGR: (a) CTO/OGR-6, (b) CTO/OGR-12 y (c) CTO/OGR-25.

Tabla 8: Determinación del porcentaje de OGR para los híbridos sintetizados in situ.

Hibrido	% OGR Teórico	% OGR TGA	% Agua
(c) CSO/OGR-25	25.0	19.4	2.9
(b) CSO/OGR-12	12.5	12.2	1.7
(a) CSO/OGR-6	6.25	6.8	1.5
(c) CTO/OGR-25	25.0	20.8	0.7
(b) CTO/OGR-12	12.5	13.0	1.1
(a) CTO/OGR-6	6.25	7.8	1.6

V.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para determinar la morfología y tamaño de partículas de los óxidos de cobalto CSO, CTO y los respectivos híbridos sintetizados *in situ* y *ex situ* se realizaron micrografías SEM.

En la **Figura 16(a-d)** se presentan las micrografías correspondiente a CSO, material que fue utilizado en la síntesis *ex situ*, en conjunto con las micrografías de los híbridos sintetizados vía *in situ* CSO/OGR. En las micrografías de estos híbridos se observan partículas con morfología cúbica, atribuidas a CSO.

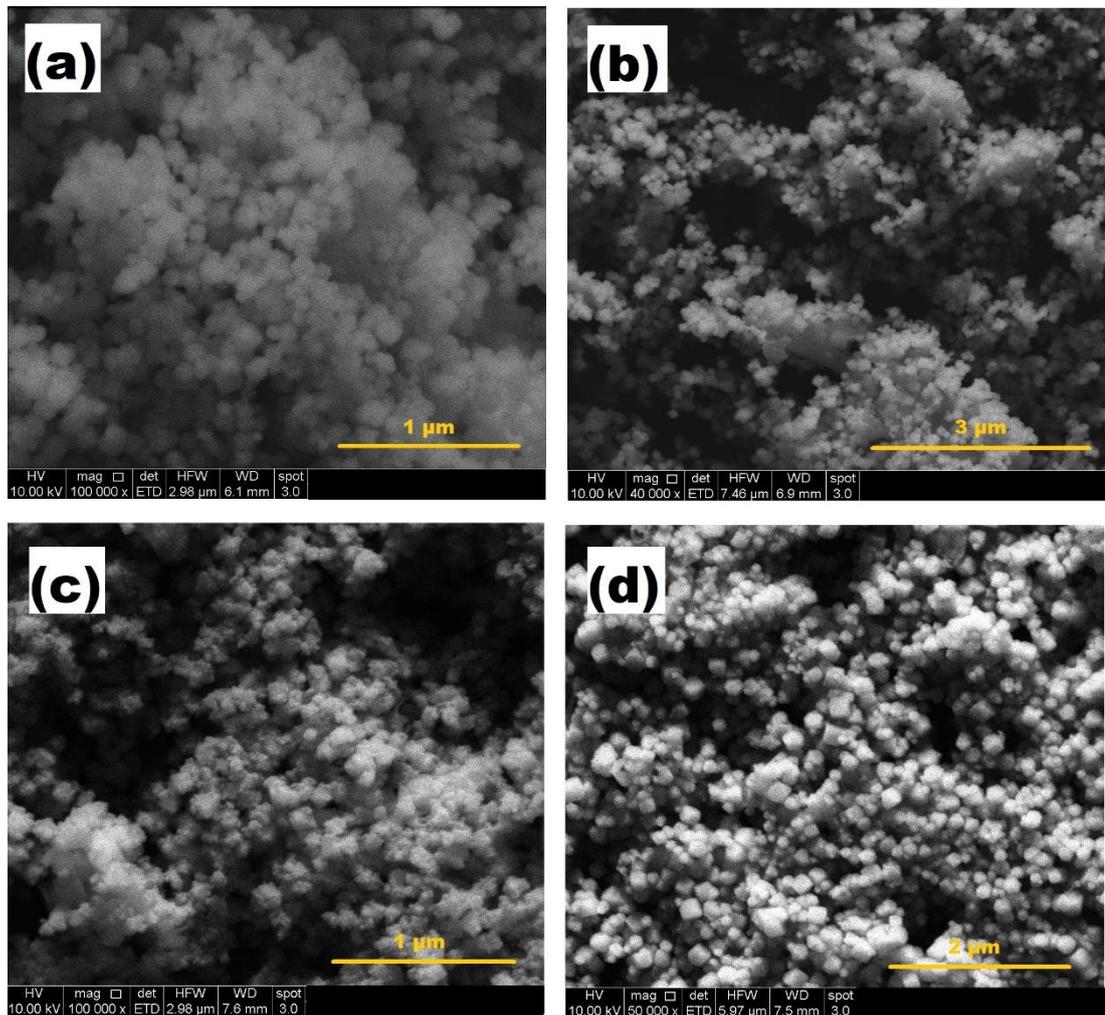


Figura 16: Micrografías SEM de (a) CSO, (b) CSO/OGR-6, (c) CSO/OGR-12, (d) CSO/OGR-25.

La micrografías para CTO y sus híbridos CTO/OGR *in situ* se presentan en la **Figura 17(a-d)**, en estas micrografías SEM se observa un material con una morfología poliédrica, menos definida correspondiente al CTO.

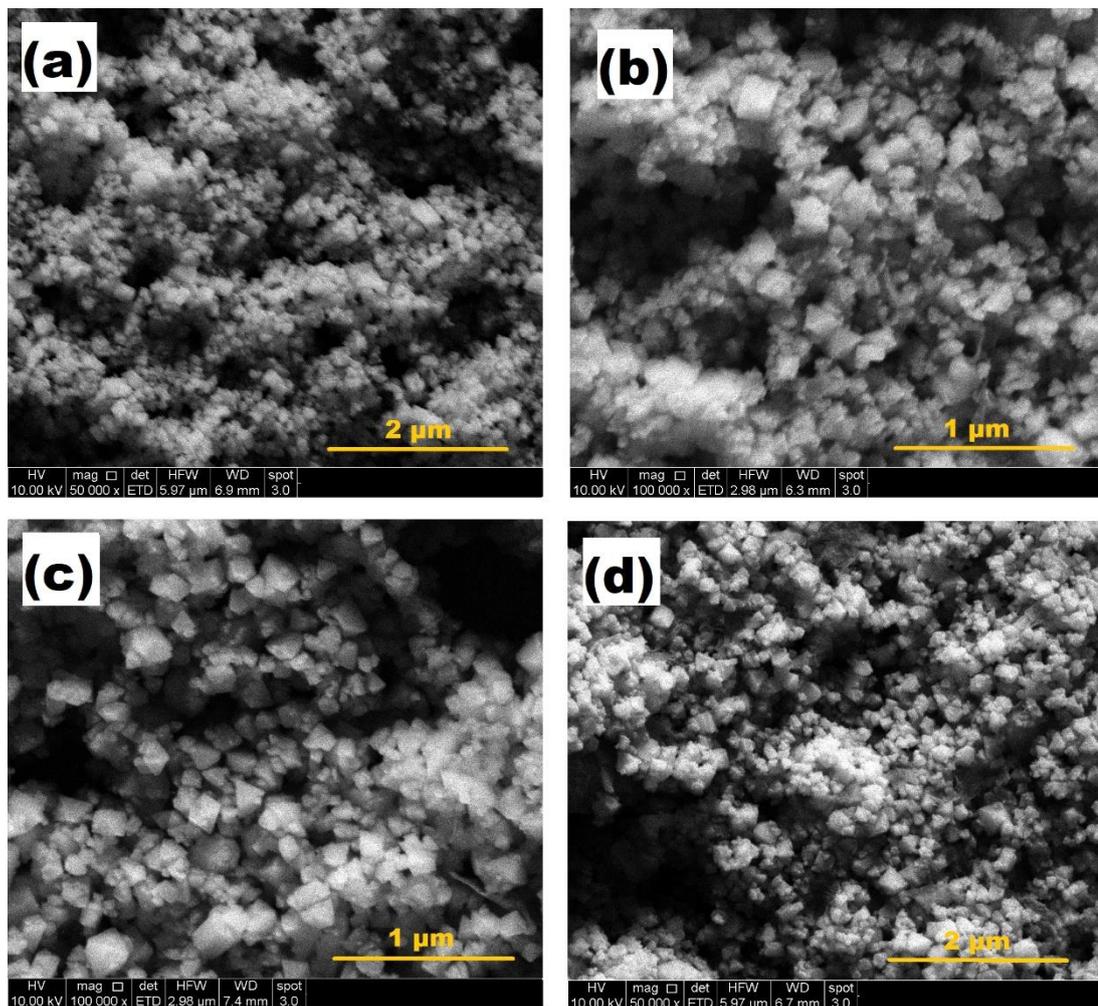


Figura 17. Micrografías SEM de **(a)** CTO, **(b)** CTO/OGR-6, **(c)** CTO/OGR-12, **(d)** CTO/OGR-25.

De las micrografías registradas, no se observó una morfología que dé cuenta de la presencia del material carbonáceo, indicando que los óxidos de cobalto están depositados sobre el OGR presente en los híbridos.

En la **Figura 18(a-d)** se muestran las micrografías SEM-STEM para CSO+OGR-25, CSO/OGR-25, CTO+OGR-25, CTO/OGR-25, respectivamente. Este modo, permitió determinar con mayor claridad que los híbridos sintetizados con CSO poseen una morfología tipo cúbica y los

híbridos sintetizados con CTO, poseen una morfología con menor cristalinidad con tendencia a formar aglomeraciones.

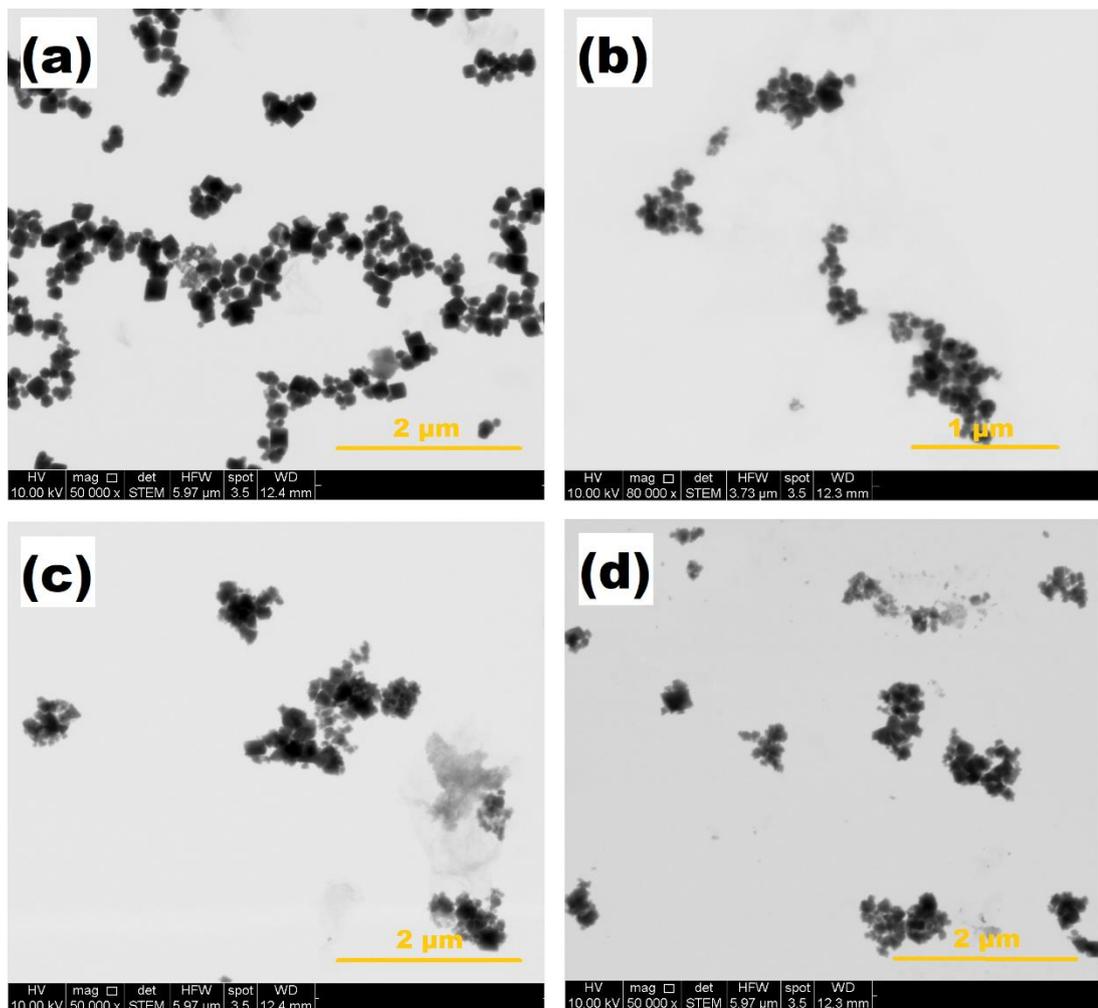


Figura 18. Micrografía SEM-STEM (a) CSO+OGR-25 (b) CSO/OGR-25 (c) CTO+OGR-25 (d) CTO/OGR-25.

A partir de un set de micrografías SEM-STEM registradas para CSO+OGR-25, CSO/OGR-25, CTO+OGR-25 y CTO/OGR-25, se determinaron los tamaños de partículas. En la **Figura 19(a-d)** se presentan los histograma de distribución desde los cuales se calcularon los tamaños promedio de las

partículas de óxido de cobalto presente en cada material. De los valores obtenidos los híbridos con CSO, presentaron menores tamaños de partícula que los calculados para los híbridos que contienen CTO. En ambos casos se observó una gran desviación en los tamaños obtenidos, este hecho experimental ha sido descrito por algunos autores, atribuyendo a que la ruta de síntesis hidrotérmal produce una amplia dispersión de tamaños[112].

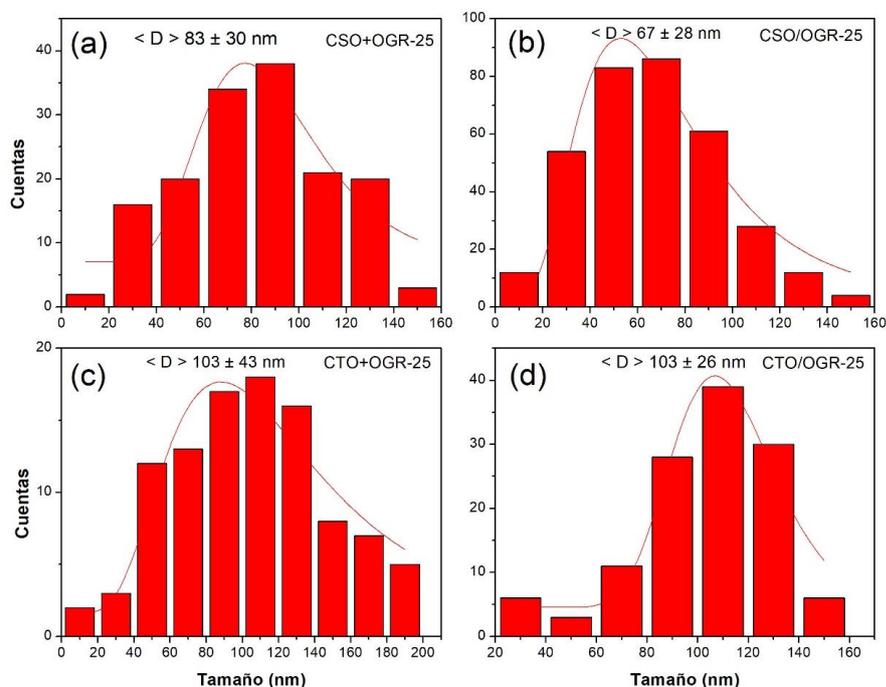


Figura 19. Histograma de distribución del tamaño de partículas del óxido de cobalto presente en **(a)** CSO+OGR-25 **(b)** CSO/OGR-25 **(c)** CTO+OGR-25 **(d)** CTO/OGR-25.

En el ítem V.2, mediante la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño de cristalitas para los óxidos de cobalto, realizado como un análisis complementario a la distribución de partículas determinadas por SEM-STEM. Sí bien se determinó que sus valores promedios se encuentran en el orden de los nanómetros, son valores menores en comparación con el tamaño

promedio de partículas determinadas a partir del set de micrografías. Esto debido a que las cristalitas de estos materiales tienen a aglomerarse formando partículas de tamaño menor.

V.8 SEM-EDX

Mediante SEM-EDX se determinó la distribución de Co, Sn, Ti y O en el material realizando un mapeo superficial de los elementos químicos en los híbridos CSO+OGR-25, CSO/OGR-25, CTO+OGR-25 y CTO/OGR-25. En la **Figura 20(a-d)**, se presentan las micrografías de las distribuciones de cada uno de los elementos, observándose una distribución con mayor homogeneidad en los materiales *in situ*, que en los híbridos *ex situ*. Dado que los materiales *in situ* implican la formación y el crecimiento de las espinelas de cobalto en presencia del material carbonoso, éste permite obtener, como resultado, una distribución uniforme del material policristalino mediante el control de los sitios de nucleación en los nanomateriales[28].

En el **ANEXO II**, se presentan los gráficos EDX correspondiente a cada híbrido y fase pura.

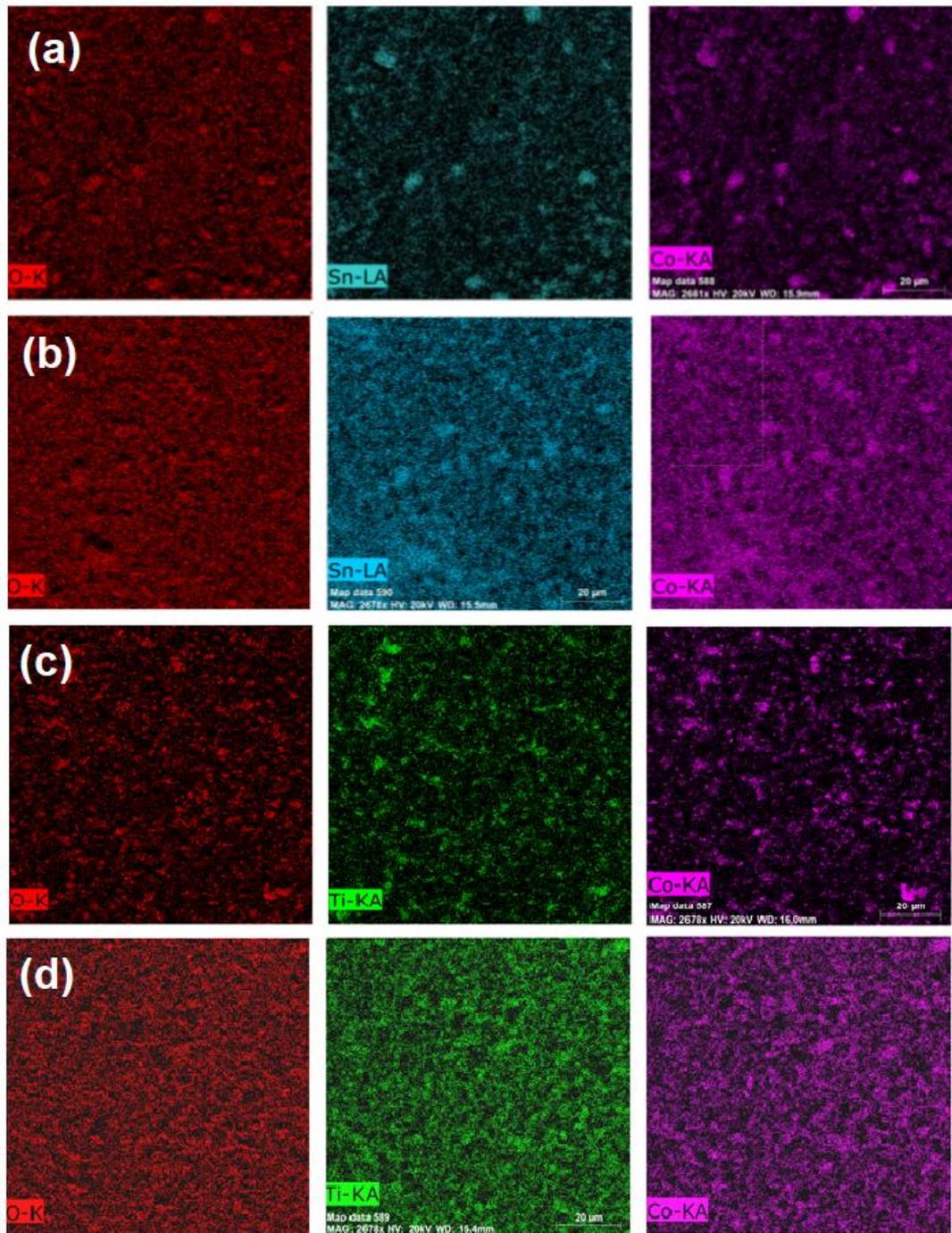


Figura 20. SEM-EDX (a) CSO+OGR-25, (b) CSO/OGR-25, (c) CTO+OGR-25, (d) CTO/OGR-25.

V.9 Isotermas de adsorción Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Para conocer el área superficial y la densidad de poros de la superficie de los materiales híbridos se realizaron isotermas de adsorción.

Las gráficas isotermas de adsorción de nitrógeno de CSO y CTO y sus híbridos se muestran en la **(Figura 21(a-f))** y los datos obtenidos del análisis de textura se presentan en la **Tabla 9**.

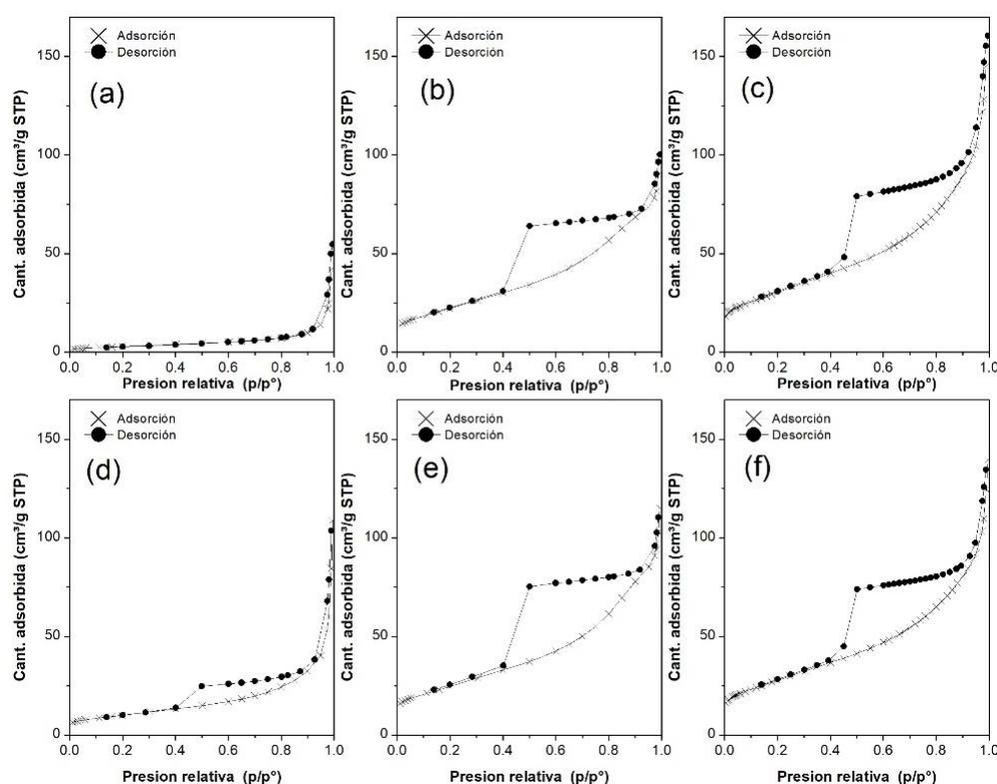


Figura 21. Perfil adsorción-desorción de isotermas de N_2 de adsorción **(a)** CSO, **(b)** CSO+OGR-25, **(c)** CSO/OGR-25, **(d)** CTO, **(e)** CTO+OGR-25, **(f)** CTO/OGR-25.

