



UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

Aplicación de materiales 2D pnictógenos como modificadores de electrodos serigrafiados para el desarrollo de sensores electroquímicos

Maria Alejandra Tapia Montesinos



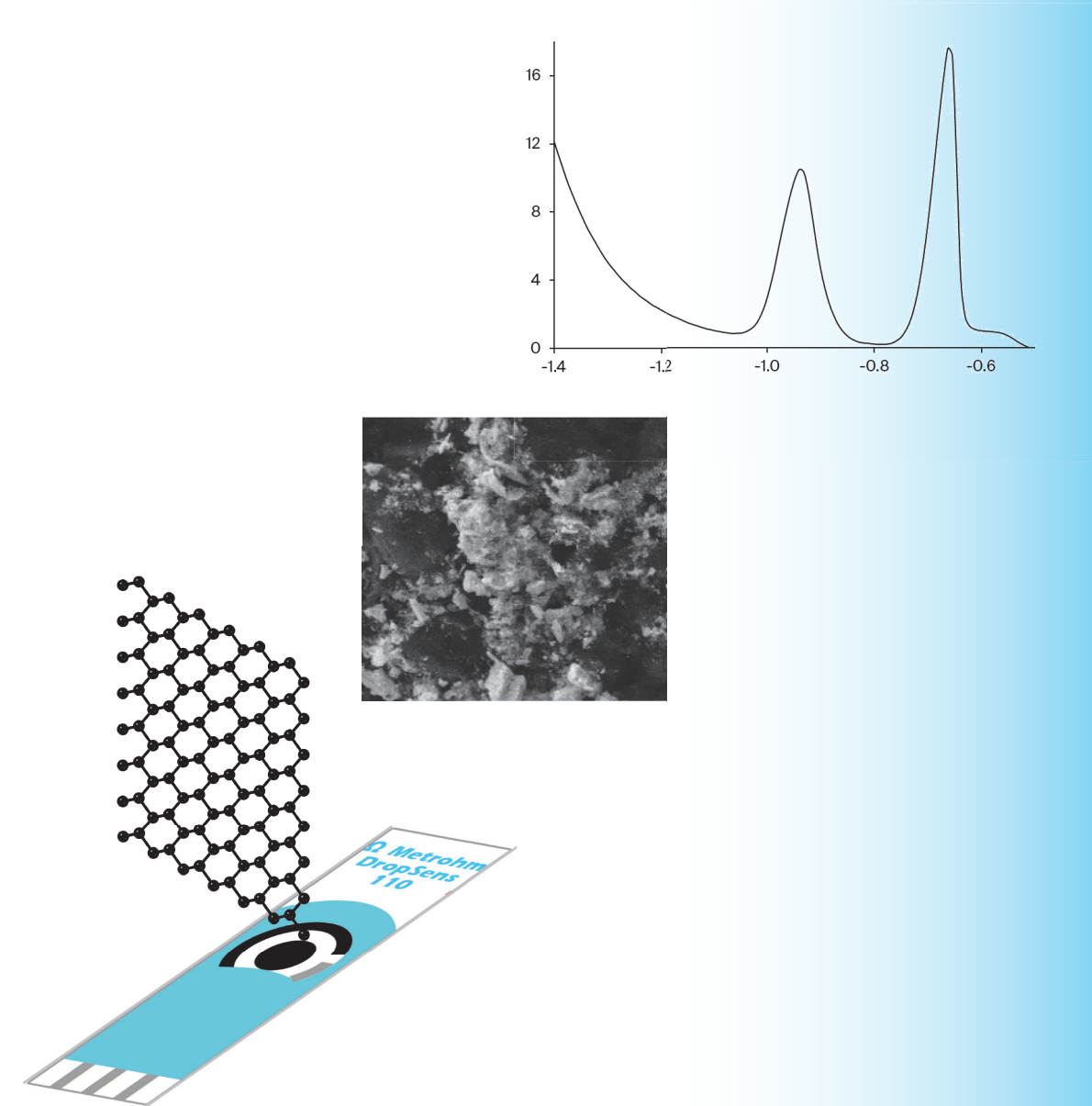
Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – Compartirlqual 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – Compartirlqual 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0. Spain License.**

Aplicación de materiales 2D pnictógenos como modificadores de electrodos serigrafiados para el desarrollo de sensores electroquímicos

MARIA ALEJANDRA TAPIA MONTESINOS





UNIVERSITAT DE
BARCELONA

FACULTAT DE QUÍMICA
DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA I QUÍMICA
ANALÍTICA

PROGRAMA DE DOCTORAT:

Química Analítica i Medi Ambient

**Aplicación de materiales 2D pnictógenos como modificadores de
electrodos serigrafiados para el desarrollo de sensores
electroquímicos**

Memòria presentada per

Maria Alejandra Tapia Montesinos

Per optar al grau de doctor per la Universitat de Barcelona



Direcció:

Dr. José Manuel Díaz Cruz

Dra. Núria Serrano Plana

Tutora:

Dra. Núria Serrano Plana

Universitat de Barcelona

Departament d'Enginyeria Química i Química Analítica

El Dr. José Manuel Díaz Cruz, profesor catedrático del Departament d'Enginyeria Química i Química Analítica de la Universitat de Barcelona y la Dra. Núria Serrano Plana, profesora agregada del mismo departamento,

CERTIFICAN

Que la presente memoria de tesis doctoral, titulada “Aplicación de materiales 2D pnictógenos como modificadores de electrodos serigrafiados para el desarrollo de sensores electroquímicos” ha sido realizada por la Sra. María Alejandra Tapia Montesinos bajo nuestra dirección en el Departament d'Enginyeria Química i Química Analítica y que todos los resultados presentados son fruto de la investigación realizada por la doctoranda.

Barcelona, junio de 2023

Dr. José Manuel Díaz Cruz

Dra. Núria Serrano Plana

Life is not easy for any of us. But what of that? We must have perseverance and above all confidence in ourselves. We must believe that we are gifted for something, and that this thing must be attained.

Marie Curie

Agradecimientos

Es momento de acabar una etapa más en mi vida y mi carrera profesional, el tan ansiado doctorado. Definitivamente esta etapa no puede acabar sin agradecer a todos aquellos que han estado a mi costado en este trayecto.

Primeramente, agradecer a Dios que en la fórmula magistral de crearme me agregó unos gramos más de fe, de perseverancia y algunos más de voluntad. Agradecerle porque puso en mi camino a aquellos que me abrieron las puertas a hacer este doctorado, al final creo que nos ayuda a conseguir aquello que deseamos de corazón y este doctorado fue un sueño que tenía desde que estudiaba farmacia, desde que sabía que mi lugar era estar en el laboratorio.

A mis directores de tesis el Dr. José Manuel Díaz y la Dra. Núria Serrano, por acogerme desde el primer día en el Laboratorio de Electroanálisis, por todos los conocimientos impartidos y por estar a mi lado en cada paso que he dado durante estos años. Muchas gracias por la empatía, los consejos y el apoyo en cada momento crítico, el doctorado ha tenido sus vaivenes y en cada subida y bajada estaban a disposición.

A mi familia, que me ha apoyado en todo momento y han estado pendientes siempre de mí con un mensaje o una llamada. A mi madre en especial que

ha vivido este doctorado a mi lado apoyándome incondicionalmente con mis hijos. A mi padre que desde la distancia permitió que mi madre esté a mi lado y me brindó su apoyo en todas mis decisiones. A mis peques Santi y Asiri que han crecido a mi lado en esta etapa, por su comprensión y su gran resiliencia frente a los cambios que representaban el estar en Barcelona. Se que esta experiencia tendrá sus frutos en abrirles la mente a las maravillosas oportunidades que ofrece el mundo cuando uno está dispuesto y pone toda su voluntad en conseguirlas. A todos ellos gracias infinitas.

Así mismo a todas las lindas amistades que he formado en el doctorado, las personas del Departamento de Química Analítica, gracias a todas esas lindas personas que Dios puso en mi camino y que me acogieron para hacer más llevadera la falta de casa, en especial a mi Lidia y mi Nerea. Muchas gracias a aquel que con su cariño y comprensión estuvo a mi lado leyendo la tesis y ayudándome en los últimos detalles, aunque no comprendiera nada de sensores.

Finalmente, agradecer al PRONABEC por la beca que me ha permitido realizar mi doctorado.

Resumen

Desde el 2004, con el descubrimiento del grafeno, los materiales 2D han surgido como una clase fascinante de materiales con propiedades únicas. Estas propiedades los convierten en candidatos idóneos para su explotación en diversas ramas como la optoelectrónica, nanomedicina, (bio)sensores, catálisis, spintrónica, entre otras. Su estructura bidimensional les confiere propiedades físicas, químicas y electrónicas diferentes a las de sus materiales precursores. Dentro de esta familia, los materiales 2D pnictógenos han surgido como una clase de gran interés. En la actualidad se han sintetizado con éxito el fosforeno, el arseneno, el antimoneno y el bismuteno. Entre sus propiedades destacan su alta área superficial, su biocompatibilidad y la anisotropía de sus propiedades ópticas, mecánicas y eléctricas. En este sentido, la primera parte de la presente tesis doctoral se centró en un estudio de revisión bibliográfica de los trabajos relacionados con los materiales 2D pnictógenos publicados entre los años 2017 y 2020. En este trabajo se revisaron aspectos relacionados con sus propiedades, los métodos de síntesis y de caracterización, y las aplicaciones a sensores electroquímicos.

Los materiales pnictógenos han sido empleados en el campo de los sensores como alternativa eco-amigable en reemplazo de los materiales más tóxicos

como el mercurio. El bismuto y el antimonio han sido elementos estudiados ampliamente para aplicaciones en el campo de los sensores. El desarrollo de electrodos modificados con películas de los elementos bismuto o antimonio depositadas en la superficie del electrodo de trabajo permiten la detección de analitos como metales pesados a concentraciones de trazas. Estos electrodos pueden ser cada vez más miniaturizados como los electrodos serigrafiados, que se caracterizan por ser una unidad de detección compacta compuesta en el mismo soporte por los tres electrodos necesarios para la configuración de la celda electroquímica (electrodo auxiliar, electrodo de referencia y electrodo de trabajo). La modificación del electrodo de trabajo con nanomateriales como los materiales 2D pnictógenos permite principalmente mejorar la sensibilidad y la selectividad del electrodo, así como trabajar a diferentes condiciones experimentales. De esta manera, las técnicas voltamperométricas junto con los electrodos serigrafiados ofrecen una metodología alternativa, portátil y miniaturizada para la detección *in situ* de los analitos tanto en el ámbito ambiental para la monitorización de contaminantes, como en el ámbito sanitario para la detección de biomoléculas o marcadores de enfermedades, útiles para el diagnóstico o tratamiento de dolencias.

En esta línea, la segunda parte de la tesis comprende el desarrollo de electrodos serigrafiados modificados con materiales pnictógenos 2D. Concretamente, se desarrolló un electrodo serigrafiado de carbono modificado con fosforeno para la detección de dopamina y se constató que la oxidación controlada del material 2D mejoraba sustancialmente los parámetros analíticos de la detección. Además, se desarrollaron electrodos serigrafiados de carbono modificados con bismuteno, antimoneno y con compuestos derivados del antimonio (Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 y Sb_2Te_3), y electrodos

serigrafiados de nanofibras de carbono modificados con antimoneno, todos ellos para la determinación de concentraciones traza de Cd(II) y Pb(II). Cabe destacar que, en el caso de los materiales derivados del antimonio, se optimizó la exfoliación mecánica en líquido para la obtención de nanomateriales de diferentes dimensionalidades. Para todos los electrodos desarrollados se han optimizado los parámetros de modificación y los parámetros experimentales para la detección de los analitos, se ha evaluado su comportamiento analítico y se ha valorado su aplicabilidad en muestra reales diversas. En el caso del electrodo modificado con fosforeno se realizó adicionalmente un estudio extenso de su estabilidad y de interferentes para la determinación de la dopamina.

Los resultados obtenidos a lo largo de la presente tesis doctoral se han plasmado en cinco artículos publicados en revistas internacionales de alto impacto. Estos trabajos se dividen en un trabajo de revisión bibliográfica y cuatro trabajos de investigación referidos al desarrollo de electrodos serigrafiados modificados con materiales 2D pnictógenos.

Abstract

Since 2004, with the discovery of graphene, 2D materials have emerged as a fascinating class of materials with unique properties. These properties make them ideal candidates for exploitation in various fields such as optoelectronics, nanomedicine, (bio)sensors, catalysis, and spintronics, among others. Their two-dimensional structure confers different physical, chemical, and electronic properties compared to their precursor materials. Among this family, 2D pnictogen materials have emerged as a highly interesting class. Successful synthesis has been achieved for materials such as phosphorene, arsenene, antimonene, and bismuthene. Notable properties include their high surface area, biocompatibility, and anisotropy in optical, mechanical, and electrical properties.

In this regard, the first part of this doctoral thesis focused on a comprehensive review of the literature on 2D pnictogen materials published between 2017 and 2020. This review encompassed aspects related to their properties, synthesis, characterization methods, and applications in electrochemical sensors.

Pnictogen materials have been employed in sensor applications as an environmentally friendly alternative to more toxic materials like mercury. Bismuth and antimony have been extensively studied for sensor

applications. The development of electrodes modified with bismuth or antimony films deposited on the surface of the working electrode enables the detection of analytes such as heavy metals at trace concentrations. These electrodes can be further miniaturized, such as screen-printed electrodes, which consist of a compact detection unit containing the three electrodes necessary for the electrochemical cell configuration (auxiliary electrode, reference electrode, and working electrode). Modifying the working electrode with 2D pnictogen materials primarily enhances the sensitivity and selectivity of the electrode, as well as enables operation under different experimental conditions. Therefore, voltammetric techniques in conjunction with screen-printed electrodes offer an alternative, portable, and miniaturized methodology for *in-situ* detection of analytes, both in environmental monitoring of contaminants and in healthcare for the detection of biomolecules or disease markers, useful for diagnosis or treatment.

The second part of the thesis focuses on the development of screen-printed electrodes modified with 2D pnictogen materials. Specifically, a carbon-based screen-printed electrode modified with phosphorene was developed for dopamine detection, demonstrating that controlled oxidation of the 2D material substantially improved the analytical parameters of detection. Additionally, carbon-based screen-printed electrodes modified with bismuthene, antimonene, and antimony-based compounds (Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , and Sb_2Te_3), as well as carbon nanofiber-based screen-printed electrodes modified with antimonene, were developed for the determination of trace concentrations of Cd(II) and Pb(II) . Notably, the liquid mechanical exfoliation technique was optimized for obtaining nanomaterials with different dimensionalities from antimony. For all developed electrodes,

modification parameters and experimental conditions for analyte detection were optimized, analytical performance was evaluated, and applicability in different real samples was assessed. Furthermore, an extensive stability study and determination of interferents were conducted for the phosphorene-modified electrode for dopamine determination.

The results obtained throughout this doctoral thesis have been published in five articles in high-impact international journals. These publications include a literature review and four research articles related to the development of screen-printed electrodes modified with 2D pnictogen materials.

Abreviaturas

%RSD	Relative standard deviation percentage Desviación estándar relativa en porcentaje
ΔE	Potential range Intervalo de potenciales
2D Bi _{exf} - SPCE	Bismuthene carbon-based screen-printed electrode Electrodo serigrafiado de carbono modificado con bismuteno
2D Sb-SPCE	Antimonene carbon-based screen-printed electrode Electrodo serigrafiado de carbono modificado con antimoneno
2D Sb-SPCNFE	Antimonene modified screen-printed carbon nanofibers electrode Electrodo serigrafiado de nanofibras de carbono modificado con antimoneno
AdSV	Adsorptive stripping voltammetry Voltamperometría de redisolución por adsorción
AFB1	Aflatoxin B1 Aflatoxina B1
AFM	Atomic force microscopy Microscopía de fuerza atómica

AQNW-P/IE	Anthraquinone nanowire decorated phosphorene/ interdigitated electrode Electrodo interdigital modificado con fosforeno funcionalizado con nanohilos de antraquinona
ASV	Anodic stripping voltammetry Voltamperometría de redisolución anódica
ATSDR	Agency for toxic substances and disease registry Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades
Au@AgNRs	Silver Shell, gold core nanorods Nanovarillas de oro cubiertas de plata
Bare-SPCE	Screen-printed carbon electrode without modification Electrodo serigrafiado de carbono sin modificar
Bare-SPCNFE	Screen-printed carbon nanofibers electrode without modification Electrodo serigrafiado de nanofibras de carbono sin modificar
b-As	2D black arsenic Arsénico negro 2D
Bi-ene/GCE	Bismuthene-carbon nanotubes/glassy carbon electrode Electrodo de carbón vítreo modificado con suspensión de bismuteno y nanotubos de carbono
BiNP-SPCE	Bismuth nanoparticles modified screen-printed carbon electrode Electrodo serigrafiado de carbono modificado con nanopartículas de bismuto
Bi _{sp} -SPE	Sputtered bismuth screen-printed electrode Electrodo serigrafiado modificado con bismuto por la técnica <i>sputtering</i>

BP	Phosphorene Fosforeno
BP ^{hp}	High pressure black phosphorus Fósforo negro de conversión a altas temperaturas
BP-SPCE	2D layered black phosphorus modified screen-printed electrode Electrodo serigrafiado de carbono modificado con fosforeno
BP-SPCE _{0 días}	BP-SPCE with 0 storage days BP-SPCE con 0 días de almacenamiento
BP-SPCE _{5 días}	BP-SPCE with 5 storage days BP-SPCE con 5 días de almacenamiento
BP-SPCE _{10 días}	BP-SPCE with 10 storage days BP-SPCE con 10 días de almacenamiento
BP-SPCE _{14 días}	BP-SPCE with 14 storage days BP-SPCE con 14 días de almacenamiento
COFs	Covalent organic frameworks Nanoláminas orgánicas covalentes
DA	Dopamine Dopamina
DCP	Direct current polarography Polarografía de corriente continua
DCtP	Direct current fast polarography Polarografía fast de corriente continua
DLS	Dynamic light scattering Dispersión de luz dinámica
DPASV	Differential pulse anodic stripping voltammetry Voltamperometría de redisolución anódica diferencial de impulsos

DPP	Differential pulse polarography Polarografía diferencial de impulsos
DPV	Differential pulse voltammetry Voltamperometría diferencial de impulsos
E	Potential Potencial
E _{acond}	Conditioning potential Potencial de acondicionamiento
ECA	Quality environmental standards Estándares de calidad ambiental
E _{dep}	Deposition potential Potencial de deposición
EDX	Energy dispersive x-ray spectroscopy Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
EPA	Environmental protection agency Agencia de protección ambiental
E _{step}	Step potential Incremento de potencial
FET	Field effect transistor Transistor de efecto de campo
FUMNs	Freestanding ultrathin metallic nanosheets Nanoláminas metálicas ultrafinas independientes
g-As	2D grey arsenic Arsénico gris 2D
g-C ₃ N ₄	Graphitic carbon nitride Nitruro de carbono grafitico

HA/BP/BTOPI	Hexamethyldiamine / black phosphorus-based tyrosinase organic- phase interdigital electrode Electrodo interdigital de fase orgánica basado en tirosinasa con fosforeno pasivado con hexametilendiamina
HEBM	High energy ball milling Molino de bolas de alta energía
HER2	Human epidemal growth factor receptor 2 Receptor 2 del factor de crecimiento epidérmico humano
HRTEM	High resolution transmission electron microscopy Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
IARC	International agency for research on cancer Agencia de investigación del cáncer
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
IPA:H ₂ O	Isopropanol:water Isopropanol:agua
krpm	Kilo revolutions per minute Kilo revoluciones por minuto
LDHs	Layered double hidroxiides Hidróxidos dobles en capas
LOD	Limit of detection Límite de detección
LOQ	Limit of quantification Límite de cuantificación
MOFs	Metal-organic frameworks nanosheets Nanoláminas metalo-orgánicas

MT	Metalloprotein Metaloproteína
Mxenos	Transition metal carbide/nitride Carburos/nitruros de metales de transición
N.R.	Not reported No reportado
OMS	World health organization Organización mundial de la salud
OTA	Ocratoxin A Ocratoxina A
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- poly(styrenesulfonate) Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirensulfonato)
R ²	Coefficient of determination Coeficiente de determinación
RH	Relative humidity Humedad relativa
Sb ₂ S ₃ -SPCE	Sb ₂ S ₃ modified screen-printed carbon electrode Electrodo serigrafiado de carbono modificado con Sb ₂ S ₃
Sb ₂ Se ₃ -SPCE	Sb ₂ Se ₃ modified screen-printed carbon electrode Electrodo serigrafiado de carbono modificado con Sb ₂ Se ₃
Sb ₂ Te ₃ -SPCE	Sb ₂ Te ₃ modified screen-printed carbon electrode Electrodo serigrafiado de carbono modificado con Sb ₂ Te ₃
SEM	Scanning electron microscopy Microscopía electrónica de barrido

SNC	Central nervous system Sistema nervioso central
SPCE	Screen-printed carbon electrode Electrodo serigrafiado de carbono
SPE	Screen-printed electrode Electrodo serigrafiado
SPM	Scanning probe microscopy Microscopía de sonda de barrido
STEM	Scanning transmission electron microscopy Microscopía de transmisión de barrido
SWV	Squarewave voltammetry Voltamperometría de onda cuadrada
t_{acond}	Conditioning time Tiempo de acondicionamiento
TCA	Trichloroacetic acid Ácido tricloroacético
t_{dep}	Deposition time Tiempo de deposición
TDI	Tolerable daily intake Ingesta diaria tolerable
TEM	Transmission electron microscopy Microscopía electrónica de transmisión
TMDs	Transition metal dichalcogenide Dicalcogenuros de metal de transición
VPG	Vapour phase growth Crecimiento en fase gaseosa
XPS	X-ray photoelectronic spectroscopy Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

XRD	X-ray diffraction Difracción por rayos X
Z	Atomic number Número atómico
ZIF- 67@AMNFs	Nanocomposite of zeolitic imidazolate framework with antimonene nanoflakes Nanocompuesto de estructuras metalo-orgánicas zeolíticas y antimoneno
ZIFs	Zeolitic imidazolate framework Entramado metalo-orgánico isomórfico con las zeolitas

Índice

Resumen	I
Abstract	V
Abreviaturas	IX
Objetivos	1
Contenido y estructura de la memoria	5
Parte I. Introducción	11
Capítulo 1. Nanomateriales	13
1.1 Introducción y clasificación	13
1.2 Materiales 2D	16
1.3 Materiales 2D del grupo pnictógeno	19
1.3.1 Estructura y propiedades	21
1.3.2 Síntesis de materiales 2D	24
1.3.3 Aplicaciones a sensores electroquímicos	28
Capítulo 2. Compuestos estudiados	37
2.1 Metales pesados	37
2.2 Legislación	41
2.3 Cadmio	45
2.4 Plomo	48
2.5 Interés de la determinación de metales pesados	50
2.6 Dopamina	51

Parte II. Metodología Analítica	55
Capítulo 3. Técnicas experimentales.....	57
3.1 Técnicas electroanalíticas	57
3.1.1 Voltamperometría diferencial de impulsos (DPV)	61
3.1.2 Voltamperometría de redisolución anódica (ASV).....	63
3.2 Técnicas de caracterización	66
3.2.1 Técnicas de microscopía	67
3.2.2 Técnicas espectroscópicas.....	69
3.2.3 Otras técnicas	70
Parte III. Experimental.....	73
Capítulo 4. Instrumentación y reactivos.....	75
4.1 Instrumentación	75
4.2 Reactivos.....	79
Capítulo 5. Procedimientos experimentales	87
5.1 Síntesis de nanomateriales	87
5.2 Exfoliación de los materiales 2D pnictógenos.....	90
5.3 Caracterización de los materiales 2D pnictógenos	94
5.4 Modificación de los electrodos serigrafiados	95
5.5 Caracterización de los electrodos modificados.....	96
5.6 Medidas voltamperométricas.....	97
5.6.1 Calibrado.....	98
5.6.2 Estudio de selectividad.....	100

5.6.3	Análisis de muestras reales por adición estándar	101
Parte IV.	Resultados y discusión	105
Capítulo 6.	Estado del arte: Materiales 2D pnictógenos aplicados a sensores electroquímicos.....	137
Capítulo 7.	Aplicación del fosforeno como modificador de electrodos serigrafiados para la determinación de compuestos orgánicos.....	175
7.1	Modificación del SPCE con fosforeno	178
7.2	Evaluación de la estabilidad	179
7.3	Caracterización.....	181
7.4	Análisis de los parámetros de calibrado y aplicación a muestras reales.....	184
Capítulo 8.	Aplicación de materiales 2D pnictógenos y derivados como modificadores de electrodos serigrafiados para la determinación de metales pesados.....	233
8.1	Modificación de los SPE	236
8.2	Caracterización.....	238
8.3	Análisis de parámetros de calidad analítica	240
8.4	Aplicación a muestras reales	247
Parte V.	Conclusiones	251
Parte VI.	Referencias	259

Objetivos

El objetivo general de esta tesis doctoral es el desarrollo de sensores electroquímicos basados en electrodos serigrafiados modificados con materiales 2D del grupo pnictógeno (fosforeno, antimoneno y bismuteno) y derivados del antimonio, para la determinación de iones metálicos y sustancias de interés biológico mediante técnicas voltamperométricas.

Cabe mencionar que, aunque esta tesis doctoral está enfocada principalmente a la detección de metales pesados, utilizando como modelo el sistema Cd(II) y Pb(II), se ha explorado también la aplicabilidad del electrodo modificado con fosforeno para la detección de la dopamina, como sustancia de interés biológico.

Para alcanzar este objetivo general se planearon distintos objetivos específicos que cito a continuación:

- Examinar el estado de arte de los materiales 2D pnictógenos (fosforeno, arseneno, antimoneno y bismuteno) para estudiar su aplicabilidad a sensores electroquímicos mediante una búsqueda bibliográfica que comprende los sensores electroquímicos desarrollados con estos materiales 2D desde el 2017 al 2020.

- Optimizar la exfoliación de nanomateriales bielementales derivados del antimonio, entre estos Sb_2S_3 (1D), Sb_2Se_3 (1D) y Sb_2Te_3 (2D), teniendo en cuenta la obtención de suspensiones post-centrifugado, así como las etapas de filtrado y secado de los nanomateriales.
- Optimizar el proceso de modificación por *drop-casting* de los electrodos serigrafiados con los nanomateriales obtenidos teniendo en cuenta parámetros como la concentración y el volumen del modificador, el número de capas, la temperatura y el tiempo de secado, así como los diferentes tipos de soporte utilizados.
- Caracterizar estructuralmente los nanomateriales y los electrodos modificados con estos, con el fin de identificar la dimensionalidad de los nanomateriales, estudiar la modificación del electrodo, así como los fenómenos de oxidación del nanomaterial post-modificación.
- Optimizar las condiciones de las medidas electroquímicas teniendo en cuenta condiciones como el pH de trabajo, el acondicionamiento del electrodo, la ventana de potenciales de trabajo, el potencial y el tiempo de deposición para el sistema modelo de Pb(II) y Cd(II) , y los potenciales de barrido para la dopamina.
- Establecer los parámetros analíticos de calidad de los métodos desarrollados para los sistemas objeto de estudio. Se considerarán parámetros como la sensibilidad, el intervalo de linealidad, los

límites de detección y cuantificación, la reproducibilidad, la repetitividad y el estudio de la estabilidad en el caso del electrodo modificado con fosforeno.

- Comparar el rendimiento analítico de los electrodos serigrafiados modificados con los diferentes nanomateriales y en los diferentes soportes utilizados para el caso del sistema Cd(II) y Pb(II).
- Evaluar la aplicabilidad de los electrodos serigrafiados desarrollados en muestras reales como agua potable y agua de estuario para la determinación de Cd(II) y Pb(II), u orina para la determinación de dopamina.

Contenido y estructura de la memoria

La presente tesis doctoral es una compilación de artículos y está estructurada en seis partes.

La **Parte I** se compone de la **Introducción**, la cual se divide en dos capítulos. En el **Capítulo 1** se explica qué son los nanomateriales y su clasificación, dentro de la cual se destacan los materiales 2D. Respecto a los materiales 2D, se explica su historia y las propiedades de su principal material “el grafeno”, nombrando los diferentes materiales 2D y sus aplicaciones en la actualidad. Seguidamente, se describen los materiales 2D pnictógenos, comentando su estructura y propiedades, sus métodos de síntesis y su aplicación a sensores electroquímicos, y se detallan los tipos de electrodos, donde se destacan los electrodos serigrafiados por sus características y ventajas. El **Capítulo 2** se centra en los compuestos que se utilizaron como analitos en la presente tesis. Por un lado, los metales pesados, donde se exponen las fuentes de contaminación y la legislación respecto a sus concentraciones en el agua. La toxicidad del cadmio y del plomo se describe ampliamente, así como la importancia de su determinación. A su vez, respecto a la dopamina se describe su importancia como molécula bioactiva, los métodos analíticos que se emplean para su

determinación, entre ellos las técnicas electroanalíticas, así como sus valores de referencia en las muestras de interés.

La **Parte II** comprende la **Metodología analítica** que se describe en el **Capítulo 3**, incluyendo las técnicas experimentales utilizadas en los artículos publicados, entre ellas las técnicas electroanalíticas y las de caracterización de nanomateriales.

La **Parte III** es la parte **Experimental**, la cual comprende en el **Capítulo 4** la instrumentación y los reactivos utilizados, y, en el **Capítulo 5**, los procedimientos experimentales, desde la síntesis de nanomateriales, la exfoliación, la caracterización y la modificación de los electrodos serigrafiados hasta la descripción del procedimiento de las medidas voltamperométricas realizadas.

La **Parte IV** comprende los **Resultados y discusión**. Esta parte está dividida en 3 capítulos. El **Capítulo 6** contiene la discusión del artículo de revisión sobre los materiales 2D pnictógenos y su aplicación a sensores electroquímicos. El **Capítulo 7** recoge los resultados relacionados con el desarrollo de un electrodo modificado con fosforeno para la determinación de dopamina, donde se discuten los parámetros analíticos obtenidos en función del tiempo y las condiciones de almacenamiento del electrodo desarrollado. El **Capítulo 8** comprende los resultados relacionados con el desarrollo de electrodos modificados con materiales 2D pnictógenos (bismuteno y antimoneno) y nanomateriales derivados del antimonio (Sb_2S_3 (1D), Sb_2Se_3 (1D) y Sb_2Te_3 (2D)) para la determinación de Cd(II) y Pb(II) . En este capítulo se comparan los electrodos desarrollados tanto en el soporte de electrodo serigrafiado de carbono como en el de nanofibras de carbono.

Finalmente, en la **Parte V** se presentan las **Conclusiones** a las que se llegó durante la tesis doctoral y en la **Parte VI** se recogen las **Referencias** consultadas.

Las publicaciones expuestas en la presente tesis doctoral son las siguientes:

1. *Phosphorene and other layered pnictogens as a new source of 2D materials for electrochemical sensors.*

Autores: María Alejandra Tapia, Rui Gusmão, Núria Serrano, Zdeněk Sofer, Cristina Ariño, José Manuel Díaz-Cruz, Miquel Esteban

TrAC – Trends in Analytical Chemistry 139 (2021), 116249 (Open Access)

10.1016/j.trac.2021.116249

2. *Enhanced voltammetric performance of sensors based on oxidized 2D layered black phosphorus.*

Autores: María Alejandra Tapia, Rui Gusmão, Clara Pérez-Ràfols, Xavier Subirats, Núria Serrano, Zdeněk Sofer, José Manuel Díaz-Cruz

Talanta 238 (2022), 123036 (Open Access)

10.1016/j.talanta.2021.123036

3. *Enhanced voltammetric determination of metal ions by using a bismuthene-modified screen-printed electrode.*

Autores: María Alejandra Tapia, Clara Pérez-Ràfols, Rui Gusmão, Núria Serrano, Zdeněk Sofer, José Manuel Díaz-Cruz

Electrochimica Acta 362 (2020), 137144 (Open Access)

10.1016/j.electacta.2020.137144

4. *Antimony nanomaterials modified screen-printed electrodes for the voltammetric determination of metal ions.*

Autores: María Alejandra Tapia, Clara Pérez-Ràfols, Jan Paštika, Rui Gusmão, Núria Serrano, Zdeněk Sofer, José Manuel Díaz-Cruz

Electrochimica Acta 425 (2022), 140690 (Open Access)

10.1016/j.electacta.2022.140690

5. *Antimonene-modified screen-printed carbon nanofibers electrode for enhanced electroanalytical response of metal ions.*

Autores: María Alejandra Tapia, Clara Pérez-Ràfols, Filipa M. Oliveira, Rui Gusmão, Núria Serrano, Zdeněk Sofer, José Manuel Díaz-Cruz

Chemosensors 11 (2023), 219 (Open Access)

10.3390/chemosensors11040219

Parte I. Introducción

Capítulo 1. Nanomateriales

1.1 Introducción y clasificación

El prefijo nano proviene de la palabra griega “νάνος” que significa pequeño o enano. El Sistema Internacional utiliza este prefijo para indicar un factor de medida de 10^{-9} de una determinada unidad; en el caso de la longitud sería el nanómetro.

La mayoría de las definiciones oficiales para “nanomateriales” incluyen como eje primordial el tamaño de las partículas, el cual debe estar comprendido entre 1-100 nm. En la Figura 1 podemos ver de manera comparativa las diferentes escalas que existen en base al tamaño. En la macroescala está todo aquello que podemos ver con los ojos, en la microescala están las bacterias y células las cuales podemos ver con la ayuda de un microscopio. Seguidamente está la nanoescala en la cual se encuentran los nanomateriales sintéticos como por ejemplo las nanopartículas metálicas, los liposomas, las nanoláminas, así como también los nanocompuestos biológicos como por ejemplo los virus, las cadenas de ADN, los anticuerpos, y los compuestos como la glucosa, etc¹. Todos los compuestos comprendidos en la nanoescala son más grandes que un átomo, pero más pequeños que una célula. Así pues, para poder caracterizarlos, se necesita de técnicas especializadas como la microscopía

electrónica de transmisión (TEM), la microscopía electrónica de barrido (SEM), la difracción por rayos X (XRD), la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), la microscopía de sonda de barrido (SPM), entre otras^{2,3}. Los elementos que constituyen los compuestos de la nanoescala se encuentran en la escala atómica.

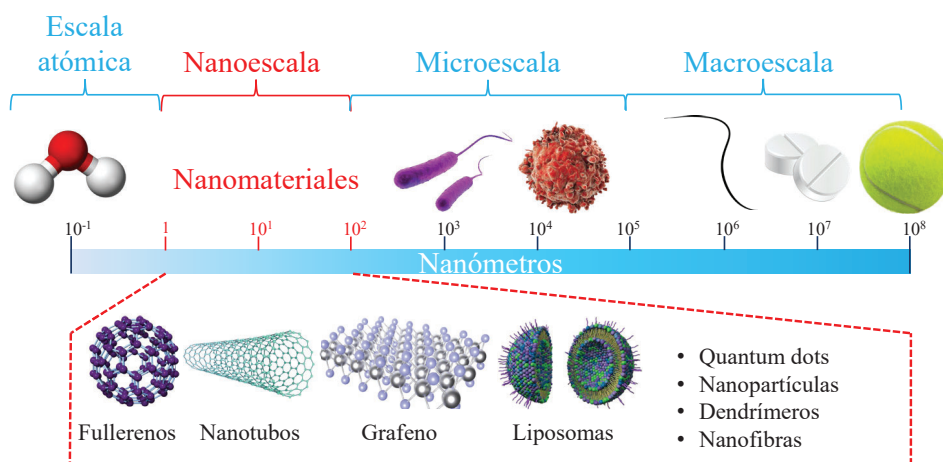


Figura 1. Representación gráfica de las diferentes escalas de longitud.

Es importante destacar que las propiedades que tienen los nanomateriales son diferentes a las de los átomos o moléculas individuales que los conforman, así como del mismo material micro o macroscópico⁴.

Los nanomateriales, por su tamaño, tienen una ratio superficie/volumen alta, lo que permite que la mayoría de sus átomos se encuentren en la superficie y que no cuenten con otros átomos cercanos para poder estabilizarse, por lo que tienen un número de coordinación menor⁵. De esta manera, algunas propiedades como las temperaturas de transición de fase

se ven afectadas. Por ejemplo, la disminución del tamaño de nanopartículas de BaTiO_3 tiene una relación lineal con la disminución de la temperatura de transición de fase, la temperatura a la velocidad máxima de transición de fase, la entropía de transición de fase y la entalpía de transición de fase. Así pues, existe una relación inversa entre el tamaño de partícula y la energía superficial de la misma. A menor tamaño de partícula existe una mayor energía de superficie, y, en consecuencia, disminuye la energía de transición de fase, la cual ocurre a una temperatura menor⁶.

Los nanomateriales presentan propiedades interesantes a nivel óptico, magnético, químico, eléctrico y mecánico que se basan en el efecto del confinamiento cuántico⁷. Así pues, estos materiales tienen estas propiedades debido a que sus electrones tienen un movimiento restringido según su dimensionalidad^{7,8}. Así mismo, la gran importancia de los nanomateriales recae en la posibilidad de poder “ajustar a medida” estas propiedades según el tamaño del material, de manera que puedan ser diseñadas específicamente para determinadas aplicaciones⁵.

Los nanomateriales se pueden clasificar según diferentes criterios como la dimensionalidad, la morfología, la uniformidad, la aglomeración y la composición. La clasificación según la dimensionalidad es de las más usadas para poder identificarlos. En la Figura 2 podemos encontrar diferentes ejemplos de nanomateriales según su dimensionalidad. Los nanomateriales 0D tienen todas sus dimensiones dentro de la nanoescala, por lo que sus electrones están bastante confinados. En los materiales 1D dos de sus dimensiones están dentro de la nanoescala, y una es mayor a esta escala, por lo que sus electrones se pueden mover en un eje. En el caso de los nanomateriales 2D solo una de sus dimensiones está comprendida en la

nanoescala por lo que sus electrones se pueden mover en el eje XY, mientras que en el caso de los materiales 3D todas sus dimensiones son mayores a 100 nm y los electrones se pueden mover en las 3 dimensiones^{9,10}.

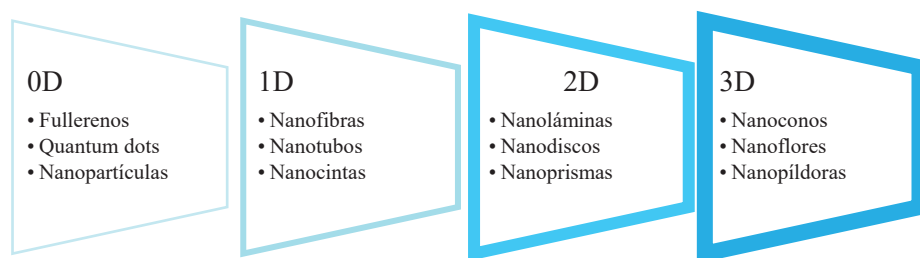


Figura 2 Esquema de la clasificación por dimensionalidad.

1.2 Materiales 2D

La historia de estos materiales comenzó con la presunción de que serían materiales inexistentes, dada su inestabilidad termodinámica¹¹. Sin embargo, en el año 2004 el mundo se sorprendió con el descubrimiento del grafeno por parte de Andre Geim y Konstantin Novoselov, que consiguieron aislar a partir del grafito una lámina del grosor de un átomo de carbono.

Las láminas de grafeno tienen un grosor de 0,34 nm y están conformadas por átomos de carbono con enlaces de tipo sp^2 , tres de tipo σ y uno de tipo π perpendicular al plano, que al unirse forman una red cristalina de tipo “panal de abeja”¹². Cuando se apilan varias láminas de grafeno se forma el

grafito, existiendo una distancia interplanar de 0,335 nm entre cada una de estas láminas¹².

Esta red de carbonos con hibridación sp^2 le confiere al grafeno propiedades sobresalientes. El grafeno, con una resistencia a la rotura de 125 GPa, es 100 veces más fuerte que el acero. Su conductividad térmica es de aproximadamente $5 \times 10^3 \text{ W (m K)}^{-1}$, siendo 10 veces mayor que la del cobre. Es por tanto un material altamente conductor, ya que si lo comparamos con el silicio su movilidad de electrones es 140 veces mayor, con un valor de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V s})^{-1}$ ¹². El grafeno tiene una gran área superficial con un valor teórico de $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que varía según el método de síntesis¹³.

La banda prohibida (*band gap*) y la ratio encendido/apagado (*on/off current ratio*) son características importantes para las aplicaciones electrónicas, como por ejemplo en transistores. El grafeno es considerado un material semiconductor cuya banda prohibida es cero, por lo que su conductividad es muy alta, y su ratio encendido/apagado es bajo, motivo por el cual no tiene un buen control del flujo de la corriente^{14,15}. Ambas situaciones limitan su aplicabilidad a dispositivos digitales. Para éstos se prefieren materiales semiconductores con banda prohibida moderada y con un alto ratio encendido/apagado, como por ejemplo el fosforeno o mxenos^{15,16}.

Gracias al descubrimiento del grafeno, Andre Geim y Konstantin Novoselov obtuvieron el Premio Nobel de Física en el año 2010, abriendo la puerta para la síntesis de muchos otros materiales 2D^{17,18}.

Los materiales 2D son aquellos que tienen una estructura cristalina laminar de uno o pocos átomos de grosor. Estos materiales tienen características diferentes a los materiales 3D de los cuales provienen, e incluso sus

características pueden variar según el grosor de los átomos que los componen. Así pues, los materiales 2D usualmente presentan enlaces intralaminas covalentes o iónicos, mientras que las fuerzas interlaminares son enlaces débiles de tipo Van der Waals¹⁹.

Los materiales 2D se pueden clasificar según el tipo de átomos que los componen en: i) monoelementales, que están conformados hasta el momento por elementos de los grupos III, IV, V y VI de la tabla periódica, como por ejemplo el grafeno, el arseneno, el antimoneno, el siliceno, el fosforeno, el borofeno, el estaneno, el bismuteno, el telurino, el germaneno, entre otros^{20,21}; y ii) multielementales como las redes orgánicas covalentes, la perovskita, los dicalcogenuros de materiales de transición, el nitruro de boro hexagonal²², el carbonuro de siliceno²³, entre otros. En la Figura 3 se pueden observar algunas de estas estructuras laminares de materiales 2D tanto de materiales monoelementales como de multielementales.

Considerando la anterior clasificación, debemos tener en cuenta que a nivel de investigación y aplicaciones se están empleando no solo los materiales 2D de manera aislada, sean mono o multielementales, sino que también se están investigando heteroestructuras de materiales 2D llamadas heteroestructuras Van der Waals, donde se apilan en forma de sándwich materiales 2D de diferentes clases a fin de mejorar sus características y aplicabilidad¹⁹.

Los materiales 2D tienen una amplia gama de aplicaciones en las áreas de electrónica, mecánica, optoelectrónica, energía, biomedicina y biotribología como se puede apreciar en la Figura 4^{24,25}.

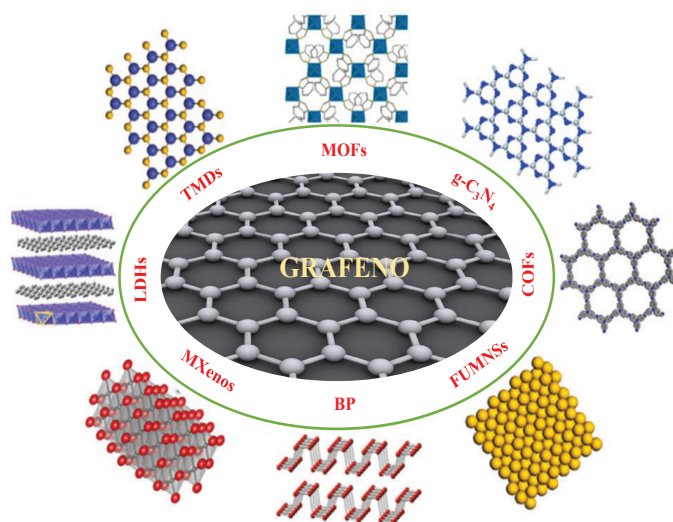
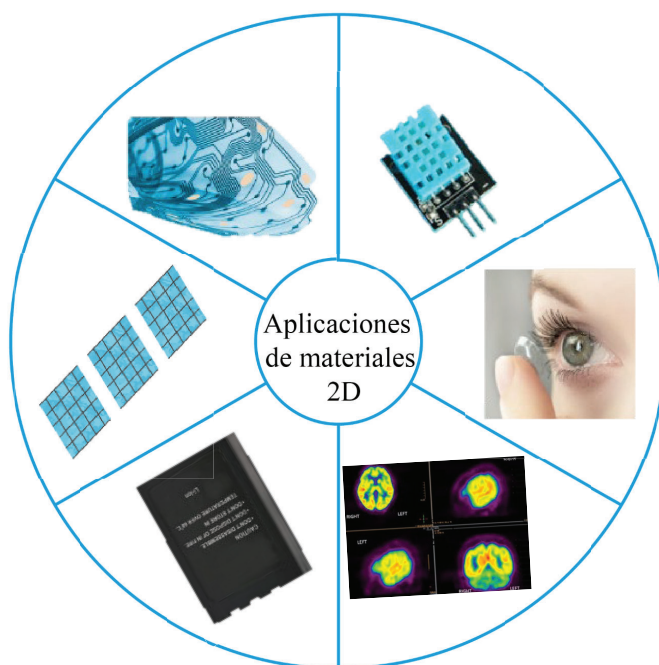


Figura 3. Esquema con diferentes tipos de materiales 2D²⁴.

Abreviaturas: MOFs, nanoláminas metalorgánicas; g-C₃N₄, nitruro de carbono gráfítico; COFs, nanoláminas orgánicas covalentes; FUMNSs, nanoláminas metálicas ultrafinas independientes; BP, fosforeno; MXenos, carburos/nitruros de metales de transición; LDHs, hidróxidos dobles en capas; TMDs, dicalcogenuros de metal de transición.

1.3 Materiales 2D del grupo pnictógeno

El grupo pnictógeno o nitrogenoide está formado por los elementos del grupo 15 de la tabla periódica. Estos elementos son el nitrógeno, el fósforo, el arsénico, el antimonio, el bismuto y el elemento sintético moscovio. Sin contar el nitrógeno que es un gas, el fósforo, el arsénico, el antimonio y el bismuto se encuentran en estado sólido a temperatura ambiente. Estos cuatro elementos forman estructuras 3D cristalinas laminares, lo cual los hace un excelente material de partida para la producción de materiales 2D²⁶.



Electrónica

- Sensores y biosensores
- Electrónica de bajo consumo
- Espintrónica
- Transistores
- Catálisis
- Aislantes topológicos

Mecánica

- Origami y kirigami de grafeno
- Transistores flexibles
- Sensores de tensión
- Nanogeneradores
- Sistemas nanoelectromecánicos

Biomedicina y biotribología

- Ingeniería de tejidos
- Administración dirigida de medicamentos y genes
- Terapia fototermal y fotodinámica
- Bioimagen
- Implantes dentales
- Lentes de contacto
- Dispositivos médicos
- Fijaciones de fracturas e implantes de cadera y tobillo

Optoelectrónica

- Fotodetectores y emisores
- Fotónica
- Paneles fotovoltaicos
- Plasmónica
- Láser ultrarápido

Energía

- Baterías
- Supercapacitores
- Termoeléctrica

Figura 4. Aplicaciones de los materiales 2D.

Dentro de los materiales 2D del grupo de los pnictógenos, el fosforeno ha sido el más estudiado. El fósforo negro *bulk* fue sintetizado hace más de un centenar de años por Bridgman²⁷, pero no fue hasta el 2014 que alcanzó mayor interés al publicarse el primer trabajo de investigación donde se describió que este material tenía una forma laminar y que a partir de este material tipo *bulk* se podía exfoliar láminas de un átomo de grosor a las cuales se les llamo “fosforeno”, siendo el primer material 2D sintetizado del grupo pnictógeno^{28,29}. En lo sucesivo se llamará fosforeno al material 2D exfoliado a partir del fósforo negro *bulk*.

Con el paso del tiempo y con el auge de las investigaciones de los materiales 2D, se sintetizaron también otros materiales del grupo pnictógeno como el arseneno, el antimoneno, y el bismuteno, materiales que junto con el fosforeno se siguen investigando para aplicaciones en ramas como la nanomedicina³⁰, catálisis³¹, optoelectrónica³², etc.

1.3.1 Estructura y propiedades

Los materiales 2D del grupo de los pnictógenos presentan diferentes alótropos, de los cuales las fases α y β son las más estables: la α en el caso del fosforeno y la β para el resto de pnictógenos²¹.

El fósforo puede formar diferentes alótropos como el fósforo blanco, el fósforo rojo, el fósforo negro³³, el fósforo violeta³⁴ y el fósforo verde³⁵. En la actualidad, el fósforo violeta es el alótropo más estable con una temperatura de descomposición 52 °C mayor que la del fósforo negro³⁴. Sin embargo, el fósforo negro sigue siendo uno de los alótropos más estables a temperatura ambiente y el menos tóxico entre los antes mencionados³³.

El fósforo negro es el material *bulk* a partir del cual luego de ser exfoliado a láminas 2D se obtiene el fosforeno. Las propiedades electroquímicas del fosforeno varían según el método empleado para la síntesis del fósforo negro²⁸.

Desde el punto de vista estructural, mientras que el grafeno tiene una estructura de panal de abeja en un solo plano, el fosforeno tiene una estructura laminar corrugada, por lo que sus átomos están ubicados en más de un plano¹⁹, formando una estructura cristalina ortorrómbica (Figura 5), con enlaces en los pliegues de tipo covalente³⁶. Debido a esta estructura corrugada tiene múltiples propiedades anisotrópicas de tipo fotoeléctrico, mecánico, termal, etc. En especial, cabe destacar que este material tiene impresionantes propiedades electrónicas como una brecha energética ajustable de 0,3 – 2,0 eV, según el número de láminas del material, alta movilidad de huecos, y biocompatibilidad³⁷.

El arsénico contiene tres alótropos: arsénico gris, arsénico amarillo y arsénico negro. Al ser el elemento que sigue al fósforo en la tabla periódica, tiene un alótropo ortorrómbico relacionado con el fósforo negro, llamado arsénico negro, que es el material de inicio para el material 2D, así como el alótropo romboédrico gris del cual también se puede sintetizar arseneno (Figura 5)³⁸. En ambos casos se obtiene g-As (arsénico gris 2D) y b-As (arsénico negro 2D). Estos materiales presentan una diferencia en el grosor de las nanoláminas obtenidas, siendo las del g-As de un grosor menor a 3 nm y las del b-As de un grosor de 20-30 nm. Esta diferencia de grosor radica en que la naturaleza ortorrómbica del arsénico negro hace que sus láminas estén unidas por fuerzas débiles de Van der Waals, mientras que la

estructura romboédrica del arsénico gris permite que sus capas estén sujetas por fuerzas parcialmente covalentes^{39,40}.

El arsénico como material *bulk* tiene carácter semimetálico. Sin embargo, al ser exfoliado en láminas 2D se convierte en un semiconductor indirecto con una brecha de energía de 2,49 eV⁴¹.

El antimonio es un pnictógeno de carácter semimetálico que produce estructuras cristalinas romboédricas, en concordancia con su alótropo β que es el más estable en condiciones ambientales (Figura 5)⁴². Esta estabilidad se debe a la ausencia de fuerzas de Van der Waals entre sus capas. El antimonio al transformarse en un material 2D se convierte en un material semiconductor indirecto con una brecha de energía de 2,28 eV⁴¹. Así mismo, tiene alta conductividad eléctrica, buena transparencia óptica en el rango de luz visible, y cabe resaltar que es un material biocompatible, por lo cual no inactiva biomoléculas como enzimas o DNA, con las cuales se puede funcionalizar para la detección de analitos biológicos^{42,43}.

El bismuto es también un pnictógeno de carácter semimetálico. Es el elemento con mayor peso molecular de este grupo. Produce estructuras cristalinas romboédricas similares al antimoneno, siendo su alótropo más estable el β -bismuteno (Figura 5)⁴⁴. El bismuteno es un material semiconductor, con una brecha de energía estrecha de 0,3 – 0,5 eV que puede ser modificada según el grosor de sus láminas^{44,45}. Dentro de los materiales 2D pnictógenos es el que induce menor toxicidad celular⁴⁶. Este material tiene una distancia interplanar de 0,42 nm que supera el radio de cationes alcalinos como el Li^+ , Na^+ y K^+ . Esto abre la posibilidad de intercalar dichos cationes entre sus láminas, lo cual lo convierte en un material prometedor para aplicaciones en baterías recargables^{45,47}.

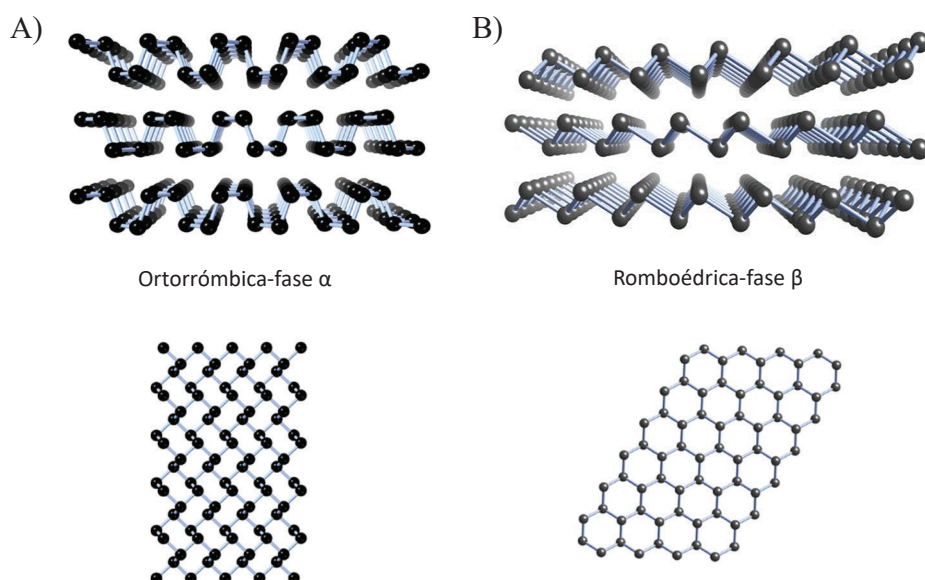


Figura 5. A) Estructura ortorrómbica del fosforeno y arsénico negro y B) romboédrica del arsénico gris, β -antimoneno y β -bismuteno. Reproducida con el permiso de ref.[⁴⁰].

1.3.2 Síntesis de materiales 2D

Los métodos de síntesis de materiales 2D se clasifican en *top-down* y *bottom-up*, dependiendo de si el punto de partida es el material en *bulk* o de si se parte de átomos o moléculas para la obtención del material 2D (Figura 6).

Los métodos *top-down* dependen principalmente de las fuerzas que se utilizarán para debilitar las interacciones interlaminares de tipo Van der Waals presentes en el material *bulk*. Una vez se rompan estos enlaces se obtendrán los materiales 2D en finas láminas. Es importante recalcar que esta metodología solo es aplicable a materiales *bulk* laminares²⁴.

Los métodos *bottom-up* sintetizan los materiales 2D mediante la unión de precursores por enlaces de tipo covalente o iónico²⁴. Mediante estos métodos se pueden conseguir dos objetivos distintos: obtener nanoláminas 2D independientes, o sintetizar un material laminado tipo *bulk* que después pueda ser exfoliado en láminas 2D⁴⁸. Los métodos *bottom-up* son usados ampliamente ya que casi todos los tipos de materiales 2D podrían sintetizarse por esta vía sin tener como limitante el carácter laminar del material *bulk* como en los métodos *top-down*²⁴.

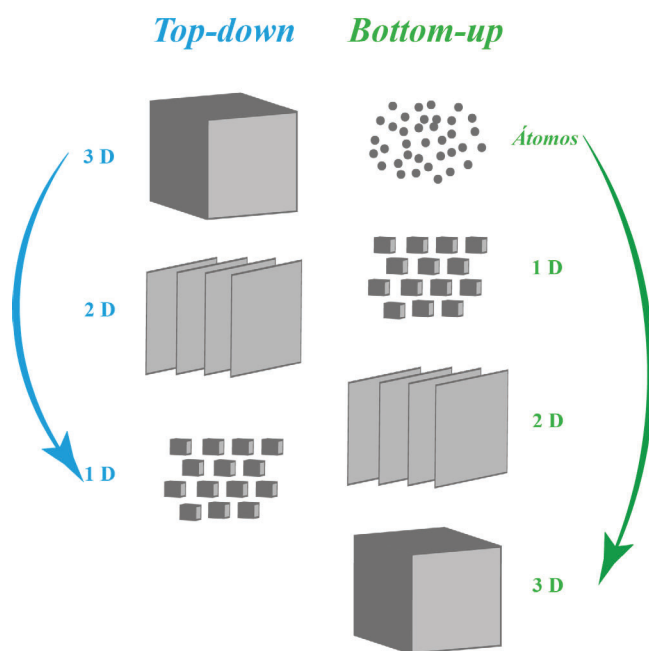


Figura 6. Esquema de metodologías de síntesis de nanomateriales.

Si comparamos ambos métodos, se puede decir que el método *top-down* es ventajoso para la producción en masa del material, pero el material que se

obtiene usualmente presenta heterogeneidad de tamaño. Sin embargo, para la obtención de material más homogéneo, aunque en menor cantidad, se prefiere la metodología *bottom-up*⁴⁹.

La combinación de dos métodos *bottom-up* puede ser muy útil para la preparación de materiales 2D híbridos de pnictógenos o también heteroestructuras derivadas, las cuales tienen propiedades diferentes y mejoradas a las de los materiales monoelementales, con estructuras únicas⁵⁰. Por mencionar un ejemplo, Fortin-Deschênes *et al* (2019) sintetizaron una heteroestructura de Van der Waals compuesta por antimoneno y grafeno. El grafeno se depositó en una superficie de germanio por el método de deposición química de vapor y sucesivamente el antimoneno fue sintetizado por crecimiento epitaxial por haces moleculares sobre la superficie del grafeno. Ambos métodos son del tipo *bottom-up*⁵¹.

Dentro de las metodologías usadas para sintetizar materiales 2D del grupo pnictógeno están⁵⁰:

- Métodos *top-down*: exfoliación mecánica, electroquímica y ultrasónica; síntesis asistida por plasma; y el método de prensado en caliente⁵⁰.
- Métodos *bottom-up*: epitaxia de haz molecular; epitaxia Van der Waals; deposición química de vapor; síntesis hidrotérmica o solvotérmica; y fusión a altas temperaturas⁵⁰.

Dentro de los métodos *top-down*, cabe destacar el método empleado para el descubrimiento del grafeno. El grafeno se obtuvo por la técnica del *Scotch tape* o también llamado exfoliación mecánica en seco¹⁸. El

fundamento de este método consiste en poder romper o superar las fuerzas interlaminares de Van der Waals del material *bulk* por medio de una fuerza externa en el caso del método del *Scotch tape* o una fuerza de corte en el caso de la exfoliación mecánica en líquido⁵².

En el caso de la exfoliación mecánica en líquido, a nivel de laboratorio se pueden emplear dispersadores de alto rendimiento o sonicadores, y a nivel industrial mezcladores de alto cizallamiento bajo régimen de flujo laminar, por lo que esta técnica en particular se podría escalar a nivel industrial sin demasiados problemas.

Para esta técnica es necesario contar con un material *bulk* de alta pureza. En el caso del fósforo negro, éste puede ser sintetizado químicamente por diversos métodos. El fósforo negro se obtiene por síntesis química en forma de láminas apiladas de fosforeno unidas por fuerzas de Van der Waals²⁸.

En el caso del arsénico, antimonio y bismuto, cuando están en la forma de cristales romboédricos, las láminas monoelementales que los conforman están unidas entre ellas por fuerzas más fuertes que las de Van der Waals. Sin embargo, al ser compuestos con alta anisotropía, es posible utilizar la exfoliación mecánica en líquido para obtener láminas 2D⁵³.

Hay que destacar que los átomos de los materiales 2D se encuentran expuestos después de la exfoliación, por lo que el área superficial se incrementa en comparación con la del material *bulk*, y esto aumenta a su vez su reactividad química⁵⁴. Además, al tener una alta superficie específica, son candidatos para su aplicación en electrocatálisis, fotocátalisis o catálisis orgánica, así como para supercondensadores⁵⁵. Así pues, son materiales de gran interés científico-tecnológico-industrial debido a que tienen la capacidad de modificar su brecha de bandas y las

características de su superficie, además de tener una gran movilidad de electrones y una alta anisotropía, entre otras^{19,56}.

Para la síntesis de los materiales 2D pnictógenos por medio de la exfoliación mecánica en líquido se han empleado diferentes disolventes, en su mayoría orgánicos, con diferente tensión superficial como por ejemplo el colato de sodio, el dimetilsulfóxido, la N,N-dimetilformamida, entre otros²⁸. El tiempo de exfoliación en líquido por medio de dispersadores puede variar de 30 minutos a 2 horas, mientras que cuando se emplean sonicadores varía de 1 a 36 horas^{28,57}.

1.3.3 Aplicaciones a sensores electroquímicos

Los sensores electroquímicos son dispositivos utilizados en las metodologías electroanalíticas para detectar compuestos químicos (gases, metabolitos, metales pesados, etc.) o biológicos (aptámeros, glucosa, proteínas, etc.) de manera reversible y continua, emitiendo una señal eléctrica que depende de la concentración del analito detectado. Las reacciones que tienen lugar en estos sensores dan lugar a la transferencia de cargas eléctricas⁵⁸.

Los métodos electroquímicos se clasifican en métodos interfaciales y en el seno de la disolución⁵⁸. De ambos, los más utilizados son los métodos interfaciales, en los cuales se obtiene una señal en función de los fenómenos que ocurren en la interface entre el electrodo y la solución en contacto con éste. Algunas de las técnicas más empleadas son la potenciometría, la amperometría, la voltamperometría o la conductimetría⁵⁹.

Para llevar a cabo las medidas voltamperométricas son necesarios tres electrodos: electrodo de referencia (electrodo de calomelanos saturado, electrodo de Ag|AgCl), electrodo de trabajo y electrodo auxiliar (electrodo de platino, electrodo de carbono).

En el electrodo de trabajo se aplica un potencial fijo o de variación controlada para poder efectuar la medida de los analitos. Así mismo, la respuesta electroquímica está directamente relacionada con el material del electrodo de trabajo, ya que dependiendo de las propiedades químicas y físicas del material, y de las capas de recubrimiento o modificadores que se le puedan aplicar, la señal detectada será diferente para el mismo analito⁶⁰.

El electrodo de referencia tiene un potencial estable y definido frente al cual se mide el potencial de los demás electrodos de la celda electroquímica. Por último, el electrodo auxiliar sirve como complemento del electrodo de trabajo para completar el circuito eléctrico. En consecuencia, el flujo de electrones ocurre entre el electrodo auxiliar y el de trabajo⁶¹.

Dentro de los electrodos de trabajo más utilizados clásicamente, se encuentra el electrodo de gotas de mercurio y el electrodo de carbón vítreo (Figura 7).

De hecho, el electrodo de gotas de mercurio fue ampliamente utilizado debido al amplio intervalo de potenciales catódicos en los que puede trabajar, a la posibilidad de renovar la superficie de detección al cambiar de gota, a su buena reproducibilidad analítica, y a su alta sensibilidad, ya que tiene la facilidad de formar amalgamas con diferentes metales favoreciendo su detección ⁶². Sin embargo, existen algunas desventajas respecto a su uso, como por ejemplo la dificultad de modificar su

superficie, que estos electrodos no se pueden utilizar en celdas de flujo y que algunos compuestos derivados del mercurio así como sus vapores son tóxicos⁶³. Es así que existen normativas específicas como el reglamento (UE) 2017/852 en donde se disponen una serie de medidas en todos los aspectos referentes al mercurio, compuestos del mercurio, mezclas del mercurio y productos con mercurio añadido con el fin de garantizar y proteger la salud humana y el medio ambiente⁶⁴. Esta situación ha llevado al desuso de estos electrodos, con miras a la búsqueda de nuevas alternativas.

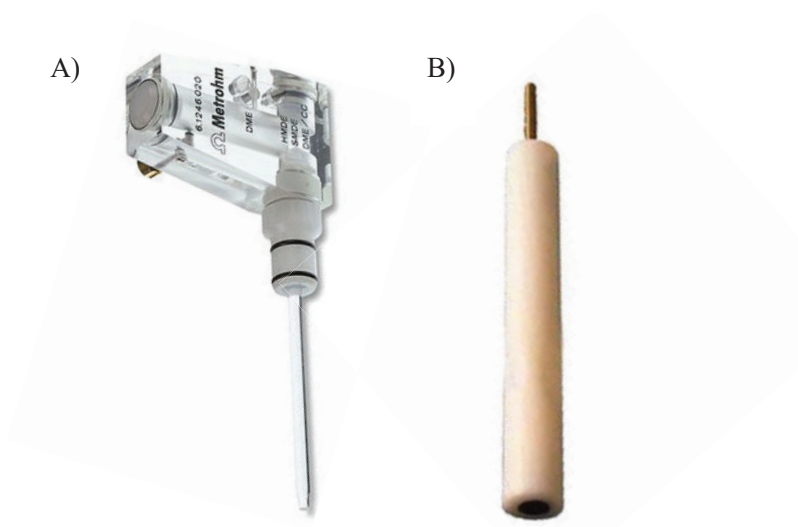


Figura 7. Electrodos convencionales: A) electrodo de gotas de mercurio; B) electrodo de carbón vítreo.

Por su parte, los electrodos sólidos se utilizan aún en la actualidad como alternativa a los electrodos de mercurio. Estos electrodos son en general menos tóxicos, se pueden acoplar a celdas de flujo y son más versátiles

como unidad sensorial que el electrodo de gotas de mercurio. Sin embargo, tienen la desventaja de tener una ventana catódica más estrecha y con frecuencia la superficie del electrodo se puede contaminar con componentes de la matriz o por la adsorción de analito de manera irreversible (*fouling*), situaciones que hacen necesarios procedimientos de pretratamiento del electrodos o limpieza (pulido del electrodo) los cuales deben ser exhaustivos para no comprometer la reproducibilidad de las determinaciones.^{63,65} Entre los electrodos sólidos más convencionales se encuentran los electrodos de oro, de platino, de rutenio y los basados en compuestos de carbono. Los hay de diferentes formas, como tubulares (forma de lápiz), anillo – disco, y tamaños, como macro electrodos y miniaturizados⁶⁰.

La sensibilidad de estos electrodos sólidos se puede mejorar con procesos de modificación de la superficie del electrodo de trabajo. Sin embargo, al ser electrodos no desechables se tiene que hacer un proceso de pretratamiento de la superficie para renovarla y poder hacer otra modificación. Este paso es clave para asegurar la reproducibilidad de los análisis.

En la actualidad, existe la necesidad de desarrollar metodologías analíticas que permitan llevar a cabo determinaciones *in-situ*, utilizando instrumentación sencilla y portátil, lo que ha llevado al desarrollo de sensores o dispositivos de medida que se puedan adaptar fácilmente a equipos portátiles que permitan realizar medidas de campo sin perder las ventajas de los dispositivos convencionales. La tecnología del serigrafiado ha evolucionado de tal manera que en la actualidad se pueden imprimir los electrodos de referencia, auxiliar y de trabajo con sus respectivas

conexiones en una misma plataforma inerte (Figura 8). Estos electrodos son conocidos como electrodos serigrafiados o *screen-printed electrodes* (SPE) y pueden ser considerados como una celda electroquímica con entidad propia.

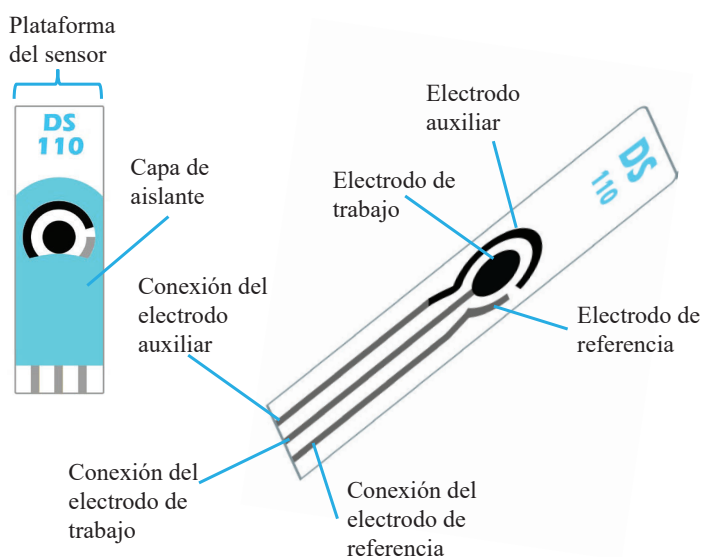


Figura 8. Partes de un *screen-printed electrode*.

La tecnología del serigrafiado permite la producción de manera fácil de lotes de electrodos miniaturizados desechables con un coste relativamente bajo. Su versatilidad radica en los diferentes diseños del electrodo de trabajo: único o como multi electrodo, la naturaleza de los sustratos en los que se imprimen los electrodos (cerámica, papel, plástico), y las diferentes composiciones de las tintas (Figura 9). De estos electrodos el más común es el electrodo serigrafiado de carbono o *screen-printed carbon electrode* (SPCE), ya que el carbono es ampliamente usado como material del

electrodo de trabajo por ser químicamente inerte, tener baja corriente de fondo, por su amplio intervalo de potenciales en los que se puede utilizar y su bajo coste⁶⁶. Además, cabe destacar la facilidad de modificación de sus superficies. Así pues, el SPCE se puede usar como base para realizar futuras modificaciones del electrodo de trabajo, de manera que se pueda mejorar la selectividad y la sensibilidad para la determinación del analito.

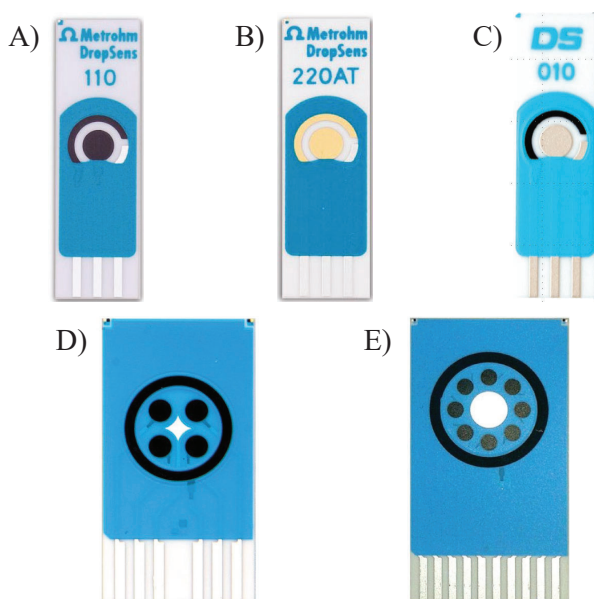


Figura 9. SPEs A) de carbono, B) de oro, C) de plata, D) conjunto de cuatro electrodos de trabajo, y E) conjunto de ocho electrodos de trabajo.

Uno de los modificadores que se pueden emplear para mejorar la selectividad y la sensibilidad de las determinaciones son los nanomateriales, los cuales brindan numerosas ventajas⁶⁷:

- Mejoran la cinética de transferencia electrónica.

- Mejoran el área de superficie electroactiva, lo que acelera las reacciones electroquímicas.
- Mejoran la acumulación por adsorción de analitos en la superficie del electrodo mejorando a su vez la cuantificación a nivel de trazas de analito.
- Proporcionan un soporte estable y sitios activos para la funcionalización de la superficie del electrodo con el objetivo de mejorar la selectividad.

Los materiales 2D presentan ventajas para su uso como sensores electroquímicos entre las cuales cabe citar los altos valores de movilidad electrónica, una alta proporción en encendido/apagado, y propiedades excelentes a nivel mecánico como su gran flexibilidad, que los hacen candidatos para aplicaciones en sensores de tipo portátil (*wearable*). Además son materiales adecuados para modificaciones químicas, produciendo efectos sinérgicos a nivel de actividad electrocatalítica, conductividad, selectividad de analitos y biocompatibilidad de la plataforma⁶⁸.

En particular, los materiales 2D pnictógenos tiene la propiedad de adaptar su brecha de energía según el número de láminas, lo que les permite hacer transiciones de estado semimetal a semiconductor directo o indirecto. Esta versatilidad en el ajuste de sus propiedades los convierte en candidatos para su aplicación como modificadores en sensores electroquímicos^{21,69,70}.

Capítulo 2. Compuestos estudiados

Los sensores electroquímicos son dispositivos que nos permiten analizar compuestos de interés ambiental, médico, industrial, etc. En la presente tesis doctoral se han empleado electrodos serigrafiados modificados con materiales 2D del grupo de los pnictógenos para la determinación voltamperométrica tanto de compuestos inorgánicos (sistema modelo Pb(II)-Cd(II)) como de compuestos orgánicos (sistema modelo dopamina).

2.1 Metales pesados

El término “metales pesados” ha sido empleado en múltiples ámbitos como el ambiental, toxicológico, fisiológico e inclusive legal. Estos compuestos han sido objeto de numerosas publicaciones en las cuales se han estudiado sus fuentes⁷¹, sus ciclos biogeoquímicos⁷², su toxicología⁷³, su remediación⁷⁴, entre otras temáticas. Las publicaciones que emplean el término “metales pesados”, lo definen de manera diversa y, en consecuencia, esta variedad de definiciones puede llevar a confusión, por ejemplo, la inclusión de metaloides como el As o el Sb dentro de los considerados metales pesados. Es así que existen personas que proponen abolir el uso de este término ya que lo consideran sin sentido, impreciso y mal definido⁷⁵.

La primera definición de los metales pesados data de 1936, donde Bjerrum los define como aquellos metales con una densidad mayor a 7 g cm^{-3} . Desde esa fecha hasta la actualidad esta definición ha variado, generando siempre un debate sobre cuál es la definición más apropiada. Es así que Ali y Khan (2017), después de analizar las definiciones publicadas a lo largo del tiempo, sugieren definir a los metales pesados como: “metales naturales que tienen un número atómico (Z) mayor a 20 y cuya densidad es mayor a 5 g cm^{-3} ”^{76,77}.

Los metales pesados pueden originarse de manera natural por fenómenos geogénicos como la lixiviación y la meteorización de rocas; así como por fenómenos antropogénicos como la industrialización, la minería intensiva, el uso de fertilizantes y pesticidas en la actividad agrícola, la combustión de combustibles fósiles, la descarga de desagües de origen urbanístico, etc. Es evidente que la contaminación por metales pesados es un problema global, cuyas fuentes principales son las antropogénicas como podemos observar en la Figura 10, donde destacan las actividades de tipo industrial que generan contaminación de aire, suelo y agua^{78,79}.

Los metales pesados tienen roles variados en los seres vivos y, en consecuencia, algunos de ellos son esenciales para el mantenimiento de la vida, siempre que estén en niveles adecuados, como el cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), hierro (Fe), manganeso (Mn), molibdeno (Mo), níquel (Ni), y zinc (Zn). El aumento o la disminución de sus niveles puede causar perturbaciones a nivel bioquímico y fisiológico, ocasionando enfermedades. Se debe considerar que los metales pesados esenciales difieren según el tipo de organismo y, por lo tanto, los metales esenciales

para las plantas pueden no ser en su totalidad esenciales para animales o seres humanos⁷³.



Figura 10. Fuentes de contaminación por metales pesados: naturales (borde verde) y antropogénicas (borde gris).

La lista de metales pesados no esenciales está formada principalmente por el cadmio (Cd), plomo (Pb), arsénico (As) y mercurio (Hg). Estos metales no cumplen ninguna misión biológica beneficiosa en los seres vivos. Por el contrario, la exposición a este tipo de metales según la dosis y duración

puede ser tóxica⁷³. Mientras que mínimas concentraciones de metales pesados no esenciales son tóxicas para los seres vivos, también lo son altas concentraciones de metales pesados esenciales. Por lo cual, dentro de los metales pesados contaminantes más frecuentes en el medio ambiente se incluyen también aquellos que son esenciales para la vida como el Cr, Mn, Ni, Cu y Zn⁸⁰.

Existen tres características primordiales que hacen de los metales pesados sustancias contaminantes: i) la toxicidad que producen a una determinada concentración; ii) su persistencia en el medio ambiente; y iii) su capacidad de bioacumularse, pudiendo llegar hasta la biomagnificación⁷³. La biomagnificación es el aumento en las concentraciones de un determinado contaminante conforme se va ascendiendo en los niveles de la cadena trófica. Esta tendencia ocurre primordialmente con el mercurio. Sin embargo, se ha concluido que en cadenas tróficas específicas puede también ocurrir una biomagnificación para metales como el Cd, As, Se, entre otros⁸¹.

La especiación de los metales pesados juega un papel importante tanto en la toxicidad como en su persistencia en el medio ambiente⁸⁰. La forma química en la que se encuentre un metal puede promover su filtración y distribución a diferentes medios. Así mismo, la forma química del metal condiciona su biodisponibilidad, absorción y consecuente toxicidad, por lo cual, los iones metálicos libres generalmente son más tóxicos ya que se pueden absorber con facilidad, mientras que aquellos que forman parte de complejos metálicos tienden a ser menos dañinos⁸².

El caso del mercurio es una excepción, ya que, debido a la presencia de microorganismos (bacterias reductoras de sulfato, bacterias reductoras de

hierro, bacterias metanógenas) en el ambiente acuático, el mercurio se transforma en metilmercurio, un compuesto altamente tóxico que se absorbe casi al 100 % en el tracto gastrointestinal⁸³. La transformación de mercurio a metilmercurio ocurre en condiciones anaeróbicas, donde el mercurio recibe el grupo metilo de la proteína HcgA, y esta proteína necesita a su vez de la proteína HcgB para recibir un grupo metilo y continuar con el ciclo. De esta manera, la presencia del gen HcgAB es un marcador en bacterias metiladoras de mercurio⁸⁴.

2.2 Legislación

Dentro de los derechos básicos de la Humanidad se encuentra el derecho al acceso a agua potable, reconocido por la Asamblea de las Naciones Unidas en 2010 por medio de la Resolución 64/292⁸⁵. Por lo tanto, para que el agua sea considerada potable tiene que cumplir unos estándares de calidad mínimos.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha publicado las directrices para asegurar la calidad del agua potable desde 1958. El último documento publicado fue la cuarta edición de los lineamientos para la calidad del agua potable, publicado el 2017, donde se establecen los límites de concentración máxima permitidos para sustancias dañinas para el ser humano. En este documento se estipulan valores tanto para los contaminantes químicos como los biológicos⁸⁶.

En la Tabla 1 podemos observar los valores promovidos tanto por la OMS como por otras entidades y gobiernos para los principales metales pesados considerados como contaminantes del agua. Hay que resaltar que dentro de los metales considerados en la Tabla 1, la OMS ha estimado que algunos

de ellos no producen problemas en la salud humana, sino que su presencia en altas concentraciones provoca un cambio en las características organolépticas del agua, lo cual puede disminuir la aceptabilidad por parte del consumidor. Esta situación ocurre cuando existen altas concentraciones de cobre, manganeso y zinc⁸⁶.

En el caso del cobre, algunos países como Canadá⁸⁷ y Australia⁸⁸ consideran dos límites de concentración: concentraciones mayores a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu causan una coloración azul verdosa en el agua que disminuye la aceptabilidad por parte del consumidor; y concentraciones mayores a 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ pueden causar efectos adversos en los consumidores⁸⁸.

