

## Capítulo 4

# NANOTECNOLOGÍA Y ELECTROQUÍMICA

Jairo Márquez P\* y Olga P Márquez

Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,  
Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

## CONTENIDO

### Resumen

<b>4.1</b>	<b>Introducción</b> .....	<b>107</b>
<b>4.2</b>	<b>Técnicas de uso común</b> .....	<b>107</b>
<b>4.3</b>	<b>Sobre técnicas electroquímicas</b> .....	<b>108</b>
<b>4.4</b>	<b>Técnicas de microscopía de barrido con punta de prueba</b> .....	<b>109</b>
	<i>4.4.1 Microscopía de barrido de efecto túnel</i>	
	<i>4.4.2 Acoplamiento electroquímica- microscopía de efecto túnel</i>	
	<i>4.4.3 Microscopía electroquímica de barrido</i>	
	<i>4.4.4 Microscopía de fuerza atómica</i>	
	<i>4.4.4.1. Estudios de impedancia con microscopía de fuerza atómica</i>	
	<i>4.4.5 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X</i>	
	<i>4.4.6 Espectro-electroquímica Raman acoplada a microscopía de fuerza atómica</i>	
<b>4.5</b>	<b>Síntesis de nanopartículas</b> .....	<b>118</b>
<b>4.6</b>	<b>Nanoelectrodos</b> .....	<b>122</b>
	<i>4.6.1 Electroodos impresos</i>	
<b>4.7</b>	<b>Tecnología electroquímica en nanocristales orgánicos</b> .....	<b>125</b>
<b>4.8.</b>	<b>Puntos cuánticos</b> .....	<b>126</b>
	<b>Referencias</b> .....	<b>128</b>

---

\* jamar@ula.ve



## 4.1. Introducción

Se habla en nanotecnología de inter- y multidisciplinaridad. Esta integración e intercambio de conocimientos se da en la nanotecnología electroquímica (nTEQ). La nTEQ, estudia fenómenos, propiedades, comportamiento, transformaciones, estructuras de la materia (diseño, caracterización, producción y aplicaciones), dispositivos y sistemas, mediante el control del tamaño y forma, a escala nanométrica y dentro de su área de aplicación. Las propiedades de los materiales nanoestructurados está determinada por su estructura a escala nanométrica, por lo que una de las claves para desarrollar materiales de nueva generación es la habilidad de controlar su estructura a escalas cada vez más pequeñas<sup>1-3</sup>. Las causas de que las propiedades de los nanomateriales (NMs) difieran de las de otros son el incremento del área superficial y los efectos cuánticos<sup>4-8</sup>. Son numerosas las aplicaciones de la electroquímica en nanotecnología; así, por ejemplo, son de relevante importancia los estudios en síntesis y caracterización electroquímica de nanocristales, nanopartículas (NPs), nanoalambres, nanotubos, nanocapas, dendrímeros, aglomerados y puntos cuánticos, etc., y sus aplicaciones<sup>4,7-11</sup>. También es posible la nano-reestructuración superficial con la utilización de puntas de prueba locales, por ejemplo con las técnicas de microscopía de efecto túnel (MET)<sup>12,13</sup>, microscopía de fuerza atómica (MFA)<sup>14</sup> y microscopía electroquímica de barrido (MEQB), entre otras<sup>15-17</sup>, lo que permite la interacción mecánica entre punta y muestra, cambios locales de composición de la solución, carga adicional de la doble capa eléctrica o confinamiento del electrolito entre punta y solución. La preparación y utilización de nanoelectrodos cambia notablemente la presencia de sitios activos superficiales, su número y accesibilidad, y los resultados sintéticos.

Gran importancia tecnológica tiene el entendimiento de los procesos dinámicos a escala atómica sobre la superficie electródica: difusión, adsorción, nucleación, interacción entre especies, efectos de rugosidad, porosidad y otros. Se requiere actualmente de superficies químicas bien definidas, simples y de rápida fabricación, con propiedades tales como flexibilidad, adaptabilidad, simulables, reconstruibles y manipulables. Se desarrollan nuevas tecnologías, sencillas y de bajo costo, para la fabricación de materiales funcionales nanoestructurados, utilizando membranas nanoporosas<sup>18,19</sup>. Algunas rutas para la síntesis de membranas nanoporosas son: crecimiento de sistemas auto-ordenados mediante técnicas de anodización electroquímica a partir de láminas de elementos puros (Al y Ti) y el crecimiento de materiales nanoestructurados mediante técnicas de deposición electroquímica, por ejemplo estructuras autoensambladas de nanohilos metálicos.

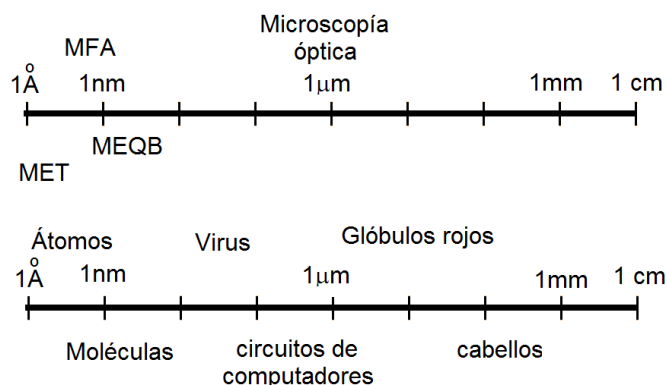
La síntesis electroquímica de NMs es actualmente un área de mucha actividad y gran desarrollo debido a su potencialidad, aplicabilidad y economía. También se estudia la producción electroquímica a escala, la incorporación de nuevas técnicas EQ y la simplicidad en las metodologías utilizadas. Este capítulo se enfocará en la preparación de NMs en sus distintas presentaciones y con distintas aplicaciones, usando técnicas y nanotecnología electroquímica.

## 4.2. Técnicas de uso común

En la tabla 4.1 se enumeran algunas técnicas electroquímicas de uso común en nanoelectroquímica<sup>20-22</sup> mientras que en la figura 4.1 se muestran los intervalos de dominio de las técnicas microscópicas acopladas mencionadas y sus aplicaciones.

**Tabla 4.1:** Técnicas electroquímicas, microscópicas y acopladas, de uso común en nanoelectroquímica

<b>Técnicas en pasos, pulsos y barridos</b>	<b>Siglas</b>
Crono-amperometría,	CA
Crono-coulombimetría,	CC
Voltametría (cíclica, de barrido lineal, de pulso diferencial, de pulso normal, de onda cuadrada, de redisolución),	VC, VBL, VPD, VPN, VOC, VR
Amperometría (normal, de pulso diferencial, de doble pulso, de triple pulso),	A, APD, ADP, ATP
Electrólisis (potencial constante, corriente constante) y coulombimetría,	EPC, ECC, C
Crono-potenciometría,	CP
Microscopía electroquímica de barrido	MEQB
<b>Microscopías de barrido con puntas de prueba (MBPP)</b>	<b>Siglas</b>
Microscopía de efecto túnel,	MET
Microscopía de fuerza atómica,	MFA
Curvas con punta de prueba en X, Y, Z,	---
Curvas de aproximación con puntas de prueba	---
Microscopía electroquímica de barrido	MEQB
<b>Técnicas acopladas</b>	<b>Siglas</b>
Electroquímica-espectroscopia UV-Visible,	EQ/UV-Vis
Electroquímica -espectroscopia FTIR,	EQ/FTIR
Electroquímica -espectroscopia Raman	EQ/Raman
Electroquímica-espectroscopia foto-electrónica de rayos X	EQ/XPS
Electroquímica -MFA,	EQ/MFA
Electroquímica -MET,	EQ/MET

**Fig. 4.1:** Intervalos de dominio de las técnicas microscópicas acopladas a procesos electroquímicos.

Las principales áreas de aplicación de estas técnicas son: síntesis, cinética y mecanismos, estudio de superficies e interfases líquido/líquido, disoluciones sólidas, membranas, corrosión, electrónica, muestras biológicas, medicina, detección, análisis, propiedades, determinación de parámetros fisicoquímicos, etc.

### 4.3. Sobre técnicas electroquímicas

Las ventajas más relevantes de la síntesis electroquímica se pueden resumir como:

- i. La deposición electroquímica puede ser fácil y eficientemente controlada
- ii. Metales variados pueden ser fácilmente depositados desde una solución que contenga los iones metálicos precursores
- iii. Se pueden elaborar contactos metálicos heterogéneos

Los alambres atómicos (puntos de contacto) y las uniones moleculares son unidades fundamentales en el campo de la nanoelectrónica y preparación de nanodispositivos (ej. fabricación de componentes electrónicos moleculares; portones colgantes y *switches* atómicos, etc.). Las medidas electroquímicas están basadas en el registro de parámetros eléctricos como por ejemplo la detección o transporte de carga sobre electrodos. Las especies electroactivas pueden ser oxidadas o reducidas sobre los electrodos por numerosas técnicas electroquímicas y mediante el control de variables físico-electroquímicas se ha podido controlar el tamaño, número, distribución, ubicación, morfología, etc., de nanodepositos. Sobre los electrodos de trabajo se pueden aplicar programas de potencial y corriente (magnitud constante, barridos, pulsos, escaleras, combinados, etc.) para la síntesis de NPs. También estas técnicas, sumadas a las espectro-electroquímicas, han sido fundamentales en la detección, análisis, caracterización y estudio de propiedades y aplicaciones de estas nano especies<sup>23,24</sup>.

A modo de ejemplo mencionaremos la síntesis por deposición electroquímica (DEQ), la cual es una técnica versátil, económica y controlable, y actualmente muy utilizada en la preparación de nuevos NMs y nanoestructuras. Por esta vía se han preparado nanoestructuras unidimensionales metálicas semiconductoras y multicapas metálicas. La síntesis en plantillas también ha mostrado su versatilidad y simplicidad para la preparación de nanoestructuras unidimensionales. Los métodos electroquímicos son también muy apropiados por la simplicidad, tamaño, bajos requerimientos energéticos y portabilidad de la instrumentación utilizada. El desarrollo de nanoelectrodos selectivos con propiedades eléctricas únicas crea nuevas perspectivas. Adicionalmente, los nuevos desarrollos en ciencia de los materiales producen nuevas tecnologías que incrementarán las aplicaciones en nanotecnología electroquímica. Las técnicas espectro-electroquímicas complementan también los estudios interfaciales.

#### 4.4. Técnicas de microscopía de barrido con punta de prueba

El desarrollo de técnicas MBPP ha revolucionado los nanoestudios<sup>25</sup>. La estructura superficial y la resolución de imágenes a escala atómica ha sido obtenida no solo sobre sustratos monocristalinos en ultra alto vacío, sino también sobre muestras sólidas a presión atmosférica y con muestras en solución.

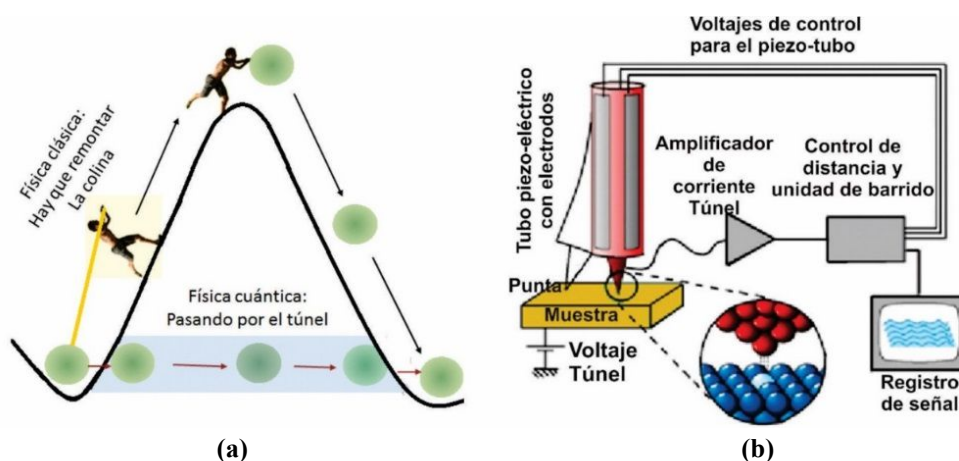
Las técnicas están basadas en el barrido de una punta de prueba justo sobre una superficie, mientras se hace un registro de la interacción entre ellas. Para ello:

- i. La posición de la punta respecto de la superficie debe controlarse exactamente (hasta 0,1 Å).
- ii. La punta debe ser muy aguda, idealmente, terminando en justo un átomo en su punto de máxima aproximación a la superficie.

Ese control es posible con un muy buen aislamiento vibracional y el uso de dispositivos piezoeléctricos sensibles, los cuales tienen la propiedad de expandirse o contraerse en presencia de un gradiente de voltaje, permitiendo crear artefactos de posicionamiento tridimensional de alta precisión. Una buena preparación de la punta es fundamental y requiere ciencia (control de parámetros como radio de curvatura, rugosidad, regularidad, reproducibilidad, etc.)<sup>17,26-34</sup>.