Según la clasificación de la “*International Union of Pure and Applied Chemistry*” (IUPAC)[113] el material CSO presentó un comportamiento típico de una isoterma tipo II, correspondiente a materiales no porosos o

macroporosos con una pequeña área superficial de 10 m²/g. En cambio, su fase isoestructural, CTO, exhibió un comportamiento típico para una isoterma tipo IV, con un ciclo de histéresis H2(a), característico de materiales porosos y un área superficial de 36 m²/g, mucho mayor que la hasta ahora reportada de 4 m²/g[114]. La diferencia en los valores de las áreas BET determinada para CTO en esta tesis con la reportada anteriormente, se relaciona directamente con el método de síntesis para la obtención CTO. Ésta última de 4 m²/g reportada por S. Khanahmadzadeh *et. al*, fue obtenida por un método de síntesis sol-gel que involucró una calcinación a altas temperaturas, 850 °C, en cambio el método de síntesis hidrotermal desarrollado en esta investigación a partir de nuevos precursores permitió obtener el CTO en un solo paso y a una temperaturas de 250 °C, lo que generó un material con una mayor área superficial. Se espera que esta mayor área de superficie obtenida para CTO sintetizado hidrotermalmente aumente el rendimiento electrocatalítico en la determinación de peróxido de hidrógeno.

Tabla 9. Análisis de textura

	V_0 (cm^3/g)	V_m (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)	Tipo de Isoterma
CSO	0.000	0.080	10	II
CSO/OGR-25	0.052	0.100	82	IV
CSO+OGR-25	0.017	0.226	109	IV
CTO	0.000	0.161	36	IV
CTO/OGR-25	0.000	0.173	90	IV
CTO+OGR-25	0.029	0.182	100	IV
OGR	0.756	0.000	563	IV

La incorporación de OGR en los materiales híbridos generó en todos los casos, un perfil característico correspondientes a isothermas de tipo IV, con un aumento en el ciclo de histéresis de tipo H2(a), lo que permite concluir que hay un incremento de la porosidad y del área superficial específica BET de los óxidos híbridos como se muestra en la **Tabla 9**.

Adicionalmente, el análisis de textura obtenido a partir de las isothermas de adsorción permitió obtener información sobre el tipo de poros formados en la superficie. Según la clasificación IUPAC, poros entre 1-5 nm corresponden a microporos (V_0), entre 5-50 nm a mesoporos (V_m) y tamaños >50 nm corresponde a materiales macroporosos o no porosos.

De acuerdo con esto, CTO/OGR-25 posee un 100% de poros tipo mesoporosos, sin formación de microporos. Por otro lado, CTO+OGR-25 exhibió un 86.3% de volumen de mesoporos y 13.7% de microporos.

En el caso de los híbridos de CSO, CSO/OGR-25 presentó un 65.8% de volumen de mesoporos y 34.2% de microporos, en cuanto al CSO+OGR-25 exhibió un 93% de volumen de mesoporos y un 7% de microporos.

Esta caracterización permite concluir, que la incorporación de OGR en los materiales híbridos, aumentó la porosidad del material y el área específica BET. Además, que CTO/OGR-25 y CSO+OGR-25 presentaron mayor porcentaje de volumen de mesoporos. Esto puede ser relacionado en primera instancia con los resultados electroquímicos que se presentan en el siguiente capítulo, ya que se ha reportado que una mayor formación de mesoporos en la superficie de los materiales facilita y mejora el efecto catalítico en la detección electroquímica, ya que la difusión del analito sobre la superficie se ve favorecida[115–117].

CAPITULO II. Caracterización electroquímica de los electrodos modificados con los materiales híbridos *in situ* y *ex situ*.

V.10 Microscopía de barrido electroquímico (SECM)

Mediante esta técnica se realizó una caracterización de los electrodos modificados con los materiales híbridos en cuanto a su topografía y electroactividad. En la **Figura 22** se presentan las gráficas de corriente normalizada (i/i_0) para (a) CSO/OGR-25 (b) CSO+OGR-25 (c) OGR (d) CSO. De los resultados se observa que los electrodos modificados con OGR, CSO presentaron una menor respuesta en corriente normalizada que los materiales híbridos, sin embargo, con una electroactividad de la superficie más homogénea. El nanohíbrido CSO/OGR-25 fue el que presentó una mayor corriente normalizada, el cual se atribuye a un mejor acoplamiento entre los componentes del híbrido, incrementando la electroactividad del material resultante. Además, se observa una superficie con alta variación en la corriente normalizada, que puede ser relacionado con una pobre dispersabilidad del material depositado[118,119].

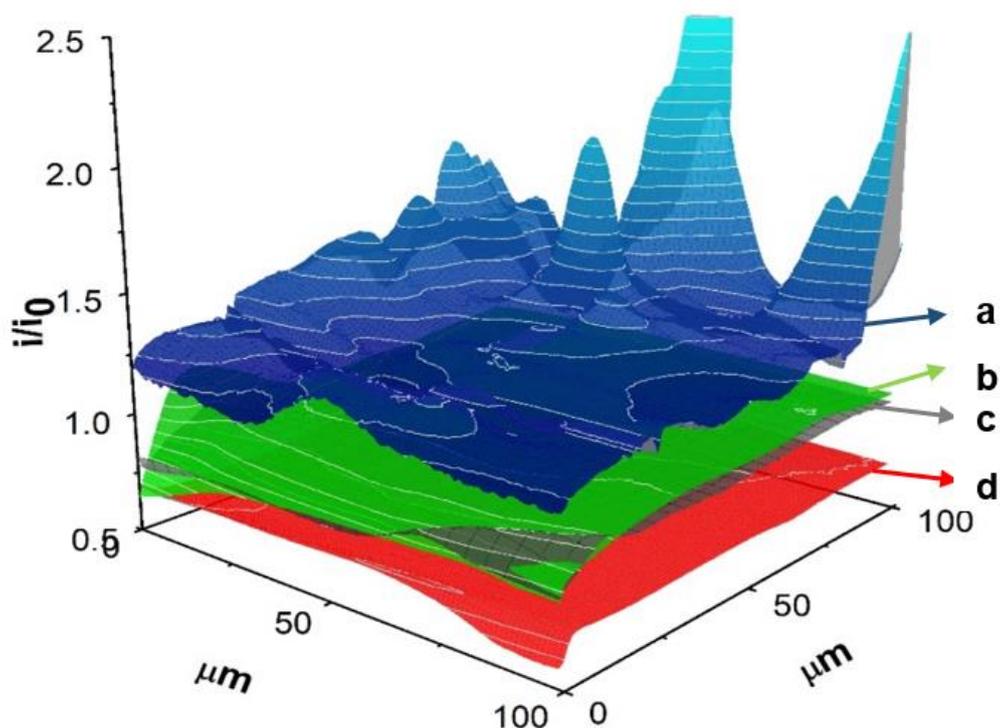


Figura 22. Imágenes SECM obtenidas sobre **(a)** CSO/OGR-25, **(b)** CSO+OGR-25, **(c)** OGR, **(d)** CSO. Mediador redox: $\text{FcOH } 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Electrolito soporte: buffer fosfato 0.05 M pH 5. $E_{\text{UME}} = 0.500 \text{ V}$. $E_{\text{subs}} = 0.100 \text{ V}$. $V_{\text{UME}} = 10.0 \mu\text{m s}^{-1}$.

La **Figura 23** muestra las corrientes normalizadas (i/i_0) del UME para (a) CTO/OGR-25, (b) CTO+OGR-25, (c) OGR, (d) CTO. Los electrodos modificados con OGR y CTO presentaron corrientes normalizadas bajas y homogéneas. En esta familia de materiales, la superficie del híbrido CTO/OGR-25 produce una corriente normalizada superior que el CTO+OGR-25, y al igual que en el caso del CSO, posee una topografía irregular, asociadas a zonas con distintas electroactividades.

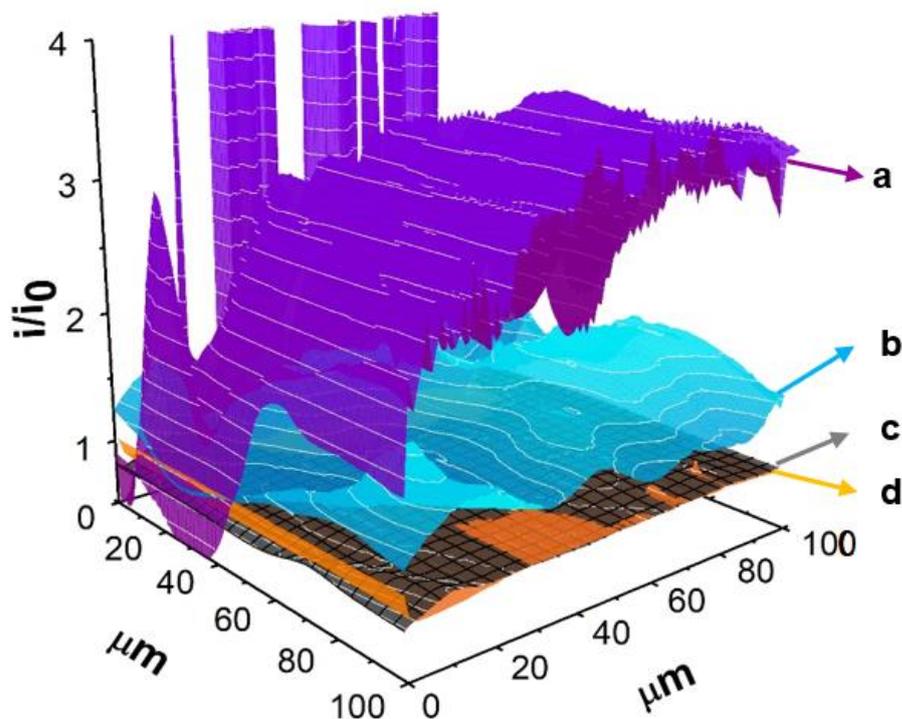


Figura 23. Imágenes SECM obtenidas sobre **(a)** CTO/OGR-25, **(b)** CTO+OGR-25, **(c)** OGR, **(d)** CTO. Empleando $\text{FcOH } 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ como mediador redox. Electrolito soporte: buffer fosfato 0.050 M pH 5. $E_{\text{UME}} = 0.500 \text{ V}$. $E_{\text{subs}} = 0.100 \text{ V}$. $V_{\text{UME}} = 10.0 \mu\text{m s}^{-1}$.

Por otro lado, al comparar las corrientes normalizadas (i/i_0) del UME para los híbridos *in situ* (**Figura 24(a)**) y para los híbridos *ex situ* (**Figura 24(b)**) Se observó que los híbridos *in situ* y *ex situ* con las fases CTO y OGR producen corrientes normalizadas mayores es decir poseen superficies con mayor electroactividad, dando indicios de que su comportamiento electroanalítico será mejor que el de los híbridos con CSO y OGR.

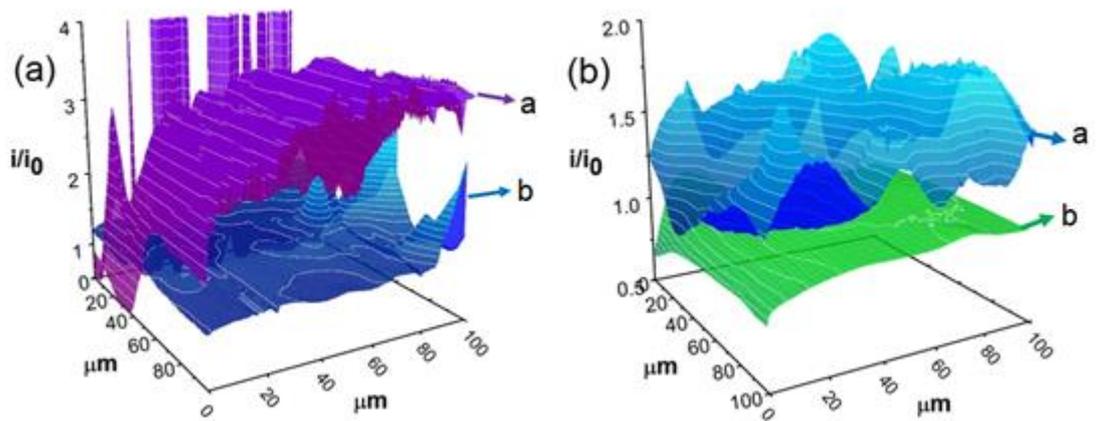


Figura 24. Comparación de imágenes SECM de **(a)** híbridos *in situ*: a. CTO/OGR-25, b. CSO/OGR-25. **(b)** híbridos *ex situ*: a. CTO+OGR-25, b. CSO+OGR-25. Empleando $\text{FcOH } 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ como mediador redox. Electrolito soporte: buffer fosfato 0.050 M pH 5. $E_{\text{UME}} = 0.500 \text{ V}$. $E_{\text{subs}} = 0.100 \text{ V}$. $v_{\text{UME}} = 10.0 \mu\text{m s}^{-1}$.

V.11 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Mediante espectroscopía de impedancia electroquímica se evaluó la resistencia total a la transferencia de carga R_{tc} de las superficies modificadas con los materiales híbridos. La caracterización se realizó utilizando peróxido de hidrógeno como mediador redox ya que es el analito objeto de esta tesis.

El análisis de datos se realizó en base a un ajuste de circuito equivalente, como los mostrados en la **Figura 25**. La **Figura 25(a)**, corresponde a un circuito RC de la forma $(R_s(R_1C_1))$, donde R_s es la resistencia electrolítica o de la solución, R_1 la resistencia a la transferencia de carga, en este caso entre el H_2O_2 y la superficie modificada y C_1 la capacitancia de la doble capa eléctrica. **Figura 25(b)** se presenta un segundo modelo de circuito equivalente, conocido como “circuito del poro”, compuesto por $(R_s(R_1C_1)(R_2C_2))$. Este tipo de circuito es utilizado cuando se observan dos constantes de tiempo ($\tau = R_nC_n$), asociadas a dos zonas o procesos de transferencia electrónica distintas. En la **Figura 25(c)**, se presenta un esquema representativo de una superficie electródica ajustable con este tipo de circuito.

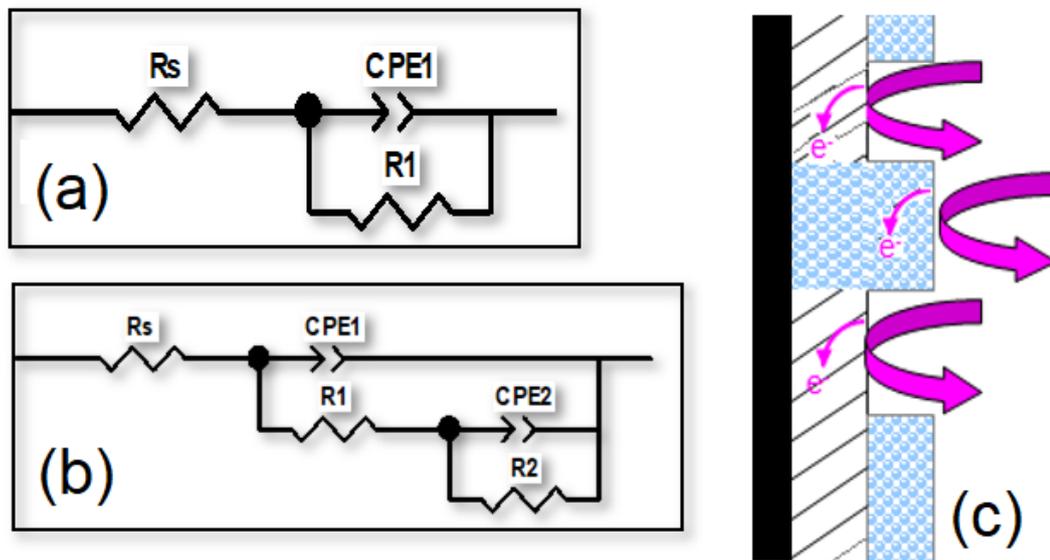


Figura 25: Esquema de circuitos utilizados para modelar experimentos de EIS. **(a)** Circuito RC. **(b)** Circuito del poro. **(c)** Esquema representativo de una superficie ajustada con circuito del poro. (CPE = C).

Por otro lado, los valores de capacitancias en los experimentos de EIS a menudo no corresponden a valores de sistemas ideales. En su lugar, son reemplazado por un elemento de fase constante (CPE), donde, la impedancia del elemento de fase constante se define como;

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^n C} \quad \text{(Ecuación 8)}$$

siendo ω es la frecuencia angular, j un numero imaginario de la impedancia, C la Capacitancia y n es un parámetro que indica el comportamiento del CPE este varía entre $1 \geq n \geq 0$. $n = 0$ cuando el CPE posee un comportamiento similar a una resistencia y $n = 1$ posee un comportamiento como un capacitor[120].

Si bien se han propuesto varias teorías como rugosidad superficial, distribución de corriente no uniforme, etc.[121,122], para explicar el comportamiento no ideal de la doble capa, es conveniente tratar el término “n” como una constante empírica sin base física real. Por lo tanto, el elemento de fase constante (CPE) se puede definir como un elemento intuitivo en el circuito que fue propuesto al observar la respuesta de impedimétrica en sistemas reales ya que en algunos sistemas el diagrama de Nyquist (Z' vs Z'') no resulta ser un semicírculo con centro en el eje de abscisas, tal y como se debería esperar, sino que el centro se encuentra a cierta distancia por debajo de este eje [123].

En la **Figura 26(a-d)** se presentan los diagramas de Nyquist de los materiales híbridos con las distintas proporciones de OGR estudiadas, obtenidos al aplicar un potencial de -0.400 V con una amplitud de 10 mV y con 1.0 mM de peróxido de hidrógeno. De forma general, se observa que tanto en los híbridos *in situ* y *ex situ*, CSO/OGR (**Figura 26(a)**) CSO+OGR (**Figura 26(b)**), CTO/OGR (**Figura 26(c)**), CTO+OGR (**Figura 26(d)**) existe una relación entre la disminución del tamaño del semicírculo y el aumento de la proporción de OGR en el híbrido, lo que implica una reducción en los valores de R_{tc} .

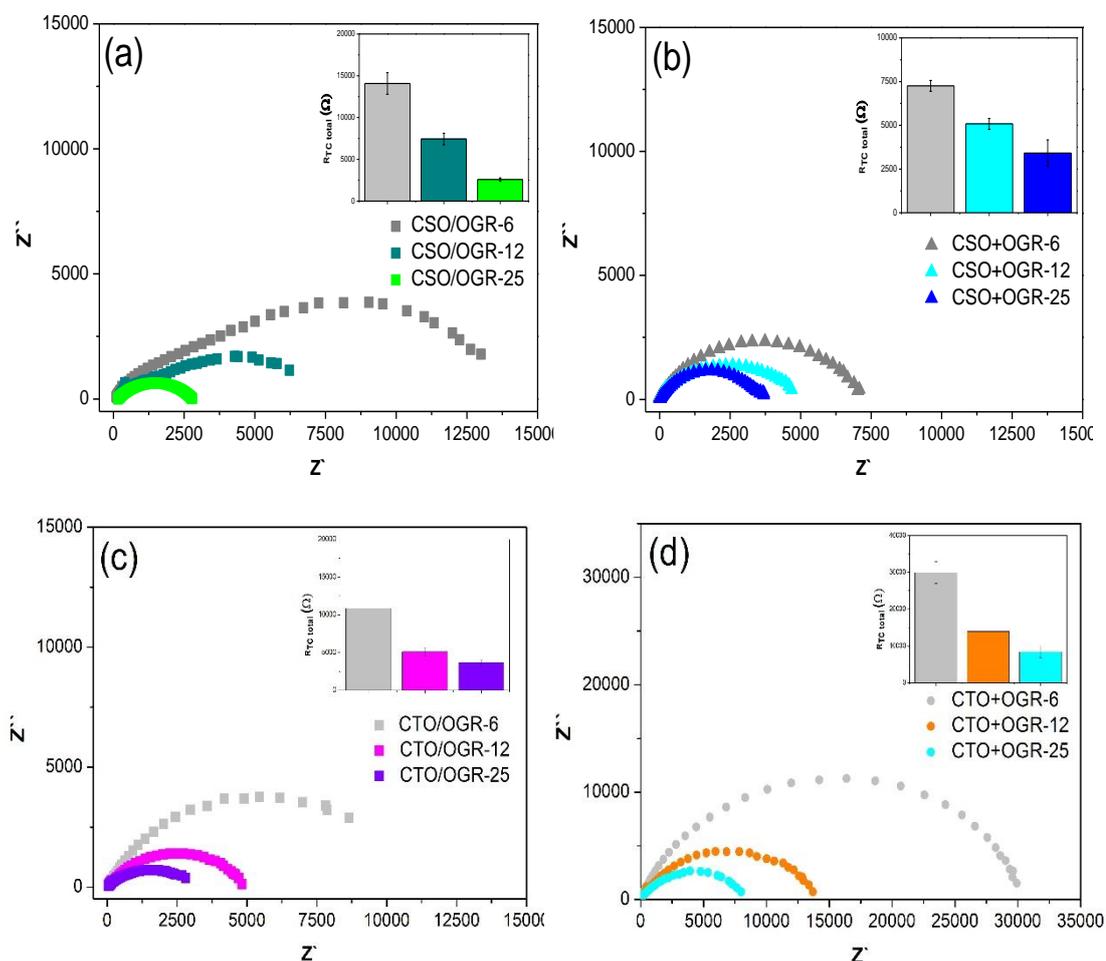


Figura 26: Diagrama de Nyquist (Z'' vs Z') para electrodo modificados con **(a)** CSO/OGR. **(b)** CSO+OGR. **(c)** CTO/OGR. **(d)** CTO+OGR. H_2O_2 10 mM, NaOH pH12, -0.400 V.

Por otro lado, en el caso de los electrodos modificados con CSO/OGR-12 y CSO/OGR-6 se observaron semicírculos achatados (**Figura 26(a)**), lo que corresponde a dos procesos de transferencia electrónica (dos constantes de tiempo) por la presencia de dos zonas electroactivas distintas. Esto se traduce en que sería incorrecto en este caso un ajuste con un circuito tipo RC debiendo ser ajustados con un “circuito del poro”

En la **Tabla 10** y **Tabla 11** se resumen los valores de resistencia de la solución (R_s), Capacitancia (C), n, resistencia a la transferencia de carga total (R_{tc}), calculados a partir del ajuste de los gráficos de Nyquist con un circuito equivalente. Analizando estos valores, todas las superficies presentaron valores de $n > 0.5$, indicando que el elemento de fase constante (CPE) adquirió un comportamiento de tipo capacitivo. Ante esto, en las tablas los valores de CPE son consideradas capacitancias (CPE = C).

De acuerdo a que los valores de capacitancias, que se encuentran en el orden de 10^{-5} F, el fenómeno de transferencia electrónica ocurre en la zona de la interfase de la superficie del electrodo[124], confirmando así, que la transferencia electrónica se efectúa en la interfase entre las superficies modificadas y el H_2O_2 .

Debido a que las áreas electroactivas determinadas (**Anexo I, Tabla 18** y **Tabla 19**) son similares entre cada familia de materiales híbridos, las diferencias en los valores de capacitancias no pueden ser relacionados con el número de sitios activos [121,122]. Por lo tanto, mayores valores de capacitancia se relacionan en este sistema con una mayor interacción entre ambos nanomateriales, lo que facilita la transferencia electrónica, mejorando la actividad electroquímica, y que se refleja finalmente en menores valores de resistencia (R_{ct}).