En el caso del mercurio y del níquel, la OMS establece valores de concentración 6 y 3,5 veces más altos respectivamente, que el resto de las entidades. En ambos casos la OMS estableció esa concentración tomando en cuenta la ingesta diaria tolerable (TDI) de cada metal, 2 y 12 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de peso para el mercurio y el níquel respectivamente, para un individuo de 60 kg, con una ingesta de 2 L de agua y considerando el 10 y 20 % del TDI⁸⁶.

En el caso del arsénico, un metaloide altamente tóxico que produce entre otros efectos neurotoxicidad, cardiotoxicidad y estrés oxidativo⁸⁹, su límite de concentración máxima es similar al del plomo (Tabla 1), establecido por la mayoría de las entidades en 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, menos por la normativa de Australia, en cuyo caso es de 7 $\mu\text{g L}^{-1}$ ⁸⁸.

Si nos centramos en el Cd(II) y el Pb(II), iones metálicos considerados como sistema modelo en la presente tesis, podemos encontrar que tienen diferentes concentraciones límite en agua potable dependiendo de la normativa de cada país o entidad que se considere. Así pues, en el caso del cadmio varía de 2 – 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que en el caso del plomo el intervalo

de concentraciones es mayor ($5 - 50 \mu\text{g L}^{-1}$). En ambos casos los límites más altos de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para el Cd(II) y de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para el Pb(II) son los que se encuentran en la normativa chilena NCh 409/1⁹⁰.

De las nueve normativas referenciadas en la Tabla 1, cuatro normativas, entre las que se encuentra la de la Unión Europea, tienen un límite de concentración máximo de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ para el cadmio. Esta concentración es casi el doble de la estipulada por la OMS ($3 \mu\text{g L}^{-1}$). A su vez, respecto al plomo, cinco entidades tienen por límite de concentración máxima $10 \mu\text{g L}^{-1}$, entre ellas la OMS. La Unión Europea estipula para el plomo la mitad de esa concentración. En el caso de Perú, sus límites de concentración máxima permitidos para estos dos metales, son los mismos que los de la OMS⁹¹

Así mismo, cabe destacar que en la presente tesis algunas determinaciones voltamperométricas de Pb(II) y Cd(II) se realizaron con muestras de agua de estuario. El estuario es el cuerpo de agua en el cual confluyen las aguas de un río con las del océano. Algunos gobiernos han establecido sus lineamientos respecto a las concentraciones máximas de metales en agua de estuario con el fin de no afectar la vida del ecosistema acuático.

La OMS establece valores para la monitorización de algunos químicos para el agua destinada para recreación, entre ellos los valores de cadmio y plomo son de $60 \mu\text{g L}^{-1}$ y $200 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente⁹². La norma peruana establece específicamente los estándares de calidad ambiental (ECA) de sustancias para los estuarios, siendo para el cadmio de $8,8 \mu\text{g L}^{-1}$ y para el plomo de $8,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ⁹¹.

.

Tabla 1. Límites de concentración máxima permitidos de metales pesados en agua potable ($\mu\text{g L}^{-1}$) estipulados por organismos y gobiernos de diferentes países.

Metal	OMS	Unión Europea	Reino Unido	Estados Unidos	Canadá	Australia	China	Perú	Chile
Arsénico	10	10	10	10	10	7	10	10	10
Cadmio	3	5	5	5	5	7	2	3	10
Cobre	2000	2000	2000	1300	2000 (1000 ^b)	2000 (1000 ^b)	1000	2000	2000
Cromo ^a	50	25	50	100	50	50	50 ^c	50	50
Manganeso	-	50	50	50	120	500 (100 ^b)	100	400	100
Mercurio	6	1	1	2	1	1	1	1	1
Níquel	70	20	20	-	-	20	20	20	-
Plomo	10	5	10	15	5	10	10	10	50
Zinc	-	-	-	5000	5000	3000 ^b	1000	3000	3000
Referencia	93	94	95	96	87	97	98	91	90

^a Cromo total
^b Basado en consideraciones estéticas
^c Reportado como cromo hexavalente

La agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (EPA) establece concentraciones máximas diferentes según los tipos de exposición (aguda o crónica) para el agua de estuario. En el caso de exposición aguda la concentración máxima de cadmio es de $33 \mu\text{g L}^{-1}$ y de $210 \mu\text{g L}^{-1}$ para el plomo, mientras que para la exposición crónica la concentración máxima de cadmio es de $7,9 \mu\text{g L}^{-1}$ y $8,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para el plomo⁹⁹.

En el caso de la norma australiana, al no tener valores específicos para el agua de estuario, recomiendan utilizar el valor mínimo entre los estipulados para aguas naturales y saladas. Así pues, el límite es de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ y de $3,4 \mu\text{g L}^{-1}$ para el cadmio y el plomo respectivamente. En ambos casos se asegura un nivel de protección de las especies marinas de un 95 %¹⁰⁰.

Como se puede apreciar, los valores estipulados por la OMS son bastante altos, además los valores de concentraciones de metales de la norma peruana y la estadounidense para exposición crónica se parecen, mientras que los valores de la norma australiana son valores menores que los de las normas anteriormente mencionadas.

2.3 Cadmio

El cadmio es un metal que se obtiene frecuentemente como subproducto de la minería de metales como el zinc, el plomo y el cobre. En el 2021, Perú ha sido el octavo productor a nivel mundial de cadmio con una producción de 600 t anuales¹⁰¹. En la actualidad, el cadmio se emplea en la producción de baterías recargables de NiCd, pigmentos, recubrimientos anticorrosivos y en láminas fotovoltaicas¹⁰².

El cadmio no tiene ninguna función biológica para los seres humanos, todo lo contrario, produce efectos deletéreos de la salud. Cabe resaltar el tiempo de vida media en humanos de este metal, el cual se considera largo, de entre 10 – 30 años¹⁰³. Respecto a su toxicidad, cabe señalar el papel de la metaloproteína (MT), una proteína de bajo peso molecular rica en cisteína la cual se une al cadmio circulante en sangre y lo transporta hacia los riñones. Su función es primordial, ya que regula la interacción del cadmio con las diferentes dianas intracelulares que generan los efectos tóxicos. El complejo Cd-MT se suele acumular en los tejidos, mientras que el cadmio libre circulante es el responsable de su toxicidad¹⁰⁴.

El cadmio se encuentra ubicado en la séptima posición de la lista de sustancias tóxicas desarrollada por la Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades de los Estados Unidos (ATSDR)¹⁰⁵. A su vez, es conocido por ser el causante de uno de los sucesos de contaminación más documentados a nivel mundial, la intoxicación masiva de habitantes del distrito de Toyama en Japón, en donde las aguas del río Jintsu, que eran empleadas como agua de consumo y regadío de plantaciones de arroz se contaminaron con descargas de la compañía minera Mitzui. Esta minera extraía zinc de la zona y, en consecuencia, sus residuos contenían altas concentraciones de cadmio. El cadmio se acumuló en el arroz entrando de esta manera en la cadena trófica¹⁰⁶. Los habitantes de estas zonas contaminadas consumían diariamente entre 320 y 600 µg de Cd a través del arroz contaminado, cuando el equivalente de ingesta tolerable diaria para la FAO/OMS es de 56 µg de Cd para un adulto de 70 kg¹⁰⁷. La cronicidad de esta ingesta ocasionó cuadros de nefrotoxicidad severa, la cual en el caso de mujeres multíparas produjo osteomalacia con fracturas múltiples y malformaciones de los huesos¹⁰⁸. Esta osteomalacia se

denominó en Japón como “Itai-itai” o en su traducción al castellano “ay-ay” en referencia a los fuertes dolores que sufrían los pacientes producto de estas fracturas óseas¹⁰⁶.

El cadmio tiene como vía de exposición la ingestión como ocurrió en el caso “Itai-itai”, pero también se puede absorber por inhalación cuando la persona se encuentra en un ambiente industrial con partículas de cadmio o por la exposición al humo del tabaco o cigarrillo. Es así pues como entre un 7 y un 40 % del cadmio inhalado llega al torrente sanguíneo¹⁰⁴.

La Agencia de Investigación del Cáncer (IARC) ha clasificado al cadmio en el grupo I de cancerígenos humanos como posible causante de cáncer de próstata y pulmón¹⁰⁹. La carcinogénesis del cadmio está relacionada con sus efectos sobre la proliferación, diferenciación, apoptosis y señalización celular¹¹⁰.

El cadmio a su vez tiene efectos en el sistema reproductivo. En el caso del hombre disminuye la densidad, el volumen y la cantidad de espermatozoides maduros, disminuye la libido, la fertilidad y la concentración de testosterona en suero. En el caso de las mujeres, disminuye la función ovárica inhibiendo la producción de ovocitos, produce abortos espontáneos y alarga el tiempo de gestación¹¹⁰.

Según algunos estudios, la exposición prolongada al cadmio se relaciona con eventos cardiovasculares como hipertensión y aterogénesis. A nivel del sistema nervioso central produce neurotoxicidad, la cual podría ocasionar desordenes neurodegenerativos como el Parkinson, el Alzheimer y el Huntington, así como pérdida de memoria y cambios de comportamiento¹¹⁰.

2.4 Plomo

El plomo es un metal utilizado por la humanidad desde tiempos muy remotos. Se caracteriza por tener una temperatura de fusión baja, ser resistente a la corrosión, fácil de moldear y por su capacidad de formar aleaciones con otros metales, por lo cual se ha empleado en la producción de tuberías, baterías, pigmentos, pinturas, esmaltes, productos derivados del vinilo, municiones, perdigones, recubrimiento de cables y protecciones contra la radiación^{111,112}. En la actualidad, en países como Estados Unidos el 92 % del plomo producido se emplea para la fabricación de baterías de ácido-plomo, comúnmente utilizadas en la fabricación de automóviles¹¹².

El plomo se puede extraer de minas de zinc, cobre y plata. Perú es el cuarto productor mundial de plomo, después de China, Australia y Estados Unidos, con una producción de 280 t anuales¹⁰¹.

El plomo se encuentra ubicado en la segunda posición de la lista de sustancias tóxicas desarrollada por la ATSDR¹⁰⁵. Según la IARC, el plomo y los compuestos inorgánicos del plomo pertenecen al grupo 2A de los posibles carcinógenos humanos¹¹³.

En el 2019, la OMS ha estimado que alrededor de 900 mil muertes han sido causadas por intoxicación a largo plazo con plomo, originando enfermedades cardiovasculares y enfermedades crónicas renales¹¹⁴. Además, cabe destacar que el 41 % de los países tienen algún tipo de normativa que prohíbe la importación, producción y venta de pinturas que contengan plomo¹¹⁴.

El plomo se distribuye en tres compartimientos principales: la sangre, los tejidos blandos (sangre, riñón, hígado, etc.) y los tejidos mineralizados

(huesos y dientes). En la sangre y en los tejidos blandos tiene un tiempo de vida media de 40 días y en los tejidos mineralizados, donde tiende a acumularse, tiene un tiempo de vida media de 27 años. El plomo óseo se libera paulatinamente al torrente sanguíneo, circunstancia importante en el caso de mujeres embarazadas y madres lactantes, ya que representa un riesgo tanto para la madre como para el feto¹¹⁵.

La población puede estar expuesta al plomo por el aire, comida, agua potable, suelo y polvo¹¹⁶. El plomo afecta en mayor medida a los niños quienes absorben 5 veces más plomo que los adultos¹¹⁷. Se estima que una concentración de plomo en sangre de $10 \mu\text{g dL}^{-1}$ ya desencadena efectos adversos, sobre todo en niños¹¹⁶. De hecho, en el 2021 los Estados Unidos han actualizado el valor de referencia de plomo en sangre para niños de 1-4 años, estableciendo un valor de $3,5 \mu\text{g dL}^{-1}$. Este parámetro sirve como herramienta para realizar seguimientos médicos y de monitorización ambiental con el fin de prevenir la exposición a este metal por parte de los niños¹¹⁸.

El riñón es el órgano con mayor concentración de plomo, le sigue el hígado, el cerebro y el corazón. De estos órganos, los pertenecientes al sistema nervioso central (SNC) son los más vulnerables produciendo cefalea, disminución de la concentración, irritabilidad, pérdida de memoria y sensación de punción en las extremidades. En los niños, se ha demostrado que disminuye el coeficiente intelectual, produce dificultad en el aprendizaje y la concentración, disminuye la audición y las habilidades del habla y del lenguaje. En los adultos, con una exposición corta puede causar daño cerebral y renal, además de cólicos abdominales. En exposiciones prolongadas existe consecuencias en el sistema hematopoyético (anemia),

enfermedades cardiovasculares y renales, afección en el metabolismo de la vitamina D, hipertensión, depresión, fatiga, insomnio y pérdida de la coordinación^{119,120}.

2.5 Interés de la determinación de metales pesados

La determinación de metales pesados es importante para la monitorización de sus concentraciones en las diferentes muestras ambientales, con el fin de comprobar que su presencia no afecta al ecosistema y es seguro para los seres vivos si cumple con los límites establecidos. Así mismo, los metales pesados también son determinados en muestras biológicas cuando hay intoxicaciones, tanto para el diagnóstico como para seguimiento del tratamiento^{118,121}.

En ambos casos los métodos analíticos deben ser capaces de detectar concentraciones mínimas de estos compuestos en diferentes matrices para asegurar que se encuentran dentro de los límites establecidos.

Usualmente, las determinaciones de trazas de metales pesados se llevan a cabo en laboratorios centralizados debido al uso de instrumentos voluminosos y costosos, como por ejemplo la espectroscopía atómica. Esta situación implica diferentes pasos previos como el muestreo, transporte y almacenamiento de las muestras hasta su medida en el laboratorio¹²². Sin embargo, en diferentes situaciones es preferible realizar monitorizaciones *in situ*, como por ejemplo para la vigilancia continua del control de calidad del agua, en procesos industriales, donde se necesitan medidas rápidas para la toma de decisiones. Adicionalmente, la monitorización *in-situ* tiene ventajas como la disminución del riesgo de contaminación y de pérdida de la muestra¹²³.

La determinación precisa de los metales pesados es fundamental para garantizar la seguridad ambiental y la salud humana. La monitorización frecuente por medio de técnicas *in situ* es esencial para prevenir y controlar la contaminación ambiental. Además, el diagnóstico temprano de intoxicaciones por estos metales es crucial para poder dar inicio al tratamiento necesario. En ambos casos las técnicas voltamperométricas son útiles, acompañadas del desarrollo de electrodos miniaturizados, como los electrodos serigrafiados, que permiten la realización de determinaciones *in situ*.

2.6 Dopamina

La dopamina es un neurotransmisor catecolaminérgico de gran importancia secretado a nivel del sistema nervioso central y periférico donde cumple funciones vitales en los procesos fisiológicos. En el sistema nervioso central participa en funciones de la actividad locomotora, el sistema de recompensa, la motivación y el aprendizaje¹²⁴. En el sistema nervioso periférico regula la función cardíaca, renal, el tono vascular y la motilidad gastrointestinal¹²⁵.

El desbalance en su actividad puede implicar estados patológicos, usualmente enfermedades neurodegenerativas como el Alzheimer, el Parkinson, el Huntington, la esquizofrenia, el trastorno de déficit de atención, la adicción a drogas, el síndrome de Tourette, entre otras¹²⁶.

La detección de la dopamina en fluidos biológicos es de gran interés con fines de investigación, diagnóstico y tratamiento de las enfermedades relacionadas con ella. La mayoría de las técnicas que se emplean para su cuantificación realizan una separación cromatográfica acoplada a

diferentes tipos de detectores, como por ejemplo la detección electroquímica, detección por fluorescencia, quimioluminiscencia, ultravioleta o espectrometría de masas¹²⁷.

La oxidación electroquímica de la dopamina ha permitido que este analito se pueda determinar por las técnicas electroanalíticas (amperometría, voltamperometría cíclica, voltamperometría diferencial de impulsos). La oxidación de la dopamina a dopamina-o-quinona en la superficie del electrodo ocurre con facilidad¹²⁸. En este proceso pierde 2 electrones (Figura 11), situación que genera una intensidad de corriente lineal, proporcional a la concentración de la dopamina, permitiendo la cuantificación del analito en la muestra.

El uso de las técnicas electroanalíticas para la determinación de dopamina tiene muchas ventajas, como el bajo coste de la instrumentación, el uso de microelectrodos que pueden monitorizar las variaciones de concentración de dopamina *in vivo*, con gran rapidez y en tiempo real. El uso de microelectrodos (diámetro <10µm) causa daño tisular mínimo y permite la obtención de datos de secreción de dopamina a nivel celular. En este tipo de estudios se implantan los microelectrodos en los animales de experimentación, permitiendo el estudio de la variación de dopamina frente a diferentes estímulos en el lugar en donde se segrega por medio de técnicas electroanalíticas para su monitorización continua. Existen publicaciones que reportan la cuantificación de la dopamina de niveles attomolares y zeptomolares^{124,129}.

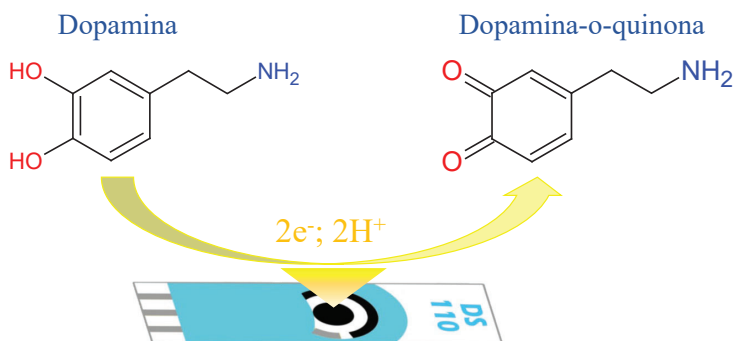


Figura 11. Esquema de la oxidación de la dopamina en la superficie del electrodo.

Los valores de referencia de dopamina varían dependiendo de la muestra e incluso de la edad del paciente. Los valores normales de dopamina en sangre se encuentran en el intervalo de $0\text{-}30\text{ pg mL}^{-1}$ ($0\text{-}195\text{ pmol L}^{-1}$)¹³⁰. En las muestras de orina se cuantifica la cantidad de dopamina durante un periodo de 24 horas, y los valores normales están en el intervalo de $65\text{-}400\text{ }\mu\text{g 24 horas}^{-1}$ ($420\text{-}2612\text{ nmol 24 horas}^{-1}$)¹³¹. Las concentraciones bajas de dopamina están relacionadas con enfermedades mentales y físicas como el Parkinson, la depresión, etc., mientras que altas concentraciones de dopamina se relacionan con el uso de sustancias ilícitas y drogas¹³².

La dopamina ha sido un analito ampliamente utilizado para detecciones electroanalíticas, tanto por su relevancia clínica como por las señales electroquímicas que se obtienen. Es así pues que en la presente tesis se utilizó este analito como sistema modelo para comprobar las diferentes señales electroquímicas de los electrodos serigrafiados modificados con fosforeno bajo diferentes tiempos de almacenamiento, al vacío o sin vacío, evidenciando diferentes señales según las diferentes condiciones de almacenamiento.

Parte II. Metodología Analítica

Capítulo 3. Técnicas experimentales

3.1 Técnicas electroanalíticas

Las técnicas electroanalíticas se caracterizan por realizar medidas eléctricas de corriente, potencial o carga de un analito en disolución cuando este forma parte de una celda electroquímica, para dar información analítica cualitativa y cuantitativa¹³³.

El uso de metodologías electroanalíticas conlleva grandes ventajas como la selectividad según el estado de oxidación del analito a determinar, la posibilidad de realizar análisis multielementales, en tiempo real e *in situ*, ya que la instrumentación puede ser portátil, y con coste razonable tanto de adquisición de la instrumentación como de mantenimiento¹³⁴.

Estas ventajas permiten a las técnicas electroanalíticas destacar frente a otras metodologías de instrumentación analítica más sofisticada como el ICP-MS, la cromatografía de gases o líquidos, la espectrofotometría UV/Vis o de fluorescencia, etc., las cuales suelen ser mucho más costosas, el personal analista necesita de entrenamiento especializado, y las muestras suelen requerir de pretratamientos, aumentando el tiempo de análisis requerido, así como el tiempo de transporte de las muestras ya que tienen

que ser procesadas en un laboratorio con condiciones controladas y la instrumentación necesaria.

Respecto a los métodos electroanalíticos interfaciales, son importantes los fenómenos electroquímicos que ocurren entre la superficie del electrodo y la capa de disolución adyacente a esta superficie. Estos métodos pueden ser dinámicos o estáticos. Los métodos estáticos son principalmente los potenciométricos (potenciometría, valoraciones potenciométricas). Los métodos dinámicos pueden llevarse a cabo a corriente constante o a potencial controlado. Dentro de estas técnicas destacan la voltamperometría, la amperometría, la coulombimetría y la cronocoulombimetría⁵⁸. Las técnicas electroanalíticas en el seno de la disolución miden propiedades de la disolución como la conductividad eléctrica. Entre estas técnicas están la conductimetría y las valoraciones conductimétricas⁵⁸.

Si nos centramos en las técnicas voltamperométricas, éstas tienen su origen en los estudios realizados por el químico checo Jaroslav Heyrovsky que fueron publicados en el artículo titulado “*Electrolysis with a Dropping Mercury Cathode*” en 1923¹³⁵. En este artículo se describió una nueva técnica analítica, la polarografía, caracterizada por el uso de un electrodo de gotas de mercurio como electrodo de trabajo. Años más tarde, Jaroslav Heyrovsky junto con el científico Masuro Skikata inventaron el polarógrafo como instrumento analítico automatizado. En 1959, Jaroslav Heyrovsky fue galardonado con el Premio Nobel de Química por el descubrimiento y desarrollo de la polarografía como método analítico¹³⁶.

Por su parte, la voltamperometría fue definida por Izaak Maurits Kolthoff y Herbert August Laitinen por primera vez en 1940. Este término se

relaciona con la determinación e interpretación de curvas de corriente-voltaje en estudios de electrólisis.¹³⁶ De hecho, la voltamperometría es una generalización del concepto de polarografía para cualquier tipo de electrodo de trabajo y no solo para el electrodo de gotas de mercurio.

Las técnicas voltamperométricas pueden cuantificar y diferenciar múltiples compuestos orgánicos e inorgánicos en un amplio intervalo de concentraciones y de manera simultánea. Estas determinaciones se pueden realizar en diferentes solventes, electrolitos soporte y en un amplio intervalo de temperaturas. A esto se suman las múltiples ventajas que tienen por ser una técnica electroanalítica con límites de detección comparables a los de otras técnicas analíticas y con aplicaciones en el ámbito del medio ambiente, farmacéutico, clínico, industrial, toxicológico, etc. (Figura 12).

La característica principal de las técnicas voltamperométricas es el monitorizar las variaciones de corriente entre el electrodo de trabajo y el de referencia en una celda electroquímica cuando se aplica un potencial. En estas técnicas la variación de corriente es consecuencia de los procesos de oxidación-reducción que se dan entre las sustancias electroactivas presentes en la solución.

El gráfico resultante de representar la corriente frente al potencial aplicado se llama voltamperograma, y es el que nos permite diferenciar a los analitos, los cuales, dependiendo de la técnica voltamperométrica se presentan en forma de ondas o, más frecuentemente, de picos. La posición del pico será característica del compuesto detectado pudiendo diferenciar una mezcla de analitos en una misma muestra, característica importante para análisis multielementales y de especiación química⁶⁵.

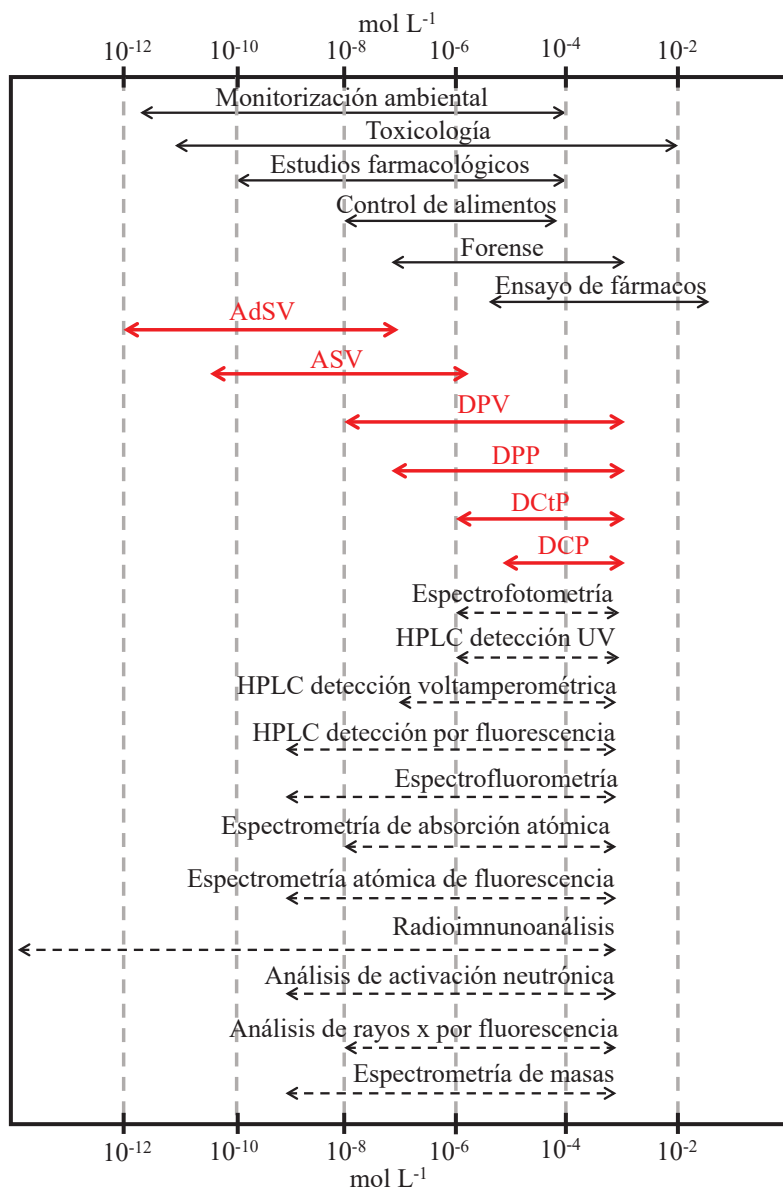


Figura 12. Aplicaciones de las diferentes técnicas analíticas según su intervalo de detección. Adaptada de ¹³⁷.

Abreviaturas: AdSV, voltamperometría de redisolución por adsorción; ASV, voltamperometría de redisolución anódica; DCP, polarografía de corriente directa; DCtP, polarografía de corriente directa; DPP, polarografía diferencial de impulsos; DPV, voltamperometría diferencial de impulsos.

Dentro de las técnicas voltamperométricas existen algunas que determinan los analitos por reducción u oxidación directa en el electrodo de trabajo, como son la voltamperometría diferencial de impulsos (DPV) y la voltamperometría de onda cuadrada (SWV). Otras técnicas en cambio necesitan un paso previo de preconcentración del analito en el electrodo por reducción, oxidación o adsorción a potencial constante, seguido de la redisolución del analito por oxidación o reducción mediante la aplicación de un barrido de potencial anódico o catódico, respectivamente. Este es el caso de la voltamperometría de redisolución anódica (ASV) y de la voltamperometría de redisolución por adsorción (AdSV). Estas técnicas se utilizan a menudo para cuantificar metales pesados a nivel de trazas y ultratrazas⁶³.

A lo largo de esta tesis doctoral se han empleado dos técnicas voltamperométricas: la DPV y la ASV, las cuales se pasarán a comentar a continuación.

3.1.1 Voltamperometría diferencial de impulsos (DPV)

La DPV es una técnica electroanalítica bastante sensible, que permite la detección de trazas de compuestos orgánicos e inorgánicos con concentraciones del orden de 10^{-8} M (aprox. $1 \mu\text{g L}^{-1}$ dependiendo del analito)⁶².

La DPV se basa en la variación del potencial de manera escalonada con la superposición de impulsos de potencial de amplitud y duración constantes y predeterminadas, como podemos ver en la Figura 13⁶². Por medio de esta técnica se disminuye la corriente de carga, obteniendo por lo tanto resultados en función de la corriente faradaica libre de corriente

capacitativa, razón por la cual es una técnica de alta sensibilidad y bajos límites de detección⁵⁸.

Durante estos impulsos se hacen dos medidas de la corriente: la primera (i_1) se realiza justo antes de la aplicación del potencial de impulso y la segunda (i_2) se realiza cerca de la finalización del mismo. La diferencia de estas medidas ($\Delta i = i_2 - i_1$) se representa frente al potencial aplicado, dando lugar a un gráfico que se llama voltamperograma. El voltamperograma tendrá forma de pico simétrico para cada analito, cuya altura o área máxima es directamente proporcional a la concentración del analito estudiado (Figura 13)⁵⁸.

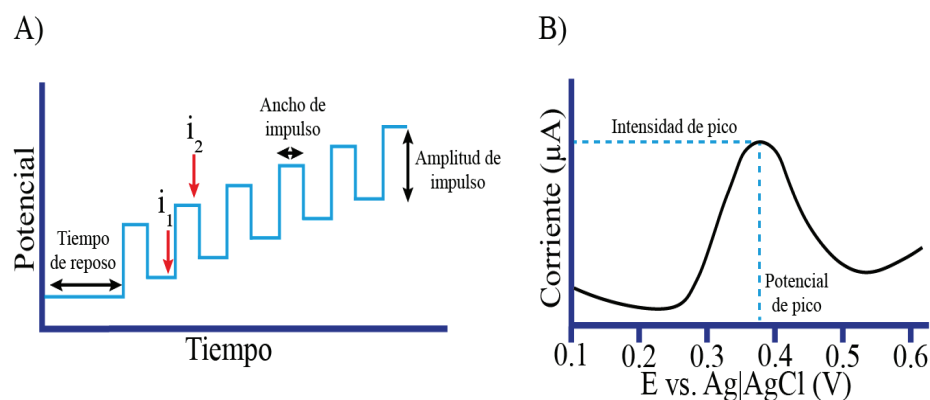


Figura 13. Esquema de la voltamperometría diferencial de impulsos. A) Variación de impulsos en función del tiempo, B) Voltamperograma de la dopamina. Adaptación de la referencia ¹³⁸.

La DPV, comparada con otras técnicas voltamperométricas, presenta la ventaja de la rapidez del análisis. Así mismo, comparte con técnicas como

la ASV y la AdSV la ventaja de ser útil en el análisis de muestras mixtas con analitos cuyos potenciales de oxidación son cercanos como es el caso de la dopamina y el ácido ascórbico¹³⁸.

Siendo la dopamina una catecolamina, es importante destacar que esta técnica ha sido de las primeras en utilizarse para la detección de catecolaminas. En 1976, Lane *et al.* realizaron por primera vez la detección de dopamina *in vivo* por medio de la técnica DPV con un electrodo de platino modificado. En sus determinaciones lograron determinar simultáneamente y diferenciar el pico de la dopamina del pico del ácido ascórbico al aparecer a diferentes potenciales. Así mismo, por medio de esta técnica estudiaron el efecto de la d-anfetamina en la liberación de la dopamina, la cual incrementó su concentración¹³⁹.

Además de ser ampliamente usada para la determinación de compuestos orgánicos como las catecolaminas, la DPV se utiliza también para la determinación de metales pesados como Hg(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I)^{140,141}.

3.1.2 Voltamperometría de redisolución anódica (ASV)

En la ASV, el primer paso consiste en la reducción de los iones metálicos por medio de la aplicación de un potencial negativo que permite la preconcentración del analito en la superficie del electrodo de trabajo. En un segundo paso, se aplica un barrido de potenciales positivos y se reoxida el metal acumulado, liberándolo en solución. En este paso de reoxidación es donde se produce la medida del analito. (Figura 14).

Esta técnica fue utilizada por primera vez por Zbinden en 1931 para la determinación de metales. Zbinden pretendía calcular la cantidad de Cu(II) depositada en un electrodo de platino por electrogravimetría. Sin embargo,

al no poder pesar con precisión la cantidad del metal por ser muy escasa decidió aplicar un potencial, contrario al aplicado para la deposición, que le permitiera liberar el Cu del electrodo y de esta manera medir la corriente consumida¹⁴². Algunos años después, se aprovechó este fenómeno de redisolución para poder medir mediante coulombimetría la concentración de trazas de diferentes metales depositados en los electrodos de elementos como Ag(I) ¹⁴³, Pb(II) ¹⁴⁴, Cd(II) y Zn(II) ¹⁴⁵. En 1957, Nikelly y Cooke determinaron Tl(I), Cu(II), Pb(II), Cd(II) y Zn(II) por medio de polarografía de redisolución anódica,¹⁴⁶. En esta época el fenómeno de la redisolución anódica era estudiado en profundidad con análisis teóricos para desvelar lo que ocurría durante la electrodeposición¹⁴⁷ y la posterior redisolución¹⁴⁸.

Desde ese momento las aplicaciones de la ASV han sido extensivas a por lo menos 20 elementos de la tabla periódica, los cuales se pueden reducir a su estado metálico y reoxidarse fácilmente mediante la aplicación de un barrido de potenciales positivo⁶⁵. En consecuencia, es muy importante la selección del potencial de deposición y el tiempo óptimo durante el cual se aplica. En esta técnica una decisión importante es la elección del electrodo de trabajo. Inicialmente, los electrodos de mercurio eran unos candidatos idóneos, ya que formaban una amalgama en la etapa de preconcentración con los metales reducidos como por ejemplo el aluminio, antimonio, bismuto, cadmio, cobre, plomo, talio y zinc; y en la etapa de redisolución los metales eran reoxidados desde la amalgama a la solución. Sin embargo, como ya se ha comentado anteriormente, con las restricciones aplicadas al uso de mercurio, se ha abierto la oportunidad para desarrollar electrodos sólidos, serigrafados o modificados para reemplazar los electrodos de mercurio. ^{64,65}

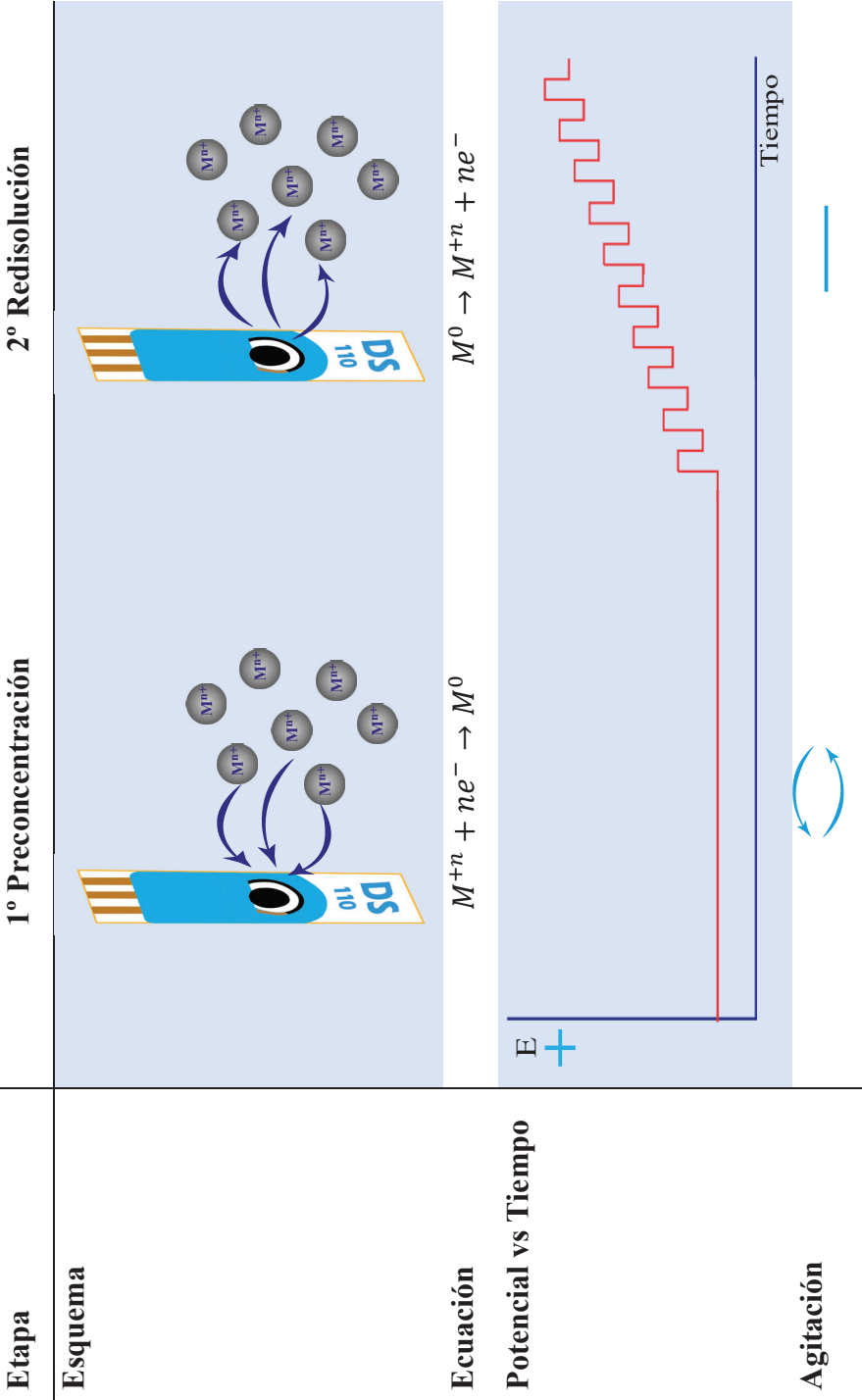


Figura 14. Esquema de la voltamperometría de redisolución anódica.

3.2 Técnicas de caracterización

Existen determinadas características de los nanomateriales que pueden afectar a sus propiedades y también a sus posibles aplicaciones. Entre ellas, el tamaño, la morfología y la composición química son de las más estudiadas^{149,150}. Es necesario tener en cuenta que para la caracterización de nanomateriales se pueden necesitar métodos diferentes a los convencionales para materiales macroscópicos¹⁴⁹.

En la presente tesis se emplearon diferentes técnicas para la caracterización de nanomateriales, las cuales se pueden clasificar en:

- Técnicas de microscopía
 - Microscopía electrónica de barrido (SEM)
 - Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
 - Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM)
 - Microscopía de fuerza atómica (AFM)
- Técnicas espectroscópicas
 - Espectroscopía UV/Vis
 - Espectroscopía Raman
 - Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX)
 - Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)
- Otras técnicas
 - Dispersión de luz dinámica (DLS)

3.2.1 Técnicas de microscopía

Las técnicas de microscopía permiten el estudio de la morfología (forma, tamaño, etc.) del material mediante la visualización de las imágenes obtenidas. En el caso de los nanomateriales, se emplea la microscopía electrónica con el fin de obtener la resolución necesaria para poder realizar medidas a nivel de nanómetros-micrómetros, así como para ver con detalle la morfología de los nanomateriales en la micrografía¹⁵¹. Por medio de estas técnicas también se puede realizar una primera estimación de la distribución de tamaños, la cual después se puede confirmar por técnicas como la DLS.

Dentro de estas técnicas microscópicas son especialmente importantes la SEM, TEM, STEM y AFM que se describirán brevemente a continuación.

La técnica SEM (*scanning electron microscopy*) se fundamenta en la emisión de un haz de electrones, el cual por medio de lentes magnéticas se enfoca en la superficie de la muestra, sobre la cual se realiza un barrido. La interacción de la muestra con el haz de electrones genera diferentes tipos de señales, de las cuales destacan tres: i) los electrones retrodispersados, ii) los electrones secundarios y iii) la emisión de rayos X⁵⁸. A partir de estas señales se genera una micrografía de la superficie de la muestra por lo que esta técnica es de gran utilidad en el estudio de electrodos modificados. Por medio de esta técnica (y técnicas adicionales como EDX) se obtiene información de la topología, morfología, composición e información cristalográfica de la muestra. Esta técnica tiene una resolución de 1 nm¹⁵². Para realizar medidas SEM, la muestra tiene que estar deshidratada y tener una naturaleza conductora. En caso contrario, se le aplica una capa de material conductor como por ejemplo oro o platino¹⁵³.

La técnica TEM (*transmission electron microscopy*) es ampliamente usada en la caracterización de nanomateriales, ya que tiene una resolución espacial menor a 1 nm. Produce imágenes de alta resolución, además de información de la composición química de la muestra¹⁵³. En esta técnica se emplea una muestra ultrafina, de un espesor menor a 1 μm , la cual puede ser atravesada por algunos de los electrones del haz incidente, por lo que esta técnica es apropiada para el estudio de materiales. Ocurren diferentes interacciones entre el haz de electrones y la muestra, generando electrones no dispersados y electrones dispersados (elásticos o no elásticos). Estos últimos producen un patrón de difracción a partir del cual se obtiene la imagen¹⁵⁰.

La técnica STEM (*scanning transmission electron microscopy*) combina la técnica del SEM y del TEM, de manera que la muestra es lo suficientemente delgada como para ser atravesada por electrones y generar la imagen. Tiene una resolución espacial menor a 0,1 nm lo cual permite una identificación de cristales y sus defectos, se puede utilizar en combinación simultánea con técnicas espectroscópicas, siendo la EDX de las más comunes^{151,154}.

La técnica AFM (*atomic force microscopy*) utiliza una sonda o punta muy aguda que interacciona con la superficie de la muestra. La sonda está fijada a una micropalanca sobre la cual incide un láser. Según la topología de la muestra, la micropalanca se moverá en el eje z ocasionando una desviación del láser que se detecta en un fotodetector, el cual por medio de un software genera la imagen. Esta técnica nos permite obtener imágenes 3D topológicas y, como ventaja adicional, la muestra no necesita ningún

pretratamiento. Se pueden analizar muestras biológicas y de naturaleza no conductora¹⁵⁵.

3.2.2 Técnicas espectroscópicas

Las técnicas espectroscópicas nos permiten estudiar las interacciones entre diferentes tipos de radiaciones con la materia⁵⁸. La intensidad de las interacciones se mide con un dispositivo según el tipo de radiación, generando un espectro.

La técnica de espectroscopía UV/Vis es de las más ampliamente utilizadas. Esta técnica se fundamenta en la medida de la absorbancia de la muestra en una determinada región del UV/Vis, la cual es comparada con un blanco y la información obtenida se relaciona por medio de la ley de Beer-Lambert con la concentración del analito¹⁵³.

La espectroscopía de Raman se fundamenta en las interacciones que ocurren al irradiar una muestra con un haz de luz monocromática, con longitudes de onda en el rango del visible o del infrarojo cercano. Luego de incidir en la muestra, la energía de los fotones cambia, y estos cambios suministran información de los estados vibracionales de las moléculas de la muestra¹⁵⁰.

La EDX (*energy dispersive x-ray spectroscopy*) permite determinar la composición elemental de la superficie de una muestra. Muchas veces esta técnica se realiza acoplada a técnicas de microscopía como el TEM o SEM. Cuando la muestra interacciona con un haz de electrones, este haz puede arrancar electrones de los niveles internos cercanos al núcleo de la muestra. Para lograr el estado de equilibrio, estos espacios vacantes son cubiertos por electrones de las capas externas, los cuales al disminuir de niveles

electrónicos emiten rayos X. La energía de estos rayos está relacionada con el peso atómico del elemento que lo contiene¹⁵⁶.

La técnica XPS (*x-ray photoelectron spectroscopy*) es una técnica de análisis de superficie que proporciona información sobre la composición elemental, el estado de oxidación y la estructura de los compuestos estudiados. Por medio de esta técnica se aplican rayos X a la muestra, la cual luego de interaccionar emite fotoelectrones los cuales son detectados generando un espectro con una serie de picos que corresponden a la energía de enlace de los fotoelectrones, que es característica de cada elemento. El área de los picos nos permite realizar un análisis cuantitativo de la composición de la superficie¹⁵⁷.

3.2.3 Otras técnicas

La técnica DLS (*dynamic light scattering*) es de gran ayuda para determinar el tamaño y la distribución de diferentes tamaños de partículas en una muestra. Esta técnica se fundamenta en la dispersión de la luz monocromática en una muestra líquida. Como ventajas utiliza volúmenes pequeños de muestra y es no-invasiva¹⁵¹.

Parte III. Experimental

Capítulo 4. Instrumentación y reactivos

4.1 Instrumentación

En la presente tesis doctoral se han empleado diferentes equipos e instrumentos para la síntesis, exfoliación, caracterización de materiales y electrodos modificados, y para la realización de las medidas voltamperométricas.

Para la exfoliación de materiales 2D pnictógenos se empleó el dispositivo de dispersión T18 digital Ultra Turrax con un brazo dispersor de acero inoxidable modelo S18N-19G (IKA, Alemania).

La caracterización se realizó en el laboratorio del Dr. Zdenek Sofer de la Universidad de Química y Tecnología de Praga (República Checa). La caracterización por microscopía de barrido se llevó a cabo con un microscopio de barrido electrónico Tescan LYRA3 de doble haz (Tescan, República Checa). El mapeo de elementos se realizó con el analizador EDX X-MaxN con un detector de deriva de silicio de 20 mm² (Oxford Instruments, Reino Unido) y la información obtenida se analizó mediante el software AZTec energy (Oxford Instruments, Reino Unido). La caracterización por TEM se realizó con el microscopio EFTEM Jeol 2200 FS (Jeol, Japón). La caracterización por AFM se realizó con Ntegra Spectra (NT MDT, Países Bajos) y el análisis DLS se realizó con el medidor de

tamaño de partículas Analisette 22 NanoTec (Fritsch Laborgerätebau Gmb, Alemania).

La caracterización por espectroscopía UV/Vis se realizó con el espectrofotómetro Lambda 850+ UV/Vis (Perkin Elmer, USA). La caracterización por XPS se realizó con el espectrómetro ESCAProbeP (Omicron Nanotechnology Ltd., Alemania) con rayos X de aluminio monocromático (1486,7 eV), el espectro se analizó con el software CasaXPS (CasaXPS, USA). La determinación por ICP-MS se realizó con el espectrómetro modelo NexIon 350 D en modo de colisión con helio (Perkin Elmer, USA). Las determinaciones de espectroscopía Raman se realizaron con el microscopio inVia Raman en configuración de retrodispersión con un detector de carga acoplada CCD, la información obtenida se analizó con el software WiRE (Renishaw, Inglaterra).

Las determinaciones voltamperométricas se realizaron utilizando el potenciostato μ Autolab tipo III (Ecochemie, Países Bajos) conectado al stand 663 VA (Metrohm, Suiza). El control de los instrumentos, así como la obtención, visualización y procesamiento de datos se realizó con el software GPES versión 4.9 (Ecochemie) instalado en un ordenador personal (Figura 15A).

La celda voltamperométrica en la que se realizaron las determinaciones (Figura 16 A y B) constaba de un conjunto de tres electrodos, un electrodo auxiliar de carbono o platino (Metrohm; Suiza) en función de los experimentos (Figura 15 B-C), un electrodo de referencia Ag|AgCl|KCl (3 mol L⁻¹) (Metrohm; Suiza) (Figura 15 D) y un electrodo serigrafiado de trabajo (Figura 15 F). Para los electrodos de referencia y auxiliar se emplearon electrodos externos y no los propios del electrodo serigrafiado.

Los electrodos serigrafiados se conectaron al potenciostato a través de un cable flexible de referencia CAC (Metrohm DropSens, España) (Figura 15 E).

Durante la presente tesis doctoral se utilizaron diferentes electrodos de trabajo serigrafiados de 4 mm de diámetro tanto comerciales (Tabla 2) como modificados en el propio laboratorio (Tabla 3). Para los electrodos modificados se utilizó como base el SPCE o el SPCNFE cuya superficie del electrodo de trabajo se modificó por la técnica de *drop-casting*, metodología que se detallará en el apartado de procedimientos experimentales.

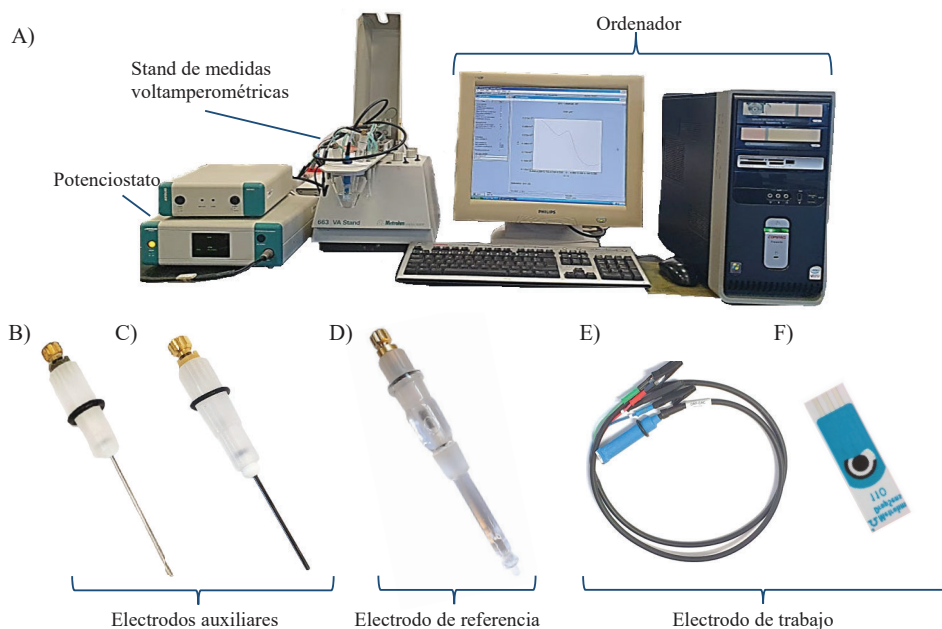


Figura 15. A) Equipo para medidas voltamperométricas, B) electrodo de platino, C) electrodo de carbono vitrificado, D) electrodo de Ag|AgCl|KCl, E) cable conector para electrodos serigrafiados, F) electrodo serigrafiado.

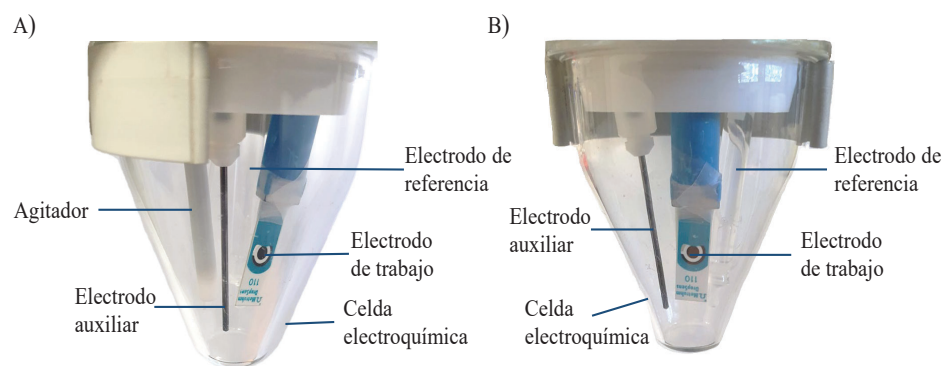


Figura 16. Celda electroquímica A) vista lateral, B) vista frontal.

Tabla 2. Electrodo de trabajo comerciales utilizados en la presente tesis doctoral

Electrodos de trabajo	Referencia
• SPCE	DRP-110 Metrohm DropSens
• Bi _{sp} -SPE	DRP-Bi10 Metrohm DropSens
• SPCNFE	110CNF Metrohm DropSens

Tabla 3. Electrodo modificado evaluados

Nanomaterial	Electrodo	Tipo
Fosforeno	BP-SPCE _{10días} *	Experimental
Antimoneno	2D Sb-SPCE	Experimental
Sulfuro de antimonio	Sb ₂ S ₃ -SPCE	Experimental
Selenuro de antimonio	Sb ₂ Se ₃ -SPCE	Experimental
Telururo de antimonio	Sb ₂ Te ₃ -SPCE	Experimental
Bismuto	Bi _{sp} SPE	Comercial
Nanopartículas de Bi	BiNP-SPCE	Experimental
Bismuteno	2D Bi _{ext} -SPCE	Experimental

* Se llevó a cabo oxidación controlada

Los equipos y aparatos auxiliares utilizados para el trabajo experimental se detallan a continuación:

- Agitador vortex PV-1 (Grant, USA).
- Balanza de precisión modelo AG 245, con una capacidad máxima de 210 g/41 g y una desviación estándar de 0,01 mg/0,1 mg respectivamente (Mettler Toledo, Suiza).
- Balanza granetaria, modelo ek-610i, con una capacidad máxima de 600 g y una desviación estándar de 0,01 g (A&D Weighing, Corea del Sur).
- Baño de ultrasonido modelo 2510E-MT, capacidad de 2,81 L y ondas de 40 kHz de frecuencia (Branson; USA).
- Centrífuga de sobremesa ROTINA 420 (Hettich, Alemania)
- Estufa (JP Selecta, España).
- Estufa al vacío.
- Cámara de vacío PureLab 4HE (Inert, USA)
- Micropipetas monocalal Nichipet EX II 0,5-10 μ L, 10-100 μ L, 100-1000 μ L y 1-10 mL (Nichiryo, Japón).
- Mufla
- pHmetro micropH 2000 (Crison, España)

4.2 Reactivos

En la presente tesis doctoral se utilizaron nanomateriales derivados de pnictógenos de diferentes dimensionalidades (Tabla 4).

Las nanopartículas de bismuto se obtuvieron de Metrohm DropSens (España), mientras que el resto de los nanomateriales fueron sintetizados

en el laboratorio del Dr. Zdenek Sofer de la Universidad de Química y Tecnología de Praga (República Checa), con el que se colabora. Los materiales monoelementales fueron enviados exfoliados y se utilizaron en la modificación del SPCE y del SPCNFE previa suspensión en agua, mientras que los materiales bielementales se exfoliaron en el laboratorio de Electroanálisis de la Universidad de Barcelona y posteriormente se emplearon como modificador del SPCE previa suspensión en agua.

Tabla 4. Dimensionalidad de los nanomateriales utilizados como modificadores.

Material	Dimensionalidad
Fosforeno	2D
Antimoneno	2D
Sulfuro de antimonio	1D
Selenuro de antimonio	1D
Teluro de antimonio	2D
Bismuteno	2D
Nanopartículas de Bi suspendidas en acetona (1 mg mL ⁻¹ ; diámetro 10 nm)	0D

A lo largo de la presente tesis se han utilizado diferentes reactivos, los cuales fueron de grado analítico salvo otras especificaciones (Tabla 5).

Para las determinaciones voltamperométricas llevadas a cabo en los diferentes trabajos realizados en el marco de esta tesis doctoral se utilizaron diferentes soluciones tampón (Tabla 6).

Tabla 5. Reactivos químicos

Nombre	Fórmula	Marca
Acetato de sodio trihidratado	$C_2H_3O_2Na \cdot 3H_2O$	Merck; Alemania
Ácido ascórbico	$C_6H_8O_6$	Sigma-Aldrich; USA
Ácido acético glacial (100 %)	$C_2H_4O_2$	Merck; Alemania
Ácido clorhídrico Suprapur (30 %)	HCl	Merck; Alemania
Ácido nítrico (70 %)	HNO_3	Fisher Scientific; Reino Unido
Ácido salicílico	$C_7H_6O_3$	Sigma-Aldrich; USA
Ácido úrico	$C_5H_4N_4O_3$	Sigma-Aldrich; USA
Antimonio gris (5 N)	Sb	STREM; Alemania
Azufre (5 N)	S	STREM; Alemania
Bismuto laminado (pureza 99,9 %)	Bi	Alfa Aesar; USA
Cloruro de dopamina (pureza >98,5 %)	$C_8H_{11}NO_2 \cdot HCl$	Fluka Chemika; Suiza
Cloruro de epinefrina	$C_9H_{13}N_4O_3 \cdot HCl$	Sigma-Aldrich; USA
Estaño (pureza 99,999 %)	Sn	STREM; Alemania
Fosfato disódico monohidratado	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	Sigma-Aldrich; USA
Fosfato monosódico monohidratado	$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	Scharlab; España
Fósforo rojo (pureza 99,999 %)	P_4	STREM; Alemania
Hidróxido de sodio	NaOH	Scharlab; España

Tabla 5.(continuación). Reactivos químicos

Nombre	Fórmula	Marca
Ibuprofeno	$C_{13}H_{18}O_2$	Acos Organics; Bélgica
Isopropanol	C_3H_8O	VWR Chemicals; Alemania
Paracetamol	$C_8H_9NO_2$	Sigma-Aldrich; USA
Selenio (5 N)	Se	STREM; Alemania
Serotonina	$C_{10}H_{12}N_2O$	Sigma-Aldrich; USA
Telurio (5 N)	Te	STREM; Alemania
Yodo (resublimado, pureza 99,9 %)	I_2	Lach ner; República Checa

En las determinaciones voltamperométricas de metales pesados se emplearon soluciones estándar ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) de Cd(II) y Pb(II), las cuales fueron preparadas a partir de sus sales correspondientes, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ y $Pb(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ respectivamente, y posteriormente fueron estandarizadas por valoración complexométrica con una concentración corregida de $0,0096 \text{ mol L}^{-1}$ y $0,0111 \text{ mol L}^{-1}$ para Cd y Pb, respectivamente. A partir de estas soluciones estándar, se prepararon otras soluciones más diluidas con una concentración de 0.001 mol L^{-1} para cada metal como solución madre intermedia la cual se mantuvo en refrigeración. A partir de esta solución madre intermedia se prepararon diariamente soluciones de trabajo que contenían ambos metales en una misma solución, con las siguientes

concentraciones: $5000 \mu\text{g L}^{-1}$, $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, $250 \mu\text{g L}^{-1}$ y $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Para el cálculo de todas las concentraciones se utilizó el factor de corrección correspondiente a la solución estándar inicial de cada metal.

Tabla 6. Soluciones tampón

Solución	pH	Concentración (mol L⁻¹)
Solución de HCl	2,0	0,01
Solución tampón de ácido acético/acetato	4,5	0,1
Solución tampón de hidrógeno fosfato/dihidrógeno fosfato	7,0	0,1

Todas las disoluciones preparadas durante la tesis doctoral se prepararon con agua ultrapura ($18,4 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtenida del equipo Milli-Q plus 185 system (Millipore, República Checa) o del equipo Milli-Q reference A+ (Millipore, Francia).

Para el estudio de la aplicabilidad de los electrodos desarrollados en muestras reales se emplearon diferentes muestras:

- * Material certificado de referencia LCG6016 (LGC Standards, Reino Unido): agua del estuario Severn (UK, cerca de Avonmout). La muestra de agua se filtró con membrana de $45 \mu\text{m}$ y se acidificó con ácido nítrico a pH 2. Los valores certificados son los

siguientes: Cd: 101 (2) $\mu\text{g L}^{-1}$, Cu: 190 (4) $\mu\text{g L}^{-1}$, Pb: 196 (3) $\mu\text{g L}^{-1}$, Mn: 976 (31) $\mu\text{g L}^{-1}$ y Ni: 186 (3) $\mu\text{g L}^{-1}$, entre paréntesis se encuentra el valor de la desviación estándar de cada concentración.

- * Agua potable obtenida de la red de distribución local (Compañía Agbar, Barcelona). El agua, previa potabilización, proviene en su mayoría del río Llobregat. La muestra de agua se fortificó con 160,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ y 111,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb(II) y Cd(II), respectivamente, y se acidificó a pH 2 con HCl. La concentración de estos metales se determinó por ICP-MS como método de referencia, obteniendo concentraciones de 163,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ y 117,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II) y Cd(II), respectivamente.
- * Muestra de orina: la muestra fue donada por un voluntario sano y se fortificó con 1,0 μM de dopamina.

Capítulo 5. Procedimientos experimentales

5.1 Síntesis de nanomateriales

Los nanomateriales sintetizados por crecimiento en fase gaseosa a partir de sus elementos precursores fueron: fosforeno, sulfuro de antimonio, selenuro de antimonio y telururo de antimonio. Estos materiales se sintetizaron en el laboratorio del Dr. Zdenek Sofer de la Universidad de Química y Tecnología de Praga (República Checa). En el caso del antimoneno y bismuteno, ambos materiales se obtuvieron como antimonio gris y bismuto laminado de diferentes casas comerciales.

El fósforo negro se sintetizó por el método de crecimiento en fase gaseosa (*vapour phase growth*), metodología en la cual ocurren reacciones en fase gaseosa que provocan la conversión de fósforo rojo a fósforo negro en presencia de SnI_4 y Sn como agentes mineralizantes (Figura 17A). Para la síntesis, se colocó 2 g de fósforo rojo con 30 mg de SnI_4 y 60 mg de Sn en una ampolla de vidrio de cuarzo, la cual se selló al vacío. Esta ampolla se colocó horizontalmente en la mufla donde se calentó durante 8 h realizando una gradiente de temperatura hasta alcanzar los 650 °C, se mantuvo en esta

temperatura durante 5 h y luego se procedió a enfriar la ampolla en dos etapas: una inicial de 50 h a 400 °C y una final de por lo menos 25 h a 100 °C (Figura 17A). La ampolla se abrió en la cámara de vacío donde el fósforo negro resultante se lavó con tolueno y disulfuro de carbono para eliminar los residuos de SnI_4 no reaccionante y fósforo blanco como subproducto de la síntesis. El fósforo negro *bulk* se almacenó al vacío hasta su uso (Figura 18 A).

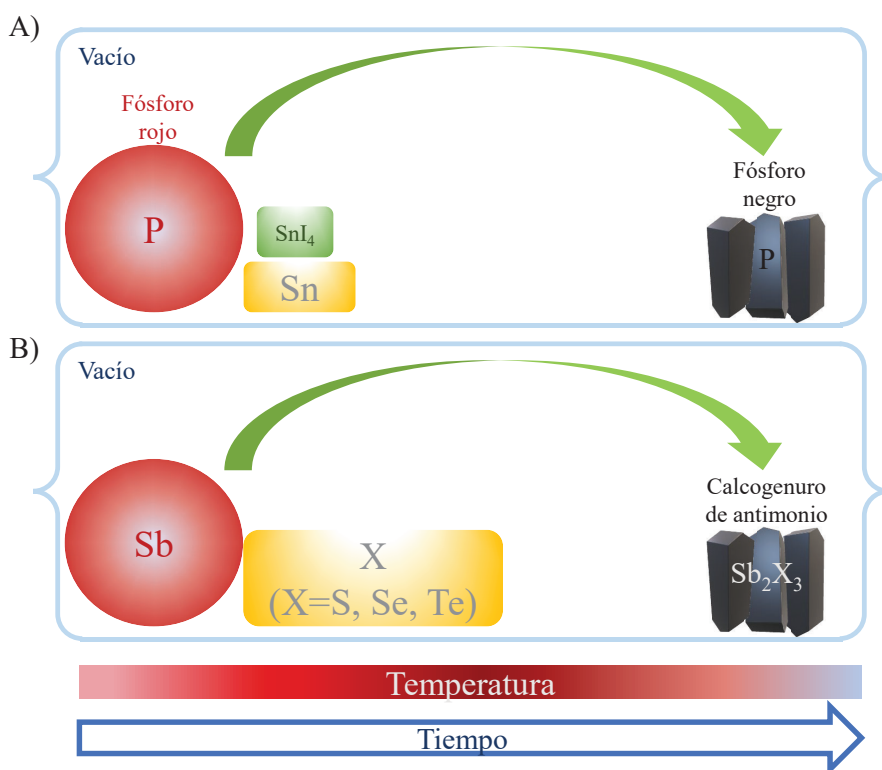


Figura 17. Esquema de síntesis de material *bulk* A) fósforo negro B) calcogenuros de antimonio.

En el caso de los calcogenuros de antimonio (Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3) se realizó la síntesis del material *bulk* en condiciones de vacío (10^{-3} Pa). En una ampolla de vidrio de cuarzo se hizo reaccionar cantidades estequiométricas suficientes del antimonio y del calcogenuro correspondiente para obtener $10 \text{ g} \pm 0,5 \text{ mg}$ de producto. La ampolla se selló en vacío y se colocó horizontalmente en la mufla donde se calentó hasta 700°C con incrementos de temperatura de 5°C min^{-1} , se mantuvo durante 5 h a la temperatura máxima y luego se enfrió con un descenso de temperatura de 1°C min^{-1} (Figura 17 B).

El calcogenuro obtenido se retiró de la ampolla, se molió en mortero de ágata y se guardó para ser exfoliado posteriormente (Figura 18 B-D).

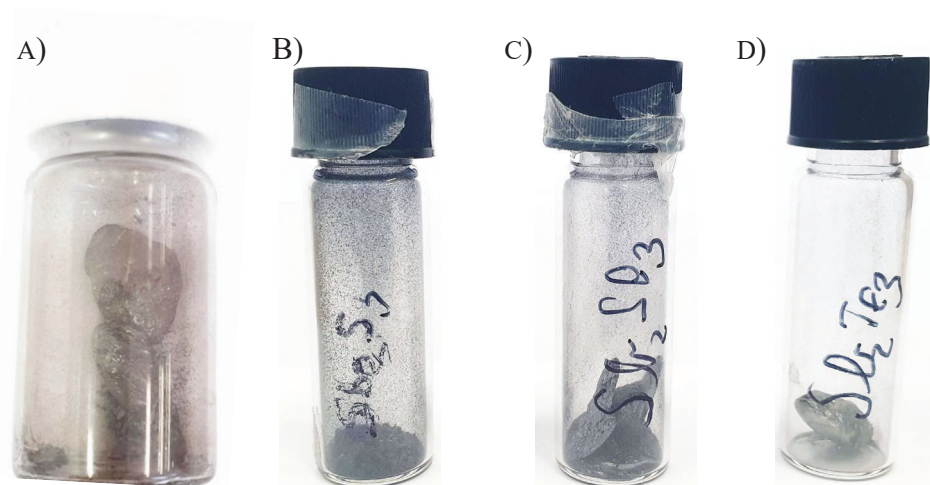


Figura 18. Nanomateriales sintetizados A) fosforeno B) Sb_2S_3 C) Sb_2Se_3 D) Sb_2Te_3 .

En el caso del bismuto y antimonio, como materiales precursores del bismuteno y antimoneno, estos se compraron de una casa comercial como materiales laminados sin especificar el método de síntesis.

5.2 Exfoliación de los materiales 2D pnictógenos

La exfoliación del fósforo negro para la obtención de fosforeno se realizó por exfoliación mecánica por ultrasonido en el laboratorio de Electroanálisis de la Universidad de Barcelona. Se preparó una suspensión de concentración conocida de fósforo negro : agua desoxigenada, la cual se sonicó en agua fría (20 °C) durante 30 minutos. Luego la suspensión se refrigeró para su uso posterior.

Los materiales bismuteno, antimoneno y calcogenuros de antimonio se obtuvieron por el método de exfoliación mecánica en líquido (*shear-force exfoliation*). El bismuto y antimonio se exfoliaron en el laboratorio del Dr. Zdenek Sofer, mientras que la exfoliación de los calcogenuros de antimonio se realizó en el laboratorio de Electroanálisis de la Universidad de Barcelona.

La exfoliación del antimonio se realizó con dos procedimientos semejantes de exfoliación mecánica en líquido (procedimiento A y procedimiento B), cuyas variaciones se explicarán a continuación.

Durante el proceso de exfoliación se distinguen cuatro etapas primordiales: pesado, exfoliación, centrifugación y secado. Dependiendo del material 2D a obtener se emplearon diferentes parámetros en cada una de las etapas (Tabla 7).

De manera general, el procedimiento seguido fue el siguiente: se pesó una cantidad de material inicial y se suspendió en un volumen de solución isopropanol:agua (IPA:H₂O) 1:1, seguidamente esta suspensión se exfolió con el instrumento Ultra-Turrax T18 digital en un baño de hielo y en atmósfera inerte (N₂). Terminada la exfoliación se procedió a la centrifugación de la suspensión y luego en el caso del antimoneno (procedimiento A) y bismuteno la suspensión se dividió dos partes: en el 75 % de la suspensión superior y el 25 % de la suspensión inferior, las cuales se secaron en una estufa al vacío (Figura 19).

Tabla 7. Parámetros de la exfoliación según el material obtenido

Parámetros de exfoliación	Antimoneno y Calcogenuros de antimonio	Bismuteno
Peso material inicial (g)	0,5-1	1
Volumen de solución isopropanol:agua 1:1 (mL)	100 - 120	150
Velocidad de exfoliación (krpm)	18 - 20	20
Tiempo de exfoliación (min)	90 - 120	120
Velocidad de centrifugación (krpm)	1,5	3
Tiempo de centrifugación (min)	10	20
Temperatura de secado (°C)	25	40

Todos los materiales obtenidos se almacenaron posteriormente en condiciones de vacío hasta su uso (Figura 21 A-E).

En el caso del bismuto se realizó un paso previo a la exfoliación en el cual se sonicó durante 5 minutos la suspensión con el material. El antimonio (procedimiento B) también tuvo un paso previo, el cual consistió en moler el antimonio con una pequeña cantidad de isopropanol en un mortero de ágata hasta formar una pasta, siendo el material molido obtenido el que se suspendió en IPA:H₂O para su exfoliación.

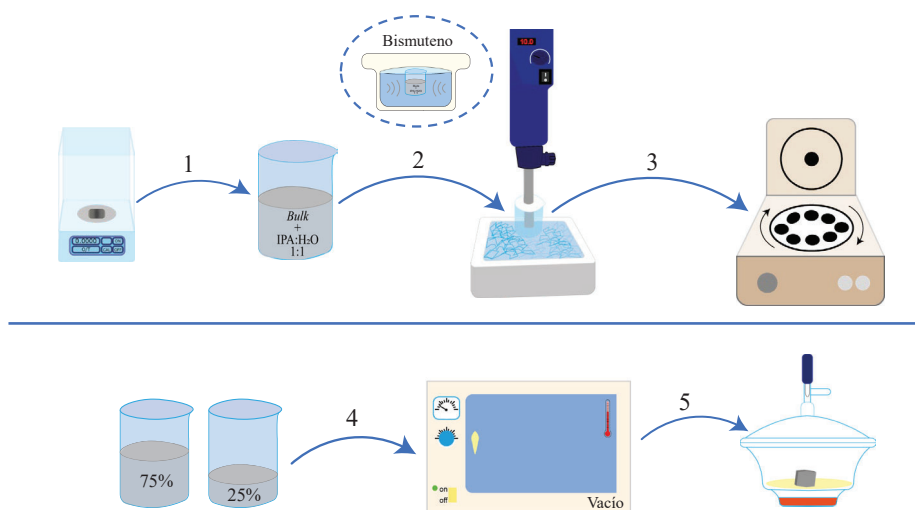


Figura 19. Proceso de exfoliación del antimonio (procedimiento A) y bismuto: 1) Pesar el material *bulk* y suspenderlo en solución IPA:agua 1:1; 2) exfoliar con la Ultra-Turrax T18 digital; 3) centrifugar la suspensión; 4) dividir la suspensión centrifugada para secarla al vacío; 5) guardar el material obtenido en condiciones de vacío.

En el caso de los calcogenuros de antimonio y del antimonio (procedimiento B), después de la centrifugación, la suspensión se filtró con un filtro de nylon de 4,7 cm de diámetro (tamaño de poro 0,20 μ m) y el

material obtenido se secó en una estufa durante toda la noche a la temperatura de 40 °C (Figura 20).

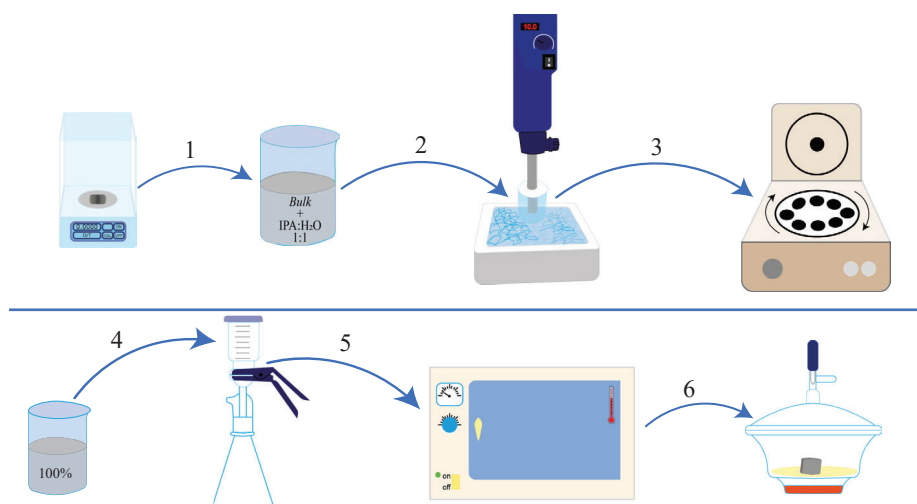


Figura 20. Proceso de exfoliación para calcogenuros de antimonio: 1) Pesar el material *bulk* y suspenderlo en solución IPA:agua 1:1; 2) exfoliar con la Ultra-Turrax T18 digital; 3) centrifugar la suspensión; 4) filtrar la suspensión con equipo de filtración al vacío; 5) secar el material filtrado en la estufa; 6) guardar el material obtenido en condiciones de vacío.

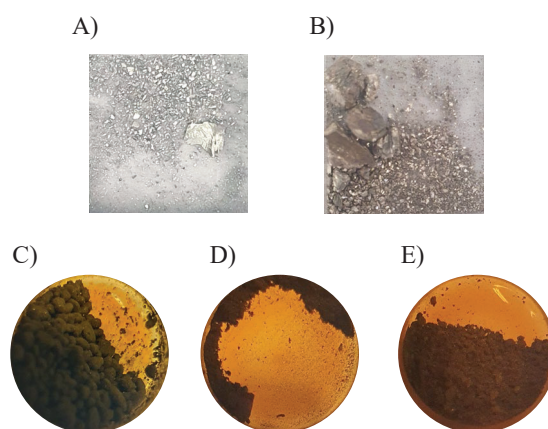


Figura 21. Imágenes de los materiales 2D exfoliados. A) antimoneno, B) bismuteno, C) Sb_2S_3 , D) Sb_2Se_3 y E) Sb_2Te_3 .

5.3 Caracterización de los materiales 2D pnictógenos

La caracterización de los materiales exfoliados se realizó en el laboratorio del Dr. Zdenek Sofer . La caracterización morfológica por SEM se realizó con un rayo de electrones de 5 kV. Para esta técnica las muestras se colocaron en una cinta conductora de carbono.

Las micrografías STEM se realizaron a 30 kV y las micrografías por HR-TEM se realizaron con un voltaje de aceleración de 200 keV En ambos casos la preparación de la muestra se hizo por *drop-casting* en la rejilla TEM (cobre, malla 200, Formvar/carbon). Luego del *drop-casting* se secó la muestra por 30 minutos a 60 °C. El análisis elemental se llevó a cabo por la técnica EDX a 20 kV.

La caracterización por XPS se realizó depositando las muestras en un soporte conductor (Au de alta pureza). El intervalo de energía estudiado fue de 0-1350 eV con desplazamientos de 0,5 eV, los barridos de alta resolución se realizaron con desplazamientos de 0,1 eV. Se utilizó un cañón de electrones (1 – 5 V) para eliminar la carga de la muestra durante las medidas.

La caracterización por AFM se realizó con una palanca cuya constante de tensión fue de $1,5 \text{ kN m}^{-1}$, con una punta afilada de silicio con un radio de curvatura inferior a 10 nm. Para la medición se depositó una suspensión de la muestra en un soporte de mica recién escindido. Las medidas se realizaron con una velocidad de barrido de 1 Hz y 512 líneas de barrido, en condiciones ambientales.

5.4 Modificación de los electrodos serigrafiados

La modificación de los electrodos serigrafiados se realizó por la técnica del *drop-casting*. Previo a la modificación del electrodo se prepararon suspensiones de diferentes concentraciones de cada nanomaterial para poder evaluarlas y encontrar la concentración óptima. Todas las suspensiones se realizaron con agua miliQ desoxigenada. Las suspensiones de nanomateriales se sonicaron durante 10 minutos previamente a la ejecución del *drop-casting*. El procedimiento de modificación por *drop-casting* consiste en depositar una gota de suspensión del modificador sobre el electrodo de trabajo, y cubrirlo en su totalidad. Una vez cubierta toda la superficie del electrodo, se lleva a secado en estufa. En nuestro caso se secó a 25 °C durante 30 minutos (Figura 22).

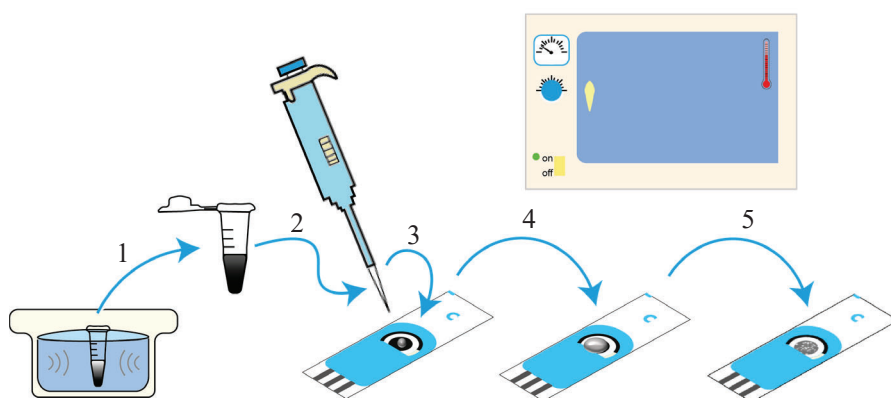


Figura 22. Método *drop-casting*: 1) sonicar durante 10 minutos la suspensión, 2) pipetear un volumen de suspensión de modificador, 3) depositar el modificador sobre el electrodo de trabajo, 4) recubrir uniformemente el electrodo de trabajo, 5) dejar secar en la estufa.

A lo largo de la tesis doctoral se evaluaron diferentes electrodos modificados tanto comerciales como desarrollados en el laboratorio. En el caso puntual de los electrodos modificados con fosforeno (BP-SPCE) se realizó un procedimiento adicional de oxidación controlada, la cual consistió en mantenerlos en la estufa durante determinados días, en condiciones de vacío o sin vacío para evaluar su respuesta voltamperométrica a lo largo del proceso.

5.5 Caracterización de los electrodos modificados

Los electrodos modificados se caracterizaron en el laboratorio del Dr. Zdenek Sofer de la Universidad de Química y Tecnología de Praga (República Checa).

La caracterización morfológica se realizó por SEM y la caracterización elemental se realizó por las técnicas EDS y XPS. Estos análisis se realizaron directamente en los electrodos modificados con los mismos parámetros que los explicados en el apartado 5.3.

La caracterización de los electrodos modificados por espectroscopía Raman se realizó aplicando una potencia del 100 %, con un objetivo 20X de magnificación y 10 segundos como tiempo de adquisición. La calibración el instrumento se realizó con una muestra de referencia de silicio obteniendo un pico situado a 520 cm^{-1} y una resolución de menos de 1 cm^{-1} . La emisión Raman se realizó en modo de flujo analizando un área de $70 \times 110\text{ }\mu\text{m}$, recolectando 800 espectros individuales para el Bi y C en un intervalo de 40 a 1200 cm^{-1} y 800 a 2000 cm^{-1} , respectivamente. Se efectuó la corrección de línea base para el análisis posterior de los espectros.

5.6 Medidas voltamperométricas

El comportamiento voltamperométrico de los electrodos desarrollados, así como de los comerciales se estudió utilizando diferentes sistemas modelo. En el caso del electrodo serigrafiado modificado con fosforeno se utilizó la técnica DPV para determinar dopamina empleando como medio de medida el tampón fosfato 0,1 M (pH = 7) utilizando los parámetros voltamperométricos optimizados que se recogen en la Tabla 8.