#### 4.4.1. Microscopía de barrido de efecto túnel

Es la corriente túnel entre una punta metálica y un sustrato conductor, que están muy próximos, sin llegar a tocarse. El nombre de la técnica surge de la mecánica cuántica, del mecanismo tipo túnel, por el cual los electrones pueden moverse entre una punta y un sustrato. Las partículas atraviesan una barrera de potencial que no pueden sobrepasar de acuerdo con las leyes de la física clásica. La figura 4.2 muestra el perfil energético y el arreglo instrumental para la técnica MET acoplada a un sistema electroquímico.



**Fig. 4.2:** Representación gráfica de la técnica de microscopía de efecto túnel (a) perfil energético (b) Arreglo del sistema electroquímico acoplado al microscopio

La dirección del flujo de corriente es determinada por la polaridad del arreglo. Si la muestra es negativa respecto a la punta, entonces los electrones fluyen desde la superficie a la punta, mientras que si la muestra es positiva respecto de la punta, los electrones fluirán desde la punta a la superficie. En este modelo, la probabilidad de que ocurra el efecto túnel es exponencialmente dependiente de la separación entre punta y superficie. La imagen de la topología superficial puede entonces ser tomada por una de dos vías:

- Modo de altura constante (la corriente túnel es registrada mientras la punta es barrida paralela a la superficie).
- Modo de corriente constante (la corriente túnel se mantiene constante mientras la punta es barrida a lo largo de la superficie).

En el primer caso se tiene una variación periódica en la distancia de separación entre la punta y los átomos superficiales. En algún momento la punta estará sobre un átomo superficial y la corriente túnel será grande, mientras que en otro momento la punta estará en una depre-

sión superficial y la corriente túnel será mucho menor. Una representación de la corriente túnel versus la posición de la punta muestra una imagen superficial directa.

La corriente túnel está expresada por la ecuación 4.1.

$$I(d) = \text{constante}(eV)e^{(-2d\sqrt{2m\Phi}/\hbar)} \quad (4.1)$$

donde  $\Phi$ : función trabajo del material

$e$ : carga del electrón

$m$ : masa del electrón

$\hbar = h/2\pi$ : constante de Planck

$V$ : potencial aplicado

$d$ : distancia entre la punta y la muestra

En la práctica, la vía normal es mantener la corriente túnel constante mientras la punta es barrida a través de la superficie. En este modo, la punta se mueve ligeramente arriba cuando pasa sobre un átomo superficial y abajo cuando pasa sobre una depresión. La imagen es formada del gráfico altura de la punta (voltaje aplicado a la z-pieza) versus la posición lateral de la punta. La MET nos da una visión a nivel atómico de detalles mecánicos de reacciones superficiales, descomposición de moléculas y la influencia de sitios defectuosos en la reactividad<sup>35-38</sup>.

#### 4.4.2. Acoplamiento EQ-MET

La figura 4.3 muestra un esquema representativo del acoplamiento EQ-MET. Como ejemplo de detección *in situ* de nanoestructuras sintetizadas electroquímicamente, detectadas por MET, se muestra la adsorción de la 1,10-fenantrolina sobre un nanocrystal de cobre<sup>39</sup> (figura 4.4).

Puesto que las fuerzas repulsivas interatómicas están influenciadas por la densidad electrónica total alrededor del átomo y no solamente por estados particulares de energía como en MET, esta fuerza puede ser usada para el mapeo topográfico superficial a dimensiones atómicas.

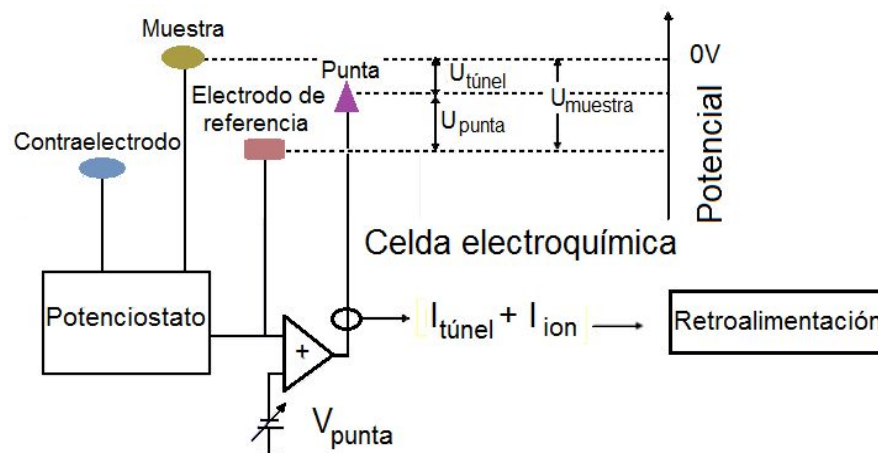
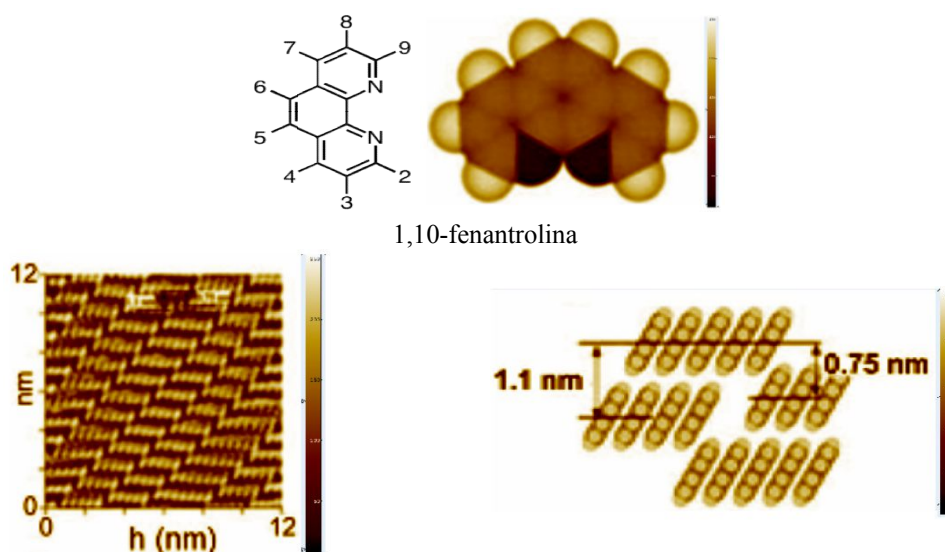


Fig. 4.3: Representación esquemática del proceso electroquímico registrado en un sistema acoplado a MET.



**Fig. 4.4:** Detección electroquímica, mediante MET, de una capa de 1,10-fenantrolina sobre un electrodo de Cu (111) en medio ácido<sup>39</sup>. Imagen publicada con permiso de “*Journal of the Electrochemical Society*”.

#### 4.4.3. Microscopía electroquímica de barrido

Consiste en una punta de prueba (un ultra-microelectrodo) que se mueve sobre la superficie a ser analizada (el sustrato). La respuesta es una gráfica de la corriente *faradaica* producida por la punta de prueba en función de su posición. La imagen obtenida mostrará la distribución, sobre el sustrato, de las especies sensibles que se encuentren en la interfaz. La figura 4.5 muestra el arreglo para la MEQB.

Con el microscopio electroquímico de barrido es posible examinar la química del proceso con una alta resolución, en las proximidades de una interfase. Se basa en las reacciones que ocurren sobre la punta de prueba mientras es barrida en la proximidad superficial. La MEQB puede ser utilizada en el registro de imágenes de reactividad química en la superficie y también en medidas cuantitativas de velocidad de reacción. El instrumento tiene también aplicaciones en captura y detección molecular, estudios biomédicos, membranas, interfases y otros. En experimentos amperométricos, la corriente en la punta es perturbada por la presencia del sustrato; cuando la punta está lejos del sustrato, la corriente estacionaria es  $i_T^\infty = 4nFDCa$  ( $a$  es el radio de la punta). Cuando la punta se mueve hacia la superficie de un sustrato aislante, la corriente de punta  $i_T$  decrece, mientras que si el sustrato es conductor, se observa un efecto contrario e  $i_T$  crece. En este caso  $i_T \rightarrow i_T^\infty$  mientras menor es la separación punta de prueba/sustrato, es decir,  $d \rightarrow 0$  (figura 4.6). Estos simples principios forman la base del modo retroalimentado de las operaciones en la MEQB. Cuando la punta es barrida sobre el plano x-y del sustrato, la variación de corriente en la punta representa cambios en la topografía de éste, en la conductividad o en la reactividad. Las puntas en forma de disco se preparan sellando microhilos (generalmente de platino, oro y carbón) en capilares de vidrio. El extremo se pule hasta exponer un disco embebido y debe tener la forma de un cono truncado, permitiendo así una mayor aproximación a la superficie electródica. Los radios típicos de los electrodos de punta oscilan entre 1 y 25  $\mu\text{m}$ . El radio aislante de la punta debe ser de 3 a 10 veces mayor que el radio del electrodo.



Para obtener la imagen, el electrodo de punta actúa como un sensor que hace un “mapeo” en la superficie de una especie química en particular, en la interfaz (figura 4.6c). La MEQB puede utilizarse para modificar una superficie (por ejemplo, depositar un material polimérico sobre una superficie conductora o semiconductor). En este caso el electrodo de punta se comporta como contraelectrodo y el sustrato como electrodo de trabajo. La respuesta voltamétrica es la correspondiente a un ultra-microelectrodo (figura 4.6d). La forma sigmoideal de la onda voltamétrica indica que la corriente alcanza una situación de estado estacionario, en la cual se hace independiente del tiempo.

Una ventaja de la MEQB en imaginología es el riguroso análisis teórico que permite; además, con la corriente medida (curvas de aproximación corriente–distancia ultra-electrodo/sustrato ( $i$  vs.  $d$ )) es posible estimar la distancia punta de prueba/sustrato. Es posible obtener imágenes superficiales de diversos tipos de sustratos sumergidos en soluciones, tanto conductores como aislantes. La MEQB ha sido utilizada en estudios cinéticos sobre metales, carbón y sustratos semiconductores. El modo TG/SC de la MEQB es apropiado para estudios de cinética química homogénea<sup>15,17,40,41</sup>.

La MEQB es también una técnica útil en el estudio de películas delgadas en interfases, por ejemplo, polielectrolitos, polímeros conductores, pasivación de películas sobre metales, procesos de disolución. Se ha estudiado por MEQB el transporte de carga en la interfase entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles (TCISE) y la transferencia electrónica o iónica en interfases. La MEQB se ha empleado en la fabricación de microestructuras superficiales por deposición de metales, o por decapado de la superficie del sustrato, utilizando puntas de prueba selectivas a iones.