Tabla 10. Valores obtenidos del ajuste de diagramas de Nyquist con electrodos modificados con CSO+OGR y CSO/OGR.

	C (10⁻⁵ F)	n	R_{tc} (Ω)	k_{ET} (10⁻⁵ cm s⁻¹)
CSO+OGR-25	2.85	0.66	3491 ± 635	3.96
CSO +OGR-12	2.01	0.66	5083 ± 311	2.78
CSO+OGR-6	1.10	0.74	7257 ± 309	2.29
CSO/OGR-25	3.09	0.57	2589 ± 184	5.46
CSO/OGR-12 (*)	0.88	0.68	8539 ± 693	1.69
		0.62		
CSO/OGR-6 (*)	0.52	0.74	14073 ± 1300	1.05
		0.62		

(*) ajustados con circuitos del poro.

Tabla 11. Valores obtenidos del ajuste de diagramas de Nyquist con electrodos modificados con CTO+OGR y CTO/OGR.

	C (10⁻⁵ F)	n	R_{tc} (Ω)	k_{ET} (10⁻⁵ cm s⁻¹)
CTO+OGR-25	1.60	0.68	8422 ± 1591	1.75
CTO+OGR-12	0.75	0.75	13954 ± 1536	1.22
CTO+OGR-6	0.32	0.79	29915 ± 2938	0.52
CTO/OGR-25	8.44	0.51	3679 ± 287	4.10
CTO/OGR-12	2.49	0.66	5101 ± 537	2.60
CTO/OGR-6	5.80	0.75	10877 ± 1380	1.13

Utilizando los parámetros determinados por EIS, se calculó la constante de velocidad de transferencia electrónica, k_{ET} , a partir de la siguiente ecuación;

$$k_{ET} = \frac{RT}{n^2 F^2 A R_{tc} C} \quad \text{(Ecuación 9)}$$

Donde R y T son las constantes de los gases ideales (J/mol K) y temperatura (K), n es el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday (C/mol), A es el área del electrodo (cm^2) y R_{tc} la resistencia a la transferencia electrónica obtenida de los resultados de EIS (Ω) y C es la concentración de H_2O_2 (mol/cm^3).

Los valores de las k_{ET} , para los híbridos de CSO y OGR se muestran en la **Tabla 10** y para los híbridos de CTO y OGR en la **Tabla 11**. Se observa que las superficies que presentan menor resistencia a la transferencia electrónica entre el peróxido de hidrógeno y la superficie modificada son las que presentaron una mayor constante de velocidad k_{ET} , indicando entonces que el proceso ocurre a una velocidad mayor. El incremento de la k_{ET} está relacionado principalmente con el aumento del porcentaje de OGR en los materiales híbridos, tanto para CSO y CTO. Teniendo un rol importante el carbonáceo en los híbridos, ya que mejora la velocidad de la transferencia electrónica.

Tabla 12. Valores obtenidos del ajuste de diagramas de Nyquist con electrodos modificados con las espinelas y OGR en distintas cantidades.

	C₁ (10⁻⁵ F)	n	R_{tc} (Ω)
OGR-25	4.23	0.65	6663 ± 750
OGR-12	2.85	0.63	8799 ± 1228
OGR-6	2.47	0.62	22201 ± 605
CTO	0.19	0.83	39501 ± 9344
CSO	0.54	0.74	15247 ± 861

Analizando los valores de la **Tabla 12**, la R_{tc} de la superficie modificada sólo con OGR varía según la cantidad de material presente, 25% OGR < 12% OGR < 6 % OGR, respectivamente. En el caso de las fases puras, la resistencia a la transferencia de carga es mayor para CTO que CSO.

En la **Figura 27(a-f)** se comparan los gráficos de Nyquist para las distintas proporciones de los híbridos *in situ* y *ex situ*, y cada uno de sus componentes, CSO, CTO y OGR. Se observa la disminución en el tamaño del semicírculo, por lo tanto una disminución en la R_{tc}, en las superficies estudiadas con los materiales híbrido en presencia de H₂O₂, en comparación con los semicírculos de CTO, CSO y OGR, según corresponda. Este efecto sinérgico que se ve intensificado para los híbridos CSO/OGR-25 CSO+OGR-25 y los CTO/OGR-25 y CTO+OGR-25 con una marcada disminución en la R_{tc} da indicios de actividad catalítica más eficiente de la superficie hacia la reducción de peróxido de hidrógeno.

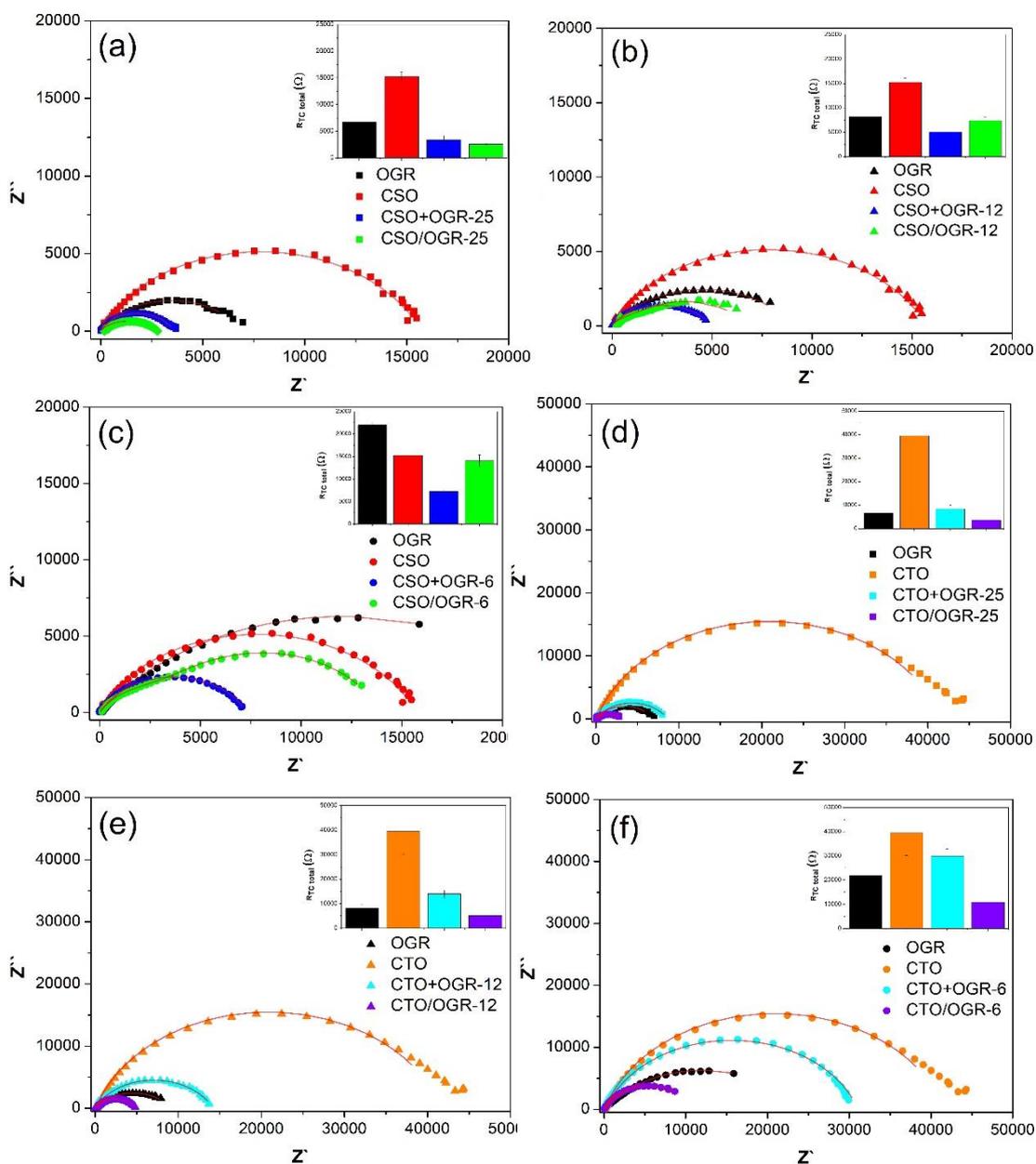


Figura 27: Comparación de diagramas de Nyquist para electrodo modificados con distintas proporciones de los materiales híbridos y sus componentes por separado (a) CSO-OGR-25, (b) CSO-OGR-12, (c) CSO-OGR-6, (d) CTO-OGR-25, (e) CTO-OGR-12, (f) CTO-OGR-6.

V.12 Desarrollo electroanalítico para la reducción electroquímica de peróxido de hidrógeno.

Mediante técnicas electroquímicas se estudiaron y compararon las respuestas de los electrodos modificados en la reducción de peróxido de hidrógeno. Se utilizaron electrodos de carbono vítreo modificados con dispersiones en Nafión® de las dos familias de híbridos sintetizado entre espinelas de cobalto y oxido de grafeno reducido, obtenidos por la ruta *in situ* y *ex situ*, (CTO y OGR & CSO y OGR). Se evaluó la respuesta electroquímica de las distintas proporciones de OGR presentes los híbridos, con el fin de determinar la que presentó una mejor respuesta frente al analito.

Como primera evaluación de la respuesta electroquímica, se realizaron voltametrías de barrido lineal en sentido catódico en presencia de H₂O₂ con los electrodos modificados CTO/OGR-25 y CTO+OGR-25 en una solución saturada de N₂ de NaOH pH 12. Estos voltamogramas se presentan en la **Figura 28(a)**, observándose que el potencial de pie de onda (E_{po}) de inicio de la reducción de peróxido de hidrógeno es similar con ambas superficies modificadas, CTO/OGR-25 y CTO+OGR-25 con valores de -0.180 V y -0.210 V respectivamente. Estos potenciales se relacionan con la energía necesaria para que este proceso comience. Por otro lado, la densidad de corriente (j), que da cuenta de la velocidad del proceso de transferencia de carga, obtenida utilizando CTO/OGR es de 0.952 mA/cm², tres veces mayor que la obtenida con el híbrido CTO+OGR (0.335 mA/cm²). Por otro lado, las curvas de polarización con los híbridos CSO+OGR-25 y CSO/OGR-25 presentaron un comportamiento similar entre ellos, no observándose diferencias ni en el E_{po}

ni en la densidad de corriente resultante (**Figura 28(b)**). Los híbridos generados con CTO exhiben mayores densidades de corriente, en dos y cinco veces, para los híbridos *ex situ* e *in situ*, que los híbridos de CSO, respectivamente, esto permite predecir que un método analítico con estos híbridos puede ser más sensible en la detección de peróxido de hidrogeno.

La **Figura 28(c-d)** muestran los voltamogramas hidrodinámicos en el rango de potencial 0.500 V a -0.500 V, en la detección de peróxido de hidrógeno de 0.1 mM utilizando CTO/OGR-25 y CSO/OGR-25, donde las medidas en cada potencial fueron realizadas en triplicado. La solución medida en el rango entre -0.100 V y -0.500 V fue desoxigenada previamente durante 20 minutos con N₂. Para ambas superficies se observan dos zonas con un incremento de la corriente. Para las corrientes anódicas este incremento se observa entre -0.300 V y -0.500 V. y para las corrientes catódicas entre 0.100 V y 0.500 V. Sin embargo, corrientes mayores se tienen para este último proceso.

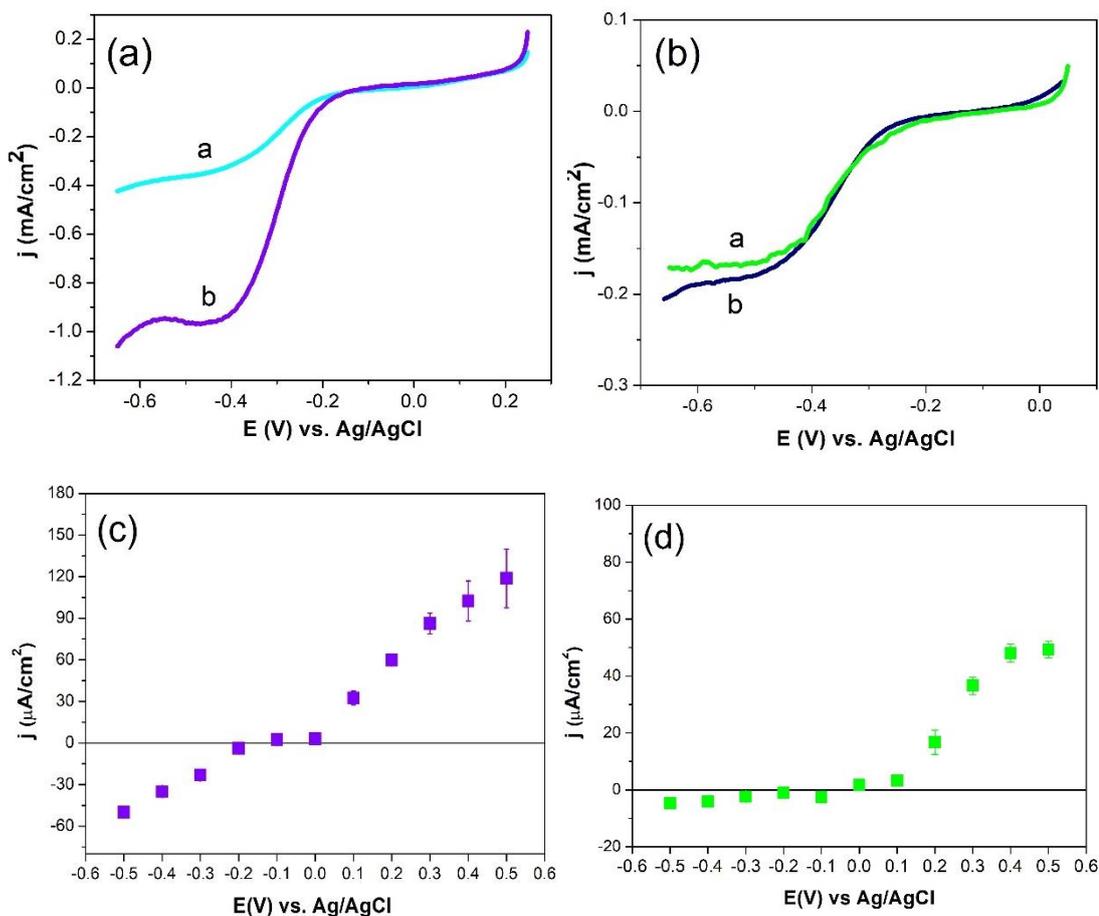


Figura 28. (a) Voltametrías de barrido lineal para 1.0 mM H₂O₂ sobre híbridos a. CTO+OGR-25 and b. CTO/OGR-25. **(b)** Voltametrías de barrido lineal para 1.0 mM H₂O₂ sobre híbridos a. CSO/OGR-25 b. CSO+OGR-25 en NaOH pH12, 5.0 mV/s **(c)** Voltamograma hidrodinámico de 0.1 mM H₂O₂ sobre CTO/OGR-25. **(d)** Voltamograma hidrodinámico de 0.1 mM H₂O₂ sobre CSO/OGR-25, NaOH pH 12.

12.a Determinación amperométrica

El comportamiento de la respuesta electroquímica se evaluó mediante un registro amperométrico de adiciones sucesivas del analito. Utilizando un potencial de detección de -0.400 V , se realizaron un total de 10 adiciones consecutivas de 0.10 mM de H_2O_2 , NaOH pH 12. La solución se desoxigenó previamente durante 20 minutos, y durante los experimentos se mantuvo un burbujeo de N_2 .

12.a.1 Determinación amperométrica con híbridos de CSO y OGR.

La **Figura 29(a,b)** exhibe los amperogramas representativos de la respuesta electroquímica para la reducción de peróxido de hidrógeno a -0.400 V sobre electrodos de carbono vítreo modificados con híbridos de CSO y OGR *in situ* y *ex situ*. En los híbridos la respuesta en corriente incrementa proporcionalmente con el aumento del porcentaje de OGR en los materiales híbridos.

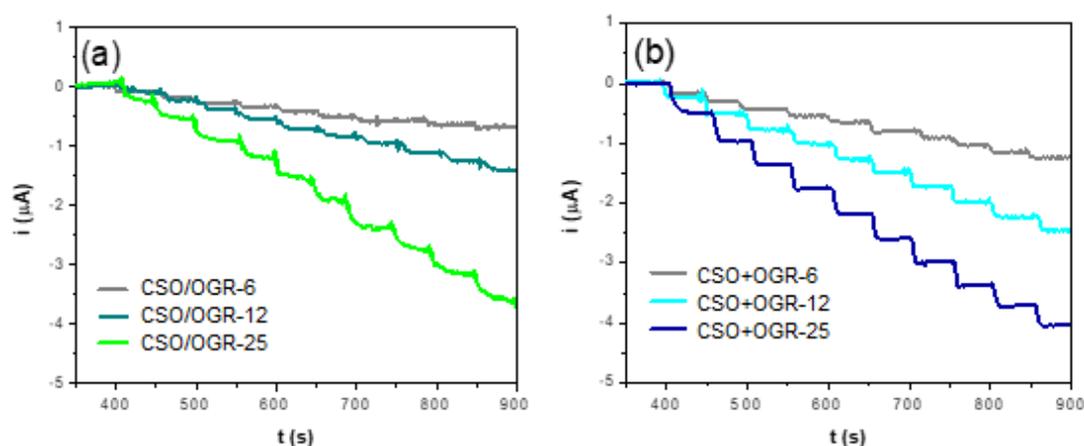


Figura 29: Amperogramas registrados por adiciones sucesivas de 0.1 mM de peróxido de hidrógeno, sobre electrodos modificados con distintas proporciones de los materiales híbridos **(a)** CSO/OGR, **(b)** CSO+OGR. Potencial aplicado -0.400 V . Electrolito NaOH pH 12.

Bajo las mismas condiciones que fueron realizados las amperometrías para los materiales híbridos, se comparó la respuesta de la reducción de peróxido de hidrógeno para CSO y OGR, los gráficos obtenidos se muestran en la **Figura 30**. Se determinó que en las tres proporciones de híbridos de CSO y OGR, se generaron respuestas similares la detección del analito con la superficie modificada con los híbridos del tipo *ex situ* CSO+OGR, En la **Tabla 13** se resumen estos valores.

Para facilitar la comparación y comprensión de estos amperogramas, en la **Figura 30(b,d,f)** respectivamente se presenta un gráfico de barra para la sensibilidad a la detección del H₂O₂ normalizados por el área electroactiva previamente calculada, donde se observa la misma tendencia que para los amperogramas descritos.

Este incremento pronunciado de la sensibilidad en los híbridos de tipo *ex situ*, evidencia una sinergia por potenciación en su respuesta ya que no corresponde a la sumatoria de las sensibilidades que producen el CSO y el OGR individualmente, especialmente para la proporción con mayor porcentaje de OGR.

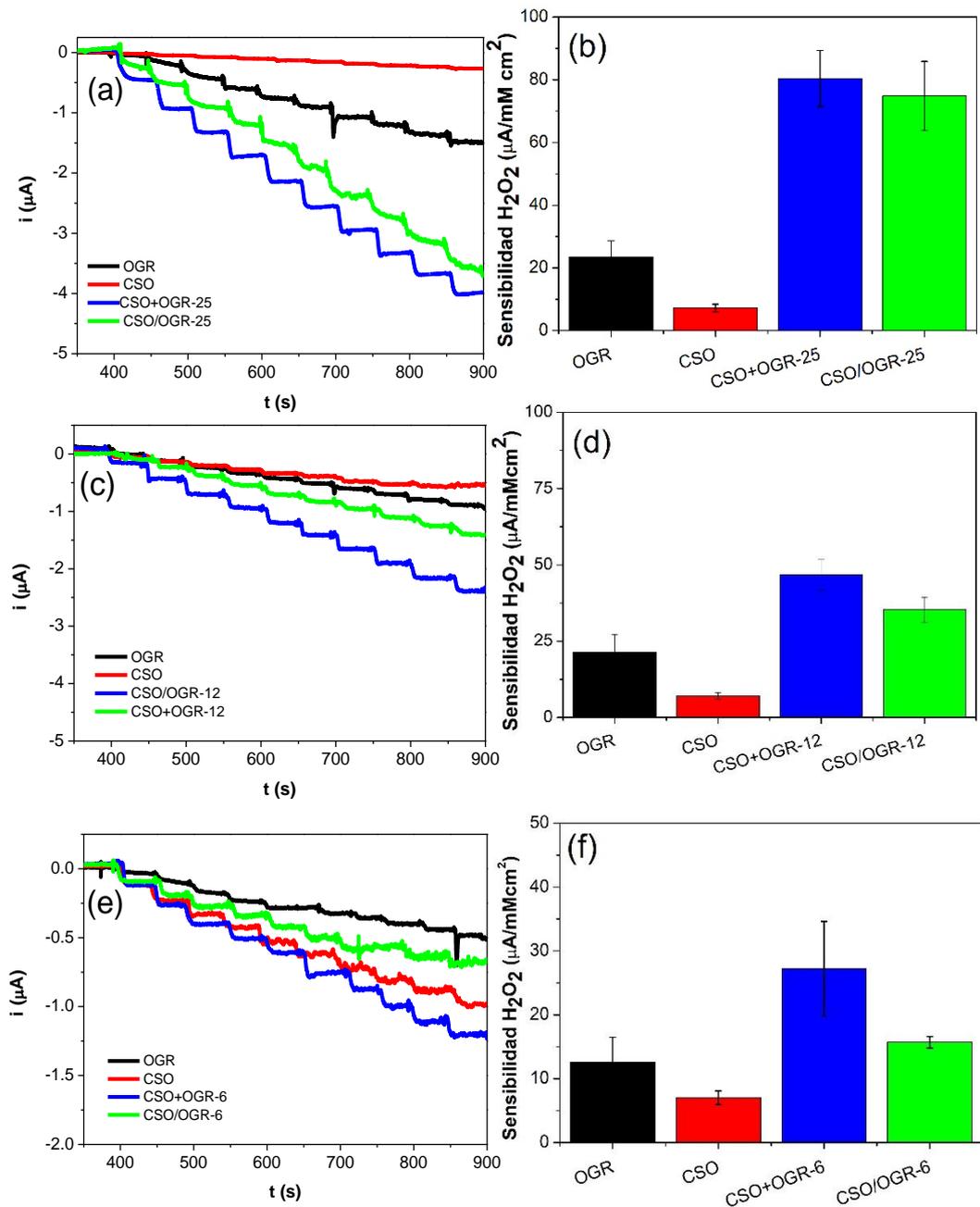


Figura 30: Amperogramas para la reducción de diez adiciones 0.1 mM de H₂O₂ a -0.4 V, NaOH pH 12. para electrodos modificados con distintas proporciones híbridos y sus componentes por separado: **(a)** proporción CSO-OGR-25, sensibilidades **(b)**, proporción CSO-OGR-12 **(c)**, sensibilidades **(d)**, proporción CSO-OGR-6. Sensibilidades **(e)**, sensibilidades respectivas.

Tabla 13. Sensibilidades calculadas a partir de amperogramas a -0.400 V, para la reducción de diez adiciones de peróxido de hidrogeno con híbridos de CSO y OGR.

	Sensibilidad ($\mu\text{A}/\text{mMcm}^2$)	
	<i>in situ</i>	<i>ex situ</i>
CSO-OGR-25	74 ± 11	80 ± 9
CSO-OGR-12	35 ± 4	47 ± 5
CSO-OGR-6	16 ± 1	27 ± 7

Al relacionar los resultados mostrados en la **Tabla 13** con la caracterización realizada por EIS, de manera general se observó una correlación, entre la disminución de la R_{tc} (**Tabla 10**) y el aumento de la respuesta amperométrica. En otras palabras, al favorecer el proceso de transferencia electrónica entre el analito y la superficie del electrodo, produce una mayor respuesta en la detección amperométrica.