Tabla 8. Parámetros voltamperométricos óptimos para la determinación de dopamina por DPV

Parámetros	Valor óptimo
Intervalo de potenciales (V)	-0,2 – 0,25
Incremento de potencial (mV)	5
Tiempo de impulso (ms)	50
Amplitud de impulso (mV)	100

En el caso de los electrodos modificados con antimoneno, bismuteno y calcogenuros de antimonio se estudió el sistema Pb(II) y Cd(II). La determinación se realizó por DPASV utilizando los parámetros voltamperométricos óptimos que se detallan en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros experimentales óptimos para la determinación de Cd(II) y Pb(II) por DPASV

Parámetros	Modificador	
	Antimoneno y calcogenuros de antimonio	Bismuteno
Medio	Solución HCl 0,01 M (pH=2)	Tampón acético/acetato 0,1M (pH=4,5)
E_{acond} (V)	-0,5	-0,5
t_{acond} (s)	30	30
E_{dep} (V)	-1,4	-1,3
t_{dep} (s)	240	120
ΔE (V)	-1,4 – 0,5	-1,3 – 0,5
E_{step} (mV)	8	5
Tiempo de impulso (ms)	50	50
Amplitud de impulso (mV)	50	50

E_{acond} , potencial de acondicionamiento; E_{dep} , potencial de deposición; E_{step} , incremento de potencial; t_{acond} , tiempo de acondicionamiento; t_{dep} , tiempo de deposición; ΔE , intervalo de potenciales.

5.6.1 Calibrado

Las curvas de calibrado se realizaron midiendo distintas concentraciones del analito, para lo cual se preparó un conjunto de soluciones con una concentración conocida de analito. De estas soluciones, se adiciona sucesivamente a la celda voltamperométrica un volumen previamente estipulado para poder alcanzar una concentración específica obteniendo una señal registrada en el voltamperograma. Se midió el área de las señales obtenidas relacionándola con cada concentración. Cada curva de calibrado

se realizó por triplicado y con un electrodo diferente. La evaluación de los sensores se realizó en función de los siguientes parámetros de calidad analítica:

- Sensibilidad: determinada a partir de la pendiente de la curva de calibrado.
- Coeficiente de determinación (r^2).
- Límite de detección (LOD): el $LOD = 3\sigma/b$; donde σ es la desviación estándar de la ordenada al origen y b es la pendiente de la curva de calibrado.
- Límite de cuantificación (LOQ): el $LOQ = 10\sigma/b$; donde al igual que en el LOD, σ es la desviación estándar de la ordenada al origen y b es la pendiente de la curva de calibrado. El LOQ constituye el primer punto del intervalo de linealidad.
- Intervalo de linealidad: Es el tramo de concentraciones que va desde el LOQ hasta la última concentración que genera una respuesta lineal.
- Repetitividad: Se hicieron entre 5-10 medidas sucesivas de una misma concentración de analito utilizando el mismo electrodo. La variación de la señal obtenida se expresó como desviación estándar relativa (%RSD).
- Reproducibilidad: Se realizaron 3-5 medidas de una misma concentración de analito utilizando 3 sensores diferentes. La variación de señal entre electrodos se reportó como %RSD. En función del trabajo, también se calculó la reproducibilidad como el %RSD de las pendientes de las tres curvas de calibrado independientes.

5.6.2 Estudio de selectividad

En el caso de la evaluación del electrodo BP-SPCE para la determinación de dopamina, se realizó un estudio de la selectividad del electrodo frente a los siguientes compuestos interferentes: ácido ascórbico, ácido úrico, ácido salicílico, epinefrina, ibuprofeno, paracetamol y serotonina. Primeramente, se midió la señal inicial de dopamina (DA) a una concentración $0,8 \mu\text{M}$, seguidamente se adicionó un volumen de solución estándar de interferente de manera que hubiera en celda una ratio DA: interferente conocido y se midió la señal final, luego se evaluó la variación de la señal inicial respecto a la final (Figura 23).

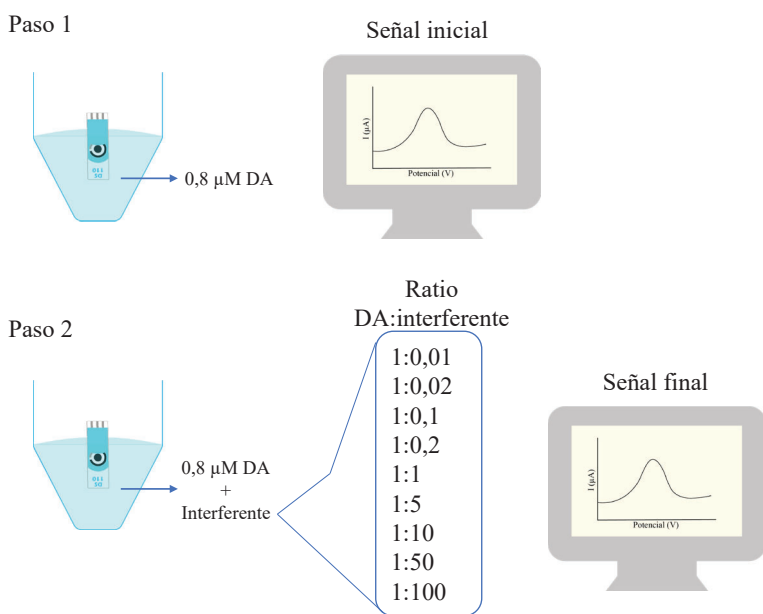


Figura 23. Evaluación de selectividad.

En el caso del estudio del sistema Cd(II) y Pb(II) si bien no se realizó propiamente un estudio de interferentes, se evaluó la aplicabilidad de los electrodos desarrollados en muestras reales. Dentro de las muestras reales se consideró un material de referencia certificado que contiene una amplia variedad de compuesto además de los analitos. A través de esta evaluación se pudo evaluar la selectividad los electrodos desarrollados para los analitos determinados.

5.6.3 Análisis de muestras reales por adición estándar

Las medidas en muestras reales se realizaron con el método de la adición estándar. Este método es de utilidad para minimizar el efecto de la matriz en las muestras.

Inicialmente se mide la señal del blanco, a continuación, se adiciona un volumen de muestra real y se realiza la medida voltamperométrica. Seguidamente, se miden adiciones de estándar del analito sucesivas, como si se tratara de una curva de calibrado. Finalmente se representa la señal instrumental vs la concentración añadida (Figura 24). El primer dato de intensidad es el generado por la muestra real, y su extrapolación al eje X corresponde a la concentración del analito en la muestra real (en celda).

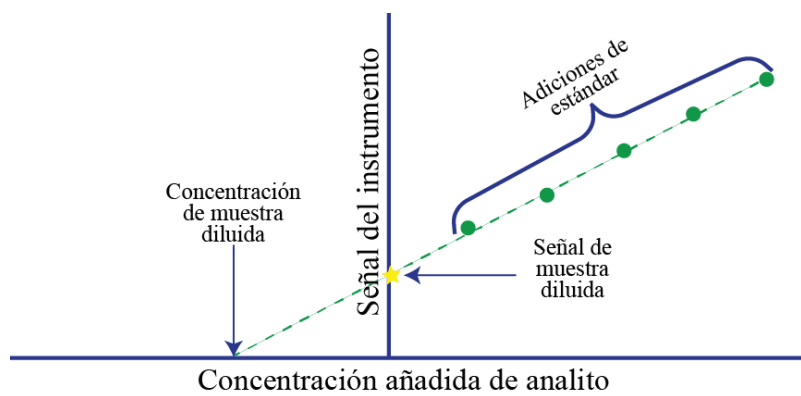


Figura 24. Esquema de la adición estándar.

Parte IV. Resultados y discusión

La parte IV de la presente tesis doctoral está estructurada en tres capítulos. Primeramente, el **Capítulo 6** consiste en la discusión del artículo de revisión bibliográfica referente a los materiales 2D pnictógenos y sus aplicaciones a sensores electroquímicos, publicado en el año 2021. En este capítulo se discuten aspectos relevantes como los métodos de síntesis y exfoliación de los materiales 2D, y como estos métodos pueden influir en las propiedades de los materiales 2D pnictógenos obtenidos. Además, se exponen los métodos principales de caracterización de estos materiales haciendo énfasis en la información que aportan sobre la estructura cristalina de los mismos. También, se discuten los sensores publicados entre el año 2017 al 2020 comprendidos en el artículo de revisión, así como trabajos más recientes, para cada uno de los materiales pnictógenos 2D, destacando sus aplicaciones.

Los dos últimos capítulos recogen los resultados relacionados con el desarrollo de electrodos modificados con materiales pnictógenos 2D. El **Capítulo 7** discute los resultados obtenidos con electrodos serigrafiados modificados con fosforeno para la detección de dopamina como analito modelo. En este capítulo se discuten aspectos relacionados con la optimización de la modificación del electrodo, la caracterización del fosforeno y de los electrodos serigrafiados modificados, los parámetros analíticos obtenidos con los sensores almacenados a diferentes tiempos y la aplicabilidad del sensor óptimo para la determinación de dopamina en una muestra real. Adicionalmente, se discuten los resultados obtenidos del estudio de estabilidad de los electrodos serigrafiados modificados con fosforeno. Este estudio abarca la investigación sobre la evolución de la señal electroquímica de la dopamina al ser determinada mediante electrodos modificados almacenados durante diferentes tiempos, tanto en

presencia como en ausencia de vacío. El **Capítulo 8** comprende la discusión relacionada con los electrodos modificados con bismuteno, antimoneno y materiales derivados del antimonio para la determinación de Pb(II) y Cd(II) como sistema modelo. En ambos capítulos se discuten aspectos referentes a la optimización de la modificación del electrodo, la caracterización tanto del material exfoliado como de los electrodos modificados, la obtención de los parámetros analíticos obtenidos y la aplicabilidad de los sensores optimizados en muestras reales.

Phosphorene and other layered pnictogens as a new source of 2D materials for electrochemical sensors

M. A. Tapia, R. Gusmão, N. Serrano, Z. Sofer, C. Ariño, J. M. Díaz-Cruz,
M. Esteban

Trends in Analytical Chemistry 139 (2021) 116249

<https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116249>



Contents lists available at ScienceDirect

Trends in Analytical Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/trac



Phosphorene and other layered pnictogens as a new source of 2D materials for electrochemical sensors

María A. Tapia^a, Rui Gusmão^{b, **}, Núria Serrano^{a, c, *}, Zdeněk Sofer^b, Cristina Ariño^{a, c}, José Manuel Díaz-Cruz^{a, c}, Miquel Esteban^{a, c}

^a Department of Chemical Engineering and Analytical Chemistry, University of Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028, Barcelona, Spain

^b Department of Inorganic Chemistry, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28, Prague 6, Czech Republic

^c Water Research Institute (IdRA), University of Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028, Barcelona, Spain



ARTICLE INFO

Article history:

Available online 4 March 2021

Keywords:

Pnictogens
 Black phosphorus
 Phosphorene
 Bismuthene
 Antimonene
 Arsenene
 2D materials
 Electrochemical sensing applications
 Electrochemical sensors
 Gas sensing

ABSTRACT

Following the great success of graphene as a versatile 2D nanomaterial for the design of electrochemical sensors, this review focuses on the synthesis, characterization, and electrochemical sensing applications of alternative 2D layered structures produced with elements of group VA, also known as “pnictogens.” Among these, phosphorene nanosheets generated from black phosphorous (BP) is by far the most popular 2D layered pnictogen; however, bismuthene and antimonene are also gaining interest in the design of electrochemical sensors. A perspective is given to the properties of the various layered pnictogens and factors affecting their stability, which also influence their sensing abilities. Examples using arsenene are still relatively sparse as this is not an attractive material for biosensing due to its acute toxicity. Tables with the most meaningful information from the available literature are presented.

© 2021 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

2D layered materials have aroused great attention in the last decades due to their exceptional physical properties and outstanding features, such as large surface area, morphology tunability, great mobility, and the possibility to change their surface properties, which make them feasible to be applied in optoelectronics, catalysis, energy storage, and sensors [1]. Graphene is nowadays the most renowned 2D layered material, but there are other elements of group VA (also called “pnictogens” or the “nitrogen” group) that can also adopt a layered structure. These elements are named in an analogous way to graphene, i.e.,

phosphorene, bismuthene, antimonene, and arsenene. The main difference among these is that phosphorene and arsenene can have an orthorhombic crystal structure, whereas the rest have the same rhombohedral structure as graphene, although graphene has truly a single-atom thick monolayer.

Accelerated by interest from the scientific community, the class of 2D layered nanomaterials continues to grow. The post-graphene 2D monoelemental material black phosphorus (BP) has gained significant interest recently due to its outstanding physical and chemical properties [2]. BP is a newcomer 2D monoelemental P layered material, and other layered materials from the pnictogens group (N family or group 15 or VA) are now also emerging. These consist of the elements nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony, bismuth, and synthetic moscovium. Considering merely the layered allotrope single-elements from Group VA, orthorhombic BP is semiconductive, with a large in-plane anisotropic magnitude of physical properties, and tunable direct bandgap [3]. Heavier elements in the pnictogen group are semimetals and, in monolayers, also semiconductors with layered rhombohedral structures (grey or β-

* Corresponding author. Department of Chemical Engineering and Analytical Chemistry, University of Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028, Barcelona, Spain.

** Corresponding author. Department of Inorganic Chemistry, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic.

E-mail addresses: rui.gusmao@vscht.cz (R. Gusmão), nuria.serrano@ub.edu (N. Serrano).

<https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116249>

0165-9936/© 2021 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

arsenic, -antimony, and -bismuth). Arsenic exists also in metastable allotrope with true van der Waals structure similar to BP, black arsenic [1].

Compared to orthorhombic phases, rhombohedral phases also exhibit covalent interactions between individual layers and the intensity of these interactions increases with the atomic number of the element (Fig. 1). However, the most significant bottleneck of BP and its monolayer phosphorene to widespread applications is their intrinsic instability due to rapid oxidation coupled with light- and oxygen-induced degradation under ambient humidity conditions [2]. The degradation of the heavier 2D pnictogen has been noted not to be as severe as in the case of BP, but not immune to this phenomenon. Several strategies have been proposed to address this critical issue such as protective functionalization and van der Waals heterostructures. Their chemistry shifts from non-metal (P) to metalloids (As and Sb) to post-transitional metal (Bi). Besides the successful application of 2D pnictogens as sensing platforms, they have also been reported as a potential alternative nanomaterial in batteries, transistors, photodetectors, and photovoltaic cells [1].

The high interest in pnictogens-based sensors can be traced back to deposited film electrodes as mercury substitutes for electrode material. Since their introduction, bismuth film electrodes (BiFE) have become an attractive platform for electroanalytical purposes, being environmentally friendly and offering the features closest to mercury [4]. Similarly, antimony film electrodes (SbFE) feature interesting characteristics such as favorably negative overvoltage of hydrogen evolution, wide operational potential window, convenient operation in acidic solutions of pH 2 or lower, and a minimal stripping signal for antimony itself under some conditions. Thus, it is only natural that as layered pnictogens become more available, an increasing number of applications of these materials as sensing platforms are realized.

Nevertheless, and despite their interesting features, these alternative 2D monoelemental layered materials are still applied

less for sensing than graphene [5]. In this review, we summarize the most relevant properties of layered pnictogens, the top-down and bottom-up methods for the fabrication of 2D pnictogens, functionalization strategies, characterization, and, especially, their most recent applications for electrochemical sensing from 2017 onwards.

2. Synthesis and characterization of 2D layered pnictogen materials

Unanimity has not been reached as to how to designate a monolayer of layered pnictogens. The majority of the literature usually refer to a few-layer BP as phosphorene, with “-ene” used as a suffix for BP and the remaining layered pnictogens. This is in close relation to graphene and for the prestige its name association brings. Nevertheless, this does not fully support IUPAC chemical terminology as the “ene” suffix is assigned to systems with double bonds [1]. In this review, elements from the pnictogen group will hereafter be referred to as “pnictogens” and the suffix “-ene” will be used for the sake of simplicity when referring to exfoliated and few-layer materials.

2.1. Synthesis, properties, and exfoliation

For BP, there are several synthetic routes: the original method, first reported in 1914, involves the high-pressure conversion of white or red phosphorus. High-pressure conversion proceeds at pressure higher than 6 GPa and temperature above 200°C. Later, the formation of BP from red phosphorus in the environment of mercury or bismuth at high temperature was reported. This synthesis led to the contamination of formed BP by catalytic metals. Currently, the most commonly used method involves vapor crystal growth using Si and SnI₄ mineralizer in a sealed quartz ampoule [2]. While the high pressure method produces highly compact nanocrystallite BP and large crystals are formed only by slow cooling,

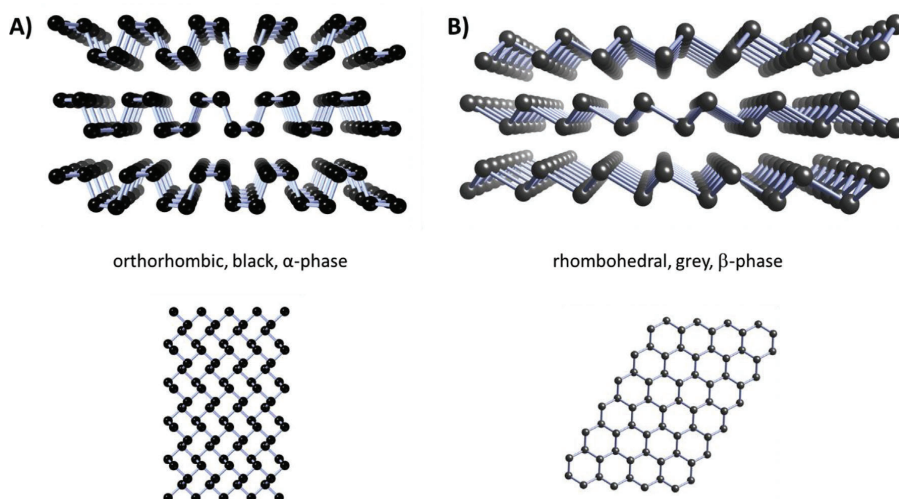


Fig. 1. Orthorhombic (A) and rhombohedral (B) crystal structures of 2D layered pnictogens. The first structure is the thermodynamically stable form of synthetic black-phosphorus and arsenic with puckered layers, while the rhombohedral structure is the most common for naturally occurring grey-arsenic, antimony, and bismuth with parallel buckled layers.

vapor-grown BP usually produces very nicely defined pellets of mm-wide crystals (Fig. 2A). However, this method led to the incorporation of tin and iodine in the crystals. Grey or rhombohedral arsenic, antimony, and bismuth occur naturally; thus, these are the most commonly used phases in most works. Black or orthorhombic arsenic can be synthesized from amorphous arsenic using mercury as catalyst by adapting the BP vapor growth method [6].

BP is narrow bandgap semiconductor with intrinsic p-type conductivity and high carrier mobility. The electronic structure is strongly dependent on the number of layers and, compared to bulk BP with bandgap about 0.4 eV, monolayer phosphorene has a bandgap of around 2 eV. BP is highly reactive and its degradation is induced by the presence of oxygen; hence, this creates significant limitations in its applications due to surface formation of phosphorus oxides and, ultimately, phosphorus acid [1–3].

Layered pnictogens' degradation in ambient conditions—particularly for BP—has been a significant challenge for researchers attempting to find proper ways of passivation or encapsulation when applying BP to different devices. The layered puckered structure with a free pair of electrons and hydrophilic surface allow the decomposition of BP to phosphoric acid species in the presence of O_2 , H_2O , or even by photo-oxidation. Although not exclusive to BP, to some extent, partial oxidation of the heavier 2D pnictogens is also verified in a considerable portion of works [1]. The most common strategies for new sensing assembling strategies involve the integration of BP in van der Waals heterostructures with other 2D layered materials [7] as an alternative, organic covalent and non-covalent functionalization for passivation.

Liquid-phase exfoliation (LPE) has been successfully employed to generate few-layer 2D pnictogens on a large scale (Fig. 2B). Monolayer or few-layer 2D pnictogens have been obtained experimentally by top-down methods of bulk pnictogen (e.g., liquid-phase exfoliation) or bottom-up methods (e.g., epitaxial growth). High-yield preparation by top-down methods of high-quality, few-layer 2D pnictogens has been reported for mechanical and LPE methods [8]. Different LPE of layered pnictogens, such as high shear rate (ultrasonic-assisted and electrochemical) have been reported. Shear exfoliation is the most commonly used technique and allows for higher scalability of exfoliated 2D pnictogens. Electrochemical exfoliation of BP to phosphorene [9] and the heavier grey pnictogen to few-layer 2D pnictogen [10,11] has been reported in both aqueous and organic solvent, using anodic, cathodic, or bipolar current modes.

The production, manipulation, application, and disposal of 2D pnictogens also introduce the need to control the impacts of their presence in the environment and the effects on users. The biological effects for regulatory assessment of 2D pnictogens are still mostly unidentified and should not be ignored. While acute exposure can assess the immediate and early impact, chronic exposure over more extended periods may reveal long-term biological effects of 2D pnictogens both for *in vitro* and *in vivo* systems [12]. Research points to the fact that the degree of exfoliation, size, and oxidation all have a crucial role in the toxicity of the materials. It seems that the toxicity of 2D pnictogens decreases along with the group, with bismuthene considered the least toxic, in accordance with the clinical biosafety of bismuth-based drugs [13]. Predictably, arsenene or exfoliated 2D arsenic was found to be highly toxic and, thus, the least attractive 2D pnictogen to work with to develop sensing devices.

2.2. Characterization of 2D layered pnictogens

Due to possible sample inhomogeneity, single measurements at some regions of a sample can be strongly misleading. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is useful to obtain information on the chemical composition of bulk and exfoliated materials, evaluate their stability, and detect the presence of oxidized groups, which also have

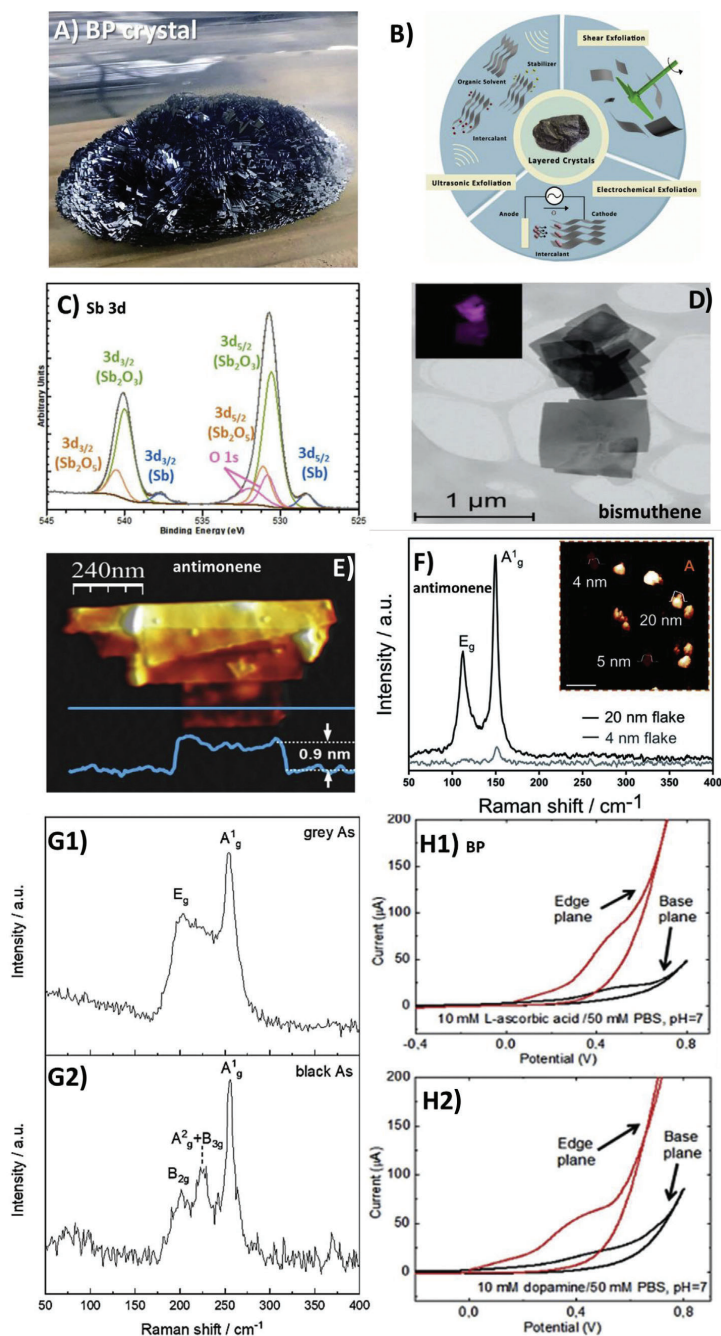
a significant influence on electrochemical sensing (Fig. 2C) [10]. The deconvolution of Sb 3d is probably the most intricate of the 2D pnictogens due to doublet separation for Sb $3d_{5/2}$ and $3d_{3/2}$ overlaps with the O 1s spectrum. One useful approach is to fit and constrain the Sb $3d_{5/2}$ and $3d_{3/2}$ peaks as a criterion (with $\Delta = 9.39$ eV). The remaining area in the $3d_{5/2}$ area should be related to the O 1s signal(s). XPS has some limitations considering that useful information can only be obtained from the top atomic layers of the materials, which compromise reliability for the entire mass of highly heterogeneous materials. Besides, because small changes in oxidation states typically generate overlapping signals, analysis of a particular element can only provide a rough estimation of its oxidation states.

Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) are powerful imaging tools to characterize 2D pnictogens. High-resolution TEM (HRTEM) can reach atomic resolution with clear visualization of the lattice, shape, and estimation of lateral size of 2D pnictogens (Fig. 2D) [14]. Combined with EDX spectra and mapping of elements, it becomes a very useful option to confirm elements and their abundance in the exfoliated 2D pnictogen materials. Atomic force microscopy (AFM) is probably the best technique available to identify the structure of 2D pnictogen sheets and to estimate the number of layers; it is also useful for controlling the morphology in the case of material degradation (Fig. 2E) [15]. Dynamic light scattering (DLS) measurements allow for a quick survey of particle sizes, although results relate to the hydrodynamic diameter of nanomaterials, usually optimized for spherical particles, thus the application to flat layered material might can be considered much less reliable.

Raman spectroscopy of 2D pnictogens allows examination of the crystal structure, with the spectra showing thickness dependent and being also indicative of oxidation of materials and is especially useful when correlated with AFM measurements (Fig. 2F) [16]. Another example is the structural difference between g-As and b-As, belonging to R-3m and Cmc₂ space groups, respectively. Examination by Raman spectroscopy reveals very different active lattice vibration modes as seen in Fig. 2G.

Relative to their electrochemistry and as observed for graphene, 2D pnictogens are reported to have fast heterogeneous transfer at the edge planes and slow transfer at the basal plane for many electroactive molecules. This is especially noticeable for the highly anisotropic BP, for which the electron-transfer rates differ at the basal and edge planes as demonstrated for AA and DP (Fig. 2H), thus affecting its sensing performance [17]. An increasing activity trend of the basal plane with higher atomic number was observed and attributed to the decreasing degree of anisotropy of the material [18]. Relative to their inherent electrochemistry, BP has a highly pronounced and irreversible oxidation peak ca. + 0.6 V (vs. AgCl), corresponding to the oxidation of P^0 to P^{5+} [19], thus being an almost irreversible post-oxidation process, which might limit its application to analytes having electrochemical processes at similar or higher potentials. The heavier 2D pnictogens have more stable electrochemistry over a wider potential range at neutral pH [20]. While g-Bi is oxidized to Bi^{3+} , for g-As and g-Sb the observed processes were oxidation to $pnictogen^{3+}$ and $pnictogen^{5+}$, with the reverse reduction to $pnictogen^{3+}$ and elemental $pnictogen^0$ [18].

Finally, for BP it has been observed that BP synthetic routes, such as high-pressure conversion (BP^{hP}) and vapor phase growth (BP^{vP}), may not only introduce or retain different metal impurities but additionally influence its exfoliation process [19,21]. BP^{vP} consisting of large well-developed crystals obtained by vapor growth methods and containing trace amounts of Sn is easily delaminated and exfoliated. On the other hand, the nanocrystalline BP^{hP} method could not be extensively exfoliated by shear force. Starting material BP crystallinity therefore influenced its shear-exfoliated counterpart BP's surface chemistry, oxidation, and electrochemical



performance, with comparatively better results being obtained for BP^{vg}. For BP^{vg}, however, traces of Sn or I might be found, both BP^{hp} and BP^{vg} may retain the metallic impurity from the precursor, such as Fe or Ni, which influences the voltammetric and sensing performance of BP. For b-As, levels of Hg up to 5% wt. have been observed as necessary for the stabilization of orthorhombic As [6]. From a survey of the literature and commercial providers, the most commonly used BP in most works has been BP^{vg}, which has a market price within the order of 500 euros/g. For heavier 2D pnictogens, b-As prices are around 500 euros for a crystal (weight unspecified), while grey 2D pnictogens are most stable allotropes and are broadly commercially available.

3. Phosphorene-based electrochemical sensors

Phosphorene, a single atomic layer of BP, has attracted significant interest over the last decade, becoming the most recognized and experimentally studied 2D pnictogen material for electrochemical sensing applications. Tables 1 and 2 provide an overview of recent advances (from 2017 until December 2020) in electrochemical sensing achieved with BP.

3.1. Phosphorene -based sensors for gas sensing electrochemical applications

Different techniques have been reported for the synthesis of BP. As mentioned previously, liquid-phase exfoliation and mechanical exfoliation are currently the most used techniques. Nevertheless, Phan et al. reported the synthesis of several gram-scale BP powder using the high-energy ball milling technique [23].

BP has a great affinity for water molecules and has been applied to the development of humidity sensors based on different transduction principles [22–27]. In addition, composites of BP with other materials, such as indium oxide, CuO/pyrrole-BP nanocomposite, anthraquinone nanowire (AQNW), and chemically passivated phosphorene (CPP) with porous triazine-based two-dimensional polymer (T-2DP) or noble metals, have been applied to the detection of gases such as NO₂ or H₂ [28–34]. Table 1 summarizes and compares the main characteristics of different BP-based sensors applied to gas sensing. As it can be seen, the field-effect transistor (FET) is one of the most commonly used transducers modified by the dry transfer technique. It should also be noted that Al₂O₃, or Nafion, can be used as a passivation layer to improve BP stability against degradation. In this respect and according to Walia et al. who investigated the effects of key environmental factors on BP degradation—humidity, light, and temperature—photo-oxidation is the main cause of BP deterioration [26]. Further works studied the influence of discrete wavelengths ranging from UV to IR on the degradation of BP, revealing that the UV component of the spectrum is mainly responsible for the degradation of BP in ambient conditions [67]. Thus, BP manipulation in a UV-deficient atmosphere should be enough to protect it against photo-oxidation.

As an example of the devices summarized in Table 1, Fig. 3 shows a sensor that combines the adsorption of water molecules

by BP nanosheets with a quartz crystal microbalance (QCM) [22]. BP-based QCM sensors display a well-defined logarithmic frequency response to humidity and the sensor sensitivity is closely linked to the amount of BP nanosheets used in the deposition process. Another strategy for humidity sensors is based on the drop-casting of BP on the sensing slots of a substrate-integrated waveguides (SIWs) resonators, whose sensitivity noticeably increases compared with that achieved by the sensor without a BP-sensitive layer [24]. Another humidity sensor approach [25] is based on the integration of BP in an FET fully encapsulated by a layer of Al₂O₃. In this study, after being stored in air for more than a week, the encapsulated BP sensor was found to have higher ambient stability with no appreciable degradation in sensing response. Moreover, BP can be combined with silver nanoparticles in an ink that is used to fabricate printed electrodes as humidity sensors [27]. On the other hand, composites of BP with In₂O₃ can be applied to the selective sensing of NO₂ by means of measurements of resistance. In addition, it is demonstrated that the introduction of In₂O₃ remarkably improved the BP environmental stability [28]. Another BP-based sensor approach for gas sensing consists of attaching floating BP flakes on the top of the electrode in order to make both sides available for adsorption [29]. Finally, the incorporation of noble metals like Au or Pt to BP nanosheets can remarkably enhance their sensitivity to H₂ [33,34]. Fig. 4 illustrates the fabrication of these sensing devices [34]. BP flakes were mechanically exfoliated from bulk BP crystals using a transparent transfer film in an Ar-filled glove box. Then, the flakes were transferred by dry transfer technique onto an FET pattern containing SiO₂/p-Si substrate as the back gate as well as two Ti/Au layers constituting the source and the drain. The transferred BP flakes were coated with Pt NPs prior to the application of a protective poly (methylmethacrylate) (PMMA) layer, which is hydrophobic and permeable to hydrogen. In this way, when H₂ molecules cross the PMMA barrier and are adsorbed onto Pt NPs, they dissociate to form atomic hydrogen, which transfers electrons to the hole carriers in BP exhibiting intrinsic p-type characteristics and results in a current reduction that is used for hydrogen sensing.

3.2. Phosphorene -based sensors for non-gas sensing electrochemical applications

BP is not only used in the design of gas sensors; indeed, the sensing applications of BP in liquid samples are considerably more numerous and diverse as shown in Table 2 [35–66]. Some sensing devices, including BP, are based on an FET configuration and current–potential measurements. This is the case for sensors for metal ions such as Hg(II) [35], As(III)/(V) [36], Pb(II) [38], or Ag(I) [39]. Fig. 5 shows the structure of the BP sensor for As(III)-ions where an exfoliated BP film is transferred onto interdigitated Au electrodes in the sensitive part of the FET and then sputtered with Au nanoparticles functionalized with dithiothreitol (DTT) molecules to take advantage of their affinity for As(III)-ions [36]. The signals obtained are also shown in Fig. 5. In Ref. [37], BP flakes were incorporated into a flexible substrate of poly (ethylene terephthalate) (PET) and functionalized with different ionophores for

Fig. 2. A) Images of multi-cm size orthorhombic BP crystal specimen grown by vapor transport method inside glass ampule, produced at the Sofer's Lab, University of Chemistry and Technology, Prague (photo credit: V. Mazánek). B) Scheme with “top-down” methods for production of 2D layered materials by ultrasonication, shear force methods and electrochemical exfoliation. Reproduced from Ref. [8], with permission. C) High-resolution XPS spectra and peaks deconvolutions of the Sb 3d core level region (overlapping with O 1s) for layered grey Sb. Reproduced from Ref. [10], with permission. D) HR-TEM/EDS analysis of bismuthene. The magenta colors in the index demonstrates distribution mapping of bismuth element. Reproduced from Ref. [14], with permission. E) AFM of antimonene sheet fabricated by mechanical exfoliation is highly stable under atmospheric conditions over periods of months and even when immersed in water. Reproduced from Ref. [15], with permission. F) Single-point Raman spectra of arsenene measured at different thicknesses according to the topographic AFM image (inset scale bar is equal to 500 nm) of the small area. Reproduced from Ref. [16], with permission. G) Raman spectra of G1) black arsenic and G2) grey arsenic with labeled their respective phonon modes (LL 532 nm, 50 mW) with applied power of 5 mW and 50x magnification objective. Reproduced from Ref. [6], with permission. H) Contrasts in the electrochemical activity of basal-plane and edge-plane BP towards biosensing applications using as analytes ascorbic acid (H1) and dopamine (H2) at 0.01 M level in 0.05 M PBS and scan rate 100 mV s⁻¹. Reproduced from Ref. [17], with permission.

Table 1
Phosphorene-based sensors for gas sensing electrochemical applications.

Ref.	Sensor Type	Analyte	Sensor characteristics	Tested range	Additional information
[22]	BP nanosheets-QCM	Humidity	• Change in resonance frequency: 863 Hz (QCM-2 μL BP), 1698 Hz (QCM-4 μL BP), and 3145 Hz (QCM-6 μL BP) in the RH of 11.3–97.3%. • Stability (R_{reprod} value): within 30 in the RH of 11.3–97.3%. • Humidity hysteresis: less than 4% RH over the entire RH of 11.3–97.3%. • Response times: 14 s (QCM-2 μL BP), 23 s (QCM-4 μL BP), and 29 s (QCM-6 μL BP). • Recovery times*: within 10 s.	RH of 11.3–97.3% or 11.3–84.3% depending on the studied characteristic	• The humidity sensing characteristics are studied by using an oscillating circuit method. • QCM-6 μL BP sensor shows the largest resonance frequency response for a given change in humidity due to the greater amount of BP used. • The stability of the BP based QCM sensor with a large amount of BP nanosheets becomes worse at extra high humidity environment. • The QCM-4 μL BP is more suitable for high humidity level detection.
[23]	BP powder-graphene heterojunction sensor	Humidity	• Response/recovery time*: 9/30 s to BP-graphene sensor and 24/72 s to BP pure sensor at 70% RH. • Sensor relative response (S^{R}): 43.4, 35, 25.1, 13, and 3% with a RH of 70, 55, 40, 25, and 15%, respectively. • Stability: confirmed the linearity in the RH range of 15–70% after 2 weeks. • Good repeatability and non-degradation after 1 h as compared to BP pure sensor. • The BP/graphene sensor response/recovery time is slower after 2 weeks and had a large reduction in response after 4 weeks. • Initial resistance: 7.5 and 500 kΩ for the BP/graphene and BP pure sample, respectively.	15–70% RH	• Graphene was transferred onto SiO_2/Si with wafer-level. • The patterned graphene was located between two Au electrodes. • BP was synthesized by the high energy ball milling technique at ambient temperature and pressure, and deposited on the patterned graphene by electro-spray. • The increasing hole density in p-type BP and graphene encourages the free electron transfer via the BP/graphene interface due to decrease of resistance.
[24]	BP layered-SIW resonator sensor	Humidity	• Humidity sensitivity: 197.67 kHz/%RH • Maximum S_{11} magnitudes: at RH = 11% shows little difference between BP sensor and bare sensor; at RH = 97.3% are about –18 dB for BP sensor and –22 dB for bare sensor.	–11.3–97.3% RH	• The microwave SIW resonator humidity sensor was drop-coated by 10 μL of BP solution on the sensing slots. • The humidity sensitivity of the BP-SIW resonator is about 40 times larger than the sensor without material. • The S_{11} as a peak magnitude decrease with increasing RH, indicating that the dielectric losses increase in both BP and bare sensors, but in BP sensor the increase is smaller than in the bare sensor.
[25]	BP flakes-PET with Al_2O_3 passivation.	Humidity	• n-branch current variation: ~ 2.3 and ~ 260.6 nA/μm before and after ALD Al_2O_3, respectively. • Transconductance variation: ~ 10^{-5} and ~ 10^{-2} $\mu\text{S}/\mu\text{m}$ before and after ALD Al_2O_3, respectively. • Device hole mobilities: ~100 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ after ALD Al_2O_3. • Current on-off ratio: ~3.4 $\times 10^3$ and ~10^4 before and after ALD Al_2O_3, respectively, at a $V_{\text{DS}} = 0.5$ V (RH ~ 21% and room temperature). • Dynamic sensing response ($V_{\text{DS}} = 1$ V, $V_{\text{GS}} = -60$ V): ~3-fold enhancement in I_{DS} at RH = 82% (without Al_2O_3 dielectric); ~1.7-fold enhancement in I_{DS} at RH = 81% (with Al_2O_3 dielectric).	21–83% RH	• BP-Flakes were passivated by a 6 nm thick Al_2O_3 encapsulation layer using ALD. • The Al_2O_3 encapsulation can successfully suppress BP degradation, which leads to drastically improved long-term stability in air with a trade-off in slightly reduced sensitivity. • The slightly reduced response/sensitivity is caused by the existence of the 6 nm-thick Al_2O_3 dielectric layer, which weakens the electrical field induced by the electrostatic dipole moment of water molecules.
[26]	BP layered-QCM	Humidity	• Frequency response magnitude (Δf): ~2.0 and 82.7 Hz pg^{-1} at 12.5% and 90% RH, respectively. • Repeatability (in RSD%): 95% for 5 humidity pulses at RH = 50% and 30% C.	12.5–90% (at 30°C) Dynamic range: 10–90% RH	• This study is focused on the individual effects of environmental factors (temperature, light, and humidity), on the deterioration of BP. • Humidity adsorption on BP does not cause degradation, only facilitates photo-oxidation that is the main degradation phenomenon originated at the edges of the BP crystals. • The recoverable humidity sensing capabilities of BP were demonstrated with detection levels down to 10% RH • Just isolating BP from light, its degradation can be significantly retarded and its lifetime protracted in ambient environment

- [27] BP nanoflakes/Ag interdigitated electrode Humidity
- Sensitivity (S^*): 5.08×10^3 , 3.92×10^3 and 6.29×10^2 at 10 Hz, 100 Hz and 1 kHz respectively for RH from 11 to 97%.
 - Response/recovery time: 4.7/3.0 s respectively^a.
 - No noticeable change was observed when the samples were measured in a fixed RH = 11% for about 24 h.
- 11–97% RH
- [28] BP-In₂O₃ based sensors NO₂
- Specific surface area ($m^2 g^{-1}$): 42.1, 42.7, 44.6, 50.5 for In₂O₃, BP-InO-1, BP-InO-2, and BP-InO-3, respectively.
 - Electron transfer rate ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$): 63, 126, 155 and 181 for In₂O₃, BP-InO-1, BP-InO-2, and BP-InO-3, respectively.
 - Maximum sensor response (R_0/R_b): 60.4, 233 and 748 for In₂O₃, BP-InO-1, BP-InO-2 (5 ppm NO₂ at the optimum operating temperature of 80 °C, 25 °C and 25 °C for In₂O₃, BP-InO-1 and BP-InO-2)
 - Response/recovery time^a: 322/524 s for In₂O₃ sensor and 170/271 s for BP-InO-2 sensor, respectively.
 - BP-InO-2 sensor shows a good repeatability and a long-term stability (35 days) for 5 ppm at 25 °C.
- 10 ppb–50 ppm
- [29] Suspended BP flakes sensor Supported BP flakes sensor NO₂
- Sensor response (S^*): a small difference between the suspended and supported BP sensors is obtained at lower gas concentrations. This difference increases with the gas concentrations (at 200 ppm the gas response was increased by 23%).
 - Equilibrium constant (Langmuir isotherm): 60.3 and 37.6 for suspended and supported BP sensor, respectively.
- 25–200 ppm
- [30] CuO/Py-BP NCP/interdigitated Au electrode NO₂
- Sensor response (S^*): 20.7 at 100 ppm and 1.0 at 0.01 ppm of NO₂ for the CuO/BP-190 sensor at 25 °C and RH = 26%.
 - Response (R_0/R_b): 10.4 for the CuO/BP-190 sensor at 100 ppm.
 - Response/recovery time: 4/42 s at 100 ppm and 1.1/34 s at 0.01 ppm, respectively, for the CuO/BP-190 sensor.
 - Good repeatability of CuO/BP-190 sensor for 8 cycles at 100 ppm NO₂.
 - Long-term stability of the CuO/BP-190 sensor (~11 weeks, tests every 2 weeks at 30 ppm NO₂ at 25 °C).
 - Limit of detection: 0.01 ppm for CuO/BP-190 and CuO/BP-190-2; and 0.5 ppm for CuO/BP-170 and CuO/BP-210 at RH of 26%.
 - Good selectivity toward NO₂ with a higher response to NO₂ than to NH₃, CH₄, CO and H₂.
- 0.01–100 ppm under 26% RH
- The sensor device was fabricated by inkjet printing of BP nanoflakes (~0.67 mg mL⁻¹) colloidal ink onto the Ag interdigitated electrode.
- BP device can be used for sensing small changes (as little as 3%) in RH.
- The capacitance of the BP sensor shows more than one order of magnitude change as a function of fingertip proximity under ambient air conditions, revealing potential applications in contactless switching.
- This work also reports de development of a graphene oxide sensor, which is fabricated by printing of graphene oxide onto the Ag interdigitated electrode. This sensor also shows a high performance as humidity sensor.
- BP-In₂O₃ composites were prepared by ultrasonic treatment of BP nanosheets dispersion in the presence of In₂O₃ nanorods synthesized by the microwave-assisted hydrothermal method.
- BP-In₂O₃ composites were coated onto an Al₂O₃ tube, on which two Au electrodes was formerly printed.
- BP-InO-1, BP-InO-2, and BP-InO-3 have a BP amount of 0.51 wt%, 1.06 wt% and 1.51 wt%, respectively.
- BP-InO-2 sensor exhibits higher response, better selectivity, faster response-recovery behavior, and ultra-low detection limit of 10 ppb towards NO₂ at 25 °C compared to In₂O₃, other BP-In₂O₃ compositions and previously reported BP based sensor.
- BP flakes were transferred onto source-drain electrodes through a dry-transfer technique, where the Ti/Au electrodes were pre-patterned on a SiO₂/Si substrate.
- Both sides of BP flakes in the suspended sensors are available for target gases to be adsorbed, unlike conventional supported sensors.
- Suspended BP sensor has the advantage of a high surface-to-volume ratio, adsorption areas on both sides and neglected substrate effects, which lead to higher gas response.
- Suspended BP sensor shows excellent reproducibility and superior responses to NO₂ (~65%) with a faster desorption rate (two times faster) than the supported BP sensor.
- The NCPs were developed by BP functionalized by Py for the growth of CuO NPs into the interlayers of BP.
- Different CuO/BP NCPs were synthesized at 170, 190 and 210 °C for 5 h: CuO/BP-170; CuO/BP-190; CuO/BP-190-2 (for 2 h); and CuO/BP-210.
- CuO/BP NCPs were drop-casted onto an interdigitated Au electrode.
- The CuO/BP-190 sensor response is higher than those of the other sensors over the entire NO₂ concentration range.
- The improved sensing property can be attributed to the excellent electrical conductivity of the thin layer BP NSs and the structure of the CuO/BP multi heterojunction.

(continued on next page)

Table 1 (continued)

Ref.	Sensor Type	Analyte	Sensor characteristics	Tested range	Additional information
[31]	AQNW-BP/IE Bare BP/IE	NO ₂	• Sensitivity[†]: 570 and 525% for AQNW-P and bare-P sensor, respectively, at 1 ppm NO₂. • Response/recovery time[†]: 220/300 s at 100 ppb and 35/118 s at 10 ppm NO₂, respectively. • Recovery >95% with NO₂ concentration higher than 0.7 ppm. • AQNW-BP/IE and bare BP/IE show a minimal degradation during long-time NO₂ exposure. • The sensitivity of AQNW-BP/IE progressively enhanced as increasing the aging time. The sensitivity of AQNW-BP doubled that of the fresh one after 12 days of the sensing film fabrication. Then, a regular sensitivity decrease was detected upon further aging. • The sensitivity of BP/IE increased by 25% during the first day, and after that the sensitivity progressively decreased and faded in 1 week. • Good selectivity towards NO₂, although a slight response was detected upon exposure to NH₃.	0.05–10 ppm	• AQNW-BP was prepared through anti-solvent crystallization of AQ during the BP liquid exfoliation. • AQNW decoration can successfully suppress BP degradation leading to a sensing film with enhanced air stability and suitable sensitivity. • The sensitivity enhancement observed for both sensors during initial aging is due to the increase of oxygen defects. • AQNW-BP/IE showed better selectivity, sensitivity and sensing speed than Bare BP/IE and other sensors based on graphene and MXene.
[32]	Pristine-BP/IE CPP/IE CPP/T-2DP/IE	NO ₂ , NH ₃	• Sensor response (R[†]): 400, 700 and 2410% for pristine-BP/IE, CPP/IE and CPP/T-2DP/IE respectively, at 1 ppm NO₂. • Sensor response (R[†]): 1326 and 5500% for CPP/IE and CPP/T-2DP/IE respectively, at 1 ppm NO₂, after 10 days of ambient exposure. • Good stability: sensor response (R[†]) had < than 8% fluctuation as RH increased from 0 to 60%. From 60 to 96% the response decreased to 715% for CPP/T-2DP/IE at 1 ppm NO₂ in air. • Response/recovery time: 80/246 s, 84/192 s and 67/95 s for pristine-BP, CPP/IE and CPP/T-2DP/IE respectively at 1 ppm NO₂. • Response/recovery time: 240/300 s, and 36/150 s with NO₂ concentration increasing from 0.03 to 5 ppm, respectively, for the CPP/T-2DP/IE. • Percent recovery[†]: ~100% at NO₂ concentration > than 1 ppm at RH~60%. • Equilibrium constant (Langmuir isotherm): 2.85 for CPP/T-2DP sensor. • NO₂/NH₃ response ratio: 6.2, 15.5, 35.6 for pristine-BP, CPP/IE and CPP/T-2DP/IE, respectively. • NO₂/water vapor (100% RH) response ratio: 11.9 for CPP/T-2DP/IE. • Long-term stability: sensing capability for 5 days for pristine-P sensor and >20 days for CPP/IE and CPP/T-2DP/IE.	0.03–5 ppm (NO ₂)	• CPP is based on 4-methoxybenzenediazonium modified BP. • CPP/T-2DP simultaneously overcomes the BP oxidation propensity and improves the gas sensing property. • In comparison to pristine-BP/IE, CPP/T-2DP/IE presents a 6-folds increase in NO₂ sensitivity caused by the presence of porous T-2DP nanospacers. • T-2DP nanosheets prevent the dense stacking of BP layers whilst providing abundant gas pathway for adsorption and desorption. • These 3 sensors were also sensitive to NH₃ with a negative response (see NO₂/NH₃ response ratio). • The sensor response reveals a time dependent increase during the first several days that can be attributed to the formation of slight oxidation state, which enables the gas adsorption or charge transfer within the sensing film. • CPP/T-2DP/IE showed increased ambient stability, improved sensing speed, good selectivity, excellent flexibility for NO₂ detection and detection limit of 0.03 ppm.
[33]	Pristine BP flakes sensor Au NPs/BP flakes sensor Pt NPs/BP flakes sensor	NO ₂ , H ₂ , Ethanol, Toluene, Hexane, Acetone, Acetaldehyde	• Au/BP sensor resistance variation[†]: 5% and 0.1% for 5:1 and 2:1 (BP:Au), respectively, at 1 ppm NO₂. • Pt/BP sensor resistance variation[†]: 5% and 500% for 2:1 (BP:Pt) at 10 ppm and 1% of H₂, respectively. • Pristine BP sensor resistance variation[†]: 6% at 1000 ppm of ethanol and ~70% at 1 ppm of NO₂. • Baseline resistance: ~0.5% for pristine BP sensor and ~0.01% for Au/BP sensor. • Long-term stability (30 days, intermittent tests, ~23 °C and ~35 %RH): stable gas response amplitude[†] for Pt/BP sensor to H₂ with a level of ~500% and for Au/BP sensor to NO₂ with a level of 1%. Pristine BP sensor undergoes surface degradation after a month.	1–50 ppm (NO ₂) with Au/BP sensor 10–10,000 ppm (H ₂) with Pt/BP sensor	• The chemical sensing implications of Au and Pt incorporation into BP were reported. • Thin films of pristine BP, Au/BP or Pt/BP were attached onto a μ-electrode-printed substrate. • Incorporation concentration from a 5:1 to a 2:1 ratio of BP to Ag or Pt was considered. • Gas sensing ability of BP was improved by functionalization BP with Ag and Pt. • Pt/BP sensor showed a highly sensitive and selective response to 1% H₂ with a channel resistance variation[†] of ~500%. • Ag/BP sensor led to a tunable response toward NO₂ varied from negative to positive. Moreover, the baseline noise level is 50 times improved in comparison to that of pristine BP sensor.
[34]	PMMA/Pt NPs coated BP flakes PET sensor	H ₂	• μeff and $\log_{10}$off ratio increased by 15.6% and 11.5%, respectively, after being exposed to 4% H₂.	2000 ppm–4%	• The presented sensor was fabricated by functionalizing the surface of BP flakes using Pt NPs. Then, PMMA was also coated to prevent the degradation of BP in an

- ambient air and increasing the stability of Pt NPs by reducing catalytic surface ignition effects.
- The gas response obtained with varying H_2 concentrations well-fitted using the Langmuir isotherm model, indicating that the dominant sensing mechanism in the Pt NPs coated BP sensor corresponds to catalytic-assisted hydrogen dissociation.
- The sensitivity and adsorption rate of the sensors increased with an increase in the operating temperature.

- Resistive sensitivity (S^{r}): ~50% after being exposed to 4% H_2 at room temperature.
- Reproducible sensitivity (S^{r}) of ~15% and ~4% with a fast response and decay characteristics at 6000 ppm and 2000 ppm of H_2 , respectively, in oxygen ambient (dry air).
- Operating temperature range: 20–100 °C.
- The fabricated sensors exhibited reproducible response for up to 6 h.

Abbreviations: ALD: atomic layer deposition; AQNW: anthraquinone nanowire; BP: black phosphorus; CPP: chemically passivated phosphorene; EBP: expanded black phosphorus; FET: field-effect transistor; I_{DS} : source-drain current; ILE: interdigitated electrodes; NCP: nanocomposites; NPs: nanoparticles; NSs: nanostructures; PMMA: poly(methyl methacrylate); Py: pyrrole; QCM: quartz crystal microbalance; RH: humidity range; $R_{\text{d}}/R_{\text{s}}$: resistance d_{eff} /resistance s_{eff} ; $R_{\text{g}}/R_{\text{f}}$: resistance target ρ_{SD} /resistance air; BSD: relative standard deviation; S: sensor relative response; S_{11} : reflection coefficient; SIW: substrate integrated waveguide; T-2DP: porous triazine 2D polymer; V_{DS} : drain-source voltage; V_{GS} : gate-source voltage; Δw : weight (%); μ_{eff} : field-effect mobility.

a Response and recovery time required by sensor to reach the 90% of the total resistance change (ΔR) when the sensor is exposed to a given target gas in the case of adsorption and desorption respectively.

b $S(\%) = \Delta R/R_s \times 100 = (R_s - R_a)/R_s \times 100$, where R_s is the resistance of the sensors in the presence of dry N_2 and R_a is the resistance in the presence of target gas at a given concentration.

^c $\Delta f = f_0 - f = \frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_0\mu_q}} \Delta m$, where f_0 is the natural frequency and f is the resonant frequency after adsorption, A is the active surface area of the QCM electrode, μ_q is the shear modulus ($2.947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and μ_q is the density (2.648 g cm^{-3}) of the quartz crystal.

^d $S = (C_2 - C_{11})/C_{11}$, where C_2 is the capacitance at % RH and C_{11} is the capacitance at 11% RH.

^e The sensor response is defined as R_0/R_2 for oxidizing gas, where R_2 and R_0 stand for the electrical resistances of sensor in the target gas and in air.

^f $S\% = \Delta R/R_0 \times 100 = (R_0 - R_{\text{exposure}})/R_0 \times 100$, where R_0 is the resistance of the sensor prior to exposure, and R_{exposure} is the resistance of target gas molecules.

g. $S(\%) = R_x/R_0 \times 100\%$, where R_x is the resistance of the sensor in air, and R_0 is the resistance in the test gas.
h. Sensitivity is the relative conductance variation, which is defined as $\Delta C/C_0$ (%), where C_0 is the conductance in balanced gas (N_2), and ΔC is the conductance variation after exposure to the target gas.
i. The response time is defined as the time interval that is consumed to reach 90% of the maximum response, and the recovery time is defined as the time period required to return 80% of the baseline level.
j. The sensor response was defined as $R = (C_{\text{gas}} - C_0)/C_0 \times 100\%$, where C_0 and C_{gas} are the conductance in N_2 (balanced gas) and sample gas, respectively.
k. Percent recovery (%) = $(C_{\text{gas}} - C_0)/(C_{\text{gas}} - R) \times 100\%$, where C_0 and C_{gas} represent the conductance in N_2 (sample gas), and the recovery conductance after purging with balanced gas, respectively.
l. Resistance variation (%) = $\Delta R/R_0$, where R_0 and ΔR represent the baseline resistances of each sensor and the change in resistance after exposure to gas molecules, respectively.
m. $\Delta R/R_0$, where R_0 and ΔR represent the baseline resistances of each sensor and the change in resistance after exposure to gas molecules, respectively.
n. Gas sensing amplitude (%) = $(\Delta R/R_0)_{\text{max}}$, where R_0 and ΔR represent the baseline resistances of each sensor and the change in resistance after exposure to gas molecules, respectively.

the multiplexed detection of Hg(II), Cd(II), Pb(II), and Na(I) in sweat and tap water samples. In Ref. [53], the deposition of anti-human IgG-conjugated gold nanoparticles on the surface of the Al₂O₃ dielectric layer of a BP-based FET produces a sensor to detect human immunoglobulin G (IgG). Other sensing devices use BP as substrate for different nanocomposites, including nanoparticles and selective molecules, and focus on measurements by impedance spectroscopy (EIS) or electrochemiluminescence (ECL). Although such a strategy is mostly used to detect cells, cell fragments, and proteins related to cancer and other diseases in human serum [63–65], it has been also applied to the highly sensitive detection of Pb(II)-ions in tap and lake water samples [66]. As an example, Fig. 6 shows the operating principle of the sensor reported in Ref. [65] for the detection of lysozyme (Lyz) using a Lyz aptamer. BP quantum dots (BPQDs) are protected against oxidation, being embedded in a styrene/acrylamide (St-AAm) copolymer to form nanospheres, denoted in the scheme as BSAN. In this form, they enhance the ECL of Ru (bpy)₃²⁺, acting as a coreactant. As seen in Fig. 6, a Lyz aptamer is linked to a gold electrode through an S–Au bond. BSAN is connected with DNA through the amino group on the polymer film and then BSAN/DNA immobilizes onto the electrode through DNA hybridization. The connected BSAN reacts with Ru (bpy)₃²⁺ to generate a strong ECL signal. When the sensor is incubated in Lyz solution, the specific interaction between Lyz and aptamer releases BSAN/DNA from the electrode surface, which causes a decrease of ECL signal.

Nevertheless, most BP sensing applications are based on different modalities of amperometry and voltammetry (cyclic voltammetry, CV; differential pulse voltammetry, DPV; square wave voltammetry, SWV; amperometry; chronoamperometry, CA) [41–52]. Many of these modalities take advantage of the electrocatalytic properties of BP to modify glassy carbon electrodes (GCE) together with other components, or to form composites of enhanced stability either with ZnO nanoparticles for the detection of H_2O_2 [43], or with ionic liquid (IL) and poly (diallyldimethylammonium chloride) (PDAA) [40], or with the conducting polymer poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) [41,42,44]. In these last two cases, the resultant nanocomposites facilitate the immobilization of hemoglobin [40–42] and hemin [44], achieving an excellent electrocatalytic response toward NaNO_2 , trichloroacetic acid (TCA), H_2O_2 , and O_2 , which is essential in numerous biochemical studies [40–42,44]. In Ref. [52], a similar incorporation of BP with PEDOT:PSS onto a GCE is used to determine the flavonoid glycoside rutin in rutin tablet samples. Other remarkable applications include detection of the biomarker α -hydroxybutyrate (AHB) [45] or the drug clenbuterol [49,50] in serum and other biological samples, the detection of the plastic residue bisphenol A in water and urine samples [46,47], or the sensing of the fungal toxin ochratoxin A in grape juice and beer samples [48]. In order to illustrate the shape and evolution of the signals obtained with these sensors, Fig. 7 shows characteristic amperograms measured with the sensor of H_2O_2 described in Ref. [43] while Fig. 8 shows characteristic voltammograms obtained with the sensor of ochratoxin A (OTA) described in Ref. [48]. Although most of the BP-based sensors are designed for static measurements, there are also flow designs such as the microfluidic system proposed in Ref. [51] for the detection of the biotoxin okadaic acid (OA) in mussel samples using a screen-printed carbon electrode (SPCE) modified by phosphorene-gold nanocomposite onto which an aptamer specific to OA was immobilized.

4. Electrochemical sensors based on arsenene, antimonene and bismuthene

Several first-principles studies have been published comparing the few articles that experimentally evaluate the electrochemical

Table 2
Phosphorene-based sensors for non-gas sensing electrochemical applications.

Ref.	Sensor Type	Analyte	Sample	Technique	Detection limit	Linear range	Additional information
[35]	BP FET on SiO ₂ Suspended BP FET	Hg(II)	Spiked tap water	I_{DS} - V_{DS} measurements I_{DS} - V_{GS} measurements R-time measurements	0.1 ppb (BP FET on SiO ₂) 0.01 ppb (Suspended BP FET)	0.01–100 ppb	- The suspended device functions in subthreshold regime that has optimum gating effect, smaller low frequency noise, and larger sensing area. - The optimum sensitivity was exhibited in the subthreshold regime. - Sensor response rate of 3 s. - Response of suspended BP sensor is 2–3 times larger than the BP FET on SiO₂ sensor. - Good repeatability (resistance shift < 5%). - Good stability (good shape after 3 days with I_{DS} variation < 5%). - Good selectivity.
[36]	BP/Au NPs/DTT-FET	As(III) As(V)	Lake water	I_{DS} - V_{DS} measurements I_{DS} - V_{GS} measurements I_{DS} -time measurements	1 nM (As(III) and As(V))	1 nM – 1 μ M	- BP film works as the channel material. Au NPs and DTT function as the active site to attract As ions and also work as chemical passivation improving the stability of BP film. - Sensor response of 1–2 s. - Good selectivity.
[37]	Flexible integrated BP sensor arrays	Hg(II) Cd(II) Pb(II) Na(I)	Spiked tap water (Cd) Human sweat (Na)	I_{DS} - V_{DS} measurements I_{DS} -time measurements	10 ppb (Hg)	1–10 ⁶ ppb (Hg)	- First study of BP flexible sensor arrays functionalized with selective ionophore. - The sensor shows excellent mechanical flexibility (strain limits of 1%) and stability (bending 500 times). - Small strain change leading to an 175% sensitivity enhancement. - Multiplexed detection of Hg(II), Cd(II), Pb(II), Na(I) at trace levels on flexible PET substrate (1 $\times$ 1 cm). - Sensor response rate of 4 s. - Good selectivity.
[38]	BP FET	Pb(II)	–	I_{DS} - V_{DS} measurements I_{DS} - V_{GS} measurements EIS	1 ppb	1–100 ppb	- An Al₂O₃ passivation layer was deposited onto the BP by ALD, then sputtered with AuNPs and functionalized with GSH. - Improved stability, and good reproducibility and selectivity. - The greatest contribution for sensing performance was from the double-layer capacitance change produced by Pb(II) ions at the BP/Al₂O₃ interface at the low frequency region (~50 Hz).
[39]	BP FET	Ag(I)	–	I_{DS} - V_{DS} measurements I_{DS} - V_{GS} measurements I_{DS} -time measurements	0.01 ppb	–	- BP-FET is suitable for Ag(I) detection due to the cation-π interactions between Ag(I) and BP. - Detection time for each sample is 60 s. - The thickness of the BP directly influences the device sensing performance. A BP with a thickness of 10 nm for the FET device production was selected.
[40]	Hb@IL-PDDA-BP/ GCE	NaNO ₂	–	CA, CV	3.65 μ M	80 μ M–3.8 mM	- IL-PDDA-BP nanocomposite prepared with a simple non-covalent method displayed great biocompatibility, good solubility, and improved electric conductivity. - IL-PDDA-BP nanocomposite was employed as a suitable matrix for Hb immobilization. - The introduction of IL and PDDA improves BP solubility, dispersity and stability. - The developed Hb@IL-PDDA-BP biosensor exhibited fast direct electron transfer and very good catalytic performance toward nitrite reduction.

[41]	BP-PEDOT:PSS-Hb/CILE	TCA NaNO ₂ H ₂ O ₂	Medical facial peel solution Soak water of pickled vegetables 3% medical H ₂ O ₂	CV	1 mM (TCA) 0.033 mM (NaNO ₂) 0.67 mM (H ₂ O ₂)	3.0–460 mM (TCA) 0.1–30 mM (NaNO ₂) 2.0–18 mM (H ₂ O ₂)	- For the first time BP was employed to reach electron transfer of redox protein with PEDOT:PSS as protection film. - Hb was immobilized on the electrode and demonstrated the direct electrochemistry, displaying a pair of clearly defined redox peaks, which suggest the positive effect of BP on the electron transfer. - Shows excellent electrocatalytic effects on the reduction of TCA, NaNO₂ and H₂O₂. - Good stability (deviation < 10% after 80 cycles). - Good storage stability (94.5% of its original response after 20 days).
[42]	Hb-pLL-BP/GCE	H ₂ O ₂ O ₂	–	CA, CV	–	10–700 µM	- pLL enhances the stability of BP and preserve its good conductivity. - Apart from the role of BP in the Hb electrocatalytic performance, it is also appropriate to keep Hb native structure and inherent bioactivity. - Good selectivity towards H₂O₂.
[43]	BPQDs-ZnO/GCE	H ₂ O ₂	Spiked tap water	CA, CV	2.5 µM	5 µM–0.05 mM 0.5–10 mM	- BP was doped with ZnO NPs leading to a change in the shape of this ZnO NPs. - The electrochemical performance improvement would be due to the increase of the materials' conductivity as a result of combining BPQDs and ZnO. - BPQDs/ZnO nanocomposite displays synergistic effects on the H₂O₂ oxidation. - Good reproducibility (10 electrodes, RSD = 2.5%). - Long-term stability (90% of its original response after one week at 4 °C). - Sensor response time less than 3 s.
[44]	BP-PEDOT:PSS-hemin/CILE	TCA NaNO ₂ H ₂ O ₂	Medical facial peel solution (35% TCA)	CV	0.67 mM (TCA) 0.33 mM (NaNO ₂) 1.33 mM (H ₂ O ₂)	2–180 mM (TCA) 1–10.5 mM (NaNO ₂) 4–35 mM (H ₂ O ₂)	- BP and PEDOT:PSS was employed for the immobilization of hemin on CILE - BP improves the electron transfer from hemin to electrode. - Shows excellent electrocatalytic performance for the reduction of TCA, NaNO₂ and H₂O₂. - Good stability (the current response decreases for 7.8% after 70 cycles). - Long-term stability (92.2% of the sensitivity after 15 days at 4 °C).
[45]	BP coated FTO	AHB	Serasub™ with AHB	CV	–	0.8–8.75 ppb	- BP coated sensor was used for electrochemical test using Serasub solution and different concentrations of AHB. - BP has an excellent potential for its usefulness towards biomarkers sensing
[46]	PG – BP/GCE	Bisphenol A	Drinking water bottle Urine	CV, DPV	0.0078 µM	1.43–55 µM	- First work on PG-BP based electrochemical sensors. - PG-BP significantly increases the surface area of the sensor. - Good reproducibility (5 electrodes, RSD = 2.7%). - Long-term stability (96.3% of its original response after one week at 4 °C). - Good selectivity towards bisphenol A.

(continued on next page)

Table 2 (continued)

Ref.	Sensor Type	Analyte	Sample	Technique	Detection limit	Linear range	Additional information
[47]	HA/BP-Tyr organic phase interdigital electrode (BTOPI)	Bisphenol A	Aquaculture water	Amperometry	10 nM	0.05–1 µM	- First work on BP as an organic phase enzyme biosensing platform. - BP was modified with HA as an easy non-covalent passivation strategy. - The BP modified sensor without Tyr did not response to bisphenol A. - BTOPI exhibits better analytical performance than the same sensor without BP. - Long-term stability (65% of its original response after 180 days in chloroform at 4°C). - Good repeatability (8 successive measurements, RSD = 0.5%). - Good selectivity towards bisphenol A.
[48]	BP/GCE	Ochratoxin A	Grape juice Beer samples	CV, DPV	0.18 µg ml ⁻¹	0.3–10 µg ml ⁻¹	- BP nanosheets were functionalized with Ag⁺ in NMP solution. - Stronger antifouling and good electrocatalytic activity towards ochratoxin A oxidation. - Good sensor stability in water containing O₂. - Good repeatability (20 successive measurements, RSD = 1.62%). - Good reproducibility (6 electrodes, RSD = 3.37%). - Good selectivity towards ochratoxin A.
[49]	BP-Ni(P)/GCE	Clenbuterol	Spiked bovine meat and serum	CV, DPV	3.7 nM	0.06–24 µM	- Synergistic effect among the different components of the BP nanocomposite. - Good sensor stability in water containing O₂. - Good electrocatalytic activity for clenbuterol electrooxidation. - Good repeatability (30 successive measurements, RSD = 1.1%). - Good reproducibility (6 electrodes, RSD = 2%). - Good selectivity towards clenbuterol.
[50]	S-β-CD-PEDOTNPs/BP/GCE	Clenbuterol Ractopamine	Spiked beef, feed, and bovine serum samples	CV, DPV	0.14 µM (Clenbuterol) 0.12 µM (Ractopamine)	0.3–90 µM (Clenbuterol) 0.3–9.4 µM (Ractopamine)	- Clenbuterol and ractopamine were simultaneously determined. - The covering of both PEDOTNPs and S-β-CD coating improves BP stability. - Synergistic effects of BP, S-β-CD and PEDOTNPs. - An antifouling strategy based on the application of continuous cyclic voltammetry cycles was used. - Good sensor stability in water containing O₂. - Good repeatability (18 successive measurements, RSD = 2.3 and 2.0% for clenbuterol and ractopamine, respectively). - Good reproducibility (7 electrodes, RSD = 2.8 and 2.0% for clenbuterol and ractopamine, respectively).
[51]	BP-Au NC - Ap/SPCE	Okadaic acid	Spiked mussel samples	DPV	8 pM	10–250 nM	- A microfluidic based aptasensor was developed. - Several BP-Au NC layers were drop-casted on the SPCE surface and further functionalized by aptamer immobilization. - BP was coupled with Au NP for improved electroconductivity. - Average assay time of 30 min. - The sensor did not exhibit any cross-reactivity with other food toxins.
[52]	BP-PEDOT:PSS/GCE	Rutin	Rutin tablet samples	CV, DPV	0.007 µM	0.02–15 µM 15–80 µM	- PEDOT:PSS showed excellent adhesive strength to avoid the leaking of BP nanosheet from the GCE surface. - BP-PEDOT:PSS demonstrated exceptional electrochemical conductivity. - Long-term stability (96.68 and 95.35% of its original oxidation and reduction currents, respectively, after one week at 4°C). - Good reproducibility (5 electrodes, RSD = 3.26%). - Good repeatability (9 successive measurements, RSD = 1.78 and 1.50% for oxidation and reduction currents, respectively).

[53]	BP-FET	IgG	–	I_{DS} - V_{DS} measurements I_{DS} - V_{GS} measurements I_{DS} -time measurements	–10 ppb	10–500 ppb	- FET biosensor was manufactured by using few-layer BP nanosheets labeled with Au NPs-antibody conjugates. - BP nanosheet surface was passivated by an Al_2O_3 dielectric layer for preserving BP from being oxidized in aqueous solutions. - The gating effect is the main sensing mechanism for the surface passivated BP biosensor. - Good stability: small changes in the sensor resistance (24%) and the on-off current ratio (5%), after 5 days under ambient conditions. - Good selectivity towards IgG. - Sensor response time on the order of seconds.
[54]	BSA/Ab/Glu/Cys/Au NPs/PC-BP/GCE	Leptin	Spiked human serum	SWV	0.036 pg mL ⁻¹	0.150–2500 pg mL ⁻¹	- The immobilization approach of Au NPs and Cys self-assembled layer make the antigen more strongly immobilized on the electrode surface. - The effective surface area of PC-BP sensor is increased about 5 times as compared to bare GCE. - Good repeatability (6 successive measurements, RSD = 6.27%). - Long-term stability (92.32% of its original response after 7 days at 4°C). - Good selectivity towards leptin. - This immunosensor presents superior performance as compared with other electrochemical methods.
[55]	BP-HMA-Au NPs-Ap/Au electrode	PCB77	Tap water	DPV	33 pg L ⁻¹	100 pg L ⁻¹ –10 µg L ⁻¹	- The passivation of BP with HMA in chloroform makes it possible to maintain its original form in aqueous solution for over a month. - BP is doped with Au NPs to enable the binding to PCB77 aptamer. - Its sensitivity is about 3 times higher than that of the Au NPs-Ap/Au electrode. - Long-term stability (90% of its original response after one week at 4°C). - Good repeatability (8 successive measurements, RSD < 5%). - Good selectivity towards PCB77.
[56]	Ap-BP NSs/TH/Cu-MOF/GCE	MicroRNA (miR3123)	Spiked fresh human serum	SWV	0.3 pM	2 pM–2 µM	2D MOF was prepared using PTBTA and Cu(NO₃)₂ as precursors and TH as doping agent. BP NSs were then added to make BP NSs/TH/Cu-MOF complex. - The aptasensor were obtained by combining ferrocene-labeled single-strand DNA Ap with the complex. - Ap-BP NSs/TH/Cu-MOF/GCE works as a smart ratiometric electrochemical aptasensor. - Long-term stability (one week protected with and opaque cover and incubated at 4°C in a dark place). - Good repeatability (6 successive measurements, RSD < 2.3%). - Good selectivity towards miR3123.
[57]	Ni/BP NSs-G2-β-CD/GCE	Tryptophan enantiomers L-Trp and D-Trp	–	SWV	1.07 µM (L-Trp) 1.71 µM (D-Trp)	0.01–1.00 mM	- Ni worked as the protective film to immobilize BP NSs-G2-β-CD on the surface of the electrode. - The sensor confirms stereospecificity for Trp enantiomers due to the host-guest size matching assumption between G2-β-CD and amino acid enantiomers. - Good repeatability (6 successive measurements, RSD = 2.14 and 3.12% for L-Trp and D-Trp, respectively). - Good reproducibility (6 independent times, RSD = 4.06 and 3.38% for L-Trp and D-Trp, respectively). - Good selectivity towards Trp enantiomers.

(continued on next page)

Table 2 (continued)

Ref.	Sensor Type	Analyte	Sample	Technique	Detection limit	Linear range	Additional information
[58]	NH ₂ -MW/CNT-BP-Ag NPs/GCE	Uric acid Xanthine Hypoxanthine	Spiked bovine serum	CV, DPV	0.052 µM (UA) 0.021 µM (XT) 1.25 (HX)	0.1–800 µM (UA) 0.5–680 µM (XT) 0.7–320 µM (HX)	- NH₂-MW/CNT-BP-Ag NPs nanocomposite displays excellent electrocatalytic capacity and exceptional enzyme-like kinetic characteristics. - Ag NPs and NH₂-MW/CNT serve as a protective layer that prevented BP degradation under the conditions including water. - Good repeatability (25 successive measurements, RSD = 2.72, 2.69 and 2.24% for UA, XT and HX, respectively). - Good reproducibility (7 electrodes, RSD = 2.03, 1.22 and 2.31% for UA, XT and HX, respectively). - Long-term stability (>90% of its original response after 15 days at 4 °C).
[59]	PPy-BPQDs-MIPs/PEDOTNRs/GCE	Ascorbic acid	Spiked soft drink	DPV	0.0033 mM	0.01–4 mM	- BPQDs and ascorbic acid was self-assembled onto PEDOTNRs surface. - MIP sensor was prepared by electrochemical polymerization, using PPy as functional monomer and ascorbic acid as template molecule. - Good reproducibility (4 electrodes, 3 successive measurements in each electrode, RSD = 3.58%). - Long-term stability (93.4% of its original response after 10 days). - Good selectivity towards ascorbic acid.
[60]	BPNSs/GCE	Ascorbic acid	Vitamin C tablet	DPV	0.3 nM	1–35 nM	- BPNSs were synthesized through liquid exfoliation method coupling with ultrasonication. - Ascorbic acid response increased ~ 6 times and the oxidation potential was negatively shifted in comparison with the bare GCE. - Good repeatability (5 measurements, RSD = 4.5%). - Long-term stability (<10% decrease of the response was obtained after one week at 4 °C). - Ascorbic acid determination could be influenced by reagents with a very close oxidation peak.
[61]	BP-Au NP-Ap/Au interdigital electrode	Malachite green	Aquaculture water	DPV	0.3 ng L ⁻¹	1–10 ⁴ ng L ⁻¹	- L-cysteine is used for the first time for non-covalent coating on BP surface to protect it from degradation and oxidation. - BP works as a signal amplifier and aptamer acts as a recognition sector for malachite green selective detection. - L-cysteine – BP resists about 2 weeks in aqueous solution while without L-cysteine. BP is damaged within 12 h. - Good repeatability (8 measurements, RSD = 5%). - Good selectivity towards malachite green.
[62]	Ab2/MB/Au@Fe ₃ O ₄ @COF-PSA/OVA/Ab1/Au@BP/GCE	PSA	Spiked human serum	DPV	30 fg mL ⁻¹	10 ⁻⁴ - 10 ng mL ⁻¹	- First work on PSA determination using BP as substrate and magnetic COF as the nanoprobe for electrochemical signal generation and amplification. - Au@BP was used as an immunosensing support to attach primary Ab and enhance electron transfer. - Au NP-COF was utilized to immobilize the secondary Ab and amplify electronic signals of MB. - Long-term stability (>95.5% of its original response after 15 days at 4 °C). - Good reproducibility (6 electrodes, RSD = 2.03%). - Good selectivity towards PSA.