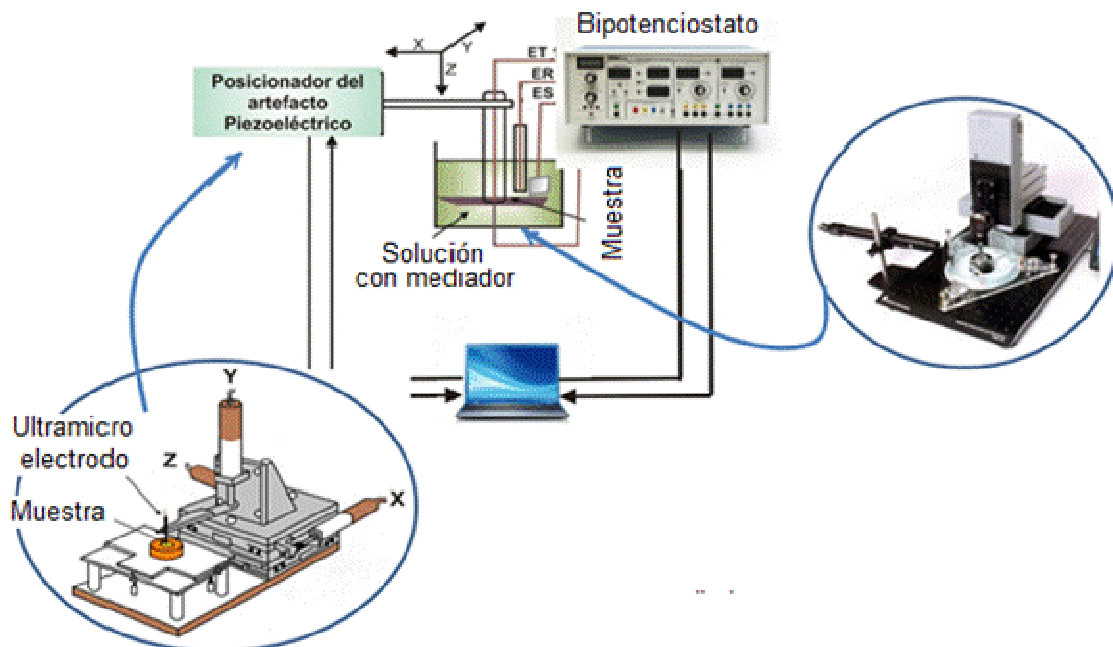
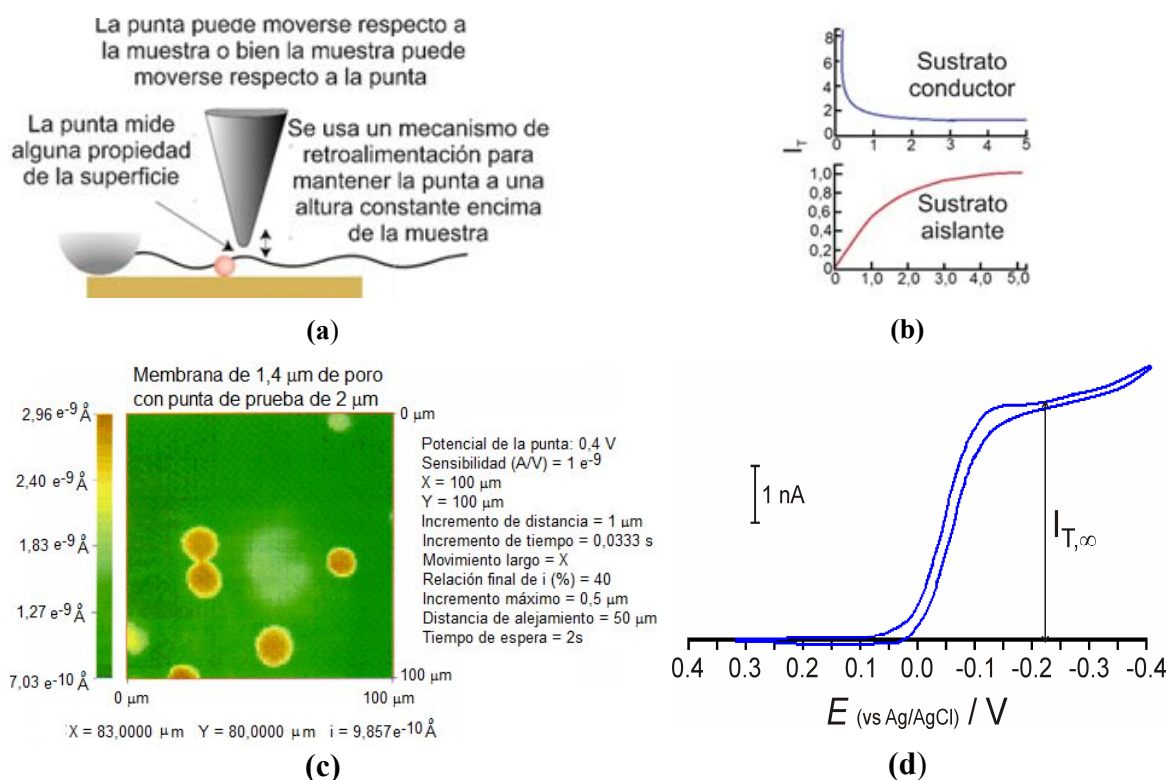


Fig. 4.5: Arreglo esquemático para la microscopía de barrido electroquímico.



**Fig. 4.6:** Aplicación de la espectroscopia electroquímica de barrido en nanotecnología: (a) uso de la punta de prueba sobre una superficie conductora o semiconductora, (b) discriminación entre especies conductoras y aislantes, (c) imagen obtenida de la superficie mediante MEQB y (d) respuesta voltamétrica de un nanoelectrodo.

#### 4.4.4. Microscopía de fuerza atómica

La MFA permite obtener la imagen de una superficie electródica con resolución atómica, cuando ésta es sometida a un campo eléctrico en un medio electrolítico<sup>42-44</sup>. Se pueden medir monocapas de especies del orden de los nanómetros; las medidas se realizan midiendo la fuerza entre una punta de prueba muy aguda (una pirámide de 3-6 micras de altura y un radio de 15-40 nm) y la muestra (figura 4.7). Aunque la resolución lateral es baja ( $\sim 30$  nm) debido a la convolución, la resolución vertical puede alcanzar hasta 0,1 nm. Para posicionar la punta con alta resolución, se utiliza un soporte (*cantilever*) hecho de un material cerámico piezoeléctrico. Adicionalmente a estas fuerzas de corto intervalo, se encuentran fuerzas de intervalo largo (ej. Coulomb, dipolo-dipolo, polarización, van der Waals, capilares) que pueden ser atractivas y repulsivas. Puede haber fuerzas repulsivas de corto intervalo (modo contacto) o fuerzas atractivas de largo intervalo (modo no contacto). La MFA puede operar en dos modos diferentes, el modo a fuerza constante y el modo a altura constante, en el primero la deflexión del *cantilever* (fuerza) se mantiene constante por ajuste vertical de la muestra, el registro es lento y se preservan la punta de prueba y superficie de muestra. En el modo a altura constante, la posición de la muestra se mantiene constante y se registra la deflexión del *cantilever*, el registro es rápido, se evitan variaciones térmicas, aunque es posible la ruptura de la punta. El uso de la microscopía de fuerza atómica tiene como ventajas:

- a) Es posible una resolución a escala atómica bajo condiciones óptimas
- b) Posibilidad de uso bajo diferentes condiciones ambientales (aire, fluidos)
- c) Mínimos requerimientos en la preparación de la muestra y caracterización no destructiva
- d) Posibilidad de mediciones tridimensionales, incluyendo trazado tridimensional
- e) Sensibilidad a ciertas propiedades fisicoquímicas
- f) Posibilidad de determinación de fuerzas superficiales e interfaciales

La utilización de una celda líquida y el control del potencial incorpora los estudios electroquímicos y amplía considerablemente las posibilidades de investigación<sup>42,43</sup>. Esta técnica permite, además de obtener un mapa de la superficie bajo estudio, la adquisición de datos sobre propiedades eléctricas, electroquímicas u otras informaciones espectroscópicas. Las aplicaciones más comunes de esta técnica acoplada se encuentran en los estudios de modificación de superficies, corrosión, baterías, biopelículas, recubrimientos biocompatibles, materiales con potencialidades fotovoltaicas, proteínas, polímeros emisores de luz, entre otros.



Fig. 4.7: Arreglo esquemático para la microscopía de fuerza atómica acoplada al sistema electroquímico.

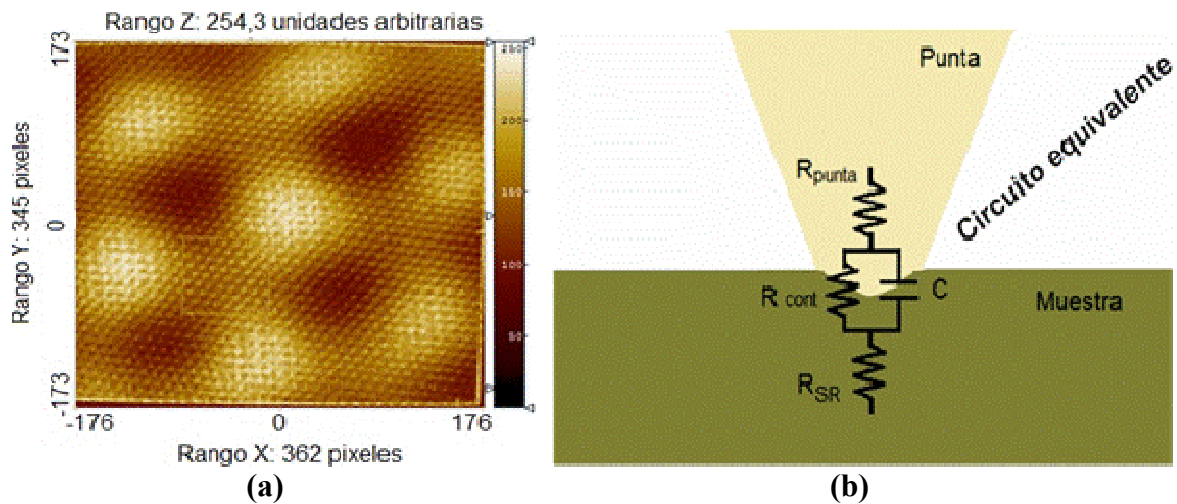


Fig. 4.8: Imagen de AFM de una superficie conductora: (a) imagen de la superficie y (b) circuito equivalente sugerido por los resultados de la capacitancia de la doble capa eléctrica. Modificada de O'Haire *et al.*<sup>45</sup>

En estos tipos de sistemas es muy importante la evaluación de la doble capa eléctrica y, a modo de ejemplo, se puede mencionar la determinación de la capacitancia e impedancia (figura 4.8).

#### 4.4.4.1. Estudios de impedancia (con MFA):

La señal medida depende fuertemente de la naturaleza del contacto punta/muestra<sup>45</sup>. Para una muestra homogénea la resistencia total ( $R_{SR}$ ) asociada a un pequeño volumen de material en las cercanías del contacto punta/muestra es representativa de la impedancia del sistema.

Bajo la premisa de un contacto circular entre la punta y la muestra, de radio  $r$ ,  $R_{SR}$  varía inversamente con  $r$ , de acuerdo con la ecuación 4.2:

$$R_{SR} = \frac{\rho}{4r} \quad (4.2)$$

donde  $\rho$  es la resistividad de la muestra.

En sistemas electroactivos, la respuesta en impedancia del contacto punta-muestra, puede dimensionarse con el área de contacto:

$$R_f = \frac{R_f^0}{A_{rxn}} \quad (4.3)$$

$$C_d = C_d^0 A_{contacto} \quad (4.4)$$

donde:  $R_f$  = resistencia faradaica ( $\Omega$ );

$R_f^0$  = resistencia faradaica específica ( $\Omega \text{ cm}^2$ );

$A_{rxn}$  = área superficial disponible ( $\text{cm}^2$ );

$C_d$  = capacitancia de la doble capa (F);

$C_d^0$  = capacitancia interfacial específica ( $\text{Fcm}^{-2}$ );

$A_{contacto}$  = área real de contacto electrodo/electrolito ( $\text{cm}^2$ ).

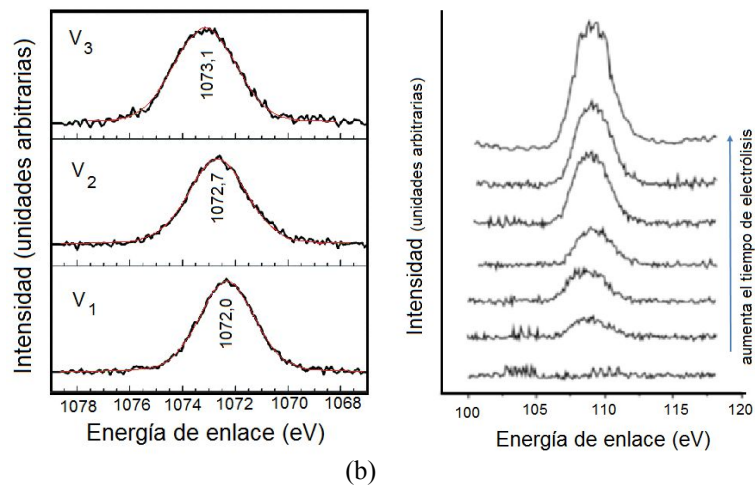
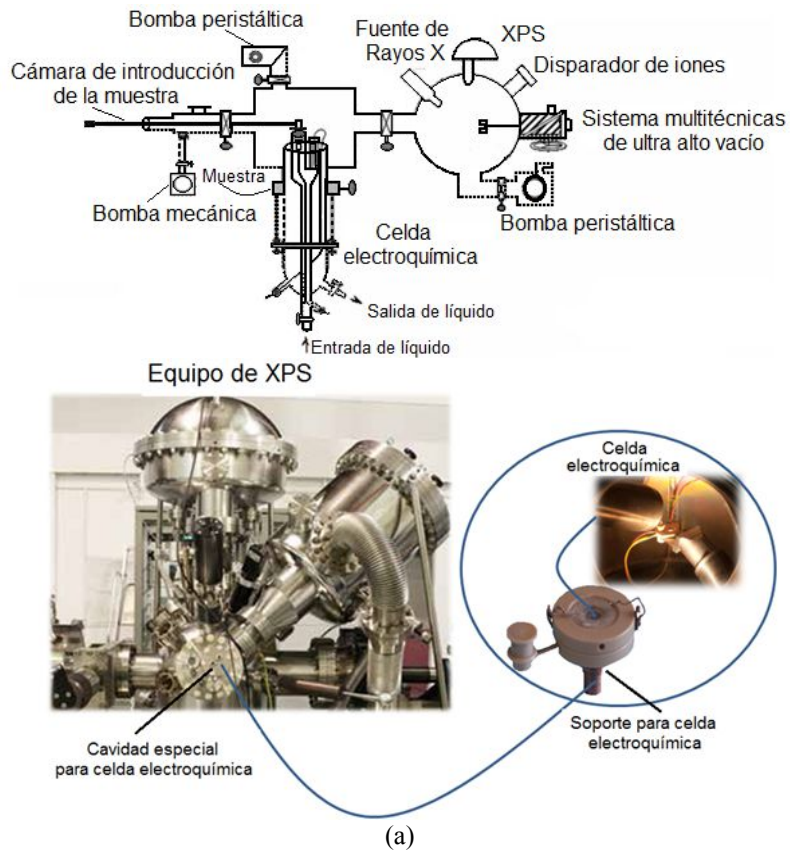
#### 4.4.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Es una técnica cuantitativa de superficie que mide composición química, fórmula empírica, estequiometría y estado electrónico de los elementos presentes en la superficie a analizar. Hasta hace poco sólo se utilizaba esta técnica *ex situ* para nanoestructuras preparadas electroquímicamente. Hoy día, ya se ha diseñado un tipo de celda electroquímica especial (figura 4.9a), de manera que se pueden registrar espectros dependientes de variables electroquímicas (figura 4.9b)

#### 4.4.6. Espectro-electroquímica Raman acoplada a MFA

La espectroscopia Raman es una poderosa herramienta para caracterizar materiales basada en las interacciones fotón/fonón de las vibraciones de la red. Los espectros Raman dan información sobre la estructura y calidad de un material para unas pocas constantes de la red cristalina. En particular se puede obtener información sobre la estructura y la composición del material cuando coexisten diferentes formaciones cristalinas y se puede medir también el grado de desorden composicional. La figura 4.10 muestra la instrumentación involucrada en el acoplamiento EQ/Raman/MFA.