12.a.2 Determinación amperométrica con híbridos de Co_2TiO_4 (CTO) y OGR.

El análisis de la respuesta electroquímica para la reducción del H_2O_2 a -0.400 V con electrodos modificados con híbridos con CTO y OGR se llevó a cabo análogamente que para los híbridos de CSO y OGR.

Se comparó la respuesta a la reducción de peróxido de hidrógeno, producida por las superficies de electrodos de carbono vítreo modificadas con CTO/OGR y CTO+OGR. En la **Figura 31** se presentan los amperogramas obtenidos, observándose una respuesta en corriente para la detección electroquímica de este analito. Sin embargo, en esta familia de híbridos, los materiales *in situ* generaron mayores respuestas amperométricas para la reducción del H_2O_2 (**Figura 31(a)**) en comparación con los híbridos *ex situ* (**Figura 31(b)**), a diferencia de lo descrito para CSO y OGR. De igual forma, se observa que la respuesta aumenta de acuerdo con el aumento de la cantidad de OGR en los híbridos, los valores de sensibilidad determinadas para cada proporción del material carbonáceo se muestran en la **Tabla 14**.

Tabla 14. Sensibilidades calculadas a partir de amperogramas a -0.400 V, para la reducción de diez adiciones de peróxido de hidrogeno con híbridos de CTO y OGR.

	Sensibilidad ($\mu\text{A}/\text{mMcm}^2$)	
	<i>in situ</i>	<i>ex situ</i>
Co_2TiO_4 -OGR-25	106 ± 3	54 ± 4
Co_2TiO_4 -OGR-12	59 ± 1	36 ± 7
Co_2TiO_4 -OGR-6	24 ± 6	7 ± 1

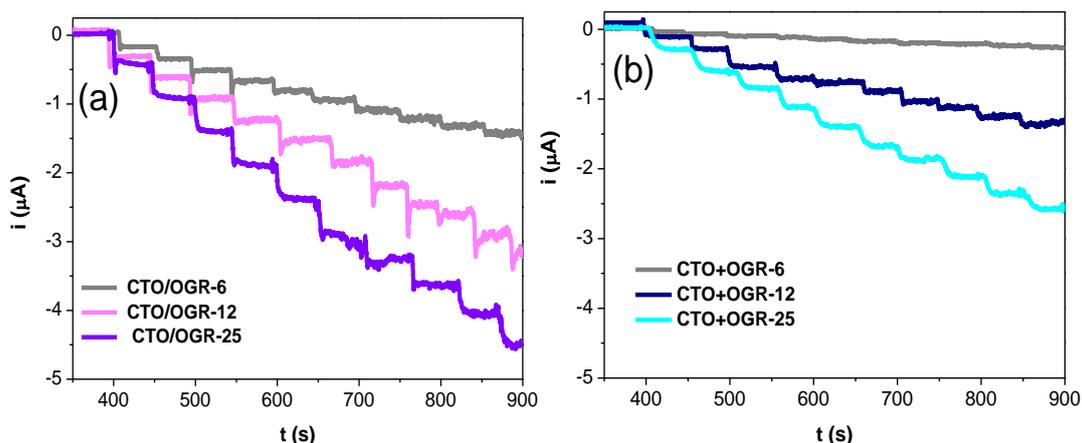


Figura 31: comparación de amperogramas utilizando electrodos modificados con distintas proporciones de los materiales híbridos **(a)** CTO/OGR, **(b)** CTO+OGR, para la reducción de diez adiciones 0.1 mM de peróxido de hidrogeno a - 0.4 V. Electrolito NaOH pH 12.

La comparación de la respuesta amperométrica de las diferentes proporciones y métodos de generación de los híbridos frente a cada componente se presentan en la **Figura 32**. Los resultados amperométricos se observan en las **Figura 32(a,c,e)**. En las tres proporciones se observa una mayor respuesta a la detección del analito con la superficie modificada con los híbridos

sintetizados por la ruta *in situ*. Al comparar las sensibilidades normalizadas por el área electroactiva de cada superficie (**Figura 32(b,d,f)**), se observa que aquellas sensibilidades obtenidas por las superficies CTO+OGR, corresponden a la suma de las sensibilidades del CTO con el OGR, dando cuenta de una sinergia de tipo aditiva, o incluso producen una sensibilidad menor a la detección de H₂O₂, como es el caso de CTO+OGR-6. Sin embargo, las sensibilidades determinadas con los híbridos *in situ*, presentaron un comportamiento sinérgico por potenciación para los CTO/OGR-12 y CTO/OGR-25, siendo mayor para este último (**Figura 32(b,d)**). En este caso, la literatura ha reportado que para la generación de materiales híbridos *in situ* se prevea un mejor efecto, en este caso en la detección electroquímica, debido a un mejor anclaje o contacto más íntimo entre ambos materiales durante el proceso síntesis[125,126]. Es posible relacionar estos resultados con los obtenidos por EIS, donde se determinó que los híbridos *in situ* generaron una menor R_{tc}, además de mayores valores de capacitancia y constante de velocidad, indicando por lo tanto que esta fase genera una respuesta más favorable en la reducción del analito.

El fuerte acoplamiento entre CTO y RGO en el híbrido CTO/OGR-25 mejora la distribución de nanopartículas de CTO en las superficies del material carbonáceo durante el procedimiento sintético, observado por SEM, disminuyendo la resistencia y aumentando la conductividad eléctrica del material final. Además, el mayor carácter mesoporoso de este híbrido, permite el fácil acceso del analito a los sitios activos, así como la accesibilidad del electrolito.

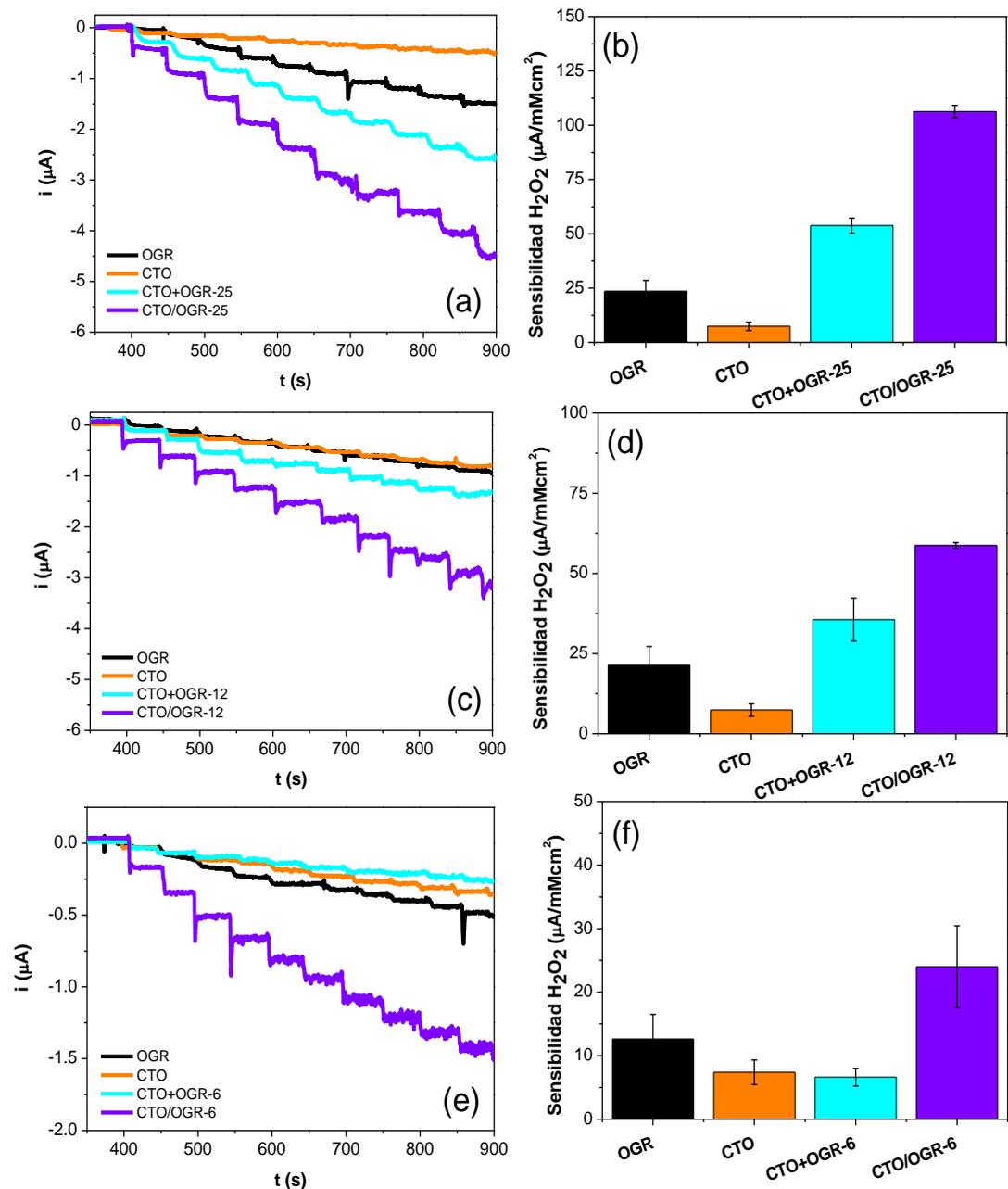


Figura 32: Amperogramas para la reducción de diez adiciones 0.1 mM de H_2O_2 a -0.400 V, NaOH pH 12. para electrodos modificados con distintas proporciones híbridos y sus componentes por separado: **(a)** proporción CTO-OGR-25, sensibilidades **(b)**, proporción CTO-OGR-12 **(c)**, sensibilidades **(d)**, proporción CTO-OGR-6. Sensibilidades**(e)**, sensibilidades respectivas.

12.a.3 Desarrollo del método electroanalítico

A partir de experimentos amperométricos realizados en triplicado se realizaron curvas de calibración (corriente vs concentración de H_2O_2) las que se presentan en la **Figura 33** a partir de las cuales se determinaron las sensibilidades, los límites de detección y límites de cuantificación, estos parámetros se presentan en la **Tabla 15**.

Se determinó que la sensibilidad para la detección del analito es de 21% mayor para CTO/OGR-25 en comparación con CSO+OGR-25. Análogamente, cuando las sensibilidades son estandarizadas por el área electroactiva (**Anexo I**), la sensibilidad para CTO/OGR-25 es mayor.

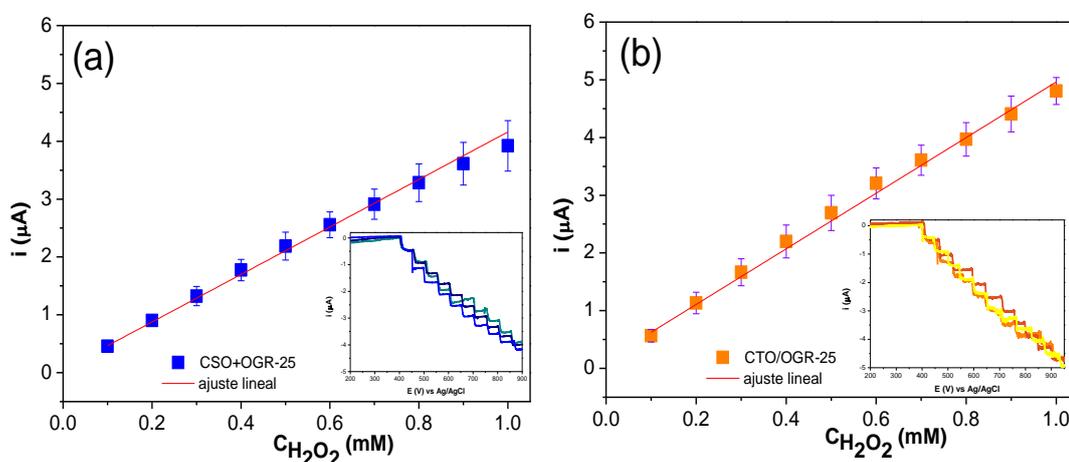


Figura 33: Curvas de calibración de corriente vs concentración de H_2O_2 , realizada a partir de amperogramas por triplicado para la detección de H_2O_2 a -0.400 V. **(a)** CSO+OGR. **(b)** CTO/OGR. Amperogramas insertados.

Tabla 15: Método electroanalítico para la detección amperométrica de H₂O₂ utilizando un electrodo de carbón vítreo modificado con CSO+OGR y CTO/OGR a -0.400 V (triplicado).

	CSO+OGR-25	CTO/OGR-25
Sensibilidad (μA/mM)	3.86 ± 0.43	4.68 ± 0.13
Sensibilidad (μA/mM cm ²)	80 ± 9	106 ± 3
R ²	0.998	0.998
LOD (μM)	7.7	2.1
LOQ (μM)	23.2	6.4

De acuerdo con los valores determinados en la **Tabla 15** se determinó que bajo las mismas condiciones amperométricas el híbrido CTO/OGR-25 además de presentar una mayor sensibilidad con un bajo error, posee menor LOD y LOQ en la detección de reducción de H₂O₂.

12.a.4 Estudio de interferentes

Para evaluar la selectividad de CSO+OGR-25 y CTO/OGR-25 en la detección amperométrica de peróxido de hidrógeno, se determinó la contribución de la respuesta electroquímica de algunos interferentes comunes. Mediante detección amperométrica, se realizaron adiciones de H₂O₂ seguidas de adiciones de especies interferentes, tales como, ácido úrico (AU), glucosa (GLU) y sulfato de sodio (SO₄⁻) en concentraciones de 0.1 mM y 1.0 mM.

Como se observa en la **Figura 34**, ambas plataformas de detección presentaron gran selectividad frente a la adición de las especies interferentes, ya que ninguna de estas generó una señal amperométrica detectable, inclusive al ser añadidas en altas concentraciones. Además, ambos sistemas son capaces de detectar el peróxido de hidrógeno, posterior a las adiciones de las especies interferentes en estudio. Demostrando entonces, que ambas plataformas presentan alta selectividad en la detección amperométrica del H_2O_2 .

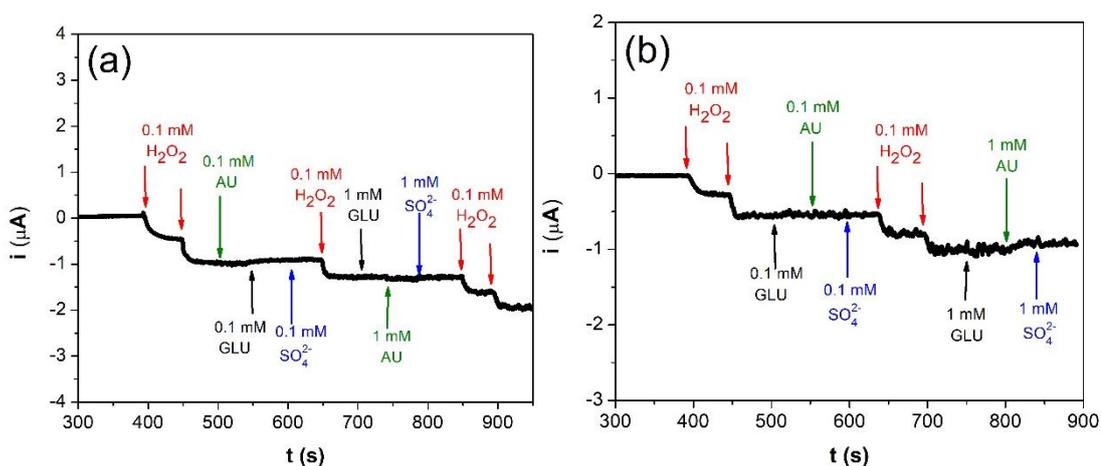


Figura 34. Respuesta amperométrica de adiciones sucesivas de H_2O_2 , ácido Úrico (AU), Glucosa (GLU), sulfato de sodio (SO_4^{2-}), con electrodo de carbono vítreo modificado con **(a)** CSO+OGR-25, y **(b)** CTO/OGR-25.

12.a.5 Estudio de estabilidad a corto plazo

Para conocer la estabilidad de la detección a corto plazo, se le realizó un experimento amperométrico, que consiste en realizar una adición del analito y observar cómo varía la respuesta al cabo de 800 segundos. En la **Figura 35(a,b)** se muestran los gráficos obtenidos para CSO+OGR-25 y CTO/OGR+25.

Ambas superficies, inmediatamente al ponerse en contacto con el analito, comienzan a generar la reducción de éste, presentando una rápida estabilización de la señal amperométrica al finalizar el experimento. Sólo se observó una variación de la corriente de un 2.6% para CSO+OGR-25 y 4.6% para CTO/OGR-25. Se observa además que la señal del CTO/OGR-25 genera un menor ruido, relacionando a un menor límite de detección, como fue determinado.

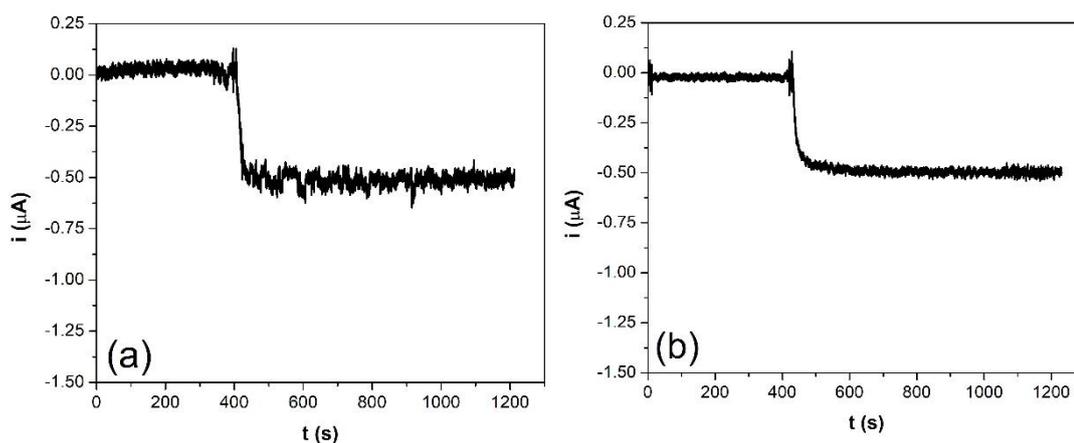


Figura 35. Estabilidad de la respuesta de 0.1 mM H₂O₂ para **(a)** CSO+OGR. **(b)** CTO/OGR. -0.400 V en NaOH pH 12.

V.13 Desarrollo electroanalítico para la oxidación electroquímica de peróxido de hidrógeno.

Finalmente se evaluó la respuesta electroquímica para la oxidación de peróxido de hidrógeno, utilizando los electrodos modificados con los materiales híbridos que poseen mayor porcentaje de OGR, debido a que son los que presentaron mejor respuesta para la reducción de este mismo analito.

13.a Voltametría cíclica (VC) para la oxidación de H₂O₂

Como primera evaluación de la actividad catalítica de la oxidación de peróxido de hidrógeno, utilizando electrodos de carbono vitreo modificados con los materiales híbridos, se realizaron medidas de voltametría cíclica en ausencia y presencia de H₂O₂ (5 mM), los voltamogramas son mostrados en la **Figura 36**. En presencia del analito la corriente de oxidación con las superficies modificadas incrementó debido a la oxidación catalítica del peróxido de hidrógeno. Sin embargo, dado que el mecanismo catalítico del peróxido de hidrógeno involucra adsorción en la superficie no se observa un pico de oxidación definido[127].

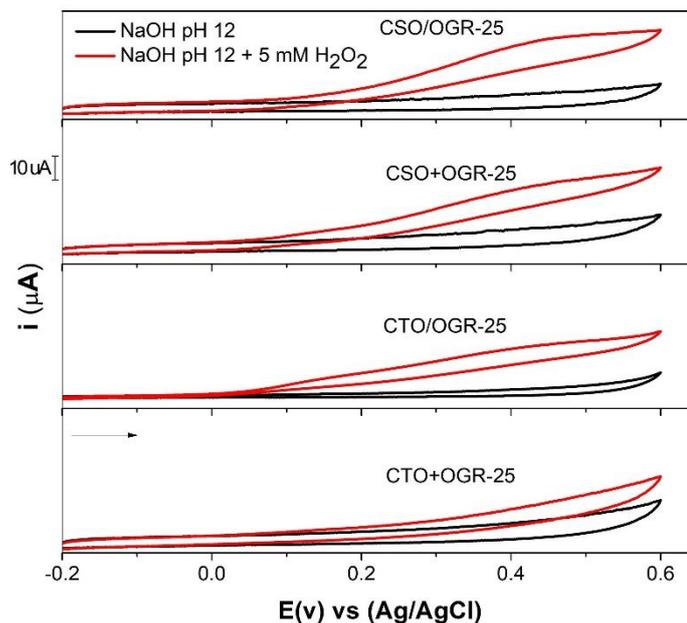


Figura 36. VC con electrodos modificados con los materiales híbridos en ausencia y presencia de 5 mM de peróxido de hidrógeno. Velocidad de barrido 50 mv/s, NaOH pH12.

13.b Determinación del potencial electroanalítico

Con la finalidad de seleccionar el potencial para realizar la determinación electroanalítica, se realizaron medidas amperométricas en triplicado entre 0.00 V y 0.50 V. En la **Figura 37** se muestran los gráficos de densidad de corriente vs potencial calculados a partir de las amperometrías para CSO+OGR-25 (**Figura 37(a)**) y CTO/OGR-25 (**Figura 37(b)**). En base a estos gráficos se seleccionó que el potencial para realizar el método electroanalítico de la oxidación de peróxido de hidrógeno es de 0.300 V, ya que en ambos casos presentan la mayor respuesta y menor compromiso señal/ruido. Este comportamiento se relaciona con los medidos por voltametría hidrodinámica, presentados en la **Figura 28(c,d)**.

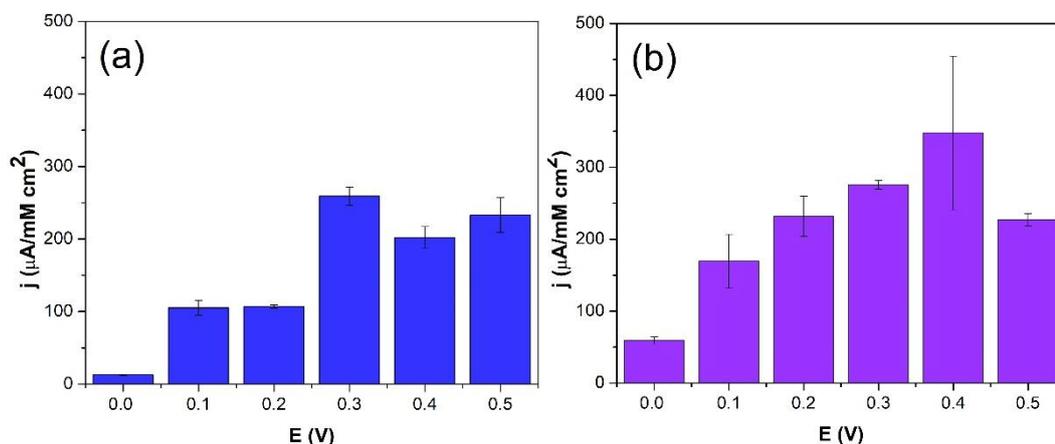


Figura 37. Gráfico potencial vs densidad de corriente para **(a)** CSO+OGR-25, **(b)** CTO/OGR-25.