[63]	BP@PDA–SCX8-FA/ GCE/Au	LNCaP cells	Spiked human serum	EIS	36 cells mL ⁻¹	200–10 ⁵ cells mL ⁻¹	• A cytosensor based on SCX8 and PDA - modified BP via host-guest recognition between SCX8 and FA was reported. • The large BP surface area improves the BP@PDA nanocomposite preparation. • BP@PDA–SCX8-FA can recognize the FR and capture cancer cells by forming an SCX8–FA–FR sandwich-type conjugate. • The BP stability was enhanced by PDA polymerization. • Good selectivity towards cancer cells.	
							• An ECL and photothermal dual-mode biosensor was developed. • ECL probe consists of MXenes-BPQDs@Ru (dcppy)₃⁺-PEI-Ab_{ox3} • SiO₂ Nus act as sensing platform providing numerous immobilization sites for Ap • EpCAM protein could be recognized by the Ap and then capture exosomes. • Signal probe marked with Ab_{ox3} could be identified by the exosomes modified on the electrode. • Good stability (ECL intensity is almost constant after 10 cyclic scans, RSD: 1.1%. For photothermal sensor, RSD: 2.1% after 10 laser off/on). • Good specificity between Ap and exosomes.	
							• BSAN was prepared by inserting BPQDs into poly (styrene/acrylamide) copolymer nanospheres. • Firstly, mercapto group terminated Lyz Ap was attached on GE through S–Au bond as the probe. • BSAN was linked with DNA through the amino group on polymer film, and then BSAN/DNA was immobilized onto the electrode via hybridizing with the probe. • BSAN functions as coreactant to produce ECL with Ru (bpy)₃²⁺. • Good stability (ECL intensity is almost constant after 9 cyclic scans, RSD: 0.56%). • Long-term stability 90% of its original response after 3 weeks stored in refrigerator). • Good reproducibility (6 electrodes, RSD = 1.2%). • Good specificity to lysozyme.	
[64]	ECL probe/ exosomes/Ap/ILs/ SiO ₂ NUs/GCE	Exosomes	Spiked human serum	ECL	37 particle μ L ⁻¹	1.1 × 10 ² – 1.1 × 10 ⁷ particle μ L ⁻¹	• An ECL assay procedure was conceived on the basis of Pb(II) induced ECL-RET between 2D BP nanoflakes and Ag/AgCl nanocubes. • BP nanoflakes were used as new anodic ECL luminophores without any coreactants. • Good stability (ECL intensity is almost constant after 10 cyclic scans). • Good reproducibility (intra-assay with five parallel tests, RSD: 4.3%; and inter-assay with 5 electrodes, RSD: 5.1%). • Good selectivity towards Pb(II).	
							• An ECL assay procedure was conceived on the basis of Pb(II) induced ECL-RET between 2D BP nanoflakes and Ag/AgCl nanocubes. • BP nanoflakes were used as new anodic ECL luminophores without any coreactants. • Good stability (ECL intensity is almost constant after 10 cyclic scans). • Good reproducibility (intra-assay with five parallel tests, RSD: 4.3%; and inter-assay with 5 electrodes, RSD: 5.1%). • Good selectivity towards Pb(II).	
[65]	Lyz/BSAN/DNA/ probe/GE	Lysozyme	Spiked human serum	ECL	0.029 pg mL ⁻¹	0.1–10 ² pg mL ⁻¹	• BSAN was prepared by inserting BPQDs into poly (styrene/acrylamide) copolymer nanospheres. • Firstly, mercapto group terminated Lyz Ap was attached on GE through S–Au bond as the probe. • BSAN was linked with DNA through the amino group on polymer film, and then BSAN/DNA was immobilized onto the electrode via hybridizing with the probe. • BSAN functions as coreactant to produce ECL with Ru (bpy)₃²⁺. • Good stability (ECL intensity is almost constant after 9 cyclic scans, RSD: 0.56%). • Long-term stability 90% of its original response after 3 weeks stored in refrigerator). • Good reproducibility (6 electrodes, RSD = 1.2%). • Good specificity to lysozyme.	
							• An ECL assay procedure was conceived on the basis of Pb(II) induced ECL-RET between 2D BP nanoflakes and Ag/AgCl nanocubes. • BP nanoflakes were used as new anodic ECL luminophores without any coreactants. • Good stability (ECL intensity is almost constant after 10 cyclic scans). • Good reproducibility (intra-assay with five parallel tests, RSD: 4.3%; and inter-assay with 5 electrodes, RSD: 5.1%). • Good selectivity towards Pb(II).	
[66]	Pb(II) Ap labeled Ag/AgCl nanocubes/capture DNA and MCH decorated BP nanoflakes/GCE	Pb(II)	Spiked tap water Spiked lake water	ECL	0.27 pM	0.5 pM–5 nM	• An ECL assay procedure was conceived on the basis of Pb(II) induced ECL-RET between 2D BP nanoflakes and Ag/AgCl nanocubes. • BP nanoflakes were used as new anodic ECL luminophores without any coreactants. • Good stability (ECL intensity is almost constant after 10 cyclic scans). • Good reproducibility (intra-assay with five parallel tests, RSD: 4.3%; and inter-assay with 5 electrodes, RSD: 5.1%). • Good selectivity towards Pb(II).	
							• An ECL assay procedure was conceived on the basis of Pb(II) induced ECL-RET between 2D BP nanoflakes and Ag/AgCl nanocubes. • BP nanoflakes were used as new anodic ECL luminophores without any coreactants. • Good stability (ECL intensity is almost constant after 10 cyclic scans). • Good reproducibility (intra-assay with five parallel tests, RSD: 4.3%; and inter-assay with 5 electrodes, RSD: 5.1%). • Good selectivity towards Pb(II).	

Ab: antibody; Ab1 and Ab2: PSA antibody; AHB: alpha-hydroxybutyrate; ALD: atomic layer deposition; Ap: aptamer; BPQDs: black phosphorus quantum dots; BSA: bovine serum albumin; BSAN: BPQDs–St–AAM nanospheres; BTOPI: HA/BP–Tyr organic phase interdigital electrode; CA: chronoamperometry; CLE: carbon ionic liquid electrode; COP: covalent organic frameworks; CV: cyclic voltammetry; Cys: cysteamine; DTT: dithiothreitol; DPV: differential pulse voltammetry; ECL: electrochemiluminescence; ECL-RET: electrochemiluminescence resonance energy transfer; EIS: electrochemical impedance spectroscopy; FA: folic acid; FET: field-effect transistor; FR: folic receptor; FTO: fluorine doped tin oxide; G2- β -CD: 6-O- α -maltosyl- β -cyclodextrin; GCE: glassy carbon electrode; GE: gold electrode; Glu: glutaraldehyde; GSH: glutathione; HA: hexamethylendiamine; Hb: hemoglobin; HMA: hexamethylenediamine; HX: hypoxanthine; I_{ss}: drain – source current; IgC: immunoglobulin G; IL: [bmim][BFA] (ionic liquid); ILs: 1-carboxymethyl-3-methylimidazolium chloride (ionic liquid); Lyz: lysozyme; MB: methylene blue; MCH: 6-mercaptopentanol; MIP: molecularly imprinted polymer; MOF: metal-organic frameworks; MWCVT: multiwall carbon nanotubes; NF: nafion; Nf(IP): nafion treated with isopropanol; NMP: N-methyl pyrrolidone; NPs: nanoparticles; NSS: nanosheets; OVA: ovalbumin; PCB77: 3,3',4,4'-polychlorinated biphenyl; PDA: polydopamine; PDPA: poly(diallyldimethylammonium chloride); PEDOT:PSS: poly(3,4-ethylenedioxythiophene) - polystyrenesulfonate; PEDOTNKS: poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanorods; PEI: polyethylenimine; PG: porous graphene; pLL: poly-L-lysine; PPY: polypyrrole; PTBBA: 4,4',4''-(porphine-5,10,15,20-tetrayl)tetraakis benzoic acid; R-time: resistance-time; RSD: relative standard deviation; S- β -CD: mono(6-mercaptop-6-deoxy)- β -cyclodextrin; SCX8: p-sulfonated calix [8]arene; SiO₂ NUs: SiO₂ nanorings; SPCE: screen-printed carbon electrode; SWV: square wave voltammetry; TCA: trichloroacetic acid; TH: thionine; Trp: tryptophan; Tyr: tyrosinase; UA: uric acid; V_{ss}: gate – source voltage; V_{ss}: gate – source voltage; XT: xanthine

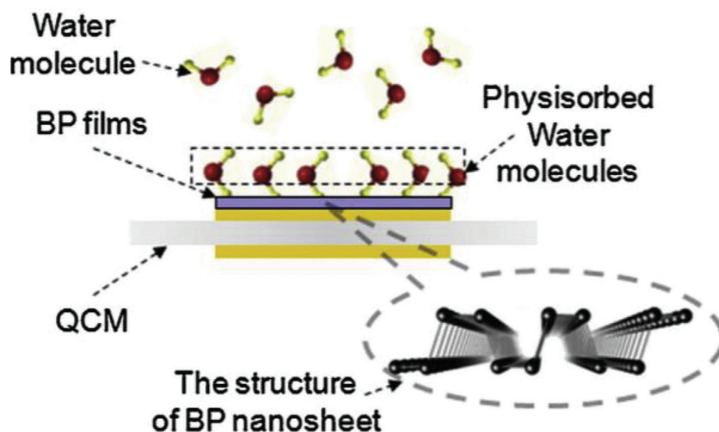


Fig. 3. Scheme of the water adsorption model of a BP-based QCM humidity sensor. Reproduced from Ref. [22] with permission.

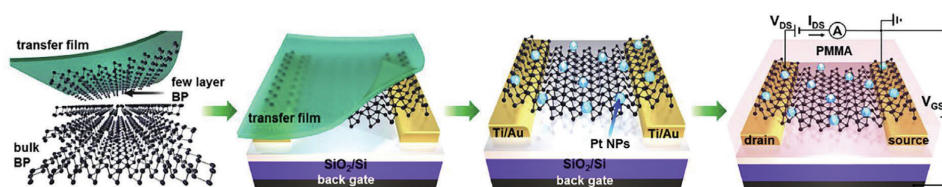


Fig. 4. Fabrication of Pt-functionalized BP hydrogen sensors via dry transfer. BP flakes were transferred to the Ti/Au pre-patterned SiO₂/p-Si substrate and coated with Pt NPs prior to the application of the PMMA layer. Reproduced from Ref. [34] with permission.

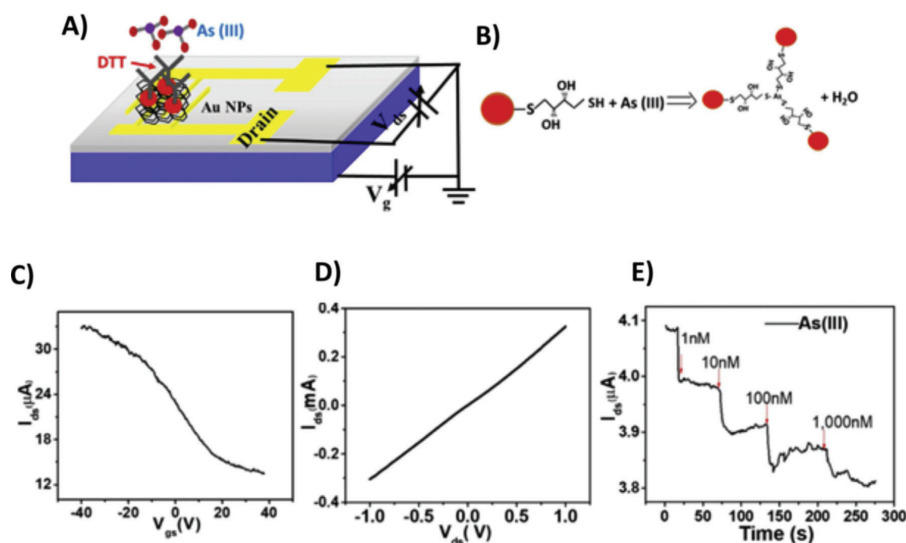


Fig. 5. A) Schematic of the BP/Au NPs/DTT sensing platform for the As ion detection; B) Reaction between the DTT and As(III) ion in the detection process. Electronic characteristics and real-time sensing performance of the FET sensor platform: C) I_{ds} - V_{gs} curve with the bias voltage $V_{ds} = 0.1$ V ($V_{gs} = 0.1$ V); D) I_{ds} - V_{ds} curve with the $V_{gs} = -1$ V ($V_{ds} = 0$ V); E) Real-time detection of As(III) in water ($V_{ds} = 0.1$ V, $V_{gs} = 0$ V) with the BP/Au NPs/DTT platform, for concentrations ranging from 1 nM to 1 μ M. Adapted from Ref. [36] with permission.

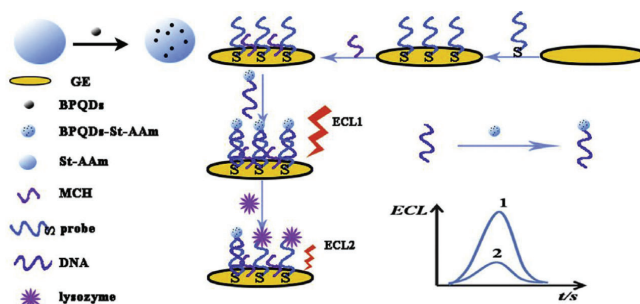


Fig. 6. Schematic representation of an ECL biosensor based on BP quantum dots for the detection of lysozyme. Reproduced from Ref. [65] with permission.

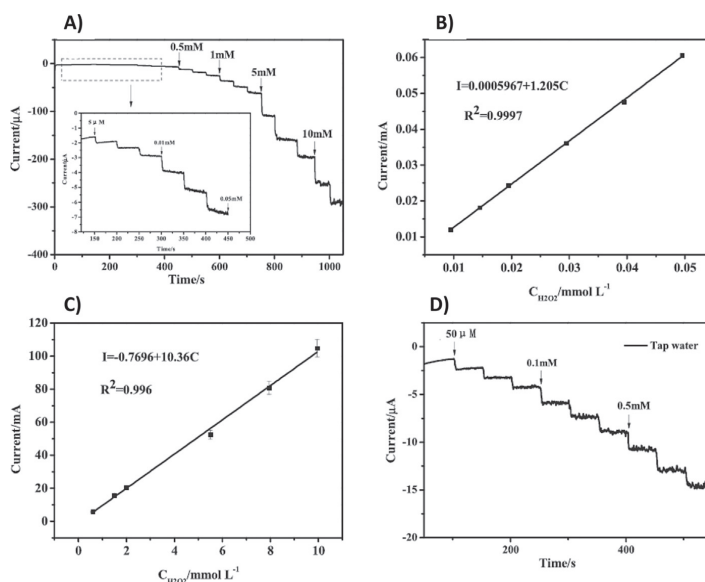


Fig. 7. A) Amperometric response of the BPDs@ZnO/GCE to successive additions of H_2O_2 in 0.1 mol L^{-1} PBS. The inset shows a close look of rectangular region with the H_2O_2 concentration from 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ to 0.05 mol L^{-1} . B) and C) are linear calibration curves of amperometric responses as functions of the concentration of H_2O_2 . D) Detection of H_2O_2 in tap water samples. Reproduced from Ref. [43] with permission.

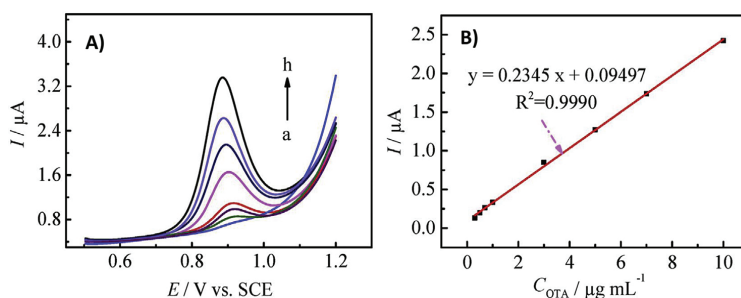


Fig. 8. A) DPVs of OTA with different concentrations at BP/GCE. OTA concentrations from a to h of 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5, 7 and 10 mg/mL, respectively. B) The linear relationship between peak currents and OTA concentrations. Reproduced from Ref. [48] with permission.

Table 3
Antimonene, bismuthene, and arsenene -based sensors for electrochemical sensing applications.

Ref.	2D material	Analyte	Sensor type	Sample	Technique	Detection limit	Linear range	Additional Information
[68]	Antimonene	Phenol	Antimonene/Tyr/Glu/ GCE Arsenene/Tyr/Glu/ GCE Bismuthene/Tyr/Glu/ GCE Phosphorene/Tyr/ Glu/GCE	Spiked tap water	CV, CA	255 nM	7.5–27.5 nM 500–2500 nM	- First biosensor approach built using exfoliated pnicogens beyond phosphorene. - The enhanced performance of the antimonene-based phenol biosensor can be assigned to the highest degree of exfoliation and downsizing, the lowest ratio of oxidation of its surface, and the biocompatibility. - Antimonene/Tyr/Glu/GCE reveals excellent analytical performance with high sensitivity, good repeatability (RSD = 17.68%, 10 different concentration, each repeated 3 times), good selectivity and specificity towards phenol.
[69]	Antimonene	BRCA1 gene	DNA probe/ antimonene/AuSPE	Clinical DNA samples of the BRCA1 gene	DPV	28.3 pg μL^{-1}	Up to 20.0 ng μL^{-1}	- First work that uses 2D antimonene for SPE modification as DNA sensing platform. - Fl-antimonene interacts strongly with DNA. - This biosensor discriminates between clinical samples from healthy (BRCA gene) and diseased (mutated gene) patients. - Good reproducibility (5 electrodes, error < 5%). - Long-term stability (98% of its original response after one month).
[70]	Antimonene	H ₂ O ₂	Cat/AMQDs-GCE	Ovarian cancer serum	CV Amperometry	4.4 μM	50–300 μM	- First work that uses AMQDs in sensing applications. - Catalase enzyme was immobilized onto AMQDs and has electrocatalytic activity towards H₂O₂ reduction. - The sensor is stable up to 30 cycles. Recovery of 95–103.4%. - Good selectivity in presence of glucose, ascorbic acid, leucine and dopamine. - H₂O₂ concentration increases with higher levels of CA125.
[20]	Antimonene Bismuthene Arsenene	Ascorbic acid	Antimonene/GCE Bismuthene/GCE Arsenene/GCE	–	CV, LSV	–	–	- First work that uses 2D pnicogens as sensing platforms for electrochemical applications. - It is proved that aqueous shear exfoliation can be applied to get Sb, As and Bi exfoliated nanosheets. - The electrochemical performance is assessed in terms of electron transfer, inherent electrochemistry, and sensing applications. - The shear exfoliated pnicogens show improved catalytic properties compared to the bulk pnicogens.
[71]	Antimonene Bismuthene Arsenene	Glucose	pnictogens _{SE} –Au@AgNR/GCE	–	CV, DPV	3.5 pM	50 pM–555.550 nM	- Shear exfoliated pnicogen nanosheets were mixed with Au@AgNRs as a new electrode material for the preparation of an enzyme-less glucose sensor. - Sb_{SE}–Au@AgNR, Bi_{SE}–Au@AgNR and As_{SE}–Au@AgNR composites were synthesized. - Only As_{SE}–Au@AgNR composite provides clear CV signals in the presence of glucose, showing exceptional electrocatalytic ability towards its oxidation. - The lack of response of Sb_{SE}–Au@AgNR and Bi_{SE}–Au@AgNR could be attributed to the absence of gold in these composites. - Acceptable sensor reproducibility (RSD < 15%).

- [72] Arsenene
- | | | | | | |
|-------------------------|--------------------------------------|---|-----|---|---|
| MeOH and acetone vapors | Arsenene/Au Interdigitated electrode | – | EIS | – | – |
|-------------------------|--------------------------------------|---|-----|---|---|
- A LPE procedure to prepare FL arsenene assisted by sonication and without any additional surfactant is reported.
 - An application of arsenene for construction of vapor sensor based on EIS is demonstrated.
 - The 2D As nanosheets selectivity toward MeOH and acetone depends on the frequency used.
 - Long-term stability (97 and 94% of their original response after three weeks at the ambient air for MeOH and acetone sensors, respectively)
- [6] Arsenene (black and grey)
- | | | | | | |
|---|--------------------------------------|---|-----|---|---|
| MeOH, EtOH, Et2O, isopropanol, acetone, acetonitrile, air | Arsenene/Au interdigitated electrode | – | EIS | – | – |
|---|--------------------------------------|---|-----|---|---|
- The arsenene materials are stable for 8 days in ambient conditions.
 - The application of arsenic samples as impedimetric sensors for volatile organic compounds was investigated.
 - Grey arsenene shows sensitivity towards MeOH and EtOH, while black arsenene shows sensitivity towards MeOH, EtOH, isopropanol, acetone and acetonitrile.
 - Good stability of the tested impedimetric sensors.
- [73] Bismuthene
- | | | | | | |
|----------------|--------------------|-----------|-------|---------|----------|
| Pb(II), Cd(II) | Bismuthene/Gra/GCE | Tap water | SWASV | 0.3 ppb | 1–30 ppb |
|----------------|--------------------|-----------|-------|---------|----------|
- Reports for the first time the implementation of bismuthene (combined with graphene) for the ASV determination of Pb(II) and Cd(II) ions.
 - Three different ratios of bismuthene and graphene were tested (1:10, 1:5, 1:2.5 w/w) revealing that the 1:5 w/w dispersion endows the greatest sensitivity.
 - Good repeatability of bismuthene/Gra/GCE (1/5 successive measurements, RSD = 3.4 and 6.8% for Pb(II) and Cd(II), respectively).
 - Good reproducibility of bismuthene/Gra/GCE (10 electrodes, RSD < 3.3 and 1.4% for Pb(II) and Cd(II), respectively).
 - The bismuthene/Gra/GCE sensor shows excellent working stability allowing more than 40 measurements keeping 95% of the original signal.
- [74] Bismuthene
- | | | | | | |
|----------------|-----------------|-----------------|-------|--------------------------------|------------|
| Pb(II), Cd(II) | Bismuthene/SPCE | Estuarine water | DPASV | 0.06 ppb (Pb)
0.07 ppb (Cd) | 0.2–25 ppb |
|----------------|-----------------|-----------------|-------|--------------------------------|------------|
- First application of pure bismuthene drop-casted onto an SPCE for the ASV determination of Pb(II) and Cd(II) ions.
 - Improved detection limits as compared to other Bi-modified electrodes.
 - Good repeatability of bismuthene/SPCE (5 successive measurements, RSD = 3.0 and 4.2% for Pb(II) and Cd(II), respectively).
 - Good reproducibility of bismuthene/SPCE (3 electrodes, RSD = 1.2 and 1.0% for Pb(II) and Cd(II), respectively).
 - Long-term stability (stored at least one week under inert atmosphere without signals of stability loss).

AMODs: antimonene quantum dots; ASV: anodic stripping voltammetry; Au@AgNR: gold@silver nanorod; AuSPE: gold screen printed electrode; CA: chronoamperometry; CV: cyclic voltammetry; DPV: differential pulse voltammetry; DPV/ASV: differential pulse anodic stripping voltammetry; EIS: electrochemical impedance spectroscopy; EtOH: ethanol; Et2O: diethyl ether; FL: few-layered; GCE: glassy carbon electrode; Gra: graphene; Glu: glutaraldehyde; LSV: linear sweep voltammetry; LPE: liquid-phase exfoliation; MeOH: methanol; SPE: screen-printed carbon electrode; SWASV: square-wave anodic stripping voltammetry; Tyr: tyrosinase.

sensing response feasibility of 2D pnictogens beyond phosphorene such as antimonene, bismuthene, and arsenene. These experimental studies of the heavier elements of the pnictogen group are summarized in Table 3.

In these studies, different exfoliation techniques of layered pnictogens are used, with shear force exfoliation being the most common. Particularly, Gusmão et al. [20,68] reported a shear force mixing procedure to obtain exfoliated nanosheets of rhombohedral layered As, Sb, and Bi without the need for purged media, with a yield (%) of 8.8, 8.2, and 3.9 for Bi₂Se₃, Sb₂Se₃, and As₂Se₃, respectively. Adapting this method, Lazanas et al. [73] also reported a shear force liquid-phase exfoliation method for the production of bismuthene in an aqueous surfactant medium (sodium cholate) with a yield of 1.2%. It was found that shear exfoliation generates edges and active sites that provide characteristics of non-inert materials for each pnictogen shear exfoliated. This withholds distinct native oxidation and reduction signals and further induces new activated edges that improve the electrode response and catalytic properties compared to the bulk material [20].

The electrode modification methodology was, in most cases, the drop-casting approach, with the mass of 2D material drop-casted ranging from 2 to 100 µg depending on the considered sensor. Most of the drop-casted dispersions were mono-elemental. However, Lazanas et al. [73] reported the development of a hybrid bismuthene/graphene electrode prepared from a dispersion consisting of a mixture of 2 mg bismuthene and 10 mg graphene in 2 mL DMF. The electrode surface can be also modified with Nafion solution after the modification with 2D materials [73]. The preferred substrates in which the 2D material suspension is drop-casted are based on carbon [20,68,70,73,74] and on gold [6,69,72], being the glassy carbon and the screen-printed carbon or gold electrodes, the most commonly used supports.

Different techniques were used to describe the electrochemical behavior and feasibility of 2D pnictogens as sensing platforms. Specifically, two of the works [20,68] summarized in Table 3 compare the chemical and morphological characteristics, electrochemical behavior, and sensing response feasibility between the 2D pnictogen materials. In both cases, the best performance was achieved for devices based on shear exfoliated antimonene sensors.

Antimonene is the 2D pnictogen material with the highest degree of exfoliation, forming sheets of few-layer thicknesses and the lowest oxidation-to-bulk ratio as compared to the other pnictogens, which could enhance its performance. The biocompatibility of antimonene with enzyme activity and the strong interaction with DNA suggest its capability for biosensing devices as compared to arsenene, which inhibits enzyme activity [68,69]. Moreover, antimonene quantum dots in conjunction with catalase enzyme also show their suitability as biosensing material for use in clinical diagnosis, being able to determine the concentration of H₂O₂ in ovarian cancer serum and, therefore, predict the cancer stage [70].

Regarding arsenene, Antonatos et al. [6] reported an acetonitrile-assisted exfoliation procedure for black and grey arsenic that forms a stable dispersion for eight days in acetonitrile. Black arsenic presents a more efficient exfoliation procedure than grey arsenic, leading to arsenic nanosheets with a thickness below 3 nm compared to the grey arsenic nanosheets having a thickness of 20–30 nm. Arsenic-based devices demonstrate potential applications in gas sensing and photothermal absorption. Particularly, black arsenic was more suitable as a volatile organic compounds (VOCs) sensor based on electrochemical impedance spectroscopy (EIS) due to its sensitivity toward five VOCs: methanol, ethanol, isopropanol, acetone, and acetonitrile. As for grey arsenic, it was sensitive to methanol and ethanol [6]. Fig. 9

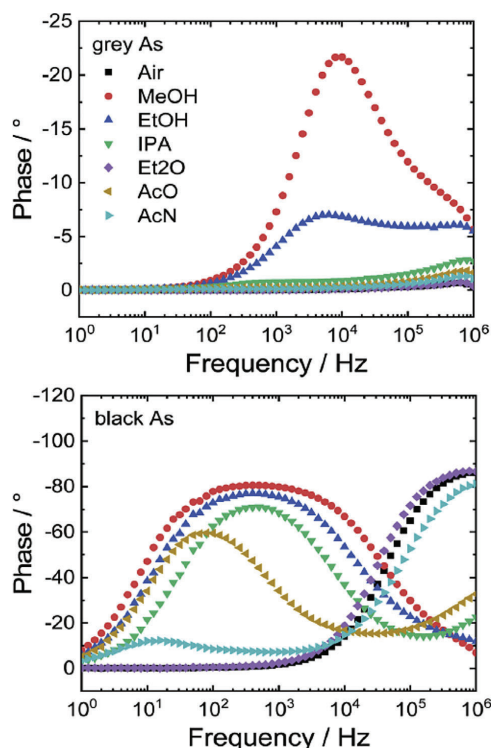


Fig. 9. Response of impedimetric sensors based on grey and black arsenic to various VOCs plotted as Bode diagrams. Reproduced from Ref. [6] (Open access).

compares the impedimetric signals obtained by using both 2D nanomaterials. Beladi-Mousavi et al. [72], reported a liquid-phase exfoliation procedure to prepare few-layer arsenene nanosheets with controllable sizes assisted by sonication and without any additional surfactant. These 2D As nanosheets were also applied for the development of an impedimetric vapor sensor, which selectively detects acetone and methanol vapors. In both studies [6,72], a frequency dependence of the sensor response (phase shift) was found, allowing the selective detection between individual VOCs.

Bismuthene, another 2D pnictogen material, was used for the modification of voltammetric sensors based entirely on bismuthene [74] or as a hybrid bismuthene/graphene [73] to enhance the properties of conventional bismuth-based electrodes, due to the strongest features of this 2D material [75,76]. In combination with tunable bandgap over a broad range and electronic transport properties makes this material highly attractive for field effect transistors, photodetectors, and sensors [77]. Their analytical performance suggests suitability for the determination of Cd(II) and Pb(II) ions by anodic stripping voltammetry (ASV) at concentration levels of low µg L⁻¹, being the detection limits of the sensor based entirely on bismuthene, which is about five times lower than those obtained with the hybrid bismuthene/graphene sensor and much lower than those obtained for Pb(II) and Cd(II) on conventional bismuth-based sensors [74]. Both 2D Bi-based sensors were successfully applied for the simultaneous voltammetric determination

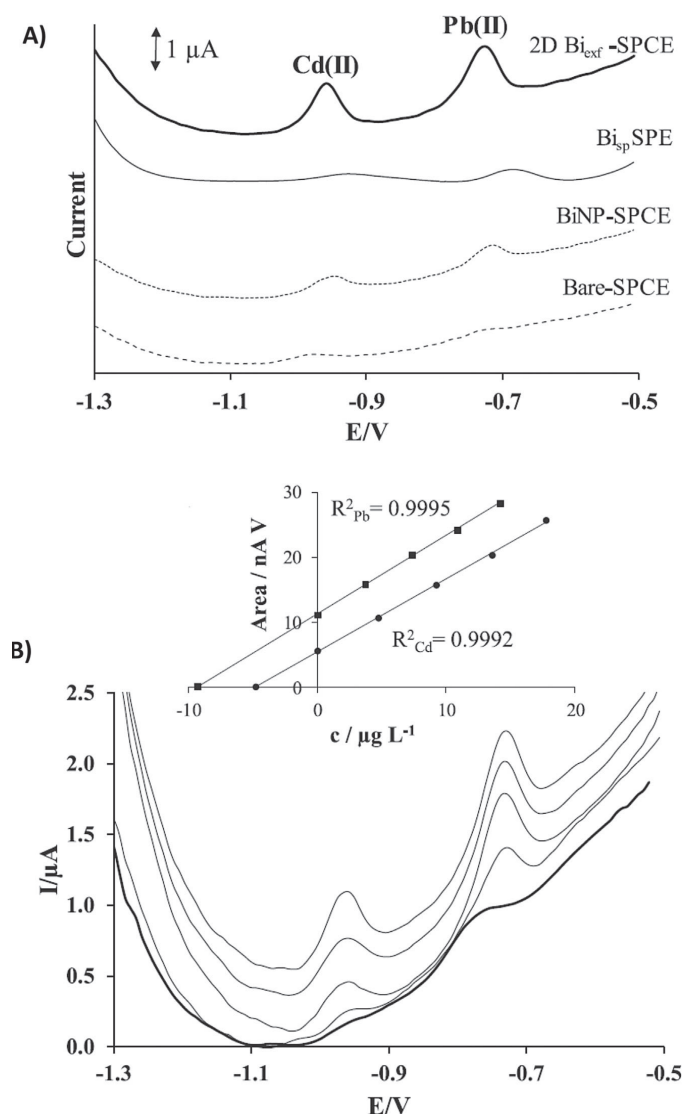


Fig. 10. A) DP stripping voltammograms of 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) and Cd(II) recorded on Bare-SPCE (dashed line), BiNP-SPCE (dotted-dashed line), Bi_{sp} SPE (thin line) and 2D Bi_{exf}-SPCE (thick line) using a deposition potential of -1.3 V during 120 s at pH 4.5; B) DP stripping measurements in a certified estuarine water sample recorded with 2D Bi_{exf}-SPCE using a deposition potential of -1.3 V in 0.1 mol L^{-1} acetate buffer during 120 s at pH 4.5. The original signal of the sample is denoted with a thick line; Inset: Standard addition representation for the determination of Pb(II) and Cd(II) concentration. Reproduced from Ref. [74] with permission.

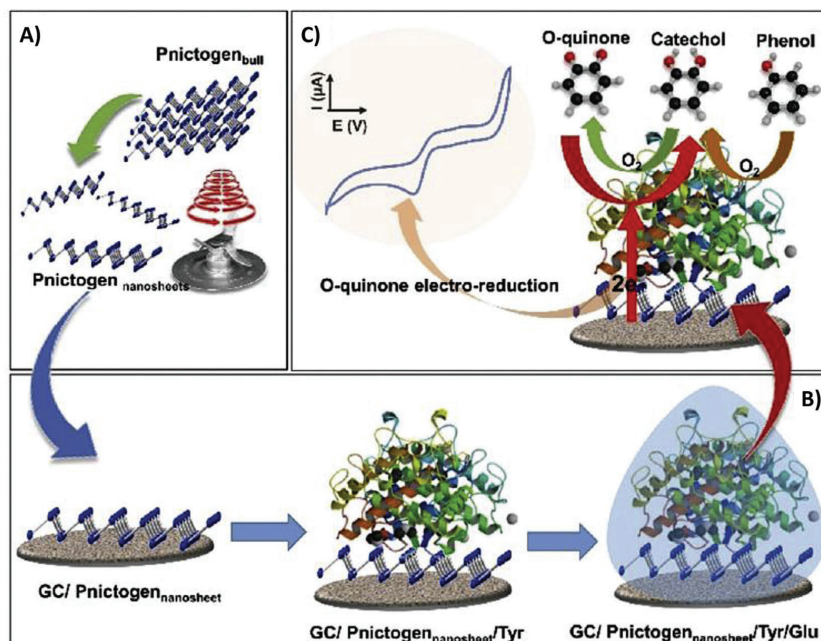


Fig. 11. A) Shear exfoliated pnictogens using kitchen blender. B) Biosensor preparation using layer-by-layer drop-casted pnictogen nanosheets, tyrosinase (Tyr), and glutaraldehyde (Glu) onto a glassy carbon (GC) electrode. C) Chemical mechanism of phenol detection by biosensor based on exfoliated pnictogen and Tyr. Reproduced from Ref. [68] with permission.

of trace Pb(II) and Cd(II) in water samples. Fig. 10a compares the ASV peaks obtained for both heavy metal ions by using carbon screen-printed electrodes (SPCE) modified with bismuth in different ways (Bi nanoparticles, sputtered Bi, Bi films, and shear exfoliated Bi). It can be seen that the electrode modified with exfoliated bismuth clearly outperforms the others. As a result, really low concentrations of Cd(II) and Pb(II) can be determined as shown by Fig. 10b, corresponding to the analysis of a certified estuarine water sample by means of the standard addition method.

Furthermore, novel pnictogen nanosheets such as antimonene, arsenene, and bismuthene can be mixed with metal-based nanostructures, resulting in composites that synergistically merge the exceptional properties of both materials. In particular, arsenene combined with gold@silver nanorods exhibits exceptional electrocatalytic ability toward glucose oxidation, being the basis for the development of a nonenzymatic glucose sensor [71].

Finally, as a representative study of the electrochemical sensing performance of the 2D pnictogen materials, we will summarize the work of Mayorga-Martinez et al. [68] who explored and compared the biosensing analytical performances of pnictogen materials (phosphorene, antimonene, arsenene, and bismuthene) to detect phenol. They developed enzymatic sensors based on bulk and shear exfoliated pnictogen materials. Fig. 11 illustrates the fabrication and use of these biosensors: first, shear exfoliated pnictogens are generated with a kitchen blender; second, they are deposited by drop-casting onto a glassy carbon electrode; third, the biochemical modifiers (Tyr and Glu) are added; and, finally, the biosensors are applied to the electrochemical detection of phenols. The best performance in terms of linearity, sensitivity, selectivity, and reproducibility was obtained

by the antimonene shear exfoliated-based biosensor as compared to the other pnictogen biosensors studied.

So far, few electrochemical sensing studies have been carried out with 2D materials based on elements of the pnictogen group other than phosphorus; however, future applications of sensors and biosensors based on these materials are beginning to actively unfold in a great variety of analytes. These few studies summarized in Table 3 are just representative examples of wider possibilities in the sensing field.

5. Conclusions

Efforts to obtain few-layer 2D pnictogens experimentally by top-down methods of bulk pnictogen (e.g., liquid-phase exfoliation) or bottom-up methods (e.g., epitaxial growth) have made this class of materials more accessible and appealing for sensor design. In particular, shear exfoliated 2D structures can be obtained in a relatively easy and cost-effective way from elements' bulk crystals of the pnictogen group as an alternative/complement to carbon-based nanomaterials such as graphene. Given their excellent properties, phosphorene, antimonene, bismuthene, and arsenene can become key structural elements in the design of electrochemical sensors for the detection of a multitude of substances in both gas and solid samples. The biological effect of 2D pnictogens is still mostly unidentified and should not be ignored. Arsenene or exfoliated 2D arsenic was found to be highly toxic, making this the least attractive 2D pnictogen to work with to develop sensing devices. Layered pnictogens can suffer from degradation in ambient conditions, which has been a significant challenge for research with these materials. The organic covalent and non-

covalent functionalization for passivation is highly attractive for new sensing device design strategies.

Author contributions

All authors discussed, commented, and revised the manuscript.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work is supported by the Ministry of Science and Innovation of Spain (Project PID2019-107102RB-C22) and the Generalitat of Catalunya (Project 2017SGR311). M.A.T. would like to thank the Peruvian National Program of Scholarships and Student Loans (PRONABEC) for her Ph.D grant (Beca Presidente de la República -343245). M.A.T. appreciates the support of the Water Research Institute (IdRA) of the University of Barcelona. Financial support from the Ministry of Education Youth and Sports (MEYS) of the Czech Republic (Project GACR No 19-26910X) is also gratefully acknowledged.

References

- [1] S. Zhang, S. Guo, Z. Chen, Y. Wang, H. Gao, J. Gómez-Herrero, P. Ares, F. Zamora, Z. Zhu, H. Zeng, Recent progress in 2D group-VA semiconductors: from theory to experiment, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 982. <https://doi.org/10.1039/c7cs00125h>.
- [2] R. Gusmão, Z. Sofer, M. Pumera, Black phosphorus rediscovered: from bulk material to monolayers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 8052. <https://doi.org/10.1002/anie.201610512>.
- [3] A. Hirsch, F. Hauke, Post-graphene 2D chemistry: the emerging field of molybdenum disulfide and black phosphorus functionalization, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 4338. <https://doi.org/10.1002/anie.201708211>.
- [4] N. Serrano, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, Antimony-based electrodes for analytical determinations, *TrAC Trends Anal. Chem. (Reference Ed.)* 77 (2016) 203. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.01.011>.
- [5] V. Lloret, M.A. Rivero-Crespo, J.A. Vidal-Moya, S. Wild, A. Doménech-Carbó, B.S.J. Heller, S. Shin, H.P. Steinrück, F. Maier, F. Hauke, M. Varela, A. Hirsch, A. Leyva-Pérez, G. Abellán, Few layer 2D pnictogens catalyze the alkylation of soft nucleophiles with esters, *Nat. Commun.* 10 (2019) 509. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-08063-3>.
- [6] N. Antonatos, V. Mazánek, P. Lazar, J. Sturala, Z. Sofer, Acetonitrile-assisted exfoliation of layered grey and black arsenic: contrasting properties, *Nanoscale Adv.* 2 (2020) 1282. <https://doi.org/10.1039/C9NA00754G>.
- [7] X. Liu, L. Xiao, J. Weng, Q. Xu, W. Li, C. Zhao, J. Xu, Y. Zhao, Regulating the reactivity of black phosphorus via protective chemistry, *Sci. Adv.* 6 (2020) 4359. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abb4359>.
- [8] L. Niu, J.N. Coleman, H. Zhang, H. Shin, M. Chhowalla, Z. Zheng, Production of two-dimensional nanomaterials via liquid-based direct exfoliation, *Small* 12 (2016) 272. <https://doi.org/10.1002/sml.201502207>.
- [9] M.B. Erande, S.R. Suryawanshi, M.A. More, D.J. Late, Electrochemically exfoliated black phosphorus nanosheets - prospective field emitters, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015 (2015) 3102. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500145>.
- [10] A.M.L. Marzo, R. Gusmão, Z. Sofer, M. Pumera, Towards antimonene and 2d antimony telluride through electrochemical exfoliation, *Chem. Eur. J.* 26 (2020) 6583. <https://doi.org/10.1002/chem.201905245>.
- [11] Y. Zhang, X. Zhang, Y. Ling, F. Li, A.M. Bond, J. Zhang, Controllable synthesis of few-layer bismuth subcarbonate by electrochemical exfoliation for enhanced CO₂ reduction performance, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 13283. <https://doi.org/10.1002/anie.201807466>.
- [12] E. Tan, B.L. Li, K. Ariga, C.T. Lim, S. Garaj, D.T. Leong, Toxicity of two-dimensional layered materials and their heterostructures, *Bioconjugate Chem.* 30 (2019) 2287. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.9b00502>.
- [13] H.L. Chia, N.M. Latiff, R. Gusmão, Z. Sofer, M. Pumera, Cytotoxicity of shear exfoliated pnictogen (As, Sb, Bi) nanosheets, *Chem. Eur. J.* 25 (2019) 2242. <https://doi.org/10.1002/chem.201804336>.
- [14] S.M. Beladi-Mousavi, J. Plutnar, M. Pumera, Near-atomic-thick bismuthene oxide microsheets for flexible aqueous anodes: boosted performance upon 3D → 2D transition, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 55936. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c16802>.
- [15] P. Ares, F. Aguilar-Galindo, D. Rodríguez-San-Miguel, D.A. Aldave, S. Díaz-Tendero, M. Alcamí, F. Martín, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, Mechanical isolation of highly stable antimonene under ambient conditions, *Adv. Mater.* 28 (2016) 6332. <https://doi.org/10.1002/adma.201602128>.
- [16] C. Gibaja, M. Assebban, I. Torres, M. Fickert, R. Sanchis-Gual, I. Brotons, W.S. Paz, J.J. Palacios, E.G. Michel, G. Abellán, F. Zamora, Liquid phase exfoliation of antimonene: systematic optimization, characterization and electrocatalytic properties, *J. Mater. Chem. C* 7 (2019) 22475. <https://doi.org/10.1039/c9ta06072c>.
- [17] Z. Sofer, D. Sedmidubský, Š. Huber, J. Luxa, D. Bouša, C. Boothroyd, M. Pumera, Layered black phosphorus: strongly anisotropic magnetic, electronic, and electron-transfer properties, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 3382. <https://doi.org/10.1002/anie.201511309>.
- [18] P. Marvan, S. Huber, J. Luxa, V. Mazánek, D. Sedmidubský, Z. Sofer, M. Pumera, Edge vs. basal plane electrochemistry of layered pnictogens (As, Sb, Bi): does edge always offer faster electron transfer? *Appl. Mater. Today* 16 (2019) 179. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.05.009>.
- [19] R. Gusmão, Z. Sofer, D. Bouša, M. Pumera, Black phosphorus synthesis path strongly influences its delamination, chemical properties and electrochemical performance, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 503. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00106>.
- [20] R. Gusmão, Z. Sofer, D. Bouša, M. Pumera, Pnictogen (As, Sb, Bi) nanosheets for electrochemical applications are produced by shear exfoliation using kitchen blenders, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 14417. <https://doi.org/10.1002/anie.201706389>.
- [21] C.C. Mayorga-Martínez, Z. Sofer, D. Sedmidubský, J. Luxa, B. Kherzi, M. Pumera, Metallic impurities in black phosphorus nanoflakes prepared by different synthetic routes, *Nanoscale* 10 (2018) 1540. <https://doi.org/10.1039/c7nr05718k>.
- [22] Y. Yao, H. Zhang, J. Sun, W. Ma, L. Li, W. Li, J. Du, Novel QCM humidity sensors using stacked black phosphorus nanosheets as sensing film, *Sensor. Actuator. B Chem.* 244 (2017) 259. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.010>.
- [23] D.T. Phan, I.O. Park, A.R. Park, C.M. Park, K.J. Jeon, Black P/graphene hybrid: a fast response humidity sensor with good reversibility and stability, *Sci. Rep.* 7 (2017) 10561. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10848-3>.
- [24] C.M. Chen, J. Xu, Y. Yao, SiW resonator humidity sensor based on layered black phosphorus, *Electron. Lett.* 53 (2017) 249. <https://doi.org/10.1049/el.2016.3844>.
- [25] J. Miao, L. Cai, S. Zhang, J. Nah, J. Yeom, C. Wang, Air-stable humidity sensor using few-layer black phosphorus, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 10019. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01833>.
- [26] S. Walia, Y. Sabri, T. Ahmed, M.R. Field, R. Ramanathan, A. Arash, S.K. Bhargava, S. Sriram, M. Bhaskaran, V. Bansal, S. Balendhran, Defining the role of humidity in the ambient degradation of few-layer black phosphorus, *2D Mater.* 4 (2017) 15025. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/4/1/015025>.
- [27] P. He, J.R. Brent, H. Ding, J. Yang, D.J. Lewis, P. O'Brien, B. Derby, Fully printed high performance humidity sensors based on two-dimensional materials, *Nanoscale* 10 (2018) 5599. <https://doi.org/10.1039/c7nr08115d>.
- [28] Z. Liu, J. Huang, Q. Wang, J. Zhou, J. Ye, X. Li, Y. Geng, Z. Liang, Y. Du, X. Tian, Indium oxide-black phosphorus composites for ultrasensitive nitrogen dioxide sensing at room temperature, *Sensor. Actuator. B Chem.* 308 (2020) 127650. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127650>.
- [29] G. Lee, S. Kim, S. Jung, S. Jang, J. Kim, Suspended black phosphorus nanosheet gas sensors, *Sensor. Actuator. B Chem.* 250 (2017) 569. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.176>.
- [30] Y. Wang, J. Xue, X. Zhang, J. Si, Y. Liu, L. Ma, M. Ullah, M. Ikram, L. Li, K. Shi, Novel intercalated CuO/black phosphorus nanocomposites: fabrication, characterization and NO₂ gas sensing at room temperature, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 110 (2020) 104961. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.104961>.
- [31] W. Yuan, Y. Tang, K. Yang, Z. Hua, F. Yin, D. Xia, Gas sensing investigation on anthraquinone nanowire decorated phosphorene: enhanced stability in conjunction with superior sensitivity, *Chem. Eng. J.* 394 (2020) 124933. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124933>.
- [32] Y. Tang, K. Yang, Z. Hua, F. Yin, W. Yuan, A new sensing material design based on chemically passivated phosphorene/porous two-dimensional polymer: highly sensitive and selective detection of NO₂, *Sensor. Actuator. B Chem.* 329 (2021) 129233. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129233>.
- [33] S.Y. Cho, H.J. Koh, H.W. Yoo, H.T. Jung, Tunable chemical sensing performance of black phosphorus by controlled functionalization with noble metals, *Chem. Mater.* 29 (2017) 7197. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01353>.
- [34] G. Lee, S. Jung, S. Jang, J. Kim, Platinum-functionalized black phosphorus hydrogen sensors, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 242103. <https://doi.org/10.1063/1.4985708>.
- [35] P. Li, D. Zhang, C. Jiang, X. Zong, Y. Cao, Ultra-sensitive suspended atomically thin-layered black phosphorus mercury sensors, *Biosens. Bioelectron.* 98 (2017) 68. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.06.027>.
- [36] G. Zhou, H. Pu, J. Chang, X. Sui, S. Mao, J. Chen, Real-time electronic sensor based on black phosphorus/Au NPs/DDT hybrid structure: application in arsenic detection, *Sensor. Actuator. B Chem.* 257 (2018) 214. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.132>.
- [37] P. Li, D. Zhang, J. Wu, Y. Cao, Z. Wu, Flexible integrated black phosphorus sensor arrays for high performance ion sensing, *Sensor. Actuator. B Chem.* 273 (2018) 358. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.077>.

- [38] J. Chang, A. Maity, H. Pu, X. Sui, G. Zhou, R. Ren, G. Lu, J. Chen, Impedimetric phosphorene field-effect transistors for rapid detection of lead ions, *Nano-technology* 29 (2018) 375501. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6b6>.
- [39] H.D. Wang, D.K. Sang, Z.N. Guo, R. Cao, J.L. Zhao, M.N.U. Shah, T.J. Fan, D.Y. Fan, H. Zhang, Black phosphorus-based field effect transistor devices for Ag ions detection, *Chin. Phys. B* 27 (2018) 87308. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/8/087308>.
- [40] Z. Zhuge, Y. Tang, J. Tao, Y. Zhao, Functionalized black phosphorus nanocomposite for biosensing, *ChemElectroChem* 6 (2019) 1129. <https://doi.org/10.1002/celec.201801439>.
- [41] X. Li, X. Niu, W. Zhao, W. Chen, C. Yin, Y. Men, G. Li, W. Sun, Black phosphorene and PEDOT: P55-modified electrode for electrochemistry of hemoglobin, *Electrochem. Commun.* 86 (2018) 68. <https://doi.org/10.1016/j.elechem.2017.11.017>.
- [42] Y. Zhao, Y.H. Zhang, Z. Zhuge, Y.H. Tang, J.W. Tao, Y. Chen, Synthesis of a poly-L-lysine/black phosphorus hybrid for biosensors, *Anal. Chem.* 90 (2018) 3149. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04395>.
- [43] H. Ding, L. Zhang, Z. Tang, Y. Dong, X. Chu, Black phosphorus quantum dots doped ZnO nanoparticles as efficient electrode materials for sensitive hydrogen peroxide detection, *J. Electroanal. Chem.* 824 (2018) 161. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.07.055>.
- [44] X. Li, G. Luo, H. Xie, Y. Niu, X. Li, R. Zou, Y. Xi, Y. Xiong, W. Sun, G. Li, Voltammetric sensing performances of a carbon ionic liquid electrode modified with black phosphorene and hemin, *Microchim. Acta* 186 (2019) 304. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3421-x>.
- [45] P.K. Sarawat, Y.K. Mishra, M.L. Free, Fabrication and response of alpha-hydroxybutyrate sensors for rapid assessment of cardiometabolic disease risk, *Biosens. Bioelectron.* 89 (2017) 334. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.07.019>.
- [46] J. Cai, B. Sun, W. Li, X. Gou, Y. Gou, D. Li, F. Hu, Novel nanomaterial of porous graphene functionalized black phosphorus as electrochemical sensor platform for bisphenol A detection, *J. Electroanal. Chem.* 835 (2019) 1. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.01.003>.
- [47] L. Wu, Q. Meng, Z. Xu, Q. Cao, Y. Xiao, H. Liu, G. Han, S. Wei, Passivation of black phosphorus as organic-phase enzyme platform for bisphenol A determination, *Anal. Chim. Acta* 1095 (2020) 197. <https://doi.org/10.1016/j.jaca.2019.10.030>.
- [48] Y. Xiang, M.B. Camarada, Y. Wen, H. Wu, J. Chen, M. Li, X. Liao, Simple voltammetric analyses of ochratoxin A in food samples using highly-stable and anti-fouling black phosphorene nanosensor, *Electrochim. Acta* 282 (2018) 490. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.055>.
- [49] Y. Ge, M.B. Camarada, L. Xu, M. Qu, H. Liang, E. Zhao, M. Li, Y. Wen, A highly stable black phosphorene nanocomposite for voltammetric detection of clenbuterol, *Microchim. Acta* 185 (2018) 566. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-3084-z>.
- [50] Y. Ge, M. Qu, L. Xu, X. Wang, J. Xin, X. Liao, M. Li, M. Li, Y. Wen, Phosphorene nanocomposite with high environmental stability and antifouling capability for simultaneous sensing of clenbuterol and ractopamine, *Microchim. Acta* 186 (2019) 836. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3908-5>.
- [51] S. Ramalingam, R. Chand, C.B. Singh, A. Singh, Phosphorene-gold nanocomposite based microfluidic aptasensor for the detection of okadaic acid, *Biosens. Bioelectron.* 135 (2019) 14. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.03.056>.
- [52] X. Niu, W. Weng, C. Yin, Y. Niu, G. Li, R. Dong, Y. Men, W. Sun, Black phosphorene modified glassy carbon electrode for the sensitive voltammetric detection of rutin, *J. Electroanal. Chem.* 811 (2018) 78. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.038>.
- [53] Y. Chen, R. Ren, H. Pu, J. Chang, S. Mao, J. Chen, Field-effect transistor biosensors with two-dimensional black phosphorus nanosheets, *Biosens. Bioelectron.* 89 (2017) 505. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.03.059>.
- [54] J. Cai, X. Gou, B. Sun, W. Li, D. Li, J. Liu, F. Hu, Y. Li, Porous graphene-black phosphorus nanocomposite modified electrode for detection of leptin, *Biosens. Bioelectron.* 137 (2019) 88. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.04.045>.
- [55] S. Liang, L. Wu, H. Liu, J. Li, M. Chen, M. Zhang, Organic molecular passivation of phosphorene: an aptamer-based biosensing platform, *Biosens. Bioelectron.* 126 (2019) 30. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.10.037>.
- [56] Y. Sun, H. Jin, X. Jiang, R. Gui, Black phosphorus nanosheets adhering to thionine-doped 2D MOF as a smart aptasensor enabling accurate capture and ratiometric electrochemical detection of target microRNA, *Sensor, Actuator. B Chem.* 309 (2020) 127777. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127777>.
- [57] J. Zou, J.G. Yu, Nafion-stabilized black phosphorus nanosheets-maltosyl- β -cyclodextrin as a chiral sensor for tryptophan enantiomers, *Mater. Sci. Eng. C* 112 (2020) 110910. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110910>.
- [58] T. Xue, Y. Sheng, J. Xu, Y. Li, X. Lu, Y. Zhu, X. Duan, Y. Wen, In-situ reduction of Ag⁺ on black phosphorene and its NH₂-MWCNT nanohybrid with high stability and dispersibility as nanosize sensor for three ATP metabolites, *Biosens. Bioelectron.* 145 (2019) 111716. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111716>.
- [59] Z. Zhang, Y. Li, J. Xu, Y. Wen, Electropolymerized molecularly imprinted polypyrrole decorated with black phosphorene quantum dots onto poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) nanorods and its voltammetric sensing of vitamin C, *J. Electroanal. Chem.* 814 (2018) 153. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.059>.
- [60] K.J. Tian, L. Hu, Y.P. Dong, X.F. Chu, Application of black phosphorus nanosheets modified electrode for electrochemical determination of ascorbic acid, *Russ. J. Electrochem.* 55 (2019) 1221. <https://doi.org/10.1134/S1023193519120176>.
- [61] L. Wu, Z. Xu, Q. Meng, Y. Xiao, Q. Cao, B. Rath, H. Liu, G. Han, J. Zhang, J. Yan, A new aptamer/black phosphorus interdigital electrode for malachite green detection, *Anal. Chim. Acta* 1099 (2020) 39. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.11.026>.
- [62] H. Liang, H. Xu, Y. Zhao, J. Zheng, H. Zhao, G. Li, C.P. Li, Ultrasensitive electrochemical sensor for prostate specific antigen detection with a phosphorene platform and magnetic covalent organic framework signal amplifier, *Biosens. Bioelectron.* 144 (2019) 111691. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.11.1691>.
- [63] H. Xu, J. Zheng, H. Liang, C.P. Li, Electrochemical sensor for cancer cell detection using calix[8]arene/polydopamine/phosphorene nanocomposite based on host-guest recognition, *Sensor. Actuator. B Chem.* 317 (2020) 128193. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128193>.
- [64] D. Fang, D. Zhao, S. Zhang, Y. Huang, H. Dai, Y. Lin, Black phosphorus quantum dots functionalized MXenes as the enhanced dual-mode probe for exosomes sensing, *Sensor. Actuator. B Chem.* 305 (2020) 127544. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127544>.
- [65] H. Liu, Y. Zhang, Y. Dong, X. Chu, Electrogenated chemiluminescence aptasensor for lysozyme based on copolymer nanospheres encapsulated black phosphorus quantum dots, *Talanta* 199 (2019) 507. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.099>.
- [66] Y. Wang, H. Shi, L. Zhang, S. Ge, M. Xu, X. Wang, J. Yu, Two-dimensional black phosphorus nanoflakes: a coreactant-free electrochemiluminescence luminophors for selective Pb²⁺ detection based on resonance energy transfer, *J. Hazard. Mater.* 403 (2020) 123601. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123601>.
- [67] T. Ahmed, S. Balendhran, M.N. Karim, E.L.H. Mayes, M.R. Field, R. Ramanathan, M. Singh, V. Bansal, S. Sriram, M. Bhaskaran, S. Walia, Degradation of black phosphorus is contingent on UV-blue light exposure, *npj 2D Mater. Appl.* 1 (2017) 18. <https://doi.org/10.1038/s41699-017-0023-5>.
- [68] C.C. Mayorga-Martinez, R. Gusmão, S. Zdenek, M. Pumera, Pnictogen-based enzymatic phenol biosensors: phosphorene, arsenene, antimonene, and bismuthene, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 134. <https://doi.org/10.1002/anie.201808846>.
- [69] T. Garcia-Mendiola, C. Gutiérrez-Sánchez, C. Gibaja, I. Torres, C. Busó-Rogero, F. Pariente, J. Solera, Z. Razavifar, J.J. Palacios, F. Zamora, E. Lorenzo, Functionalization of few-layer antimonene with oligonucleotides for DNA sensing, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 3625. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c00335>.
- [70] B. Fatima, D. Hussain, S. Bashir, H.T. Hussain, R. Aslam, R. Nawaz, H.N. Rashid, N. Bashir, S. Majeed, M.N. Ashiq, M. Najam-ul-Haq, Catalase immobilized antimonene quantum dots used as an electrochemical biosensor for quantitative determination of H2O2 from CA-125 diagnosed ovarian cancer samples, *Mater. Sci. Eng. C* 117 (2020) 111296. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111296>.
- [71] H.L. Chia, C.C. Mayorga-Martinez, R. Gusmão, F. Novotny, R.D. Webster, M. Pumera, A highly sensitive enzyme-less glucose sensor based on pnictogens and silver shell-gold core nanorod composites, *Chem. Commun.* 56 (2020) 7909. <https://doi.org/10.1039/d0cc02770g>.
- [72] S.M. Beladi-Mousavi, A.M. Pourrahimi, Z. Sofer, M. Pumera, Atomically thin 2D-arsenene by liquid-phased exfoliation: toward selective vapor sensing, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1807004. <https://doi.org/10.1002/adfm.201807004>.
- [73] A.C. Lazanas, K. Tsirka, A.S. Paipetis, M.I. Prodromidis, 2D bismuthene/graphene modified electrodes for the ultra-sensitive stripping voltammetric determination of lead and cadmium, *Electrochim. Acta* 336 (2020) 135726. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135726>.
- [74] M.A. Tapia, C. Pérez-Ráfol, R. Gusmão, N. Serrano, Z. Sofer, J.M. Díaz-Cruz, Enhanced voltammetric determination of metal ions by using a bismuthene-modified screen-printed electrode, *Electrochim. Acta* 362 (2020) 137144. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137144>.
- [75] K.S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A.H. Castro Neto, 2D materials and van der Waals heterostructures, *Science* 353 (2016) aac9439. <https://doi.org/10.1126/science.aac9439>.
- [76] M. Chhowalla, D. Jena, H. Zhang, Two-dimensional semiconductors for transistors, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 16052. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.52>.
- [77] P.K. Roy, J. Luxa, Z. Sofer, Emerging pnictogen-based 2D semiconductors: sensing and electronic devices, *Nanoscale* 12 (2020) 10430. <https://doi.org/10.1039/d0nr02932g>.

Capítulo 6. Estado del arte: Materiales

2D pnictógenos aplicados a sensores

electroquímicos

Los avances científicos en la rama de los nanomateriales crecen en los últimos años de manera exponencial. Desde el descubrimiento del grafeno en el 2004, las publicaciones de artículos de investigación sobre síntesis de nuevos nanomateriales, la caracterización de estos y sus aplicaciones en diferentes ámbitos es vasta. En consecuencia, la recopilación de estos avances en publicaciones de revisión bibliográfica es necesaria.

Este mismo escenario de creciente información y publicaciones científicas lo han tenido en los últimos años los materiales 2D pnictógenos, que, así como el grafeno, tienen propiedades químicas y físicas excepcionales. Alrededor del año 2014 empiezan a aparecer publicaciones sobre el material más conocido de la familia de los pnictógenos 2D, el fosforeno, principalmente con aplicaciones relacionadas con sensores de gases¹⁵⁸. Posteriormente, las publicaciones siguen creciendo no solo para el fosforeno, sino también para los nuevos miembros de esta familia de

materiales: el arseneno, el bismuteno y el antimoneno. Por tanto, el presente capítulo contiene la discusión y complementación de un artículo de revisión realizado durante la presente tesis doctoral sobre los materiales pnictógenos 2D: los métodos de síntesis, su caracterización y su aplicabilidad a sensores electroquímicos.

Así pues, esta creciente avalancha de publicaciones sobre el fosforeno tuvo su punto de partida en la conferencia impartida por el profesor Yuanbo Zhang en el año 2013, en el marco del *American Physical Society Meeting*, titulada “*Electronic properties of few-layer black phosphorus*”¹⁵⁹. Esta conferencia generó un interés exponencial por este material, lo cual se tradujo en la aparición de 160 publicaciones de diversos ámbitos en el año 2014 (Figura 25) relacionadas con el uso o posibles aplicaciones del fosforeno. En este mismo año se publicó el primer artículo que describía la síntesis del fosforeno por exfoliación mecánica para la fabricación y la caracterización de transistores de efecto de campo (FET)²⁹. Los materiales 2D pnictógenos siguen siendo fuente de múltiples publicaciones. Es así como, desde el 2014 al 2022 se publicaron en total alrededor de 8000 artículos (Figura 25) que, aunque son numerosos, en su mayoría son estudios teóricos computacionales.

En el 2014 se publicaron alrededor de 200 artículos referidos al fosforeno y, un año más tarde, estas publicaciones se duplicaron, pero además comenzaron a aparecer publicaciones para el arseneno y el antimoneno, 15 y 9 artículos, respectivamente (Figura 25).

A partir del 2016 se pueden encontrar publicaciones de cada uno de los materiales 2D pnictógenos de manera individual, las cuales han ido en

aumento poco a poco, aunque las publicaciones referidas al fosforeno siguen siendo ampliamente mayoritarias.

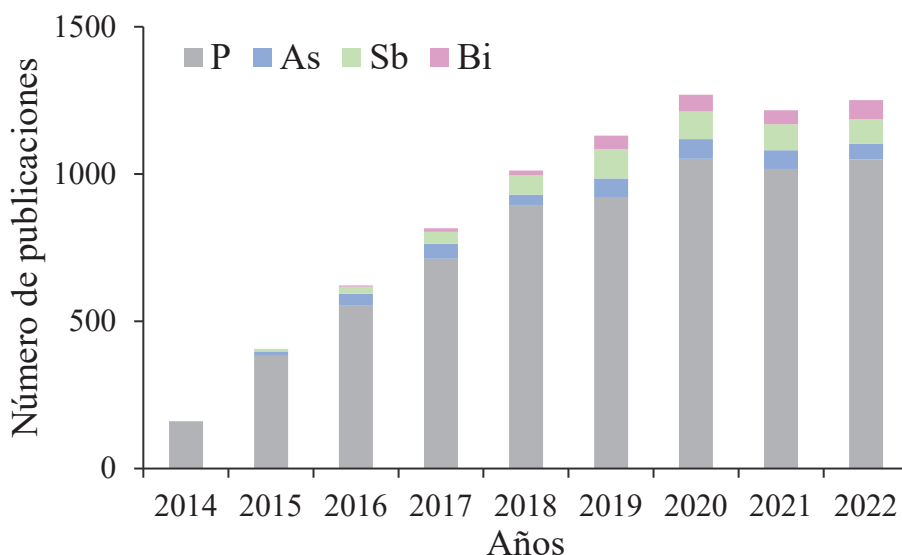


Figura 25. Resumen de los artículos publicados según su año de publicación utilizando las palabras clave: “black phosphorus”(P), “arsenene”(As), “antimonene”(Sb) y “bismuthene” (Bi) (Fuente: Scopus, 20 de enero del 2023).

Si se limita la búsqueda de publicaciones a las relacionadas con sensores electroquímicos desde el año 2014 hasta el 2022, se observa que éstas se restringen a 111 sensores desarrollados modificados con materiales 2D pnictógenos. Cabe destacar que no es hasta el año 2015 que comenzaron a publicarse artículos en los que se utilizan los materiales 2D pnictógenos como modificadores para el desarrollo de sensores electroquímicos (Figura 26.

El artículo de revisión que se incluye en la presente tesis doctoral abarcó 54 trabajos publicados referidos específicamente a sensores electroquímicos publicados entre el 2017 y el 2020, momento en el cual había un promedio de 1000 publicaciones anuales en las diversas ramas de la ciencia sobre los materiales 2D pnictógenos. Sin embargo, en este periodo de tiempo revisado se publicaron sólo 45 artículos relacionados con sensores modificados con fosforeno, 3 artículos que utilizaron como modificador a cada uno de los pnictógenos 2D, 2 artículos cuyo modificador fue el antimoneno, 2 artículos cuyo modificador fue el arseneno y 2 artículos que utilizaban el bismuteno como modificador del sensor.

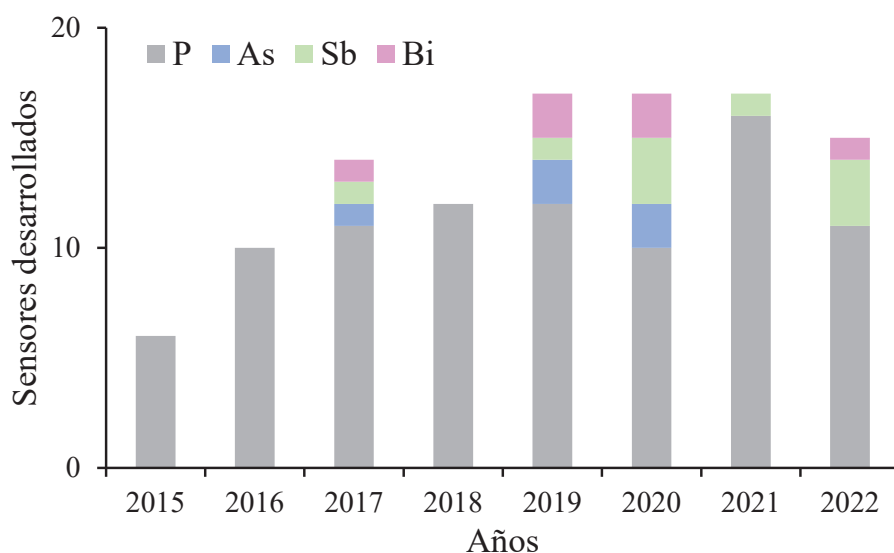


Figura 26. Resumen de los sensores electroquímicos desarrollados entre 2017 y 2022 modificados con materiales 2D pnictógenos.

A pesar de que las aplicaciones de estos materiales en el campo de los sensores electroquímicos constituyen un pequeño porcentaje con respecto al total, los resultados prometedores que se están consiguiendo en este campo sugieren que en los próximos años puede haber un crecimiento importante en el desarrollo de sensores basados en materiales 2D pnictógenos.

Como ya se ha comentado anteriormente, el material pnictógeno que destaca a través de los años es el fosforeno, ampliamente referenciado como modificador en la rama de los sensores con 88 publicaciones desde el 2014 hasta el 2022, le sigue el antimoneno y posteriormente el bismuteno con un total de 9 y 6 publicaciones respectivamente. Por último, el arseneno se ha empleado en un total de 5 publicaciones como modificador de electrodos. Desde el 2020 no hay más publicaciones de arseneno en el campo de los sensores. Esto se puede deber a que en comparación con los otros pnictógenos el arseneno es más tóxico. Sin embargo, se siguen publicando estudios teóricos y del campo de la nanomedicina^{30,160}.

Respecto a la síntesis de los materiales 2D pnictógenos, es importante establecer una línea temporal (Figura 27). El punto de partida de los materiales 2D es el 2004 con la síntesis del grafeno. No es hasta el 2014 que se publica el primer artículo donde se describió la síntesis del fosforeno, marcando el inicio de la síntesis de los materiales 2D pnictógenos. Posteriormente, en 2016 se logró la síntesis del arseneno y antimoneno, seguidos en 2017 por el bismuteno.

Cabe destacar que, entre 2004 y 2017 se sintetizaron también diversos materiales monoelementales, como el siliceno, el germaneno, el borofeno y el estaneno, y multielementales como el nitruro de boro hexagonal, el

trióxido de molibdeno, el sulfuro de molibdeno y los seleniuros de molibdeno y wolframio. En comparación a los materiales 2D multielementales, los monoelementales presentan una cierta simplicidad estructural al estar compuestos por un solo elemento, lo cual podría facilitar el entendimiento de sus propiedades.

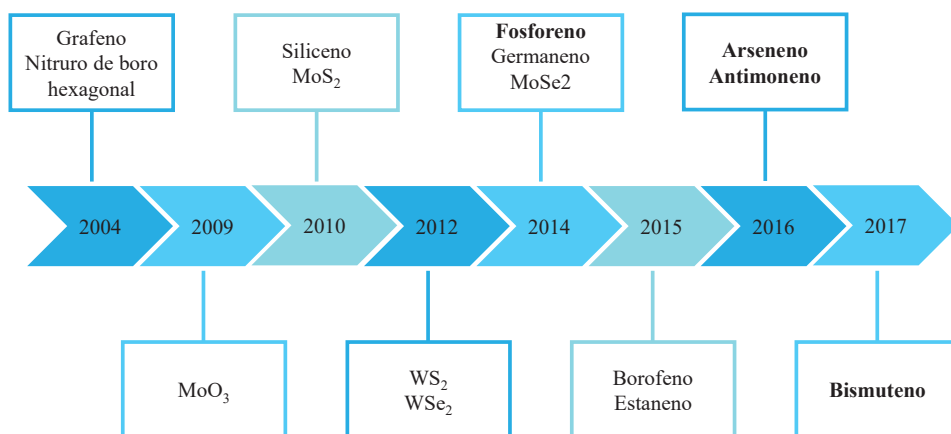


Figura 27. Línea de temporal de la síntesis de diferentes nanomateriales 2D.

Dentro de los materiales 2D monoelementales, el grafeno y los materiales 2D pnictógenos son notables por su síntesis sin la necesidad de una superficie de soporte por métodos como la exfoliación en líquido, en comparación con materiales como el siliceno, el germaneno, el borofeno y el estaneno¹⁶¹. La síntesis más reportada de estos últimos materiales 2D es por la técnica de crecimiento por epitaxia por haces moleculares. Esta técnica sintetiza el nanomaterial sobre una superficie cristalina como el Au(111) o Ag(111)¹⁶². La unión existente entre el material 2D sintetizado y el sustrato que lo sostiene disminuye o limita las propiedades eléctricas

inherentes del material 2D aislado y dificulta la obtención del material 2D exfoliado¹⁶¹.

Como ya se ha explicado en la introducción, el fosforeno es un material semiconductor con estructura cristalina ortorrómbica, con propiedades físicas anisotrópicas y una brecha de banda directa ajustable según el número de capas apiladas que lo conformen. El β -arseneno, antimoneno y bismuteno son materiales 2D de estructura cristalina romboédrica, semimetales y semiconductores. En el artículo de revisión se subrayó la inestabilidad ambiental de los materiales 2D pnictógenos, siendo más severa para el fosforeno. Esta limitación se puede superar por diversas vías como la funcionalización, pasivación o la formación de heteroestructuras de Van der Waals.

Los materiales pnictógenos han demostrado su valor como modificadores de electrodos por su carácter eco-amigable, con características semejantes a los electrodos de mercurio¹⁶³. En el 2000, se introdujo por primera vez la estrategia de determinación de iones metálicos con el bismuto como modificador de un microelectrodo de fibra de carbono. Durante las medidas voltamperométricas se realizó la deposición *in situ* de una película de bismuto en la superficie del electrodo de trabajo, junto con los analitos metálicos. Este electrodo permitió la detección de los iones Pb, Cd y Zn en concentraciones del orden de trazas, con señales definidas, altamente reproducibles y con baja corriente de fondo¹⁶⁴. La capacidad del bismuto de fusionarse con otros metales formando un tipo de aleación multicomponente es favorecedora para su uso como modificador de electrodos¹⁶⁵. De modo semejante, los electrodos de película de antimonio se pueden obtener por el mismo tipo de modificación *in situ* que los de

bismuto, así mismo, tienen aplicaciones similares, con la particularidad de poder trabajar a pH ácido y en un intervalo de potenciales más amplio que el electrodo de bismuto¹⁶⁶. Ambos electrodos muestran parámetros analíticos semejantes en comparación con los electrodos de película de mercurio¹⁶⁶. Los electrodos de bismuto y de antimonio se han seguido desarrollando a lo largo del tiempo por medio de diferentes técnicas de modificación, como la electrodeposición *ex-situ*¹⁶⁷, modificación a partir del precursor o pulverización catódica⁶³ o en unión con otros nanomateriales¹⁶⁸. Sin embargo, la utilización de los nanomateriales 2D pnictógenos como modificadores de electrodos está prácticamente en sus inicios en comparación no solo al bismuto y el antimonio sino también al grafeno.

En el apartado 2.1 del artículo de revisión se comentó la síntesis del fósforo negro, como material *bulk* para la producción del fosforeno, debido a que este material no existe de forma natural. Es importante destacar que el fosforeno resultante tiene características electroquímicas diferentes según el método de síntesis del material *bulk* precursor²⁸. El β -arseneno, antimoneno y bismuteno se pueden obtener tanto a partir de sus precursores naturales como por síntesis química. Cabe mencionar que en la presente tesis el antimoneno y bismuteno se obtuvieron del metal en su forma natural.

En el caso de los trabajos considerados en el artículo de revisión, en los cuales se menciona el fósforo negro *bulk*, el 96 % del fósforo negro empleado fue de procedencia comercial (Figura 28), siendo el principal proveedor la empresa XFNANO, la cual emplea el método de crecimiento en fase gaseosa (VPG) para la síntesis de este producto. Dos de los artículos

realizaron la síntesis del fósforo negro a partir de fósforo rojo por esta misma técnica^{43,169} y otro artículo realizó la síntesis a partir de fósforo rojo por la técnica de *high energy ball milling* (HEBM)¹⁷⁰. Cabe mencionar que el método de VPG fue el empleado a su vez por Bridgman en 1914 para dar origen al fósforo negro²⁷. Este método destaca por su alto rendimiento.

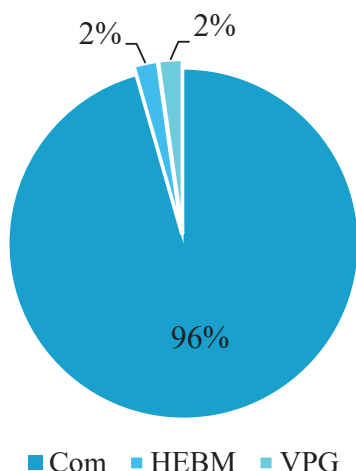


Figura 28. Obtención de fósforo negro *bulk*.

Abreviaturas: Com, comercial; HEBM, molino de bolas de alta energía; VPG, crecimiento en fase gaseosa.

En el apartado 2.2 del artículo de revisión se comparan las vías de síntesis del fósforo negro *bulk*, VPG y conversión a altas presiones (BP^{hp}), donde se concluye que la vía de síntesis influye en el proceso de exfoliación. Así pues, el fósforo negro *bulk* sintetizado por VPG se puede exfoliar con facilidad por las trazas de catalizadores empleadas en su síntesis como son el Sn o I que contiene, los cuales se cree que facilitan el proceso de exfoliación, produciendo láminas definidas de fosforeno. Al contrario que

el BP^{hp}, que como material precursor del fosforeno es más denso que el sintetizado por VPG y que produce fragmentos heterogéneos de estructura indefinida después de su exfoliación²⁸.

Los métodos de exfoliación empleados para la obtención de los materiales 2D pnictógenos en las publicaciones consideradas en el artículo de revisión fueron mayoritariamente de tipo mecánico, tanto por la técnica del *Scotch tape* en seco como por exfoliación en líquido. Se puede observar que la exfoliación en líquido es la preferida para la síntesis de materiales 2D pnictógenos (Figura 29), destacando dentro de este grupo la exfoliación por fuerza de corte (*shear-force exfoliation*) y la ultrasonificación con un 20 % y 61 %, respectivamente. Hay también un porcentaje (11 %) de publicaciones en las que el material 2D pnictógeno fue de procedencia comercial (N.R.), sin especificar el método de exfoliación o síntesis del producto.

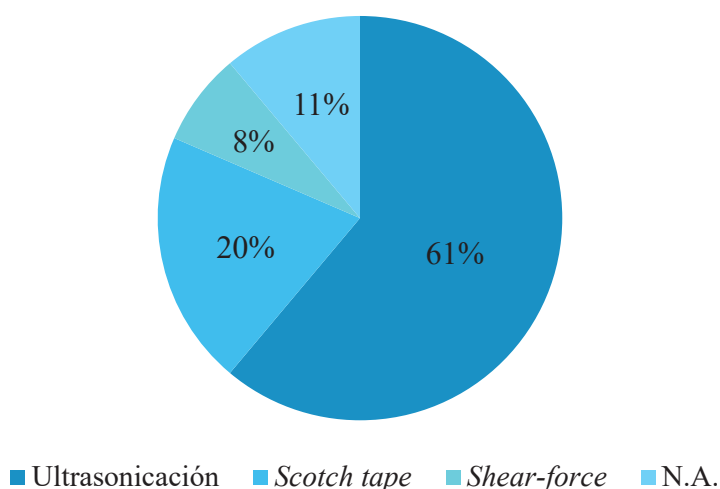


Figura 29. Tipo de exfoliación para la obtención de materiales 2D pnictógenos.
Abreviaturas: N.R. no reportado.

En el Capítulo 3.2 de la presente tesis doctoral se explicó brevemente el fundamento de las técnicas de caracterización de los materiales 2D y de los electrodos modificados con estos materiales, un aspecto esencial en este tipo de investigaciones. De igual modo, en el apartado 2.2 del artículo de revisión se mencionan las técnicas de caracterización más empleadas para el estudio de estos materiales discutiendo sobre las limitaciones que presentan. Es importante hacer hincapié en que la combinación de las técnicas de caracterización estructural es fundamental para la correcta caracterización, tanto de los propios materiales como de los sensores desarrollados.

El artículo de revisión menciona las siguientes técnicas de caracterización: SEM, TEM, HRTEM, XPS, EDX, AFM, la espectroscopía Raman, DLS y la caracterización electroquímica como las más usadas tanto para la caracterización de materiales como de sensores modificados con estos materiales. Las publicaciones consideradas en el artículo de revisión también emplearon otras técnicas complementarias como el potencial Zeta para determinar la carga superficial del nanomaterial¹⁵³ (Figura 30).

Como se puede ver en la Figura 30, en las publicaciones consideradas en el artículo de revisión, las técnicas de caracterización más utilizadas son las técnicas de microscopía (41 %), y dentro de estas técnicas, las más utilizadas son el SEM y TEM. La técnica SEM es muy empleada para el estudio morfológico de la superficie de los electrodos modificados, mientras que la técnica TEM y HRTEM se emplean para la visualización de la forma, red cristalina y tamaño de los materiales 2D. Las técnicas microscópicas, en unión con las espectroscópicas (XPS y EDX) ayudan a

dilucidar los elementos que conforman la red cristalina de los materiales a través de los mapas elementales. Otra técnica espectroscópica bastante frecuente en los artículos estudiados fue la espectroscopía Raman. Esta técnica nos permite estudiar la estructura cristalina del material, permitiéndonos por medio del espectro Raman determinar el estado de oxidación, así como el grosor del nanomaterial en correlación con la técnica AFM⁴⁰.

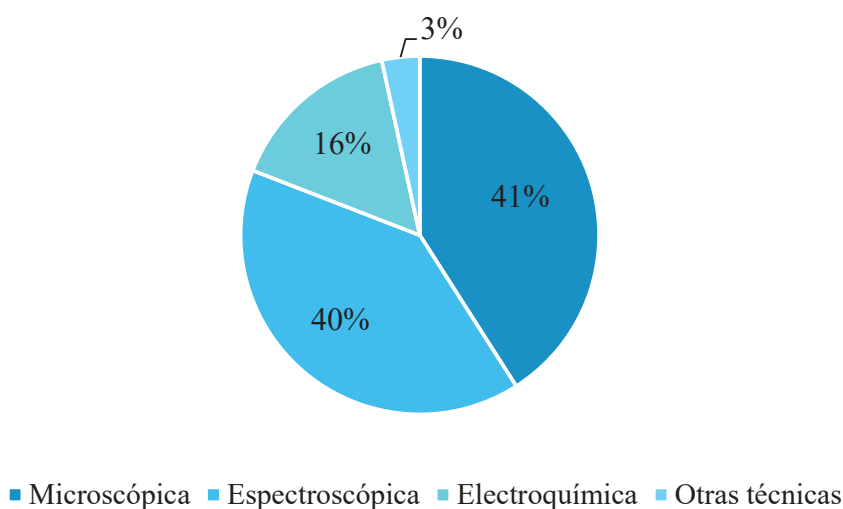


Figura 30. Tipos de técnicas de caracterización de materiales y electrodos modificados con materiales 2D pnictógenos.

El apartado 3 y 4 del artículo de revisión resume la información más destacada referente a los sensores electroquímicos modificados con materiales 2D pnictógenos. Las secciones 3.1 y 3.2 recogen los sensores modificados con fosforeno para la determinación de gases y otros analitos respectivamente, mientras que el apartado 4 contiene los sensores modificados con antimoneno, arseneno y bismuteno.