La microscopía Raman confocal permite obtener imágenes con sensibilidad química tri-



**Fig. 4.9:** (a) Arreglo experimental para un sistema de XPS, (b) Espectros tomados *in situ*, en una celda electroquímica especial para un equipo de ultra alto vacío, variando el potencial de la celda y el tiempo de electrólisis.

dimensional y la MFA adquiere imágenes topográficas y espectros de alta resolución (figura 4.11), al mismo tiempo que la adquisición. El análisis automatizado de muestras acelera significativamente los ciclos de medición en experimentos secuenciales. La combinación de estas dos técnicas con un sistema electroquímico nos permite importantes aportes a la nanotecnología, especialmente en el área de preparación y caracterización de NMs<sup>46</sup>.

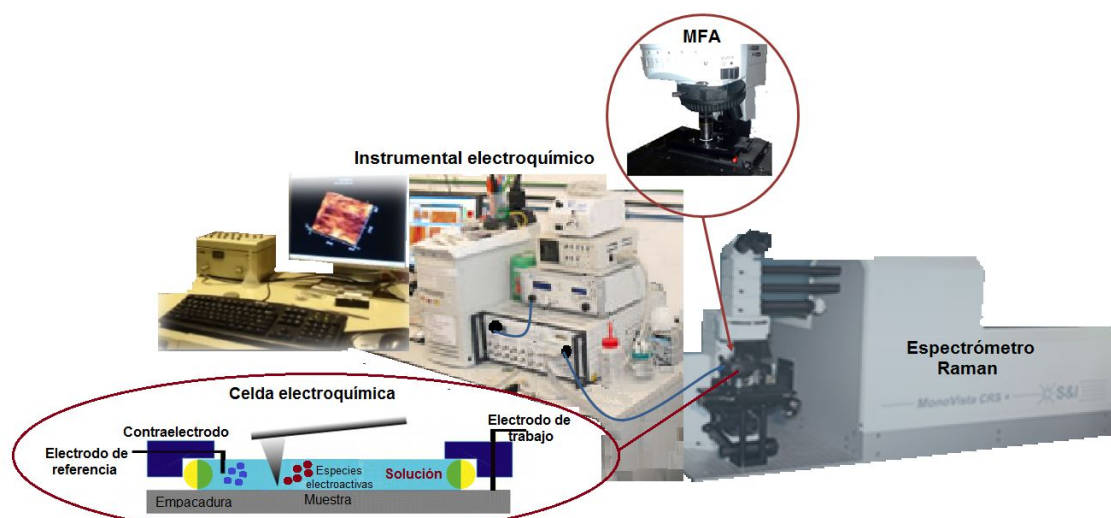


Fig. 4.10: Equipo para realizar estudios *in situ* en un sistema electroquímico acoplado a espectroscopia Raman y a MFA.

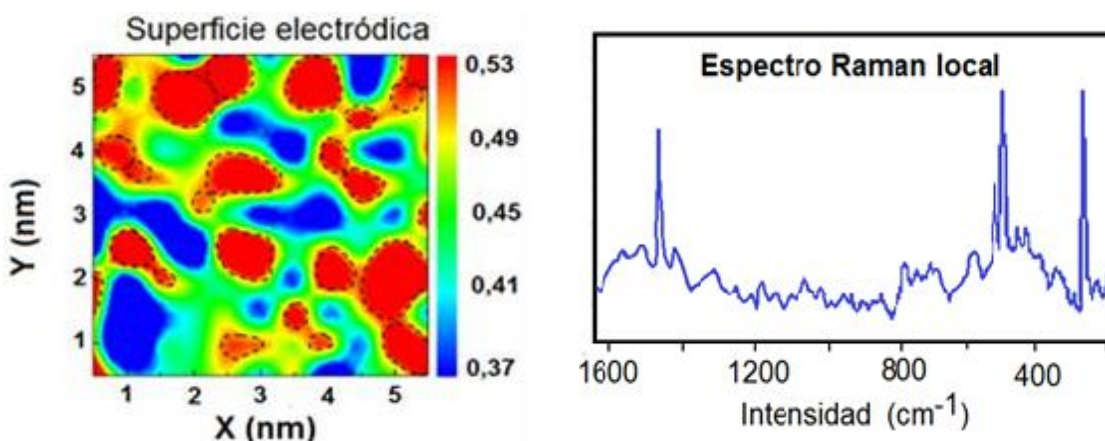


Fig. 4.11: (a) Imagen de una superficie electródica por Raman-MFA y (b) espectro Raman obtenidos mediante espectro-electroquímica Raman *in situ*.

#### 4.5.- Síntesis de NPs

Los diversos NMs (micro y NPs, nanohilos, nanoalambres, nanotubos, nanobandas, nanopelículas, nanoconos, nanoensamblajes, nanoarreglos, etc.) son muy atractivos por las propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y físicas únicas que poseen y que se derivan de su tamaño, área superficial, composición, posibilidad de manipulación, conductividad, absorción de luz, magnetismo, fuerza mecánica y propiedades emisoras<sup>10,47-67</sup>. En cuanto a los métodos de preparación, comencemos por abordar la síntesis de NPs dispersas por vía electroquímica. Ello puede ser implementado por una de dos vías: electroreducción de complejos metálicos incorporados a polímeros<sup>1,44,47,48</sup> o electroreducción directa de iones metálicos o complejos metálicos en solución<sup>2,3,62-67</sup>; productos cristalinos muy puros pueden también ser obtenidos por electrocristalización. El progreso de las reacciones puede ser fácilmente controlado por el monitoreo de corriente y voltaje, adicionalmente al control de parámetros

convencionales, como por ejemplo la concentración, temperatura, acidez, naturaleza del material y material de electrodos, lo cual conduce a un método altamente específico, que puede ser adicionalmente complejo y que estimula la investigación en este campo.

Se han preparado nano-semiconductores cuasi-unidimensionales (1D), en la forma de nanoalambres y nanocintas en diferentes laboratorios y por diferentes métodos, incluyendo el electroquímico. Los NMs ofrecen nuevas plataformas para el desarrollo de tecnologías analíticas avanzadas, incluyendo sensores electroquímicos sensibles y selectivos. Los NMs más estudiados, como por ejemplo NPs metálicas, nanotubos de carbono y puntos cuánticos, se han convertido en objetivos para el desarrollo de biosensores novedosos. Se han usado nanotubos de carbono, oro coloidal, puntos cuánticos y NPs de óxido de zirconio para análisis electroquímico ambiental y análisis en muestras biológicas. Una amplia variedad de sensores electroquímicos han sido funcionalizados con NPs para la detección directa e indirecta de iones metálicos, proteínas, ARN, ADN, a niveles de *zepto*-moles ( $10^{-21}$  moles), y en bioensayos electroquímicos para proteínas con base en NPs (empleando matrices de transductores amperométricos y potenciométricos que convierten eventos químicos asociados en señales eléctricas); ha habido también un esfuerzo considerable para el uso de métodos electroquímicos con NPs en inmunoensayos electroquímicos<sup>68-70</sup>.

Se han electrodepositado nanoestructuras en plantillas de alúmina y policarbonato y se obtiene la formación de partículas anisotrópicas con intervalos de tamaño ajustables. El tamaño oscila entre 20-250 nm y longitudes de 1-10  $\mu\text{m}$ . Se han preparado, por esta vía, nanoalambres de oro, plata, cobre, cobalto, níquel, paladio, platino y seleniuro de cadmio. Algunos con propiedades ferromagnéticas y otros pueden usarse para la preparación de semiconductores.

La síntesis en plantillas ha mostrado ser una vía simple y versátil para la preparación de nanoestructuras unidimensionales. Un método atractivo de síntesis, por deposición electroquímica, es controlable, económico y provee grandes oportunidades para la preparación de nuevos materiales y nanoestructuras. En particular, por deposición electroquímica de materiales en los nanocanales de una plantilla, tal como una membrana polimérica o alúmina anódica porosa (AAP), se han preparado varias nanoestructuras unidimensionales tales como metales, semiconductores y multicapas metálicas.

La electrodeposición sobre membranas nanoporosas ha proporcionado un método versátil para preparar arreglos verticales de nanoalambres de metales, semiconductores, y polímeros<sup>56</sup>. Mediante el uso de una plantilla, es posible obtener un alto grado de reproducibilidad<sup>71-74</sup>. En comparación a otros procedimientos, los métodos con plantilla son generalmente menos costosos, permiten la deposición de una amplia gama de nanoalambres y, además, presentan la capacidad de sintetizar alambres muy finos (de 5 a 10 nm), con una alta relación longitud/diámetro<sup>72,73</sup>. Es posible controlar el diámetro y la densidad de los poros variando las condiciones de anodización del aluminio de alta pureza (potencial y electrólito). Estas plantillas de óxido de aluminio anodizado (OAA) son especialmente adecuadas para aplicaciones a altas temperaturas (son térmicamente estables hasta los 1000 °C)<sup>74-76</sup>.

De particular interés son los nanoalambres semiconductores de calcogenuros metálicos debido a:

- (1) los semiconductores II-VI presentan un amplio intervalo de brechas de energía (a partir de 0,15 eV en HgTe a 3,68 eV en ZnS)
- (2) la mayoría de ellos tienen brechas directas, lo que los perfila apropiados para dispositivos electroluminiscentes tales como diodos emisores de luz y láseres
- (3) estos semiconductores pueden ser depositados electroquímicamente desde soluciones acuosas y no acuosas.

Se ha dedicado un gran esfuerzo a la fabricación de nanoalambres metálicos, largos, libres, de diámetro uniforme y a detalles del proceso de la deposición electroquímica de metales en los nanocanales. Se ha estudiado la síntesis electroquímica de nanoalambres de cobre monocristalino y policristalino en plantillas y su relación con el potencial aplicado y el proceso catódico en los nanocanales. Se han fabricado nanoalambres de cobre largos (30  $\mu\text{m}$ ), desde soluciones de sulfato cúprico, en los nanocanales de plantillas porosas anódicamente sintetizadas de alúmina, por deposición electroquímica potenciostática (DEP). Se ha encontrado que los nanoalambres individuales son densos y continuos, con diámetro uniforme (60 nm). La preparación de nanoalambres de cobre mono y poli-cristalino se realiza con la selección apropiada del potencial en el proceso DEP. Los resultados de la investigación revelan que la preparación de nanoalambres finos y cristalinos de cobre es posible, a bajos potenciales, con la técnica DEP<sup>75</sup>.

Se ha estudiado también la influencia del potencial de deposición, otras variables electroquímicas y textura del soporte, sobre las características de la adsorción, actividad catalítica y parámetros del depósito. Los parámetros de red y el tamaño del grano decrecen con un aumento del potencial de deposición mientras que la tensión aumenta. El potencial de deposición es un parámetro clave en las características estructurales del electrodeposito. El mecanismo de electrocristalización ha sido estudiado por técnicas electroquímicas y de superficie, éste es función de la concentración de iones en la solución de partida. La nucleación inicial cambia completamente de progresiva en soluciones diluidas a instantánea cuando la concentración se incrementa, ello fue confirmado por MFA<sup>53</sup>.

Se han producido nanohilos de níquel, oro, paladio y platino, por crecimiento electroquímico en una membrana de alúmina; también puntos cuánticos. El crecimiento electroquímico se realiza en una membrana de alúmina que es posteriormente disuelta. Se obtienen nanohilos metálicos de alta pureza. Los nanohilos magnéticos de níquel tienen un diámetro aproximado entre 150-250 nm y una longitud que puede variarse entre 6 y 8  $\mu\text{m}$ . Los nanohilos de oro tienen un diámetro aproximado entre 150-250 nm y una longitud que puede variarse en dos intervalos: de 2-6  $\mu\text{m}$  y de 12-18  $\mu\text{m}$ . Los nanohilos de paladio tienen un diámetro aproximado entre 150-250 nm y una longitud media de 10-16  $\mu\text{m}$ . Los nanohilos de platino tienen un diámetro aproximado entre 150-250 nm y una longitud media de 10-16  $\mu\text{m}$ .