13.c Detección amperométrica

Para evaluar la respuesta electroquímica en la oxidación del analito que producen los electrodos modificados con cada uno de los óxidos empleados y los híbridos CSO-OGR-25 y CTO-OGR-25, se realizó una detección amperométrica de 10 adiciones consecutivas de peróxido de hidrógeno 0.10 mM a 0.300 V.

Los amperogramas se muestran en la **Figura 38(a,c)**. A partir de esos amperogramas se construyeron los gráficos de sensibilidad mostrados en la **Figura 38(b)** para los híbridos CSO+OGR-25, CSO/OGR-25, OGR y CSO. En este caso ambos híbridos generaron una sensibilidad similar en la oxidación del analito, sin embargo, no generaron ningún tipo de sinergia. Por otro lado, la sensibilidad producida por el CSO, inclusive mayor que con OGR, a diferencia de los observado para la reducción del analito.

En la **Figura 38(d)** se presentan los gráficos de sensibilidad para los híbridos CTO+OGR-25, CTO/OGR-25, OGR y CTO. En este caso, los híbridos

exhibieron una sensibilidad similar entre ellos para la oxidación de peróxido de hidrógeno, además sólo el híbrido CTO/OGR-25 presenta un efecto sinérgico por potenciación.

Se utilizaron los híbridos CSO+OGR-25 y CTO/OGR-25 para realizar el método electroanalítico en la determinación de los parámetros analíticos

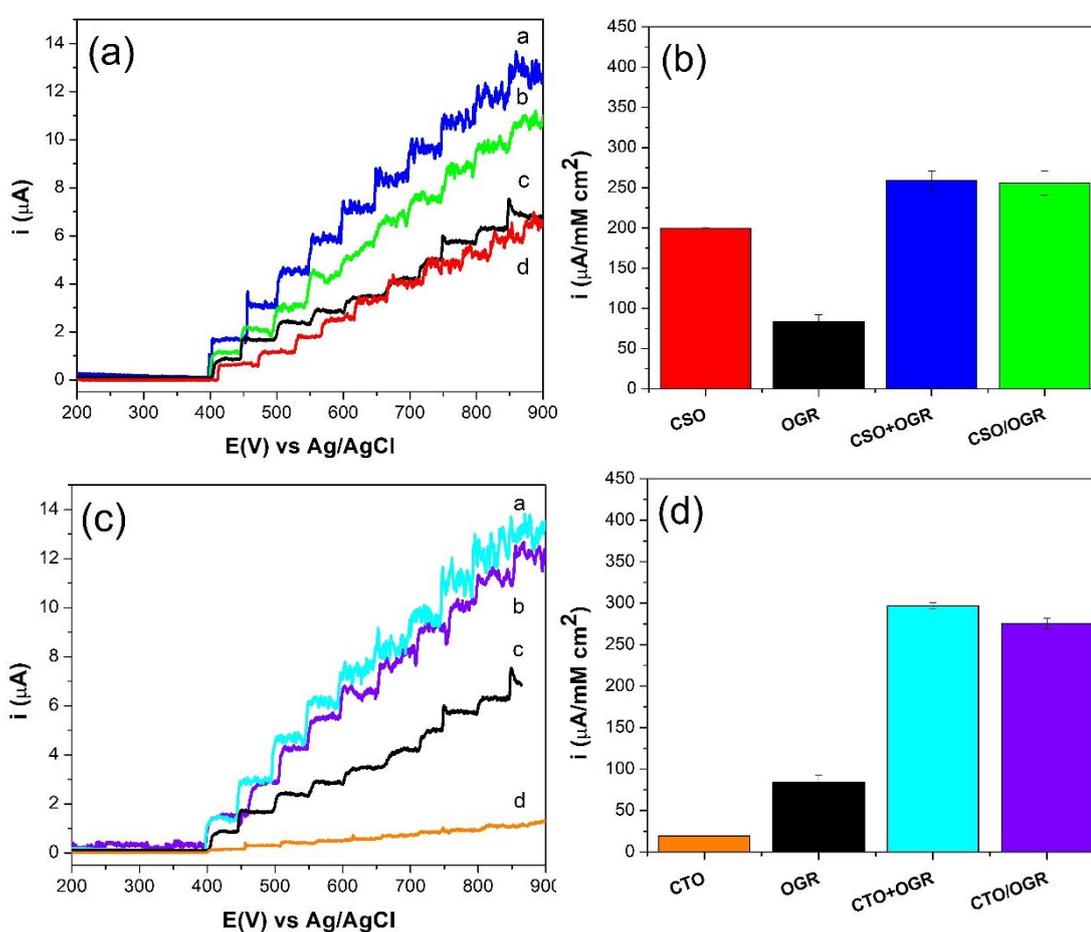


Figura 38. Amperogramas para la oxidación de diez adiciones 0.10 mM de H₂O₂ a 0.300 V, NaOH pH 12. para electrodos modificados con los materiales híbridos y sus componentes por separado: **(a)** CSO-OGR-25, **(b)** gráfico de sensibilidades para CSO-OGR-25, **(c)** proporción CTO-OGR-25, **(d)** gráfico de sensibilidades para CTO-OGR-25.

13.d Determinación de parámetros analíticos

De la misma forma que se realizó para la reducción de H_2O_2 , a partir de experimentos amperométricos en triplicado se calcularon las curvas de concentración de H_2O_2 vs corriente mostradas en la **Figura 39** de las cuales se determinó las sensibilidades, límites de detección y límite de cuantificación, que se presentan en la **Tabla 16**.

Analizando la **Tabla 16**, ambas superficies no generaron variaciones significativas en las sensibilidades determinadas en unidades de $\mu\text{A}/\text{mM}$. Sin embargo, al estandarizar estos valores por el área electroactiva de cada material, se determinó que el híbrido CTO/OGR-25 generó una sensibilidad superior de 6.2%. Esto permite concluir que para la oxidación del analito estas plataformas en estudio no producen una diferencia importante en la sensibilidad.

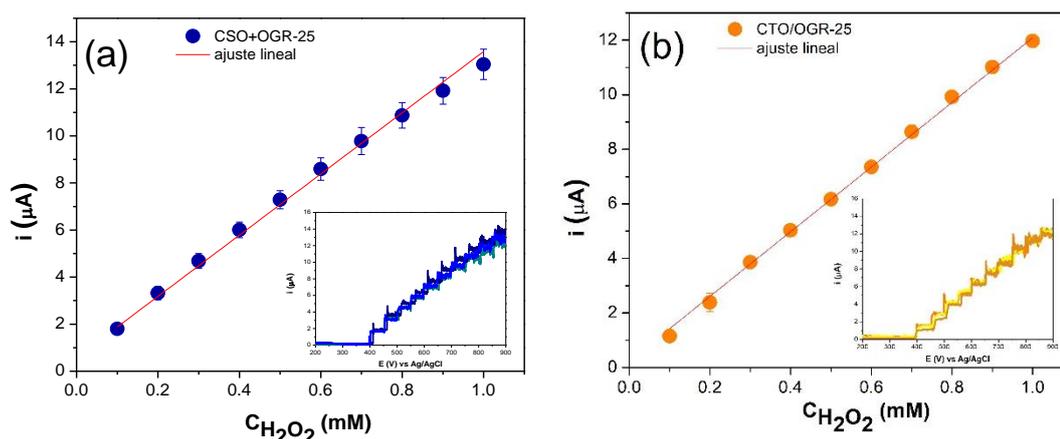


Figura 39. Gráfico de concentración de H_2O_2 vs corriente, realizada a partir de amperogramas por triplicado para la detección de H_2O_2 a 0.300 V. **(a)** CSO+OGR. **(b)** CTO/OGR. Amperogramas insertados.

Tabla 16: Parámetros analíticos para electrodo de carbón vítreo modificado con CSO+OGR-25 y CTO/OGR-25 para la detección amperométrica de H₂O₂ a 0.300 V.

	CSO+OGR-25	CTO/OGR-25
Sensibilidad (μA/mM)	12.42 ± 0.63	12.11 ± 0.27
Sensibilidad (μA/mM cm ²)	258 ± 13	275 ± 6
R ²	0.998	0.999
LOD (μM)	2.3	4.6
LOQ (μM)	6.9	14.0

13.d.1 Estudio de interferentes

De la misma forma que se realizó para la reducción de peróxido de hidrógeno se realizó un estudio con distintos interferentes mediante detección amperométrica. Se realizaron adiciones de H₂O₂ seguidas de adiciones de especies interferentes, ácido úrico (AU), ácido ascórbico (AA) y glucosa (GLU), como representantes de interferentes biológicos y sulfato de sodio (SO₄⁼) como interferente de productos de limpieza. Todos los interferentes se adicionaron en concentraciones de 0.1 mM y 1.0 mM.

En la **Figura 40** se presentan las respuestas amperométricas obtenidas por los interferentes adicionados. Las superficies CSO+OGR-25 (**Figura 40(a)**) y CTO/OGR-25 (**Figura 40(b)**) presentaron una señal de oxidación para la adición de glucosa y ácido ascórbico en concentraciones de 1.0 mM, presentando problemas de selectividad para estos analitos o especies

interferente. Sin embargo, los demás interferentes no generaron respuesta amperométrica cuantificable.

Comparando este estudio de interferentes con el realizado a un potencial de -0.400 V, se demuestra que el utilizar potenciales de reducción, genera menores efectos de interferentes y permite obtener métodos más selectivos para la detección de un analito de interés.

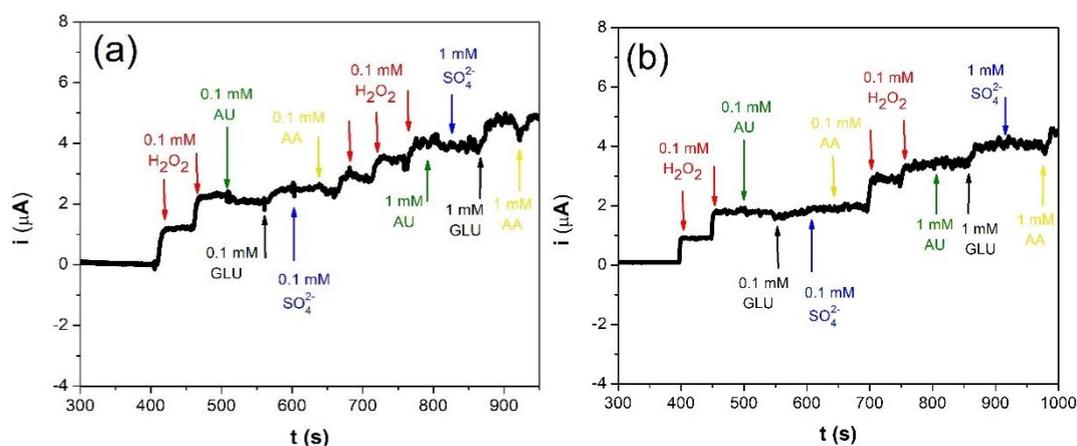


Figura 40. Respuesta amperométrica de adiciones sucesivas de H_2O_2 , ácido Úrico (AU), Glucosa (GLU), ácido ascórbico (AA), sulfato de sodio (SO_4^{2-}), con electrodo de carbono vítreo modificado con **(a)** CSO+OGR-25, y **(b)** CTO/OGR-25.

13.d.2 Estudio de estabilidad

Para conocer la estabilidad de la señal de detección en el tiempo, se le realizó un experimento amperométrico, que consistió en una adición de analito y determinar la variación de la respuesta amperométrica al cabo de 900 segundos. En la **Figura 41(a,b)** se muestran los gráficos obtenidos para CSO+OGR-25 y CTO/OGR+25.

En ambas superficies tras añadir el analito cuando se tiene una corriente constante a los 400 segundos, al cabo de unos segundos se observa un aumento de la respuesta en corriente, correspondiente al comienzo de la oxidación del peróxido de hidrógeno, sin embargo, luego de 900 segundos la respuesta amperométrica generada con CSO+OGR-25 permanece estable durante todo el experimento, con una pequeña variación de la corriente de un 2.2%- Por otro lado, la respuesta con el híbrido CTO/OGR-25 comienza a aumentar luego de 400 segundos, presentando un aumento de la respuesta en corriente de un 54.7% al finalizar el experimento.

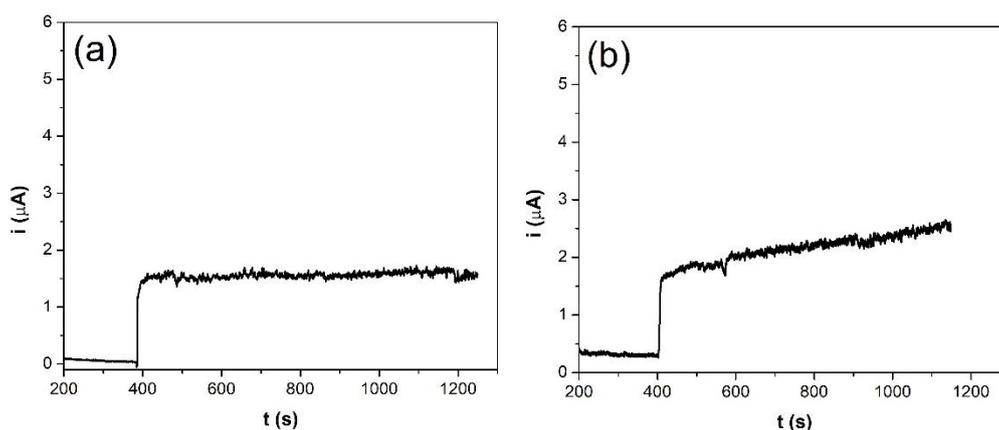


Figura 41. Estabilidad de la respuesta de 0.1 mM H_2O_2 con electrodos modificados con (a) CSO+OGR-25, (b) CTO/OGR-25. A un potencial de 0.300 V en NaOH pH 12.

V.14 Determinación de H₂O₂ en una muestra real

Para evaluar la respuesta electroquímica de los electrodos modificados con CSO+OGR-25 y CTO/OGR-25 en una muestra comercial, se determinó amperométricamente la concentración de peróxido de hidrógeno en una muestra de un quitamanchas y blanqueador comercial de marca Vanish White®, los fabricantes del producto blanqueador reportaron una concentración de H₂O₂ de aproximadamente 1.23 M. Esta concentración fue determinada por titulación óxido-reducción con KMnO₄ obteniéndose una concentración real de 1.52 ± 0.06 M, la que fue utilizada para el cálculo de porcentaje recuperado.

Tabla 17. Concentración de H₂O₂ determinada en una muestra de Vanish White®.

	E_{amp} (V)	Detectada (M)	RSD (%)	Recuperada (%)
CTO/OGR -25	+0.300	1.45	12.8	95.4
	-0.400	1.91	0.2	125.6
CSO+OGR-25	+0.300	1.31	8.3	86.2
	-0.400	1.10	15.3	72.3

Las concentraciones determinadas se muestran en la **Tabla 17**. Ambas superficies CTO/OGR-25 y CSO+OGR-25 fueron capaces de detectar peróxido de hidrógeno contenido en la muestra comercial. La superficie CTO/OGR-25 demostró un mejor desempeño en esta muestra comercial. La detección realizada a -0.400 V con la superficie CTO/OGR-25 presentó la menor desviación estándar relativa (RSD 0.2%) atribuido a que esta superficie

presentó una mayor precisión en la medida. Por otro lado, la detección amperométrica realizada a 0.300 V con esta misma superficie logró un alto porcentaje de recuperación de 95.4%, que se relaciona con la exactitud de este método.

V.15. Comparación del rendimiento analítico con sistemas similares.

En la **Tabla 18**, se presenta una comparación de diferentes métodos analíticos para la detección de peróxido de hidrógeno, basados en híbridos de óxidos metálicos y OGR. Como se puede ver, los parámetros determinados con CTO/OGR son comparables tanto en límites de detección, como en valores de sensibilidades, inclusive con sistemas que aplican menor potencial. Siendo los sistemas estudiados en esta tesis mucho más eficientes que otros ya reportados.

Tabla 18. Comparación del rendimiento analítico de varios electrodos para la detección de H₂O₂.

Electrodo	Electrolito	Potencial (V)	Sensibilidad ($\mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$)	LOD (μM)	Ref.
MnO ₂ -Co ₃ O ₄ /RGO	PBS (pH=7.4)	+0.50	53.6	0.8	[128]
Co ₃ O ₄	NaH ₂ PO ₄ -NaOH (pH 10)	-0.70	-	4.4	[129]
Pt/Fe ₃ O ₄ /RGO	PBS (pH=7.4)	0.00	6.56	1.56	[130]
NiCo ₂ S ₄ /RGO	NaOH (pH13)	-0.45	118.5	0.19	[131]
MnO ₂ /RGO	PBS (pH=7.4)	-0.50	59.0	10	[132]
CTO/RGO-25	NaOH (pH12)	-0.40	106	2.1	(*)
	NaOH (pH12)	0.30	275	4.6	(*)

(*) este trabajo.

VI. DISCUSIÓN

Las espinelas de cobalto fueron obtenidas por síntesis hidrotermales, los materiales híbridos corresponden a la mezcla de la espinela de cobalto con OGR, se llevaron a cabo dos rutas de obtención de los híbridos, *in situ* y *ex situ*. Se evaluaron distintas proporciones de OGR en los híbridos. La caracterización por difracción de rayos X demostró que todas las fases sintetizadas se encuentran puras, sin contaminantes, ni fases sin reaccionar. Adicionalmente, por método de Rietveld se determinó la distribución de los cationes en las espinelas y por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se verificó que las espinelas solo presentan Co^{2+} y Ti^{4+} el CTO, y Co^{2+} en CSO.

Por microscopía SEM, se estableció que los híbridos con CSO presentaron una morfología tipo cúbica y los híbridos con CTO una morfología poliédrica menos definida, todos los híbridos presentaron tamaño de partículas nanométrico con un diámetro promedio que fluctúa entre 40 y 130 nm aproximadamente. Además, por SEM-EDX al realizar un mapeo sobre la superficie se determinó de manera general que híbridos *in situ* presentaron mayor homogeneidad en su distribución elemental.

Mediante el análisis de isothermas de adsorción BET, se estableció que la incorporación de OGR en los materiales híbridos, generó un incremento del área superficial y en la porosidad de los materiales. Todos los híbridos analizados presentaron un área similar, al igual que las áreas electroactivas determinadas posteriormente. Respecto al análisis de textura, entregó información sobre el tipo de poros predominante en los materiales híbridos,

donde el híbridos CTO/OGR-25 presentó un 100% de volumen de mesoporos, este hallazgo se relaciona con la superior electroactividad que demostró tener esta superficie mediante la caracterización por microscopía de barrido electroquímica.

En relación con la caracterización por técnicas electroquímicas para la reducción de peróxido de hidrógeno; por espectroscopía de impedancia electroquímica, se determinó un comportamiento general en los materiales híbridos, concerniente a una disminución de la R_{tc} con el aumento de la cantidad de OGR en los híbridos, sugiriendo que se hace más favorable el proceso de transferencia de electrones en la interfase electrodo-solución. De los materiales híbridos estudiados con CTO y OGR, el híbrido *in situ* CTO/OGR-25 presentó un mayor valor de capacitancia en comparación con el resto de los materiales, relacionado con una mejor interacción y/o acoplamiento entre ambos materiales, producido principalmente por el método de síntesis. Por otro lado, para los híbridos de CSO y OGR, en este caso CSO/OGR-25 y CSO+OGR-25 presentaron valores de capacitancia y R_{tc} similares.

Por voltametría hidrodinámica y voltametría de barrido lineal se seleccionó el potencial de -0.400 V para realizar el método electroanalítico en la detección de peróxido de hidrogeno.

De la detección amperométrica del analito con electrodos modificados con los nanomateriales híbridos, se observó la misma tendencia de los resultados obtenidos por impedancia, un aumento de la señal en intensidad de corriente

con el aumento de la proporción de OGR en los híbridos. Los híbridos con mayor porcentaje de OGR además demostraron un efecto sinérgico en la respuesta amperométrica, concordante con los mayores valores de capacitancias para estas fases.

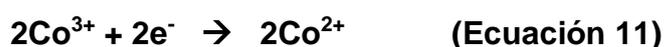
La sensibilidad fue determinada a partir de las curvas de corriente v/s concentración de peróxido de hidrógeno realizadas a un potencial aplicado de -0.400 V. Para el híbridos CSO+OGR-25 y CSO/OGR-25 se obtuvieron sensibilidades similares, $80 \pm 9 \mu\text{A}/\text{mM cm}^2$ y $74 \pm 11 \mu\text{A}/\text{mM cm}^2$, respectivamente. Sin embargo, para los híbridos de CTO y OGR se observaron diferencias entre ellos, una mayor sensibilidad en la detección del analito fue obtenido para CTO/OGR-25, $106 \pm 3 \mu\text{A}/\text{mM cm}^2$ en comparación con el híbrido CTO+OGR-25 con una sensibilidad de $54 \pm 4 \mu\text{A}/\text{mM cm}^2$. De estos resultados con las dos familias de materiales híbridos, se determinó que CSO+OGR-25 y CTO/OGR-25 son los que se destacaron por presentar mejores sensibilidades para la reducción del analito.

En base a los antecedentes descritos, se demostró que la obtención del híbrido CTO/OGR-25 por el método *in situ*, generó una distribución más homogénea, lo que generó un contacto más íntimo entre ambos materiales, contribuyendo a una mejora en la respuesta electroquímica, además del efecto sinérgico por potenciación que se produce en ambos materiales. Adicionalmente, se sugiere que un incremento en el volumen de mesoporos en la superficie es un factor determinante en el incremento de la respuesta electroquímica de reducción de H_2O_2 . Como se observó con CTO/OGR-25

($V_m= 100\%$) y CSO+OGR-25 ($V_m= 93\%$) que corresponden a las superficies que generaron una mejor respuesta amperométrica en la reducción del analito. Un gran número de publicaciones de materiales con formación de mesoporos han sugerido un aumento de la catálisis en aplicaciones como sensores y capacitores [133–136]. Indicando que este tipo de poros favorece el proceso de transferencia electrónica en la interfase.

Basándose en antecedentes de la literatura, en complemento con los análisis realizados, se puede inferir que el Co^{2+} contenido en los óxidos de tipo espinelas es el principal actor involucrado en el proceso de transferencia electrónica para la reducción del H_2O_2 , y que es la especie que se oxida de Co^{2+} a Co^{3+} durante el ciclo catalítico, llevado a cabo en la interfase electrodo-solución[137]. Por otro lado, se plantea que el OGR tiene como principal rol mejorar la conductividad del híbrido, cómo fue demostrado por el análisis de impedancia electroquímica.

En la **Figura 42** se presenta un esquema representativo para el proceso electroquímico descrito. En la **ecuación 10** y **ecuación 11**, se presenta un posible mecanismo para la reducción del peróxido de hidrógeno, en presencia de cobalto y en medio básico.



Sin bien, en la literatura representan el peróxido de hidrógeno con su fórmula química H_2O_2 , se debe considerar que esta reacción al ocurrir en una solución en medio básico, entonces se encuentra de la forma HO_2^- [137–139].

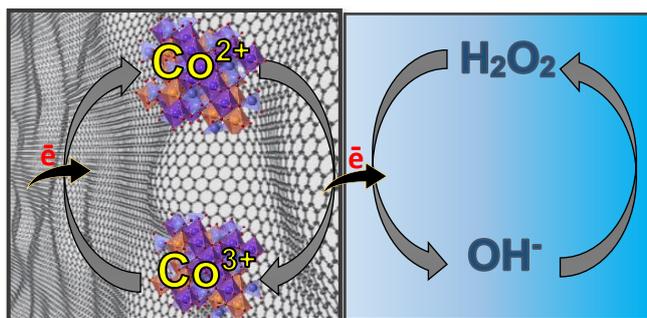


Figura 42. Representación esquemática para el proceso de reducción de peróxido de hidrógeno en la interfase electrodo modificado - solución.