En el lapso de años estudiado, desde el 2017 al 2020, se encontraron 13 artículos donde el fosforeno servía como modificador para sensores de gases cuyas características principales y resultados obtenidos se resumieron en la Tabla 1 del artículo de revisión. Los principales analitos determinados fueron la humedad, el NO₂ y el H₂.

Primeramente, la afinidad entre el fosforeno y el agua ha sido el punto de partida para que se desarrollen diversos sensores de humedad modificados con este nanomaterial. A pesar de que este nanomaterial es considerado inestable en condiciones ambientales, no hay un claro consenso respecto al papel de la humedad en su degradación. Hay un estudio que consideró a la humedad como un factor importante en la degradación del fosforeno¹⁷¹, mientras que otro refiere que la humedad no causa por sí misma la degradación del nanomaterial¹⁷², sino que favorece la foto-oxidación como mecanismo principal de degradación.

A pesar de la posible degradabilidad del fosforeno, solo uno de los sensores desarrollados optó por la pasivación como medida de protección, por medio de una capa de Al₂O₃, para aumentar la vida media del sensor. En este estudio se observó que esta medida disminuyó la sensibilidad del sensor a las moléculas de agua¹⁷³.

Los intervalos de humedad relativa (RH) estudiados fueron en su mayoría del 10 – 90 % RH. De entre los sensores reportados, se puede destacar el sensor interdigital de plata modificado por la técnica de impresión con tinta coloidal basada en fosforeno. Este sensor logró detectar cambios de humedad del orden de 3 % RH (33 % - 36 % RH) generando una cambio en la capacitancia notable, así como una respuesta rápida de cambio de

capacitancia y en tiempo real correspondiente a la humedad dactilar después de aproximar el dedo a 7 mm del sensor¹⁷⁴.

Respecto a los gases, el analito más frecuentemente estudiado fue el NO₂, presente en 6 artículos. De hecho, las interacciones del fosforeno con analitos gaseosos han sido estudiadas teóricamente desde el 2014, concluyendo que el fosforeno es sensible a moléculas gaseosas nitrogenadas como el NO o NO₂¹⁵⁸. Las aproximaciones computacionales posicionaban al fosforeno como un material superior al grafeno y al MoS₂ en aplicaciones de sensores¹⁵⁸. De igual modo, el fosforeno ha demostrado tener mejor sensibilidad, selectividad y tiempo de respuesta como modificador de sensores para la determinación de NH₂ y NO₂ en comparación con el óxido de grafeno reducido y MXenes (Ti₃C₂T_x)¹⁷⁵.

Dentro de los estudios considerados en el artículo de revisión, el sensor electroquímico que presentó el LOD más bajo para la detección de NO₂ fue aquel cuyo modificador se constituyó por nanopartículas de CuO dispersas en nanoláminas de fosforeno expandido. El LOD obtenido fue de 0,01 ppm con un intervalo de concentraciones evaluadas de 0,01 – 100 ppm¹⁷⁶. En este sentido, el estudio consideró que el incremento en la sensibilidad al NO₂ se debió, en primer lugar, a las vacantes de oxígeno y al oxígeno quimiadsorbido en la superficie del electrodo, las cuales aumentaban su actividad catalítica, y en segundo lugar al sinergismo de los componentes del nanocompuesto que facilitan el transporte de electrones¹⁷⁶. Un estudio similar desarrolló un sensor cuyo modificador se basó en fosforeno funcionalizado con nanohilos de antraquinona (AQNW-P/IE) para la detección de NO₂¹⁷⁵. En este artículo se evaluó el proceso de envejecimiento (*aging*) del sensor, el cual con el paso del tiempo genera

defectos de oxígeno en la superficie del sensor. Esto puede alterar las propiedades electrónicas del sensor, fenómeno estudiado en materiales semiconductores y que puede acentuarse significativamente en materiales 2D debido al confinamiento de electrones. En el caso del fosforeno oxidado, este material tiene una superficie rica en electrones debido a los átomos de oxígeno que contiene, lo que ayuda a la quimiadsorción del NO_2 y a mejorar su sensibilidad a este analito¹⁷⁵. En el campo de los sensores este fue el primer trabajo que consideró la oxidación del fosforeno como un fenómeno ventajoso para mejorar la sensibilidad del sensor.

Posteriormente a la publicación del trabajo de revisión, y en el marco de la tesis doctoral, se trabajó en el desarrollo de un sensor modificado con fosforeno. A partir de los estudios realizados se publicó el artículo titulado *“Enhanced voltammetric performance of sensors based on oxidized 2D layered black phosphorus”*, que se discutirá en el capítulo 7 de la presente tesis. En este artículo, se estudió en profundidad la oxidación del fosforeno, corroborando el aumento de la sensibilidad del electrodo cuando el material se encuentra en estado oxidado. El fosforeno tiene una alta densidad de electrones en su superficie al estar oxidado, lo que le permite interactuar mejor electrostáticamente con analitos que en solución presenten cargas positivas, como fue el caso del sistema estudiado con la dopamina.

Aunque la oxidación del fosforeno ha demostrado ser un fenómeno beneficioso para la determinación de algunos analitos, aún en la actualidad se siguen estudiando diferentes metodologías para frenar este proceso de degradación como, por ejemplo, la funcionalización del fosforeno¹⁷⁷. En este sentido, se ha creado una nueva línea de investigación que está apostando por la búsqueda de nuevos materiales isoestructurales con el

fosforeno, pero que en contrapartida tengan una mayor estabilidad como, por ejemplo, los monocalcogenuros del grupo IV ¹⁷⁸. En los últimos años también se han descubierto nuevos alótopos del fosforeno, como son el fosforeno violeta, el fosforeno azul y el fosforeno verde. Los dos últimos han sido objeto de numerosos estudios teóricos^{35,179}. Por último, el fosforeno violeta sintetizado en el 2019 es en la actualidad el alótropo de fósforo más estable^{34,180}. Además, se ha reportado en el 2023 la primera aplicación del fosforeno violeta junto con el grafeno como modificadores de un sensor de gas para la determinación de NO demostrando una buena sensibilidad y selectividad frente al CO¹⁸⁰.

Por último, respecto a los sensores de gases, el fosforeno ha demostrado ser también un material prometedor para sensores de H₂ cuando se encuentra funcionalizado con nanopartículas de Pt, siendo sensible a concentraciones bajas de 1-4 % de H₂ ^{181,182}.

Profundizando en el resto de las aplicaciones del fosforeno en el campo de los sensores, nos encontramos con 32 artículos publicados desde el 2017 al 2020, considerados en el trabajo de revisión, en los que este material se utiliza como modificador para la detección de analitos tanto inorgánicos como orgánicos (Figura 31). Los resultados y principales características se encuentran resumidos en la Tabla 2 del trabajo de revisión.

Como se puede observar en la Figura 31, dentro de los analitos inorgánicos, un 9,4 % de los sensores desarrollados han utilizado el fosforeno como modificador para la determinación de Pb(II). Destaca un FET modificado con fosforeno, que se recubrió con una capa de Al₂O₃ para prevenir la degradación, obteniendo un LOD de 1 µg L⁻¹ y un intervalo de linealidad de 1 – 100 µg L⁻¹. Este sensor demostró su alta selectividad para la

determinación de Pb(II) frente a otros interferentes como el Fe(III), el Hg(II), el Na(I) y el Zn(II) ¹⁸³.

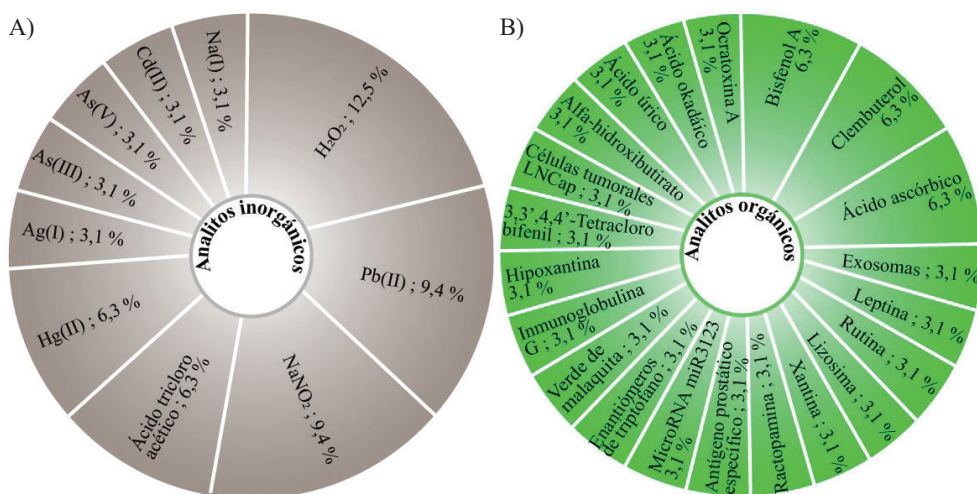


Figura 31. Porcentaje de sensores modificados con fosforeno para la determinación de analitos A) inorgánicos y B) orgánicos.

Respecto a otros compuestos inorgánicos, llaman la atención un par de publicaciones en las que se desarrollaron electrodos de carbono con líquido iónico modificados con un nanocompuesto formado por fosforeno y poli (3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirensulfonato) (PEDOT:PSS). El PEDOT:PSS actúa como agente protector, incrementando la estabilidad del electrodo y el fosforeno incrementa la transferencia de electrones. Este nanocompuesto tiene la función de inmovilizador de proteínas. En estos artículos se utilizaron dos proteínas redox diferentes: la hemina ¹⁸⁴y la hemoglobina ¹⁸⁵. Ambos electrodos se desarrollaron para la determinación de ácido tricloroacético (TCA), nitrito de sodio (NaNO₂) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂). En ambos casos se mostró una excelente actividad

electrocatalítica para la reducción de los analitos obteniéndose LODs en su mayoría menores de 1mM.

Respecto al fosforeno como modificador para la determinación de compuestos orgánicos, podemos observar que sus excelentes propiedades electrónicas se han utilizado para la determinación de proteínas¹⁸⁶, RNA¹⁸⁷, inmunoglobulinas¹⁸⁸, aminoácidos¹⁸⁹, etc. Otros compuestos determinados incluyen promotores de crecimiento como la ractopamina¹⁹⁰ o el clenbuterol¹⁹¹, toxinas como el ácido okadáico¹⁹² o la ocratoxina A¹⁹³, compuestos cancerígenos como el 3,3',4,4'-tetraclorobifenilo¹⁹⁴, colorantes como el verde de malaquita¹⁹⁵, compuestos bioactivos beneficiosos como la rutina¹⁹⁶ o disruptores endocrinos como el bisfenol A¹⁹⁷.

En concreto, el bisfenol A es un aditivo utilizado en la industria de los plásticos, en especial de envoltorios alimentarios, razón por la cual puede llegar al ser humano al migrar en pequeñas cantidades del envoltorio al alimento que contiene, y que, al tener una estructura similar al estrógeno mimetiza su función hormonal causando diversas enfermedades, como por ejemplo cáncer, diabetes u obesidad¹⁹⁸. En dos artículos científicos se desarrollaron electrodos para la determinación de bisfenol A: un electrodo de carbón vítreo modificado con un nanocompuesto de carbón poroso y fosforeno (PG-BP/GCE)¹⁹⁷ y otro electrodo interdigital de fase orgánica basado en tirosinasa con fosforeno pasivado con hexametilendiamina (HA/BP/BTOPI)¹⁹⁹. De ambos electrodos, destaca el PG-BP/GCE al tener el LOD más bajo (7,8 nM) y el intervalo de linealidad más amplio, con unos valores de LOD de 7,8 nM y un intervalo de linealidad más amplio (1,43 – 55 μ M). La selectividad del electrodo se comprobó frente a

interferentes como son los iones inorgánicos (Fe^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , Br^- , Cl^-), el ácido úrico, el ácido ascórbico y el catecol. El electrodo PG-BP/GCE fue aplicado a muestras biológicas, así como a agua embotellada mostrando una buena precisión¹⁹⁷.

En la actualidad se sigue llevando a cabo una investigación continua relacionada con el desarrollo de sensores basados en el fosforeno. Recientemente Jiang *et al* (2022) publicaron un estudio donde se desarrolló un nanocompuesto a partir de fosforeno y oro como modificador de un electrodo serigrafiado para la detección de micotoxinas, aflatoxina B1 (AFB1) y ocratoxina A (OTA)²⁰⁰. En este caso la detección de ambas toxinas es simultánea, obteniéndose LODs de 0,023 y 0,039 ng mL⁻¹ para la AFB1 y OTA respectivamente, con un intervalo de linealidad de 0,05 – 10 ng mL⁻¹. La mayoría de los electrodos previamente reportados solo detectaban un tipo de micotoxinas, o tenían un LOD mayor que el obtenido en este estudio²⁰⁰.

Recientemente, Jia *et al* (2023) han utilizado el fosforeno como parte de un nanocompuesto con nanocristales de Ni_2P ²⁰¹. Este nanocompuesto permite la detección selectiva del aminoácido L-cisteína sin la interferencia del glutatión con un LOD de 2 nM y un intervalo de linealidad bastante amplio de 0,02 – 1000 nM. Los excelentes resultados electrocatalíticos y de selectividad son atribuidos a la afinidad del analito por los sitios activos del Ni anclado en la matriz de fosforeno. Así pues, este nanocompuesto mejora la cinética de transferencia de portadores de carga²⁰¹.

Por último, como artículo más reciente se encuentra un trabajo publicado por Ge *et al* (2023) sobre el fosforeno como parte de un modificador nanohíbrido al unirse a nanotubos de haloisita²⁰². Ambos compuestos

sirvieron para la modificación de diferentes soportes para la detección de hidrazida maléica. El objetivo de este estudio, además del desarrollo del modificador, fue comparar un sistema ultraportátil que consistía en un teléfono inteligente, un mini potenciostato y el electrodo serigrafiado modificado con el nanohíbrido, con el sistema convencional compuesto de ordenador portátil, potenciostato de mesa y electrodo de carbón vítreo modificado con nanohíbrido. Se obtuvo un LOD de $0,3\ \mu\text{M}$ y un intervalo de linealidad de $0,7 - 55\ \mu\text{M}$ para el sistema ultra portátil y un LOD de $0,1\ \mu\text{M}$ y un intervalo lineal de $0,3 - 600\ \mu\text{M}$ para el sistema convencional. Aunque el sistema portátil presenta un LOD mayor, los parámetros de calidad analítica fueron buenos, lo que permitiría su uso en monitorización *in-situ* dada la ventaja de su facilidad de uso y ultra-portabilidad²⁰².

Como podemos observar en estos tres artículos más actuales, el fosforeno está ganando visibilidad para su uso como parte de modificadores para la detección de moléculas orgánicas.

Referente a los sensores electroquímicos basados en antimoneno, arseneno y bismuteno, las publicaciones son escasas. En consecuencia, durante los años contemplados en el trabajo de revisión se encontraron 9 publicaciones científicas relacionadas con estos materiales que se resumen en la Tabla 3 del trabajo de revisión.

El primer trabajo en que se utilizaron los pnictógenos 2D (arseneno, antimoneno y bismuteno) como modificadores se remonta a la publicación de Gusmão *et al* del año 2017⁵⁷. En este estudio se desarrollaron sensores basados en cada uno de los materiales pnictógenos con el objetivo de comparar el modificador pnictógeno *bulk* con el correspondiente pnictógeno 2D. El analito empleado como modelo fue el ácido ascórbico.

Después de estudiar las señales voltamperométricas obtenidas se concluyó que los materiales 2D tenían una mejor actividad catalítica comparado con los materiales *bulk*. Esta mejora en la respuesta del sensor se puede deber al incremento de bordes activos del material 2D producto de la exfoliación, lo que permite un mayor número de sitios de reacción disponibles para la interacción con el analito. Otra característica destacada al utilizar los materiales 2D fue la disminución del potencial de oxidación del ácido ascórbico en los tres casos, confirmando la mejora en la actividad catalítica. El electrodo modificado con antimoneno presentó mejores propiedades de transferencia de electrones y el potencial de oxidación más bajo para el ácido ascórbico en comparación con los sensores basados en los otros materiales pnictógenos evaluados⁵⁷.

Con posterioridad a la publicación de Gusmão *et al* (2017)⁵⁷, dos artículos compararon el comportamiento analítico del antimoneno, arseneno y bismuteno como modificadores de electrodos para la determinación de fenol⁴³ y de glucosa²⁰³. El electrodo para la detección de fenol se compuso de diferentes capas depositadas sobre un GCE: una primera capa del pnictógeno 2D, una segunda con tirosinasa como enzima responsable de la oxidación del fenol y una última con glutaraldehído como agente de entrecruzamiento. En este artículo, aparte del arseneno, el antimoneno y el bismuteno, se incluyó también el fosforeno como elemento modificador. El electrodo modificado con antimoneno mostró el mejor comportamiento analítico con un LOD de 255 nM y se establecieron dos intervalos de linealidad diferentes, uno de 500 – 2500 nM y otro de 7,5 – 27,5 μ M. En comparación con el arseneno, el antimoneno demostró ser biocompatible al no inhibir la actividad enzimática de la tirosinasa y poder producir la señal electroquímica del fenol⁴³. El segundo artículo optó por la

comparación de los materiales 2D pnictógenos (arseneno, antimoneno y bismuteno) como componentes de un nanocompuesto constituido por el nanomaterial más nanovarillas de oro cubiertas de plata (pnictógeno_{2D}-Au@AgNRs). Este nanocompuesto se depositó en un GCE para la determinación de glucosa²⁰³. Después de evaluar los tres electrodos desarrollados (Sb_{2D}-Au@AgNRs, As_{2D}-Au@AgNRs y Bi_{2D}-Au@AgNRs) se concluyó que el As_{2D}-Au@AgNRs es el sensor que presenta una mejor señal para la glucosa. Esta señal solo se obtuvo en presencia del nanocompuesto, mientras que no se observó ninguna señal en el electrodo modificado solo con arseneno²⁰³.

Los estudios más recientes y posteriores a la publicación del artículo de revisión reportan el uso del antimoneno oxidado junto con un nanocompuesto de PEDOT:PSS como modificador de un SPCE para la detección de 4-nitrotolueno²⁰⁴. El antimoneno también se usó para la detección del receptor 2 del factor de crecimiento epidérmico humano (HER2) importante en pacientes con cáncer, en dos sensores. El sensor desarrollado por Xu *et al* (2022) usa el antimoneno como parte de un sensor ratiométrico modificado con un entramado organometálico isomórfico con zeolitas (ZIFs) aprovechando la interacción específica del antimoneno con el ssDNA y el dsDNA²⁰⁵. En el 2023 Zhang *et al* desarrollaron otro sensor para el mismo analito basado en un nanocompuesto de Cd⁺²-aptámero@antimoneno@ZIF-67 depositado en el electrodo de trabajo de un SPCE. El mecanismo de detección consiste en la liberación del complejo Cd⁺²-aptámero@HER2 por parte del antimoneno proporcional a la cantidad de HER2 en la muestra.²⁰⁶

Como parte de la presente tesis doctoral, se han hecho dos publicaciones posteriores al artículo de revisión utilizando el antimoneno. Ambas publicaciones se discutirán en detalle en el capítulo 8 de la presente tesis doctoral. La primera publicación de nuestro grupo de investigación con este material 2D es del 2022, en el que se comparó el comportamiento analítico de SPCE modificados con materiales derivados del antimonio de diferentes dimensionalidades (antimoneno (2D), Sb_2S_3 (1D), Sb_2Se_3 (1D) y Sb_2Te_3 (2D)) para la determinación de Cd(II) y Pb(II) y se evaluó la aplicabilidad del 2D Sb-SPCE como electrodo óptimo para la determinación de iones metálicos en agua potable²⁰⁷. La publicación más reciente es del 2023, en la que se comparan los soportes de modificación con antimoneno, utilizando electrodos serigrafiados de carbono (SPCE) y otros de nanofibras de carbono (SPCNFE) para la determinación de Cd(II) y Pb(II) . Se evaluó la aplicabilidad del sensor 2D Sb-SPCNFE en una muestra de agua certificada de estuario. Se pudo comprobar la sinergia existente entre el antimoneno y las nanofibras de carbono como modificadores de electrodos, resultando en una mejor sensibilidad y en un LOD y LOQ más bajo en comparación con los otros electrodos evaluados²⁰⁸.

El bismuteno también ha sido empleado como modificador de electrodos. En la Tabla 3 del artículo de revisión se detallan los resultados de dos artículos de investigación en los que se utiliza el bismuteno como modificador para la determinación en ambos casos de Pb(II) y Cd(II) . Uno de estos artículos fue publicado por nuestro grupo de investigación y forma parte de la presente tesis doctoral. El segundo trabajo utiliza como modificador un nanocompuesto de bismuteno y grafeno el cual deposita en la superficie de un GCE para la determinación de Cd(II) y Pb(II) ²⁰⁹. Adicionalmente, un artículo que utiliza el bismuteno como modificador se

ha publicado en el año 2022, motivo por el cual no consta en el artículo de revisión. Este trabajo utilizó un nanocompuesto conformado por bismuteno y nanotubos de carbono como modificador de un GCE para la determinación de Cd(II) y Pb(II). Estos tres artículos se discutirán en profundidad en el capítulo 8.

Respecto al arseneno, en el artículo de revisión se incluyeron dos trabajos muy interesantes. En el trabajo publicado por Beladi-Mousavi *et al* (2019), se realizó la exfoliación mecánica en líquido de cristales de arsénico obteniendo arseneno con configuración cristalina romboédrica³⁸. Después se modificó un electrodo interdigital de oro con nanoláminas de arseneno para la determinación de vapores de diferentes compuestos: metanol, diclorometano, hexano, tetrahidrofurano, acetonitrilo, acetona, etanol, isopropanol, cloroformo, éter. En este artículo se destacó la selectividad del arseneno para la detección de vapores de metanol con una frecuencia de resonancia de 10 Hz y la detección de acetona con una frecuencia de resonancia de 0,1 Hz³⁸. El trabajo publicado por Antonatos *et al* (2020), comparó el comportamiento como modificadores de sensores impedimétricos de dos alótropos 2D del arsénico: el arseneno negro (ortorrómbico) y el arseneno gris (romboédrico), para la determinación de compuestos orgánicos volátiles³⁹. Después de la exfoliación de ambos materiales 2D, se modificó electrodos interdigitales de oro y se procedió a la determinación de los compuestos, observando que el electrodo modificado con arseneno gris era sensible al metanol y etanol, mientras que el arseneno negro era sensible al metanol, etanol, isopropanol, acetona y acetonitrilo³⁹.

Hay que mencionar que desde el 2020 no se han publicado más artículos que lo utilicen como modificador de sensores electroquímicos de manera experimental. Sin embargo, hay artículos recientes que por medio de métodos computacionales presentan diferentes alótropos de arseneno como modificadores con propiedades excelentes para la detección de agentes eméticos²¹⁰, pesticidas²¹¹ y biomarcadores de tuberculosis²¹², entre otros.

Así pues, las publicaciones recientes relacionadas con el uso de los materiales 2D pnictógenos como modificadores de electrodos demuestran que existe un futuro inexplorado y prometedor para los materiales 2D pnictógenos en el campo de los sensores.

Enhanced voltammetric performance of sensors based on oxidized 2D layered black phosphorus

M. A. Tapia, R. Gusmão, C. Pérez-Ràfols, X. Subirats, N. Serrano, Z.

Sofer, J. M. Díaz-Cruz

Talanta 238 (2022) 123036

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123036>



Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta

Enhanced voltammetric performance of sensors based on oxidized 2D layered black phosphorus

María A. Tapia^a, Rui Gusmão^b, Clara Pérez-Ràfols^{a,c}, Xavier Subirats^a, Núria Serrano^{a,c,*}, Zdeněk Sofer^{b,**}, José Manuel Díaz-Cruz^{a,c}

^a Department of Chemical Engineering and Analytical Chemistry, University of Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028, Barcelona, Spain

^b Department of Inorganic Chemistry, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28, Prague 6, Czech Republic

^c Water Research Institute (IdRA), University of Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028, Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

2D materials
Black phosphorus
Oxidized black phosphorus
Dopamine
Screen-printed electrodes
Voltammetry

ABSTRACT

The exceptional properties of 2D layered black phosphorus (BP) make it a promising candidate for electrochemical sensing applications and, even though BP is considered unstable and tends to degrade by the presence of oxygen and moisture, its oxidation can be beneficial in some situations. In this work, we present an unequivocal demonstration that the exposition of BP-based working electrodes to normal ambient conditions can indeed be advantageous, leading to an enhancement of voltammetric sensing applications. This point was proved using a BP modified screen-printed carbon electrode (BP-SPCE) for the voltammetric determination of dopamine (DA) as a model target analyte. Oxidized BP-SPCE (up to 35% of P_xO_y at the surface) presented an enhanced analytical performance with a 5-fold and 2-fold increase in sensitivity, as compared to bare-SPCE and non-oxidized BP-SPCE stored in anhydrous atmosphere, respectively. Good detection limit, repeatability, reproducibility, stability, selectivity, and accuracy were also achieved. Overall, the results presented herein display the prominent possibilities of preparing and working with BP based-sensors in normal ambient settings and showcase their implementation under physiological conditions.

1. Introduction

Two-dimensional (2D) materials have been theoretically studied for many years, initially as 'academic materials' that were not believed to be stable [1]. This belief was drastically changed in 2004 with the experimental discovery of graphene [2], which has demonstrated great potential for applications as diverse as catalysis, electronics, energy storage, sensors and biomedicine among others [3]. This success promoted the development of other 2D materials such as layered metal oxides and transition metal dichalcogenides [4]. Particularly interesting is the case of 2D layered materials based on pnictogen elements (i.e. elements of group VA), which arise as promising materials for chemical sensing platforms [5–7]. Among all the 2D layered pnictogens, black phosphorus (BP) is the most recognized and experimentally studied material for electrochemical sensing applications, mainly in the form of gas sensors (e.g., humidity, NO_2 , H_2) but also in the development of sensors for the determination of metal ions, biomolecules and drugs [5].

BP is a p-type semiconductor with a layered structure that presents many desirable properties such as an intrinsic and tuneable direct band gap, high carrier mobility, good flexibility and anisotropic electrical conductivity [8–11]. Nevertheless, practical implementation of BP is often hindered by its low stability in ambient conditions. Thus, recent efforts have been devoted to establishing the fundamentals of BP degradation and finding preventive pathways to preserve the material [8]. Regarding the former, there is a general agreement that points out light, temperature, oxygen, and humidity as degradation factors, albeit to a different extent [12–15]. For example, light is a crucial factor in BP deterioration, particularly in the UV region as it facilitates the formation of singlet oxygen and $OH^\bullet$ radicals [12]. Then, the role of humidity is less extensive because water molecules only interact with BP once it is already oxidized [15]. On the other hand, research regarding the prevention of BP degradation has primarily focused on preventing BP exposure to ambient conditions. Some of the reported strategies include physical passivation and/or encapsulation [8,9,16–18], capping under

* Corresponding author. Department of Chemical Engineering and Analytical Chemistry, University of Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028, Barcelona, Spain.

** Corresponding author.

E-mail addresses: nuria.serrano@ub.edu (N. Serrano), zdenek.sofer@vscht.cz (Z. Sofer).

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123036>

Received 21 August 2021; Received in revised form 29 October 2021; Accepted 3 November 2021

Available online 5 November 2021

This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

other 2D materials [8,9] and surface modification [8,9,19]. Nevertheless, more research is still needed to find protection strategies that provide long-term stability of BP without influencing its intrinsic properties.

Although BP degradation is most often considered as an undesirable event, it has also proven to be beneficial under certain circumstances. For example, phosphorus oxides produced by BP degradation result in a reduced friction force that favors BP lubrication properties [20]. In addition, intrinsic defect states in BP allow its implementation in innovative optoelectronic applications [21], degradation of BP in moist environments can be useful for the determination of humidity [9], and good stability was reported for NO₂ reversible adsorption and desorption in slightly oxidized BP, highlighting its benefits in gas sensing applications [20]. In a similar direction, electrochemical sensing applications could also take advantage of BP degradation. This has indeed been observed for graphene, in which abundant structural defects and functional groups present in reduced graphene oxide (rGO) have been demonstrated to be advantageous for electrochemical applications [22,23]. Thus, it is not unreasonable to test if the same phenomena could also be appropriated for BP.

Therefore, this work explores the possibilities of oxidized BP in electrochemical sensing. For this purpose, a BP modified screen-printed carbon electrode (BP-SPCE) was developed and the effect of BP degradation on its analytical performance was assessed for the voltammetric determination of dopamine (DA) as a model target analyte. DA is a biogenic amine neurotransmitter related to common neurodegenerative diseases such as Alzheimer's, Huntington and Parkinson's disease [24, 25]. Oxidation of BP provided an enhanced analytical performance with a 5-fold and 2-fold increase in sensitivity as compared to the bare electrode and the BP sensor stored in anhydrous atmosphere, respectively.

2. Experimental section

2.1. Chemicals and solutions

Red phosphorus (99.999%) and tin (99.999%) were obtained from Strem, Germany. Iodine (resublimed, 99.9%) and chloroform (99.9%) were obtained from Lach-Ner, Czech Republic. Dopamine hydrochloride (purity >98.5%) was purchased from Fluka Chemika (Buchs, Switzerland). Sodium phosphate dibasic dihydrate (Na₂HPO₄·2H₂O), ascorbic acid, uric acid, salicylic acid, paracetamol, epinephrine hydrochloride and serotonin were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Sodium dihydrogen phosphate monohydrate (NaH₂PO₄·H₂O) was provided by Scharlab (Barcelona, Spain). Ibuprofen was acquired from Acros Organics (Geel, Belgium). All reagents were of analytical grade.

Stock solution of DA was daily prepared in ultrapure water (Milli-Q plus 185 system, Millipore) and diluted to appropriated concentrations. 0.1 M phosphate buffer solution at pH = 7 was used for pH control.

Ultrapure water was employed in all experiments.

2.2. Instrumentation

2.2.1. Characterization

Scanning electron microscopy (SEM) analysis was performed with a field emission gun (FEG) electron source, from Tescan LYRA3 dual-beam microscope, by using a 5 kV electron beam. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was used for elemental composition and mapping using a 20 mm² silicon drift detector (Oxford Instruments) and AZtecEnergy software. The measurements were carried out using a 20 kV electron beam.

High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed using an ESCAProbeP spectrometer (Omicron Nanotechnology Ltd., Germany) with a monochromatic aluminum X-ray radiation source (1486.7 eV). An electron gun was used to eliminate sample charging

during measurement (1–5 V). A wide-scan survey was performed for all elements of each sample with subsequent high-resolution scans of the different core levels P 2p. The XPS survey spectra were analyzed by using CasaXPS software.

Raman spectroscopy measurements were performed on an inVia Raman microscope (Renishaw, England) in backscattering geometry with a Charge Coupled Device (CCD) detector. A diode-pumped solid-state Nd-YAG laser (532 nm, 50 mW) with an applied power of 5% and 50 × magnification objective was used for the measurement, previously calibrated with a silicon reference, which gives a peak position at 520 cm⁻¹.

2.2.2. Electrochemical measurements

Electrochemical measurements were carried out with a µAutolab System Type III (EcoChemie, The Netherlands) coupled to a Metrohm 663 VA Stand (Metrohm, Switzerland) and controlled with GPES version 4.9 software (EcoChemie). A three-electrode cell containing the BP-SPCE working electrode prepared from a commercial screen-printed carbon electrode (SPCE) with 4 mm diameter purchased from Metrohm DropSens (Oviedo, Spain) (ref. DRP-110), a platinum auxiliary electrode (Metrohm, Switzerland), and an Ag/AgCl/KCl (3 M) (Metrohm, Switzerland) as the reference electrode, was used. A flexible cable provided by Metrohm DropSens (ref. CAC) was used to connect the working electrode with the potentiostat. All the potentials are referred to Ag/AgCl/KCl (3 M) reference electrode.

A Crison microPH 2000 (Barcelona, Spain) calibrated with standard solutions of pH 4 and 7 was utilized for pH measurements.

2.3. Experimental procedures

2.3.1. BP preparation

BP was synthesized by direct conversion of red phosphorus using SnI₄/Sn as a mineralizing agent. 2 g of red phosphorus were placed in a quartz ampoule together with 30 mg of SnI₄ and 60 mg of Sn, melted and sealed under high vacuum. The sealed ampoule was placed horizontally in a muffle furnace, being heated for 8 h to reach 650 °C, temperature which was then kept for 5 h, being subsequently cooled in a two-step process: 50 h at 400 °C followed by at least 25 h at 100 °C. Finally, the ampoule was opened inside a glovebox and washed with dry toluene and carbon disulphide. BP was stored inside the glovebox until further use.

2.3.2. Preparation of modified SPEs

BP suspension was prepared with deoxygenated ultrapure water and sonicated for 30 min at a temperature lower than 20 °C. Unless otherwise specified, BP-SPCE was prepared by drop-casting 5 µL of BP suspension (1.25 mg mL⁻¹) on the carbon working electrode surface and letting the solvent evaporate in the oven at 25 °C for 30 min in the presence of oxygen and air moisture. The BP-SPCE used shortly after preparation is designed as BP-SPCE_{0d}.

The BP suspension can be stored for further uses at 0 °C at least for 3 months without signs of degradation or stability loss. Previously to its use, the BP suspension should be defrosted and sonicated for 10 min.

2.3.3. Voltammetric measurements

DA determinations were conducted by differential pulse voltammetry (DPV) at room temperature under the following conditions: potential range from -0.2 V to 0.25 V, modulation time of 50 ms, step potential of 5 mV and modulation amplitude of 100 mV.

For each new sensor unit and before starting the reliable measurements, three scans were done in phosphate buffer (pH = 7) to equilibrate the SPE. A new sensor unit was used for each experiment.

Linear calibration plots for DA were obtained in triplicate by DPV at the above-mentioned conditions by increasing DA concentration from 0.05 to about 4 µM in 0.1 M phosphate buffer (pH = 7).

Urine sample was collected from a healthy volunteer. The collected

sample was spiked with DA and 100-fold diluted in phosphate buffer (pH = 7) to a final concentration of 1.0 μM . The analysis of the urine sample using a BP-SPCE was done in triplicate by the standard addition calibration method. DPV measurements were done following the above established conditions without any additional sample treatment. Moreover, non-spiked urine sample was analyzed to confirm the absence of DA.

3. Results and discussion

3.1. Morphological and chemical characterization of black phosphorus

The 2D layered puckered crystal structure comprising corrugated lamellae of phosphorus atoms held together by weak interlayer forces is shown in Fig. 1A. The chemical structure of BP has a free pair of electrons and a hydrophilic surface that leads to the decomposition of orthorhombic BP to P_xO_y species in the presence of O_2 or H_2O . The BP was synthesized by vapor-grown, yielding nicely defined pellets and layers of mm-wide crystals (Fig. 1B). BP was suspended in aqueous media and drop-casted to a SPCE with a diameter of 4 mm. The BP-SPCE was observed by SEM at low magnification to verify the deposition of the material at the SPCE, as shown in Fig. 1C. EDS mapping of elements shows that the majority of BP is concentrated in a well-defined 1 mm diameter, as shown in Fig. 1C. BP-SPCE was characterized by Raman scattering spectroscopy, which in the range of 300–500 cm^{-1} conveys valuable information about BP as a result of the three distinct peaks corresponding to the A_g^1 , B_{2g} and A_g^2 vibrational modes of the phosphorus atoms in BP structure at 364, 440 and 468 cm^{-1} , respectively (Figure S1A). While the B_{2g} and A_g^2 modes correspond to vibrational modes where atoms oscillate within the layer plane, in the A_g^1 mode phosphorus atoms vibrate out-of-plane [26]. In the case of the substrate

carbon-based material, Raman spectroscopy is commonly used to measure the degree of bond disorder or sp^3/sp^2 ratio by monitoring the intensity ratio for the D and G bands (I_D/I_G). Figure S1B shows the D band at 1362 cm^{-1} and G band at 1585 cm^{-1} with a I_D/I_G of 1.1, which points to a graphitic material of high structural disorder [27].

3.2. Optimization of the concentration of the BP modifier suspension

Firstly, both background solution and potential range were optimized in relation to the determination of DA as a model target. DPV measurements of 0.3 μM DA were performed in both 0.1 M phosphate buffer at pH = 7 and 0.1 M acetate buffer at pH = 4.5. The characteristic DA peak was only observed in phosphate buffer (pH = 7). Different potential ranges with an initial potential of -0.2 V and an end potential ranging from 0.2 to 0.45 were also studied. After analyzing these results, a potential range from -0.2 V to 0.25 V in 0.1 M phosphate buffer at pH = 7 was established for the experimental work. Once the experimental conditions were set up, the concentration of the BP modifier suspension drop-casted onto the working electrode of the SPCE was optimized. Different concentrations of the BP modifier suspension ranging from 0.75 to 1.5 mg mL^{-1} (Fig. 2) were evaluated at 25 $^\circ\text{C}$ for a drying time of 30 min, which is the time necessary for a total and homogeneous drying of the BP suspension dropped onto the SPCE. As observed in Fig. 2, the drop-casting of 5 μL of 1.25 mg mL^{-1} BP suspension onto the carbon electrode surface led to the optimal DA voltammetric response, providing a well-defined peak with the highest current. The obtained voltammetric peak was also higher than that displayed by the bare-SPCE. Thus, for further experiments, BP-SPCE was prepared by using a 1.25 mg mL^{-1} BP modifier suspension.

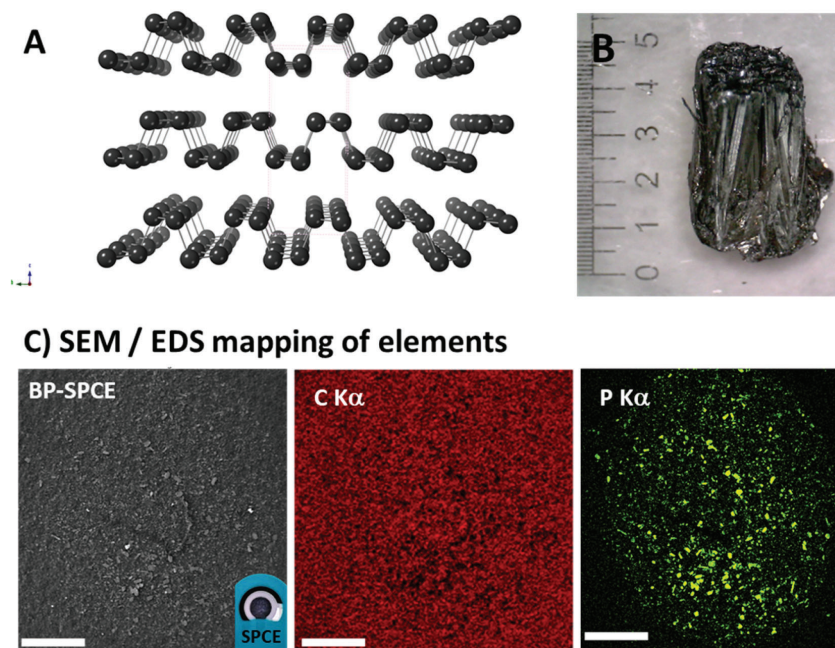


Fig. 1. (A) Side view of the 2D layered orthorhombic BP crystal structure. (B) Representative image of a multi-mm size orthorhombic BP crystal grown by vapor transport (photo credit: F. M. Oliveira). (C) SEM image of BP-SPCE with the respective EDS mapping of C and P. The scale bar represents 0.5 mm. Inset: photo of the 3-electrode configuration of the BP-SPCE.

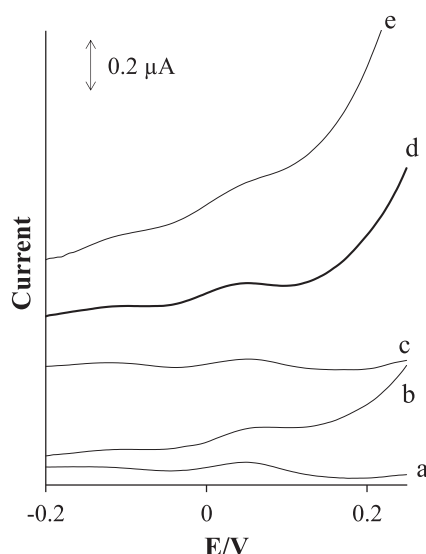


Fig. 2. Differential pulse voltammograms of 1 μM dopamine in 0.1 M phosphate buffer (pH = 7) using a bare-SPCE (a) and BP-SPCE_{0d} at 0.75 (b), 1.0 (c), 1.25 (d), 1.5 (e) mg mL^{-1} BP.

3.3. Stability of BP sensors

As it is pointed out in the introduction section, one of the main drawbacks of working with BP is that it is chemically unstable and tends to be degraded under ambient conditions leading to the formation of oxidized phosphorous species. This BP degradation may result in a decreased analyte response and, therefore, restricts its use for electrochemical sensing applications, making necessary the implementation of strategies seeking to preserve BP intrinsic properties [17–19]. However, as it is also stated in the introduction, some studies have taken advantage of oxidized BP and proposed its use as gas sensor, humidity sensor, to favor BP lubrication behavior or to create exceptional functional optoelectronic capabilities [9,20,21].

Considering this duality of behavior, the voltammetric signal response of BP-SPCE towards DA was studied. For this purpose, BP-SPCE was stored in the oven at 25 °C in the presence of oxygen and air moisture for 15 days and its voltammetric response towards DA was monitored in a daily basis by measuring in triplicate a solution containing 0.8 μM DA in phosphate buffer at pH = 7. Bare-SPCE stored under the same conditions and BP-SPCE stored in the oven under vacuum (i.e. anhydrous conditions) were used for control purposes. As it can be seen in Fig. 3A, whereas the DA peak area using a BP-SPCE stored under vacuum remained practically constant over the 15 days, a gradual increase of the DA peak area was observed when a BP-SPCE stored without vacuum conditions was used. More specifically, the DA peak area progressively increased from day 0 to day 10 and was kept practically constant for the remaining four days, reaching a peak area up to 5-fold higher than that initially measured (day 0). This behavior can be attributed to a faster oxidation of the BP surface during the first days as can be observed in Fig. 3B, where the voltammetric peak associated to the oxidation of BP at 0.3 V gradually decreases over time, with a faster decrease in the first three days. No noticeable changes in the DA peak area were found for the bare-SPCE, confirming that the signal increase is related to the presence of BP. Fig. 3C shows the DP voltammograms of 0.8 μM DA obtained using a bare-SPCE and BP-SPCEs stored without vacuum for a different number of days (BP-SPCE_{0d}, BP-SPCE_{5d}, BP-

SPCE_{10d} and BP-SPCE_{14d}). As compared to bare-SPCE (thin line), the BP-SPCE_{0d} (dotted thin line) slightly increased the voltammetric response for DA, whereas a substantial enhancement of the voltammetric response was observed for BP-SPCE_{5d} (dashed thin line). This enhancement was much more remarkable for both BP-SPCE_{10d} (thick line) and BP-SPCE_{14d} (dashed thick line), which presented a similar voltammetric response.

The peak area enhancement observed only in the case of BP-SPCE stored without vacuum conditions points out BP oxidation in the presence of oxygen and humidity as a key factor in the improved voltammetric sensing of DA, validating our initial assumption that oxidized BP could be advantageous for electrochemical sensing applications.

In order to make logic of the verified electrochemical sensing results, BP-SPCEs at different conditioning days were characterized by SEM-EDS, Raman, and XPS. Fig. 4A and B shows the SEM micrograph layered with the mapping of C, O and P signals with the respective EDS spectra recalculated from the areas corresponding to higher BP flakes presence. In the EDS spectra it was observed an increment of O peak at ca. 0.5 keV along with the number of days (Fig. 4B). Although there was no significant change in the shape and angles of the BP flakes, for BP-SPCE_{14d} at higher magnifications it was observed what can be described as humidity blobs at the edges of the BP flakes (Figures S2A and B). This is a sign of oxidation of BP which was observed to be more noticeable at the edges of the flakes, which has also been described by other authors [28,29]. Signals assigned to P element were observed at 0.1, 2.0 and 2.1 keV (shown in Fig. 4B). P/O atomic percentage ratio, calculated from the spectra signals, decreased from an initial value of 26 to 7, indicating a much higher presence of oxygen for BP-SPCE_{14d} (Fig. 4B and S3A). It is also interesting to note in Fig. 4A and S2C that the mapping of O element changes from being low intensity, but evenly distributed in BP-SPCE_{0d} to coinciding and well defining the shapes and edges of BP crystal for BP-SPCE_{14d}.

Raman spectroscopic measurements were conducted on the BP flakes to identify the produced chemical groups during air degradation. Fig. 5A shows the Raman scattering spectra of the initial BP-SPCE_{0d} and exposed to the ambient conditions for 5, 11 and 14 days, within Raman shift of 300–500 cm^{-1} .

The three characteristic BP peaks were observed in all samples, indicating the persistence of the BP flakes after electrochemical sensing [30]. It has been shown that the intensity ratio of the A_g^1/A_g^2 phonon sensitively depends on sample degradation [13]. The spectra of the different BP-SPCE all registered a $A_g^1/A_g^2 > 0.6$. Relatively smaller and broad peaks composed of several Raman modes were observed for the 700–1000 cm^{-1} range for the degraded BP flakes (Fig. 5B). More importantly, the peaks located at 800–900 cm^{-1} , which is referred to the second-order spectrum of BP [20], became predominant as BP flakes were exposed to the air for longer times.

According to the reported Raman shifts that are related to various P–O functional groupsets, it can be assumed that the peaks within the 800–900 cm^{-1} range are mainly assigned to the Raman active modes of P_xO_y [31]. No peaks were observed for the starting BP and after 5 days. However, when exposed to ambient conditions for 11–14 days, these peaks became predominant. This is due to the exposed layer of BP flakes becoming composed of P=O and P–O–P bonds and owing to the oxidized phosphorus as well as possible $P(OH)_3$ groups, considering water absorption.

XPS is a much more surface-sensitive technique than EDS and was thus employed to characterize BP surfaces at SPCE surface. The chemical bonding characteristics of the BP_{xd} were also investigated by the high-resolution XPS spectrum (Fig. 5C). The P 2p core level has closely spaced spin-orbit components ($\Delta \sim 0.9$ eV), with the signals corresponding to P 2p_{3/2} and P 2p_{1/2} detected at 128.8 and 129.7 eV, respectively, for elemental P–P bonding [13,32]. A broad peak centered at ca. 134–136 eV is attributed to P–O bonds, as a consequence of BP oxidation, usually assigned to clusters of P_xO_y species. As shown in

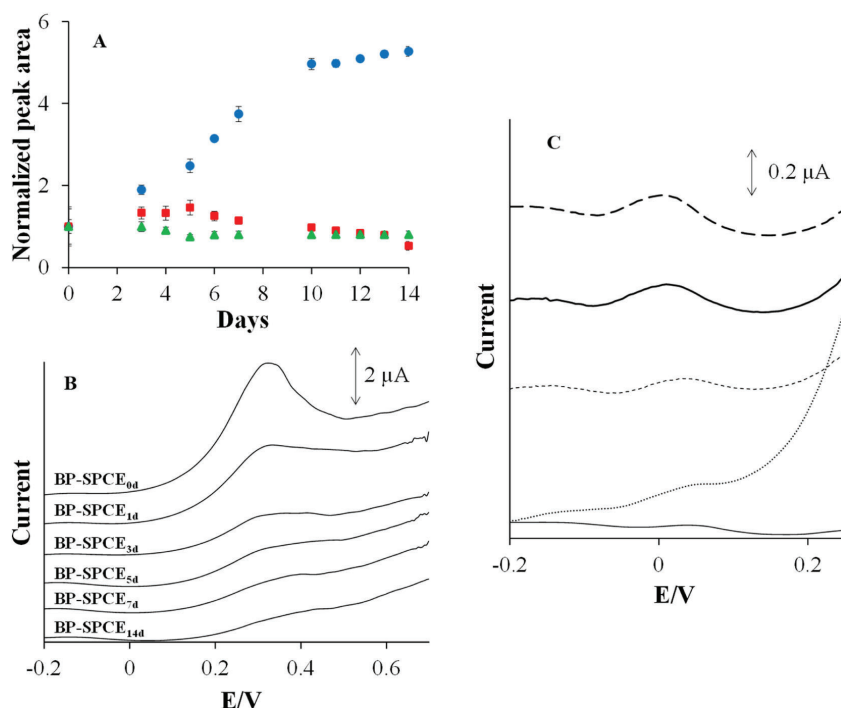


Fig. 3. (A) Effect of storing days on the peak area of dopamine signal using a BP-SPCE (●) and bare-SPCE (▲) stored in the oven at 25 °C without vacuum conditions, and BP-SPCE stored under vacuum conditions (■). Experimental conditions: pH = 7; $C_{\text{DA}} = 0.8 \mu\text{M}$. Error bars of the peak areas are shown. (B) Inherent electrochemistry of BP-SPCE stored in the oven for a different number of days at 25 °C without vacuum conditions. Differential pulse voltammograms were recorded in 0.1 M phosphate buffer (pH = 7) starting at -0.2 V (vs Ag/AgCl/KCl (3 M) reference electrode) in the anodic direction. (C) Differential pulse voltammograms of $0.8 \mu\text{M}$ dopamine in 0.1 M phosphate buffer (pH = 7) using a bare-SPCE (thin line) and BP-SPCEs stored without vacuum condition for different days: BP-SPCE_{0d} (dotted thin line), BP-SPCE_{5d} (dashed thin line), BP-SPCE_{10d} (thick line), and BP-SPCE_{14d} (dashed thick line).

A) SEM / EDS mapping of elements

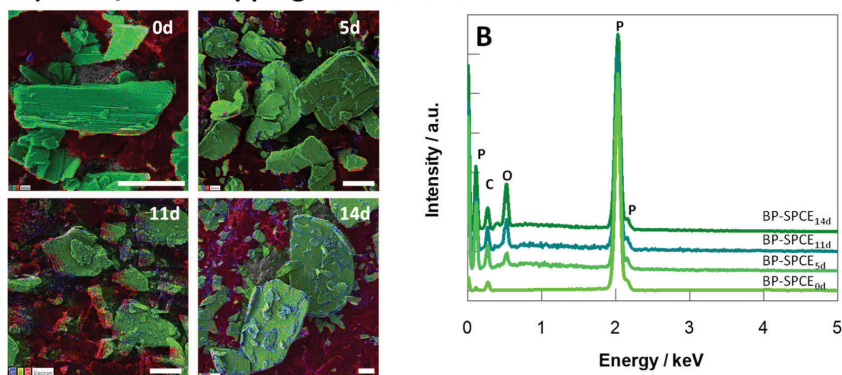


Fig. 4. SEM image of BP-SPCE at different usage days, overlaid with the EDS mapping of elements for C in red, O in blue and P in green (A). The scale bar represents 10 μm . (B) Respective EDS spectra. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

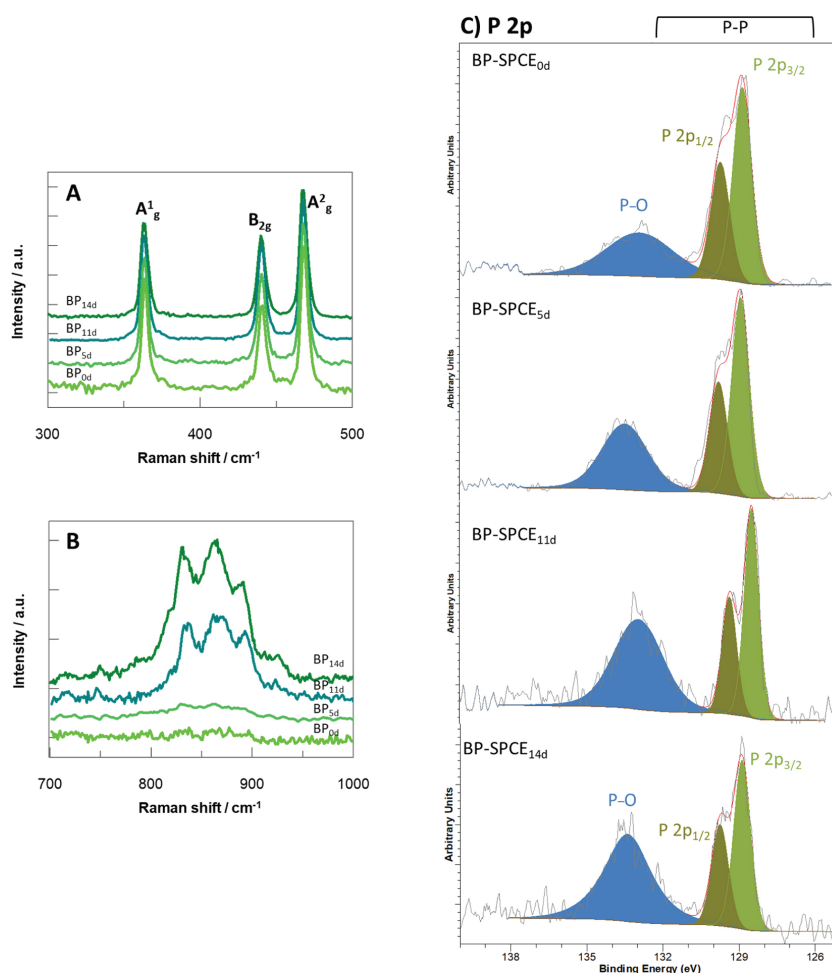


Fig. 5. Raman and XPS spectra of BP-SPCE exposed in ambient conditions at different days: (A) Raman characteristic peaks within the range of 300–500 cm^{-1} . (B) Raman spectra within the range of 700–1000 cm^{-1} . (C) XPS spectra and peaks deconvolution for the P 2p region.

Figure S3B, this component increases considerably starting at ca. 20% BP_{0d} and stabilizing ca. 35% for BP_{14d}, thus confirming data from Raman and EDS. It has been proposed that outer oxidized BP layers can act as a native capping layer, leaving core BP layers intact [33].

It is therefore clear that this remarkable enhancement of the BP-SPCE response towards DA could be attributed to the interaction between DA and oxidized BP. In particular, we hypothesize that this interaction is facilitated through electrostatic interactions between the positively charged DA and the high electron density on the surface of oxidized BP.

In fact, DA is a polyprotic molecule with a basic amino and two potentially acidic phenolic hydroxyl groups. The ACD/Labs software [34] allows to easily calculate these pK_a values, but sensibly different results are obtained depending on the module used: 10.1 ± 0.1 , 9.4 ± 0.3 , and 12.7 ± 0.2 , respectively, for the Classic algorithm, but 8.6 ± 0.4 , 10.5 ± 0.4 and 14.3 ± 0.4 according to the GALAS one. Both modules point out that the acidic character of the second phenolic group (after deprotonation of the first one) is extremely weak, but the Classic algorithm indicates that the most acidic pK_a corresponds to a phenolic

group, whereas the Galas module refers to the protonated amino as the most acidic functional group in the molecule. Fortunately, the acidity constants of DA were potentiometrically determined at 25 °C by Mack and Bönsch [35], and the reported pK_a values for the amino and the first phenolic group are 8.88 and 10.39, respectively, confirming the estimation provided by the GALAS module. This means that at the working pH of 7 the molar fraction of the fully protonated (and thus positively charged) DA is about 99%.

Different structural models for the oxidation of BP are proposed depending on the degree of exposure to O₂, with phosphorous atoms that have between 1 and 4 neighboring oxygens, including surface dangling P=O bonds and oxygen bridging (P–O–P), and interstitial P–O–P bonds. At the end of the oxidation process the surface layer of BP is thought to be saturated by incomplete P₂O₅, which is the most stable molecular form of phosphorus oxides and forms phosphoric in the presence of water [36]. The presence of oxygen atoms on the surface of oxidized BP, or even negatively charged species from deprotonated phosphoric, might lead to a surface of high electron density prone to reactivity with

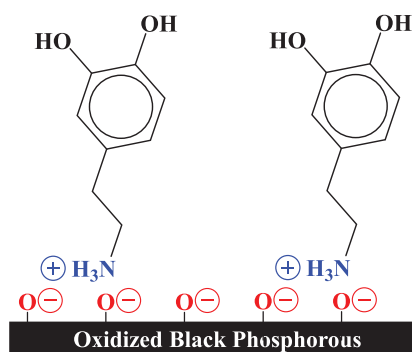


Fig. 6. Schematic representation of electrostatic interactions between the positively charged DA at pH = 7 and oxidized BP with a high electron density on its surface.

DA (Fig. 6). Indeed, interactions between BP and amino groups have already been reported by Su et al. [37] in their study on the improvement of BP stability by coating its surface with an alkylamine monolayer through $\text{P}-\text{O}^--\text{NH}_3^+-\text{R}$ bindings.

In order to confirm that the affinity between DA and BP-SPCE is facilitated through electrostatic interactions between the positively charged target analyte and the high electron density on the surface of oxidized BP, the electrochemical response also at pH = 7 of epinephrine (positively charged) and ascorbic acid (negatively charged) was evaluated using BP-SPCE_{0d} and BP-SPCE_{10d}. As it is shown in Figure S4A, epinephrine signal recorded using BP-SPCE_{10d} was about 1.6-fold higher than that provided by BP-SPCE_{0d}, thus presenting an analogous behavior to DA, also positively charged. On the contrary, the negatively charged ascorbic acid shows the opposite behavior, with a 1.3-fold decrease of the voltammetric signal when using BP-SPCE_{10d} (Figure S4B).

At the view of these results, in order to favor DA determination, BP-SPCE should be used after being stored for at least 10 days in the oven at 25 °C without vacuum conditions. On the other hand, the sustained BP-SPCE response observed from day 10 to day 14 indicates that once BP is oxidized, the BP-SPCE has a good stability (RSD = 2.7%) for at least four days more.

3.4. Analytical characterization

Considering the performed study regarding the use of oxidized BP in voltammetric sensors, and to assess if there is an improvement in the analytical performance itself and not only an occasional increase in the peak area of the DA signal, BP-SPCE sensors were analytically characterized. At the above-established experimental conditions, the repeatability and reproducibility of the bare-SPCE and BP-SPCEs stored in the oven at 25 °C without vacuum condition for a different number of days (BP-SPCE_{0d}, BP-SPCE_{5d}, BP-SPCE_{10d} and BP-SPCE_{14d}) were assessed

(Table 1). Repeatability was estimated using the same bare-SPCE or BP-SPCE sensor for five successive DPV measurements carried out in a solution containing 0.8 μM DA in phosphate buffer at pH = 7. Similar repeatability values with a RSD (%) close to 1% were obtained for both bare-SPCE and BP-SPCE sensors, demonstrating the good repeatability response of the developed BP sensors. Reproducibility was computed considering the response signal of three different sensor units obtained from three independent measurements of 0.8 μM DA solution under the same conditions. The reproducibility achieved by the BP-SPCE_{10d} and BP-SPCE_{14d} were similar or slightly better than that obtained by the bare-SPCE sensor. In contrast, the reproducibility values found by BP-SPCE_{0d} and BP-SPCE_{5d} were much worse than those achieved by both bare-SPCE and BP-SPCEs stored at least 10 days in the oven at 25 °C without vacuum conditions. This improvement in the reproducibility with respect to the storage time could be associated to the formation, after 10 days at the above-mentioned conditions, of a stable black phosphorus oxide layer [38].

Calibration measurements by DPV were performed by recording increasing concentrations of DA with a bare-SPCE and BP-SPCEs stored for a different number of days (BP-SPCE_{0d}, BP-SPCE_{5d}, BP-SPCE_{10d} and BP-SPCE_{14d}) in order to compare the analytical performance of bare-SPCE and BP-SPCEs as well as to evaluate the effect of BP oxidation on the analytical performance of the BP-SPCE sensors. DPV calibrations were done in triplicate using a new sensor unit in each replicate. A well-defined DA voltammetric oxidation signal, very similar to those shown in Fig. 3C, which increased with DA concentration was obtained for all tested sensors (Figure not shown). The achieved calibration data are reported in Table 1. All tested sensors exhibited excellent linearity for DA until a concentration close to 4 μM , depending on the considered sensor. The sensitivities ($\text{nA V}^{-1} \mu\text{M}^{-1}$), stated from the slopes of the calibration curves, were in agreement with the peak area enhancement observed for different number of storing days. On the one hand, the sensitivities obtained for all considered BP-SPCEs were higher than that provided by bare-SPCE and, on the other hand, the sensitivity values of BP-SPCEs increased during the first 10 days and stabilized after that. More specifically, BP-SPCE_{10d} and BP-SPCE_{14d} showed a similar sensitivity, which was about 5-fold higher than that presented by bare-SPCE and a little more than 2-fold superior to that achieved by BP-SPCE_{0d}. The limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) were determined as 3 and 10 times, respectively, the intercept's standard deviation over the calibration curve's slope. The obtained LODs for both bare-SPCE and BP-SPCEs were all below 50 nM. The BP-SPCE_{0d} presented LOD and LOQ values about 1.3-fold higher than those provided by bare-SPCE and, in turn, BP-SPCE sensors stored for some time (from 5 days onwards) showed better LODs and LOQs than BP-SPCE_{0d}.

As compared to different sensors reported in the literature for DA determination and summarized in Table 2, the developed BP-SPCEs stored for at least 10 days in the oven at 25 °C without vacuum conditions own, in general, much lower LODs. Moreover, BP-SPCE_{10d} and BP-SPCE_{14d} own a wider linear range than that reported for the majority of the few sensors with lower LODs. Finally, it should be pointed out that the proposed BP-SPCE is a one-step preparation sensor, easy to produce and with a low-cost as compared to other multiple-step preparation and

Table 1

Analytical performance of bare-SPCE and BP-SPCEs stored without vacuum for a different number of days (BP-SPCE_{0d}, BP-SPCE_{5d}, BP-SPCE_{10d}, and BP-SPCE_{14d}) for the DPV determination of dopamine in phosphate buffer (pH = 7). The standard deviations are shown within brackets.

	Bare-SPCE	BP-SPCE _{0d}	BP-SPCE _{5d}	BP-SPCE _{10d}	BP-SPCE _{14d}
Sensitivity ($\text{nA V}^{-1} \mu\text{M}^{-1}$)	4.31 (0.04)	10.09 (0.06)	16.75 (0.08)	22.75 (0.08)	21.16 (0.08)
Intercept (μM)	-0.52 (0.05)	-3.40 (0.09)	-4.5 (0.1)	-4.4 (0.2)	-3.3 (0.1)
R ²	0.997	0.999	0.999	0.999	0.999
Linear range (μM) ^a	0.12–3.45	0.09–3.45	0.08–3.67	0.07–4.16	0.07–4.16
LOD (μM)	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02
Repeatability (at 0.8 μM , n = 5, %)	1.2	1.4	1.2	0.9	1.1
Reproducibility (at 0.8 μM , n = 3, %)	3.3	5.8	5.5	3.2	2.5

^a The lowest level of the linear range was established from the LOQ.

Table 2
Summary of various reported sensors for the determination of dopamine.

Electrode	Technique	Linear range (μM)	LOD (μM)	Application	Ref.
GCE/IL/PEDOT	CV, I-T	0.2–328	0.033	Human urine	[39]
Au/HBMs	SWV	1×10^{-6} – 8×10^{-5}	4.1×10^{-7}	–	[40]
GF/Au NPs/ZnO nanocone arrays	DPV	0–80	0.04	Human urine	[41]
GCE/PFSG	DPV	0.002–2	0.0008	Human serum	[42]
Co–Ni/GCE	CV, DPV	10–500	8.2	–	[43]
Pt–Ni/rGO/GCE	DPV	0.01–100	0.0026	Human blood, pharmaceutical formulations	[44]
Cu/Cu ₂ O/PGEs	DPV	0.3–53	1.07	–	[45]
CDP-Choline/MCPE	DPV	10–100	3.96	Pharmaceutical sample	[46]
GCE/MWCNT/CAP	CA	5–115	1.80	Pharmaceutical sample	[47]
PXA/Au/Cu-TCPP/GCE	DPV	5–125	1.0	Human serum	[48]
2D-MoS ₂ -SPCE	LSV	1–100	0.085	–	[49]
Ti–C–T _x /GCE	DPV	0.5–50	0.06	Human urine	[50]
Siloxene/GCE	DPV	10–190; 200–1100	0.327	–	[51]
ZnS/Nb ₂ C/GCE	DPV	820–90	1.39	–	[52]
BP-SPCE _{10d}	DPV	0.07–4.16	0.02	Human urine	This work
BP-SPCE _{14d}					

2D-MoS₂: two-dimensional molybdenum disulphide nanosheets; CA: chronoamperometry; CAP: capsaicin; CDP-Choline: cytidinediphosphate-choline; Cu-TCPP: Cu-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin; CV: cyclic voltammetry; DPV: differential pulse voltammetry; GCE: glassy carbon electrode; GF: graphene foam; HBMs: hybrid bilayer membranes; IL: ionic liquid; NPs: nanoparticles; LSV: linear sweep voltammetry; MCPE: modified carbon paste electrode; MWCNT: multiwalled-carbon nanotubes; PEDOT: poly(3,4-ethylenedioxythiophene); PFSG: poly(sodium 4-styrenesulfonate)-functionalized three dimensional graphene; PGEs: pencil graphite electrodes; PXA: poly(xanthurenic acid); rGO: reduced graphene oxide; SPCE: screen-printed carbon electrode; SWV: square wave voltammetry; Ti–C–T_x: titanium carbide MXene (T_x = –F, –OH, or –O).

more expensive sensors. Moreover, BP-SPCEs take advantage of the inherent features of SPEs, for example, they are disposable and accessible supports that do not require to be polished before each analysis.

Regarding BP-SPCE selectivity, it was assessed by the analysis of common interfering reagents such as ascorbic acid, uric acid, salicylic acid, paracetamol, epinephrine, serotonin, and ibuprofen. These substances were independently added to a solution containing 0.8 μM DA in phosphate buffer (pH = 7) at DA:reagent ratios of 1:0.01, 1:0.02, 1:0.1, 1:0.2, 1:1, 1:5, 1:10, 1:50 and 1:100, and the voltammetric response was recorded using BP-SPCE_{0d} and BP-SPCE_{10d}. The addition of ascorbic acid, epinephrine, and serotonin resulted in a significant variation of the DA voltammetric signal. Specifically, the DA voltammetric signal increased with the addition, even at lower ratios, of ascorbic acid and epinephrine due to the similar oxidation potential [53]. In contrast, the addition of serotonin at DA:serotonin ratios equal or higher than 1:1 gave rise to a considerable decrease of the DA voltammetric signal due to the competitive adsorption of DA and serotonin, both positively charged at pH 7, at the BP-SPCE sensor [54]. It should be noted that these interfering effects in the DA response signal were similar for both tested BP-SPCEs, although somewhat more accentuated in the case of BP-SPCE_{10d}. Other substances, whose oxidation potentials were apparently distinct from that of DA, did not seem to affect the determination of DA.

Hence, the analytical features of BP-SPCEs are not only better than those of bare-SPCE but also the exposure of the BP-SPCE sensor to the oxygen and moisture for some days, which in many works would be considered as serious impediment for its application in ambient conditions, has been shown to lead to a noticeable improvement of its analytical performance. This suggests that the use of a BP-SPCE stored for at least 10 days in the oven at 25 °C without vacuum conditions would be an excellent option for the determination of DA due to the remarkable features that oxidized BP provides to the sensor.

3.5. Real sample analysis

In order to corroborate the applicability of the oxidized BP modified SPCE, the determination of DA in human urine samples spiked with 1.0 μM of DA was performed by the standard addition calibration method. DPV measurements of the spiked urine sample at the above established conditions using BP-SPCE_{10d} were carried out, together with four consecutive additions of DA solution. It should be noted that DPV

measurements of non-spiked urine samples on BP-SPCE_{10d} did not show any DA signal.

Fig. 7A displays representative DP voltammograms obtained for the determination of the spiked urine sample using BP-SPCE_{10d}. A well-defined DA peak was attained and the DA calibration curves (Fig. 7B) showed a good correlation.

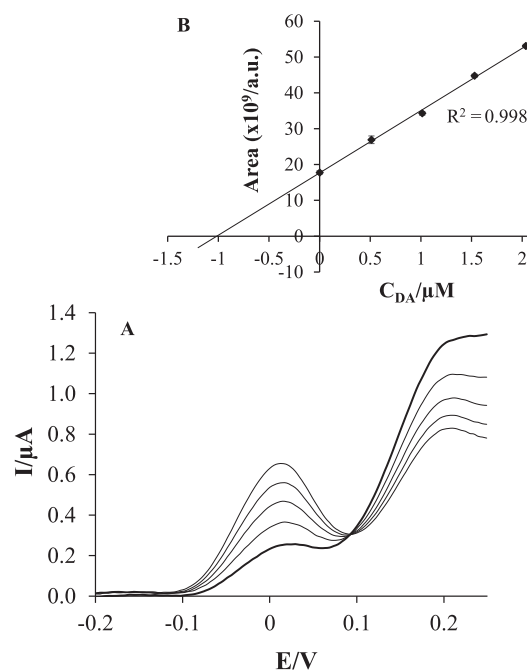


Fig. 7. (A) Differential pulse voltammograms of dopamine in a urine sample using a BP-SPCE_{10d} in 0.1 M phosphate buffer (pH = 7); (B) Dopamine standard addition calibration plot. In (B) error bars of the peak areas are shown.

The analysis of the spiked urine sample on BP-SPCE_{10d} was done in triplicate, using a new BP-SPCE_{10d} unit in each replicate. The result of the analysis was 1.02 μM (SD: 0.03 μM) with a recovery of 101.5%.

These remarkable results verify the appropriateness of BP-SPCE_{10d} for the DPV determination of DA in biological samples. Therefore, the use of oxidized BP modified SPCE is an excellent option to other sensors for the determination of DA at very low μM concentrations in ambient conditions.

4. Conclusions

In this work, the enhancement of voltammetric sensitivity using an oxidized BP-SPCE was demonstrated for the first time with DA as a model target analyte. Characterization points to high content of P_xO_y at the BP surface that stabilizes at ca. 35% after 14 days of usage and, the EDS mapping of elements indicates a high O content located at the edges of BP flakes. After aging BP-SPCE for at least 10 days under ambient conditions, the extensive oxidation of the surface of BP drop-casted onto the SPCE takes place, favoring at the working conditions the electrostatic interaction between positively charged DA and the high electron density on BP surface. The proposed oxidized BP-SPCE sensor presented an enhanced sensitivity of 5-fold and 2-fold as compared to bare-SPCE and BP-SPCE stored in anhydrous atmosphere, respectively. In addition, oxidized BP-SPCE was able to detect DA with a detection limit of 0.02 μM , and good repeatability, reproducibility, stability, and selectivity were also achieved. Finally, the suitability of oxidized BP-SPCE for the analysis of biological samples was assessed by the successful determination of DA in spiked urine samples with a very high reproducibility and good recoveries.

Thus, these exceptional features allow us to conclude that oxidized BP-SPCE sensor is not only better than bare-SPCE but also than BP-SPCE stored in anhydrous atmosphere for dopamine electrochemical sensing as well as for other electrochemical active compounds positively charged at the working pH. Moreover, the intrinsic advantages of the SPEs as a support, i.e., disposability, low-cost, commercial availability, and the non-need of previous polishing before the BP attachment, contribute to add value to the developed BP sensor.

Taking into account the chemical and electrostatic nature of the modification produced in layered BP by the oxidation process, we believe that the enhancement of the sensing power is not exclusive of DA. On the contrary, it could be extensive to many other polar or ionizable substances, a point that should be carefully investigated.

This work opens up many possibilities for studying the performance of BP based-sensors for electrochemical sensing at ambient conditions.

Credit author statement

María A. Tapia: Methodology; Formal analysis; Investigation; Visualization, Rui Gusmão: Conceptualization; Methodology; Formal analysis; Writing - original draft; Visualization; Supervision; Resources, Clara Pérez-Ràfols: Methodology; Writing - review & editing; Visualization, Xavier Subirats: Methodology; Writing - review & editing; Visualization, Núria Serrano: Conceptualization; Methodology; Formal analysis; Writing - original draft; Visualization; Supervision; Resources, Zdeněk Sofer: Methodology; Writing - review & editing; Visualization; Resources, José Manuel Díaz-Cruz: Methodology; Formal analysis; Validation; Writing - review & editing; Visualization; Resources.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work is supported by the Ministry of Science and Innovation of Spain (Project PID2019-107102RB-C22) and the Generalitat de Catalunya (Project 2017SGR311). M.A.T. would like to thank the Peruvian National Program of Scholarships and Student Loans (PRONABEC) for her Ph.D grant (Beca Presidente de la República – 343245). M.A.T. appreciates the support of the Water Research Institute (IdRA) of the University of Barcelona. Financial support from the Czech Science Foundation (Project GACR No 1919-26910X) is also gratefully acknowledged.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123036>.