Se han crecido nanoestructuras por medio de deposición electroquímica utilizando membranas de óxido de aluminio anodizado como plantillas. Mediante esta última técnica han sido sintetizados nanoalambres de metales nobles y magnéticos. Se estudia también como una de las aplicaciones de los nanotubos de carbono (CNTs) la posibilidad de



soportar o encapsular otros materiales. El amplio interés en esta área se relaciona con las propiedades ópticas de NPs orientadas para aplicaciones en sistemas biológicos, sensores electroquímicos y catálisis, entre otros. Actualmente se desarrollan híbridos nanopartícula/nanotubo; hay interés en el desarrollo de métodos que permitan selectivamente encapsular NPs en el interior de los CNTs o soportarlas en las paredes exteriores; también se desarrollan nanoestructuras híbridas que incluyen funcionalización con diversos tipos de ligandos<sup>77-79</sup>.

Luce prometedor para la electrónica molecular un método que utiliza moléculas como alambres, diodos y resistores. La electrónica molecular permite el diseño y construcción de dispositivos a escala atómica. La conexión escala molecular/macro-escala puede ser realizada con nanoalambres.

La electroquímica ofrece una alternativa simple y controlable para la fabricación de nanoalambres y nanobrechas para la construcción de contactos atómicos metálicos y uniones moleculares. También ha sido utilizada como puerta de entrada al transporte eléctrico de nanoalambres atómicos metálicos y uniones moleculares, es decir, nanoalambres atómicos metálicos y diferentes uniones moleculares pueden ser construidos y estudiados sistemáticamente.

Los métodos electroquímicos han sido acoplados a interruptores de uniones con control mecánico (EC-MCBJ, siglas en inglés para *Electrochemical–Mechanically Controllable Break Junction*) o interruptores con control por microscopía de efecto túnel (EC-STMBJ, siglas en inglés para *Electrochemical-Scanning Tunneling Microscopy Break Junction*), para la fabricación de puntos de contacto metálicos y uniones metal/molécula/metal. Los metales de interés son electrodepositados (ej. Au, Cu, Fe, Pd) de manera controlada sobre el electrodo seleccionado (sobre el chip para MCBJ o sobre la punta para STMBJ) para realizar el contacto metálico. Entonces varios alambres metálicos atómicos y uniones moleculares pueden ser sistemáticamente fabricados y caracterizados.

Se han hecho medidas y análisis de conductancia cuantizada y de histogramas de conductancia de alambres metálicos (Au y Cu por EQ-MCBJ y Cu, Pd y Fe por EQ-STMBJ). Las propiedades de transporte de moléculas en las uniones pueden también ser investigadas mediante electroquímica convencional y electroquímica asistida con métodos MCBJ y STMBJ. El método EC-MCBJ permite el control de nanobrechas en el intervalo 0-10 nm, con acceso a altos estados de conductancia de uniones moleculares correspondiente a configuraciones estables, mientras que EC-STMBJ puede detectar ambas, altas y bajas conductancias de uniones moleculares. Esto refleja el hecho de que las medidas EC-MCBJ se realizan a una distancia *gap* fija, permitiendo la relajación de las moléculas a su conformación más estable, mientras que EC-STMBJ puede registrar la conductancia asociada a cambios dinámicos conformacionales. La conductancia de átomos/moléculas sencillas se determina por sus propiedades intrínsecas así como por otros factores tales como configuración u orientación de la molécula en la unión, la naturaleza química y física de contactos metal-molécula y la influencia del medio ambiente incluyendo pH, temperatura y adsorción de especies. Un desarrollo posterior de los métodos EC-MCBJ y EC-STMBJ los podría combinar con la espectroscopia Raman amplificada por dispersión superficial (SERS, siglas en inglés para *Surface Enhanced Raman Scattering Spectroscopy*) para generar información estructural detallada sobre moléculas en la unión, contacto metal/molécula e interfase electrodo/electrolito. Por su

simplicidad, controlabilidad y bajo costo, la electroquímica juega un importante papel en el campo de los microdispositivos y la nanoelectrónica<sup>54</sup>.

#### 4.6. Nanoelectrodos

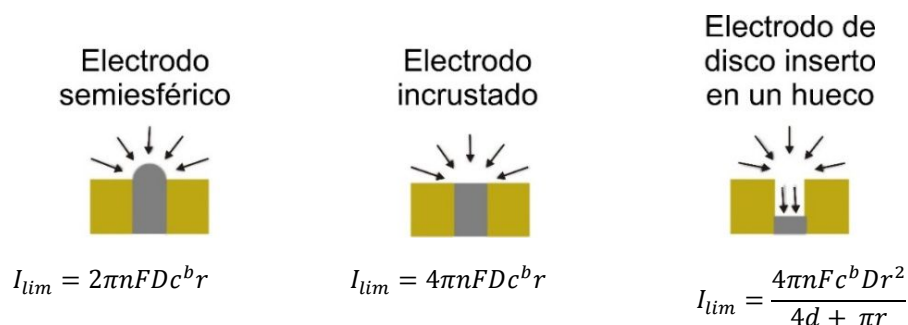
La preparación electroquímica, caracterización y aplicación de nanoelectrodos es en la actualidad un área de intensos estudios y con mucha y variada aplicabilidad<sup>11</sup>. Las dimensiones críticas de nanoelectrodos son aquellas que han sido establecidas en nanociencia y nanotecnología. El propósito es alcanzar dimensiones moleculares. Este decrecimiento en tamaño permite medidas cinéticas en experimentos en el estado estacionario, el estudio de reacciones químicas y electroquímicas rápidas y su uso en mapeo electroquímico de superficies e interfases. En sistemas analíticos se obtienen tiempos de respuesta más cortos (ej. para alcanzar el máximo de la señal en experimentos potencioy amperométricos o para la deposición en voltametría de redisolución). También hay un incremento en los valores de la relación corriente faradaica/corriente de carga.

Debido a sus dimensiones, es posible su empaquetado en microdispositivos<sup>80</sup> (figura 4.12). Los arreglos de nanoelectrodos (AsNE) pueden posicionarse como individualidades a diferentes potenciales, ser recubiertos con diferentes capas y ser localizados en diferentes regiones de la muestra matriz, para de esa forma detectar y recoger información en diferentes particularidades de la muestra bajo investigación.

Dos metodologías para la producción de nanoelectrodos están en desarrollo:

- (i) El decapado electroquímico de nanoalambres en conos, seguido por su aislamiento con un material apropiado, excepto en la punta, generando nanoelectrodos individuales<sup>80</sup>.
- (ii) Deposición controlada de partículas en superficies y capas metálicas en nanoporos de membranas poliméricas y plantillas, generándose ensambles (EsNE, colección de nanoelectrodos sin mucho ordenamiento) y nanoarreglos (AsNE, colección ordenada) de electrodos<sup>81-84</sup>.

Se han preparado EsNE mediante arreglos en disco, por electrodeposición de metales en membranas porosas poliméricas (policarbonatos). Mediante la técnica “*sputtering*” se prepara una película metálica en un lado de la membrana, que puede ser usada como electrodo para subsecuentes electrodeposiciones en los poros. Myrick *et al.*<sup>84</sup> han reportado dos procedimientos para la preparación de arreglos de nanoelectrodos basados en el



**Fig. 4.12:** Diferentes formas de empaquetar nanoelectrodos y la matemática involucrada en cada una.

método electroquímico: en el primero, se depositó cobre en un lado de la membrana, seguido por electrodeposición de oro en los poros; el cobre es entonces removido y un arreglo de nanoelectrodos de oro es expuesto. En el otro caso, se prepararon nanoelectrodos de oro mediante la técnica electroquímica de redisolución. Koehne *et al.*<sup>85</sup> han reportado la fabricación de AsNE a partir de nanotubos de carbón y, en combinación con microlitografía, han ido a los nanotubos individuales. Es importante que el espaciamiento entre nanotubos sea controlable y en consecuencia, las propiedades electroquímicas pueden ser manipuladas. El radio de nanotubos individuales fue de 17 nm y el promedio de espaciamiento entre nanotubos de 1,3  $\mu\text{m}$  para un AsNE de baja densidad.

La preparación electroquímica de nanopuntas metálicas tiene aplicaciones en analítica, fisicoquímica y electrocatálisis. Por electrodeposición se obtienen nanoelectrodos hemisféricos bien formados. El tamaño y la geometría de tales electrodos son verificados por voltametría, coulombimetría y microscopía de barrido electroquímico. Por selección de un tiempo de deposición apropiado, y manteniendo la concentración del ion metálico suficientemente baja, se puede controlar la cantidad de metal depositado para obtener un electrodo plano y pulible<sup>7</sup>.

Los CNTs son sistemas ligeros, huecos y porosos que tienen alta resistencia mecánica y, por tanto, interesantes para el reforzamiento estructural de materiales y la formación de materiales compuestos de bajo peso, alta resistencia a la tracción y enorme elasticidad; son además altamente conductores de la electricidad. Los CNTs son preparados principalmente por ablación laser, deposición química de vapor y descarga de arco. En este último caso, se produce una descarga eléctrica continua entre dos electrodos enfrentados dentro de una atmósfera inerte a baja presión; por los electrodos de grafito pasa una corriente intensa (cientos de amperios) la cual sublima los átomos de carbono de la superficie de los electrodos, formando un plasma alrededor de estos. Con estas técnicas se obtienen nanotubos monocapa y multicapa de unas 50 micras de longitud<sup>86-93</sup>.

Se han preparado nanoclústeres de CNTs/Nafión y se ha encontrado que poseen excelente actividad catalítica hacia algunos compuestos orgánicos (carbohidratos, NADH, homocisteína). También con CNTs/polipirrol y CNTs/polianilina por copolimerización química o electroquímica, con alta estabilidad y conductividad, apropiados para sensores y catalizadores<sup>94-97</sup>.

Es numerosa la investigación nanotecnológica dedicada a la funcionalización de nanotubos con miras a su aplicación en catálisis, sensores, energía y electroanálisis. La funcionalización de CNTs con compuestos orgánicos ha encontrado amplia aplicación en las áreas antes mencionadas y en medicina. La funcionalización con NPs metálicas y los nanocompositos de hidróxidos/óxidos de metales de transición con CNTs generan NMs que muestran excelentes propiedades electroquímicas y variadas aplicaciones<sup>90-92</sup>. Los materiales carbonáceos contienen estructuras especialmente apropiadas para el desarrollo de biosensores electroquímicos. En particular, los nanotubos y nanofibras de carbono poseen conductividades, áreas superficiales, funcionalidades químicas y biocompatibilidades que los hacen ideales para el desarrollo de biosensores específicos<sup>94-97</sup>.

En electroquímica, el desarrollo de materiales porosos conduce a la posterior preparación de electrodos porosos, con aplicación en catálisis, eliminación de contaminantes, celdas de combustible, baterías y sensores. Estos materiales son también utilizados como electrodos semiconductores, polímeros conductores y metálicos. Mención especial se debe hacer al platino poroso por su estabilidad y actividad catalítica, que estimulan su estudio y amplían su aplicabilidad. El desarrollo de platino poroso con grano pequeño y gran superficie es de gran interés, realizándose continuamente numerosas investigaciones para la expansión de su superficie<sup>98-101</sup>.

#### 4.6.1. *Electrodos impresos*

Se ha utilizado tecnología de impresión (fotolitografía, fotoelectroquímica) en la preparación de nanoelectrodos tipo base carbón, plástico, cerámica, con diferentes dopantes para mejorar la transferencia electrónica y con agentes selectivos para la captura de analitos de interés. Los depósitos pueden incluir agentes tales como metales, moléculas complejantes, enzimas inmovilizadas o agentes de afinidad (ej., anticuerpos), catalogándose entonces los electrodos como modificados por metal, complejante, enzima o afinidad. Con técnicas electroquímicas y diversos electrodos se han realizado nano y pico determinaciones. Se han utilizado electrodos dopados con átomos de oro y plata o recubiertos con oro, mercurio, bismuto y níquel para monitorear metales y químicos contaminantes y dañinos en fluidos biológicos, con límites de detección de ng/mL. Los electrodos impresos modificados con enzimas han sido utilizados para detectar actividad enzimática, metabolitos de pesticidas, compuestos fenólicos, metales pesados, colesterol y glucosa en matrices biológicas a niveles de ng/mL, mientras que los electrodos impresos modificados con anticuerpos se han utilizado en la detección de antígenos en biomatrices a niveles de pg/mL<sup>102-111</sup>.

En cuanto al tratamiento de efluentes industriales se elaboran “*electrodos eficientemente modificados mediante nanotecnología para la eliminación de metales pesados en efluentes industriales*”<sup>112</sup>. Con la inclusión de NPs de oro y nanotubos de carbono en su superficie se pretende mejorar la eficiencia del proceso y un menor consumo energético.