Como estudio adicional a esta investigación, se realizaron curvas de corriente v/s concentración de H_2O_2 , aplicando un potencial fijo de 0.300 V, para evaluar la respuesta de oxidación del H_2O_2 frente a las distintas superficies modificadas. En este caso al igual que para el proceso electroquímico de reducción se observó una respuesta en la detección del analito. Sin embargo, no se presentó una diferencia significativa entre las sensibilidades de las superficies de los híbridos que contienen CTO y CSO.

De acuerdo con antecedentes recopilados en la literatura, se describe que el proceso de oxidación del H_2O_2 se lleva mediante un mecanismo distinto que para la reducción. En la **ecuación 12** se muestra la semi-reacción de oxidación para este analito[140].



Apuntando que, las diferencias en los valores de sensibilidad de la detección obtenidos para la reducción y la oxidación del peróxido de hidrógeno, por un lado, se relacionan con un cambio del mecanismo para este proceso electroquímico.

Por ahora sólo podemos realizar suposiciones respecto a este proceso. Presumir que la regeneración del catalizador es ineficiente, o que el OGR también tiene parte en el proceso de transferencia electrónica en la interfase de la reacción, dando lugar a sensibilidades similares para las distintas plataformas evaluadas.

Pese a que los valores de sensibilidades para la reducción de H_2O_2 son menores, esta detección presentó menor efecto de interferentes, mayor selectividad y una alta estabilidad en la respuesta amperométrica, a diferencia de los realizados para la oxidación. Por lo tanto, es necesario considerar las diversas variables analíticas para poder seleccionar el mejor sensor, seleccionando en esta tesis a la superficie CTO/OGR-25, la que reúne las mejores características mencionadas anteriormente.

VII. CONCLUSIONES

(a) A partir de síntesis hidrotermales se obtuvieron sin contaminantes los óxidos de cobalto nanoestructurados CSO y CTO. Los híbridos *in situ*, fueron sintetizados bajo las mismas condiciones hidrotermales de los óxidos puros pero en presencia de OGR. Los híbridos *ex situ* fueron obtenidos a partir de la mezcla mecánica entre ambos materiales, los híbridos fueron ampliamente caracterizados.

(b) El titanato de cobalto (CTO) fue obtenido a través de una síntesis hidrotermal modificada, en un solo paso y a baja temperatura, mediante la utilización de nuevos precursores, sin necesidad de calcinación. Permitiendo la obtención de un material poroso y de tamaño nanoestructurado.

(c) Se demostró que las superficies modificadas con los híbridos de CXO (Sn,Ti) y OGR son capaces de producir una respuesta amperométrica en la detección de peróxido de hidrógeno. La respuesta de reducción electroquímica del analito generó diferencias relacionadas con el material híbrido utilizado, atribuidas a;

- El OGR, este material tiene un rol fundamental en el comportamiento electroquímico de los materiales híbrido, su incorporación aumentó la porosidad y el área superficial de los materiales. Demostrando que el material carbonáceo actuó como una buena plataforma para los óxidos de cobalto y como superficie conductora, mejorando la respuesta electroquímica. A medida que aumentó la proporción de OGR en los híbridos se determinó una disminución de la resistencia en la

transferencia electrónica y un aumento en la constante de velocidad (k_{ET}) y en la respuesta amperométrica.

- La mezcla de CTO-OGR-25 y CTO-OGR-25 por método *ex situ* e *in situ* generaron una respuesta sinérgica en la detección electroquímica, evidenciando un efecto electrocatalítico en la detección del analito.
- El híbrido CTO/OGR *in situ* demostró una respuesta electroquímica superior a los demás materiales estudiados, atribuido a que esta ruta generó un contacto más íntimo entre los nanomateriales, permitiendo mayor homogeneidad de la superficie y mayor interacción de los nanomateriales según los valores de capacitancias determinado y a su alto grado de mesoporosidad, que fue traducido en una sensibilidad mayor en la detección electroquímica, alta selectividad y bajo límite de detección, presentándose como un buen candidato para la detección de H_2O_2 desde el punto de vista analítico.

VIII. ANEXO I

Tabla 19. Áreas electroactivas determinadas para materiales híbridos de CSO y OGR en cm².

CSO	CSO/OGR-6	CSO/OGR-12	CSO/OGR-25
0.037(5)	0.045(3)	0.046(3)	0.047(1)
OGR	CSO+OGR-6	CSO+OGR-12	CSO+OGR-25
0.080(9)	0.040(8)	0.047(2)	0.048(5)

Tabla 20. Áreas electroactivas determinadas para materiales híbridos de CTO y OGR en cm².

CTO	CTO/OGR-6	CTO/OGR-12	CTO/OGR-25
0.056(3)	0.054(2)	0.050(1)	0.044(3)
OGR	CTO+OGR-6	CTO+OGR-12	CTO+OGR-25
0.080(9)	0.043(5)	0.039(1)	0.045(4)

IX. ANEXO II

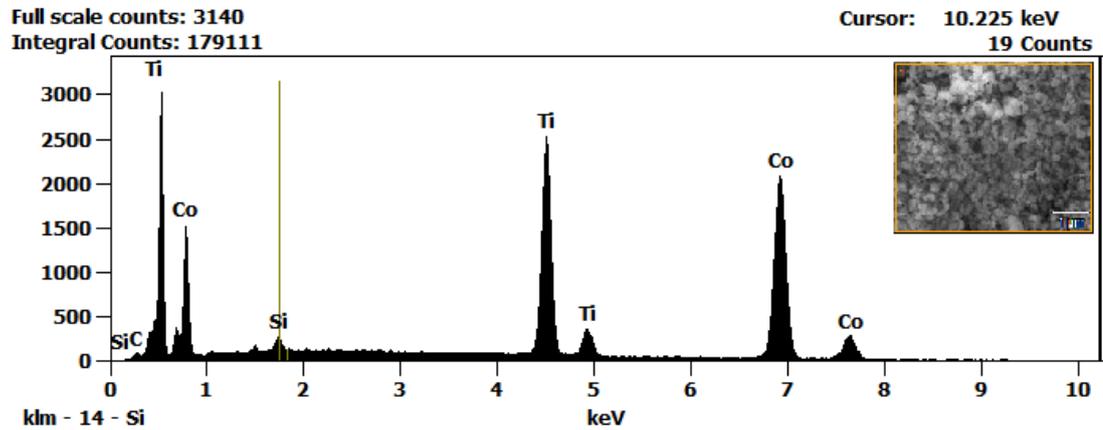


Figura 43. Espectro EDX para CTO

Tabla 21. Resumen análisis EDX para CTO

	N° cuentas	Error N° cuentas	% peso	% error	% Atómico	% Compuesto
Ti	33465	282	31.35	0.26	35.98	31.35
Co	35305	336	68.65	0.65	64.02	68.65
			100.00		100.00	100.00

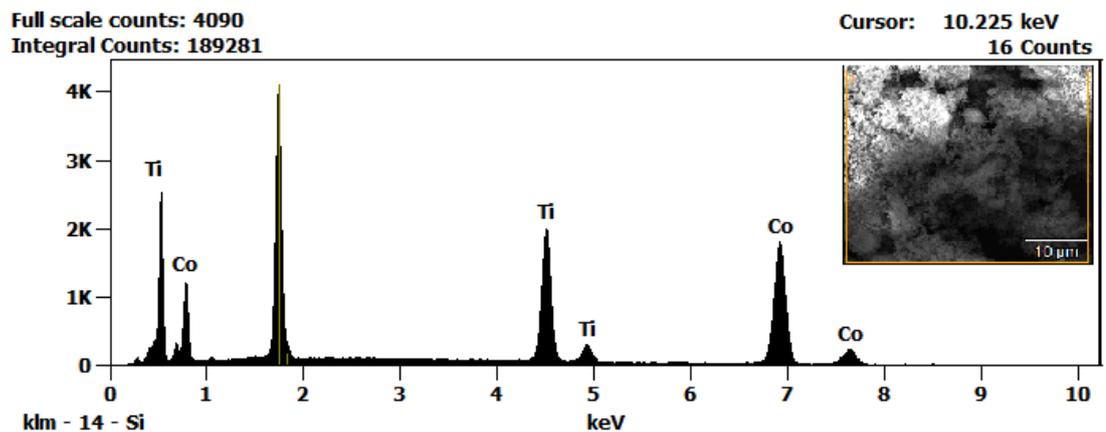


Figura 44. Espectro EDX para CTO/OGR-25

Tabla 22: Resumen análisis EDX para CTO/OGR-25

	N° cuentas	Error N° cuentas	% Peso	% error	% Atómico	% Compuesto
Ti	26848	253	30.16	0.28	34.70	30.16
Co	29985	316	69.84	0.74	65.30	69.84
			100.00		100.00	100.00

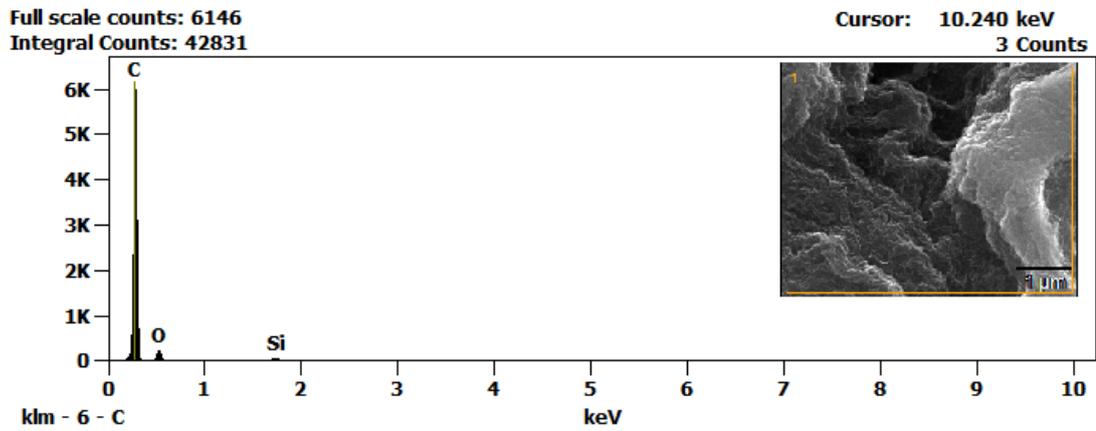


Figura 45. Espectro EDX para OGR.

Tabla 23: Resumen análisis EDX para OGR

	N° cuentas	Error N° cuentas	% Peso	% error	% Atómico	% Compuesto
C	29716	176	77.00	0.46	81.68	77.00
O	1191	47	23.00	0.91	18.32	23.00
			100.00		100.00	100.00

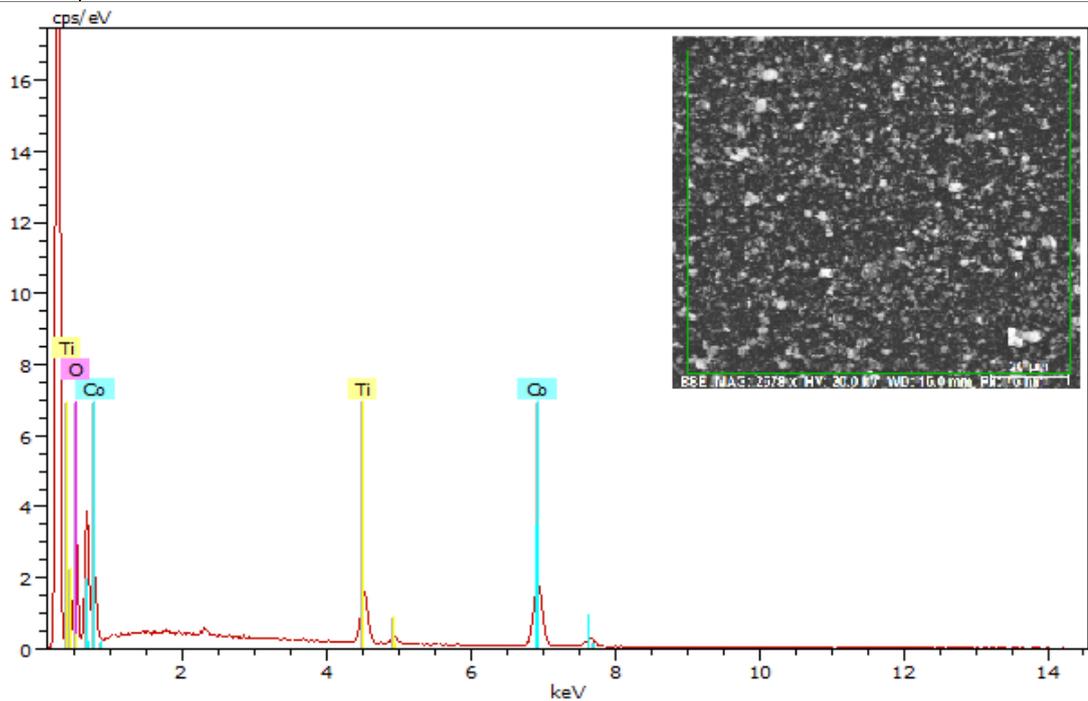


Figura 46. Espectro EDX para CTO+OGR-25

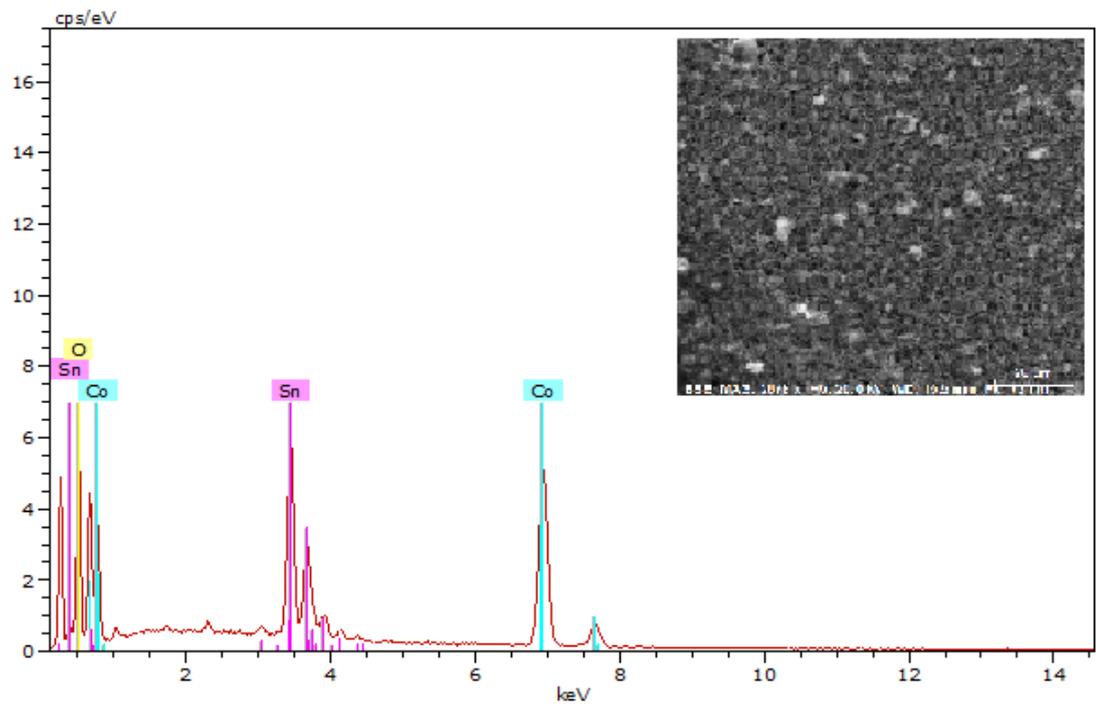


Figura 47. Espectro EDX para CSO/OGR-25

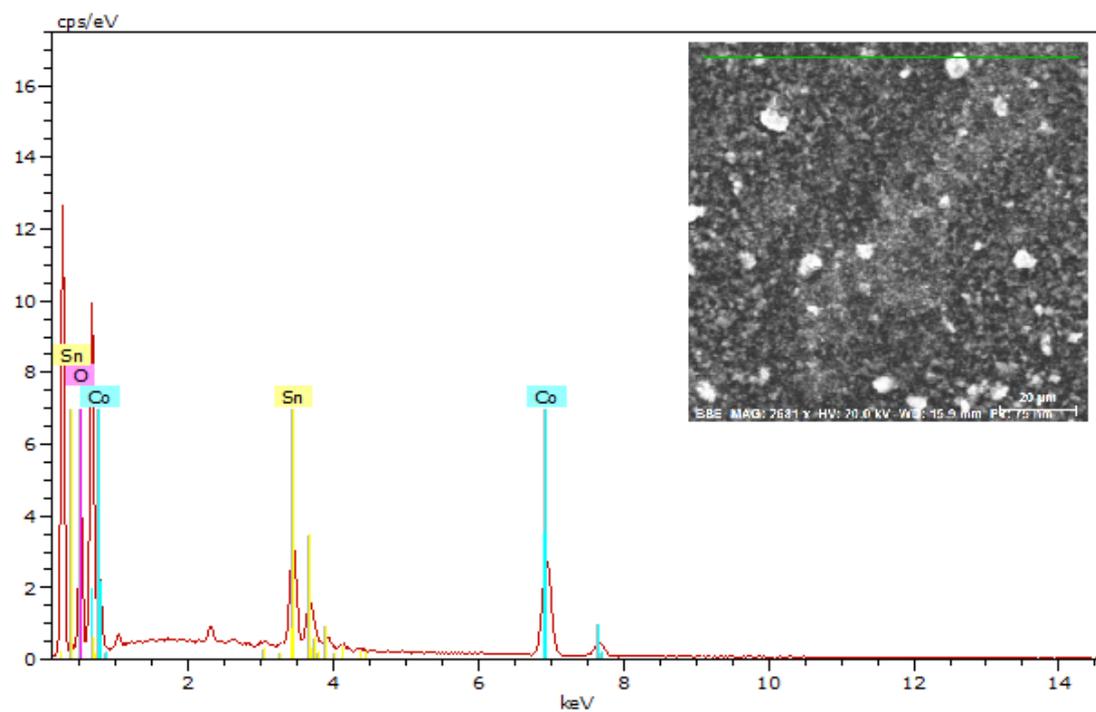


Figura 48. Espectro EDX para CSO+OGR-25

X. ANEXO III

En el avance I de resultado se presentaron los resultados obtenidos para la síntesis del Co_2GeO_4 (CGO), la metodología de síntesis se basó en el estudio del tiempo y temperatura de la reacción hidrotérmal y el tiempo y la temperatura de calcinación, el procedimiento de síntesis utilizado fue el siguiente.

- **Síntesis Co_2GeO_4 (CGO)**

Basándose en los precursores utilizados por *C. Wang et al.*[141] Se disolvieron 2 mmol de NaOH en agua destilada bajo agitación magnética, se agregó 1 mmol de GeO_2 hasta formar una solución transparente, posteriormente se añadieron 2 mmol de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y se agito durante 30 min. Una vez terminada la agitación se transfirió al autoclave de acero inoxidable por 12 horas a 250 °C. Finalizada la reacción enfriar el autoclave a temperatura ambiente. El precipitado se centrifugó a 3000 rpm y fue lavado por agua destilada y etanol en repetidas veces, luego el compuesto se secó a 80 °C por 3 horas, para finalmente fue calcinado 3 horas a 900 °C.

El análisis de fases realizado al patrón de difracción obtenido hasta el momento del avance I de resultados, no permitió observar fases extras ni contaminantes **Figura 43**.

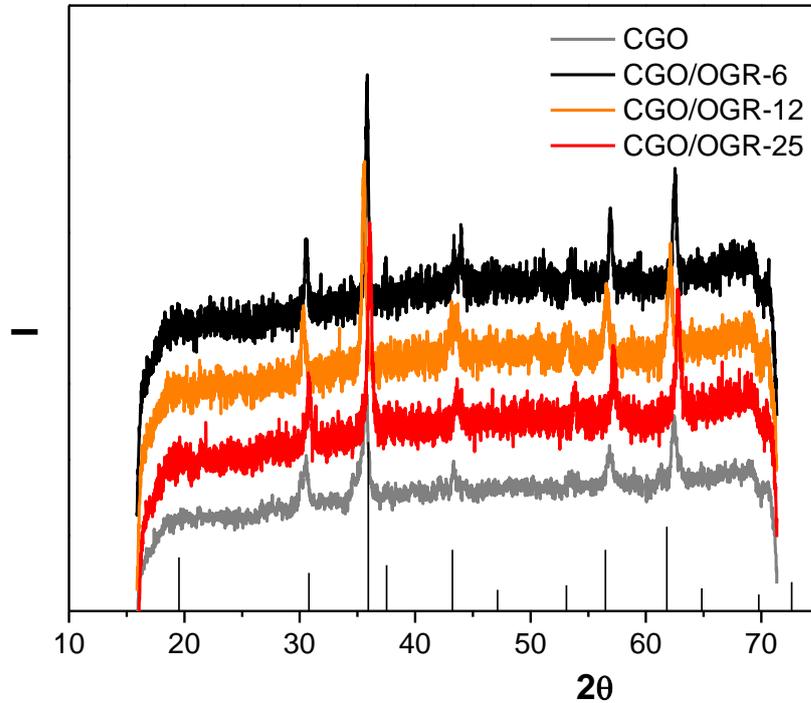


Figura 49. DRX de CGO y híbridos CGO/OGR mostrados en el avance I

Sin embargo, durante la estadía de investigación se realizaron medidas de difracción de rayos X, con mayor resolución que permitió obtener medidas de mejor calidad. El análisis de fases realizado se muestra en la **Figura 44**. Claramente se aprecia que la fase CGO se ha formado, sin embargo, se observa para todas las fases la formación de planos extras, correspondientes a la formación de fases extras, que no son de nuestro interés estudiar.