References

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183–191, <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666–669, <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- [3] X. Ge, Z. Xia, S. Guo, Recent advances on black phosphorus for biomedicine and biosensing, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1900318, <https://doi.org/10.1002/adfm.201900318>.
- [4] A. Gupta, T. Sakthivel, S. Seal, Recent development in 2D materials beyond graphene, *Prog. Mater. Sci.* 73 (2015) 44–126, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.002>.
- [5] M.A. Tapia, R. Gusmão, N. Serrano, Z. Sofer, C. Ariño, J.M. Díaz-Cruz, M. Esteban, Phosphorene and other layered pnictogens as a new source of 2D materials for electrochemical sensors, *TRAC Trends Anal. Chem.* 139 (2021) 116249, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116249>.
- [6] M.A. Tapia, C. Pérez-Ràfols, R. Gusmão, N. Serrano, Z. Sofer, J.M. Díaz-Cruz, Enhanced voltammetric determination of metal ions by using a bismuthene-modified screen-printed electrode, *Electrochim. Acta* 362 (2020) 137144, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137144>.
- [7] C.R. Ryder, J.D. Wood, S.A. Wells, M.C. Hersam, Chemically tailoring semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides and black phosphorus, *ACS Nano* 10 (2016) 3900–3917, <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01091>.
- [8] S. Kuriajose, T. Ahmed, S. Balendhran, V. Bansal, S. Sriram, M. Bhaskaran, S. Wallia, Black phosphorus: ambient degradation and strategies for protection, *2D Mater.* 5 (2018), 032001, <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aab810>.
- [9] R. Gusmão, Z. Sofer, M. Pumera, Black phosphorus rediscovered: from bulk material to monolayers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 8052–8072, <https://doi.org/10.1002/anie.201610512>.
- [10] A. Castellanos-Gomez, Black phosphorus: narrow gap, wide applications, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4280–4291, <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01686>.
- [11] S. Zhang, S. Guo, Z. Chen, Y. Wang, H. Gao, J. Gómez-Herrero, P. Ares, F. Zamora, Z. Zhu, H. Zeng, Recent progress in 2D group-VA semiconductors: from theory to experiment, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 982–1021, <https://doi.org/10.1039/c7cs00125h>.
- [12] T. Ahmed, S. Balendhran, N. Karim, E.L.H. Mayes, M.R. Field, R. Ramanathan, M. Singh, V. Bansal, S. Sriram, M. Bhaskaran, S. Wallia, Degradation of black phosphorus is contingent on UV – blue light exposure, *Npj 2D Mater. Appl.* 1 (2017) 18, <https://doi.org/10.1038/s41699-017-0023-5>.
- [13] A. Favron, E. Gaufrès, F. Fossard, A.L. Phaneuf-Lahaureux, N.Y.W. Tang, P. L. Lévesque, A. Loiseau, R. Leonelli, S. Francoeur, R. Martel, Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus, *Nat. Mater.* 14 (2015) 826–832, <https://doi.org/10.1038/nmat4299>.
- [14] S. Wallia, Y. Sabri, T. Ahmed, M.R. Field, R. Ramanathan, A. Arash, Defining the role of humidity in the ambient degradation of few-layer black phosphorus, *2D Mater.* 4 (2017), 015025, <https://doi.org/10.1088/2053-1583/4/1/015025>.
- [15] G. Wang, W.J. Slough, R. Pandey, S.P. Karma, Degradation of phosphorene in air: understanding at atomic level, *2D Mater.* 3 (2016), 025011, <https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/2/025011>.
- [16] J.D. Wood, S.A. Wells, D. Jariwala, K. Chen, E. Cho, V.K. Sangwan, X. Liu, L. J. Lauhon, T.J. Marks, M.C. Hersam, Effective passivation of exfoliated black phosphorus transistors against ambient degradation, *Nano Lett.* 14 (2014) 6964–6970, <https://doi.org/10.1021/nl5032293>.
- [17] J. Yoon, Z. Lee, Effective passivation of black phosphorus under ambient conditions, *Appl. Microsc.* 47 (2017) 176–186, <https://doi.org/10.9729/am.2017.47.3.176>.
- [18] J. Miao, L. Cai, S. Zhang, J. Nah, J. Yeom, C. Wang, Air-stable humidity sensor using few-layer black phosphorus, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 10019–10026, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01833>.
- [19] W. Yuan, Y. Tang, K. Yang, Z. Hua, F. Yin, D. Xia, Gas sensing investigation on anthraquinone nanowire decorated phosphorene: enhanced stability in

- conjunction with superior sensitivity, *Chem. Eng. J.* 394 (2020) 124933, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124933>.
- [20] S. Wu, F. He, G. Xie, Z. Bian, J. Luo, S. Wen, Black Phosphorus: degradation favors lubrication, *Nano Lett.* 18 (2018) 5618–5627, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02092>.
- [21] T. Ahmed, S. Kuriakose, S. Abbas, M.J.S. Spencer, M.A. Rahman, M. Tahir, Y. Lu, P. Sonar, V. Bansal, M. Bhaskaran, S. Sriram, S. Wallia, Multifunctional optoelectronics via harnessing defects in layered black phosphorus, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1901991, <https://doi.org/10.1002/adfm.201901991>.
- [22] 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, <https://doi.org/10.1002/elan.200900571>.
- [23] H. Beitollahi, M. Safaei, S. Tajik, Application of graphene and graphene oxide for modification of electrochemical sensors and biosensors: a review, *Int. J. Nano Dimens. (IJND)* 10 (2019) 125–140, <https://doi.org/10.1016/j.jtrac.2015.07.008>.
- [24] M.O. Klein, D.S. Battagello, A.R. Cardoso, D.N. Hauser, J.C. Bittencourt, R. G. Correa, Dopamine: functions, signaling, and association with neurological diseases, *Cell. Mol. Neurobiol.* 39 (2019) 31–59, <https://doi.org/10.1007/s10571-018-0632-3>.
- [25] S.K. Arumugasamy, G. Chellasamy, S. Gopi, S. Govindaraju, K. Yun, Current advances in the detection of neurotransmitters by nanomaterials: an update, *Trends Anal. Chem.* 123 (2020) 115766, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115766>.
- [26] J. Wu, N. Mao, L. Xie, H. Xu, J. Zhang, Identifying the crystalline orientation of black phosphorus using angle-resolved Raman spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 2366–2369, <https://doi.org/10.1002/anie.201410108>.
- [27] R. Gesto, V. López-Puente, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, M.F. Proença, F. Buntia, D. Geraldo, M.C. Paiva, E. González-Romero, Enhanced electrochemical sensing of polyphenols by an oxygen-mediated surface, *RSC Adv.* 5 (2015) 5024–5031, <https://doi.org/10.1039/c4ra12660b>.
- [28] X. Ren, X. Yang, G. Xie, F. He, R. Wang, C. Zhang, D. Guo, J. Luo, Superlubricity under ultrahigh contact pressure enabled by partially oxidized black phosphorus nanosheets, *Npj 2D Mater. Appl.* 5 (2021) 44, <https://doi.org/10.1038/s41699-021-00225-0>.
- [29] V. Lloret, E. Nuin, M. Kohring, S. Wild, M. Löffler, C. Neiss, M. Krieger, F. Hauke, A. Görling, H.B. Weber, G. Abellán, A. Hirsch, Noncovalent functionalization and passivation of black phosphorus with optimized perylene diimides for hybrid field effect transistors, *Adv. Mater. Interfaces* 7 (2020) 2001290, <https://doi.org/10.1002/admi.202001290>.
- [30] G. Abellán, C. Neiss, V. Lloret, S. Wild, J.C. Chacón-Torres, K. Werbach, F. Fedt, H. Shiozawa, A. Görling, H. Peterlik, T. Pichler, F. Hauke, A. Hirsch, Exploring the formation of black phosphorus intercalation compounds with alkali metals, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 15267–15273, <https://doi.org/10.1002/anie.201707462>.
- [31] S.J. Gilliam, S.J. Kirkby, C.N. Merrow, D. Zeroka, A. Banerjee, J.O. Jensen, Raman spectroscopy of rhombohedral P4O10, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2892–2896, <https://doi.org/10.1021/jp027854l>.
- [32] J. Kang, J.D. Wood, S.A. Wells, J.H. Lee, X. Liu, K.S. Chen, M.C. Hersam, Solvent exfoliation of electronic-grade, two-dimensional black phosphorus, *ACS Nano* 9 (2015) 3596–3604, <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b01143>.
- [33] Q. Zhou, Q. Chen, Y. Tong, J. Wang, Light-induced ambient degradation of few-layer black phosphorus: mechanism and protection, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 11437–11441, <https://doi.org/10.1002/anie.201605168>.
- [34] ACD/Labs, Advanced Chemistry Development, Inc, Toronto, ON, Canada, 2014. www.acdlabs.com.
- [35] F. Mack, H. Bönisch, Dissociation constants and lipophilicity of catecholamines and related compounds, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* 310 (1979) 1–9, <https://doi.org/10.1007/BF00499868>.
- [36] K.H. Oh, S.W. Jung, K.S. Kim, Tracing the initial state of surface oxidation in black phosphorus, *Appl. Surf. Sci.* 504 (2020) 144341, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144341>.
- [37] C. Su, Z. Yin, Q.B. Yan, Z. Wang, H. Lin, L. Sun, W. Xu, T. Yamada, X. Ji, N. Zetsu, K. Teshima, J.H. Warner, M. Dinca, J. Hu, M. Dong, G. Su, J. Kong, J. Li, Waterproof molecular monolayers stabilize 2D materials, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 116 (2019) 20844–20849, <https://doi.org/10.1073/pnas.1909500116>.
- [38] M.T. Edmonds, A. Tadich, A. Carvalho, A. Ziletti, K.M. O'Donnell, S.P. Koenig, D. F. Coker, B. Özyilmaz, A.H.C. Neto, M.S. Fuhrer, Creating a stable oxide at the surface of black phosphorus, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 14557–14562, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01297>.
- [39] Z. Song, G. Sheng, Y. Cui, M. Li, Z. Song, C. Ding, X. Luo, Low fouling electrochemical sensing in complex biological media by using the ionic liquid-doped conducting polymer PEDOT: application to voltammetric determination of dopamine, *Microchim. Acta.* 186 (2019) 220, <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3340-x>.
- [40] F.T. Patrice, L.J. Zhao, E.K. Fodjo, D.W. Li, K. Qiu, Y.T. Long, Highly sensitive and selective electrochemical detection of dopamine using hybrid bilayer membranes, *ChemElectroChem* 6 (2019) 634–637, <https://doi.org/10.1002/celec.201801367>.
- [41] H.Y. Yue, H.J. Zhang, S. Huang, X.X. Lu, X. Gao, S.S. Song, Z. Wang, W.Q. Wang, E. H. Guan, Highly sensitive and selective dopamine biosensor using Au nanoparticles-ZnO nanowire arrays/graphene foam electrode, *Mater. Sci. Eng. C* 108 (2020) 110490, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110490>.
- [42] L. Wang, R. Yang, L. Qu, P. de B. Harrington, Electrostatic repulsion strategy for high-sensitive and selective determination of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid, *Talanta* 210 (2020) 120626, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120626>.
- [43] C. Yang, X. Sun, C. Zhang, M. Liu, Green synthesis of Co-Ni hollow spheres for its electrochemical detection of dopamine, *J. Nanoparticle Res.* 22 (2020) 55, <https://doi.org/10.1007/s11051-020-4775-z>.
- [44] Y. Veera Manohara Reddy, B. Sravani, H. Maseed, T. Luczak, M. Osińska, L. Subramanyamsarma, V.V.S.S. Srikanth, G. Madhavi, Ultrafine Pt-Ni bimetallic nanoparticles anchored on reduced graphene oxide nanocomposites for boosting electrochemical detection of dopamine in biological samples, *New J. Chem.* 42 (2018) 16891–16901, <https://doi.org/10.1039/c8nj03894e>.
- [45] E. Bahrami, R. Amini, S. Vardak, Electrochemical detection of dopamine via pencil graphite electrodes modified by Cu/Cu₂O nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 855 (2021) 157292, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157292>.
- [46] S. Deepa, B.E. Kumara Swamy, K. Vasantakumar Pai, Electrochemical sensing performance of citricolline sodium modified carbon paste electrode for determination of dopamine and serotonin, *Mater. Sci. Energy Technol.* 3 (2020) 584–592, <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.06.001>.
- [47] L.V. da Silva, N.D. dos Santos, A.K.A. de Almeida, D.D.E.R. dos Santos, A.C. F. Santos, M.C. França, D.J.P. Lima, P.R. Lima, M.O.F. Goulart, A new electrochemical sensor based on oxidized capsaicin/multi-walled carbon nanotubes/glassy carbon electrode for the quantification of dopamine, epinephrine, and xanthurenic, ascorbic and uric acids, *J. Electroanal. Chem.* 881 (2021) 114919, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114919>.
- [48] Z. Qiu, T. Yang, R. Gao, G. Jie, W. Hou, An electrochemical ratiometric sensor based on 2D MOF nanosheet/Au/polyxanthurenic acid composite for detection of dopamine, *J. Electroanal. Chem.* 835 (2019) 123–129, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.01.040>.
- [49] R. Zribi, R. Maalej, R. Gillibert, M.G. Donato, P.G. Gucciardi, S.G. Leonardi, G. Neri, Simultaneous and selective determination of dopamine and tyrosine in the presence of uric acid with 2D-MoS₂ nanosheets modified screen-printed carbon electrodes, *FlatChem* 24 (2020) 100187, <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2020.100187>.
- [50] N. Murugan, R. Jerome, M. Preethika, A. Sundaramurthy, A.K. Sundaramoorthy, 2D-titanium carbide (MXene) based selective electrochemical sensor for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *J. Mater. Sci. Technol.* 72 (2021) 122–131, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.07.037>.
- [51] R. Ramachandran, X. Leng, C. Zhao, Z.X. Xu, F. Wang, 2D siloxene sheets: a novel electrochemical sensor for selective dopamine detection, *Appl. Mater. Today.* 18 (2020) 100477, <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100477>.
- [52] N. Arif, S. Gul, M. Sohail, S. Rizwan, M. Iqbal, Synthesis and characterization of layered Nb₂C MXene/ZnS nanocomposites for highly selective electrochemical sensing of dopamine, *Ceram. Int.* 47 (2021) 2388–2396, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.081>.
- [53] Q.-J. Gong, H.-X. Han, Y.-D. Wang, C.-Z. Yao, H.-Y. Yang, J.-L. Qiao, An electrochemical sensor for dopamine detection using poly-tryptophan composited graphene on glassy carbon as the electrode, *N. Carbon Mater.* 35 (2020) 34–41, [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(20\)60473-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(20)60473-5).
- [54] K. Wu, J. Fei, S. Hu, Simultaneous determination of dopamine and serotonin on a glassy carbon electrode coated with a film of carbon nanotubes, *Anal. Biochem.* 318 (2003) 100–106, [https://doi.org/10.1016/S0003-2697\(03\)00174-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2697(03)00174-X).

Capítulo 7. Aplicación del fosforeno como modificador de electrodos serigrafiados para la determinación de compuestos orgánicos

Como ya se ha comentado en la introducción, el fosforeno ha sido el punto de partida de la investigación referente a los materiales 2D pnictógenos. Sus propiedades electrónicas y su alta anisotropía lo posicionan como un material con mucha versatilidad para aplicaciones en ámbitos tan diferentes como, por ejemplo, el campo biomédico, de los (bio)sensores o el de la tribología²¹³.

Respecto a las aplicaciones en el campo de los sensores y biosensores, es importante destacar que el fosforeno, a diferencia de otros materiales 2D como el bismuteno o el antimoneno tiene una ventana de potenciales de trabajo (*band gap*) más amplia. La amplitud del *band gap* varía en función del número de láminas de fosforeno (Figura 32), en consecuencia, cuando el material es multilámina su *band gap* se limita a 0,3 V, mientras que el

fosforeno monolámina puede llegar a $2,0\text{V}$ ²¹⁴. Esta ventana más amplia permite que se puedan determinar compuestos orgánicos, entre ellos, biomoléculas²¹⁵, principios activos²¹⁶ y toxinas²¹⁷.



Figura 32. Esquema de relación entre el número de láminas y el *band gap*.

El fosforeno, a pesar de ser uno de los alótropos más estables del fósforo, ha sido catalogado como un material que se degrada fácilmente en presencia de luz, oxígeno o agua²¹⁸. Los estudios de estabilidad de este material son diversos, con aproximaciones computacionales y experimentales, explicando cada uno diferentes vías de degradación según el agente degradante (luz²¹⁹, agua¹⁷¹ u oxígeno²²⁰).

Si bien, en la actualidad, no hay un claro consenso respecto a cuál de los factores medioambientales es el mayor causante de la degradación de este nanomaterial. Según un estudio realizado por Moreno *et al.* (2016), la degradación depende del número de capas apiladas de nanomaterial. El fosforeno con mayor cantidad de láminas apiladas evidenció menor

degradación frente a la exposición al aire en comparación con el de menor número de láminas apiladas.²²¹ Algunos estudios consideran que la degradación disminuye las propiedades intrínsecas del nanomaterial, limitando el tiempo de vida útil del dispositivo que lo contenga. Entre las metodologías para aumentar la estabilidad del fosforeno se incluyen, entre otras, la pasivación²²², la encapsulación²²³ y la funcionalización del nanomaterial²²⁴.

Contrario a estos estudios, existen artículos científicos que confirman las mejoras en las propiedades del fosforeno cuando se encuentra en estado oxidado como, por ejemplo, el aumento de sus propiedades tribológicas de lubricación^{213,225}. En el campo biomédico, el fosforeno es un material muy estudiado por ser biocompatible y, además, su degradabilidad es ventajosa al convertirlo en un material bio seguro que se puede eliminar fácilmente tras actuar como agente fototérmico y fotodinámico en terapias anticancerígenas²²⁶. Adentrándonos en el campo de los sensores, el fosforeno parcialmente oxidado se ha utilizado como parte de un compuesto fotoactivo para la determinación de micro RNA-21, concluyendo que la oxidación del fosforeno incrementa la fotocorriente, probablemente por la formación de una hetero unión entre los óxidos del fósforo y el fosforeno.²²⁷

En el artículo que figura en la presente tesis doctoral se estudiaron las posibilidades del fosforeno oxidado para la detección electroquímica de una sustancia modelo como es la dopamina. Para ello, se desarrolló un electrodo de carbono serigrafiado modificado con fosforeno y se evaluó el efecto de la degradación del fosforeno en su comportamiento analítico para la determinación voltamperométrica de dopamina. Se compararon los

parámetros analíticos a diferentes tiempos de oxidación y condiciones de almacenamiento. Finalmente evaluó la aplicabilidad del electrodo modificado con fosforeno que presentó el mejor comportamiento analítico para la determinación de dopamina en una muestra de orina.

7.1 Modificación del SPCE con fosforeno

En primer lugar, se modificaron diferentes SPCEs con suspensiones en agua desoxigenada de diferentes concentraciones de fosforeno (0,75; 1,0; 1,25; 1,5 mg mL⁻¹). La concentración óptima de modificador se determinó comparando las señales voltamperométricas para una concentración de 1 μM de dopamina. La determinación se realizó en una solución de tampón fosfato 0,1 M a pH 7 (Figura 2 del artículo).

La concentración de modificador con la que se obtuvo una mejor señal voltamperométrica fue de 1,25 mg mL⁻¹, evidenciándose un pico bien definido correspondiente a la señal de la dopamina.

La caracterización del electrodo modificado se realizó por SEM / EDS (Figura 1C del artículo). Cabe destacar que el fosforeno es un modificador de color similar al del carbono del SPCE. Sin embargo, ostenta un ligero brillo por lo que se puede distinguir a simple vista la modificación efectuada en la superficie del electrodo. Por medio del mapeo de elementos se pudo observar además que la modificación se produjo de manera homogénea en la superficie del SPCE (Figura 3C del artículo).

7.2 Evaluación de la estabilidad

Como ya se ha comentado anteriormente, el principal inconveniente de trabajar con fosforeno es su inestabilidad química y su tendencia a degradarse fácilmente en condiciones ambientales, lo que conlleva la formación de especies de fósforo oxidado ²²⁸. Esta degradación del fosforeno puede resultar en una disminución de la respuesta del analito y por lo tanto restringe su uso para aplicaciones de detección electroquímica, lo que hace necesaria la implementación de estrategias que busquen preservar las propiedades intrínsecas del fosforeno. Si bien es cierto, que algunos trabajos científicos también demuestran que para algunas aplicaciones el fosforeno oxidado da lugar a un aumento de la respuesta del analito. Así pues, este comportamiento dual de este nanomaterial hace esencial un estudio de la estabilidad del electrodo SPCE modificado con fosforeno (BP-SPCE) aplicado a la determinación voltamperométrica de dopamina como analito modelo.

Con este objetivo, se evaluaron diariamente y por triplicado SPCEs sin modificar (Bare-SPCE) y BP-SPCE durante un intervalo de 15 días. Un conjunto de BP-SPCE y SPCE se almacenaron a 25 °C en la estufa, en presencia de oxígeno y humedad. Adicionalmente, se evaluó otro conjunto de BP-SPCE almacenados en la estufa a la misma temperatura, pero en condiciones de vacío como electrodos de control.

La señal voltamperométrica de dopamina obtenida por los Bare-SPCE se mantuvo constante en el tiempo, mientras la señal obtenida por el BP-SPCE almacenado al vacío tuvo una ligera tendencia a disminuir a lo largo del tiempo (Figura 3 del artículo). Por el contrario, la señal obtenida por los BP-SPCE almacenados en presencia de oxígeno y humedad cambió

drásticamente conforme pasaron los días: al segundo día, hubo un ligero incremento de la señal que fue en aumento hasta el décimo día. A partir del día 10 la señal se estabilizó.

Con el objetivo de evaluar voltamperométricamente la cantidad de fosforeno no oxidado, durante los diferentes días, se aplicó un barrido de potenciales positivos a los BP-SPCE almacenados con y sin vacío (Figura 3B del artículo). El pico de oxidación del fosforeno se puede observar a un potencial de 0,3 V. En el día 0 se observó en ambos electrodos un pico grande y definido correspondiente al fosforeno no oxidado presente en la superficie del electrodo de trabajo. Sin embargo, en los BP-SPCE almacenados sin vacío, desde el primer día, se aprecia una disminución de este pico de oxidación hasta llegar al día 14, en que ya no se ve la señal relativa al fosforeno. En cambio, los BP-SPCE almacenados en vacío presentaron el pico correspondiente a la oxidación del fosforeno a lo largo de todo el periodo estudiado.

Al comparar las señales voltamperométricas de la dopamina (Figura 3C del artículo) obtenidas utilizando un Bare-SPCE con las proporcionadas por los BP-SPCE almacenados sin vacío se observa que la señal obtenida con el BP-SPCE se incrementa conforme van pasando los días. Se pudo establecer que la señal del área del pico de la dopamina entre el BP-SPCE en el día 0 (BP-SPCE_{0 días}) y el BP-SPCE después de 10 días de almacenamiento (BP-SPCE_{10 días}) en la estufa en presencia de oxígeno y humedad se quintuplicó, del mismo modo que se pudo observar que entre el día 10 y 14 de almacenamiento la señal de la dopamina es similar.

De estos resultados, se puede inferir que el proceso de oxidación del fosforeno es más intenso en los primeros días de exposición al oxígeno y

humedad, así como que este proceso de oxidación es el causante del incremento de la señal de la dopamina, ya que, cuanto menor es el pico de oxidación del BP, mayor es la señal obtenida para la dopamina. Los BP-SPCE almacenados en vacío también presentaron el pico correspondiente a la oxidación del fosforeno a lo largo del periodo estudiado.

7.3 Caracterización

Con la finalidad de caracterizar los cambios que ocurrían en el nanomaterial que recubría la superficie del electrodo durante el tiempo de almacenamiento, se realizaron estudios de caracterización microscópica y espectroscópica del fosforeno mediante SEM-EDS, Raman y XPS. En la Tabla 10 encontramos un resumen comparativo de las características más destacadas entre el BP-SPCE_{0días} y el BP-SPCE con 14 días de almacenamiento (BP-SPCE_{14días}) según las diferentes técnicas de caracterización.

Según los experimentos realizados, se puede deducir que el incremento en la señal de la dopamina se debe a las interacciones entre esta molécula y el fosforeno oxidado. La dopamina es una molécula poliprótica con un grupo amino básico y dos grupos hidroxilo fenólicos potencialmente ácidos. Así pues, se calcularon sus valores de pK_a mediante el software ACD/Labs, obteniendo diferentes valores según el módulo utilizado: $10,1 \pm 0,1$; $9,4 \pm 0,3$ y $12,7 \pm 0,2$ respectivamente para el algoritmo Clásico, y $8,6 \pm 0,4$; $10,5 \pm 0,4$ y $14,3 \pm 0,4$ según el algoritmo GALAS. Por medio de una búsqueda bibliográfica se encontró un trabajo en el que se reportaron los valores de pK_a de la dopamina, determinados experimentalmente por potenciometría, siendo 8,88 y 10,39 para el grupo amino y el primer grupo hidroxilo

fenólico, respectivamente²²⁹. Estos resultados confirmaron que la estimación de pK_a proporcionada por el módulo GALAS era buena. Así pues, se pudo concluir que al pH experimental de 7, el 99 % de la dopamina se encuentra totalmente protonada (y por lo tanto cargada positivamente), haciendo evidente la interacción electrostática entre la superficie del fosforeno oxidado con una gran densidad electrónica y el grupo amino protonado de la dopamina (Figura 33). Estas interacciones de tipo $P-O^- - NH_3^+ - R$ ya fueron estudiadas y reportadas por Su *et al* como mecanismo para mejorar la estabilidad del fosforeno²³⁰.

Con el fin de confirmar que el incremento de la señal voltamperométrica de la dopamina se debía a esta interacción electrostática con el fosforeno oxidado, se estudiaron otras moléculas. Entre ellas, se escogieron el ácido ascórbico y la epinefrina, las cuales al pH experimental de trabajo tienen carga negativa y positiva respectivamente. En el caso de la epinefrina se observó también un aumento de su señal voltamperométrica con el electrodo BP-SPCE_{10 días}, mientras que en el caso de la determinación de ácido ascórbico la señal producida por el electrodo BP-SPCE_{10 días} fue inferior a la del electrodo BP-SPCE_{0 días} (Figura 33). Estos resultados corroboraron que analitos cargados positivamente, como es el caso de la dopamina o la epinefrina, generan atracción electrostática con el fosforeno oxidado. Por lo contrario, en el caso de analitos cargados negativamente como el ácido ascórbico (a pH = 7) habría repulsión entre las cargas negativas del analito y las del fosforeno oxidado presente en la superficie del electrodo de trabajo

Tabla 10. Comparación de las características encontradas entre el BP-SPCE_{0días} y el BP-SPCE_{14días}.

Técnicas de caracterización	BP-SPCE _{0días}	BP-SPCE _{14días}
SEM / EDS	• Fósforo en la superficie del electrodo de trabajo. • Ratio atómico de P/O = 26.	• Incremento del elemento oxígeno en la superficie modificada con fosforeno. • Ratio atómico de P/O = 7. • Gotas de humedad en los bordes de las láminas de fosforeno.
Raman	• Picos A¹_g, B²_g y A²_g, característicos de la presencia de fósforo con estructura cristalina ortorrómbica.	• Picos ubicados en el intervalo de 800 – 900 cm⁻¹ identificados como modos vibracionales de moléculas P_xO_y.
XPS	• Doblete característico de enlaces P-P. • Porcentaje de enlaces tipo P-O = 20 %.	• Incremento del pico a 134-136 eV de energía de enlace atribuible a enlaces tipo P-O. • Porcentaje de enlaces tipo P-O = 35 %.

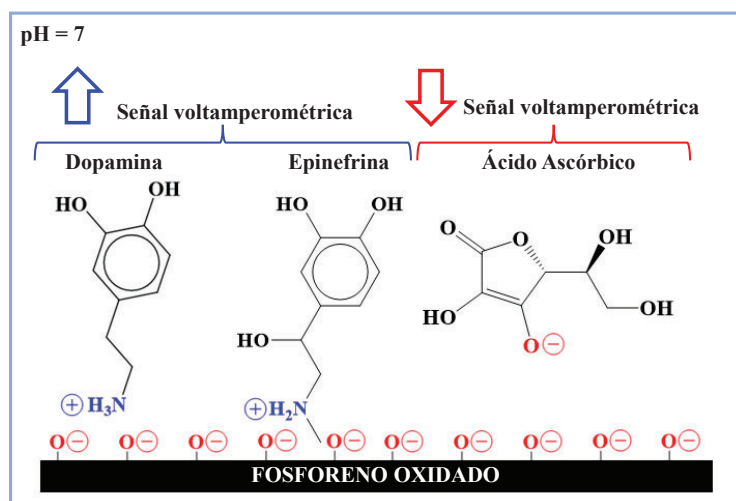


Figura 33. Esquema de la interacción entre la dopamina, la epinefrina y el ácido ascórbico, con el fosforeno oxidado a pH 7.

7.4 Análisis de los parámetros de calibrado y aplicación a muestras reales

La Tabla 1 del artículo, expone los parámetros de calidad analítica obtenidos a partir de las determinaciones por DPV de la dopamina para cada uno de los electrodos estudiados, tanto el Bare-SPCE como los modificados con fosforeno (BP-SPCE).

Primeramente, la repetitividad expresada como desviación estándar relativa (% RSD), se obtuvo a partir de las medidas sucesivas de una concentración de $0,8 \mu\text{M}$ de dopamina con un mismo sensor. Como resultado, se puede señalar que todos los electrodos estudiados tienen un valor de RSD muy cercano al 1 %, demostrando una buena repetitividad, sobre todo los electrodos BP- SPCE_{10 días} y BP-SPCE_{14 días} con valores de 0,9 y 1,1 %, respectivamente.

En relación con la reproducibilidad, esta se llevó a cabo midiendo una concentración de $0,8 \mu\text{M}$ de dopamina mediante tres sensores diferentes. La reproducibilidad del Bare-SPCE, del BP-SPCE_{10 días} y del BP-SPCE_{14 días} tiene valores similares, siendo el BP-SPCE_{14 días} el más reproducible de ellos, con un 2,5 %. Los electrodos modificados con fosforeno y almacenados durante menos de 10 días tienen una menor reproducibilidad, la cual se puede explicar debido a que la capa de fosforeno oxidado aún está en formación en comparación a la de los electrodos con mayor tiempo de almacenamiento ²²⁸.

A partir de las curvas de calibrado realizadas se calcularon los siguientes parámetros analíticos: sensibilidad, ordenada al origen, R^2 , intervalo de linealidad, LOD y LOQ. Al evaluar la sensibilidad obtenida para los diferentes electrodos estudiados se puede observar que el electrodo con la menor sensibilidad es el Bare-SPCE. Respecto a los electrodos modificados con fosforeno, se puede establecer que la sensibilidad se incrementó a medida que aumentaba el tiempo de almacenamiento, pero que a partir de los 10 días ésta se estabilizó. La sensibilidad del BP-SPCE_{10 días} es 5 veces mayor que la del Bare-SPCE. Este incremento en la sensibilidad se puede observar tanto en la Figura 3C (del artículo) como en la Figura 34(B-F), en donde para una misma escala se puede contrastar que los electrodos con mayor tiempo de almacenamiento producen las señales voltamperométricas más grandes. En la Figura 34 se puede observar los picos definidos de la dopamina cuando es determinada con el electrodo Bare-SPCE a una mayor escala (5:1).

Respecto a los valores del LOD, se evidenció que los BP-SPCE daban lugar a una mejora del LOD respecto al del Bare-SPCE, reduciéndose el valor

del LOD en un tercio en el electrodo BP-SPCE₀ días, y a la mitad en los electrodos modificados con mayor tiempo de almacenamiento. Esta disminución en el LOD se ve también reflejada en el LOQ, el cual disminuye progresivamente en los electrodos modificados con mayor tiempo de almacenamiento. Del mismo modo, el intervalo de linealidad de los electrodos BP-SPCE₁₀ días y BP-SPCE₁₄ días es más amplio permitiendo determinar concentraciones de hasta 4,16 μM de dopamina.

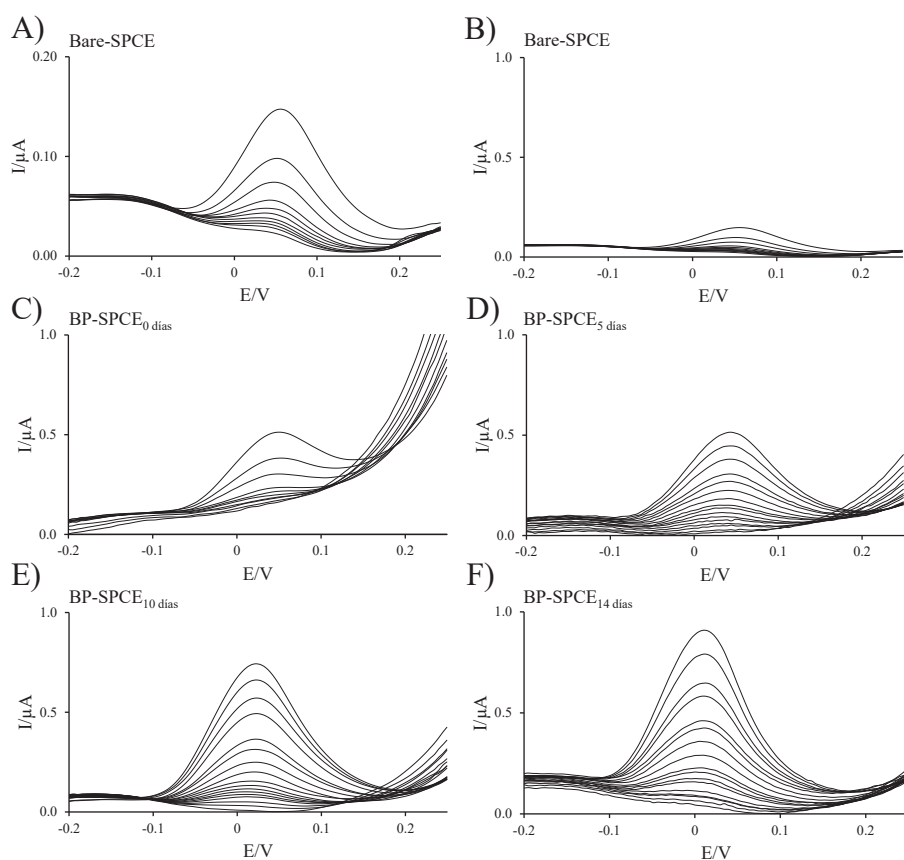


Figura 34. Voltamperogramas DP de las curvas de calibrado para los electrodos: A) Bare-SPCE (escala 5:1), B) Bare-SPCE (escala 1:1), C) BP-SPCE₀ días, D) BP-SPCE₅ días, E) BP-SPCE₁₀ días y F) BP-SPCE₁₄ días.

En cuanto a la selectividad de BP-SPCE, se evaluó mediante el análisis de compuestos interferentes habituales, como el ácido ascórbico, el ácido úrico, el ácido salicílico, el paracetamol, la epinefrina, la serotonina y el ibuprofeno. La adición de ácido ascórbico, epinefrina y serotonina dio lugar a una variación significativa de la señal voltamperométrica de la dopamina. Específicamente, la señal voltamperométrica de la dopamina aumentó con la adición, incluso en proporciones más bajas, de ácido ascórbico y epinefrina debido al potencial de oxidación similar al de la dopamina. Esto hace que interfiera con la señal de ésta y además cabe recordar que, la epinefrina a pH 7 está cargada positivamente por lo que genera una atracción positiva con el fosforeno. En el caso de la serotonina, esta molécula al pH experimental está también cargada positivamente y tiene un potencial de oxidación mayor al de la dopamina. En este caso se observó que a ratios pequeños se pueden determinar ambos analitos. Sin embargo, desde una ratio de 1:1 la señal de la dopamina disminuye, mientras que la señal de la serotonina crece. Este escenario se puede deber a un mecanismo de adsorción competitiva. Cabe señalar que estos efectos de interferencia en la señal de respuesta de la dopamina fueron similares para BP-SPCE₀ días y BP-SPCE₁₀ días aunque algo más acentuados en el caso de BP-SPCE₁₀ días. Otras sustancias, cuyos potenciales de oxidación aparentemente eran distintos a los de la DA, no parecieron afectar la determinación.

La aplicabilidad del BP-SPCE₁₀ días se evaluó mediante la determinación de dopamina en una muestra biológica (orina) fortificada con 1 μ M de dopamina mediante el método de la adición estándar. Cabe resaltar que en las medidas que se realizaron de la muestra de orina sin fortificar no se encontró ningún tipo de señal atribuible a la dopamina. Sin embargo, tanto en las soluciones de la muestra fortificada como en las cuatro adiciones de

estándar se evidenció un pico correspondiente a la oxidación de la dopamina (Figura 7 del artículo). Los resultados obtenidos fueron muy satisfactorios con buena reproducibilidad (2,94 %, RSD), una concentración encontrada de dopamina de 1,02 (0,03) μM y con un porcentaje de recuperación del 101,5 %.

Enhanced voltammetric determination of metal ions by using a bismuthene-modified screen-printed electrode

M. A. Tapia, C. Pérez-Ràfols, R. Gusmão, N. Serrano, Z. Sofer, J. M.

Díaz-Cruz

Electrochimica Acta 362 (2020) 137144

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137144>



Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/electacta

Research Paper

Enhanced voltammetric determination of metal ions by using a bismuthene-modified screen-printed electrode

María A. Tapia^a, Clara Pérez-Ràfols^a, Rui Gusmão^{b,*}, Núria Serrano^{a,c,*}, Zdeněk Sofer^b, José Manuel Díaz-Cruz^{a,c}^a Department of Chemical Engineering and Analytical Chemistry, University of Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028-Barcelona, Spain^b Department of Inorganic Chemistry, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic^c Water Research Institute (IdRA), University of Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028-Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 July 2020

Revised 18 September 2020

Accepted 18 September 2020

Available online 22 September 2020

Keywords:

Bismuthene

Layered materials

Bismuth electrodes

Screen-printed electrodes

Stripping voltammetry

ABSTRACT

A new bismuthene carbon-based screen-printed electrode (2D Bi_{exf}-SPCE) was easily prepared, taking advantage of the strongest features of exfoliated layered bismuth (bismuthene) for metal ions detection by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). An exfoliated bismuth suspension was drop-casted on the working electrode surface of a screen-printed carbon electrode (SPCE), giving rise to the 2D Bi_{exf}-SPCE. It was microscopically and analytically examined and compared not only with bare SPCE but also with other bismuth-based screen-printed sensors that report good analytical performance, i.e., bismuth nanoparticle-modified SPCE (BiNP-SPCE) and sputtered bismuth SPE (Bi_{sp}SPE). Under improved conditions and for a 120 s preconcentration time, the sensor exhibits good correlation between peak area and metal concentration in the range 0.2–25.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ for both Pb(II) and Cd(II) with LODs (3 times the standard deviation of the intercept over the slope of the linear calibration curve) of 0.06 and 0.07 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Pb(II) and Cd(II), respectively. 2D Bi_{exf}-SPCE has been successfully applied to a certified estuarine water reference material with excellent trueness and remarkable reproducibility.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Since the introduction by Wang et al. in 2000 of a bismuth-film electrode for the voltammetric determination of metal ions [1], bismuth-based electrodes have turned into an interesting, meaningful, and extensively applied substitute to conventional mercury electrodes for determinations of electroanalytical nature. This is due to the good characteristics of bismuth-based electrodes, i.e., a minimum environmental risk and comparable performances as those exhibited by mercury electrodes [2–4].

When designing a bismuth-based electrode, three main aspects have to be considered: i) the support on which the modification will take place; ii) the bismuth-based modifier to be used, and iii) the selected modification process. In this sense, the significant advances achieved lately in the area of screen-printed electrodes (SPEs) have enabled the development of bismuth-based screen-printed electrodes (BiSPE) [4], which have huge advantages over the most traditional bismuth-based glassy carbon electrodes (BiGCE), mainly derived from the intrinsic characteristics of the

SPEs [5–9]. Regarding bismuth-based modifiers and the modification methods, five general processes are well-recognized [10]: (i) method by *in-situ* plating: the device is submerged into the sample solution that contains Bi(III) ions and during the analysis, bismuth is electrochemically placed on the working electrode; (ii) method by *ex-situ* plating: the electrode is submerged into a solution of Bi(III) and, after the use of a suitable potential, Bi(III) ions are reduced to Bi in its metallic state and electrodeposited on the surface of the electrode; then, the resulted bismuth electrode is rinsed accurately with deionized water and submerged into the sample solution; (iii) the “bulk” approach: the bismuth modification is carried out during the electrode preparation and entails the preparation of a mix containing both the carbon substrate and a bismuth precursor; then, the precursor of bismuth is electrochemically reduced to Bi in its metallic state at a particular potential; (iv) the sputtering approach: a bismuth thin film is achieved by the Bi sputtering on a silicon platform; and (v) drop-casting approach: a drop of a bismuth-based modifier suspension is deposited on the working electrode and the solvent is allowed to evaporate in a controlled manner.

With the aim to enhance the properties of conventional bismuth-based electrodes, it should be taken into account the most recent advances in the field of nanomaterials. In this sense, it

* Corresponding author.

E-mail addresses: rui.gusmao@vscht.cz (R. Gusmão), nuria.serrano@ub.edu (N. Serrano).

is well-known the interest that 2D layered nanostructures have aroused in the last decade due to the strongest features of these materials such as their high surface area, excellent mobility, morphology tunability, and the possibility to modify their surface properties for many applications [11, 12]. Although graphene, transition-metal dichalcogenides (TMDs), and black phosphorus (BP) are the pioneers and most renowned 2D layered materials to be used as platforms due to their exceptional physical, chemical, and materials properties [13–16], recent research is concentrated on the development of new 2D materials based on other elements of the pnictogen group that assume a layered structure such as antimonene, bismuthene, and arsenene [14, 17–21]. Apart from their remarkable properties, the layered pnictogens are promising and anticipated to be viable materials for optoelectronic, spintronic, and thermoelectric applications. Indeed, recent works demonstrate that exfoliation of layered pnictogens by top-down methods, such as shear-force method, produces surfaces of high electrochemical activity [22–25], making them particularly valuable for electroanalytical purposes. The pnictogen bismuth crystallizes with a layered rhombohedral structure (Fig. 1A) and can subsequently be exfoliated by “top-down” strategies [26]. Thus, the use of such class of layered materials, particularly bismuthene, for the modification of voltammetric sensors will be one of the important goals of the present work as scarce literature exists regarding this subject. To the best of our knowledge, only a study has been reported by Lazanas et al. using a hybrid bismuthene/graphene film glassy carbon electrode for the voltammetric determination of metal ions [27].

However, this work aims to go further, taking advantage of both the excellent features of bismuthene as sensing material and the special characteristics of disposable SPEs in order to develop a new bismuthene carbon-based screen-printed electrode (2D Bi_{exf}-SPCE) for the determination of metal ions by stripping voltammetry. Exfoliated layered bismuth (bismuthene) morphology and chemistry were characterized, yielding few-layer, up to micron-size sheets with partial surface oxidation. Moreover, 2D Bi_{exf}-SPCE was microscopically and analytically described and compared not only with bare SPCE but also with the most standard bismuth-based SPEs that report better analytical performance, such as bismuth nanoparticle-modified SPCE (BiNP-SPCE) and sputtered bismuth SPE (Bi_{sp}SPCE). Finally, the developed 2D Bi_{exf}-SPCE being the greatest sensor was employed for the first time for the Pb(II) and Cd(II) ions simultaneous voltammetric determination in a certified estuarine water reference material.

2. Experimental section

2.1. Chemicals and solutions

High-purity layered bismuth (99.9%) was acquired from Alfa Aesar and isopropyl alcohol (99.9%) was obtained from PENTA s.r.o. (Czech Republic). Bismuth nanoparticles purified in acetone (1 mg mL⁻¹) with a mean BiNP diameter of 10 nm were purchased from Metrohm DropSens (Spain). All other chemicals used were of analytical quality and acquired from Merck (Germany). Pb(II) and Cd(II) standard solutions were prepared each day and diluted as needed from 10 mmol L⁻¹ stock solutions, prepared from the corresponding nitrate salts and standardized complexometrically. Acetic/acetate buffer solution (0.1 mol L⁻¹) was used for pH control. Milli-Q water with an electrical resistivity of 18.4 MΩ cm and collected from a Milli-Q plus 185 system (Millipore, Czech Republic) was employed in all experiments.

Certified estuarine water reference material (LGC6016) was acquired from LGC Standards (UK). The certificate of measurements states that the water sample was taken from the Severn Estuary (UK, close to Avonmout), which is a strongly industrialized region.

A filter with a membrane of 0.45 μm was used to filter the water sample and then it was acidified with concentrated nitric acid (pH 2). Certified constituents: Cd= 101 (2) μg L⁻¹; Cu= 190 (4) μg L⁻¹; Pb= 196 (3) μg L⁻¹; Mn= 976 (31) μg L⁻¹; Ni= 186 (3) μg L⁻¹; Zn= 55 μg L⁻¹; Ca= 220 mg L⁻¹; Mg= 570 mg L⁻¹; K = 180 mg L⁻¹; and Na= 4700 mg L⁻¹.

2.2. Instrumentation and procedures

2.2.1. Shear force exfoliation

Starting materials, rhombohedral layered bismuth crystals, were exfoliated by adapting a previously published procedure. Initially, 1 g of bismuth was sonicated in an ice bath for 5 min in 150 mL of a purged mixture of water 1:1 isopropanol (IPA) [23,28]. The Bi powders were then submitted to shear force exfoliation in a renewed liquid using an IKA T 18 digital Ultra Turrax with an immersion stainless-steel foot S18–19 G, at 20 krpm for 120 min. To prevent overheating and potentially boiling the solvent, ice cooling was used.

After shear exfoliation, the suspensions were put into 50 mL falcon tubes and centrifuged at 3 krpm for 20 min. Next, suspensions were divided into two separate phases with the top 75% of the dispersions containing exfoliated material. The exfoliated Bi (2D Bi_{exf}) was then vacuum dried at 40 °C for characterization and electrochemical sensing studies. The production yields from the top 75% of the suspensions were around 9%, consistent with previous results.

2.2.2. Characterization

The morphology of materials and modified electrodes were investigated using scanning electron microscopy (SEM) with an FEG electron source (Tescan Lyra dual-beam microscope). Elemental composition analysis was performed by using an EDX analyzer (X-MaxN) from Oxford Instruments. High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) was performed using an EFTEM Jeol 2200 FS microscope (Jeol, Japan). The absorbance spectra of aqueous 2D Bi_{exf} suspensions were acquired using a Lambda 850+ Uv/Vis Spectrophotometer (PerkinElmer, US). High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was acquired with a ESCAProbeP spectrometer (Omicron Nanotechnology Ltd., Germany). The atomic force microscopy (AFM) measurements were carried out on a Ntegra Spectra from NT-MDT. Dynamic Light scattering (DLS) was done with a Particle Sizer Analysette 22 NanoTec (Fritsch Laborgereätebau GmbH, Idar-Oberstein, SRN). An inVia Raman microscope (Renishaw, England) in backscattering geometry with CCD detector was used for Raman spectroscopy. DPSS laser (532 nm) with an applied power of 100% and 20x magnification objective was used for the streamline mapping of modified SPEs. Data acquisition, analysis, plots and images were obtained using WiRE software. Further experimental details are given in Supporting Information.

2.2.3. Preparation of modified SPEs

Bismuth nanoparticles suspension was prepared each day and diluted with water as required from the stock solution (1 mg mL⁻¹). Then, BiNP-SPCE was prepared by drop-casting 10 μL of BiNP solution on the working electrode surface of a carbon screen-printed electrode (SPCE) with a 4 mm diameter acquired from Metrohm DropSens (ref. 110, DS SPCE) and drying it for 30 min at 25 °C.

Exfoliated bismuth suspension should be freshly prepared with deoxygenated water from 2D Bi_{exf} and sonicated for 10 min at a temperature lower than 20 °C. We chose to use deoxygenated water for 2D Bi_{exf} suspensions taking into account reports of a faster and extensive degradation of layered pnictogen BP in the combined presence of oxygen, water and ambient light [17]. For the heavier

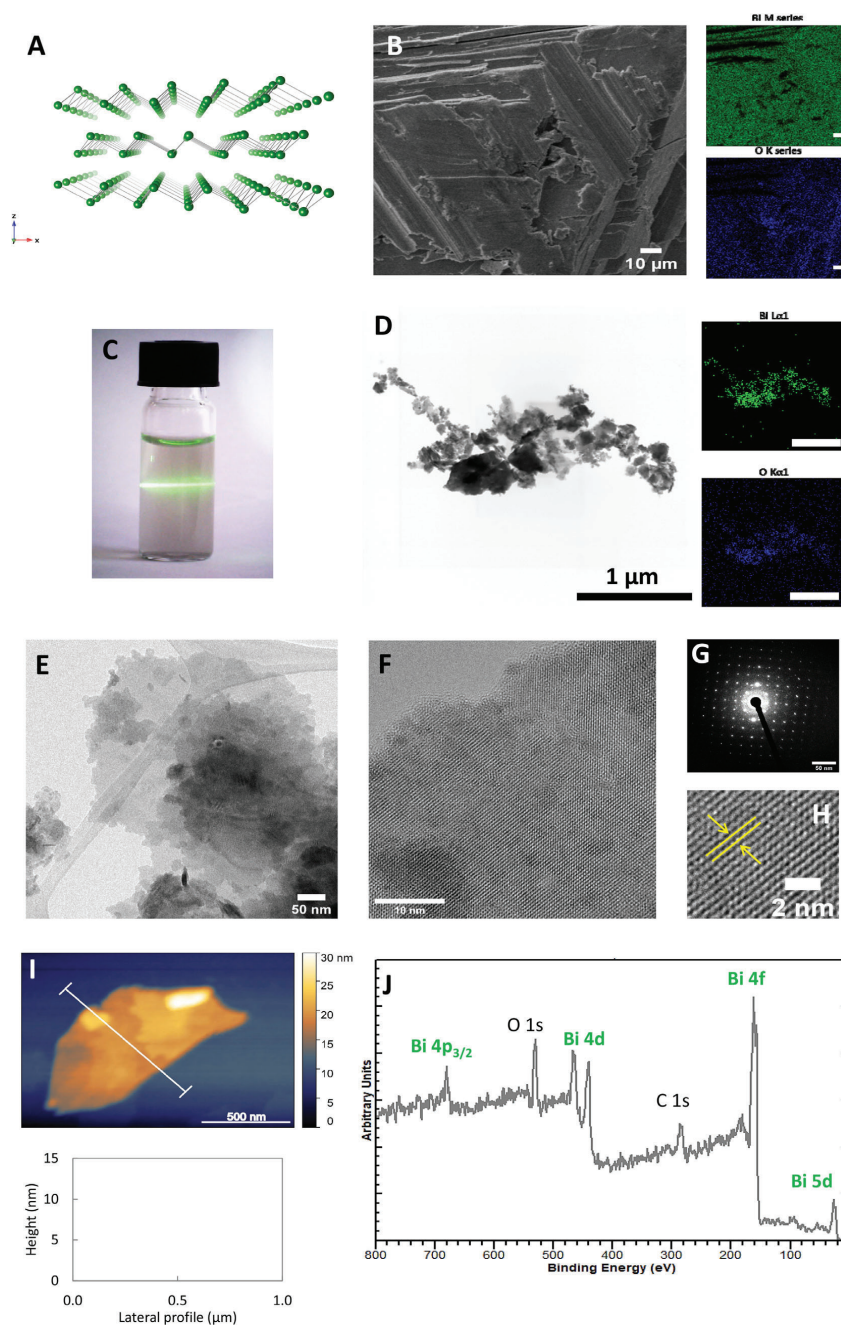


Fig. 1. A) Lateral view of the structure of rhombohedral layered bismuth. B) SEM micrograph of the starting Bi crystals with the respective mapping of Bi and O elements. Scale bars represent 10 μm . C) Photograph of the 2D Bi_{exf} aqueous suspension showing Tyndall effect. D) STEM micrograph of the 2D Bi_{exf} with the respective mapping of Bi and O elements. Scale bars represent 1 μm . (E-H) HR TEM micrographs and SAED pattern of 2D Bi_{exf} sheets. I) AFM image and respective height profile of a 2D Bi_{exf} flake. Scale bar represents 500 nm. J) XPS survey spectrum of 2D Bi_{exf}. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

pnictogens there is still a lack of definitive reports. Unless otherwise indicated, 2D Bi_{exf}-SPCE was prepared by drop-casting 5 μL of exfoliated bismuth suspension (2.5 mg mL⁻¹) on the working electrode surface of an SPCE and drying it for 30 min at 25 °C. 2D Bi_{exf}-SPCE can be stored (at least one week) under inert atmosphere and used on a different day without signs of stability loss or degradation.

Bi_{sp}SPE, supplied by Metrohm DropSens (ref. Bi10, DS SPE), was a thick film bismuth sensor prepared by the sputtering approach, with a 4 mm diameter. It can be employed as it is commercially purchased without any prior procedure before measurements.

2.2.4. Voltammetric measurements

All differential pulse anodic stripping voltammetric (DPASV) measurements of Pb(II) and Cd(II) were done in a computer-controlled $\mu\text{Autolab}$ System Type III (EcoChemie, The Netherlands) connected to a Metrohm 663 VA Stand (Metrohm, Switzerland) with an electrochemical software running system (GPES version 4.9, from EcoChemie).

Experiments were conducted at room temperature and without deaeration in an electrochemical cell with a three-electrode arrangement: a carbon auxiliary electrode, an Ag/AgCl/KCl (3 mol L⁻¹) reference electrode, and the corresponding working electrode previously prepared that was attached to the potentiostat with a flexible cable from Metrohm DropSens (ref. CAC).

The voltammetric parameters applied were as follows: 30 s of conditioning time (t_{cond}) at a conditioning potential (E_{cond}) of -0.5 V in order to electrochemically clean the working electrode surface between measurements, deposition potential (E_d) of -1.3 V for a deposition time (t_d) of 120 s applied with stirring, equilibration time (t_r) of 5 s, and potential sweep ranging from -1.3 to -0.5 V with a modulation time of 50 ms, step potential of 5 mV and pulse amplitude of 50 mV.

Before starting the measurements, repeated blank scanings were done (usually five times) until a regular background current was observed. Each experiment was performed with a new sensor unit.

The linear calibration plots for Pb(II) and Cd(II) simultaneous determination by DPASV on Bare-SPCE, BiNP-SPCE, Bi_{sp}SPE, and 2D Bi_{exf}-SPCE were done by increasing at the same time concentrations of Pb(II) and Cd(II) in a 0.1 mol L⁻¹ acetic/acetate buffer solution (pH 4.5).

For the study of the certified estuarine water sample (LGC6016), a volume of the sample was placed in the vessel and pH was adjusted to 4.5 with 0.1 mol L⁻¹ acetic/acetate buffer (dilution factor 1/21); then, the stripping voltammetric determination was performed. The calibration was done by the standard addition approach; hence, four aliquots of a Pb(II) and Cd(II) standard solution were successively added and the corresponding measurements recorded.

In all cases, Pb(II) and Cd(II) signals were blank-corrected by subtracting the signal of the acetic/acetate buffer solution (pH 4.5) without metals.

3. Results and discussion

3.1. Morphological and chemical characterization of exfoliated layered bismuth

The naturally occurring layered crystal β phase consists of buckled layers with dense fragments of metallic luster (Figure S1A). Bulk crystals were observed by scanning electron microscopy (SEM) exhibiting a compact layered profile (Figure S1B). The energy dispersive X-ray (EDX) spectra and mapping of elements of the β -Bi bulk crystal confirmed the presence of the element Bi,

with partial superficial oxidation (Figure S1C and Fig. 1B). Shear-force exfoliation was used to obtain Bi exfoliated sheets (details in the Experimental section) based on a previously optimized method [23]. The exfoliated bismuth (2D Bi_{exf}) was suspended in aqueous media showing Faraday-Tyndall effect by irradiation with a green laser beam (Fig. 1C). The suspension is visually stable for a few hours (Figure S1D). After one week without sonication, a noticeable amount of material is deposited at the bottom of the vial, although the Faraday-Tyndall effect suggests that smaller fragments are still suspended. Nevertheless, the 2D Bi_{exf} suspension is quickly restored after just a minute of sonication. The UV/Vis absorbance spectra of the 2D Bi_{exf} suspension indicates no extensive degradation within a one-week time range (Figure S1E).

The morphology of 2D Bi_{exf} was observed by scanning transmission electron microscopy (STEM), as presented in the micrograph in Fig. 1D, which shows arrays of heterogeneous sub-micron sheets. Mapping of elements reveals the presence of bismuth element, although oxygen is also detected due to partial surface oxidation (Fig. 1D). Statistical analysis of particle size from STEM images and DLS measurements indicated that the majority particle lateral size ranging between 100 and 1000 nm (Figure S1F) [29]. Fig. 1E-H show the typical transmission electron microscopy (TEM) images of thin 2D Bi_{exf} with a d-spacing of 0.42 nm (Fig. 2H) and selected area electron diffraction (SAED) shows the crystal pattern of the sample. Average EDX on such 2D Bi_{exf} sheet shows no residual solvent or extensive oxidation at the surface of Bismuthene (Figure S1G).

The exfoliation of the layered bismuth was confirmed by atomic force microscopy (AFM). Fig. 1I exemplifies a characteristic topographic image of a representative single 2D Bi_{exf} sheet (see Figure S1H for AFM image of additional sheets). As reflected in the height histogram, the flake does not show a single terrace—a characteristic of layered materials—but height variations between 10 and 4 nm, corresponding to the multiple layers of the material. Furthermore, partial oxidation causes irregular profiles. Nevertheless, the average thickness of exfoliated Bi sheets was 8.5 ± 3.7 nm (Figures S1I).

Wide-scan XPS survey for the 2D Bi_{exf} is shown in Fig. 1J. The presence of the pnictogen major peaks was detected in exfoliated materials, Bi 5d, Bi 4f, and Bi 4d. Additional peaks were also detected, such as C 1 s (from specimen holder) and O (from partial oxidation of the material). The chemical bondings of the 2D Bi_{exf} were also examined by the high-resolution XPS spectrum (shown in Figure S1J). Deconvolution analysis of the Bi 4f core level shows both the elemental phase—Bi 4f_{7/2} and Bi_{5/2} peaks—in the presence of partial oxidation to Bi₂O₃, and expressed as a pair of peaks at higher binding energies. Overall, the exfoliated layered Bi sheets have a downsized lateral size and few-layer thickness, with partial content of oxides, largely due to higher surface area exposure. This is an expected phenomenon because it is notorious that exfoliated pnictogens undergo oxidation triggered by ambient humidity and the presence of oxygen in solvents [30].

Streamline Raman mapping and SEM/EDX were used to verify 2D Bi_{exf}-SPCE surface modification as shown in Fig. 2A. Raman spectrum within the 2D Bi_{exf} range exhibits characteristic first-order Raman modes for metallic Bi, E_g mode at 70 cm⁻¹ and A_{1g} mode 93 cm⁻¹, along with minor oxidation peaks at higher Raman shifts, possibly corresponding to Bi₂O₃ as expected from XPS data (Figure S1K) [31]. For carbon Raman shifts range, the D band at approximately 1350 cm⁻¹ corresponds to the defects caused by the sp³-hybridised carbon atoms, while the G band (G from graphite) at approximately 1600 cm⁻¹ is related to the sp² lattice carbon atoms. Raman analysis shows that the carbon material of the SPE has a high D/G peak area ratio of 1.1 (Figure S1L) due to a high level of structural disorder of graphitic material from the commercial SPCE [32]. The streamline Raman mapping indicates an abun-

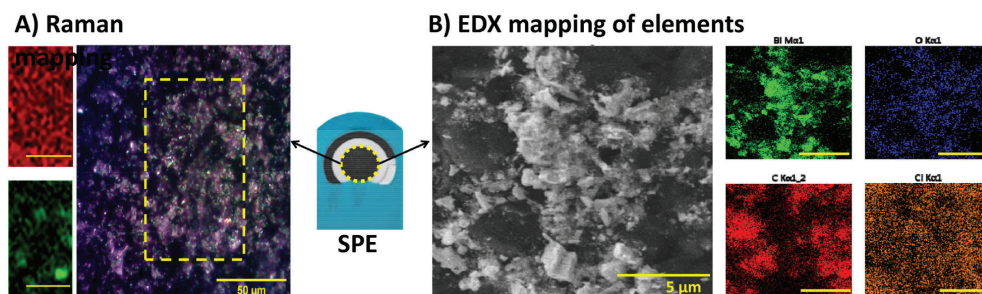


Fig. 2. Characterization of SPCE modified with 2D Bi_{exf} : A) Streamline Raman mapping for carbon signals (red) and bismuth signals (green). Scale bar represents 50 μm ; B) SEM micrograph of along with the EDX mapping of C, O, Bi and Cl elements. Scale bar represents 5 μm . (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

dant presence of signals related to carbon within a highly irregular and heterogeneous surface along the scanned area. As a consequence of the inherent surface and the use of drop-casting method for modification of SPCE, the mapping of signals assigned to bismuth shows a unsystematic distribution of 2D Bi_{exf} .

As shown in Fig. 2B and Figure S2, in the SEM micrograph and corresponding mapping of elements by EDX spectroscopy, the electrodes were effectively modified with 2D Bi_{exf} , having an abundant distribution of sheets along the electrode surface. Besides the presence of Bi and the underlying C materials, it was also detected the presence of O due to partial oxidation of carbon surface and Bi sheets as well as Cl, originated from the fabrication process of the SPCE. The modified SPCE with BiNPs and Bi by sputtering were also analyzed by SEM/EDX. As revealed in Figure S2, Bi, C, and O were present for all SPCEs while Cl was present in the bare SPCE and Al was present in the original Bi-sputtered electrode.

3.2. Enhanced modification of SPCE with exfoliated bismuth

The voltammetric response throughout the detection of Cd(II) and Pb(II) , as model metal ions, provided by the 2D Bi_{exf} -SPCE was tested and compared with those supplied by both bare SPCE and bismuth-based SPCEs with good reported analytical performance [4]. Regarding these latter sensors, Bi_{sp} -SPCE and BiNP -SPCE were selected because on the one hand, Bi_{sp} -SPCE is among the most traditional bismuth-based electrodes that present better analytical performance [10,33] and, on the other hand, BiNP -SPCE is based on the attachment of BiNP that are another class of nanomaterial.

First, the attachment of both 2D Bi_{exf} and BiNP to the carbon working SPCE was optimized. Different concentrations of the bismuth-based modifier suspensions (Fig. 3 and Figure S3) as well as drying times were tested. In the case of BiNP -SPCE, the optimal voltammetric response was obtained by depositing a 10 μL drop of 0.017 mg mL^{-1} BiNP suspension onto the electrode surface (Figure S3) and drying it at 25 $^{\circ}\text{C}$ for 30 min. For 2D Bi_{exf} -SPCE, the best voltammetric response was achieved by drop-casting 5 μL of 2.5 mg mL^{-1} 2D Bi_{exf} suspension (Fig. 3) and drying it at 25 $^{\circ}\text{C}$ for 30 min.

In order to assess the enhancement of the voltammetric response provided by the 2D Bi_{exf} -SPCE, first the measurements of a 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Cd(II) and Pb(II) in 0.1 mol L^{-1} acetic/acetate buffer solution (pH 4.5) were performed on Bare-SPCE, BiNP -SPCE, Bi_{sp} -SPCE, and 2D Bi_{exf} -SPCE. As observed in Fig. 4, the modification of SPCE with 2D Bi_{exf} significantly increases the voltammetric response for both determined metal ions not only for Bare-SPCE but also for the other considered bismuth-based electrodes. Moreover, the shape, position, and width of the peaks obtained with 2D Bi_{exf} -SPCE are very similar to those achieved with the

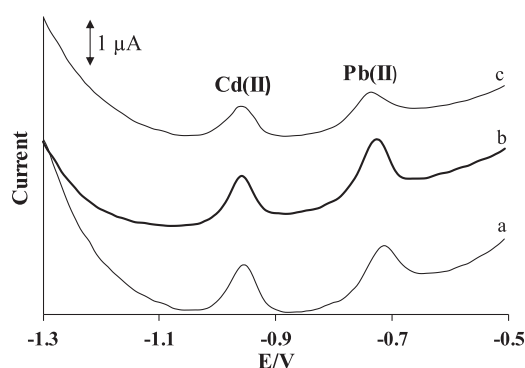


Fig. 3. DPASV of 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) and Cd(II) employing a E_d of -1.3 V for 120 s at pH 4.5 using a 2D Bi_{exf} -SPCE at 5.0 (a), 2.5 (b) and 1.25 (c) mg mL^{-1} 2D Bi_{exf} .

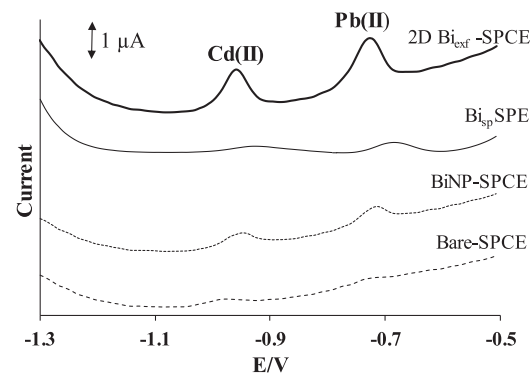


Fig. 4. DP stripping voltammograms of 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) and Cd(II) recorded on Bare-SPCE (dashed line), BiNP -SPCE (dotted-dashed line), Bi_{sp} -SPCE (thin line) and 2D Bi_{exf} -SPCE (thick line) using a E_d of -1.3 V during 120 s at pH 4.5.

other electrodes, thus suggesting that transport and electrochemical processes involved in the DPASV measurements are essentially the same (i.e., transport toward the electrode by convective diffusion during the deposition, electrochemical reduction to elementary Cd and Pb atoms retained by the material and reoxidation to Cd(II) and Pb(II) -ions that diffuse toward the bulk solution). The

Table 1

Reproducibility and repeatability data, expressed in %RSD, for the simultaneous determination of Pb(II) and Cd(II) by DPASV on Bare-SPCE, BiNP-SPCE, Bi_{sp}SPCE and 2D Bi_{exf}-SPCE at E_d of −1.3 V, t_d of 120 s and pH 4.5.

	Bare-SPCE		BiNP-SPCE		Bi _{sp} SPCE		2D Bi _{exf} -SPCE	
	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)
Repeatability (at 25 µg L ^{−1})	6.6	11.4	7.9	2.1	3.6	2.4	3.0	4.2
Reproducibility (slopes)	2.7	2.9	1.3	2.1	2.5	1.4	1.2	1.0

enhanced current obtained with the new material could be due to an improved interaction with the metal atoms, which allows a more extensive accumulation and/or a faster and more quantitative reoxidation. This suggests that bismuthene-based sensors could be a much better alternative for the detection of Cd(II) and Pb(II) due to the remarkable features of 2D layered nanostructures highlighted above.

3.3. Analytical performance evaluation

In search of the best voltammetric response, the effect of E_d and t_d on Cd(II) and Pb(II) determination were first assessed by DPASV on Bare-SPCE, BiNP-SPCE, Bi_{sp}SPCE, and 2D Bi_{exf}-SPCE. Then, the effect of E_d and t_d over the peak area of the oxidation signals of the considered metal ions was evaluated in the range from −1.1 to −1.4 V and 30 to 300 s, respectively. Maximal peak area for both Cd(II) and Pb(II) was achieved at −1.3 V, and, consequently, this E_d value was chosen as optimal for further experiments. Regarding t_d, a duration of 120 s was chosen as ideal looking for an agreement between peak area of the oxidation signals and time of analysis.

Once the electrochemical conditions were optimized, with the objective of testing and comparing the repeatability and reproducibility of the 2D Bi_{exf}-SPCE with Bare-SPCE and the other considered bismuth-based electrodes, DPASV measurements were performed in a solution containing 25 µg L^{−1} of Cd(II) and Pb(II) in 0.1 mol L^{−1} acetic/acetate buffer solution (pH 4.5) following the above-optimized conditions. Table 1 summarizes the repeatability and reproducibility values obtained for the simultaneous determination of Pb(II) and Cd(II) on Bare-SPCE, BiNP-SPCE, Bi_{sp}SPCE, and 2D Bi_{exf}-SPCE. Repeatability was calculated using the same considered sensor device for five repetitive measurements while reproducibility was computed from the slope corresponding to the linear range of three independent calibration curves performed using three different sensor units: from 5 to 150 µg L^{−1}, from 2 to 100 µg L^{−1}, and from 0.25 to 25 µg L^{−1} of Pb(II) and Cd(II) on Bare-SPCE, BiNP-SPCE, and Bi_{sp}SPCE and 2D Bi_{exf}-SPCE, respectively. From the attained values it can be concluded that the developed 2D Bi_{exf}-SPCE yields a repeatability and reproducibility, in terms of RSD (%), lower than 4.2 and 1.0%, respectively, which is much better than those obtained for Bare-SPCE and similar or even better than those achieved using BiNP-SPCE and Bi_{sp}SPCE.

Simultaneous calibration of Pb(II) and Cd(II) metal ions by DPASV was performed in triplicate (each replicate was performed with a new sensor unit) on Bare-SPCE, BiNP-SPCE, Bi_{sp}SPCE, and 2D Bi_{exf}-SPCE in order to assess if the attachment of 2D Bi_{exf} on SPCE as sensing material not only improves the analytical performance of Bare-SPCE but also that obtained by the other considered bismuth-based electrodes. Linear calibration curves were performed at the above-enhanced conditions by determining 11 increasing concentrations of Pb(II) and Cd(II) varying from 5 to 150 µg L^{−1}, from 2 to 100 µg L^{−1}, and from 0.25 to 25 µg L^{−1} on Bare-SPCE, BiNP-SPCE, and Bi_{sp}SPCE and 2D Bi_{exf}-SPCE, respectively. Well-shaped stripping oxidation peaks for Pb(II) and Cd(II) that increase in proportion with the metal ion concentration could be seen using the four considered sensors. Representative DPASV measurements obtained using 2D Bi_{exf}-SPCE and the respective calibration plots are shown in Fig. 5. The obtained calibration data

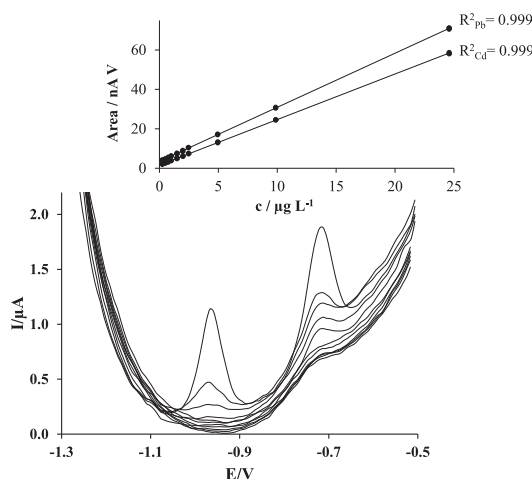


Fig. 5. Representative DPASV measurements and calibration curves (inset) obtained for the simultaneous calibration of Cd(II) and Pb(II) in 0.1 mol L^{−1} acetate buffer pH 4.5 using 2D Bi_{exf}-SPCE at E_d of −1.3 V and t_d of 120 s.

using Bare-SPCE, BiNP-SPCE, Bi_{sp}SPCE, and 2D Bi_{exf}-SPCE are summarized in Table 2. For all considered sensors very good linearities were reached for Pb(II) and Cd(II), which were maintained up to 150.0 µg L^{−1} for Bare-SPCE, 100.0 µg L^{−1} for BiNP-SPCE, and 25.0 µg L^{−1} for Bi_{sp}SPCE and 2D Bi_{exf}-SPCE. The sensitivity (nA V µg^{−1} L) achieved by 2D Bi_{exf}-SPCE, which was estimated from the slopes of the calibration plots, was considerably higher than those provided by all the other considered bismuth-based electrodes. Detection and quantification limits (LOD and LOQ) were stated as three and ten times, respectively, the standard deviation of the intercept over the slope of the linear calibration curve of each considered metal ion. The LODs and LOQs provided by 2D Bi_{exf}-SPCE were over 45 and 100 times lower than those achieved using a Bare-SPCE for Pb(II) and Cd(II), respectively, and also between 4 and 23 times lower than those obtained for Pb(II) and Cd(II), respectively, on the other considered bismuth-based sensors. These excellent features could be attributed to the above-described morphological and chemical properties of 2D Bi_{exf} that lead, among others, to a sensor with a much larger effective surface area in comparison with other studied bismuth-based electrodes as can be seen in the SEM micrographs (Figure S2).

Regarding previously reported results, the first thing that should be pointed out is that there are no works described in the literature about the use of a voltammetric sensor based solely on bismuthene for metal ion determination. Concerning the voltammetric detection of Cd(II) and Pb(II) using the hybrid bismuthene/graphene film glassy carbon electrode [27], the LOD obtained for each target was 0.3 µg L^{−1}, which is about 5 times higher than those obtained with our 2D Bi_{exf}-SPCE. Compared with other previous reported results attained for the determination of

Table 2

Analytical performances of Pb(II) and Cd(II) simultaneously determined by DPASV on Bare-SPCE, BiNP-SPCE, Bi_{sp}SPCE and 2D Bi_{exf}-SPCE at E_d of −1.3 V, t_d of 120 s and pH 4.5. The standard deviations are shown within brackets.

	Bare-SPCE		BiNP-SPCE		Bi _{sp} SPCE		2D Bi _{exf} -SPCE	
	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)
Sensitivity (nA V μg ^{−1} L)	0.64 (0.02)	1.10 (0.03)	0.87 (0.01)	1.39 (0.01)	0.80 (0.02)	0.91 (0.01)	2.76 (0.03)	2.32 (0.02)
Intercept (μg L ^{−1})	−0.9 (0.2)	−14 (1)	−1.2 (0.2)	−4.0 (0.5)	0.1 (0.2)	−0.04 (0.2)	3.4 (0.2)	1.6 (0.2)
R ²	0.999	0.997	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
Linear range (μg L ^{−1}) ^a	9.3–150.0	25.5–150.0	3.7–100.0	5.3–100.0	0.7–25.0	0.9–25.0	0.2–25.0	0.2–25.0
LOD (μg L ^{−1})	2.8	7.6	1.1	1.6	0.2	0.3	0.06	0.07

^a The lowest level of the linear range was established from the LOQ.

Table 3

DPASV determination of Pb(II) and Cd(II) in certified estuarine water on 2D Bi_{exf}-SPCE by standard addition method using an E_d of −1.3 V during 120 s at pH 4.5.

	Pb(II)			Cd(II)		
	c (μg L ^{−1})	RSD (%)	Relative error (%)	c (μg L ^{−1})	RSD (%)	Relative error (%)
Bi _{exf} -SPCE	195.8	0.4	0.1	101.1	0.3	0.06
Certified metal value	196	1.5	—	101	2.0	—

n = 3 was considered for RSD (%).

Cd(II) and Pb(II) using other bismuth-based electrodes (Table S1), the presented 2D Bi_{exf}-SPCE exhibits a much better analytical performance than those obtained not only for classical bismuth-based sensors such as *in-situ* BiSPCE, *ex-situ* BiSPCE, and bismuth precursor compounds electrodes [10,33–36] but also for other bismuth electrodes based on nanomaterials such as BiNP [37,38] or bismuth combined with nanotubes or graphene [39–41]. Moreover, 2D Bi_{exf}-SPCE shows similar or even slightly better performance than that achieved by other bismuth layered materials [42].

Therefore, considering the remarkable analytical performance exhibited by 2D Bi_{exf} screen-printed-based sensor coupled with the fact that the LODs reached are much lower than the guideline values for drinking water quality issued by the World Health Organization (WHO) [43], it can be concluded that the proposed 2D Bi_{exf}-SPCE could be fully appropriate for the detection of metal ions at very low trace levels in environmental samples. Additionally, 2D Bi_{exf} is immobilized on an SPCE surface that does not require any previous treatment prior to 2D Bi_{exf} immobilization leading to sensors with high durability that can be used for more than 25 measurements without signs of degradation or loss of sensitivity.

3.4. Application to the analysis of an estuarine water reference material

The applicability of 2D Bi_{exf}-SPCE sensor for the detection of Cd(II) and Pb(II) was assessed in a natural sample. The standard addition method was applied for the determination of the considered metal ions. Fig. 6A displays illustrative stripping voltammograms obtained in the analysis of the estuarine water samples using 2D Bi_{exf}-SPCE. Well-defined peaks were obtained for both Cd(II) and Pb(II).

The standard addition plot for both metal ions (Fig. 6B) shows good correlation of the representative DPASV measurements performed using 2D Bi_{exf}-SPCE. Table 3 summarizes the concentration data achieved from the DPASV determination of three replicates of the certified estuarine water sample carried out using 2D Bi_{exf}-SPCE. A very good agreement was obtained between all the replicates as well as with the certified values of Cd(II) and Pb(II) in the estuarine water. It should be pointed out that the occurrence of other metal ions in the reference material such as Zn, Cu, Ni, and Mn at comparable concentrations as the studied metal ions does not seem to affect the simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II).

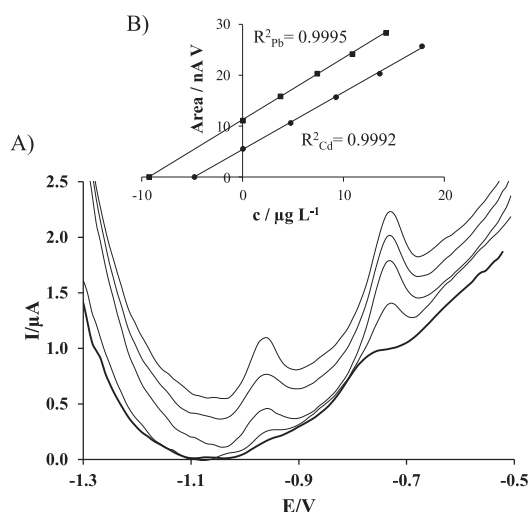


Fig. 6. A) DP stripping measurements in a certified estuarine water sample recorded with 2D Bi_{exf}-SPCE using E_d of −1.3 V in 0.1 mol L^{−1} acetate buffer during a t_d of 120 s at pH 4.5. The original signal of the sample is denoted with a thick line; B) Standard addition representation for the determination of Pb(II) and Cd(II) concentration.

The good results obtained demonstrate that bismuthene-modified screen-printed electrode can be successfully used for the voltammetric determination of metal ions in natural samples at very low concentration levels being, therefore, an excellent alternative for the detection of metal ions not only to the most conventional bismuth-based electrodes such as *in-situ* BiSPCE, *ex-situ* BiSPCE, and Bi_{sp}SPCE but also to other bismuth electrodes based on nanomaterials such as BiNP-SPCE.

4. Conclusions

In summary, a bismuthene-modified screen-printed electrode (2D Bi_{exf}-SPCE) was easily prepared by drop-casting of an exfoli-

ated layered bismuth suspension onto the working electrode surface of an SPCE. First, exfoliated layered bismuth morphology and chemistry were characterized, yielding few-layer, up to micron-size sheets with partial surface oxidation. Moreover, SEM micrographs of 2D Bi_{exf}-SPCE demonstrate that the SPCE was effectively modified with exfoliated Bi. Regarding the analytical performance, 2D Bi_{exf}-SPCE shows on the one hand, LODs and LOQs much lower than those achieved for both Bare-SPCE and considered bismuth-based sensors, i.e., BiNP-SPCE, Bi_{sp}SPCE, and, on the other hand, higher sensitivities than the other considered sensors. In addition, 2D Bi_{exf}-SPCE yields good repeatability and reproducibility. All these excellent analytical features of new bismuthene as sensing material coupled with the intrinsic bounties of the screen-printed electrodes as a support, i.e., commercially availability, disposable character, and the non-need of previous polishing before the attachment of the Bi_{exf}, approve the appropriateness of the 2D Bi_{exf}-SPCE for the quantification of trace levels of metal ions in natural samples. In this sense, the determination of Pb(II) and Cd(II) in a certified estuarine water sample was successfully achieved using 2D Bi_{exf}-SPCE, allowing the quantification of both Pb(II) and Cd(II) concentrations with very good reproducibility and high trueness deduced from the RSD (0.4% and 0.3% for Pb(II) and Cd(II), respectively) and the relative error (0.1% for Pb(II) and 0.06% for Cd(II)), respectively.

5. Credit author statement

María A. Tapia: Methodology; Formal analysis; Investigation; Visualization

Clara Pérez-Ràfols: Methodology; Writing - review & editing; Visualization

Rui Gusmão: Conceptualization; Methodology; Formal analysis; Writing - original draft; Visualization; Supervision; Resources

Núria Serrano: Conceptualization; Methodology; Formal analysis; Writing - original draft; Visualization; Supervision; Resources

Zdeněk Sofer: Methodology; Writing - review & editing; Visualization; Resources

José Manuel Díaz-Cruz: Methodology; Formal analysis; Validation; Writing - review & editing; Visualization; Resources

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work is supported by the Ministry of Science and Innovation of Spain (Project PID2019-107102RB-C22) and the Generalitat de Catalunya (Project 2017SGR311). M.A.T. would like to thank the Peruvian National Programme of Scholarships and Student Loans (PRONABEC) for her Ph.D grant (Beca Presidente de la República -343245). M.A.T. and C.P.-R. appreciate the support of the Water Research Institute (IdRA) of the University of Barcelona. Z.S. was supported by the ERC-CZ program (project LL2003) from the Ministry of Education Youth and Sports (MEYS). R.G. thanks the European Structural and Investment Funds and MEYS for his CHEMFELLS II funding (No. CZ.02.2.69/0.0/ 0.0/18.070/0010465). The authors are grateful to N. Antonatos for his assistance with AFM measurements and to M. Vesely for useful discussions related to Raman mapping.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.electacta.2020.137144.

References

- [1] J. Wang, J. Lu, S.B. Hocevar, P.A.M. Farias, B. Ogorevc, Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry, *Anal. Chem.* 72 (2000) 3218–3222, doi:10.1021/ac000108x.
- [2] J. Wang, Stripping analysis at bismuth electrodes: a review, *Electroanalysis* (NY) 17 (2005) 1341–1346, doi:10.1002/elan.200403270.
- [3] A. Economou, Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 24 (2005) 334–340, doi:10.1016/j.trac.2004.11.006.
- [4] N. Serrano, A. Alberich, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, Coating methods, modifiers and applications of bismuth screen-printed electrodes, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 46 (2013) 15–29, doi:10.1016/j.trac.2013.01.012.
- [5] J. Barton, M.B.G. García, D.H. Santos, P. Fanjul-Bolado, A. Ribotti, M. McCaul, D. Diamond, P. Magni, Screen-printed electrodes for environmental monitoring of heavy metal ions: a review, *Microchim. Acta.* 183 (2016) 503–517, doi:10.1007/s00604-015-1651-0.
- [6] M. Li, Y.T. Li, D.W. Li, Y.T. Long, Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays—A review, *Anal. Chim. Acta.* 734 (2012) 31–44, doi:10.1016/j.aca.2012.05.018.
- [7] J.P. Metters, R.O. Kadara, C.E. Banks, New directions in screen printed electroanalytical sensors: an overview of recent developments, *Analyst* 136 (2011) 1067–1076, doi:10.1039/c0an00894j.
- [8] O.D. Renedo, M.A. Alonso-Lomillo, M.J.A. Martínez, Recent Developments in the Field of Screen-Printed Electrodes and Their Related Applications, *Talanta* 73 (2007) 202–219, doi:10.1016/j.talanta.2007.03.050.
- [9] K. Duarte, C.L.L. Justino, A.C. Freitas, A.M.P. Gomes, A.C. Duarte, T.A.P. Rocha-Santos, Disposable sensors for environmental monitoring of lead, cadmium and mercury, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 64 (2015) 183–190, doi:10.1016/j.trac.2014.07.006.
- [10] V. Sosa, N. Serrano, C. Ariño, J.M. Díaz-Cruz, M. Esteban, Sputtered bismuth screen-printed electrode: a promising alternative to other bismuth modifications in the voltammetric determination of Cd(II) and Pb(II) ions in groundwater, *Talanta* 119 (2014) 348–352, doi:10.1016/j.talanta.2013.11.032.
- [11] K.S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A.H. Castro Neto, 2D materials and van der Waals heterostructures, *Science* 353 (2016) aac9439, doi:10.1126/science.aac9439.
- [12] M. Chhowalla, D. Jena, H. Zhang, Two-dimensional semiconductors for transistors, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 16052, doi:10.1038/natrevmats.2016.52.
- [13] W. Wen, Y. Song, X. Yan, C. Zhu, D. Du, S. Wang, A.M. Asiri, Y. Lin, Recent advances in emerging 2D nanomaterials for biosensing and bioimaging applications, *Mater. Today* 21 (2017) 164–177, doi:10.1016/j.mattod.2017.09.001.
- [14] M.Z. Nasir, M. Pumera, Emerging mono-elemental 2D nanomaterials for electrochemical sensing applications: from borophene to bismuthene, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 121 (2019) 115696, doi:10.1016/j.trac.2019.115696.
- [15] Y. Chen, R. Ren, H. Pu, J. Chang, S. Mao, J. Chen, Field-effect transistor biosensors with two-dimensional black phosphorus nanosheets, *Biosens. Bioelectron.* 89 (2017) 505–510, doi:10.1016/j.bios.2016.03.059.
- [16] G. Yang, C. Zhu, D. Du, J. Zhu, Y. Lin, Graphene-like two-dimensional layered nanomaterials: applications in biosensors and nanomedicine, *Nanoscale* 7 (2015) 14217–14231, doi:10.1039/C5NR03398E.
- [17] R. Gusmão, Z. Sofer, M. Pumera, Black phosphorus rediscovered: from bulk material to monolayers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 8052–8072, doi:10.1002/ange.201610512.
- [18] S.-Y. Cho, Y. Lee, H.-J. Koh, H. Jung, J.-S. Kim, H.-W. Yoo, J. Kim, H.-T. Jung, Superior chemical sensing performance of black phosphorus: comparison with MoS₂ and graphene, *Adv. Mater.* 28 (2016) 7020–7028, doi:10.1002/adma.201601167.
- [19] W. Lei, G. Liu, J. Zhang, M. Liu, Black phosphorus nanostructures: recent advances in hybridization, doping and functionalization, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 3492–3509, doi:10.1039/C7CS00021A.
- [20] M.Z. Rahman, C.W. Kwong, K. Davey, S.Z. Qiao, 2D phosphorene as a water splitting photocatalyst: fundamentals to applications, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 709–728, doi:10.1039/C5EE03732H.
- [21] P. Ares, J.J. Palacios, G. Abellán, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, Recent progress on antimonene: a new bidimensional material, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1703771, doi:10.1002/adma.201703771.
- [22] J. Zhou, J. Chen, M. Chen, J. Wang, X. Liu, B. Wei, Z. Wang, J. Li, L. Gu, Q. Zhang, H. Wang, L. Guo, Few-layer bismuthene with anisotropic expansion for high-areal-capacity sodium-ion batteries, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1807874, doi:10.1002/adma.201807874.
- [23] R. Gusmão, Z. Sofer, D. Bousa, M. Pumera, Pnictogen (As, Sb, Bi) nanosheets for electrochemical applications are produced by shear exfoliation using kitchen blenders, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 14417–14422, doi:10.1002/ange.201706389.
- [24] W. Tao, X. Ji, X. Xu, M.A. Islam, Z. Li, S. Chen, P.E. Saw, H. Zhang, Z. Bhawani, Z. Guo, J. Shi, O.C. Farokhzad, Antimonene quantum dots: synthesis and application as near-infrared photothermal agents for effective cancer therapy, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 11896–11900, doi:10.1002/ange.201706389.
- [25] C.C. Mayorga-Martínez, R. Gusmão, Z. Sofer, M. Pumera, Pnictogen-based enzymatic phenol biosensors: phosphorene, arsenene, antimonene, and bismuthene, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 134–138, doi:10.1002/ange.201808846.