Se obtiene:

- Mayor capacidad de retención de metales.
- Aumentar los centros activos de nucleación en la electrodeposición, aumentando su ciclo de vida y disminuyendo su coste de mantenimiento.
- Mayor calidad del depósito generado, más ordenado, con estructura metálica más uniforme que permitirá mejorar sus características de adherencia y dureza.
- Mayor eficiencia energética debido al aumento de transferencia de carga asociado a centros activos de metales nobles en su superficie.

#### 4.7. **Tecnología electroquímica en nanocristales orgánicos**

Son variados los métodos electroquímicos (sección 4.2) utilizados en la preparación de nanocristales orgánicos, incluyendo su diseño, control del crecimiento, estructura, propiedades y aplicaciones. Estos nanocristales pueden ofrecer ventajas prácticas adicionales.

les, comparado con sus macro-contrapartes; por ejemplo, tiempos cortos de preparación y control en la síntesis, caracterización sencilla y eficiente, e incorporación de estos NMs en diversos dispositivos<sup>113-118</sup>. Estas propiedades únicas a escala nanométrica conduce a nuevas aplicaciones tales como flexibilidad electrónica, almacenamiento eficiente de energía, con un brillante y promisor futuro en electrónica y nanociencia.

Los semiconductores orgánicos (llamados “metales sintéticos” o “metales orgánicos”) pueden estar constituidos por moléculas simples, moléculas orgánicas de cadena corta (oligómeros) y polímeros orgánicos. Los polímeros orgánicos son utilizados como transductores en sensores químicos y biosensores debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y electroquímicas especiales, que pueden ser utilizadas para convertir la información química, y/o las biointeracciones, en señales ópticas o eléctricas<sup>116</sup>.

Los sólidos de baja dimensionalidad son materiales interesantes por sus propiedades anisotrópicas. Los “*metales unidimensionales*”, tales como los polímeros conjugados, cristales orgánicos y CNTs<sup>117, 118</sup>, son particularmente atractivos por su potencial aplicabilidad en dispositivos flexibles. Muchos cristales orgánicos son aislantes; sin embargo, se les pueden incorporar transportadores de carga para la construcción de dispositivos sofisticados, por ejemplo transistores por efecto de campo (FETs, siglas en inglés para *Field-Effect Transistors*).

Una metodología importante y muy utilizada para la preparación de polímeros conductores es la electrosíntesis orgánica. Los materiales orgánicos son de gran interés por sus aplicaciones electrónicas y la versatilidad en su uso; estos pueden ser procesados en solución para fabricación de circuitos, pantallas, dispositivos de identificación por radio frecuencia sobre sustratos plásticos, deposición por vía no convencional en pantallas e impresoras y la incorporación de funcionalidad en ellos, según el interés y diseño<sup>119</sup>. Los diodos emisores de luz (LEDs) fabricados con polímeros semiconductores resultan atractivos toda vez que pueden ser estampados (*patterned*) fácilmente sobre grandes superficies y sobre cualquier tipo de sustrato, son capaces de emitir en todo el rango del espectro visible y son flexibles.

La litografía es una de las técnicas más populares y desarrolladas. Consiste en el grabado de diferentes superficies a escala micro- y nanométrica, existiendo diferentes técnicas que pueden ser divididas en tradicionales, híbridas, suaves y de barrido<sup>120</sup>. La litografía de barrido se basa en el grabado de imágenes con la ayuda de equipos como el microscopio de fuerza atómica o el microscopio de efecto túnel ya que producen imágenes por movimientos mecánicos. Existen diversas técnicas de litografía de barrido como la oxidación anódica<sup>121-123</sup>, *dip-pen* (DPN) electrostática<sup>124</sup>, electroquímica<sup>125-127</sup>, electrostática asistida por MFA<sup>128,129</sup>, etc. Así, por ejemplo, la nanoelectroquímica acoplada a MFA ha permitido la nanofabricación de estructuras poliméricas con 2 nm de resolución y una periodicidad de 6 nm en condiciones ambientales<sup>130</sup>.

#### 4.8. Puntos cuánticos

El término punto cuántico se utiliza, generalmente, para describir un nanocristal (en nuestro caso de un material semiconductor) con confinamiento cuántico en las tres dimensiones espaciales<sup>2</sup>. Los puntos cuánticos (PCs) son nanocristales compuestos de

elementos de los grupos II-VI, III-V o IV-VI (ej. CdSe, ZnS, FeO) que pueden absorber energía luminosa y emitir fotones a longitudes de onda características o ser solubilizados en ácido para generar iones metálicos electroactivos. Los puntos cuánticos son partículas que han sido reducidas por debajo del tamaño del excitón, radio de Bohr (en el modelo de Bohr, solamente están permitidas aquellas órbitas cuyo momento angular está cuantizado;  $n$  es un número entero que se denomina número cuántico y  $h$  es la constante de Planck =  $6,62 \times 10^{-34}$  J.s. Los radios de las órbitas permitidas son:

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m_e Z e^2} = \frac{n^2}{Z} a_B a_B = 5,2917 \times 10^{-11} m$$

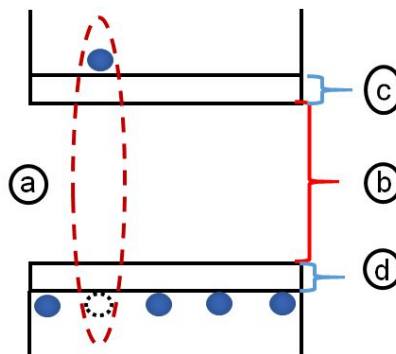
donde  $a_B$  es el radio de Bohr y corresponde al radio de la órbita del electrón del átomo de hidrógeno  $Z = 1$  en su estado fundamental  $n = 1$ ).

$$a_b^* = \epsilon_r \left( \frac{m_e}{\mu} \right) a_B \quad (4.5)$$

donde  $a_b^*$  es el radio Bohr del excitón,  $m_e$  es la masa del electrón,  $\mu$  es la masa reducida y  $\epsilon_r$  es la constante dieléctrica.

Las fronteras físicas de los PCs confinan a los portadores de carga dentro del material (figura 4.13). Este confinamiento da lugar a propiedades inusuales que no se manifiestan en materiales másicos o con tamaños macroscópicos.

Si consideramos PCs esféricos con un diámetro ( $D$ ), el nivel de confinamiento se puede caracterizar por su relación al radio de Bohr ( $a_b^*$ ) del excitón (par electrón/hueco ligados electrostáticamente). El confinamiento fuerte ocurre cuando  $D < 2a_b^*$ , el confinamiento intermedio cuando  $D \sim 2a_b^*$  y el confinamiento se considera débil cuando  $D > 2a_b^*$  <sup>131</sup>.



**Fig. 4.13:** Representación mostrando (a) Excitón (par electrón-hueco); (b) Brecha energética; (c) Energía de confinamiento del electrón excitado; (d) Energía de confinamiento del hueco.

Los puntos cuánticos son nanocrisales coloidales semiconductores que tienen un diámetro de 2 a 10 nm, los más utilizados actualmente son el seleniuro de cadmio (CdSe), el telurio de cadmio (CdTe), el fosfuro de indio (InP) y el arseniuro de indio (InAs). Los puntos cuánticos pueden absorber la luz blanca y volver a emitirla en cuestión de nanosegundos con diferentes bandas prohibidas de energías que corresponden a diferentes combinaciones de partículas. Por lo tanto, diferentes puntos cuánticos pueden emitir la luz fluorescente a

diferentes longitudes de onda (400 a 1350 nm). Por ejemplo, los puntos cuánticos de 2 nm emiten luz verde, mientras que las partículas de 5 nm emiten luz roja<sup>131</sup>.

Los puntos cuánticos pueden ser sintetizados, entre otros métodos, por vía electroquímica/química (EQ/Q)<sup>62</sup> y por vía electroquímica<sup>2,132,133</sup>. En este primer caso la síntesis EQ/Q de puntos cuánticos compuestos de la sal semiconductora genérica MX involucra tres pasos:

- (1) Deposición electroquímica de NPs del metal  $M_0$  desde una solución de iones metálicos  $M^{+n}$
- (2) Oxidación electroquímica de estas partículas metálicas a  $MO_{n/2}$
- (3) Desplazamiento del oxígeno usando HX para producir NPs de MX. Cada partícula nanometálica es convertida en una nanopartícula semiconductora.

La síntesis de puntos cuánticos CdSe sobre una superficie de grafeno ha sido realizada por un método de deposición electroquímica con la utilización de películas de silicio mesoporoso formado como plantilla sobre la superficie del grafeno. Mediante técnicas electroquímicas se pueden autoensamblar arreglos altamente ordenados de puntos cuánticos. Una plantilla es creada por reacción iónica en una interfase metal/electrolito que resulta en un arreglo espontáneo de nanoestructuras, incluyendo puntos cuánticos sobre el metal.

Se ha realizado la síntesis de puntos cuánticos de CdS sobre arreglos de nanotubos de  $TiO_2$  y nanocompuestos coaxiales de CdS- $TiO_2$  formados con nanotubos vía reducción catódica y electrodeposición<sup>133</sup>.

El método solvotermal consiste en la descomposición de precursores orgánicos de los metales a elevadas temperaturas que se lleva a cabo en disolventes orgánicos de alto punto de ebullición y en presencia de surfactantes<sup>134</sup>. Es una de las estrategias más poderosas empleadas para la síntesis y cristalización de varios tipos de NPs<sup>135</sup>; este método es el mejor a la hora de controlar el tamaño y la forma de las NPs, permitiendo obtener diámetros medios entre 4 y 18 nm.

La incorporación de eNPs con propiedades especiales en matrices poliméricas ha ganado un gran interés gracias a los cambios significativos en propiedades térmicas, ópticas, eléctricas y magnéticas que son conferidas a los nanocompuestos finales en comparación a la matriz pura. Estas propiedades especiales dependen no solo de la morfología (tamaño y forma), propiedades superficiales y organización en amplio rango de las NPs, sino también de la estructura de los nanocompuestos.

Recientemente los nanocompuestos poliméricos con propiedades magnéticas han despertado gran interés; no solo por el valor científico de entender sus propiedades, sino también por sus numerosas aplicaciones<sup>136</sup>. Entre ellas las más usuales están en los campos de sensores y transductores, dispositivos electrónicos, almacenamiento magnético, absorción electromagnética y de microondas, y actuadores magnéticos.

#### Agradecimiento

Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Venezuela, por su apoyo.

## Referencias

1. A Aslani. Microscopy Methods in Nanochemistry. En: Current microscopy contributions to advances in science and technology. A Méndez-Vilas (Ed.). Formatex Research Center, Microscopy Book Series, 5(2), 1291-1311 (2012). ISBN (13): 978-84-939843-6-6
2. J Márquez, OP Márquez. Electrochemical synthesis of micro- and nano-electrodes and arrays. Analytical applications. En: Recent Advances in Electrochemical Research. R Tremont (Ed.). Transworld Research Network, India, 1, 1-37 (2012).
3. RW Murray. Nanoelectrochemistry: Metal Nanoparticles, Nanoelectrodes and Nanopores. **Chem. Rev.**, **108**, 2688-2720 (2008).
4. T Mubita, OP Márquez, J Márquez. Preparación de electrocatalizadores Ru/Pd/Mo para oxidar moléculas orgánicas pequeñas. Tesis Licenciatura. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela (2006).
5. AS Edelstein, RC Cammarata (Eds.). Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications. PA:IoP Publishing, Bristol (1996).
6. CNR Rao, A Müller, AK Cheetham (Eds.). Nanomaterials Chemistry. Recent Developments and New Directions. Wiley-VCH, Weinheim (2007).
7. I Matsui. Nanoparticles for electronic device applications: A brief Review. **J. Chem. Eng. (Jpn.)**, **38(8)**, 535-546 (2005).
8. F Li, B Zhang, S Dong, E Wang. A novel method of electrodepositing highly disperse nanopalladium particles on glassy carbon electrode. **Electrochim. Acta**, **42(16)**, 2563-2568 (1997).
9. J Velmurugan, MV Mirkin. Fabrication of Nanoelectrodes and Metal Clusters by Electrodeposition. **Chem. Phys. Chem.**, **11**, 3011-3017 (2010).
10. Y Xia. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. **Adv. Mater.**, **15**, 353-389 (2003).
11. DJ Pena, B Razavi, PA Smith, JK Mbindyo, MJ Natan, TS Mayer, TE Mallouk, CD Keating. Electrochemical Synthesis of Multi-Material Nanowires as Building Blocks for Functional Nanostructures. **Mat. Res. Soc. Symp.**, **636**, D461-D466 (2001).
12. DA Bonnell (Ed.). Scanning tunneling microscopy and spectroscopy. Methods and Applications. VCH Publishers Inc., New York (1993).
13. PW Murray, F Besenbacher, I Stensgaard. Reactions on Single-Crystal Metal Surfaces Studied with Scanning Tunneling Microscopy. **Isr. J. Chem.**, **36**, 25-43 (1996).
14. D Sarid. Scanning force Microscopy. Oxford University Press, New York (1991).
15. JKwak, AJ Bard. Scanning Electrochemical Microscopy. Theory of the Feedback Mode. **Anal. Chem.**, **61**, 1221-1227 (1989).
16. AJ Bard, FR Fan, MV Mirkin. Scanning Electrochemical Microscopy. En: Electroanalytical Chemistry, AJ Bard (Ed.). Marcel Dekker, New York, 18, 243-373 (1994).
17. P Sun, FO Laforge, TP Abeyweera, SA Rotenberg, J Carpino, MV Mirkin. Scanning electrochemical microscopy of living cells. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, **105**, 443-448 (2008).
18. DS Xu, YJ Xu, DP Chen, GL Guo. Preparation and characterization of CdS nanowire arrays by DC electrodeposition in porous anodic aluminum oxide templates. **Chem. Phys. Lett.**, **325(4)**, 340-344 (2000).
19. Y Yang, HL Chen, YF Mei, JB Chen, XL Wu, XM Bao. Anodic alumina template on Au/Si substrate and preparation of CdS nanowires. **Solid State Commun.**, **123(6-7)**, 279-282 (2002).
20. AJ Bard, LR Faulkner. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, INC., New York (2001).