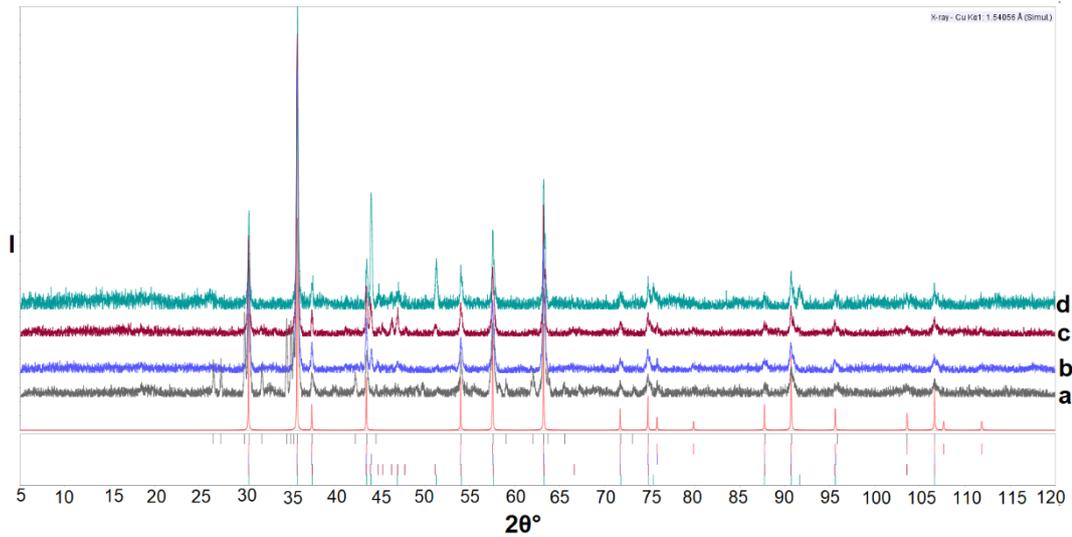


Figura 50. Análisis de fases a los patrones de difracción de a) CGO, b) CGO/OGR-6, c) CGO/OGR-12, d) CGO/OGR-25. (ICDD # 00-010-0464)

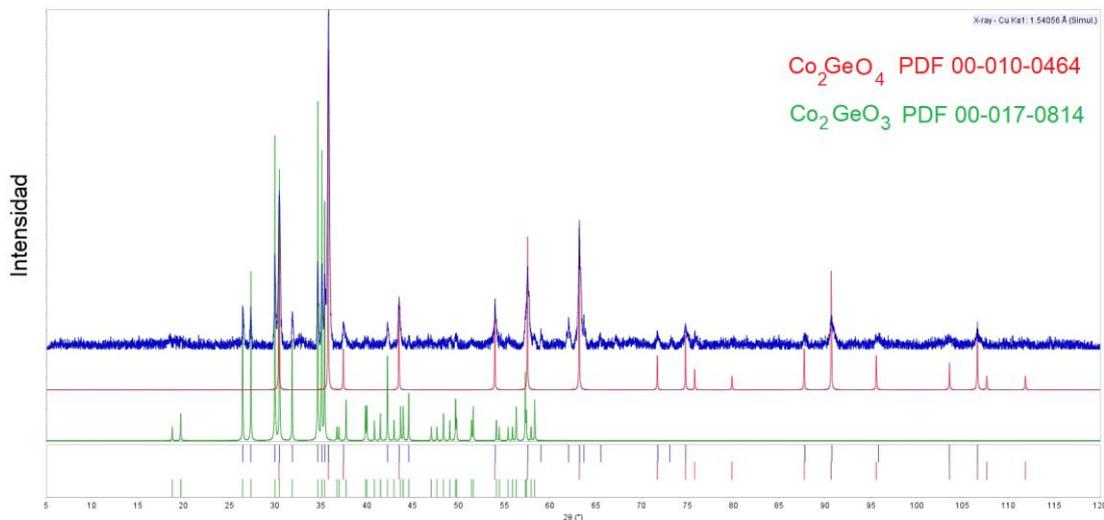


Figura 51. Análisis de fases realizado a CGO.

En la **Figura 45**, se muestra a modo de ejemplo la fase CGO, la cual se realizó un análisis de fases, con la finalidad de identificar a que fase corresponden los planos extras formados. Como ya se mencionó, es fácil identificar los planos de la estructura espinela (color rojo), sin embargo, en esta fase se

observó la formación adicional de CoGeO_3 (color verde) (**ICDD # 00-017-0814**), presente en aproximadamente en un 29%.

Debido a que el CGO y las fases de CGO y OGR no se obtuvieron puras, no se continuó con las siguientes caracterizaciones.

XI. ANEXO IV

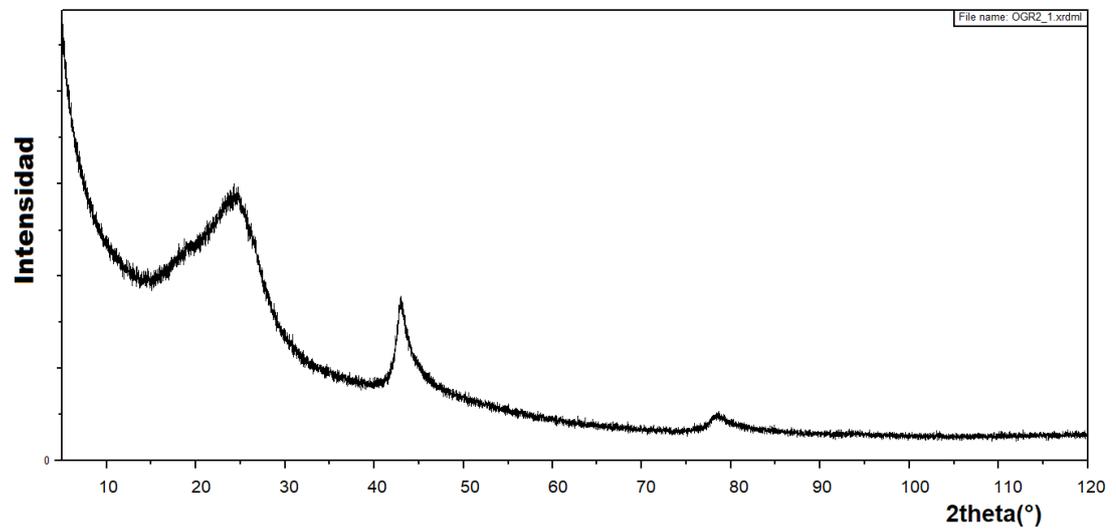


Figura 52. Patrón de difracción de OGR

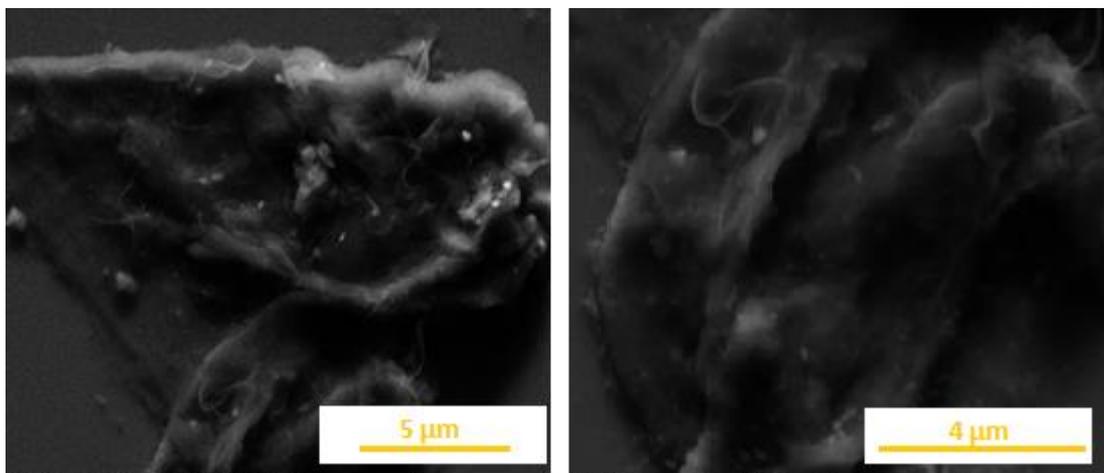


Figura 53. Micrografías SEM de OGR.

XII. ANEXO V

➤ Publicaciones

Constanza J. Venegas, Fabiana A. Gutierrez, Marcos Eguílaz, José F. Marco, Nik Reeves-McLaren, Gustavo A. Rivas, Domingo Ruiz-León, Soledad Bollo “Co₂TiO₄/Reduced Graphene Oxide Nanohybrids for Electrochemical Sensing Applications”, *Nanomaterials* (2019) 9, 1611.

XIII. ANEXO VI

➤ Presentación a Congresos

1. Constanza Venegas, Soledad Bollo, Domingo Ruiz-León, Determinación de H_2O_2 en distintas muestras de leche mediante detección electroquímica usando compositos basados en Co_2TiO_4/OGR , XXXIII Jornadas Chilenas de Química, 7- 10 Enero 2020, Puerto Varas, Chile.
2. Soledad Bollo, Constanza J. Venegas, Domingo Ruiz-León. Estudio comparativo de la respuesta electroquímica de híbridos del tipo Co_2XO_4/OGR (X=Sn, Ti). VI Simposio de electroquímica SiELEC 17- 19 Octubre 2018, Los Andes, Chile.
3. Soledad Bollo, Constanza J. Venegas, Domingo Ruiz-León. *In situ* or *ex situ* synthesis of graphene/cobalt titanate hybrid materials: Amperometric Detection of H_2O_2 , 69th Annual International Society Electrochemistry Meeting, 2-7 Septiembre 2018, Bolonia, Italia.
4. Soledad Bollo, Constanza J. Venegas, Domingo Ruiz-Leon. Development and Application of Hybrid Materials Obtained by In situ and Ex situ Synthesis. 14th Ceramics Congress, CIMTEC, 4-8 Junio 2018, Perugia, Italia
5. Soledad Bollo, Constanza J. Venegas, Domingo Ruiz-Leon. Estudio de la respuesta electroquímica del material híbrido (óxido de grafeno reducido)/ Co_2SnO_4 , Primer Taller Chileno de materiales de Carbono, TChMC, 19-20 Abril 2018, Valparaíso, Chile.
6. Soledad Bollo, Constanza J. Venegas, Domingo Ruiz-Leon, Estudio de la detección electroquímica de peróxido de hidrógeno con superficies de tipo Co_2TiO_4/OGR . XXXII Jornadas Chilenas Química 9 – 12 Enero 2018, Puerto Varas, Chile.

7. Constanza Venegas, Marcos Eguilaz, Fabiana Gutierrez, Gustavo Rivas, Soledad Bollo, Domingo Ruiz. Development of hybrid materials of type $\text{Co}_2\text{TiO}_4/\text{OGR}$ for the electrochemical detection of biomolecules. 4TH International Conference on Materials Science. Octubre 16-19, 2017, Valdivia, Chile.
8. Soledad Bollo, Constanza J. Venegas, Tania Brito, Domingo Ruiz-León. Synergic electrocatalysis based on $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{graphene}$ nanocomposite for hydrogen peroxide reduction. 68th Annual International Society Electrochemistry Meeting, 27 Agosto - 1 Septiembre 2017 Providence, RI, USA.
9. Constanza Venegas, Soledad Bollo, Domingo Ruíz, Tania Brito. Síntesis y caracterización de Co_2SnO_4 nanoestructurado por método de coprecipitación; IV Congreso Nacional de Nanotecnología 5-7 septiembre 2016, Olmué, Chile.
10. Soledad Bollo, Constanza J. Venegas, Domingo Ruiz-Leon, Determinación de H_2O_2 en distintas muestras de leche mediante detección electroquímica usando electrodos compositos basados en $\text{Co}_2\text{TiO}_4/\text{OGR}$. XXXIII Jornadas Chilenas Quimica 7 – 10 Enero 2018, Puerto Varas, Chile.

XIV. REFERENCIAS

- [1] J. Li, H. Hu, H. Li, C. Yao, Recent developments in electrochemical sensors based on nanomaterials for determining glucose and its byproduct H₂O₂, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 10455–10469. doi:10.1007/s10853-017-1221-4.
- [2] N. Karak, Fundamentals of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites, in: *Nanomater. Polym. Nanocomposites*, Elsevier, 2019: pp. 1–45. doi:10.1016/B978-0-12-814615-6.00001-1.
- [3] V. Kumar, P. Kumar, A. Pournara, K. Vellingiri, K.H. Kim, Nanomaterials for the sensing of narcotics: Challenges and opportunities, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 106 (2018) 84–115. doi:10.1016/j.trac.2018.07.003.
- [4] L. Liu, A. Corma, Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles, *Chem. Rev.* (2018) acs.chemrev.7b00776. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00776.
- [5] J. Hong, K.-H. Kim, N. Raza, A. Azzouz, E. Ballesteros, K.Y. Goud, S.-E. Lee, A. Deep, Nanomaterial-based electrochemical sensors for the detection of neurochemicals in biological matrices, *TrAC Trends Anal. Chem.* 110 (2018) 15–34. doi:10.1016/j.trac.2018.08.002.
- [6] J. Xu, L. Wang, *Carbon Nanomaterials*, Elsevier Inc., 2019. doi:10.1016/B978-0-12-815053-5.00001-5.
- [7] J. Wang, Nanomaterial-based electrochemical biosensors, *Analyst.* 130 (2005) 421. doi:10.1039/b414248a.
- [8] M. Pumera, S. Sánchez, I. Ichinose, J. Tang, Electrochemical nanobiosensors, *Sensors Actuators, B Chem.* 123 (2007) 1195–1205. doi:10.1016/j.snb.2006.11.016.
- [9] M. Pumera, Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry., *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4146–4157. doi:10.1039/c002690p.
- [10] S. Bai, X. Shen, Graphene–inorganic nanocomposites, *RSC Adv.* 2 (2012) 64. doi:10.1039/c1ra00260k.
- [11] X. Chen, Y. Dong, H. Zhang, X. Chen, J. Hu, Z.U. Rahman, L. Su, Graphene oxide–Fe₃O₄ magnetic nanocomposites with peroxidase-like activity for colorimetric detection of glucose, *Nanoscale.* 4 (2012) 3969. doi:10.1039/c2nr12109c.
- [12] G.K. Pradhan, D.K. Padhi, K.M. Parida, Fabrication of α -Fe₂O₃ Nanorod/RGO Composite: A Novel Hybrid Photocatalyst for Phenol Degradation, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 9101–9110. doi:10.1021/am402487h.
- [13] C. Gong, Y.J. Bai, J. Feng, R. Tang, Y.X. Qi, N. Lun, R.H. Fan,

- Enhanced electrochemical performance of FeWO_4 by coating nitrogen-doped carbon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 4209–4215. doi:10.1021/am400392t.
- [14] R. Galindo, S. Gutiérrez, N. Menéndez, P. Herrasti, Catalytic properties of nickel ferrites for oxidation of glucose, β -nicotiamide adenine dinucleotide (NADH) and methanol, *J. Alloys Compd.* 586 (2014) 1–5. doi:10.1016/j.jallcom.2013.01.049.
- [15] Z. Liu, J. Wang, D. Xie, G. Chen, Polyaniline-Coated Fe_3O_4 Nanoparticle-Carbon-Nanotube Composite and its Application in Electrochemical Biosensing, *Small*. 4 (2008) 462–466. doi:10.1002/sml.200701018.
- [16] S.G. Mohamed, Y.Q. Tsai, C.J. Chen, Y.-T. Tsai, T.F. Hung, W.S. Chang, R.S. Liu, Ternary Spinel MCo_2O_4 (M = Mn, Fe, Ni, and Zn) Porous Nanorods as Bifunctional Cathode Materials for Lithium–O₂ Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 12038–12046. doi:10.1021/acsami.5b02180.
- [17] K. V Kremlev Obiedkov, A.M., Ketkov, S.Y., Kaverin, B.S., Semenov, N.M., Domrachev, G.A., Gusev, S.A., Tatarskiy, D.A., Yunin, P.A., New hybrid material based on multiwalled carbon nanotubes decorated with rhenium nanoparticles, *J. Surf. Investig.* 9 (2015) 694–698. doi:10.1134/S1027451015040114.
- [18] X.L. Wu, Y.G. Guo, J. Su, J.W. Xiong, Y.L. Zhang, L.J. Wan, Carbon-Nanotube-Decorated Nano- LiFePO_4 @C Cathode Material with Superior High-Rate and Low-Temperature Performances for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 1155–1160. doi:10.1002/aenm.201300159.
- [19] X. Xu, J. Shen, N. Li, M. Ye, Facile synthesis of reduced graphene oxide/ CoWO_4 nanocomposites with enhanced electrochemical performances for supercapacitors, *Electrochim. Acta*. 150 (2014) 23–34. doi:10.1016/j.electacta.2014.10.139.
- [20] Y. Xu, L. Wang, P. Cao, C. Cai, Y. Fu, X. Ma, Mesoporous composite nickel cobalt oxide/graphene oxide synthesized via a template-assisted co-precipitation route as electrode material for supercapacitors, *J. Power Sources*. 306 (2016) 742–752. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.106.
- [21] Y. Liang, H. Wang, J. Zhou, Y. Li, J. Wang, T. Regier, H. Dai, Covalent hybrid of spinel manganese-cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 3517–3523. doi:10.1021/ja210924t.
- [22] Y. Wei, C. Gao, F. Meng, H. Li, L. Wang, J. Liu, X. Huang, SnO_2 / Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for the Simultaneous Electrochemical Detection of Cadmium (II), Lead (II), Copper (II), and Mercury (II): An Interesting Favorable Mutual Interference, (2012)

1034–1041. doi:10.1021/jp209805c.

- [23] N. Baig, M. Sajid, T.A. Saleh, Recent trends in nanomaterial-modified electrodes for electroanalytical applications, *TrAC Trends Anal. Chem.* (2018). doi:10.1016/j.trac.2018.11.044.
- [24] W. Yang, K.R. Ratinac, S.P. Ringer, P. Thordarson, J.J. Gooding, F. Braet, Carbon nanomaterials in biosensors: should you use nanotubes or graphene?, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 49 (2010) 2114–2138. doi:10.1002/anie.200903463.
- [25] X. Luo, A. Morrin, A.J. Killard, M.R. Smyth, Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors, *Electroanalysis*. 18 (2006) 319–326. doi:10.1002/elan.200503415.
- [26] S. Bai, X. Shen, Graphene–inorganic nanocomposites, *RSC Adv.* 2 (2012) 64–98. doi:10.1039/C1RA00260K.
- [27] X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang, Graphene-based composites, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 666–686. doi:10.1039/C1CS15078B.
- [28] W. Yan, W. Bian, C. Jin, J.-H. Tian, R. Yang, An Efficient Bi-functional Electrocatalyst Based on Strongly Coupled CoFe_2O_4 /Carbon Nanotubes Hybrid for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution, *Electrochim. Acta.* 177 (2015) 65–72. doi:10.1016/j.electacta.2015.02.044.
- [29] W. Yang, K.R. Ratinac, S.P. Ringer, P. Thordarson, J.J. Gooding, F. Braet, Carbon nanomaterials in biosensors: should you use nanotubes or graphene?, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 49 (2010) 2114–38. doi:10.1002/anie.200903463.
- [30] U.N. Maiti, W.J. Lee, J.M. Lee, Y. Oh, J.Y. Kim, J.E. Kim, J. Shim, T.H. Han, S.O. Kim, 25th anniversary article: Chemically modified/doped carbon nanotubes & graphene for optimized nanostructures & nanodevices, *Adv. Mater.* 26 (2014) 40–67. doi:10.1002/adma.201303265.
- [31] S. Ding, D. Luan, F.Y.C. Boey, J.S. Chen, X.W.D. Lou, SnO_2 nanosheets grown on graphene sheets with enhanced lithium storage properties., *Chem. Commun. (Camb)*. 47 (2011) 7155–7157. doi:10.1039/c1cc11968k.
- [32] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I. V Grigorieva, S. V Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*. 438 (2005) 197–200. doi:10.1038/nature04233.
- [33] E.S. Reich, Graphene: compiled by the Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences, *Nature*. 50005 (2010) 0–10. doi:10.1038/news.2010.620.

- [34] R.M. Westervelt, Graphene Nanoelectronics, *Science* (80). 320 (2008) 324–325. doi:10.1126/science.1156936.
- [35] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* (80). 321 (2008) 385–388. doi:10.1126/science.1157996.
- [36] F. Liu, P. Ming, J. Li, Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 76 (2007) 1–7. doi:10.1103/PhysRevB.76.064120.
- [37] M. Pumera, Electrochemistry of graphene, graphene oxide and other graphenoids: Review, *Electrochem. Commun.* 36 (2013) 14–18. doi:10.1016/j.elecom.2013.08.028.
- [38] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 1178–1271. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.03.003.
- [39] T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A.K. Mishra, N.H. Kim, J.H. Lee, Recent advances in graphene-based biosensors., *Biosens. Bioelectron.* 26 (2011) 4637–48. doi:10.1016/j.bios.2011.05.039.
- [40] A. Ambrosi, A. Bonanni, Z. Sofer, J.S. Cross, M. Pumera, Electrochemistry at chemically modified graphenes, *Chem. - A Eur. J.* 17 (2011) 10763–10770. doi:10.1002/chem.201101117.
- [41] H. Heli, J. Pishahang, Cobalt oxide nanoparticles anchored to multiwalled carbon nanotubes: Synthesis and application for enhanced electrocatalytic reaction and highly sensitive nonenzymatic detection of hydrogen peroxide, *Electrochim. Acta.* 123 (2014) 518–526. doi:10.1016/j.electacta.2014.01.032.
- [42] H. Arifa, A. Boukhachem, B. Askri, K. Boubaker, A. Yumak, K. Raouadi, Structural, optical and conductivity investigations on κ -Al₂O₃ ceramics for powder metallurgical production and sensitivity applications, *Ceram. Int.* 42 (2016) 2147–2157. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.152.
- [43] S. Deka, R.K. Singh, S. Kannan, In-situ synthesis, structural, magnetic and in vitro analysis of α -Fe₂O₃-SiO₂ binary oxides for applications in hyperthermia, *Ceram. Int.* 41 (2015) 13164–13170. doi:10.1016/j.ceramint.2015.07.091.
- [44] L. ian Cheng, J.F. Li, A review on one dimensional perovskite nanocrystals for piezoelectric applications, *J. Mater.* 2 (2016) 25–36. doi:10.1016/j.jmat.2016.02.003.
- [45] W. Song, J. Xie, W. Hu, S. Liu, G. Cao, T. Zhu, X. Zhao, Facile synthesis of layered Zn₂SnO₄/graphene nanohybrid by a one-pot route and its application as high-performance anode for Li-ion batteries, *J. Power Sources.* 229 (2013) 6–11. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.11.090.

- [46] Y. Mu, D. Jia, Y. He, Y. Miao, H.L. Wu, Nano nickel oxide modified non-enzymatic glucose sensors with enhanced sensitivity through an electrochemical process strategy at high potential, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2011) 2948–2952. doi:10.1016/j.bios.2010.11.042.
- [47] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, Structure of spinel, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3279–3292. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x.
- [48] A. Navrotsky, O.J. Kleppa, The thermodynamics of cation distributions in simple spinels, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29 (1967) 2701–2714. doi:10.1016/0022-1902(67)80008-3.
- [49] A. Šutka, K.A. Gross, Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors, *Sensors Actuators, B Chem.* 222 (2016) 95–105. doi:10.1016/j.snb.2015.08.027.
- [50] M. Li, Y. Xiong, X. Liu, X. Bo, Y. Zhang, C. Han, L. Guo, Facile synthesis of electrospun MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Cu, Mn$) spinel nanofibers with excellent electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction, *Nanoscale.* 7 (2015) 8920–8930. doi:10.1039/C4NR07243J.
- [51] K.R. Mahathesha, U. Chandra, S. Reddy, B.E. Kumara Swamy, H. Jayadevappa, T. V. Sathisha, Synthesis of $MgFe_2O_4$ nanoparticles and $MgFe_2O_4$ nanoparticles/CPE for electrochemical investigation of dopamine, *Anal. Methods.* 3 (2011) 2792. doi:10.1039/c1ay05483j.
- [52] L. Ning, X. Guan, J. Ma, M. Wang, X. Fan, G. Zhang, F. Zhang, W. Peng, Y. Li, A highly sensitive nonenzymatic H_2O_2 sensor based on platinum, $ZnFe_2O_4$ functionalized reduced graphene oxide, *J. Alloys Compd.* 738 (2018) 317–322. doi:10.1016/j.jallcom.2017.12.161.
- [53] Z. Shahnavaz, P.M. Woi, Y. Alias, Electrochemical sensing of glucose by reduced graphene oxide-zinc ferros spinels, *Appl. Surf. Sci.* 379 (2016) 156–162. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.061.
- [54] P. Lavanya Rathi, J. Hemalatha, Synthesis and characterization of PANI- $CoFe_2O_4$ nanocomposite and its gas sensing application, in: *AIP Conf. Proc.*, 2019: p. 030173. doi:10.1063/1.5113012.
- [55] D.F. Katowah, M.A. Hussein, M.M. Alam, M.A. Gabal, T.R. Sobahi, A.M. Asiri, J. Uddin, M.M. Rahman, Selective Fabrication of an Electrochemical Sensor for Pb^{2+} Based on Poly(pyrrole-co-o-toluidine)/ $CoFe_2O_4$ Nanocomposites, *ChemistrySelect.* 4 (2019) 10609–10619. doi:10.1002/slct.201902714.
- [56] W.Y. Li, L.N. Xu, J. Chen, Co_3O_4 nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensors, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 851–857. doi:10.1002/adfm.200400429.
- [57] X. Qi, H. Gao, Y. Zhang, X. Wang, Y. Chen, W. Sun, Electrochemical

DNA biosensor with chitosan-Co₃O₄ nanorod-graphene composite for the sensitive detection of staphylococcus aureus nuc gene sequence, *Bioelectrochemistry*. 88 (2012) 42–47. doi:10.1016/j.bioelechem.2012.05.007.