- [26] S. Zhang, S. Guo, Z. Chen, Y. Wang, H. Gao, J. Gómez-Herrero, P. Ares, F. Zamora, Z. Zhu, H. Zeng, Recent progress in 2D group-VA semiconductors: from theory to experiment, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 982–1021, doi:[10.1039/c7cs00125h](https://doi.org/10.1039/c7cs00125h).
- [27] A. Ch. Lazanas, K. Tsirka, A.S. Paipetis, M.I. Prodromidis, 2D bismuthene/graphene modified electrodes for the ultra-sensitive stripping voltammetric determination of lead and cadmium, *Electrochim. Acta*. 336 (2020) 135726, doi:[10.1016/j.electacta.2020.135726](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135726).
- [28] R. Gusmão, Z. Sofer, M. Puma, Exfoliated layered manganese trichalcogenide phosphite (MnPX_3 , $X = \text{S, Se}$) as electrocatalytic van der Waals materials for hydrogen evolution, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1805975, doi:[10.1002/adfm.201805975](https://doi.org/10.1002/adfm.201805975).
- [29] M. Lotya, A. Rakovich, J.F. Donegan, J.N. Coleman, Measuring the lateral size of liquid-exfoliated nanosheets with dynamic light scattering, *Nanotechnology* 24 (2013) 6, doi:[10.1088/0957-4484/24/26/265703](https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/26/265703).
- [30] A.A. Kistanov, S.K. Khadiullin, K. Zhou, S.V. Dmitriev, E.A. Korznikova, Environmental stability of bismuthene: oxidation mechanism and structural stability of 2D pnictogens, *J. Mater. Chem. C* 7 (2019) 9195–9202, doi:[10.1039/C9TC03219C](https://doi.org/10.1039/C9TC03219C).
- [31] J.A. Steele, R.A. Lewis, In situ micro-Raman studies of laser-induced bismuth oxidation reveals metastability of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ microislands, *Opt. Mater. Express* 4 (2014) 2133–2142, doi:[10.1364/OME.4.002133](https://doi.org/10.1364/OME.4.002133).
- [32] R. Gusmão, V. López-Puente, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, M.F. Proença, F. Bento, D. Geraldo, M.C. Paiva, E. González-Romero, Enhanced electrochemical sensing of polyphenols by an oxygen-mediated surface, *RSC Adv.* 5 (2015) 5024–5031, doi:[10.1039/C4RA12660B](https://doi.org/10.1039/C4RA12660B).
- [33] V. Sosa, N. Serrano, C. Ariño, J.M. Díaz-Cruz, M. Esteban, Voltammetric determination of Pb(II) and Cd(II) ions in well water using a sputtered bismuth screen-printed electrode, *Electroanalysis* 26 (2014) 2168–2172, doi:[10.1002/elan.201400319](https://doi.org/10.1002/elan.201400319).
- [34] N. Lezi, A. Economou, P.A. Dimovasilis, P.N. Trikalitis, M.I. Prodromidis, Disposable screen-printed sensors modified with bismuth precursor compounds for the rapid voltammetric screening of trace Pb(II) and Cd(II), *Anal. Chim. Acta* 728 (2012) 1–8, doi:[10.1016/j.aca.2012.03.036](https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.03.036).
- [35] G.H. Hwang, W.K. Han, J.S. Park, S.G. Kang, An electrochemical sensor based on the reduction of screen-printed bismuth oxide for the determination of trace lead and cadmium, *Sens. Actuators B Chem.* 135 (2008) 309–316, doi:[10.1016/j.snb.2008.08.039](https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.08.039).
- [36] R.O. Kadara, I.E. Tothill, Development of disposable bulk-modified screen-printed electrode based on bismuth oxide for stripping chronopotentiometric analysis of lead (II) and cadmium (II) in soil and water samples, *Anal. Chim. Acta* 623 (2008) 76–81, doi:[10.1016/j.aca.2008.06.010](https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.06.010).
- [37] N.L. Malakhova, N.Y. Stojko, K.Z. Brainina, Novel approach to bismuth modifying procedure for voltammetric thick film carbon containing electrodes, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 221–227, doi:[10.1016/j.elecom.2006.09.003](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.09.003).
- [38] M.A. Granado Rico, M. Olivares-Martin, E. Pinilla Gil, Modification of carbon screen-printed electrodes by adsorption of chemically synthesized Bi nanoparticles for the voltammetric stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II), *Talanta* 80 (2009) 631–635, doi:[10.1016/j.talanta.2009.07.039](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.07.039).
- [39] S. Cerovac, V. Guzsvány, Z. Kónya, A.M. Ashrafi, I. Svancara, S. Roncevic, A. Kukovec, B. Dalmacija, K. Vytras, Trace level voltammetric determination of lead and cadmium in sediment pore water by a bismuth-oxchloride particle-multiwalled carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode, *Talanta* 134 (2015) 640–649, doi:[10.1016/j.talanta.2014.12.002](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.12.002).
- [40] M.A. Chamjangali, H. Kouhestani, F. Masdarolomoor, H. Daneshinejad, A voltammetric sensor based on the glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotube/poly(pyrocatechol violet)/bismuth film for determination of cadmium and lead as environmental pollutants, *Sens. Actuators B Chem.* 216 (2015) 384–393, doi:[10.1016/j.snb.2015.04.058](https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.058).
- [41] H.D. Kiliç, H. Kizil, Simultaneous analysis of Pb^{2+} and Cd^{2+} at graphene/bismuth nanocomposite film-modified pencil graphite electrode using square wave anodic stripping voltammetry, *Anal. Bioanal. Chem.* 411 (2019) 8113–8121, doi:[10.1007/s00216-019-02193-3](https://doi.org/10.1007/s00216-019-02193-3).
- [42] F. Tseliou, A. Avgeropoulos, P. Falaras, M.I. Prodromidis, Low dimensional Bi_2Te_3 -graphene oxide hybrid film-modified electrodes for ultra-sensitive stripping voltammetric detection of Pb(II) and Cd(II), *Electrochim. Acta*. 231 (2017) 230–237, doi:[10.1016/j.electacta.2017.02.058](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.058).
- [43] Guidelines for Drinking-water Quality, 4th ed, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2011.

Antimony nanomaterials modified screen-printed electrodes for the voltammetric determination of metal ions

M. A. Tapia, C. Pérez-Ràfols, J. Paštika, R. Gusmão, N. Serrano, Z.

Sofer, J. M. Díaz-Cruz

Electrochimica Acta 425 (2022) 140690

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140690>



Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: www.journals.elsevier.com/electrochimica-acta

Antimony nanomaterials modified screen-printed electrodes for the voltammetric determination of metal ions

María A. Tapia^a, Clara Pérez-Ràfols^{a,b}, Jan Paštika^{c,*}, Rui Gusmão^{c,*}, Núria Serrano^{a,b,**}, Zdeněk Sofer^c, José Manuel Díaz-Cruz^{a,b}

^a Department of Chemical Engineering and Analytical Chemistry, University of Barcelona (UB), Martí i Franquès 1-11, Barcelona 08028, Spain

^b Water Research Institute (IdRA), University of Barcelona, Martí i Franquès 1-11, Barcelona 08028, Spain

^c Department of Inorganic Chemistry, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, Prague 6, 166 28, Czech Republic

ARTICLE INFO

Keywords:

Antimonene
Antimony chalcogenide
Layered materials
Screen-printed electrodes
Stripping voltammetry

ABSTRACT

Exfoliated β -Sb or two dimensional (2D) antimonene-based modified screen-printed electrode (2D Sb-SPCE), prepared by drop-casting of an exfoliated layered β -antimony (2D Sb) suspension, was used for the simultaneous determination of Pb(II) and Cd(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). 2D Sb-SPCE was characterized by microscopic and analytical techniques, and compared not only to bare SPCE but also to layered antimony chalcogenides based-sensors. Both Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 have an isomorphous tubular one-dimensional (1D) crystal structure, whereas Sb_2Te_3 and monoelement β -Sb have a 2D layered structure. Under optimized conditions, 2D Sb-SPCE displays an excellent analytical performance with detection limits of 0.3 and $2.7 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb(II) and Cd(II), respectively, and a linear response from 1.1 to $128.3 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb(II) and from 9.1 to $132.7 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd(II). Moreover, 2D Sb-SPCE was successfully applied for the DPASV determination of Pb(II) and Cd(II) in tap water, achieving statistically comparable results to those provided by ICP-MS measurements.

1. Introduction

Stripping analysis is a well-known and suited technique for the analytical determination of trace metal ions due to its high sensitivity, low limits of detection and relatively low instrumentation and maintenance economical cost [1,2]. A key aspect in its analytical performance is the chemical nature of the working electrode, which should ensure an effective preconcentration and redox reaction of the target compound, a highly reproducible and easily renewable electrode surface and a wide potential window in the cathodic region [3]. In this context, working electrodes based on bismuth and antimony have proven to provide a comparable analytical performance to mercury electrodes, revealing the chemical elements in group 15 of the periodic table (also known as Group VA or pnictogens) as a great choice for the development of effective and reliable working electrodes for stripping measurements [3–6]. Several types of bismuth and antimony electrodes are found in the literature, including metal films (both *in-situ* and *ex-situ*), bulk, sputtered, and doped electrodes [5,6].

The rise of 2D layered materials following the great success of graphene has introduced new possibilities for the development of electrochemical sensors due to their high surface area, morphology tunability, excellent mobility, and the possibility of altering their surface properties [7–9]. Indeed, several inorganic layered materials have been reported to manifest a superior performance over their bulk counterparts [8–10]. In this context, both bismuth and antimony may be developed in a 2D layer structure, typically in a rhombohedral arrangement [9]. However, although the implementation of bismuthene and antimonene as voltammetric sensors presents a great potential, scarce literature is found on the subject [11]. Our group recently reported an exfoliated layered bismuth (2D Bi) based screen-printed electrode (SPE) for the stripping determination of cadmium(II) and lead(II), which demonstrated a superior analytical performance than typical bismuth-based electrodes by providing limits of detection as low as 0.06 and $0.07 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb(II) and Cd(II), respectively [12]. Similar results were also reported by Lazanas et al. [13]. All this suggests that a similar outcome is expected for exfoliated layered antimony (2D Sb), with the associated

* Corresponding author at: Department of Inorganic Chemistry, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, Prague 6, 166 28, Czech Republic.

** Corresponding author at: Department of Chemical Engineering and Analytical Chemistry, University of Barcelona, Martí i Franquès 1-11, Barcelona 08028, Spain.

E-mail addresses: rui.gusmao@vscht.cz (R. Gusmão), nuria.serrano@ub.edu (N. Serrano).

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140690>

Received 26 April 2022; Received in revised form 27 May 2022; Accepted 7 June 2022

Available online 7 June 2022

0013-4686/© 2022 The Author(s). Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

electrochemical and analytical benefits of antimony electrodes as compared to bismuth-based electrodes (e.g., wider potential window, and capability of working in acidic solutions [5]).

The 2D layered gray, β -phase or rhombohedral arsenic, antimony, and bismuth occur naturally, thus being the most commonly used in research [11]. Similarly, antimony chalcogenides Sb_2X_3 ($X = S, Se, \text{ or } Te$) have also emerged as nontoxic, highly stable, and low-cost layered materials [14,15]. Both Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 have an isomorphous tubular one-dimensional (1D) crystal structure and are found in nature as the crystalline mineral stibnite and antimonite, respectively. Rhombohedral Sb_2Te_3 has a 2D layered structure, is a narrow-gap semiconductor, also designated as a topological insulator, and has thickness-dependent physical properties.

A few recent works have explored the implementation of 2D Sb in the development of electrochemical (bio)sensors for the determination of H_2O_2 [16], 4-nitrotoluene [17], phenol [18], and BRCA1 gene [19], among others. However, despite the excellent features attributed to antimony based- electrodes and the outperformance exhibited by inorganic layered materials, to the best of our knowledge the possibilities of 2D Sb or the corresponding layered antimony chalcogenides as sensing materials in the stripping voltammetric determination of trace metal ions have not been explored yet.

Thus, this work presents a 2D Sb modified screen-printed carbon electrode (2D Sb-SPCE) for the anodic stripping voltammetric determination of cadmium(II) and lead(II) as a model system for trace metal ion determination. The developed sensor presents an enhanced electrochemical and analytical performance as compared to the bare SPCE and is a much better suited option than the corresponding layered antimony chalcogenides. The presented 2D Sb-SPCE was also tested for the analysis of real samples, demonstrating its ability to accurately determine cadmium(II) and lead(II) even in samples with complex matrix.

2. Experimental section

2.1. Chemicals and solutions

Suprapur grade hydrochloric acid (30%), acetic acid and sodium acetate trihydrate (analytical grade) were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Isopropanol was purchased from VWR chemicals (Darmstadt, Germany). Gray antimony, sulfur, selenium, and tellurium granules of 5 N purity were acquired from STREM.

Diluted working solutions were daily prepared from 0.01 mol L⁻¹ standard stock solutions of Pb(II) and Cd(II) previously standardized by complexometric titration.

Tap water sample was collected from the local water distribution network, managed by Agbar Company (Barcelona; <https://www.agbar.es/>), and mostly coming from Llobregat river. The sample was fortified with Pb(II) and Cd(II) at concentrations levels of 160.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 111.7 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The sample was acidified to pH 2 with HCl and stored in the refrigerator.

All solutions were prepared using ultrapure water (18.4 M Ω cm) obtained from a Milli-Q reference A+ water purification system (Millipore, France).

2.2. Instrumentation and procedures

2.2.1. Synthesis of antimony chalcogenides

Antimony chalcogenides were prepared by direct reaction of element and chalcogenide in a quartz glass ampoule under high vacuum. The quartz glass ampoule (25 $\times$ 100 mm) was filled with stoichiometric amounts of antimony and chalcogenide corresponding to 10 g of antimony chalcogenide with accuracy better than 0.5 mg. The ampoule was evacuated on the base pressure of 10⁻³ Pa and melt sealed by oxygen-hydrogen welding torch. The ampoule was placed horizontally in a muffle furnace and heated to 700 °C using a heating rate of 5 °C min⁻¹. The ampoule was held at this temperature for 5 h and then cooled to

room temperature using a cooling rate of 1 °C min⁻¹. Finally, the formed crystals of antimony chalcogenide were mechanically removed from the ampoule and shortly grinded in an agate mortar, obtaining the powder that will be used as starting material for further exfoliation.

2.2.2. Shear force exfoliation

The exfoliating method for Sb, Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 and Sb_2Te_3 was adapted from a previously reported method [12,20]. Briefly, 0.5–1.0 g of the selected material were dispersed in 120 mL of 1:1 isopropanol:water solution. The obtained dispersion was then submitted to shear force exfoliation by means of a T 18 digital Ultra-Turrax instrument (IKA, Wiesenweg, Germany) with a dispersion stainless-steel foot S18N-19 G, at 20 krpm for 90 min. The exfoliating procedure was conducted under N₂ atmosphere and cooled by means of an ice bath to prevent the solution from overheating.

The obtained suspension was centrifuged at 1.5 krpm for 10 min, and then filtered with a 0.20 μm pore size, 4.7 cm diameter nylon filter. The resulting material was dried in the oven at 25 °C overnight and stored under vacuum until further use.

2.2.3. Characterization of materials

Scanning electron microscopy (SEM), combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) measurements were conducted at an acceleration voltage of 20 kV. Bulk materials powder were placed on top of carbon tape. Elemental composition was investigated by EDXS using an X-Max^N detector from Oxford Instruments. Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained using EFTEM Joel 2200 FS microscope. Samples were prepared by drop casting of each material suspension (0.5 mg/mL) on a 200 mesh TEM grid. Elemental maps were enquired with SDD detector X-MaxN 80 T S from Oxford Instruments (England), at 200 kV.

2.2.4. Preparation of modified SPEs

Individual modifier suspensions at several concentration values were prepared from 2D Sb, Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 and Sb_2Te_3 . For 2D Sb, the concentrations of the considered modifier suspensions were 0.75, 1.12, 2.50, and 5.00 mg mL⁻¹, whereas concentrations of 5.00, 7.50, and 10.00 mg mL⁻¹ were considered for Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 and Sb_2Te_3 . All suspensions were prepared following the procedure described below.

An appropriate weight of the dried exfoliated material was suspended in deoxygenated ultrapure water and sonicated for 30 min at a temperature lower than 20 °C. The obtained suspensions were stored in the freezer and were viable for at least one month.

Prior to electrode modification, the modifier suspensions were defrosted and sonicated for 10 min. Then, 5 μL of the modifier suspension was drop-casted onto the working electrode surface ($\varnothing = 4$ mm) of a commercial screen-printed carbon electrode (SPCE, DRP-110) purchased from Metrohm DropSens (Oviedo, Spain), and placed in the oven at 25 °C for 30 min for its complete dryness.

2.2.5. Voltammetric measurements

Pb(II) and Cd(II) measurements were developed by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). Measurements were carried out using a μ Autolab potentiostat System type III purchased from Ecochemie (Utrecht, Netherlands) and attached to a 663 VA Metrohm Stand (Herisau, Switzerland) and a personal computer with GPES software 4.9 version (Ecochemie) to control the system. GPES software was also used for data acquisition and visualization.

Electrochemical experiments were performed in a glass cell with a three-electrode arrangement: Ag/AgCl/KCl (3 mol L⁻¹) as reference electrode, a Pt wire as counter electrode, and the bare SPCE or modified SPCE as working electrode. The working electrode of the SPCE was connected to the potentiostat by means of a flexible cable (ref. CAC) acquired from Metrohm Dropsens. All experiments were carried out without deaeration and at room temperature (20 °C), and all potentials obtained are referred to the Ag/AgCl/KCl (3 mol L⁻¹) electrode.

DPASV measurements were performed in hydrochloric acid 0.01 mol L^{-1} ($\text{pH} = 2$) by applying a deposition potential (E_d) of -1.4 V during a deposition time (t_d) of 240 s with constant stirring, unless otherwise stated. Voltammograms were obtained after 5 s of rest time by scanning the potential from -1.4 to -0.5 V with a modulation time of 50 ms , step potential of 8 mV and a modulation amplitude of 50 mV . A cleaning step (-0.5 V for 30 s under stirring) was applied between measurements.

Before starting the measurements, repeated buffer solution scans were conducted until a constant background signal was obtained. A new modified sensor was used for each experiment, which may include at

least 20 measurements.

Calibration curves were recorded by DPASV at the above-established conditions by increasing Cd(II) and Pb(II) concentrations from $0.15 \mu\text{g mL}^{-1}$ to about $130 \mu\text{g L}^{-1}$ in 0.01 mol L^{-1} hydrochloric acid ($\text{pH} = 2$) using a bare SPCE, 2D Sb-SPCE, Sb_2S_3 -SPCE and Sb_2Se_3 -SPCE; and from $25 \mu\text{g L}^{-1}$ to about $160 \mu\text{g L}^{-1}$ for Sb_2Te_3 -SPCE.

Analysis of the spiked tap water sample was conducted in triplicate using the 2D Sb-SPCE, as the sensor with the best analytical performance, and applying the above-mentioned conditions for DPASV. The water sample was diluted 5-fold and analyzed without any further

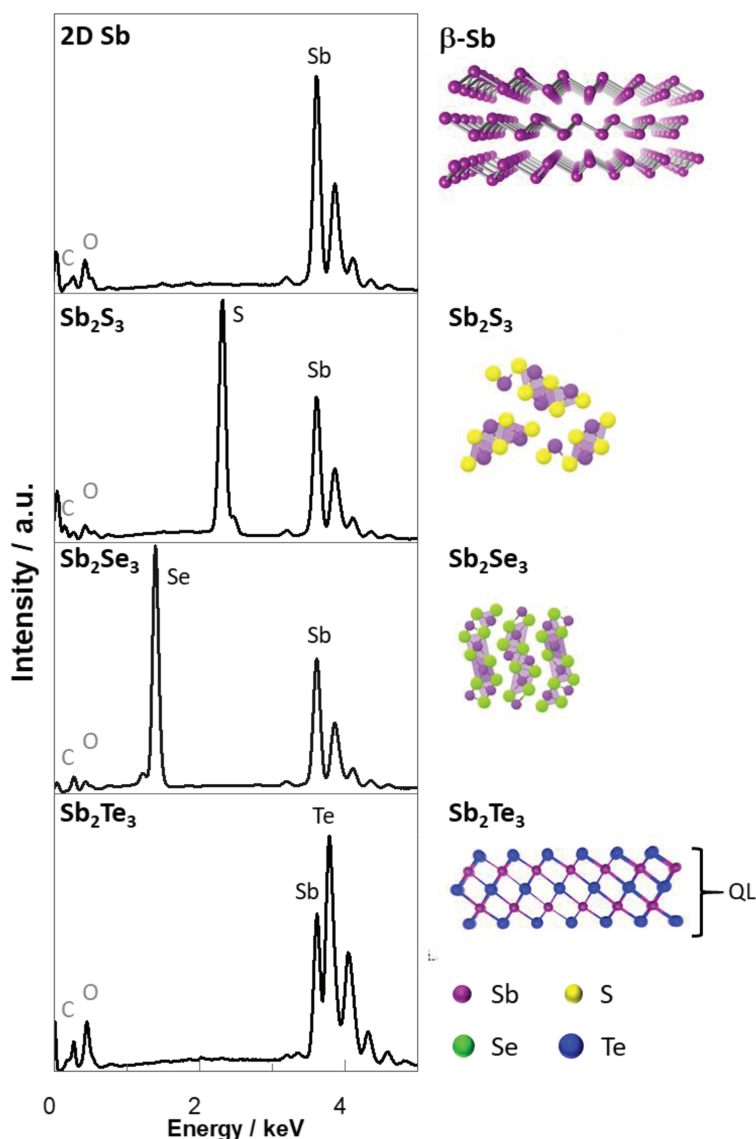


Fig. 1. Crystal structures of 2D Sb, Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 and respective EDXS spectra of the materials. The crystal structure of Sb_2Te_3 comprises individual 5 atom thick sheets, quintuple layer (QL in order: Te-Sb-Te-Sb-Te).

pretreatment. The standard addition method was used for calibration by adding three aliquots of Cd(II) and Pb(II) stock solutions and recording the corresponding DP stripping voltammograms.

Inductively coupled plasma mass spectrometry Perkin-Elmer model NexIon 350 D with a collision cell (helium) (USA) was employed for ICP-MS measurements.

3. Results and discussion

3.1. Morphological and chemical characterization

The early elements Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 are isomorphous, crystallizing in orthorhombic crystal structure, with 1D nanostructures consisting of immeasurable zigzag ribbons (Sb_4X_6)_n orthorhombic *Pmn* space group, which are held together by weak van der Waals forces and thus enable

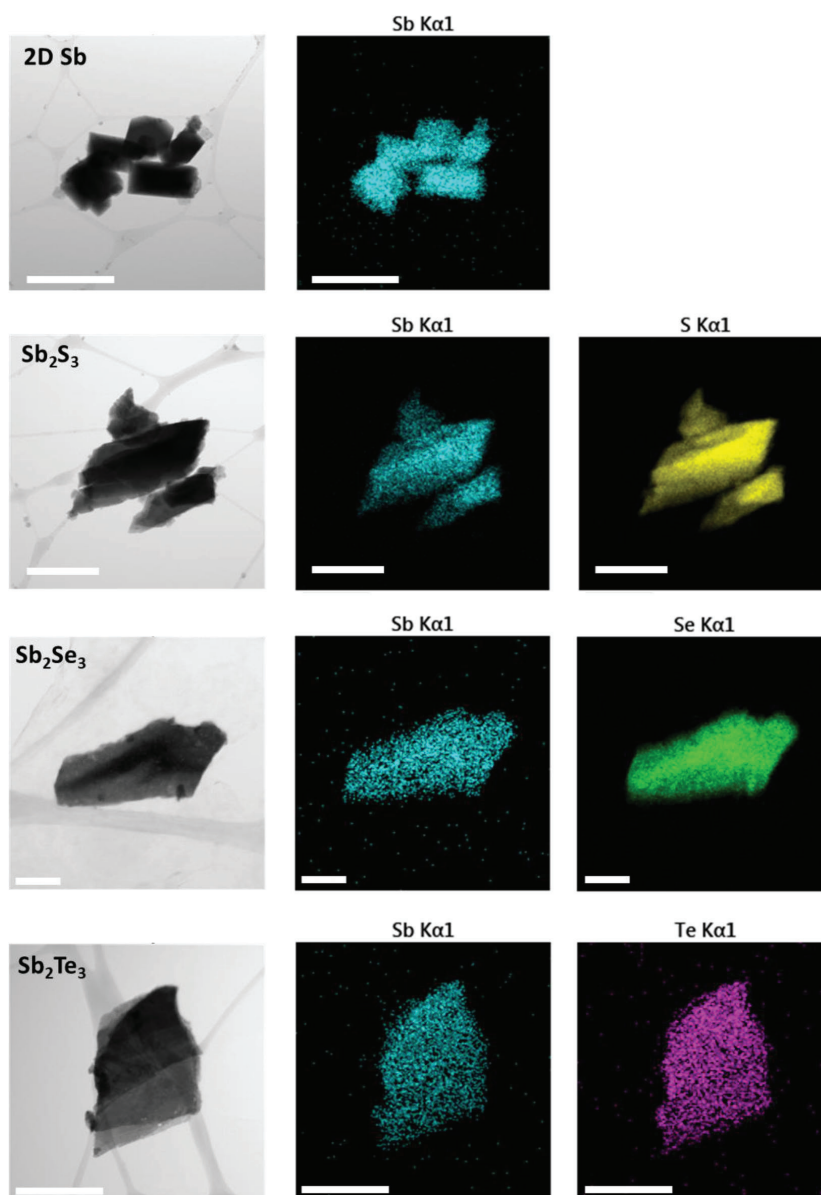


Fig. 2. TEM images of exfoliated 2D Sb, Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 and respective EDXS mapping of elements. Scale bars represent 1 μm .

for cleavable along the β -axis direction. In contrast, the hexagonal Sb_2Te_3 and 2D layered monoelement β -Sb (antimonene) are 2D layered materials of rhombohedral structure and $R\bar{3}m$ space group. The crystal structure of the different materials is shown in Fig. 1.

The bulk crystals were analyzed by SEM combined with EDXS. The EDXS spectra of the 2D layered β -Sb (2D Sb) shown in Fig. 1 have the expected peaks profile for antimony at 3.6 keV. For layered Sb_2X_3 , additional peaks of the corresponding chalcogenide element are present for S at 2.3 keV, Se at 1.4 keV and Te major peak at 3.8 keV. The latter is overlapped with the peaks assigned to Sb. From each EDXS spectra profiles of the layered Sb_2X_3 , the expected Sb/X at.% ratios reached 0.7.

The bulk crystals were subjected to liquid-phase exfoliation by shear force high-speed mixing in aqueous media for 90 min. Fig. 2 shows the morphologies of the exfoliated materials surveyed by TEM images and EDXS. The flakes of 2D Sb have a darker shade, suggesting a thicker material, which can be expected as this material is not constituted by true van der Waals bonded layers. Interlayer interactions are stronger and thus, downsizing is favored instead of delamination.

The EDXS maps of elements shown in Fig. 2 for the processed flakes indicate that 2D Sb and Sb_2X_3 preserve a uniform distribution of the anticipated elements originated from their corresponding starting materials, with noticeable and intense colors for Sb only for 2D Sb, alongside with the more intense corresponding chalcogen element for Sb_2X_3 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) due to their relatively higher content in the exfoliated samples. The high-resolution TEM images of the 2D materials were further analyzed, with the SAED pattern showing that the materials

retain good crystallinity (Fig. S1). The average d-spacing between parallel planes calculated was of 0.32 nm for 2D Sb and 0.71 nm for Sb_2Te_3 .

3.2. Optimized modification of SPCE with exfoliated materials

Firstly, the experimental conditions for the stripping voltammetric determination of Cd(II) and Pb(II) were optimized using 2D Sb-SPCE.

Acetate buffer 0.1 mol L^{-1} ($\text{pH} = 4.5$) and 0.01 mol L^{-1} hydrochloric acid ($\text{pH} = 2$), as two of the most frequently used supporting electrolytes in the literature, were assessed for the determination of Pb(II) and Cd(II) using 2D Sb-SPCE. Hydrochloric acid 0.01 mol L^{-1} ($\text{pH} = 2$) was chosen as the optimal medium since the peaks obtained for Cd(II) and Pb(II) were better defined as compared to those achieved in acetate buffer ($\text{pH} = 4.5$), especially at lower concentrations.

E_d and t_d were evaluated considering ranges from -0.9 V to -1.4 V and from 30 s to 240 s, respectively. Optimization was carried out in a solution containing $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) and Cd(II) at $\text{pH} = 2.0$ (hydrochloric acid) and using a 2D Sb-SPCE prepared from a modifier solution concentration of 1.12 mg mL^{-1} . The compromise selected conditions were an E_d of -1.4 V applied with stirring for 240 s.

With the stripping voltammetric conditions established, different concentrations of modifiers were drop-casted onto the working electrode of the SPCE: from 0.75 to 5.00 mg mL^{-1} for 2D Sb, and from 5.00 to 10.00 mg mL^{-1} for Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 and Sb_2Te_3 .

Fig. 3A-D shows the voltammograms obtained for $20 \mu\text{g L}^{-1}$ of Pb(II) and Cd(II) using different modifier concentrations of 2D Sb-SPCE (A);

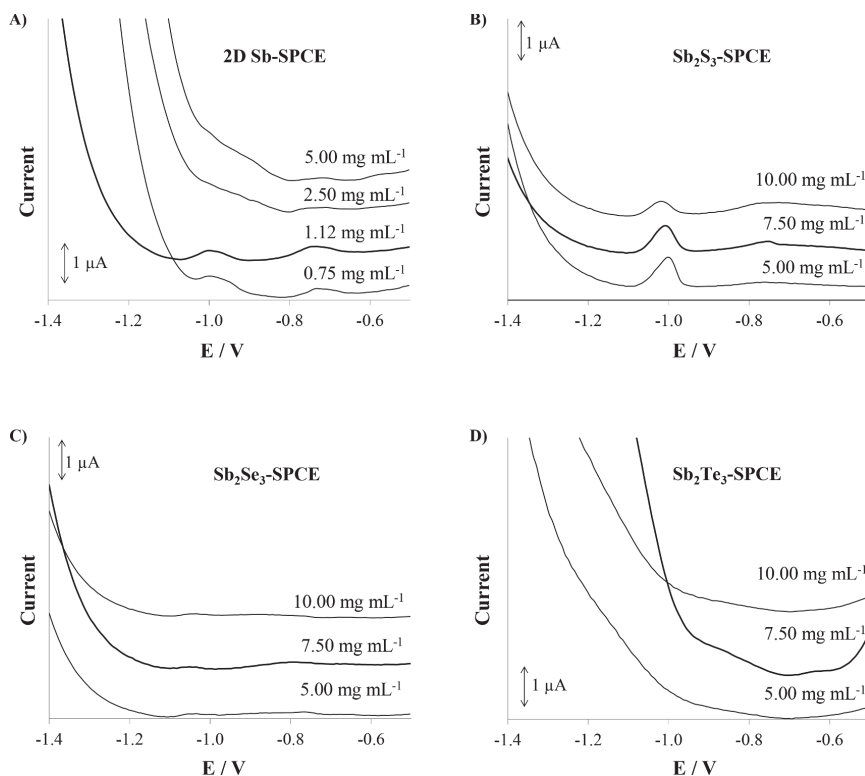


Fig. 3. Effect of the amount of modifiers drop-casted onto the working electrode surface of SPCE on the DP stripping voltammograms for $20 \mu\text{g L}^{-1}$ of Pb(II) and Cd(II). Electrochemical analysis was performed at pH 2 applying an E_d of -1.4 V during 120 s for 2D Sb-SPCE (A), and 240 s for Sb_2S_3 -SPCE (B), Sb_2Se_3 -SPCE (C) and Sb_2Te_3 -SPCE (D).

Sb₂S₃-SPCE (B), Sb₂Se₃-SPCE (C) and Sb₂Te₃-SPCE (D). In the case of 2D Sb-SPCE the optimal concentration of 2D Sb suspension was 1.12 mg mL⁻¹, whereas for Sb₂S₃, Sb₂Se₃ and Sb₂Te₃ a higher amount of modifier suspensions (7.5 mg mL⁻¹) was required.

3.3. Analytical performance assessment

Once both the SPCE modification and the voltammetric experimental conditions were optimized, calibration curves at increasing concentrations of Pb(II) and Cd(II) from 0.15 µg mL⁻¹ to about 130 µg L⁻¹ were

carried out using 2D Sb-SPCE. Fig. 4A shows representative DP stripping voltammograms obtained using 2D Sb-SPCE with the corresponding calibration plot Fig. 4B. As it can be seen, the calibration curve showed higher voltammetric response as Pb(II) and Cd(II) concentration increased, with well-defined and separated peaks throughout the entire concentration range tested. As it might be expected, 2D Sb-SPCE gave rise to more intense peaks than bare SPCE (Fig. 4C). This can be attributed to the enhanced surface area of the SPCE modified with 2D Sb as well as to the ability of antimonene to accumulate reduced metal ions, both of which enable a more extensive pre-concentration and, therefore,

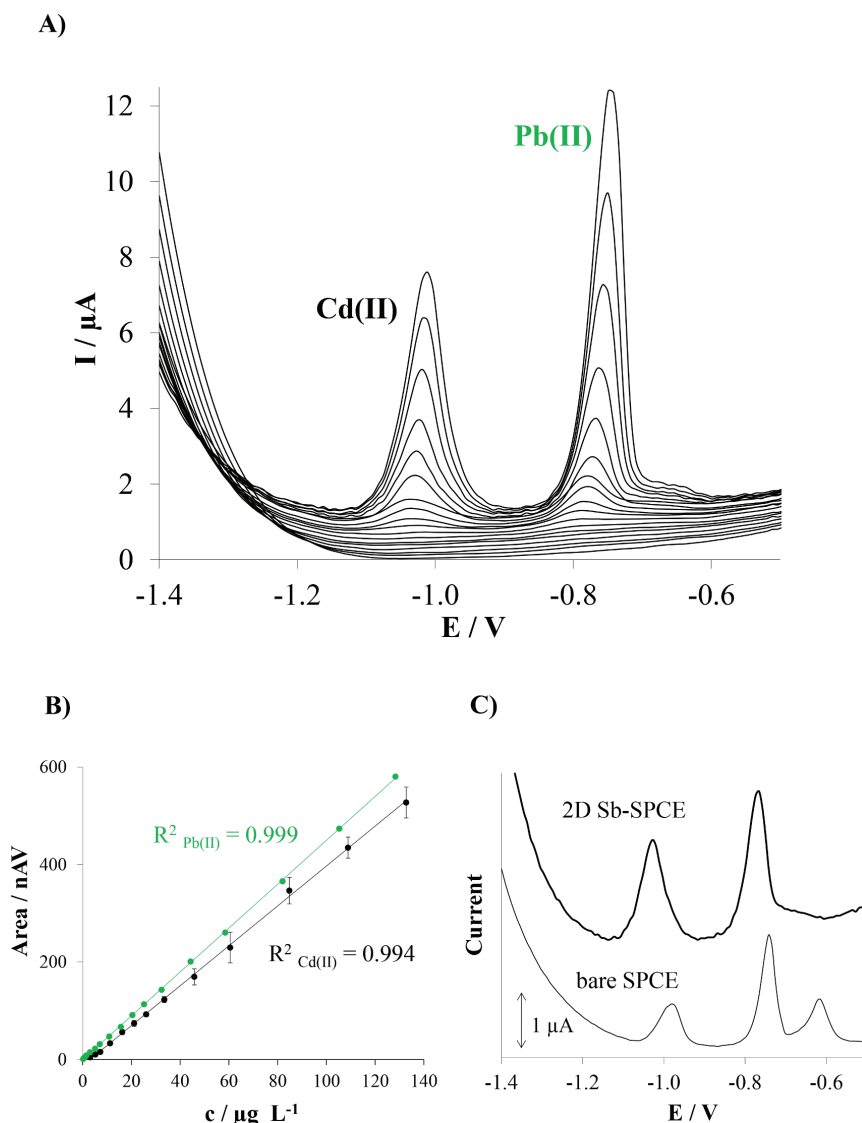


Fig. 4. (A) DP stripping voltammograms and (B) Calibration plots for simultaneous measurements of increasing concentrations of Cd(II) and Pb(II) using 2D Sb-SPCE at pH 2 applying an E_d of -1.4 V during 240 s. C) DPASV measurements of $40 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) and Pb(II) on 2D Sb-SPCE (thick line) and bare SPCE (thin line), at the above-mentioned conditions.

a more quantitative redissolution.

Fig. 5 compares the stripping voltammetric response of $40 \mu\text{g L}^{-1}$ of Pb(II) and Cd(II) achieved by 2D Sb-SPCE with those obtained by Sb_2S_3 -SPCE, Sb_2Se_3 -SPCE, Sb_2Te_3 -SPCE and bare SPCE. As observed in Fig. 5, the highest voltammetric response for Pb(II) and Cd(II) was recorded using 2D Sb-SPCE, which clearly enhances the DPASV responses achieved not only by bare SPCE but also for the other studied 1D and 2D layered antimony chalcogenides based- sensors. With respect to the latter, the voltammetric response for Cd(II) obtained using Sb_2S_3 -SPCE is lower than that achieved by 2D Sb-SPCE but considerably improves the voltammetric response provided by bare SPCE, whereas the Pb(II) and Cd(II) peaks obtained with Sb_2Se_3 -SPCE and Sb_2Te_3 -SPCE are much lower than those provided by both bare SPCE and 2D Sb-SPCE. These results lead us to assume that antimony chalcogenides have a higher degree of oxidation, thus partially or totally blocking the SPCE surface and hindering an effective accumulation of the target metals ions and, consequently, their reoxidation.

Full calibration curves achieved by bare SPCE, Sb_2S_3 -SPCE, Sb_2Se_3 -SPCE and Sb_2Te_3 -SPCE are also provided in supplementary information (Fig. S2A–D, respectively). Although all calibration curves showed an increased voltammetric response to Pb(II) and Cd(II) with quite well-shaped and resolved peaks, it is again confirmed that the 2D Sb-SPCE is the one that gives rise to both higher voltammetric stripping peaks and flatter voltammetric stripping baseline.

The analytical performance of 2D Sb-SPCE was compared with those provided by bare SPCE and layered antimony chalcogenides based-sensors. The parameters evaluated for the analytical performance assessment are summarized in Table 1, considering for comparison the

sensitivity as the slope of the calibration plot, the linear range with its respective coefficient of determination (R^2) and the limit of detection (LOD), which was calculated as 3 times the standard deviation of the intercept over the slope of the calibration plot. The lower value of the linear range was stated as the limit of quantification (LOQ), which was designed as 10 times the precedent ratio.

Comparing all the tested electrodes, the one with the best analytical performance was the 2D Sb-SPCE. As observed in Table 1 the 2D Sb-SPCE provides high sensitivities, linear ranges until 128.3 and $132.7 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb(II) and Cd(II) respectively with R^2 very close to 1, and LOD values of 0.3 and $2.7 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb(II) and Cd(II), respectively. These obtained results lead us to conclude that the modification with 2D Sb can perfectly be adapted to SPCE and be further applied to the analyses of Pb(II) and Cd(II) in water samples at concentrations below the maximum contaminant level set by the World Health Organization for drinking water [21]. In contrast, it should be noticed that layered antimony chalcogenides based- sensors, and particularly Sb_2Se_3 -SPCE and Sb_2Te_3 -SPCE, give rises to much narrower linear ranges with low correlation, which makes them not fully recommendable for the anodic stripping voltammetric determination of studied metal ions, contrasting with their proven success in other electrochemical fields such as energy conversion and storage [15].

Repeatability and reproducibility were tested for 2D Sb-SPCE as the best of the assessed electrodes and were compared to those obtained by bare SPCE. Repeatability was expressed as the relative standard deviation (RSD,%) of five consecutive measurements of $25 \mu\text{g L}^{-1}$ of Pb(II) and Cd(II) using the same electrode, whereas reproducibility was stated as the RSD (%) for three different 2D Sb-SPCE within series of five

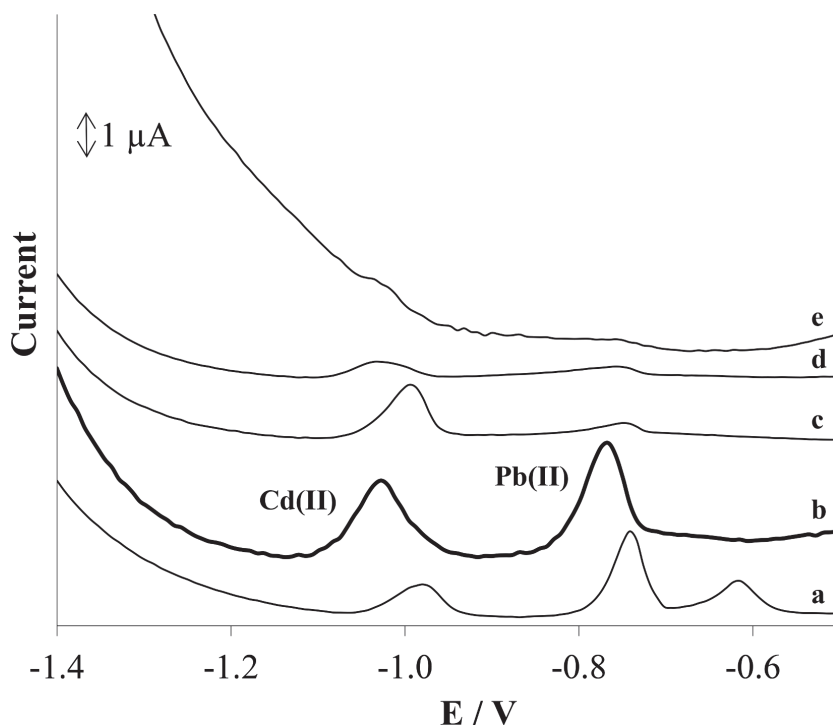


Fig. 5. Comparative DP stripping voltammograms for $40 \mu\text{g L}^{-1}$ of Cd(II) and Pb(II) recorded for the tested electrodes at the optimal amount of modifier: (a) bare SPCE, (b) 2D Sb-SPCE, (c) Sb_2S_3 -SPCE, (d) Sb_2Se_3 -SPCE, and (e) Sb_2Te_3 -SPCE. Electrochemical analysis were performed at pH 2 applying an E_d of -1.4 V during 240 s.

Table 1

Analytical performance for the DPASV simultaneous determination of Pb(II) and Cd(II) using bare SPCE, 2D Sb-SPCE, Sb₂S₃-SPCE, Sb₂Se₃-SPCE, Sb₂Te₃-SPCE at pH 2, E_d −1.4 V and t_d 240 s. The standard deviations are shown within brackets.

	bare SPCE		2D Sb-SPCE		Sb ₂ S ₃ -SPCE		Sb ₂ Se ₃ -SPCE		Sb ₂ Te ₃ -SPCE	
	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)
Sensitivity (nA V ^{−1} L)	6.1(0.2)	2.9(0.1)	4.50(0.01)	4.09(0.06)	0.49(0.01)	1.90(0.07)	0.63(0.02)	0.47(0.05)	0.95(0.05)	1.1(0.1)
Intercept (μg L ^{−1})	−140(10)	−61(6)	−0.5(0.5)	−12(4)	−0.3(0.3)	−17(3)	−0.4(0.6)	−3.0(0.7)	−47(5)	−60(10)
Linear range (μg L ^{−1}) ^a	18.0–101.0	20.2–104.5	1.1–128.3	9.1–132.7	6.0–49.4	15.4–104.0	9.8–49.4	14.5–18.5	57.5–157.3	89.5–161.5
R ²	0.989	0.987	0.999	0.994	0.986	0.969	0.976	0.915	0.958	0.907
LOD (μg L ^{−1})	5.4	6.1	0.3	2.7	1.8	4.6	3.0	4.3	17.3	26.9

^a The lowest level of the linear range was established from the LOQ.

consecutive measurements. The proposed 2D Sb-SPCE owns a remarkable repeatability (1.7% and 0.7% for Pb(II) and Cd(II), respectively) and a good reproducibility (4.8% and 1.0% for Pb(II) and Cd(II), respectively) as compared to those achieved by bare SPCE (repeatability of 4.2% and 9.3%, and reproducibility of 9.2% and 9.6% for Pb(II) and Cd(II), respectively).

Regarding previous results, it should be pointed out that the direct comparison with other electrodes based on 2DSb or 1D, 2D layered antimony chalcogenides is not possible because the use of these materials has not been reported for the voltammetric determination of metal ions yet. Nevertheless, as compared to electrodes based on other forms of antimony (Table 2), the results obtained using 2D Sb-SPCE show significant improvements on the LOD values achieved by 2D Sb-SPCE, especially for Pb(II), since its LOD is much lower than most of those

reported in previous studies using other antimony-based electrodes. In the case of Cd(II), a comparable LOD value was achieved. Regarding linear ranges, wider working ranges are available as compared to the linear ranges up to or below 100 μg L^{−1} stated in most of the published studies.

Another important consideration is the modification procedure required for the development of the sensor. In particular, the 2D Sb-SPCE involves an easy and very fast procedure based on the drop-casting of few μL of the 2D Sb suspension on the SPCE surface that can be used as purchased without further polishing procedures or pre-treatments. However, most of the reported sensors comprise more complex and time-consuming modification processes either for the formation of the Sb film or for the pretreatments required when the sensor was developed in a non-disposable platform.

Table 2

Analytical performance of antimony based electrodes developed since 2010 for the simultaneous stripping voltammetric determination of Cd(II) and Pb(II).

Electrode	Technique	Linear range (μg L ^{−1})		LOD (μg L ^{−1})		Deposition time (s)	Refs.
		Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)		
<i>In-situ</i> Sb-GCE	SWASV	5.2–110	4.7–120	1.7	1.5	120	[22]
<i>Ex-situ</i> porous Sb-AuE	DPASV	20–120	20–120	0.7	0.5	100	[23]
<i>Ex-situ</i> Sb-AuE	DPASV	20–120	20–120	2.8	1.8	100	
<i>In-situ</i> Sb-CFME	DPASV	20–100	20–100	1.9	3.1	120	[24]
Bulk Sb-CPE	SWASV	20–120	20–120	1.4	0.9	300	[25]
Bulk Sb-CPE	SCP	10–100	10–100	1.5	2.8	300	
Sb ₂ O ₃ -CPE	SWASV	10–100	10–100	1	0.7	90	[26]
Sb ₂ O ₃ -CPE	SCP	10–100	10–100	1	1	90	
<i>In-situ</i> Sb-SPCE	DPASV	10–90	5–45	2.7	1.0	240	[27]
Bulk Sb ₂ O ₃ -SPCE	DPASV	10–90	5–45	2.5	0.9	240	
Bulk Sb(C ₂ O ₄)OH-SPCE	DPASV	10–90	5–45	3.5	1.1	240	
Bulk ATO-SPCE	DPASV	10–90	5–45	1.8	1.1	240	
<i>In-situ</i> Sb/Bi-CPE	SWASV	10–70	10–70	0.8	0.9	300	[28]
<i>Ex-situ</i> Sb/Bi-CPE	SWASV	10–70	10–70	1.1	1.4	300	
<i>Ex-situ</i> Sb/Nafion-GCE	DPAdSV	0.9–12.0	0.9–12.0	0.4	0.5	100	[29]
<i>In-situ</i> Sb/Nafion-GCE	SWASV	10–150	10–150	0.05	0.05	120	[30]
<i>In-situ</i> Sb-GCE	SWASV	10–150	10–150	0.5	0.5	120	
Bulk SbNP-MWCNT-CPE	SWASV	10–60	10–60	0.77	0.65	120	[31]
<i>Ex-situ</i> Sb-GCE	DPASV	n.s.	n.s.	2.32	2.65	300	[32]
<i>In-situ</i> Sb-SPCE	DPASV	11.5–72.4	16.8–62.6	3.4	5.0	120	[33]
<i>Ex-situ</i> PEDOT-SDS-Sb-GCE	SWASV	4.5–140.0	4.5–140.0	0.80	0.50	60	[34]
<i>Ex-situ</i> Sb-SPAN/EG	DPASV	2–70	2–70	0.41	0.20	180	[35]
<i>In-situ</i> Sb-SPCE	DPASV	9.5–100.3	17.5–100.9	2.8	5.3	120	[36]
<i>In-situ</i> Sb-SPGPHE	DPASV	13.2–100.3	28.8–100.9	4.0	8.6	120	
<i>In-situ</i> Sb-SPMWCNTE	DPASV	8.6–100.3	14.7–100.9	2.6	4.4	120	
<i>In-situ</i> Sb-SPCNFE	DPASV	3.7–100.3	6.9–100.9	1.1	2.1	120	
<i>In-situ</i> Sb-GO-SPCE	SI-SWASV	33.7–168.6	20.7–269.36	6.07	5.39	100	[37]
<i>In-situ</i> Sb-MCM41/Nafion/GCE	SWASV	5–30	5–30	0.29	0.08	400	[38]
<i>In-situ</i> Sb-GCE	SWASV	5.0–224	14.8–267.7	3.0	6.0	60	[39]
<i>In-situ</i> Sb-IMCE	SWASV	0–120	0–120	1.3	0.95	240	[40]
rGO/SbNP-GCE	SWASV	11.2–337.2	20.7–621.6	7.8	9.4	150	[41]
Bulk Sb ₂ O ₃ -MWCNT-CPE	LSASV	80–150	5–35	16.77	6.12	600	[42]
2D Sb-SPCE	DPASV	9.1–132.7	1.1–128.3	2.7	0.3	240	This work

ATO: antimony tin oxide; AuE: gold electrode; CFME: carbon fiber microelectrode; CPE: carbon paste electrode; DPAdSV: differential pulse adsorptive stripping voltammetry; DPASV: differential pulse anodic stripping voltammetry; GCE: glassy carbon electrode; GO: graphene oxide; IMCE: injection molded conductive electrode; MWCNTs: multiwall carbon nanotubes; n.s.: not specified; PEDOT-SDS: poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-sodium dodecyl sulfate; rGO: reduced graphene oxide; SbNP: antimony nanoparticles; SCP: stripping chronopotentiometry; SI: sequential injection; SPAN-EG: self-doped sulfonated polyaniline/expanded graphite; SPCE: screen-printed carbon electrode; SPCNFE: screen-printed carbon nanofiber electrode; SPGPHE: screen-printed graphene electrode; SPMWCNTE: screen-printed multiwalled carbon nanotubes electrode; SWASV: square wave anodic stripping voltammetry.

Contrasting the performance of the 2D Sb-SPCE with that achieved by bismuthene carbon-based screen-printed electrode (2D Bi-SPCE) [12], it can be stated that the 2D Bi-SPCE provided lower LODs (0.06 and $0.07 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb(II) and Cd(II) respectively), but narrower linear ranges (up to $25 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb(II) and Cd(II)) and lower sensitivities (2.76 and $2.32 \text{ nA } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$ for Pb(II) and Cd(II), respectively) for both metal ions. Moreover, it should be taken into account that 2D Sb-SPCE allows working at more acidic pH and that the potential window available for the voltammetric determination of metal ions using a 2D Sb-SPCE is much wider than that offered by 2D Bi-SPCE since the Sb oxidation peak appears at more positive potentials than Bi oxidation peak.

3.4. Application to the analysis of a real sample

The suitability of 2D Sb-SPCE for the simultaneous determination of Pb(II) and Cd(II) was verified by the DPASV analysis of a spiked tap water sample. The tap water sample was fortified with $160.5 \mu\text{g L}^{-1}$ of Pb(II) and $111.7 \mu\text{g L}^{-1}$ of Cd(II) and diluted 5-fold for the voltammetric determination without further treatment. DPASV measurements of the spiked water sample together with three additions of Pb(II) and Cd(II) were carried out in triplicate at the above-mentioned conditions. The standard addition method was used for the determination of target metal ions. Fig. 6A displays characteristic DPASV voltammograms achieved in the determination of the tap water sample using 2D Sb-SPCE. Well-shaped and separated peaks for both considered metal ions were achieved. The standard addition plot (Fig. 6B) illustrates for both Pb(II) and Cd(II) the good correlation between the measurements performed using 2D Sb-SPCE.

The results of the Pb(II) and Cd(II) concentration computed from three replicates of the spiked tap water sample by DPASV carried out using 2D Sb-SPCE are summarized in Table 3. The obtained results presented a good precision as can be inferred from the low RSD (%) values obtained. In order to assess the accuracy of the presented method

Table 3

Total concentrations of Pb(II) and Cd(II) determined in spiked tap water sample by DPASV using 2D Sb-SPCE and by ICP-MS. DPASV measurements were carried out by the standard addition method at pH 2 applying a deposition potential of -1.4 V during 240 s .

		Pb(II)	Cd(II)
DPASV	C ($\mu\text{g L}^{-1}$)	157.3	111.6
	RSD (%)	4.2	3.0
ICP-MS	C ($\mu\text{g L}^{-1}$)	163.2	117.6
	RSD (%)	0.9	0.6

$n = 3$ was considered for RSD (%).

the spiked tap water sample was also analysed by ICP-MS (Table 3), and the results attained from both DPASV using 2D Sb-SPCE and ICP-MS were statistically evaluated. For this purpose, a two-tailed t -test (non-equal variances) was carried and it was determined that the DPASV using 2D Sb-SPCE and ICP-MS provided statistically comparable results for a confidence level of 95% (t -statistic for Pb(II) = 1.53; t -statistic for Cd(II) = 3.07; and critical value of t (two-tailed) = 4.30). Therefore, it can be concluded that the obtained DPASV results presented good accuracy. Moreover, the DPASV method coupled with 2D Sb-SPCE can be considered as a suitable alternative to the most conventional ICP-MS method for the simultaneous determinations of Pb(II) and Cd(II) in real samples. Furthermore, the possibility to attach SPEs to portable instrumentation represents a great advantage for the on-site determination or monitoring of the target metal ions with a lower cost and allowing a more agile and immediate response in case of a contamination scenario.

4. Conclusions

To sum up, this work reports the development of 2D Sb-based modified screen-printed electrode prepared by drop-casting of an

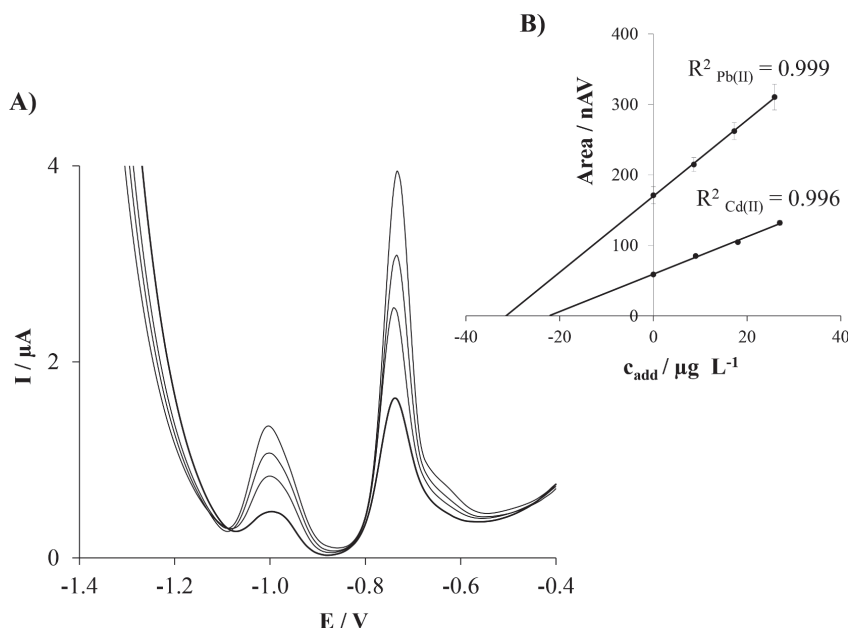


Fig. 6. (A) Representative DP stripping voltammograms in a spiked tap water sample using a 2D Sb-SPCE at pH 2 applying an E_d of -1.4 V during 240 s ; (B) Standard addition plots.

exfoliated layered antimony suspension onto the working electrode. Similarly, SPCEs were also modified with the corresponding antimony chalcogenides (1D Sb₂S₃, 1D Sb₂Se₃ and 2D Sb₂Te₃). The materials were delaminated by liquid-phase exfoliation and characterized by TEM/EDXS.

The analytical performance of 2D Sb-SPCE was contrasted to those achieved by both bare SPCE and layered antimony chalcogenides based-SPCEs, concluding that 2D Sb-SPCE displays enhanced electrochemical and analytical features in comparison with the bare SPCE and is a much more appropriate choice than the corresponding 1D and 2D layered antimony chalcogenides for the determination of Pb(II) and Cd(II) by DPASV. The reached LODs and linear ranges were not only better than those attained by bare SPCE and layered antimony chalcogenides based-sensors but also comparable or even much improved than values stated in earlier works for antimony- based electrodes with other supports or modification methods. It should also be noticed that, as compared to bismuthene- modified screen-printed electrode, wider linear ranges and higher sensitivities for both metal ions were obtained with 2D Sb-SPCE, without forgetting that the work at more acidic pH with a wider potential window is feasible. In addition, the reproducibility and repeatability of 2D Sb-SPCE are excellent as compared to the bare SPCE. Thus, the excellent analytical performance of 2D Sb as modifier together with the benefits of using SPCEs as disposable and low-cost platforms, endorse their use for the determination of very low concentrations of metal ions in water samples.

The practical applicability of the DPASV method using 2D Sb-SPCE for the determination of Pb(II) and Cd(II) in spiked tap water samples was demonstrated by obtaining statistically comparable results to those attained by ICP-MS measurements.

CRediT authorship contribution statement

María A. Tapia: Methodology, Formal analysis, Investigation, Visualization. **Clara Pérez-Ràfols:** Methodology, Formal analysis, Writing – original draft, Visualization, Resources. **Jan Pastika:** Formal analysis, Investigation, Visualization. **Rui Gusmão:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Writing – original draft, Visualization, Supervision, Resources. **Núria Serrano:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Writing – original draft, Visualization, Supervision, Resources. **Zdeněk Sofer:** Methodology, Writing – review & editing, Visualization, Resources. **José Manuel Díaz-Cruz:** Methodology, Formal analysis, Validation, Writing – review & editing, Visualization, Resources.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work was financially supported by the [Ministry of Science and Innovation](#) of Spain (Project PID2019–107102RB–C22). The support (without funding) of the Generalitat of Catalonia (Project 2017SGR–311) is also acknowledged. M.A.T. gratefully acknowledge the Peruvian National Programme of Scholarships and Student loans (PRONABEC) for her Ph.D grant (Beca president de la República–343245), and the support of the Water Research Institute (IdRA) of the University of Barcelona. Financial support from the [Czech Science Foundation](#) (Project GACR No 19–26910X) is also gratefully acknowledged.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:[10.1016/j.electacta.2022.140690](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140690).

References

- [1] J. Barton, M.B.G. García, D.H. Santos, P. Fanjul-Bolado, A. Ribotti, M. McCaul, D. Diamond, P. Magni, Screen-printed electrodes for environmental monitoring of heavy metal ions: a review, *Microchim. Acta* 183 (2016) 503–517, <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1651-0>.
- [2] C. Ariño, N. Serrano, J.M. Díaz-Cruz, M. Esteban, Voltammetric determination of metal ions beyond mercury electrodes. A review, *Anal. Chim. Acta* 990 (2017) 11–53, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.07.069>.
- [3] J. Wang, Stripping analysis at bismuth electrodes: a review, *Electroanalysis* 17 (2005) 1341–1346, <https://doi.org/10.1002/elan.200403270>.
- [4] S.B. Hoocevar, I. Svancara, B. Ogorevc, K. Vytras, Antimony film electrode for electrochemical stripping analysis, *Anal. Chem.* 79 (2007) 8639–8643, <https://doi.org/10.1021/ac070478m>.
- [5] N. Serrano, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, Antimony- based electrodes for analytical determinations, *TrAC Trends Anal. Chem.* 77 (2016) 203–213, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.01.011>.
- [6] N. Serrano, A. Alberich, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, Coating methods, modifiers and applications of bismuth screen-printed electrodes, *TrAC Trends Anal. Chem.* 46 (2013) 15–29, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.01.012>.
- [7] M. Chhowalla, D. Jena, H. Zhang, Two-dimensional semiconductors for transistors, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 16052, <https://doi.org/10.1038/natrevmats2016.52>.
- [8] P.K. Kannan, D.J. Late, H. Morgan, C.S. Rout, Recent developments in 2D layered inorganic nanomaterials for sensing, *Nanoscale* 7 (2015) 13293–13312, <https://doi.org/10.1039/c5nr03633j>.
- [9] F. Tseliou, A. Avgeropoulos, P. Falaras, M.I. Prodromidis, Low dimensional Bi₂Te₃ graphene oxide hybrid film-modified electrodes for ultra-sensitive stripping voltammetric detection of Pb(II) and Cd(II), *Electrochim. Acta* 231 (2017) 230–237, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.058>.
- [10] S. Zhang, S. Guo, Z. Chen, Y. Wang, H. Gao, J. Gómez-Herrero, P. Ares, F. Zamora, Z. Zhu, H. Zeng, Recent progress in 2D group-VA semiconductors: from theory to experiment, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 982–1021, <https://doi.org/10.1039/c7cs00125h>.
- [11] M.A. Tapia, R. Gusmão, N. Serrano, Z. Sofer, C. Ariño, J.M. Díaz-Cruz, M. Esteban, Phosphorene and other layered pnicogens as a new source of 2D materials for electrochemical sensors, *TrAC Trends Anal. Chem.* 139 (2021), 116249, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116249>.
- [12] M.A. Tapia, C. Pérez-Ràfols, R. Gusmão, N. Serrano, Z. Sofer, J.M. Díaz-Cruz, Enhanced voltammetric determination of metal ions by using a bismuthene-modified screen-printed electrode, *Electrochim. Acta* 362 (2020), 137144, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137144>.
- [13] A. Ch. Lazanias, K. Tsirka, A.S. Paipetis, M.I. Prodromidis, 2D bismuthene/graphene modified electrodes for the ultra-sensitive stripping voltammetric determination of lead and cadmium, *Electrochim. Acta* 336 (2020), 135726, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135726>.
- [14] H. Lei, J. Chen, Z. Tan, G. Fang, Review of recent progress in antimony chalcogenide-based solar cells: materials and devices, *Sol. RRL* 3 (2019), 1900026, <https://doi.org/10.1002/solr.201900026>.
- [15] R. Gusmão, Z. Sofer, J. Luxa, M. Pumera, Antimony chalcogenide van der waals nanostructures for energy conversion and storage, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 15790–15798, <https://doi.org/10.1021/acsuschemeng.9b04415>.
- [16] B. Fatima, D. Hussain, S. Bashir, H.T. Hussain, R. Aslam, R. Nawaz, H.N. Rashid, N. Bashir, S. Majeed, M.N. Ashiq, M. Najam-ul-Haq, Catalase immobilized antimonene quantum dots used as an electrochemical biosensor for quantitative determination of H₂O₂ from CA-125 diagnosed ovarian cancer samples, *Mater. Sci. Eng. C* 117 (2020), 111296, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111296>.
- [17] A. Ch. Lazanias, M.I. Prodromidis, Electrochemical performance of passivated antimonene nanosheets and of *in-situ* prepared antimonene oxide-PEDOT:PSS modified screen-printed graphite electrodes, *Electrochim. Acta* 410 (2022), 140033, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140033>.
- [18] C.C. Mayorga-Martínez, R. Gusmão, Z. Sofer, M. Pumera, Pnictogen-based enzymatic phenol biosensors: phosphorene, arsenene, antimonene, and bismuthene, *Angew. Chem.* 131 (2019) 140–144, <https://doi.org/10.1002/ange.201808846>.
- [19] T. García-Mendiola, C. Gutiérrez-Sánchez, C. Gibaja, I. Torres, C. Busó-Rogero, F. Pariente, J. Solera, Z. Razavifar, J.J. Palacios, F. Zamora, E. Lorenzo, Functionalization of a few-layer antimonene with oligonucleotides for DNA sensing, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 3625–3633, <https://doi.org/10.1021/acsnan.0c00335>.
- [20] M.A. Tapia, R. Gusmão, C. Pérez-Ràfols, S. Subirats, N. Serrano, Z. Sofer, J.M. Díaz-Cruz, Enhanced voltammetric performance of sensors based on oxidized 2D layered black phosphorus, *Talanta* 238 (2022), 123036, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123036>.
- [21] World Health Organization, Guidelines for Drinking-Water quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum, World Health Organization, Geneva, 2017.
- [22] V. Guzsvány, H. Nakajima, N. Soh, K. Nakano, T. Imato, Antimony-film electrode for the determination of trace metals by sequential-injection analysis/anodic stripping voltammetry, *Anal. Chim. Acta* 658 (2010) 12–17, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.10.049>.
- [23] V. Urbanová, K. Vytras, A. Kuhn, Macroporous antimony film electrodes for stripping analysis of trace heavy metals, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 114–117, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.11.001>.
- [24] M. Slavec, S.B. Hoocevar, L. Baldrionova, E. Tesarova, I. Svancara, B. Ogorevc, K. Vytras, Antimony film microelectrode for anodic stripping measurement of cadmium(II), lead(II) and copper(II), *Electroanalysis* 22 (2010) 1617–1622, <https://doi.org/10.1002/elan.200900583>.

- [25] E. Svobodova-Tesarova, L. Baldrianova, M. Stoces, I. Svancara, K. Vytras, S. B. Hocevar, B. Ogorec, Antimony powder-modified carbon paste electrodes for electrochemical stripping determination of trace heavy metals, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 6673–6677, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.048>.
- [26] E. Svobodová, L. Baldrianová, S.B. Hočevár, I. Svancara, Electrochemical stripping analysis of selected heavy metals at antimony trioxide-modified carbon paste electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 197–210.
- [27] M. Maczuga, A. Economou, A. Bobrowski, M.I. Prodromidis, Novel screen-printed antimony and tin voltammetric sensors for anodic stripping detection of Pb(II) and Cd(II), *Electrochim. Acta* 114 (2013) 758–765, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.075>.
- [28] A.M. Ashrafi, K. Vytras, Codeposited antimony-bismuth film carbon paste electrodes for electrochemical stripping determination of trace heavy metals, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 2095–2103.
- [29] V. Arancibia, E. Nagles, C. Rojas, M. Gómez, *Ex situ* prepared nafion-coated antimony film electrode for adsorptive stripping voltammetry of model metal ions in the presence of pyrogallol red, *Sens. Actuators B Chem.* 182 (2013) 368–373, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.03.014>.
- [30] Z. Zhang, J. Zheng, Y. Zhang, W. Zhang, L. Li, Z. Cao, H. Wang, C. Li, Y. Gao, J. Liu, Anti-fouling *in situ* deposited antimony/nafion film electrode for electrochemical stripping analysis, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 4183–4193.
- [31] A.M. Ashrafi, S. Cerovac, S. Mudrić, V. Guzsvány, L. Husáková, I. Urbanová, K. Vytras, Antimony nanoparticle-multiwalled carbon nanotubes composite immobilized at carbon paste electrode for determination of trace heavy metals, *Sens. Actuators B Chem.* 191 (2014) 320–325, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.087>.
- [32] M.K. Dey, A.K. Satpati, A.V.R. Reddy, Electrodeposited antimony and antimony-gold nanocomposite modified carbon paste electrodes for the determination of heavy metal ions, *Anal. Methods* 6 (2014) 5207–5213, <https://doi.org/10.1039/c4ay00876f>.
- [33] V. Sosa, C. Barceló, N. Serrano, C. Ariño, J.M. Díaz-Cruz, M. Esteban, Antimony film screen-printed carbon electrode for stripping analysis of Cd(II), Pb(II), and Cu (II) in natural samples, *Anal. Chim. Acta* 855 (2015) 34–40, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.12.011>.
- [34] E. Nagles, O. García-Beltrán, J. Hurtado, *Ex situ* poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-sodium dodecyl sulfate-antimony film electrode for anodic stripping voltammetry determination of lead and cadmium, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 7507–7518, <https://doi.org/10.20964/2016.09.28>.
- [35] R. Liu, H. Cao, Z. Nie, S. Si, X. Zhao, X. Zeng, A disposable expanded graphite paper electrode with self-doped sulfonated polyaniline/antimony for stripping voltammetric determination of trace Cd and Pb, *Anal. Methods* 8 (2016) 1618–1625, <https://doi.org/10.1039/c5ay03094c>.
- [36] C. Pérez-Ráfol, N. Serrano, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, New approaches to antimony film screen-printed electrodes using carbon-based nanomaterials substrates, *Anal. Chim. Acta* 916 (2016) 17–23, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.03.003>.
- [37] P. Ruengpirasiri, E. Punrat, O. Chailapakul, S. Chuanuwatanakul, Graphene oxide-modified electrode coated with *in-situ* antimony film for the simultaneous determination of heavy metals by sequential injection-anodic stripping voltammetry, *Electroanalysis* 29 (2017) 1022–1030, <https://doi.org/10.1002/elan.201600568>.
- [38] Y. Yin, H. Wang, G. Liu, Electrochemical detection of trace cadmium and lead on a MCM41/nafion/antimony film composite-modified electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 10259–10273, <https://doi.org/10.20964/2018.11.69>.
- [39] M. Finšgar, K. Khanari, B. Petovar, A comparison of hydrochloric acid and acetate buffer media for trace metal analysis using Sb-film electrodes: a detailed electrochemical impedance spectroscopy study, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) H108–H118, <https://doi.org/10.1149/2.0191904jes>.
- [40] S. Christidi, A. Chrysostomou, A. Economou, C. Kokkinos, P.R. Fielden, S. J. Baldock, N.J. Goddard, Disposable injection molded conductive electrodes modified with antimony film for the electrochemical determination of trace Pb(II) and Cd(II), *Sensors* 19 (2019) 4809, <https://doi.org/10.3390/s19214809>.
- [41] E.W. Nunes, M.K.L. Silva, I. Cesarino, Evaluation of a reduced graphene oxide-Sb nanoparticles electrochemical sensor for the detection of cadmium and lead in chamomile tea, *Chemosensors* 8 (2020) 53, <https://doi.org/10.3390/chemosensors8030053>.
- [42] T. le Hai, L.C. Hung, T.T.B. Phuong, B.T.T. Ha, B.S. Nguyen, T.D. Hai, V.H. Nguyen, Multiwall carbon nanotube modified by antimony oxide (Sb₂O₃/MWCNTs) paste electrode for the simultaneous electrochemical detection of cadmium and lead ions, *Microchem. J.* 153 (2020), 104456, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104456>.

Antimonene-modified screen-printed carbon nanofibers electrode for enhanced electroanalytical response of metal ions

M. A. Tapia, C. Pérez-Ràfols, F. Oliveira, R. Gusmão, N. Serrano, Z.

Sofer, J. M. Díaz-Cruz

Chemosensors 11 (2023) 219

<https://doi.org/10.3390/chemosensors1104219>



Article

Antimonene-Modified Screen-Printed Carbon Nanofibers Electrode for Enhanced Electroanalytical Response of Metal Ions

María A. Tapia ¹, Clara Pérez-Ràfols ^{1,2} , Filipa M. Oliveira ³ , Rui Gusmão ^{3,*}, Núria Serrano ^{1,2,*} , Zdeněk Sofer ³ and José Manuel Díaz-Cruz ^{1,2}

- ¹ Department of Chemical Engineering and Analytical Chemistry, Universitat de Barcelona (UB), Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain; mtapia@ub.edu (M.A.T.); claraperezrafols@ub.edu (C.P.-R.); josemanuel.diaz@ub.edu (J.M.D.-C.)
² Water Research Institute (IdRA), Universitat de Barcelona (UB), Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain
³ Department of Inorganic Chemistry, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic; filipa.oliveira@vscht.cz (F.M.O.); zdenek.sofer@vscht.cz (Z.S.)
 * Correspondence: rui.gusmao@vscht.cz (R.G.); nuria.serrano@ub.edu (N.S.)

Abstract: A two-dimensional (2D) Sb-modified screen-printed carbon nanofibers electrode (2D Sb_{exf}-SPCNFE) was developed to improve the stripping voltammetric determination of Cd(II) and Pb(II), taking advantage of the synergistic effect between the two nanomaterials. The surface morphology of the 2D Sb_{exf}-SPCNFE was investigated by scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and Raman spectroscopy. The analytical performance of 2D Sb_{exf}-SPCNFE was compared to those presented by screen-printed carbon electrodes modified with 2D Sb_{exf} (2D Sb_{exf}-SPCE) and the corresponding bare electrodes: screen-printed carbon nanofibers electrode (SPCNFE_{bare}) and screen-printed carbon electrode (SPCE_{bare}). After optimizing the experimental conditions, the 2D Sb_{exf}-SPCNFE exhibited much better analytical parameters compared to the other assessed sensors. Analysis in 0.01 mol L⁻¹ HCl (pH = 2) using 2D Sb_{exf}-SPCNFE showed excellent linear behavior in the concentration range of 2.9 to 85.0 µg L⁻¹ and 0.3 to 82.0 µg L⁻¹ for Cd(II) and Pb(II), respectively. The limits of detection after 240 s deposition time for Cd(II) and Pb(II) were 0.9 and 0.1 µg L⁻¹, and sensitivities between 1.5 and 3 times higher than those displayed by SPCE_{bare}, SPCNFE_{bare}, and 2D Sb_{exf}-SPCE were obtained. Finally, the 2D Sb_{exf}-SPCNFE was successfully applied to the determination of Cd(II) and Pb(II) traces in a certified estuarine water sample.

Keywords: antimonene; screen-printed electrodes; stripping voltammetry; carbon nanofibers; metal ions



Citation: Tapia, M.A.; Pérez-Ràfols, C.; Oliveira, F.M.; Gusmão, R.; Serrano, N.; Sofer, Z.; Díaz-Cruz, J.M. Antimonene-Modified Screen-Printed Carbon Nanofibers Electrode for Enhanced Electroanalytical Response of Metal Ions. *Chemosensors* **2023**, *11*, 219. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11040219>

Academic Editors: Alessandro Silvestri and Alejandro Criado

Received: 24 February 2023
 Revised: 27 March 2023
 Accepted: 29 March 2023
 Published: 1 April 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Heavy metal water pollution is a significant environmental hazard that has detrimental consequences for organisms that are exposed to it, including plants, animals, and humans. Although heavy metal contamination of water can be due to both natural processes or anthropogenic activities, the main sources derive from industries, human dwellings, and agricultural activities that release substances into hydrological systems [1,2]. In terms of human health, some metal ions are essential and crucial for biological functions at low concentrations, but many other non-essential heavy metals are hazardous and have a long half-life that leads to the accumulation and contamination of food chains [3–5]. In fact, according to the ICH Q3D guidelines [6], metal ions such as arsenic, cadmium, mercury, and lead are considered Class 1 human toxicants. In particular, lead and cadmium are poisonous to humans, causing neurological, endocrine, hematological, renal, cardiovascular, respiratory, and skeletal disorders, miscarriages, and potentially presenting mutagenic and carcinogenic effects [7–9]. Cadmium and lead are hazardous at low concentrations, with the maximum limits established by the World Health Organization in drinking water being 3 µg L⁻¹ and 10 µg L⁻¹ for Cd(II) and Pb(II), respectively [2].

Heavy metals can be detected using several analytical techniques such as atomic fluorescence spectrometry (AFS) [10], graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) [11], inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [12], inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) [13], and advance hyphenated techniques [6,14]. Although these techniques provide low detection limits and high sensitivity, the involved instruments are bulky and costly, and their handling requires skilled operators. In contrast, electroanalytical techniques based on the use of stripping voltammetry represent a powerful alternative to the former analytical techniques due to their fast, simple, selective, sensitive, and portable characteristics [7]. In this context, a wide range of sensors for the stripping voltammetric determination of metal ions has been reported in the literature, including electrodes based on mercury, gold, carbon, bismuth, and antimony, among others [15,16]. However, over the past few decades, the manufacture of electrodes by screen-printing technology, which permits the mass fabrication of numerous highly reproducible, disposable, and low-cost screen-printed electrodes (SPEs), has attracted the attention of researchers as it allows to overcome the major drawbacks of solid electrodes. Moreover, the modification of the working electrode of SPEs with nanomaterials is trending because it can provide outstanding properties, such as high surface area, high electron transfer, adsorption capacity, and biocompatibility, thus improving the sensor's analytical performance [17,18]. In particular, it should be noted that electrodes based on carbon nanomaterials are being used nowadays not only for the determination of metal ions by themselves but also as a support to allow modifications that enhance their analytical performance [19–23].

In recent years, two-dimensional (2D) layered pnictogen materials, namely, phosphorene, arsenene, antimonene, and bismuthene, have arisen due to their exceptional physiochemical properties and functional structures. Liquid phase exfoliation has been extensively used to produce suspensions of many 2D materials mainly because it is the most suitable method to obtain few-layer sheets and it is suitable for industrial scale-up [24]. The amount of energy necessary to overcome the van der Waals forces between the layers of the bulk crystal is usually supplied in the form of ultrasonic waves or shear force. In fact, although some challenges occur for 2D materials that exhibit strong interlayer interactions with a greater covalent character, such as heavier pnictogens (rhombohedral Sb or Bi), there have still been reports on exfoliated pnictogen phases using these methods [25–27].

However, despite the remarkable characteristics of these emerging 2D-layered materials that make them suitable to be considered for the design of electrochemical sensors, the number of applications involving 2D-layered pnictogens for sensing is still scarce [26–34]. Nevertheless, the few reported applications show promising results. In recent work, bismuthene-based electrodes [27] and antimonene-based electrodes [26,30] demonstrated higher analytical performance for the determination of metal ions than those provided by classic bismuth- and antimony-based electrodes. Thus, the coupling of carbon nanomaterials with 2D-layered pnictogen nanomaterials appears as an attractive and innovative option to further improve the analytical performance of electrochemical sensors for the determination of metal ions. To the best of our knowledge, only a first approach based on the use of a hybrid bismuthene/graphene-modified glassy carbon electrode has been published by Lazanas *et al.* for the stripping voltammetric determination of Pb(II) and Cd(II) ions [31].