21. Southampton Group. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Ellis Horwood Limited, London (1990).
22. DD Macdonald. *Transient Techniques in Electrochemistry*. Plenum Press, New York (1977).
23. HD Abruña. *Electrochemical Interfaces. Modern Techniques for In Situ Interface Characterization*. HD Abruña (Ed.). VCH, New York (1991).
24. RJ Nichols. Adsorption of Molecules at Metal Electrodes. J Lipkowski, PN Ross (Eds.). VCH, Weinheim, 7, 347-374 (1992).
25. R Wiesendanger. *Scanning probe microscopy and spectroscopy. Methods and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge (1994).
26. R Wiesendanger, HJ Guentherodt (Eds.). *Scanning Tunneling Microscopy III. Theory of STM and related scanning probe methods*. Springer, Berlin, Germany (1996).
27. RJ Hamers, *Scanning Probe Microscopy in Chemistry*. **J. Phys. Chem.**, **100**, 13103-13120 (1996).
28. RQ Hwang, MC Bartelt. Scanning-tunneling-microscopy studies of metal on metal epitaxy. **Chem. Rev.**, **97**, 1063-1082 (1997).
29. MV Mirkin, BR Horrocks. Electroanalytical Measurements using the Scanning Electrochemical Microscope. **Anal. Chim. Acta**, **406**, 119-146 (2009).
30. AJ Bard, MV Mirkin (Eds.). *Scanning Electrochemical Microscopy*. Marcel Dekker, New York (2001).
31. MV Mirkin, FRF Fan, AJ Bard. Scanning Electrochemical Microscopy. 13. Evaluation of the Tip Shapes of nm-Size Microelectrodes. **J. Electroanal. Chem.**, **328**, 47-62 (1992).
32. S Chiang. Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Small Adsorbed Molecules on Metal Surfaces in an Ultrahigh Vacuum Environment. **Chem. Rev.**, **97**, 1083-1096 (1997).
33. ZL Wang, JL Lee. Electron Microscopy Techniques for Imaging and Analysis of Nanoparticles. En: *Surface Contamination and Precision Cleaning Handbook*. R Kohli, KL Mittal (Eds.). Noyes Publishing (2005).
34. S Ghiang. Introduction: Force and Tunneling Microscopy. **Chem. Rev.**, **97(4)**, 1015-1016 (1997).
35. RJ Hamers, X Chen, ER Frank, SR Higgins, J Shan, Y Wang. Atomically-resolved Investigations of Surface Reaction Chemistry by Scanning Tunneling Microscopy. **Isr. J. Chem.**, **36**, 11-24 (1996).
36. AA Gewirth, BK Niece. Electrochemical applications of in situ scanning probe microscopy. **Chem. Rev.**, **97(4)**, 1129-1162 (1997).
37. K Itaya. In situ scanning tunneling microscopy in electrolyte solutions. **Prog. Surf. Sci.**, **58**, 121-248 (1998).
38. G Friedbacher. Scanning Tunneling Microscopy. En: *Surface and Thin Film Analysis*. H Bubert, H Jenett (Eds.). Wiley-VCH, Alemania, 5, 284-290 (2002).
39. M Sugimasa, J Inukai, K Itaya. Ad-layer of 1,10-Phenanthroline on Cu(111) in Acidic Solution: An *In Situ* STM Study. **J. Electrochem. Soc.**, **150(5)**, E266-E270 (2003).
40. AJ Bard, FRF Fan, J Kwak, O Lev. The Scanning Electrochemical Microscope. **Anal. Chem.**, **61**, 132-138 (1989).
41. MV Mirkin. Recent Advances in Scanning Electrochemical Microscopy (SECM). **Anal. Chem.**, **68**, 177A-182A (1996).
42. G Meyer, NM Amer. Erratum: novel optical approach to atomic force microscopy. **Appl. Phys. Lett.**, **53**, 2400-2402 (1988).
43. S Manne, PK Hansma, J Massie, VB Elings, AA Gewirth. Atomic-Resolution Electrochemistry with the Atomic Force Microscope: Copper Deposition on Gold. **Science**, **251**, 183-186 (1991).

44. T Prohaska, G Friedbacher, M Grasserbauer, H Nickel, R Losch, W Schlapp. In-situ investigation of aluminum gallium arsenide multilayer structures under inert and reactive media by atomic-force microscopy. **Anal. Chem.**, **67**, 1530-1535 (1995).
45. R O'Hayre, G Feng, WD Nix, FB Prinz. Quantitative Impedance Measurement Using Atomic Force Microscopy. **J. Appl. Phys.**, **96(6)**, 3540-3549 (2004).
46. SY Ding, ZQ Tian. A breakthrough in the chemical imaging of single molecule: sub-nm tip-enhanced Raman spectroscopy. **National Science Review**, **1(1)**, 4-5 (2014).
47. KM Kost, DE Bartak, B Kazee, T Kuwana. Electrodeposition of palladium, iridium, ruthenium, and platinum in poly(4-vinylpyridine) films for electrocatalysis. **Anal. Chem.**, **62(2)**, 151-157 (1990).
48. T Abe, M Kaneko. Reduction catalysis by metal complexes confined in a polymer. **Prog. Polym. Sci.**, **28(10)**, 1441-1481 (2003).
49. Y Martínez, R Hernández, C Borrás, OP Márquez, R Ortíz, M Choy, J Márquez. Reducción Electroquímica del dióxido de carbono sobre electrodos modificados con partículas metálicas. **Universidad, Ciencia y Tecnología**, **5(18)**, 59-64 (2001).
50. R Ortíz, OP Márquez, J Márquez, C Gutiérrez. Spectroelectrochemical Evaluation of Rh Microparticles as Electrocatalyst for Carbon Monoxide and Formic Acid Oxidation. **J. Electroanal. Chem.**, **390**, 99-107 (1995).
51. M Pumera. The electrochemistry of carbon nanotubes: fundamentals and applications. **Chemistry**, **15(20)**, 4970-4978 (2009).
52. TGao, G Meng, Y Wang, S Sun, L Zhang. Electrochemical synthesis of copper nanowires. **J. Phys. Condens. Matter.**, **14**, 355-363 (2002).
53. CS Barin, AN Correia, SA Machado, LA Avaca. The Effect of Concentration on the Electrocrystallization Mechanism for Copper on Platinum Ultramicroelectrodes. **J. Braz. Chem. Soc.**, **11(2)**, 175-181 (2000).
54. JH Tian, Y Yang, XS Zhou, B Schçllhorn, E Maisonhaute, ZB Chen, FZ Yang, Y Chen, C Amatore, BW Mao, ZQ Tian. Electrochemically Assisted Fabrication of Metal Atomic Wires and Molecular Junctions by MCBJ and STM-BJ Methods. **Chem. Phys. Chem.**, **11**, 2745-2755 (2010).
55. KQ Peng, J Zhu. Simultaneous gold deposition and formation of silicon nanowire arrays. **J. Electroanal. Chem.**, **558(20)**, 35-39 (2003).
56. H Boo, H Kim. Electrochemical preparation of nanosize porous platinum films and their properties. **Anal. Sci.**, **(17)**, A77-A80 (2001).
57. RB Morris, DJ Franta, HS White. Electrochemistry at Pt band electrodes of with approaching molecular dimensions. Breakdown of transport equations at very small electrodes. **J. Phys. Chem.**, **91**, 3559-3564 (1987).
58. JD Seibold, ER Scott, HS White. Diffusional transport to nanoscopic band electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, **264**, 281-289 (1989).
59. MP Nagale, I Fritsch. Individually addressable, submicrometer band electrode arrays - 1 - fabrication from multilayered materials. **Anal. Chem.**, **70**, 2902-2907 (1998).
60. MP Nagale, I Fritsch. Individually Addressable Submicrometer Band Electrode Arrays- 2 - Electrochemical Characterization. **Anal. Chem.**, **70**, 2908-2913 (1998).
61. CS Henry, I Fritsch. Microcavities containing individually addressable recessed microdisk and tubular nanoband electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, **146**, 3367-3373 (1999).
62. RM Penner, MJHeben, TL Longin, NS Lewis. Fabrication and use of nanometer-sized electrodes in Electrochemistry. **Science**, **250**, 1118-1121 (1990).

- 
63. IY Molina, LM Plyasova, ER Savinova. Electrocrystallization of Pt on Au substrates. XRD study. Borskov Institute of Catalysis, Russia, 280-287 (2007).
  64. XD Wang, ZL Wang. Nanobelts and Nanowires of Functional Oxides. En: Nanoengineering of Structural, Functional and Smart Materials. MJ Schulz (Ed.). CRC Press, 4, 265-296 (2004).
  65. ZLWang. Nanobelts, Nanowires and Nanodiskettes of Semiconducting Oxides – from materials to nano-devices. **Adv. Mater.**, **15**, 432-436 (2003).
  66. T Mubita, OP Márquez, J Márquez. Evaluación micrográfica y voltamétrica de electrocatalizadores soportados en molibdeno. Libro de memorias del VIII Congreso Venezolano de Química, CD (2007).
  67. L Manfredy, Y Balladores, OP Márquez, J Márquez, Y Martínez. Preparación de electrocatalizadores Pt-Ru-Pd soportados sobre carbón vítreo para la oxidación de metanol. Libro de memorias del VIII Congreso Venezolano de Química, CD (2007).
  68. RO Nuñez, UJ Jáuregui. Las Nanopartículas como portadores de fármacos: Características y perspectivas. **CENIC**. **3(43)**, 43-68 (2012).
  69. G Doria, J Conde, B Veigas, L Giestas, C Almeida, M Assunção, J Rosa, P Baptista. Noble Metal Nanoparticles for Biosensing Applications. Ciencias aplicadas e interdisciplinarias-Nanotecnología. **Virtual-Pro**, Mayo (2012).
  70. DM Bruls, TH Evers, JAH Kahlman, PJW van Lankvelt, M Ovsyanko, EGM Pelssers, JHB Schleipen, FK de Theije, CA Verschuren, T van der Wijk, JBA van Zon, WU Dittmer, AHJ Immink, JH Nieuwenhuis, MWJ Prins. Rapid integrated biosensor for multiplexed immunoassays based on actuated magnetic nanoparticles. **Lab. Chip.**, **9**, 3504–3510 (2009).
  71. MS Dresselhaus, YM Lin, O Rabin, MR Black, G Dresselhaus. Nanowires. En: Handbook of Nanotechnology. B Bhushan (Ed.). Springer-Verlag, Berlin, 99-119 (2004).
  72. TL Wade, JE Wegrowe. Template Synthesis of Nanomaterials. **Eur. Phys. J. Appl. Phys.**, **29(1)**, 3-22 (2005).
  73. A Huczko. Template-based synthesis of nanomaterials. **Appl. Phys.**, **70(4)**, 365-376 (2000).
  74. G Meng, A Cao, JY Cheng, A Vijayaraghavan, YJ Jung, M Shima, PM Ajayan. Ordered Ni nanowire tip arrays sticking out of the anodic aluminum oxide template. **J. Appl. Phys.**, **97(6)**, 64303-64305 (2005).
  75. H Gomez, G Riveros, A Cortes, RE Marotti, EA Dalchiele. Crystallographically-oriented single crystalline copper nanowire arrays electrochemically grown into nanoporous anodic alumina templates. **Appl. Phys.**, **A81**, 17-24 (2005).
  76. G Riveros, S Green, H Gómez, RE Marotti, EA Dalchiele. Silver nanowire arrays electrochemically grown into nanoporous anodic alumina templates. **Nanotechnology**, **17(2)**, 561–570 (2006).
  77. DWM Arrigan. Nanoelectrodes, nanoelectrode arrays and their applications. **Analyst**, **129**, 1157-1165 (2004).
  78. K Gong, Y Yan, M Zhang, L Su, S Xiong, L Mao. Electrochemistry and Electroanalytical Applications of Carbon Nanotubes: A Review. **Anal. Sci.**, **21**, 1383-1393 (2005).
  79. ET Thostenson, ZF Ren, TW Chou. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Compos. Sci. Technol.**, **61**, 1899–1912 (2001).
  80. RM Penner, CR Martin. Preparation and Electrochemical Characterization of Ultramicroelectrode Ensembles. **Anal. Chem.**, **59**, 2625-2530 (1987).
  81. K Márquez, R Ortíz, JW Schultze, OP Márquez, J Márquez, G Staikov. In situ FTIR monitoring of Ag and Au electrodeposition on glassy carbon and silicon. **Electrochim.Acta**, **48**, 711-720 (2003).