- [58] M.Y. Wang, D.G. Zhang, Z.W. Tong, W.X. Ma, X.Y. Xu, Investigation of electrocatalytic function of Co₃O₄ flower-like structures and application as uric acid sensor, *Micro Nano Lett.* 5 (2010) 207–210. doi:DOI 10.1049/mnl.2010.0060.
- [59] J.B. Gerken, J.G. McAlpin, J.Y.C. Chen, M.L. Rigsby, W.H. Casey, R.D. Britt, S.S. Stahl, Electrochemical water oxidation with cobalt-based electrocatalysts from pH 0-14: The thermodynamic basis for catalyst structure, stability, and activity, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 14431–14442. doi:10.1021/ja205647m.
- [60] C.J. Venegas, E. Yedinak, J.F. Marco, S. Bollo, D. Ruiz-León, Co-doped stannates /reduced graphene composites: Effect of cobalt substitution on the electrochemical sensing of hydrogen peroxide, *Sensors Actuators B Chem.* 250 (2017) 412–419. doi:10.1016/j.snb.2017.04.154.
- [61] D. Peng, X. Liu, M. Huang, R. Liu, Characterization of a Novel Co₂TiO₄ Nanopowder for the Rapid Identification of Latent and Blood Fingerprints, *Anal. Lett.* 51 (2018) 1796–1808. doi:10.1080/00032719.2017.1391827.
- [62] M. Ramezani, S.M. Hosseinpour-Mashkani, Controlled Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Application of Co₂TiO₄ Nanoparticles, *J. Electron. Mater.* (2016) 2–8. doi:10.1007/s11664-016-5129-6.
- [63] A. Yankin, O. Vikhрева, V. Balakirev, P–T–x diagram of the Co–Ti–O system, *J. Phys. Chem. Solids.* 60 (1999) 139–143. doi:10.1016/S0022-3697(98)00058-4.
- [64] S. Nayak, S. Thota, D.C. Joshi, M. Krautz, A. Waske, A. Behler, J. Eckert, T. Sarkar, M.S. Andersson, R. Mathieu, V. Narang, M.S. Seehra, Magnetic compensation, field-dependent magnetization reversal, and complex magnetic ordering in Co₂TiO₄, *Phys. Rev. B.* 92 (2015) 214434–10. doi:10.1103/PhysRevB.92.214434.
- [65] N. Sakamoto, Magnetic Properties of Cobalt Titanate, *J. Phys. Soc. Japan.* 17 (1962) 99–102. doi:10.1143/JPSJ.17.99.
- [66] M.H. Habibi, E. Shojaee, Synthesis of cobalt-orthotitanate inverse spinel nano particles via a novel low temperature solvothermal method: structural, opto-electronical, morphological, surface characterization and photo-catalytical application in mineralization of Remazol Red RB 1, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 0 (2017) 0. doi:10.1007/s10854-017-6861-2.

- [67] S. Yuvaraj, R.H. Vignesh, L. Vasylechko, Y.S. Lee, R.K. Selvan, Synthesis and electrochemical performance of Co_2TiO_4 and its core-shell structure of $\text{Co}_2\text{TiO}_4@\text{C}$ as negative electrodes for Li-ion batteries, *RSC Adv.* 6 (2016) 69016–69026. doi:10.1039/c6ra11251j.
- [68] J. Ma, W. Song, C. Chen, W. Ma, J. Zhao, Y. Tang, Fenton Degradation of Organic Compounds Promoted by Dyes under Visible Irradiation, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 5810–5815. doi:10.1021/es050001x.
- [69] M. Somasundrum, K. Kirtikara, M. Tanticharoen, Amperometric determination of hydrogen peroxide by direct and catalytic reduction at a copper electrode, *Anal. Chim. Acta.* 319 (1996) 59–70. doi:10.1016/0003-2670(95)00473-4.
- [70] L. Campanella, R. Roversi, M.P. Sammartino, M. Tomassetti, Hydrogen peroxide determination in pharmaceutical formulations and cosmetics using a new catalase biosensor, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 18 (1998) 105–116. doi:10.1016/S0731-7085(98)00155-1.
- [71] J.D. Newman, A.P.F. Turner, Home blood glucose biosensors: A commercial perspective, *Biosens. Bioelectron.* 20 (2005) 2435–2453. doi:10.1016/j.bios.2004.11.012.
- [72] K. Ruhlandt-senge, Y. Wei, Y. Zhang, Z. Liu, M. Guo, A novel profluorescent probe for detecting oxidative stress induced by metal and H_2O_2 in living cells, 46 (2010). doi:10.1039/c000254b.
- [73] D. Pramanik, S.G. Dey, Active Site Environment of Heme-Bound Amyloid β Peptide Associated with Alzheimer's Disease, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 81–87. doi:10.1021/ja1084578.
- [74] J. Ju, W. Chen, In situ growth of surfactant-free gold nanoparticles on nitrogen-doped graphene quantum dots for electrochemical detection of hydrogen peroxide in biological environments, *Anal. Chem.* 87 (2015) 1903–1910. doi:10.1021/ac5041555.
- [75] K. Sunil, B. Narayana, Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide in Water and Cream Samples, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 81 (2008) 422–426. doi:10.1007/s00128-008-9477-7.
- [76] Y. Li, A. Townshend, Evaluation of the adsorptive immobilisation of horseradish peroxidase on PTFE tubing in flow systems for hydrogen peroxide determination using fluorescence detection, *Anal. Chim. Acta.* 359 (1998) 149–156. doi:10.1016/S0003-2670(97)00710-1.
- [77] B. Li, Z. Zhang, Y. Jin, Chemiluminescence flow biosensor for hydrogen peroxide with immobilized reagents, *Sensors Actuators B Chem.* 72 (2001) 115–119. doi:10.1016/S0925-4005(00)00623-7.
- [78] A. Salimi, R. Hallaj, S. Soltanian, H. Mamkhezri, Nanomolar detection of hydrogen peroxide on glassy carbon electrode modified with electrodeposited cobalt oxide nanoparticles, *Anal. Chim. Acta.* 594

- (2007) 24–31. doi:10.1016/j.aca.2007.05.010.
- [79] J. Wang, Electrochemical detection for microscale analytical systems: A review, *Talanta*. 56 (2002) 223–231. doi:10.1016/S0039-9140(01)00592-6.
- [80] Y. Han, J. Zheng, S. Dong, *Electrochimica Acta* A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on Ag – MnO₂ – MWCNTs nanocomposites, *Electrochim. Acta*. 90 (2013) 35–43. doi:10.1016/j.electacta.2012.11.117.
- [81] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I.A. Aksay, Y. Lin, Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review, *Electroanalysis*. 22 (2010) 1027–1036. doi:10.1002/elan.200900571.
- [82] Y. Qi, N. Du, H. Zhang, P. Wu, D. Yang, Synthesis of Co₂SnO₄@C core-shell nanostructures with reversible lithium storage, *J. Power Sources*. 196 (2011) 10234–10239. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.08.085.
- [83] M. Mohai, XPS MultiQuant: Multimodel XPS quantification software, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 828–832. doi:10.1002/sia.1775.
- [84] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [85] D. Salinas-torres, F. Huerta, F. Montilla, E. Morallón, Study on electroactive and electrocatalytic surfaces of single walled carbon nanotube-modified electrodes, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 2464–2470. doi:10.1016/j.electacta.2010.11.023.
- [86] M.P. Longinotti, H.R. Corti, Diffusion of ferrocene methanol in super-cooled aqueous solutions using cylindrical microelectrodes, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1444–1450. doi:10.1016/j.elecom.2007.02.003.
- [87] S. Yang, X. Feng, S. Ivanovici, K. Müllen, Fabrication of Graphene-Encapsulated Oxide Nanoparticles: Towards High-Performance Anode Materials for Lithium Storage, *Angew. Chemie Int. Ed.* 49 (2010) 8408–8411. doi:10.1002/anie.201003485.
- [88] M.R. Mahmoudian, Y. Alias, W.J. Basirun, P.M. Woi, M. Sookhakian, Facile preparation of MnO₂ nanotubes/reduced graphene oxide nanocomposite for electrochemical sensing of hydrogen peroxide, *Sensors Actuators, B Chem.* 201 (2014) 526–534. doi:10.1016/j.snb.2014.05.030.
- [89] S. Ding, D. Luan, F.Y.C. Boey, J.S. Chen, X.W.D. Lou, SnO₂ nanosheets grown on graphene sheets with enhanced lithium storage properties., *Chem. Commun. (Camb)*. 47 (2011) 7155–7157. doi:10.1039/c1cc11968k.

- [90] J.F. Marco, J.R. Gancedo, J. Ortiz, J.L. Gautier, Characterization of the spinel-related oxides $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0.3,1.3,1.8$) prepared by spray pyrolysis at 350 °C, *Appl. Surf. Sci.* 227 (2004) 175–186. doi:10.1016/j.apsusc.2003.11.065.
- [91] S. Nayak, K. Dasari, D.C. Joshi, P. Pramanik, R. Palai, V. Sathe, R.N. Chauhan, N. Tiwari, S. Thota, Spectroscopic studies of Co_2TiO_4 and Co_3O_4 two-phase composites, *Phys. Status Solidi.* 253 (2016) 2270–2282. doi:10.1002/pssb.201600295.
- [92] M. Walczak, E.L. Papadopoulou, M. Sanz, A. Manousaki, J.F. Marco, M. Castillejo, Structural and morphological characterization of TiO_2 nanostructured films grown by nanosecond pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 5267–5270. doi:10.1016/j.apsusc.2008.07.098.
- [93] M. Sanz, M. Walczak, R. de Nalda, M. Oujja, J.F. Marco, J. Rodriguez, J.G. Izquierdo, L. Bañares, M. Castillejo, Femtosecond pulsed laser deposition of nanostructured TiO_2 films, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 5206–5210. doi:10.1016/j.apsusc.2008.07.148.
- [94] M. Walczak, M. Oujja, J.F. Marco, M. Sanz, M. Castillejo, Pulsed laser deposition of TiO_2 : diagnostic of the plume and characterization of nanostructured deposits, *Appl. Phys. A.* 93 (2008) 735–740. doi:10.1007/s00339-008-4704-y.
- [95] J.F. Marco, J.R. Gancedo, J. Ortiz, J.L. Gautier, Characterization of the spinel-related oxides $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0.3,1.3,1.8$) prepared by spray pyrolysis at 350 °C, *Appl. Surf. Sci.* 227 (2004) 175–186. doi:10.1016/j.apsusc.2003.11.065.
- [96] V. V Atuchin, V.G. Kesler, N. V Pervukhina, Z. Zhang, Ti 2p and O 1s core levels and chemical bonding in titanium-bearing oxides, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 152 (2006) 18–24. doi:10.1016/j.elspec.2006.02.004.
- [97] B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, *Powder Diffr.* 21 (2006) 67–70. doi:10.1154/1.2179804.
- [98] L.B. Mccusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Loue È R D, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *Int. Union Crystallogr. J. Appl. Crystallogr. J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 36–50. doi:10.1107/S0021889898009856.
- [99] S. Thota, M. Reehuis, A. Maljuk, A. Hoser, J.-U. Hoffmann, B. Weise, A. Waske, M. Krautz, D.C. Joshi, S. Nayak, S. Ghosh, P. Suresh, K. Dasari, S. Wurmehl, O. Prokhnenko, B. Büchner, Neutron diffraction study of the inverse spinels Co_2TiO_4 and Co_2SnO_4 , *Phys. Rev. B.* 96 (2017) 144104. doi:10.1103/PhysRevB.96.144104.
- [100] J.F. Marco, J.R. Gancedo, M. Gracia, J.L. Gautier, E. Rios, F.J. Berry,

Characterization of the nickel cobaltite, NiCo₂O₄ prepared by several methods: An XRD, XANES, EXAFS, and XPS study, *J. Solid State Chem.* 153 (2000) 74–81. doi:10.1006/jssc.2000.8749.

- [101] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 751–767. doi:10.1107/S0567739476001551.
- [102] C.M. Julien, M. Massot, Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I. Lithium manganese oxide spinel, *Mater. Sci. Eng. B.* 97 (2003) 217–230. doi:10.1016/S0921-5107(02)00582-2.
- [103] V. D’Ippolito, G.B. Andreozzi, D. Bersani, P.P. Lottici, Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels, *J. Raman Spectrosc.* 46 (2015) 1255–1264. doi:10.1002/jrs.4764.
- [104] C.M. Álvarez-Docio, J.J. Reinoso, A. Del Campo, J.F. Fernández, Investigation of thermal stability of 2D and 3D CoAl₂O₄ particles in core-shell nanostructures by Raman spectroscopy, *J. Alloys Compd.* 779 (2018) 244–254. doi:10.1016/j.jallcom.2018.11.263.
- [105] M. Bouchard, A. Gambardella, Raman microscopy study of synthetic cobalt blue spinels used in the field of art, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 1477–1485. doi:10.1002/jrs.2645.
- [106] O.N. Shebanova, P. Lazor, Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): A new assignment for the vibrational spectrum, *J. Solid State Chem.* 174 (2003) 424–430. doi:10.1016/S0022-4596(03)00294-9.
- [107] I. Childres, L.A. Jauregui, W. Park, H. Cao, Y.P. Chen, Raman Spectroscopy of Graphene and related materials, in: *New Dev. Phot. Mater. Res.*, 2013: pp. 1–19.
- [108] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.* 473 (2009) 51–87. doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [109] P.T. Araujo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Defects and impurities in graphene-like materials, *Mater. Today.* 15 (2012) 98–109. doi:10.1016/S1369-7021(12)70045-7.
- [110] D. Konios, M.M. Stylianakis, E. Stratakis, E. Kymakis, Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide, *J. Colloid Interface Sci.* 430 (2014) 108–112. doi:10.1016/j.jcis.2014.05.033.
- [111] D. Báez, H. Pardo, I. Laborda, J. Marco, C. Yáñez, S. Bollo, Reduced Graphene Oxides: Influence of the Reduction Method on the Electrocatalytic Effect towards Nucleic Acid Oxidation, *Nanomaterials.* 7 (2017) 168. doi:10.3390/nano7070168.
- [112] E. Mazarío, P. Herrasti, M.P. Morales, N. Menéndez, Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ ferrite nanoparticles obtained by an

- electrochemical method, *Nanotechnology*. 23 (2012) 355708. doi:10.1088/0957-4484/23/35/355708.
- [113] M. Thommes, K. Kaneko, A. V Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [114] S. Khanahmadzadeh, M. Enhessari, Z. Solati, A. Mohebalizadeh, A. Alipouramjad, Synthesis, characterization and optical band gap of the Co_2TiO_4 nanoparticles, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 31 (2015) 599–603. doi:10.1016/j.mssp.2014.12.043.
- [115] W. Shen, X. Dong, Y. Zhu, H. Chen, J. Shi, Mesoporous CeO_2 and CuO-loaded mesoporous CeO_2 : Synthesis, characterization, and CO catalytic oxidation property, *Microporous Mesoporous Mater.* 85 (2005) 157–162. doi:10.1016/j.micromeso.2005.06.006.
- [116] K. Wenelska, C. Neef, L. Schleistin, R. Klingeler, R.J. Kalenczuk, E. Mijowska, Carbon nanotubes decorated by mesoporous cobalt oxide as electrode material for lithium-ion batteries, *Chem. Phys. Lett.* 635 (2015) 185–189. doi:10.1016/j.cplett.2015.06.072.
- [117] S. Park, T.D. Chung, H.C. Kim, Nonenzymatic Glucose Detection Using Mesoporous Platinum, *Anal. Chem.* 75 (2003) 3046–3049. doi:10.1021/ac0263465.
- [118] K. González-Segura, P. Cañete-Rosales, R. delRio, C. Yáñez, N.F. Ferreyra, G.A. Rivas, S. Bollo, Effect of the Dispersing Agent on the Electrochemical Response of Glassy Carbon Electrodes Modified with Dispersions of Carbon Nanotubes, *Electroanalysis*. 24 (2012) 2317–2323. doi:10.1002/elan.201200505.
- [119] E.N. Primo, F.A. Gutierrez, G.L. Luque, P.R. Dalmaso, A. Gasnier, Y. Jalit, M. Moreno, M. V. Bracamonte, M.E. Rubio, M.L. Pedano, M.C. Rodríguez, N.F. Ferreyra, M.D. Rubianes, S. Bollo, G.A. Rivas, Comparative study of the electrochemical behavior and analytical applications of (bio)sensing platforms based on the use of multi-walled, *Anal. Chim. Acta.* 805 (2013) 19–35. doi:10.1016/j.aca.2013.10.039.
- [120] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008. doi:10.1002/9780470381588.
- [121] Z. Kerner, T. Pajkossy, On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes, *Electrochim. Acta.* 46 (2000) 207–211. doi:10.1016/S0013-4686(00)00574-0.
- [122] Z. Kerner, T. Pajkossy, Impedance of rough capacitive electrodes: the role of surface disorder, *J. Electroanal. Chem.* 448 (1998) 139–142.

doi:10.1016/S0022-0728(98)00025-4.

- [123] S.-M.P. Byoung-Yong Chang, Electrochemical impedance spectroscopy, *Anal. Chem.* 82 (2010) 8756–8756. doi:10.1021/ac102467a.
- [124] J. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, *ChemInform Abstract: Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy*, *ChemInform.* 21 (1990) 132–138. doi:10.1002/chin.199026349.
- [125] M.Q. Wang, Y. Zhang, S.J. Bao, Y.N. Yu, C. Ye, Ni(II)-Based Metal-Organic Framework Anchored on Carbon Nanotubes for Highly Sensitive Non-Enzymatic Hydrogen Peroxide Sensing, *Electrochim. Acta.* 190 (2016) 365–370. doi:10.1016/j.electacta.2015.12.199.
- [126] B. Jiang, C. Tian, W. Zhou, J. Wang, Y. Xie, Q. Pan, Z. Ren, Y. Dong, D. Fu, J. Han, H. Fu, In Situ Growth of TiO₂ in Interlayers of Expanded Graphite for the Fabrication of TiO₂-Graphene with Enhanced Photocatalytic Activity, *Chem. - A Eur. J.* 17 (2011) 8379–8387. doi:10.1002/chem.201100250.
- [127] C.M. Lousada, Johansson, A. Johannes, T. Brinck, M. Jonsson, Mechanism of H₂O₂ Decomposition on Transition Metal Oxide Surfaces, *J. Phys. Chem.* 116 (2012) 9533–9543. doi:10.1149/2.003212jes.
- [128] S.J. Li, Y. Xing, H.Y. Yang, J.Y. Huang, W.T. Wang, R.T. Liu, Electrochemical synthesis of a binary Mn-Co oxides decorated graphene nanocomposites for application in nonenzymatic H₂O₂ sensing, *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 6566–6576. doi:10.20964/2017.07.55.
- [129] J. Mu, L. Zhang, M. Zhao, Y. Wang, Co₃O₄ nanoparticles as an efficient catalase mimic: Properties, mechanism and its electrocatalytic sensing application for hydrogen peroxide, *J. Mol. Catal. A Chem.* 378 (2013) 30–37. doi:10.1016/j.molcata.2013.05.016.
- [130] X. Zhao, Z. Li, C. Chen, Y. Wu, Z. Zhu, H. Zhao, M. Lan, A Novel Biomimetic Hydrogen Peroxide Biosensor Based on Pt Flowers-decorated Fe₃O₄/Graphene Nanocomposite, *Electroanalysis.* 29 (2017) 1518–1523. doi:10.1002/elan.201600793.
- [131] M. Wang, J. Ma, X. Guan, W. Peng, X. Fan, G. Zhang, F. Zhang, Y. Li, A novel H₂O₂ electrochemical sensor based on NiCo₂S₄ functionalized reduced graphene oxide, *J. Alloys Compd.* 784 (2019) 827–833. doi:10.1016/j.jallcom.2019.01.043.
- [132] S. Dong, J. Xi, Y. Wu, H. Liu, C. Fu, H. Liu, F. Xiao, High loading MnO₂ nanowires on graphene paper: Facile electrochemical synthesis and use as flexible electrode for tracking hydrogen peroxide secretion in live cells, *Anal. Chim. Acta.* 853 (2015) 200–206. doi:10.1016/j.aca.2014.08.004.
- [133] Y. Sun, I. Sinev, W. Ju, A. Bergmann, S. Dresp, S. Kühl, C. Spöri, H.

- Schmies, H. Wang, D. Bernsmeier, B. Paul, R. Schmack, R. Kraehnert, B. Roldan Cuenya, P. Strasser, Efficient Electrochemical Hydrogen Peroxide Production from Molecular Oxygen on Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Catalysts, *ACS Catal.* 8 (2018) 2844–2856. doi:10.1021/acscatal.7b03464.
- [134] S. Cui, S. Gu, Y. Ding, J. Zhang, Z. Zhang, Z. Hu, Hollow mesoporous CuCo_2O_4 microspheres derived from metal organic framework: A novel functional materials for simultaneous H_2O_2 biosensing and glucose biofuel cell, *Talanta.* 178 (2018) 788–795. doi:10.1016/j.talanta.2017.09.074.
- [135] K. Wenelska, C. Neef, L. Schlestain, R. Klingeler, R.J. Kalenczuk, E. Mijowska, Carbon nanotubes decorated by mesoporous cobalt oxide as electrode material for lithium-ion batteries, *Chem. Phys. Lett.* 635 (2015) 185–189. doi:10.1016/j.cplett.2015.06.072.
- [136] W. Shen, X. Dong, Y. Zhu, H. Chen, J. Shi, Mesoporous CeO_2 and CuO -loaded mesoporous CeO_2 : Synthesis, characterization, and CO catalytic oxidation property, *Microporous Mesoporous Mater.* 85 (2005) 157–162. doi:10.1016/j.micromeso.2005.06.006.
- [137] C. Song, D. Zhang, K. Ye, W. Zeng, X. Yang, Y. Wang, Y. Shen, D. Cao, K. Cheng, G. Wang, In-situ reduced petal-like cobalt on Ni foam based cobalt oxide as an efficient catalyst for hydrogen peroxide electroreduction, *J. Electroanal. Chem.* 788 (2017) 74–82. doi:10.1016/j.jelechem.2017.02.003.
- [138] P. Westbroek, E. Temmerman, Mechanism of hydrogen peroxide oxidation reaction at a glassy carbon electrode in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 482 (2000) 40–47. doi:10.1016/S0022-0728(00)00009-7.
- [139] P. Westbroek, E. Temmerman, P. Kiekens, Measurement and control of hydrogen peroxide concentration in alkaline solution by means of amperometric sensor system, *Anal. Chim. Acta.* 385 (1999) 423–428. doi:10.1016/S0003-2670(98)00604-7.
- [140] P. Westbroek, E. Temmerman, Mechanism of hydrogen peroxide oxidation reaction at a glassy carbon electrode in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 482 (1999) 40–47.
- [141] S. Jin, G. Yang, H. Song, H. Cui, C. Wang, Ultrathin Hexagonal 2D Co_2GeO_4 Nanosheets: Excellent Li-Storage Performance and ex Situ Investigation of Electrochemical Mechanism, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 24932–24943. doi:10.1021/acsaami.5b08446.