82. K Márquez, JW Schultze, G Staikov, R Ortíz, OP Márquez, J Márquez. Deposition Kinetics of the components during Ag-Au alloy formation on silicon and glassy carbon electrodes. 53rd ISE Meeting, Düsseldorf, Germany, 3203-3204 (2002).
83. MS Hu, HL Chen, CH Chen, LS Hong, BR Huang, KH Chen, LC Chen. Photosensitive gold nanoparticle-embedded dielectric material. **Nature Materials**, **5**, 102-106 (2006).
84. MS Doescher, U Evans, PE Colavita, PGMiney, ML Myrick. Construction of a Nanowell Electrode Array by Electrochemical Gold Stripping and Ion Bombardment. **Electrochem. Solid-State Lett.**, **6**, C112-C115 (2003).
85. J Li, HT Ng, A Cassell, W Fan, H Chen, J Koehne, J Han, M Meyyappan. Development of Nano Biosensors for Diverse Applications. **NanoLetters**, **3**, 597-602 (2003).
86. JW Che, T Cagin, WA Goddard. Thermal conductivity of carbon nanotubes. **Nanotechnology**, **11**, 65-69 (2000).
87. ET Thostenson, CY Li, TW Chou. Nanocomposites in context. **Compos. Sci. Technol.**, **65**, 491-516 (2005).
88. G Maruccio, R Cingolani, R Rinaldi. Projecting the nanoworld: concepts, results and perspectives of molecular electronics. **J. Mater. Chem.**, **14**, 542-54 (2004).
89. J Wang, M Musameh, Y Lin. Solubilization of Carbon Nanotubes by Nafion toward the Preparation of Amperometric Biosensors. **J. Am. Chem. Soc.**, **125(9)**, 2408-2409 (2003).
90. L Wang, J Wang, F Zhou. Direct electrochemistry of catalase at a gold electrode modified with single-wall carbon nanotubes. **Electroanalysis**, **16**, 627-632 (2004).
91. M Wang, Y Shen, Y Liu, T Wang, F Zhao, B Liu, S Dong. Direct electrochemistry of microperoxidase 11 using modified carbon nanotube electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, **578(1)**, 121-127 (2005).
92. J Yan, H Zhou, P Yu, L Su, L Mao. Rational functionalization of carbon nanotubes leading to electrochemical devices with striking applications. **Adv. Mater.**, **20(5)**, 2899-2906 (2008).
93. J Yan, H Zhou, P Yu, L Su, L Mao. A general electrochemical approach to deposition of metal hydroxide/oxide nanostructures onto carbon nanotubes. **Electrochem. Commun.**, **10(5)**, 761-765 (2008).
94. SN Kim, JF Rusling, F Papadimitrakopoulos. Carbon nanotubes for electronic and electrochemical detection of biomolecules. **Adv. Mater.**, **19**, 3214-3228 (2007).
95. YH Lin, W Yantasee, J Wang. Carbon nanotubes CNTs for the development of electrochemical biosensors. **Frontiers in Bioscience**, **10**, 492-505 (2005).
96. M Pumera, S Sanchez, I Ichinose, J Tang. Electrochemical nanobiosensors. **Sensors and Actuators B-Chem.**, **123**, 1195-1205 (2007).
97. M Trojanowicz. Analytical applications of carbon nanotubes: a review. **Trac. Trends. Anal. Chem.**, **25**, 480-489 (2006).
98. H Boo, H Kim. Electrochemical Preparation of Nano Size Porous Platinum Films and Their Properties. **Anal. Sci.**, **17**, a77-a80 (2001).
99. B Zhang, J Galusha, PG Shiozawa, G Wang, AJ Bergren, RM Jones, RJ White, EN Ervin, CC Cauley, HS White. Bench-top method for fabricating glass-sealed nanodisk electrodes, glass nanopore electrodes, and glass nanopore membranes of controlled size. **Anal. Chem.**, **79**, 4778-4787 (2007).
100. Y Li, D Bergman, B Zhang. Preparation and Electrochemical response of 1-3 nm Pt disk electrodes. **Anal. Chem.**, **81**, 5496-5502 (2009).
101. a) S Chen, A Kucernak. Electrodeposition of Platinum on Nanometer-Sized Carbon Electrodes. **J. Phys. Chem.**, **B107**, 8392-8402 (2003); b) LE Barrosse-Antle, L Xiao, GG Wildgoose, R Baron, CJ Salter. A

- Crossley, RG Compton. The expansion/contraction of gold microparticles during voltammetrically induced amalgamation leads to mechanical instability. **New J. Chem.**, **31**, 2071-2075 (2007).
102. P Ugo, LM Moretto, F Vezza. Ionomer-Coated Electrodes and Nanoelectrode Ensembles as Electrochemical Environmental Sensors: Recent Advances and Prospects. **Chem. Phys. Chem.**, **3(11)**, 917-925 (2002).
103. VP Menon, CR Martin. Fabrication and evaluation of nanoelectrode ensembles. **Anal. Chem.**, **67**, 1920-1928 (1995).
104. U Evans, PE Colavita, MS Doescher, M Schiza, ML Myricks. Construction and Characterization of a Nanowell Electrode Array. **Nano Lett.**, **2**, 641-645 (2002).
105. MS Doescher, U Evans, PE Colavita, PG Miney, ML Myricks. Construction of a Nanowell Electrode Array by Electrochemical Gold Stripping and Ion Bombardment. **Electrochem. Solid-State. Lett.**, **6**, C112-C115 (2003).
106. J Koehne, J Li, AM Cassell, H Chen, Q Ye, HT Ng, J Han, M Meyyappan. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly. **J. Mater. Chem.**, **14**, 676-684 (2004).
107. PV Dudin, ME Snowden, JV Macpherson, PR Unwin. Electrochemistry at nanoscale electrodes: individual single-walled carbon nanotubes (SWNTs) and SWNT-templated metal nanowires. **ACS Nano**, **5(12)**, 10017-10025 (2011).
108. NL Pocard, DC Alsmeyer, RL McCreery, TX Neenan, MR Callstrom. Doped glassy carbon: a new material for electrocatalysis. **J. Mater. Chem.**, **2**, 771-784 (1992).
109. ZL Wang. Theme issue: inorganic nanotubes and nanowires. **J. Mater. Chem.**, **19**, 826-827 (2009).
110. VWS Hung, K Kerman. Carbon Nanotubes: Advances, Integration and Applications to Printable Electrode-Based Biosensors. En: *Nanobiosensors and Nanobioanalyses*. MC Vestergaard *et al.* (Eds.). Springer, Japan, 13, 271-289 (2015).
111. NAM Said, KT Womey, VI Ogurtsov, DWM Arrigan, G Herzog. Fabrication and electrochemical characterization of micro and nanoelectrode arrays for Sensor Application. **J. Phys: Conference Series**, **307(1)**, 012052 (2011).
112. a) AK Mishra. *Nanocomposites in Wastewater Treatment*. CRC Press (2014). b) RS Marks, I Abdulhalim. *Nanomaterials for Water Management: Signal Amplification for Biosensing from Nanostructures*. CRC Press (2015).
113. OP Márquez, J Márquez. Electrochemical Synthesis, electrical and optical properties and applications of organic semiconductors. En: *Recent Advances in Electrochemical Research*. RJ Tremont (Ed.). Transworld Research Network, T. C., Kerala, India, 3, 75-113 (2012).
114. J Márquez, OP Márquez. Síntesis Electroquímica y Propiedades de Polimetoxibencenos. **Rev. LatinAm. Metal. Mater.**, **27(1)**, 3-12 (2007).
115. SA López-Rivera, B Fontal, OP Márquez, J Márquez. High pressure conductivity and photoconductivity of polyveratrole. **Polym. Bull.**, **54(4-5)**, 291-301 (2005).
116. JF Rubinson, HB Mark Jr. *Conductive Polymers and Polymer Electrolytes: From Biology to Photovoltaics*. ACS, Washington DC (2002).
117. S Roth, D Carroll. *One-Dimensional Metals: Conjugated polymers, Organic Crystals, Carbon Nanotubes*. Wiley-VCH (2004). ISBN: 3527307494.
118. ZM Wang (Ed.). *One-Dimensional Nanostructures*. 1st edition. Springer (2008). ISBN 978-0-387-74132-1
119. C Reese, Z Bao. Organic Single-Crystal field-effect transistor. **Materials Today**, **10(3)**, 20-27 (2007).

120. H Saavedra, T Mullen, P Zhang, D Dewey, S Claridge, P Weiss. Hybrid Strategies in Nanolithography. **Reports on Progress in Physics**, **73**, 1-40 (2010).
121. AE Gordon, RT Fayfield, DD Litfin, TK Higman. Mechanisms of surface anodization produced by scanning probe microscopes. **J. Vacuum Sci. and Tech.**, **B13**, 2805-2808 (1995).
122. E Dubois, JL Bubendorff. Kinetics of scanned probe oxidation: space-charge limited growth. **J. Appl. Phys.**, **87**, 8148-8154 (2000).
123. CR Kinser, MJ Schmitz, MC Hersam. Kinetics and mechanism of atomic force microscope local oxidation on hydrogen-passivated silicon in inert organic solvents. **Adv. Mater.**, **18**, 1377-1380 (2006).
124. L Ding, Y Li, HB Chu, CQ Li, ZH Yang, WW Zhou, ZK Tang. High speed atomic force microscope lithography driven by electrostatic interaction. **Appl. Phys. Lett.**, **91**, 023121 (2007).
125. BW Maynor, SF Filocamo, MW Grinstaff, J Liu. Direct-writing of polymer nanostructures: poly(thiophene) nanowires on semiconducting and insulating surfaces. **J. Am. Chem. Soc.**, **124**, 522-523 (2002).
126. G Garwal, RR Naik, MO Stone. Immobilization of histidine-tagged proteins on nickel by electrochemical dip pen nanolithography. **J. Am. Chem. Soc.**, **125**, 7408-7412 (2003).
127. AB Braunschweig, AJ Senesi, CA Mirkin. Redox-activating dip-pen nanolithography (RA-DPN). **J. Am. Chem. Soc.**, **131**, 922-923 (2009).
128. SF Lyuksyutov, RA Vaia, PB Paramonov, S Juhl, L Waterhouse, RM Ralich, G Sigalov, E Sancaktar. Electrostatic nanolithography in polymers using Atomic force microscopy. **Nat. Mat.**, **2**, 468-472 (2003).
129. S Juhl, D Phillips, RA Vaia, SF Lyuksyutov, PB Paramonov. Precise formation of nanoscopic dots on polystyrene film using z- lift electrostatic lithography. **Appl. Phys. Lett.**, **85**, 3836-3838 (2004).
130. RV Martínez, NS Losilla, J Martínez, R García. Nanofabricación de estructuras poliméricas con 2 nm de resolución y una periodicidad de 6nm mediante AFM en condiciones ambiente. Resumen VI Congreso Español de Fuerzas y Túnel, 22-25 septiembre, Segovia-España (2008).
131. M López-López, VH Méndez-García. Autoensamblado de Puntos Cuánticos Semiconductores. **Cinvestav**, **27**, 44-49 (2008).
132. ZW Pan, ZR Dai, ZL Wang. Synthesis, structure and growth mechanism of oxide nanowires, nanotubes and nanobelts. En: Quantum Dots and Nanowires. S Bandyopadhyay, NS Nalwa (Eds.). American Scientific Publishers, 5,193-218 (2002).
133. R Pan, Y Wu, K Liew. Investigation of growth mechanism of nano-scaled cadmium sulfide within titanium dioxide nanotubes via solution deposition method. **Appl. Surf. Sci.**, **22**, 6564-6568 (2010).
134. T Hyeon, LS Seong, J Park, Y Chung, NH Bin. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process. **J. Am.Chem. Soc.**,**123**, 12798-12801 (2001).
135. T Charinpanitkul, K Faungnawakij, W Tanthapanichakoon. Review of Recent Research on Nanoparticle Production in Thailand. **Adv. Pow. Tech.**, **19**, 443-457 (2008).
136. H Nathani, S Gubbala, RDK Misra. Magnetic behavior of nickel ferrite-polyethylene nanocomposites synthesized by mechanical milling process. **Mat. Sci. and Eng.**, **B111**, 95-100 (2004).