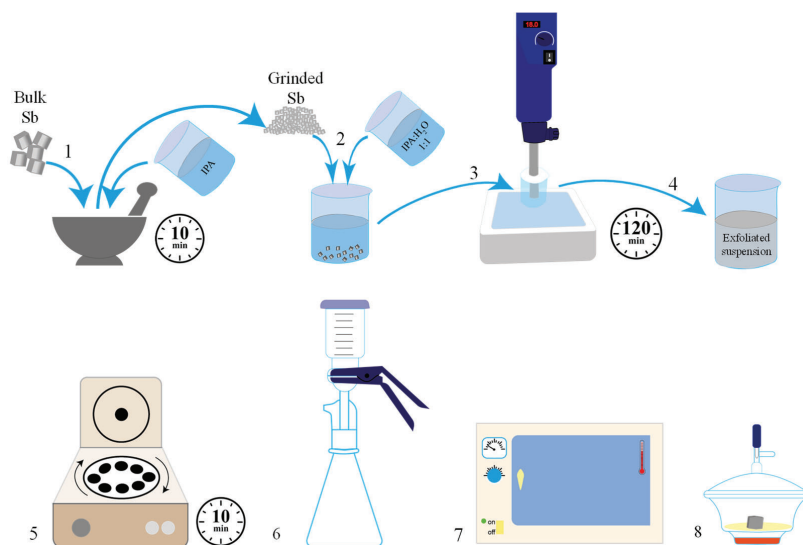
In this work, all aforementioned benefits have been considered in the development of an antimonene-modified electrode via drop-casting on a screen-printed carbon-based nanomaterial substrate leading to a 2D Sb-modified screen-printed carbon nanofibers electrode (2D Sb_{exf}-SPCNFE). On the one hand, antimonene is a 2D material composed of a single layer of antimony atoms in a rhombohedral structure that has received increasing attention in recent years due to its unique electronic and optical properties, making it a promising material for various applications, including energy storage, electronics, and sensing [34–36]. Among all 2D layered pnictogens, antimonene was selected because it has a direct band gap (i.e., it is more conductive and suitable for electronic applications) and

exhibits higher stability in a normal atmosphere, which makes it an appealing candidate for electrochemical sensing applications. Furthermore, antimonene has a high surface area compared to its bulk counterpart, gray antimony, which enhances its electrochemical performance [37]. On the other hand, an SPCNFE was chosen as an electrode platform as it was shown that for the development of a classic antimony film electrode, this support provided the best results in terms of sensitivity, repeatability, reproducibility, and detection limits for the determination of metal ions compared to other electrode platforms such as carbon screen-printed electrodes (SPCE), multi-walled carbon nanotubes modified screen-printed electrodes (SPCNTE) and graphene-modified screen-printed electrodes (SPGPE) [23]. The developed 2D Sb_{exf}-SPCNFE will be compared to a conventional screen-printed carbon-electrode-modified with 2D Sb_{exf} (2D Sb_{exf}-SPCE) and their respective bare electrodes (SPCNFE and SPCE) in terms of microscopic characterization and analytical performance in the simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) as a model metal ion system. Taking advantage of the superior analytical performance of 2D Sb_{exf}-SPCNFE, its applicability has been assessed through the simultaneous determination of Pb(II) and Cd(II) ions in a certified reference estuarine water sample.

2. Materials and Methods

2.1. Liquid-Phase Exfoliation of Gray Antimony

The liquid-phase exfoliation method of bulk gray rhombohedral antimony was adapted from our previously reported method [26] and is schematized in Scheme 1. For a fully detailed explanation of material exfoliation and characterization of the materials and sensors, the reader is referred to the Supplementary Material.



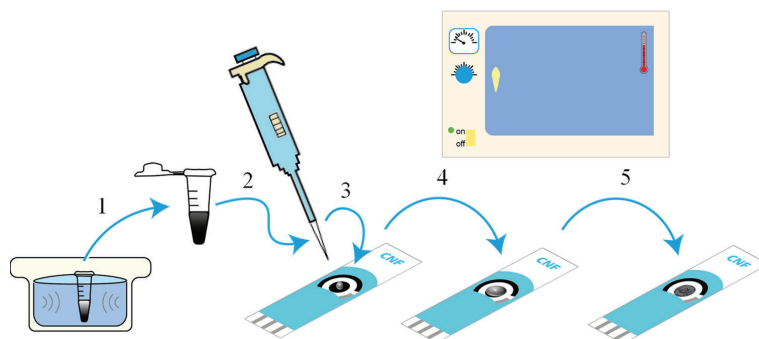
Scheme 1. Schematic figure of the liquid-phase exfoliation of gray antimony. (1) The bulk antimony and isopropanol were ground in an agate mortar; (2) ground antimony was added to 100 mL of IPA 1:1 H₂O; and (3) submitted to a high shear rate force; (4) the exfoliated suspension was (5) centrifuged, (6) filtered, (7) dried in the oven; and (8) stored under vacuum conditions.

2.2. Preparation of 2D Sb Modified Screen-Printed Electrodes

The accurate weight of the exfoliated layered antimony (antimonene) was suspended in deoxygenated water to obtain modifier suspensions at different concentrations: 0.75, 1.12, 2.50, and 5.00 mg mL^{−1}. The prepared suspensions were sonicated for 30 min while

keeping the temperature lower than 20 °C and then stored in the freezer until further use. The obtained suspensions could be stored for over one month without signs of degradation.

Unless otherwise indicated, 2D Sb-modified screen-printed carbon electrode (2D Sb_{exf}-SPCE) and 2D Sb-modified screen-printed carbon nanofibers electrode (2D Sb_{exf}-SPCNFE) were prepared as shown in Scheme 2, by drop-casting 5 μ L of exfoliated antimony suspension (1.12 mg mL⁻¹) on the working electrode surface (4 mm diameter) of a carbon screen-printed electrode (SPCE) and a carbon nanofibers screen-printed electrode (SPCNFE) and drying them in the oven for 30 min at 25 °C.



Scheme 2. Schematic figure of the preparation of 2D Sb-modified screen-printed electrodes. (1) sonicate the suspension; (2) pipette the 2D Sb suspension; (3) deposit the 2D Sb suspension on the working electrode; (4) evenly coat the working electrode; and (5) dry in the oven.

2.3. Voltammetric Measurements

All electrochemical measurements were carried out in a glass vessel at room temperature and without deaeration with a three-electrode configuration: Ag|AgCl|KCl (3 mol L⁻¹) as reference electrode, a platinum wire as a counter electrode, and a bare SPCE/SPCNFE or a modified SPCE/SPCNFE as working electrode.

DPASV measurements were conducted in 0.01 mol L⁻¹ HCl (pH = 2) applying the following voltammetric parameters: deposition potential (E_d) of -1.4 V, deposition time (t_d) of 240 s with stirring, rest time (t_r) of 5 s, step potential of 8 mV, modulation time of 50 ms, pulse amplitude of 50 mV, and potential sweep ranging from -1.4 to -0.5 V. A conditioning/cleaning step was set before each DPASV measurement by applying -0.5 V for 30 s. Repeated scans of the blank solution were performed before starting the measurements until a constant baseline signal was achieved. A new bare or modified sensor unit was used for each set of measurements.

Calibration curves for the simultaneous DPASV determination of Pb(II) and Cd(II) were obtained by measuring increasing concentrations of the considered metal ions from 0.15 to about 130 μ g L⁻¹ using the following electrodes: SPCE_{bare}, SPCNFE_{bare}, 2D Sb_{exf}-SPCE, and 2D Sb_{exf}-SPCNFE at the above-described experimental conditions.

Certified estuarine water sample analysis was performed in triplicate following the standard addition method. For this purpose, a volume of the estuarine water sample was placed in the vessel with 0.01 mol L⁻¹ HCl (pH = 2) (dilution factor 6/26), and the voltammogram was recorded at the above-established conditions. Then, three aliquots of Cd(II) and Pb(II) standard solutions were successively added, and the subsequent voltammograms were recorded.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization

Scanning electron microscopy (SEM) was used to confirm the effective modification of the SPCE with 2D Sb and fibrillar carbon nanofibers (CNF). The as-received SPCE_{bare}

(Figure 1a) showed a surface predominantly composed of carbon (C), consistent with its role as a working electrode in which C is the active element. SPCNFE_{bare} (Figure 1b) showed a surface that was better covered by C due to the presence of CNF, whereas in 2D Sb_{exf}-SPCE (Figure 1c), the distribution of bulk 2D Sb was visible. The SEM image of 2D Sb_{exf}-SPCNFE (Figure 1d) showed a good distribution of Sb within CNF, preserving the morphology of the starting materials. Elemental mapping of the materials was further evaluated using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). As expected, the EDX results (Figure S1) showed a higher carbon coverage of the electrode surface in SPCNFE_{bare} (Figure S1b) than in SPCE_{bare} (Figure S1a). Moreover, Sb distribution onto 2D Sb_{exf}-SPCE can be observed in Figure S1c and, with respect to 2D Sb_{exf}-SPCNFE (Figure S1d), both Sb and C were well-distributed and present in the sample, indicating that the 2D Sb_{exf}-SPCNFE sample had a well-balanced elemental composition.

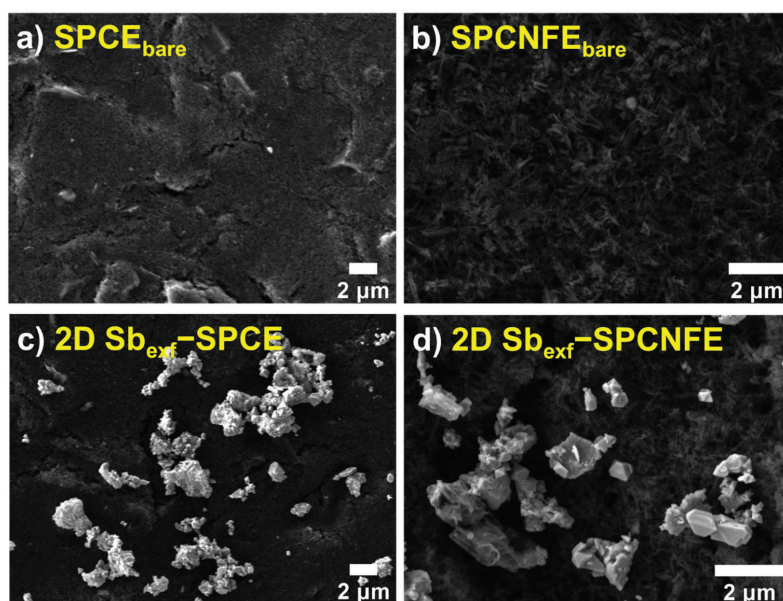


Figure 1. SEM micrographs of (a) SPCE_{bare}, (b) SPCNFE_{bare}, (c) 2D Sb_{exf}-SPCE, and (d) 2D Sb_{exf}-SPCNFE.

The Raman spectroscopy characterization of the studied samples (Figure 2a) presented differences in their vibrations and structural characteristics. The SPCNFE_{bare} sample showed the typical D- and G-bands of carbon structures, and the 2D Sb_{exf}-SPCE exhibited the phonon frequencies of the E_g and A_{1g} modes related to 2D Sb at 112.2 and 150.0 cm^{−1} (Figure S2), respectively [9]. These frequencies were in agreement with those observed for the starting gray-Sb (Figure S2) and were also observed at 109.6 and 150.0 cm^{−1} in the Raman spectrum of 2D Sb_{exf}-SPCNFE, which also presented D- and G-bands at 1340.7 and 1574.2 cm^{−1}, respectively. For easier inspection, a more detailed spectrum of 2D Sb_{exf}-SPCNFE is shown in Figure 2b. Overall, these results show that there is a well-integrated combination of Sb and CNF in the 2D Sb_{exf}-SPCNFE sample.

TEM characterization was performed to confirm that the bulk Sb was effectively converted into 2D Sb_{exf} through the liquid exfoliation process (Figure S3). The TEM micrograph in Figure S3a shows a representative view of the few-layered 2D Sb_{exf} with well-defined regular lattice fringes (Figure S3b) with a lattice spacing of 0.313 and 0.315 nm. The selected area electron diffraction (SAED) pattern (Figure S3c) indicates that the Sb_{exf} is crystalline

with a rhombohedral lattice. The STEM micrograph in Figure S3d shows the elemental mapping, which confirms a homogeneous distribution of Sb on the material surface.

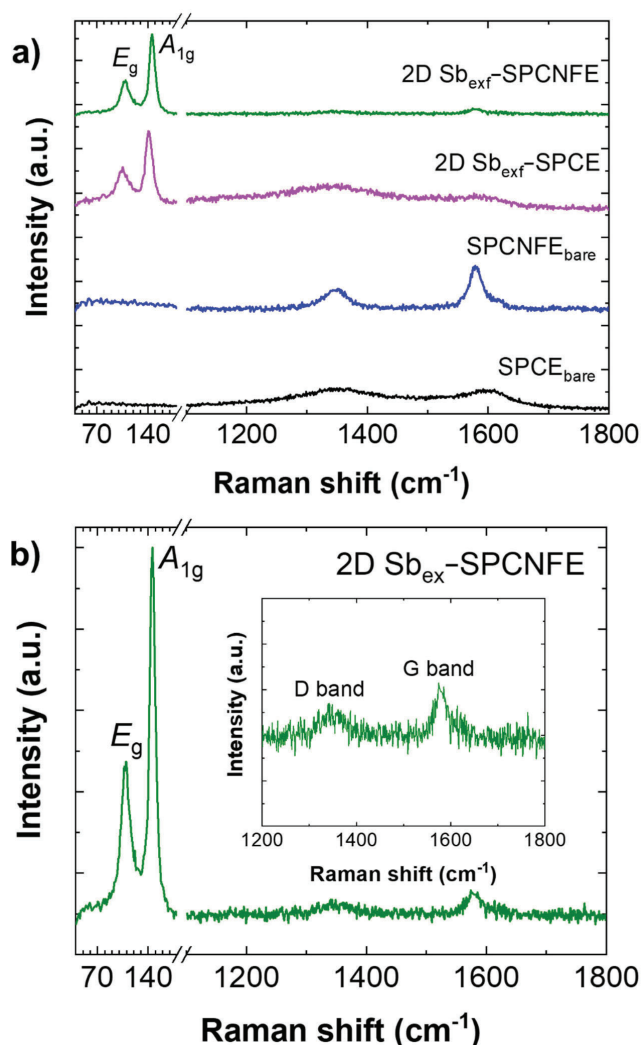


Figure 2. (a) Raman spectra of 2D Sb_{ex}-SPCNFE compared to other modified SPCs with the representation of phonon frequencies of the E_g and A_{1g} modes characteristic of antimony. (b) Detail of the Raman spectrum of 2D Sb_{ex}-SPCNFE with an inset showing the D- and G-bands.

3.2. Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV) of Cd (II) and Pb (II)

The DPASV response corresponding to the determination of Cd(II) and Pb(II) using a 2D Sb_{ex}-SPCNFE was assessed and then compared to those provided by 2D Sb_{ex}-SPCE and their respective bare electrodes (SPCE and SPCNFE).

First, the experimental conditions for the DPASV determination of Cd(II) and Pb(II) were optimized using 2D Sb_{ex}-SPCNFE. 0.01 mol L⁻¹ hydrochloric acid (pH = 2) and acetate buffer 0.1 mol L⁻¹ (pH = 4.5) were evaluated for the determination of Pb(II) and Cd(II) using

2D Sb_{exf}-SPCNFE. Hydrochloric acid 0.01 mol L⁻¹ (pH = 2) was selected as the optimal supporting electrolyte since it provided better-defined peaks for Cd(II) and Pb(II) compared to those attained using acetate buffer (pH = 4.5), especially at lower concentrations.

Deposition potential (E_d) and deposition time (t_d) were evaluated considering ranges from -0.9 V to -1.4 V and from 30 s to 240 s, respectively, in a solution containing 50 µg L⁻¹ Cd(II) and Pb(II) in hydrochloric acid 0.01 mol L⁻¹ (pH = 2) and using a 2D Sb_{exf}-SPCNFE prepared from a 2D Sb_{exf} suspension of 1.12 mg mL⁻¹. The selected compromise conditions were an E_d of -1.4 V, applied with stirring during a t_d of 240 s.

Once the voltammetric conditions were established, the concentration of the exfoliated layered antimony (antimonene, 2D Sb_{exf}) suspension employed in the drop-casting procedure was optimized. In the case of 2D Sb_{exf}-SPCE, it was reported in a previous work that the best voltammetric response was achieved by depositing a 5 µL drop of 1.12 mg mL⁻¹ 2D Sb_{exf} suspension on the SPCE surface [26] and therefore, this concentration was considered optimal. Nevertheless, this value cannot directly be assumed as optimal for 2D Sb_{exf}-SPCNFE because, as seen in the previous section, the morphological characteristics of the substrate are different and could influence the drop-casting of the 2D Sb_{exf} suspension. Therefore, different SPCNFE units were modified with 2D Sb_{exf} suspensions of four different concentrations (0.75, 1.12, 2.50, and 5.00 mg mL⁻¹) following the modification protocol established in Section 2.2 and simultaneous voltammetric measurements of a solution containing 20 µg L⁻¹ of Cd(II) and Pb(II) were performed with each 2D Sb_{exf} based- SPCNFE. As shown in Figure 3, the highest and best-defined Cd(II) and Pb(II) voltammetric peaks were obtained by modifying the SPCNFE with 1.12 mg mL⁻¹ 2D Sb_{exf} suspension. Therefore, for both 2D Sb_{exf}-SPCE and 2D Sb_{exf}-SPCNFE, the 2D Sb_{exf} suspension of 1.12 mg mL⁻¹ was considered for further modification procedures.

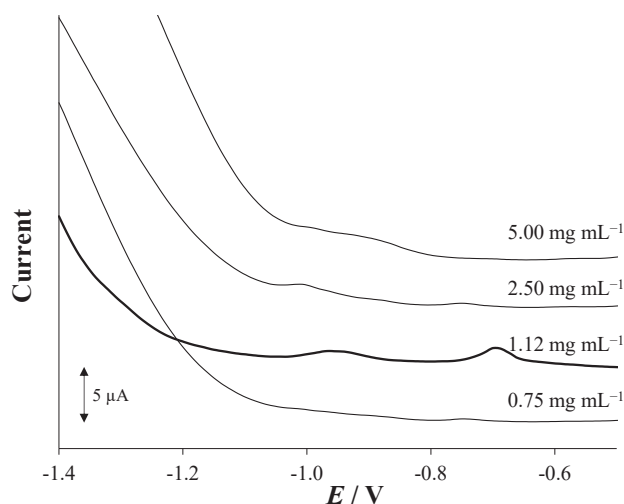


Figure 3. Effect of the concentration of the 2D Sb_{exf} suspension drop-casted on the surface of the working electrode of the SPCNFE on the DP stripping voltammograms for 20 µg L⁻¹ of Cd(II) and Pb(II). Electrochemical measurements were carried out at pH 2, E_d of -1.4 V, and t_d of 240 s.

Once the concentration of the modifier suspension was optimized, the electroanalytical performance of 2D Sb_{exf}-SPCNFE was studied in terms of sensitivity, linear range, the limit of detection (LOD), and the limit of quantification (LOQ). For this purpose, calibration curves were carried out for the simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) ions in 0.01 mol L⁻¹ HCl (pH = 2). DP stripping voltammograms were recorded with 2D Sb_{exf}-SPCNFE at the above-stated experimental conditions using sequential additions of

metal ions within a range of concentrations between 0.05 and 130 $\mu\text{g L}^{-1}$, as shown in Figure 4. Well-shaped voltammetric peaks appeared at *ca.* -0.95 and -0.70 V for different concentrations of Cd(II) and Pb(II) ions, respectively, as shown in Figure 4A. The analytical parameters calculated are summarized in Table 1. The results revealed that there was a good linear relationship up to a concentration of *ca.* 85 $\mu\text{g L}^{-1}$ with a regression coefficient (R^2) of 0.999 for both metal ions (Figure 4B). The sensitivity established from the slope of the calibration plots was 6.19 (0.05) and 6.597 (0.008) $\text{nA V } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$ for Cd(II) and Pb(II) ions, respectively. LODs were calculated as 0.9 and 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$, and LOQs were calculated as 2.9 and 0.3 for Cd(II) and Pb(II), respectively, using the equation ' $3 \sigma/s$ ' for LOD and ' $10 \sigma/s$ ' for the LOQ (where ' σ ' is the standard deviation of the intercept and ' s ' is the slope of the calibration plot). This finding indicates that there is a high sensitivity of the novel 2D Sb_{exf}-SPCNFE regarding the determination of Cd(II) and Pb(II) ions.

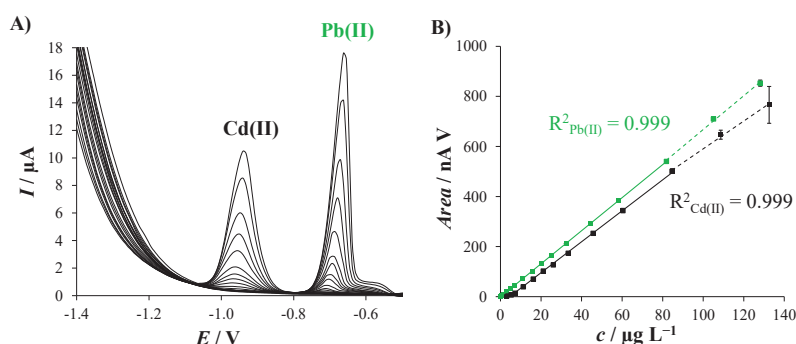


Figure 4. (A) DPASV responses of 2D Sb_{exf}-SPCNFE for the simultaneous determination of increasing concentrations of Pb(II) and Cd(II) ions at pH 2, E_d of -1.4 V and t_d of 240 s; and (B) corresponding calibration curves. Solid lines indicate the data used to calculate the linear ranges. Three replicates were considered to calculate the error bars.

Table 1. Comparison of the analytical performance of SPCE_{bare}, SPCNFE_{bare}, 2D Sb_{exf}-SPCE, and 2D Sb_{exf}-SPCNFE for the simultaneous determination of Pb(II) and Cd(II) by DPASV at pH 2, E_d of -1.4 V and t_d of 240 s. The standard deviations are shown within brackets.

	SPCE _{bare}		SPCNFE _{bare}		2D Sb _{exf} -SPCE		2D Sb _{exf} -SPCNFE	
	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)
Sensitivity ($\text{nA V } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$)	2.9 (0.1)	2.6 (0.1)	4.69 (0.09)	5.6 (0.1)	4.09 (0.06)	4.50 (0.01)	6.19 (0.05)	6.597 (0.008)
Intercept ($\mu\text{g L}^{-1}$)	-62 (6)	-1 (1)	-59 (5)	-36 (5)	-12 (4)	-0.5 (0.5)	-28 (2)	-0.1 (0.2)
1st Linear range ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a	20.3–104.5	6.9–29.6	10.8–108.7	9.8–105.1	9.1–132.7	1.1–128.3	2.9–85.0	0.3–82.0
R^2	0.987	0.980	0.994	0.993	0.994	0.999	0.999	0.999
2nd Linear range ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a	-	29.6–101.1	-	-	-	-	-	-
R^2	-	0.988	-	-	-	-	-	-
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	6.1	2.1	3.2	2.9	2.7	0.3	0.9	0.1

^a The lowest value of the linear range was calculated from the LOQ.

The analytical performance obtained for 2D Sb_{exf}-SPCNFE was compared with those achieved by Sb_{exf}-SPCE and their corresponding bare electrodes (*i.e.*, SPCE and SPCNFE). Figure 5 compares the DPASV responses for 55 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) and Cd(II) in HCl 0.01 mol L^{-1} (pH = 2) recorded using SPCE_{bare}, SPCNFE_{bare}, 2D Sb_{exf}-SPCE, and 2D Sb_{exf}-SPCNFE. As expected, the bare electrodes provided the lowest voltammetric peaks, being the Cd(II) and Pb(II) peaks attained by SPCNFE_{bare}, which were higher than those obtained by SPCE_{bare}, particularly in the case of Cd(II). This is due to the increased effective surface area and improved electron-transfer kinetics provided by the presence of CNF. By comparing the DPASV voltammograms obtained by SPCNFE_{bare} and 2D Sb_{exf}-SPCE, it can be concluded

that a slightly larger response was accomplished by the modification with 2D Sb_{exf} instead of using CNF as a modifier. However, the highest and most well-defined Cd(II) and Pb(II) peaks were achieved by Sb_{exf}-SPCNFE, in which the excellent properties of both nanomaterials were merged. These findings are supported by the analytical parameters summarized in Table 1. As can be seen in Table 1, the sensitivity provided by 2D Sb_{exf}-SPCNFE was between 1.2 and 2.5 times higher, depending on the considered metal ion, than those provided by SPCE_{bare}, SPCNFE_{bare}, and 2D Sb_{exf}-SPCE, while still maintaining a reasonably linear range. However, it should be noted that CNF-based sensors yield higher sensitivity than those based on carbon. Regarding the LODs, the lowest LODs were also achieved using 2D Sb_{exf}-SPCNFE, whose values were between 3 and 29 times lower, depending on the considered metal ion, than those attained by the other assessed sensors. On the view of the obtained results, it can be concluded that the excellent analytical performance exhibited by 2D Sb_{exf}-SPCNFE can be attributed to a synergistic effect between both nanomaterials: the high electrical conductivity and large surface area provided by CNF together with the high surface volume ratio and the high charge carrier mobility added by 2D Sb_{exf}.

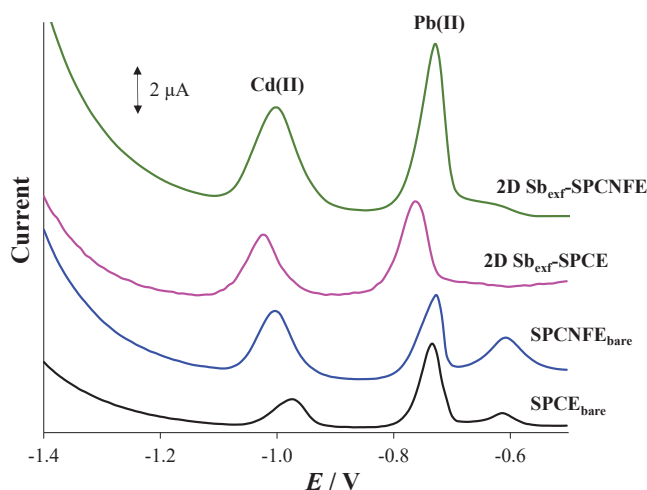


Figure 5. DP stripping voltammograms of 55 µg L^{−1} of Cd(II) and Pb(II) were recorded at pH 2 applying an E_d of −1.4 V for 240 s using SPCE_{bare}, SPCNFE_{bare}, 2D Sb_{exf}-SPCE, and 2D Sb_{exf}-SPCNFE.

The repeatability of 2D Sb_{exf}-SPCNFE was evaluated under optimized conditions using 25 µg L^{−1} of Cd(II) and Pb(II). Five repetitive measurements were made using the same 2D Sb_{exf}-SPCNFE unit. The calculated relative standard deviations (RSD) were 1.7% and 1.3% for Cd(II) and Pb(II), respectively. Moreover, the reproducibility study of the 2D Sb_{exf}-SPCNFE involved the preparation of three 2D Sb_{exf}-SPCNFE units, which were then applied to the determination of 25 µg L^{−1} of Cd(II) and Pb(II). The RSDs of 2D Sb_{exf}-SPCNFE were 6.9% and 2.7% for Cd(II) and Pb(II), respectively. These results indicated that the developed 2D Sb_{exf}-SPCNFE showed great repeatability and reproducibility, similar to those achieved by 2D Sb_{exf}-SPCE [26].

Regarding the previous findings, it should be noted that, to the best of our knowledge, apart from the above-discussed approach based on the use of 2D Sb_{exf}-SPCE [26], there are no more works dealing with the use of antimonene or 2D Sb_{exf} for the voltammetric determination of metal ions. Compared to other developed electrodes based on the use of antimony and carbon nanomaterials for the simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) (Table S1), the developed 2D Sb_{exf}-SPCNFE provides, in general terms, better analytical parameters [15,22,23,38,39]. For example, the LODs obtained by an antimony nanoparticle-

multiwalled carbon nanotubes composite immobilized on a carbon paste electrode were $0.77 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd(II) and $0.65 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb(II) [22]. Much higher LODs were also achieved, for example, by an antimony film electrode prepared from CNF modified screen-printed electrode (2.1 and $1.1 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd(II) and Pb(II), respectively) [23], by a graphene oxide-modified GC electrode coated with in situ antimony film (6.07 and $5.39 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd(II) and Pb(II), respectively) [38], and by a multiwall carbon nanotube modified by antimony oxide–carbon paste electrode (16.77 and $6.12 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd(II) and Pb(II), respectively) [39]. Compared to the LODs obtained by the hybrid bismuthene/graphene-modified GC electrode ($0.3 \mu\text{g L}^{-1}$ for both Cd(II) and Pb(II)) [31], 2D Sb_{exf} -SPCE provided a better LOD for Pb(II) and a somewhat higher LOD for Cd(II). Moreover, it should be underlined that the developed 2D Sb_{exf} -SPCNFE has advantages, such as the relatively higher stability in the normal atmosphere of 2D Sb_{exf} , the easy and very fast modification procedure based on the drop-casting approach, and the use of low-cost, disposable and reproducible platforms. On the other hand, the durability of the 2D Sb_{exf} immobilization on every screen-printed platform for a large set of measurements (more than 20) without loss of sensitivity enables the voltammetric determination of metal ions with the same 2D Sb_{exf} -SPCNFE unit.

3.3. Analysis of an Estuarine Water Sample Using a 2D Sb_{exf} -SPCNFE

A certified estuarine water reference material (LGC6016) was chosen to evaluate the feasibility of a 2D Sb_{exf} -SPCNFE sensor for the simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) in a natural water sample. The determination of the studied metal ions was performed by the standard addition method. Then, DPASV measurements, including the analyzed sample and three additions of Cd(II) and Pb(II), were conducted in triplicate at the above-stated conditions. Figure 6A shows representative voltammograms with very well-defined peaks for both metal ions attained in the analysis of the estuarine water samples using 2D Sb_{exf} -SPCNFE. Figure 6B illustrates the calibration plot for Cd(II) and Pb(II) with a notorious correlation between peak areas and the added concentrations for both considered metal ions.

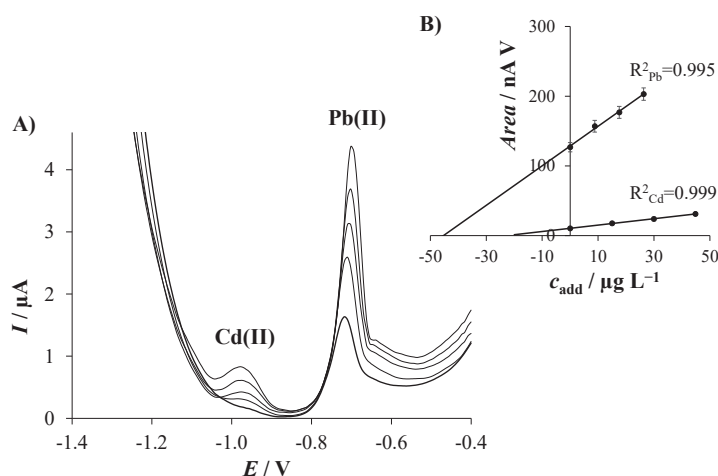


Figure 6. (A) Stripping voltammograms for simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) ions in a certified estuarine water reference material sample using 2D Sb_{exf} -SPCNFE at pH 2, E_d of -1.4 V, and t_d of 240 s; and (B) linear regression plots of the standard addition measurements.

Table 2 reports the Cd(II) and Pb(II) concentration data obtained from the DP stripping voltammetric analysis of three replicates of the estuarine water sample performed using the 2D Sb_{exf} -SPCNFE. An outstanding agreement was attained between all replicates as

well as with the Cd(II)- and Pb(II)-certified values provided in the estuarine water reference material sample. Furthermore, it should be highlighted that the certified estuarine water sample contains more constituents, such as Cu, Mn, Ni, Ca, Mg, K, Na, and Zn, which did not disturb the determination of Cd(II) and Pb(II) in the sample.

Table 2. Simultaneous determination of Pb(II) and Cd(II) by DPASV in a certified estuarine water sample (LGC6016) on 2D Sb_{exf}-SPCNFE at pH 2, E_d of -1.4 V, and t_d 240 s.

	Cd(II)			Pb(II)		
	c ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD ^a (%)	Relative Error (%)	c ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD ^a (%)	Relative Error (%)
2D Sb _{exf} -SPCNFE	99.1	3.18	1.88	196.3	2.52	0.17
Certified metal value	101.0	2.00	-	196.0	1.50	-

^a $n = 3$ was considered for RSD (%) calculation.

Considering the excellent reproducibility and trueness achieved in the simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) ions in the estuarine water sample, we can state that the developed sensor based on the combination of two nanomaterials (CNF and 2D Sb_{exf}) is fully suitable for voltammetric stripping measurements of metal ions at low trace levels in real water sample levels, even in the presence of other elements at similar or higher concentrations than Pb(II) and Cd(II).

4. Conclusions

A 2D Sb_{exf}-SPCNFE was developed for the simultaneous DPASV determination of Pb(II) and Cd(II) as a model metal ion system and morphologically characterized by SEM, EDX, and Raman spectroscopy. The developed 2D Sb_{exf}-SPCNFE takes advantage of the merging of antimonene (2D Sb_{exf}) and CNF within the same platform. 2D Sb_{exf}-SPCNFE showed well-defined and separated stripping peaks for Cd(II) and Pb(II) with great repeatability and reproducibility. The analytical performance provided by 2D Sb_{exf}-SPCNFE was much better than those achieved by 2D Sb_{exf}-SPCE and the respective bare electrodes (SPCNFE and SPCE) in terms of linear range, LODs, LOQs, and sensitivities. Compared to other reported sensors based on the use of antimony and carbon nanomaterials, the analytical parameters exhibited by 2D Sb_{exf}-SPCNFE were also generally superior. The excellent analytical performance demonstrated by 2D Sb_{exf}-SPCNFE can be associated with a synergistic effect between the excellent properties attributed to both merged nanomaterials, i.e., the high surface-volume ratio and the high charge carrier mobility provided by 2D Sb_{exf}, and the high electrical conductivity and the large surface area added using CNF.

The applicability of the developed sensor was evaluated by detecting trace levels of Pb(II) and Cd(II) in a certified reference estuarine water sample, obtaining good reproducibility and trueness without the interference of constituents at similar or higher concentrations than Pb(II) and Cd(II).

Thus, the remarkable analytical performance displayed by 2D Sb_{exf}-SPCNFE coupled with the simple modification procedure involved and the use of low-cost, disposable, and reproducible platforms suggests that 2D Sb_{exf}-SPCNFE is a great alternative to other reported sensors for the voltammetric determination of metal ions in environmental samples.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/chemosensors11040219/s1>. Materials and Methods: reagents and solutions; electrochemical instrumentation; liquid-phase exfoliation of gray antimony; and characterization of materials and electrodes. Figures: Figure S1. EDX elemental mapping of elements in (a) SPCE_{bare}, (b) SPCNFE_{bare}, (c) 2D Sb_{exf}-SPCE, and (d) 2D Sb_{exf}-SPCNFE; Figure S2. Raman spectrum of pure bulk antimony with the representation of phonon frequencies of the E_g and A_{1g} modes at 112.2 and 150.0 cm^{-1} , respectively. Figure S3. Characterization of 2D Sb_{exf}: (a) TEM and (b) HRTEM images with a detail showing well-defined layered phases in 2D Sb_{exf}. (c) SAED pattern. (d) STEM image with inset of mapping of Sb element. Scale bars represent 1 μm in STEM and EDX images. Tables: Table S1. Summary of various electrodes based on the use of antimony and carbon

nanomaterials, and the hybrid bismuthene/graphene-modified GC electrode for the determination of Cd(II) and Pb(II).

Author Contributions: Conceptualization: N.S. and R.G.; Methodology: M.A.T., C.P.-R., R.G., N.S., Z.S. and J.M.D.-C.; Formal analysis: M.A.T., F.M.O., C.P.-R., R.G. and N.S.; Investigation: M.A.T., F.M.O., C.P.-R., R.G. and N.S.; Visualization: C.P.-R., R.G., N.S., J.M.D.-C. and Z.S.; Validation: J.M.D.-C.; Writing—original draft: N.S. and R.G.; Writing—review & editing: C.P.-R., M.A.T., F.M.O., Z.S. and J.M.D.-C.; Resources: C.P.-R., R.G., N.S., J.M.D.-C. and Z.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work is supported by PID2019-107102RB-C22 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033, and Project GACR No 19-26910X funded by the Czech Science Foundation.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Acknowledgments: The authors thankfully acknowledge the support of the Generalitat de Catalunya, Spain (project 2021 SGR 00006). Maria Tapia acknowledges the support of the Water Research Institute (IdRA) of the University of Barcelona and the support of the Peruvian National Program of Scholarships and Student Loans (PRONABEC) for her Ph.D. grant (Beca Presidente de la República-343245). F.M.O. acknowledges the European Structural and Investment Funds, CHEMFELLS V (No. CZ.02.01.01/00/22_010/0003004). This research was also supported by GACR No 19-26910X funded by the Czech Science Foundation.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest that could influence the work reported in this paper. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript; nor in the decision to publish the results.

References

1. Sall, M.L.; Diaw, A.K.D.; Gningue-Sall, D.; Efremova Aaron, S.; Aaron, J.J. Toxic heavy metals: Impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 29927–29942. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
2. World Health Organization. *Guidelines for Drinking-Water Quality*, 4th ed.; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 2017; ISBN 9789241549950.
3. Raj, D.; Maiti, S.K. Sources, bioaccumulation, health risks and remediation of potentially toxic metal(loid)s (As, Cd, Cr, Pb and Hg): An epitomised review. *Environ. Monit. Assess.* **2020**, *192*, 108. [\[CrossRef\]](#)
4. Ali, H.; Khan, E.; Ilahi, I. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *J. Chem.* **2019**, *2019*, 6730305. [\[CrossRef\]](#)
5. Ravipati, E.S.; Mahajan, N.N.; Sharma, S.; Hatware, K.V.; Patil, K. The toxicological effects of lead and its analytical trends: An update from 2000 to 2018. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2021**, *51*, 87–102. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
6. ICH Expert Working Group ICH harmonised guideline, Guideline for elemental impurities Q3D (R1). *ICH Guidel. Q3D Elem. Impurities* **2019**.
7. Wang, J. *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications*; VCH: Deerfield Beach, FL, USA, 1985.
8. Kaur, M.; Sharma, P.; Kaur, R.; Khetarpal, P. Increased incidence of spontaneous abortions on exposure to cadmium and lead: A systematic review and meta-analysis. *Gynecol. Endocrinol.* **2022**, *38*, 16–21. [\[CrossRef\]](#)
9. Genchi, G.; Sinicropi, M.S.; Graziantono, L.; Carocci, A.; Catalano, A. The effects of Cadmium toxicity. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2020**, *17*, 3782. [\[CrossRef\]](#)
10. Chen, Y.; Li, M.; Fu, L.; Hou, X.; Jiang, X. Simultaneous determination of trace cadmium and lead in single human hair by tungsten electrothermal vaporization-flame atomic fluorescence spectrometry. *Microchem. J.* **2014**, *114*, 182–186. [\[CrossRef\]](#)
11. Valasques, G.S.; dos Santos, A.M.P.; de Souza, V.S.; Teixeira, L.S.G.; Alves, J.P.S.; de Jesus Santos, M.; dos Santos, W.P.C.; Bezerra, M.A. Multivariate optimization for the determination of cadmium and lead in crude palm oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction induced by emulsion breaking. *Microchem. J.* **2020**, *153*, 104401. [\[CrossRef\]](#)
12. Wysocka, I.; Vassileva, E. Determination of cadmium, copper, mercury, lead and zinc mass fractions in marine sediment by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry applied as a reference method. *Microchem. J.* **2016**, *128*, 198–207. [\[CrossRef\]](#)
13. Roje, V.; Galinec, F. Water as a mild extractant of metals and metalloids from the samples of the selected certified reference materials and subsequent multi-elemental quantification by ICP-AES. *Environ. Monit. Assess.* **2019**, *191*, 534. [\[CrossRef\]](#)
14. Barańkiewicz, D.; Kózka, M.; Piechalak, A.; Tomaszewska, B.; Sobczak, P. Determination of cadmium and lead species and phytochelators in pea (*Pisum sativum*) by HPLC-ICP-MS and HPLC-ESI-MSn. *Talanta* **2009**, *79*, 493–498. [\[CrossRef\]](#)

15. Ariño, C.; Serrano, N.; Díaz-Cruz, J.M.; Esteban, M. Voltammetric determination of metal ions beyond mercury electrodes. A review. *Anal. Chim. Acta* **2017**, *990*, 11–53. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
16. Martín-Yerga, D.; González-García, M.B.; Costa-García, A. Electrochemical determination of mercury: A review. *Talanta* **2013**, *116*, 1091–1104. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
17. Chu, Z.; Peng, J.; Jin, W. Advanced nanomaterial inks for screen-printed chemical sensors. *Sens. Actuators B Chem.* **2017**, *243*, 919–926. [\[CrossRef\]](#)
18. Tyagi, D.; Wang, H.; Huang, W.; Hu, L.; Tang, Y.; Guo, Z.; Ouyang, Z.; Zhang, H. Recent advances in two-dimensional-material-based sensing technology toward health and environmental monitoring applications. *Nanoscale* **2020**, *12*, 3535–3559. [\[CrossRef\]](#)
19. Pérez-Ràfols, C.; Serrano, N.; Díaz-Cruz, J.M.; Ariño, C.; Esteban, M. Glutathione modified screen-printed carbon nanofiber electrode for the voltammetric determination of metal ions in natural samples. *Talanta* **2016**, *155*, 8–13. [\[CrossRef\]](#)
20. Zhang, B.; Chen, J.; Zhu, H.; Yang, T.; Zou, M.; Zhang, M.; Du, M. Facile and green fabrication of size-controlled AuNPs/CNFs hybrids for the highly sensitive simultaneous detection of heavy metal ions. *Electrochim. Acta* **2016**, *196*, 422–430. [\[CrossRef\]](#)
21. Gao, S.; Xu, C.; Yalikun, N.; Mamat, X.; Li, Y.; Wågberg, T.; Hu, X.; Liu, J.; Luo, J.; Hu, G. Sensitive and Selective Differential Pulse Voltammetry Detection of Cd(II) and Pb(II) Using Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofiber Film Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, H967–H974. [\[CrossRef\]](#)
22. Ashrafi, A.M.; Cerovac, S.; Mudrić, S.; Guzsány, V.; Husáková, L.; Urbanová, I.; Vytřas, K. Antimony nanoparticle-multiwalled carbon nanotubes composite immobilized at carbon paste electrode for determination of trace heavy metals. *Sens. Actuators B Chem.* **2014**, *191*, 320–325. [\[CrossRef\]](#)
23. Pérez-Ràfols, C.; Serrano, N.; Díaz-Cruz, J.M.; Ariño, C.; Esteban, M. New approaches to antimony film screen-printed electrodes using carbon-based nanomaterials substrates. *Anal. Chim. Acta* **2016**, *916*, 17–23. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
24. Gibaja, C.; Rodríguez-San-Miguel, D.; Ares, P.; Gómez-Herrero, J.; Varela, M.; Gillen, R.; Maultzsch, J.; Hauke, F.; Hirsch, A.; Abellán, G.; et al. Few-layer antimonene by liquid-phase exfoliation. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 14345–14349. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
25. Gibaja, C.; Assebban, M.; Torres, I.; Fickert, M.; Sanchis-Gual, R.; Brotons, I.; Paz, W.S.; Palacios, J.J.; Michel, E.G.; Abellán, G.; et al. Liquid phase exfoliation of antimonene: Systematic optimization, characterization and electrocatalytic properties. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 22475–22486. [\[CrossRef\]](#)
26. Tapia, M.A.; Pérez-Ràfols, C.; Paštika, J.; Gusmão, R.; Serrano, N.; Sofer, Z.; Díaz-Cruz, J.M. Antimony nanomaterials modified screen-printed electrodes for the voltammetric determination of metal ions. *Electrochim. Acta* **2022**, *425*, 140690. [\[CrossRef\]](#)
27. Tapia, M.A.; Pérez-Ràfols, C.; Gusmão, R.; Serrano, N.; Sofer, Z.; Díaz-Cruz, J.M. Enhanced voltammetric determination of metal ions by using a bismuthene-modified screen-printed electrode. *Electrochim. Acta* **2020**, *362*, 137144. [\[CrossRef\]](#)
28. Tapia, M.A.; Gusmão, R.; Serrano, N.; Sofer, Z.; Ariño, C.; Díaz-Cruz, J.M.; Esteban, M. Phosphorene and other layered pnictogens as a new source of 2D materials for electrochemical sensors. *TrAC—Trends Anal. Chem.* **2021**, *139*, 116249. [\[CrossRef\]](#)
29. Tapia, M.A.; Gusmão, R.; Pérez-Ràfols, C.; Subirats, X.; Serrano, N.; Sofer, Z.; Díaz-Cruz, J.M. Enhanced voltammetric performance of sensors based on oxidized 2D layered black phosphorus. *Talanta* **2022**, *238*, 102401. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
30. Lazanas, A.C.; Prodromidis, M.I. Electrochemical performance of passivated antimonene nanosheets and of in-situ prepared antimonene oxide-PEDOT:PSS modified screen-printed graphite electrodes. *Electrochim. Acta* **2022**, *410*, 140033. [\[CrossRef\]](#)
31. Lazanas, A.C.; Tsirka, K.; Paipetis, A.S.; Prodromidis, M.I. 2D bismuthene/graphene modified electrodes for the ultra-sensitive stripping voltammetric determination of lead and cadmium. *Electrochim. Acta* **2020**, *336*, 135726. [\[CrossRef\]](#)
32. Zhu, X.; Lin, L.; Wu, R.; Zhu, Y.; Sheng, Y.; Nie, P.; Liu, P.; Xu, L.; Wen, Y. Portable wireless intelligent sensing of ultra-trace phyto regulator α -naphthalene acetic acid using self-assembled phosphorene/Ti₃C₂-MXene nanohybrid with high ambient stability on laser induced porous graphene as nanozyme flexible electrode. *Biosens. Bioelectron.* **2021**, *179*, 113062. [\[CrossRef\]](#)
33. Chandra Barman, S.; Sharifuzzaman, M.; Zahed, M.A.; Park, C.; Yoon, S.H.; Zhang, S.; Kim, H.; Yoon, H.; Park, J.Y. A Highly selective and stable cationic polyelectrolyte encapsulated black phosphorene based impedimetric immunosensor for interleukin-6 biomarker detection. *Biosens. Bioelectron.* **2021**, *186*, 113287. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
34. Fatima, B.; Hussain, D.; Bashir, S.; Hussain, H.T.; Aslam, R.; Nawaz, R.; Rashid, H.N.; Bashir, N.; Majeed, S.; Ashiq, M.N.; et al. Catalase immobilized antimonene quantum dots used as an electrochemical biosensor for quantitative determination of H₂O₂ from CA-125 diagnosed ovarian cancer samples. *Mater. Sci. Eng. C* **2020**, *117*, 111296. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
35. Zhang, S.; Yan, Z.; Li, Y.; Chen, Z.; Zeng, H. Atomically Thin Arsenene and Antimonene: Semimetal-Semiconductor and Indirect-Direct Band-Gap Transitions. *Angew. Chemie—Int. Ed.* **2015**, *54*, 3112–3115. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
36. Zhang, S.; Guo, S.; Chen, Z.; Wang, Y.; Gao, H.; Gómez-Herrero, J.; Ares, P.; Zamora, F.; Zhu, Z.; Zeng, H. Recent Progress in 2D Group-VA Semiconductors: From Theory to Experiment. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 982–1021. [\[CrossRef\]](#)
37. Carrasco, J.A.; Congost-Escoin, P.; Assebban, M.; Abellán, G. Antimonene: A Tuneable Post-Graphene Material for Advanced Applications in Optoelectronics, Catalysis, Energy and Biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 1288–1330. [\[CrossRef\]](#)

38. Ruengpirasiri, P.; Punrat, E.; Chailapakul, O.; Chuanuwatanakul, S. Graphene oxide-modified electrode coated with in-situ antimony film for the simultaneous determination of heavy metals by sequential injection-anodic stripping voltammetry. *Electroanalysis* **2017**, *29*, 1022–1030. [[CrossRef](#)]
39. Le Hai, T.; Hung, L.C.; Phuong, T.T.B.; Ha, B.T.T.; Nguyen, B.S.; Hai, T.D.; Nguyen, V.H. Multiwall carbon nanotube modified by antimony oxide (Sb₂O₃/MWCNTs) paste electrode for the simultaneous electrochemical detection of cadmium and lead ions. *Microchem. J.* **2020**, *153*, 104456. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Capítulo 8. Aplicación de materiales 2D pnictógenos y derivados como modificadores de electrodos serigrafiados para la determinación de metales pesados

En sus inicios, el uso de electrodos de mercurio se hizo extensivo en la voltamperometría dadas sus características de buena reproducibilidad y repetitividad para determinar concentraciones traza de metales pesados, así como de analitos orgánicos ⁶³. Con la llegada del siglo XXI, hubo una creciente preocupación por el medio ambiente, la contaminación y la toxicidad de diversos elementos, hasta tal punto que se crearon diversas regulaciones, que limitaron e incluso prohibieron el uso del mercurio ⁶⁴. A partir de este momento, fue creciente el interés por encontrar electrodos alternativos que fueran respetuosos con el medio ambiente y, entre estas

alternativas, se planteó el uso del antimonio y el bismuto como materiales electródicos, cada cual con diferentes características y aplicaciones.

El 2016 se reportó la síntesis del antimoneno²³¹ y el 2017 la síntesis del bismuteno⁵⁷, que son materiales 2D que tienen como precursor al antimonio y al bismuto, respectivamente. Los trabajos derivados de la modificación de electrodos con materiales 2D son vastos. Sin embargo, las aplicaciones con antimoneno y bismuteno están surgiendo poco a poco. La combinación del antimonio y bismuto como materiales electrocatalíticos con las excelentes propiedades eléctricas y químicas que tienen los materiales cuando su dimensionalidad es 2D puede ser prometedora para el uso de los materiales 2D antimoneno y bismuteno como modificadores de electrodos serigrafiados.

En esta línea, el presente capítulo comprende tres artículos centrados en el desarrollo de sensores voltamperométricos, basados en nanomateriales de elementos pnictógenos y derivados, para la determinación simultánea de los metales pesados plomo y cadmio:

- Artículo 3: Enhanced voltammetric determination of metal ions by using a bismuthene-modified screen-printed electrode.
Tapia, M.A., Pérez-Ràfols, C., Gusmão, R., Serrano, N., Sofer, Z., Díaz-Cruz, J.M. *Electrochimica Acta* (2020), 362, 137144.
- Artículo 4: Antimony nanomaterials modified screen-printed electrodes for the voltammetric determination of metal ions.
Tapia, M.A., Pérez-Ràfols, C., Paštika, J., Gusmão, R., Serrano, N., Sofer, Z., Díaz-Cruz, J.M. *Electrochimica Acta* (2022), 425, 140690.

- Artículo 5: Antimonene-modified screen-printed carbon nanofibers electrode for enhanced electroanalytical response of metal ions.
Tapia, M.A., Pérez-Ràfols, C., Oliveira, F., Gusmão, R., Serrano, N., Sofer, Z., Díaz-Cruz, J.M. Chemosensors (2023), 11, 219.

En el artículo 3 se empleó como soporte para la modificación los electrodos serigrafiados de carbono, los cuales se modificaron con nanopartículas de bismuto (1D) y con bismuteno (2D). Además, a modo comparativo se utilizó el electrodo comercial serigrafiado de bismuto, modificado por la técnica de *sputtering* y el electrodo de carbono sin ninguna modificación.

En el artículo 4, de manera semejante al anterior artículo, se modificaron electrodos serigrafiados de carbono con los siguientes nanomateriales: Sb_2S_3 (1D), Sb_2Se_3 (1D), Sb_2Te_3 (2D) y antimoneno (2D).

En el artículo 5 se estudió la sinergia de la unión de dos nanomateriales: las nanofibras de carbono y el antimoneno. Con este fin se modificaron electrodos serigrafiados de nanofibras de carbono con antimoneno, los cuales se compararon con los electrodos serigrafiados de carbono y de nanofibras de carbono sin modificar y con el electrodo de carbono modificado con antimoneno.

La discusión del presente capítulo se centrará en la comparación de las distintas modificaciones de los electrodos de trabajo, sobre todo en lo que respecta a su caracterización y a los parámetros analíticos determinados para los sensores desarrollados a partir de dichas modificaciones, para la determinación simultánea de plomo y cadmio.

8.1 Modificación de los SPE

La modificación de los electrodos de trabajo serigrafiados se realizó por la técnica del *drop-casting*. En el artículo 3 y 4 se modificaron electrodos serigrafiados de carbono, mientras que en el artículo 5 se modificaron electrodos serigrafiados de nanofibras de carbono.

Para cada uno de estos soportes se optimizó la concentración de nanomaterial. La concentración de modificador se evaluó considerando la definición y área de los picos obtenidos para ambos metales, seleccionando como óptima la concentración en la cual ambos analitos se pudieran determinar adecuadamente y presentaran una mayor señal.

El método de modificación por *drop-casting* contempla diferentes parámetros, los cuales se pueden variar a fin de obtener una modificación óptima. Entre estos se encuentra el volumen y la concentración del modificador, así como el número de capas de modificador que se pueden depositar en la superficie del electrodo de trabajo. La etapa de secado se realizó en la estufa a 25 °C durante 30 minutos como procedimiento estándar. Los parámetros óptimos para las distintas modificaciones se encuentran resumidos en la Tabla 11, así como la referencia de las figuras de los diferentes artículos en las que se muestran las señales voltamperométricas obtenidas para cada material y soporte de modificación durante el proceso de optimización.

Tabla 11. Parámetros óptimos para la modificación de los electrodos serigrafiados

Material	Nanopartículas de bismuto	Bismuteno	Antimoneno	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ Se ₃	Sb ₂ Te ₃
Tipo	Monoelemental			Bielemental		
Dimensionalidad	1D	2D	2D	1D	1D	2D
Plataforma	SPCE	SPCE	SPCE	SPCE		
Volumen (µL)	10	5	5	5	5	5
Concentración de modificador (mg mL ⁻¹)	0,017 ^a	2,5 ^b	1,12 ^c	7,5 ^e	7,5 ^f	7,5 ^g
Número de capas	1			1		

^a Artículo 3, Fig. S3; ^b Artículo 3, Fig. 3; ^c Artículo 4, Fig. 3^a; ^d Artículo 5 Fig. 3; ^e Artículo 4 Fig. 3B; ^f Artículo 4 Fig. 3C; ^g Artículo 4, Fig. 3D

Para establecer el volumen de modificador se trabajó en el intervalo de 5 – 10 μL . Este volumen permite el óptimo revestimiento del electrodo de trabajo considerando que la suspensión de modificador era acuosa. El empleo de volúmenes menores dificulta el recubrimiento íntegro del electrodo de trabajo, generando zonas en las cuales no hay modificador. Por el contrario, si se usan volúmenes mayores se corre el riesgo de rebasar los límites del electrodo de trabajo, perdiéndose material modificador.

La concentración de modificador varía según la naturaleza de éste. Así pues, en los nanomateriales monoelementales las concentraciones seleccionadas como óptimas fueron bajas ($0,017 - 2,5 \text{ mg mL}^{-1}$), mientras que en el caso de los nanomateriales bielementales se necesitó de una mayor concentración ($7,5 \text{ mg mL}^{-1}$) para obtener las señales voltamperométricas de los analitos.

En el caso del parámetro del número de capas, se hicieron los experimentos inicialmente con monocapas. Una vez encontrada la concentración óptima, se repitieron los experimentos utilizando una suspensión con la mitad de la concentración, pero depositando dos capas en la superficie del electrodo con un tiempo de secado de 30 minutos entre ambas. Las mejores señales se obtuvieron con una sola capa, además de ser una modificación más rápida al no tener que esperar dos periodos de secado.

8.2 Caracterización

La caracterización de los nanomateriales y de los electrodos modificados se realizó por diferentes técnicas, siendo las más utilizadas la microscopía SEM/EDS, TEM, espectroscopía Raman y XPS.

En el Artículo 3 (Figura 1B, 1D) se muestra la micrografía SEM del material *bulk* de bismuto y la posterior micrografía STEM del bismuteno. En ambas figuras se obtuvo por EDX el mapeo elemental de los elementos bismuto y oxígeno. El oxígeno está presente debido a la oxidación parcial de la superficie en ambos materiales. En los espectros EDX del material *bulk* y exfoliado (Artículo 3, Figura S1C y S1G respectivamente) se pueden identificar los picos de C, O y Bi. El pico de O en el material exfoliado se encuentra incrementado con relación al del material *bulk*. Esto se puede deber a que el bismuteno al estar en láminas tiene una mayor superficie expuesta a la oxidación, fenómeno que se sustenta también con la presencia de la señal de O en el espectro XPS (Artículo 3, Figura 1J) a una energía de enlace de *ca.* 530 eV. El espectro XPS muestra de igual manera picos correspondientes a las fases $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$, tanto del bismuto metálico como del óxido de bismuto (Bi_2O_3). Cabe resaltar que los picos correspondientes al Bi_2O_3 se encuentran a energías de enlace mayores que los del bismuto metálico (Artículo 3, Figura S1J)²³².

Al caracterizar por AFM el bismuteno, se encontró que es un material multicapas, ya que en una misma escama de bismuteno se pueden encontrar puntos o “terrazas” de un grosor entre 4 – 10 nm (Artículo 3, Figura 1I). Esta variación de grosor se puede deber a la oxidación parcial del bismuteno.

En el artículo 4 se realizaron micrografías de los materiales exfoliados por TEM (Artículo 4, Figura 2). Al realizar el análisis elemental por EDX se observó una distribución homogénea de los elementos, tanto del Sb como de los calcogenuros. Sin embargo, los calcogenuros se muestran con una mayor intensidad debido a su mayor proporción en la muestra. En el

espectro EDX de cada material se observó en todos los casos el pico de Sb a 3,6 keV, y adicionalmente los picos representativos de cada calcogenuro. Se corroboró la ratio elemental de Sb/X ($X = S, Se, Te$), siendo de 0,7 en cada caso.

En el Artículo 5 se muestran las micrografías obtenidas por la técnica SEM de los electrodos sin modificar y modificados (Artículo 5, Figura 1), donde se pueden observar las diferentes superficies de los electrodos de trabajo de carbono y de nanofibras de carbono. Además, en los electrodos modificados con antimoneno, se observó una distribución homogénea de éste. El Artículo 3 también muestra micrografías SEM de los electrodos de carbono modificados (Artículo 3, Figura S2) con bismuteno, mostrando la misma distribución del nanomaterial, la cual se puede deber al uso de la técnica de *drop-casting* para la modificación.

La distancia interplanar es un parámetro de caracterización de nanomateriales 2D que se refiere a la distancia que existe entre dos láminas paralelas de átomos. En el caso del antimoneno, del bismuteno y del Sb_2Te_3 ésta fue de 0,32, 0,42 y 0,71 nm, respectivamente. El antimoneno tiene una distancia menor debido a que sus interacciones interplanares son más fuertes.

8.3 Análisis de parámetros de calidad analítica

Los electrodos desarrollados se analizaron y compararon analíticamente en función de las señales obtenidas durante la determinación voltamperométrica del sistema modelo Pb(II) y Cd(II). Estos iones metálicos son utilizados habitualmente como modelo comparativo por múltiples motivos, entre ellos, porque generan señales definidas y

separadas entre sí, por lo cual cualquier diferencia en su forma y tamaño puede ser atribuible al electrodo utilizado para su determinación. Durante esta determinación es importante tener como punto de partida las señales de los electrodos sin modificar (*bare*) frente a los iones metálicos.

Los parámetros analíticos obtenidos se encuentran resumidos en las Tablas 12 y 14 para los electrodos modificados con nanomateriales monoelementales (nanopartículas de bismuto, bismuteno y antimoneno), mientras que las Tablas 13 y 15 contienen los parámetros analíticos de los electrodos modificados con nanomateriales bielementales (calcogenuros de antimonio: Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3) para la determinación de Pb(II) y Cd(II) , respectivamente.

La repetitividad y la reproducibilidad son indicadores importantes de la calidad de los experimentos realizados. Estos parámetros se evaluaron tanto con los electrodos sin modificar como con los modificados con nanomateriales monoelementales. Los electrodos no modificados tuvieron en promedio una repetitividad del 6,6 % y del 6,4 % y una reproducibilidad del 7,6 % y del 8,5 % para Pb(II) y Cd(II) , respectivamente. Estos valores mejoran en todos los casos con las modificaciones con nanomateriales. Para la determinación de Pb(II) destaca el electrodo de carbono modificado con bismuteno (2D Bi_{exf} -SPCE) con unos valores de 3,0 % y 1,2 % de repetitividad y de reproducibilidad respectivamente, mientras que para la determinación del Cd(II) destaca el electrodo de carbono modificado con antimoneno (2D Sb -SPCE) con una repetitividad y una reproducibilidad de 0,7 % y 1,0 %, respectivamente.

Respecto a los parámetros analíticos, en primer lugar, destaca entre los electrodos modificados con nanomateriales de bismuto, el electrodo 2D

Bi_{exf}-SPCE por tener una sensibilidad cuatro veces mayor que la del Bare-SPCE y tres veces mayor que la del BiNP-SPCE y del Bi_{sp}-SPE para la determinación del Pb(II). Para el Cd(II), la sensibilidad del 2D Bi_{exf}-SPCE es dos veces mayor que la del Bare-SPCE, del BiNP-SPCE y del Bi_{sp}-SPE, aunque con un intervalo de linealidad relativamente estrecho (hasta los 25 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Respecto a los electrodos modificados con antimoneno o derivados, el electrodo serigrafiado de nanofibras de carbono modificado con antimoneno (2D Sb-SPCNFE) dio lugar a resultados excelentes a nivel de sensibilidad, siendo aproximadamente dos veces y media mayor que la del 2D Bi_{exf}-SPCE y una vez y media mayor que la del 2D Sb-SPCE para la determinación de ambos analitos. Además de su destacable sensibilidad, tanto el 2D Sb-SPCNFE como el 2D Sb-SPCE tienen un intervalo de linealidad amplio en comparación con los electrodos modificados con bismuteno.

Cabe remarcar que los coeficientes de determinación (R^2) obtenidos con todos los electrodos modificados con nanomateriales monoelementales fueron muy cercanos a la unidad, mientras que los de los electrodos modificados con calcogenuros de antimonio obtuvieron coeficientes de determinación bastante más bajos. Esto nos lleva a inferir que los calcogenuros podrían tener un alto grado de oxidación, lo que impediría la acumulación de los analitos metálicos y dificultaría su detección.

Referente al LOD, los electrodos modificados con nanomateriales monoelementales obtuvieron en todos los casos valores menores a los del soporte sin modificar. El 2D Bi_{exf}-SPCE es el sensor que presentó el LOD más bajo entre todos los electrodos, modificados o sin modificar, con un

valor de $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ y $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ para el Pb(II) y Cd(II), respectivamente. Referente a los otros nanomateriales 2D, tanto el 2D Bi_{exf}-SPCE como el 2D Sb-SPCNFE tienen unos valores de LOD parecidos tanto para el Pb(II) como para el Cd(II), siendo los obtenidos por el 2D Sb-SPCNFE un poco más altos. En el caso de los electrodos modificados con nanomateriales bielementales cabe destacar el Sb₂S₃-SPCE y el Sb₂Se₃-SPCE con valores de LOD inferiores a los del Bare-SPCE para ambos metales.

Por consiguiente, se deben valorar diferentes puntos: si bien es cierto que con el 2D Bi_{exf}-SPCE se obtuvieron los LOD más bajos para ambos metales y que el tiempo de deposición empleado para la determinación es más corto (120 s), en contraparte, el intervalo de linealidad obtenido es más estrecho lo que no nos permitiría determinar con exactitud concentraciones mayores a los $25 \mu\text{g L}^{-1}$. Además, requiere un pH de 4,5 como condición experimental.

En comparación, el 2D Sb-SPCNFE a pesar de tener LOD un poco más alto y de necesitar el doble de tiempo de deposición que el 2D Bi_{exf}-SPCE, tiene un intervalo de linealidad aproximadamente cuatro veces mayor que el del 2D Bi_{exf}-SPCE con la ventaja que la determinación se hace a pH ácido, utilizado habitualmente para la preservación de las muestras de agua. Aun así, es importante destacar que ambos electrodos servirían para la determinación de Pb(II) y Cd(II) por debajo de las concentraciones estipuladas por la OMS como límite máximo permisible en agua potable⁸⁶.

Por otro lado, comparando los electrodos 2D Sb-SPCE y 2D Sb-SPCNFE, encontramos que ambas determinaciones de iones se hicieron a las mismas condiciones experimentales. Por lo tanto, esta comparación de parámetros analíticos nos permite evaluar el rol del soporte del modificador, carbono

o nanofibras de carbono. En esta línea, podemos observar en la Tabla 12 que la sensibilidad es una vez y media mayor y que los LODs y LOQs son tres veces más pequeños para el electrodo 2D Sb-SPCNFE, para ambos metales, en comparación con el 2D Sb-SPCE. Estas mejoras en el comportamiento analítico serían debido a la sinergia entre ambos nanomateriales, donde ambos nanomateriales comparten una gran área superficial y una alta conductividad²⁰⁸.

Adicional a estas ventajas analíticas, el antimoneno tiene una ventana de potenciales más amplia que la del bismuteno, ya que su pico de oxidación se encuentra a potenciales más negativos permitiendo también la determinación de otros metales.

Los excelentes parámetros analíticos obtenidos para la determinación de Pb(II) y Cd(II) mediante los electrodos desarrollados basados en la modificación con bismuteno y antimoneno se pueden deber a la gran área superficial específica que presentan estos electrodos, la cual aumenta el número de sitios activos en los cuales los metales pesados se pueden adsorber, promoviendo la transferencia de electrones y masa entre el electrodo y los analitos²³³. Este aumento en la adsorción de los analitos sobre el electrodo aumenta la respuesta electroquímica generada.

En cada uno de los artículos publicados se realizó la comparación de los parámetros analíticos de los electrodos desarrollados con otros previamente descritos en la literatura (Artículo 3, Tabla S1; Artículo 4, Tabla 2 y Artículo 5, Tabla S1). En el momento de la publicación de alguno de los artículos incluidos en la presente tesis doctoral existían pocas publicaciones previas de los electrodos con modificadores similares (bismuteno y antimoneno) para los analitos estudiados.

Tabla 12. Parámetros analíticos de los electrodos monoelementales para la determinación de Pb(II)

Parámetros	BiNP-SPCE ^a	Bi _{sp} SPE ^a	2D Bi _{ext} -SPCE ^a	2D Sb-SPCE ^b	2D Sb-SPCNFE ^b
Sensibilidad (nA V µg L ⁻¹)	0,87 (0,01)	0,80 (0,02)	2,76 (0,03)	4,50 (0,01)	6,597 (0,008)
Ordenada al origen (µg L ⁻¹)	-1,2 (0,2)	0,1 (0,2)	3,4 (0,2)	-0,5 (0,5,2)	-0,1 (0,2)
Intervalo de linealidad (µg L ⁻¹) ^c	3,7 - 100,0	0,7 - 25,0	0,2 - 25,0	1,1 - 128,3	0,3 - 82,0
R ²	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
LOD (µg L ⁻¹)	1,1	0,2	0,06	0,3	0,1
Repetitividad (%RSD)	7,9	3,6	3,0	1,7	1,3
Reproducibilidad (%RSD)	1,3	2,5	1,2	4,8	6,9

Condiciones experimentales: ^a E_d = -1,3 V, t_d = 120 s, pH = 4,5; ^b E_d = -1,4 V, t_d = 240 s, pH = 2,0; ^c el límite inferior del intervalo de linealidad corresponde con el LOQ.

Tabla 13. Parámetros analíticos de los electrodos modificados con nanomateriales bielementales para la determinación de Pb(II)

Parámetros	Sb ₂ S ₃ - SPCE	Sb ₂ Se ₃ - SPCE	Sb ₂ Te ₃ - SPCE
Sensibilidad (nA V µg L ⁻¹)	0,49 (0,01)	0,63 (0,02)	0,95 (0,05)
Ordenada al origen (µg L ⁻¹)	-0,3 (0,3)	-0,4 (0,6)	-47 (5)
Intervalo de linealidad (µg L ⁻¹) ^a	6,0 - 49,4	9,8 - 49,4	57,5 - 157,3
R ²	0,986	0,976	0,958
LOD (µg L ⁻¹)	1,8	3,0	17,3

Condiciones experimentales: E_d = -1,4 V, t_d = 240 s, pH = 2,0; ^a el límite inferior del intervalo de linealidad corresponde con el LOQ.

Tabla 14. Parámetros analíticos de los electrodos monoelementales para la determinación de Cd(II)

Parámetros	BiNP-SPCE ^a	Bi _{sp} SPE ^a	2D Bi _{ext} -SPCE ^a	2D Sb-SPCE ^b	2D Sb-SPCNFE ^b
Sensibilidad (nA V µg L ⁻¹)	1,39 (0,01)	0,91 (0,01)	2,32 (0,02)	4,09 (0,06)	6,19 (0,05)
Ordenada al origen (µg L ⁻¹)	-4,0 (0,5)	-0,04 (0,2)	1,6 (0,2)	-12 (4)	-28 (2)
Intervalo de linealidad (µg L ⁻¹) ^c	5,3 - 100,0	0,9 - 25,0	0,2 - 25,0	9,1 - 132,7	2,9 - 85,0
R ²	0,999	0,999	0,999	0,994	0,999
LOD (µg L ⁻¹)	1,6	0,3	0,07	2,7	0,9
Repetitividad (%RSD)	2,1	2,4	4,2	0,7	1,7
Reproducibilidad (%RSD)	2,1	1,4	1,0	1,0	2,7

Condiciones experimentales: ^a E_d = -1,3 V, t_d = 120 s, pH = 4,5; ^b E_d = -1,4 V, t_d = 240 s, pH = 2; ^c el límite inferior del intervalo de linealidad corresponde con el LOQ.

Tabla 15. Parámetros analíticos de los electrodos modificados con nanomateriales bielementales para la determinación de Cd(II)

Parámetros	Sb ₂ S ₃ - SPCE	Sb ₂ Se ₃ - SPCE	Sb ₂ Te ₃ - SPCE
Sensibilidad (nA V µg L ⁻¹)	1,90 (0,07)	0,47 (0,05)	1,1 (0,1)
Ordenada al origen (µg L ⁻¹)	-17 (3)	-3,0 (0,7)	-60 (10)
Intervalo de linealidad (µg L ⁻¹) ^a	15,4 - 104,0	14,5 - 18,5	89,9 - 161,5
R ²	0,969	0,915	0,907
LOD (µg L ⁻¹)	4,6	4,3	26,9

Condiciones experimentales: E_d = -1,4 V, t_d = 240 s, pH = 2,0; ^a el límite inferior del intervalo de linealidad corresponde con el LOQ.

Ampliando esta comparativa con los trabajos publicados más recientemente, destaca la modificación por *drop-casting* de un GCE con una solución de bismuteno y nanotubos de carbono (Bi-ene/GCE) ²³³. Los parámetros analíticos reportados para este electrodo fueron de un intervalo de linealidad de 0,41 – 140,89 $\mu\text{g L}^{-1}$ para el Pb(II) y de 0,67 – 76,43 $\mu\text{g L}^{-1}$ para el Cd(II), con valores de LODs de 0,11 $\mu\text{g L}^{-1}$ y 0,16 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II) y Cd(II) respectivamente. En comparación con el 2D Bi_{exf}-SPCE, el Bi-ene/GCE tiene un amplio intervalo lineal para ambos analitos. Sin embargo, sus LODs son el doble de los obtenidos con el 2D Bi_{exf}-SPCE. Es oportuno puntualizar que el tiempo de deposición que emplearon fue de 300 s, frente a los 120 s empleados en nuestros experimentos con 2D Bi_{exf}-SPCE. Además, hay que considerar que al ser una modificación con soporte de GCE, se tiene que contar con el tiempo necesario no solo para la preparación de la modificación sino también para el pulido y limpieza del GCE, en contraste con los SPCE que son soportes desechables. El antimoneno también se está utilizando en la actualidad como modificador de electrodos. Es así que, recientemente se publicó el desarrollo de un electrodo serigrafiado de carbono modificado con un nanocompuesto de estructuras metal-orgánicas zeolíticas y antimoneno (ZIF-67@AMNFs/SPCE) ²³⁴. Este sensor se empleó para la determinación de Cu(II), Pb(II) y Hg(II) en muestras alimenticias obteniendo resultados bastante prometedores.

8.4 Aplicación a muestras reales

En cada uno de los trabajos presentados en este capítulo, la aplicabilidad de los electrodos que presentaban mejores parámetros analíticos se evaluó

con muestras de agua de diferente índole mediante el método de la adición estándar. Los electrodos 2D Bi_{exf}-SPCE (Artículo 3, sección 3.5) y 2D Sb-SPCNFE (Artículo 5, sección 3.3) demostraron su aplicabilidad en muestras de agua de estuario certificada como material de referencia (LGC6016). En cambio, para el estudio de viabilidad del electrodo 2D Sb-SPCE, se empleó como muestra real una alícuota de agua potable fortificada con una concentración conocida de Pb(II) y Cd(II) (Artículo 4, sección 3.4). En este último caso se compararon estadísticamente los resultados obtenidos por el sensor 2D Sb-SPCE y por el método ICP-MS como método de referencia.

Respecto a los electrodos 2D Bi_{exf}-SPCE y 2D Sb-SPCNFE, éstos demostraron su excelente aplicabilidad con la muestra certificada de agua de estuario. Se puede destacar que en ambos casos se obtuvieron picos definidos para cada analito, aún en la presencia de diversos interferentes (Cu, Mn, Ni, Ca, Mg, Na, K, y Zn). Las concentraciones obtenidas fueron veraces y precisas en comparación con las concentraciones de referencia de ambos analitos (Artículo 3, Tabla 3 y Artículo 5, Tabla, 2).

Referente al electrodo 2D Sb-SPCE, los resultados de su aplicabilidad en una muestra de agua potable fortificada (Artículo 4, Tabla 3) denotan ser precisos al tener valores bajos de RSD (%). Al realizar la prueba estadística t-Student de dos colas se pudo comprobar con un nivel de confianza del 95 % que no existe diferencia estadísticamente significativa entre los valores reportados por ambos métodos. De esta manera, el método DPASV utilizando como electrodo de trabajo el 2D Sb-SPCE, puede ser una alternativa al ICP-MS más económica, portátil y práctica para, por ejemplo, estudios *in situ* o de monitorización ambiental.

Parte V. Conclusiones

Los resultados expuestos a lo largo de la presente tesis doctoral nos conducen a las siguientes conclusiones:

1. Los materiales 2D pnictógenos tienen propiedades únicas debido a su bidimensionalidad. Estas características extraordinarias han permitido que se extienda su uso como modificadores de electrodos para la detección de gases, compuestos orgánicos e inorgánicos, de manera individual, así como en combinación con otros nanomateriales y compuestos, haciendo sinergias interesantes que resultan en mejoras analíticas en la detección. Su versatilidad de aplicaciones hace que los materiales 2D pnictógenos sean prometedores y se sigan estudiando para aplicaciones electroquímicas y de sensores.
2. La exfoliación de los calcogenuros de antimonio ha permitido la obtención de nanomateriales de diferente dimensionalidad. A través del proceso de optimización de la exfoliación se logró mejorar significativamente el rendimiento y disminuir el tiempo de la producción de los materiales exfoliados.
3. Los parámetros óptimos para la modificación por *drop-casting* son diferentes según el nanomaterial modificador. Se puede concluir que los nanomateriales monoelementales necesitan de una menor concentración de modificador para la detección adecuada de los analitos, en comparación con los materiales bielementales. En ambos casos el uso de más de una capa de modificador disminuyó la señal voltamperométrica del analito.

4. La caracterización por técnicas microscópicas y espectroscópicas es esencial para el estudio del material exfoliado, así como de los electrodos modificados y de los fenómenos que pueden tener lugar después de la modificación. Estas técnicas de caracterización nos permitieron dilucidar el proceso de oxidación que ocurría en los electrodos BP-SPCE después de su modificación. Las técnicas voltamperométricas nos brindaron información sobre las posibles interacciones electrostáticas que podrían ocurrir en la superficie del electrodo.
5. La optimización de las medidas electroquímicas nos ha permitido establecer que para la óptima determinación de metales pesados con los electrodos desarrollados a base de bismuteno el medio debe ajustarse a un pH moderado de 4,5, mientras que para las medidas con los electrodos modificados a base de antimoneno el pH óptimo es de 2,0. Esto marca una ventaja de los electrodos modificados con antimoneno, ya que las muestras ambientales suelen conservarse a pH ácido, lo que evita la necesidad de ajustar el pH antes de las determinaciones.
6. La optimización de los tiempos de deposición es crucial para la determinación mediante la técnica DPASV. Es importante encontrar un compromiso entre el tiempo de deposición que de una mejor señal del analito y el tiempo total de la determinación. En el caso del 2D Bi_{exf}-SPCE este tiempo fue de 120 s, mientras que para los electrodos modificados con antimoneno fue de 240 s. Bajo estas condiciones de tiempo de deposición ambos electrodos dieron

valores de LOD parecidos. Sin embargo, la sensibilidad de los electrodos modificados con antimoneno fue mayor.

7. Los electrodos desarrollados a base de bismuteno y antimoneno han demostrado tener excelentes características analíticas para la determinación de Cd(II) y Pb(II), como LODs y LOQs bajos, una linealidad satisfactoria, así como buena reproducibilidad y repetitividad. Además, se ha comprobado su buena selectividad frente a otros componentes, por lo que estos sensores pueden ser utilizados en muestras reales.
8. El 2D Bi_{exf}-SPCE ha sido el sensor con los LODs y LOQs más bajos, en comparación con otros electrodos modificados con bismuto (BiNP-SPCE y Bi_{sp}-SPE), sin embargo, tiene un intervalo de linealidad estrecho.
9. El 2D Sb-SPCE tiene mejores características analíticas con respecto a los electrodos sin modificar, así como una mejor sensibilidad en comparación con el 2D Bi_{exf}-SPCE. Estas características del 2D Sb-SPCE mejoran cuando el soporte del sensor es de nanofibras de carbono, demostrando la sinergia entre ambos nanomateriales, lo que produce un incremento de la sensibilidad y una disminución de LODs para el Cd(II) y Pb(II).
10. Los electrodos desarrollados a base de fosforeno revelaron un incremento en la sensibilidad de detección del analito modelo, dopamina, durante el proceso de oxidación del modificador. Este

- incremento es sustancial en los 10 primeros días de almacenamiento, resultando en mejoras en el LOD y LOQ. Entre los días 10, y 14 se observó que la sensibilidad se estabilizaba, produciendo parámetros analíticos semejantes a estos dos tiempos. Se puede concluir que es importante considerar el tiempo de almacenamiento de los BP-SPCE ya que la evolución temporal tiene un impacto directo en los parámetros analíticos.
11. El fosforeno como modificador de SPCE se oxida al estar expuesto a condiciones medioambientales. La oxidación del nanomaterial incrementa la densidad de electrones en la superficie, los cuales interaccionan con analitos de carga positiva generando un incremento de sensibilidad en comparación a los electrodos con modificador no oxidado.
 12. Los electrodos desarrollados con parámetros analíticos óptimos, 2D Bi_{exf}-SPCE, 2D Sb-SPCE, 2D Sb-SPCNFE y BP-SPCE_{10 días}, han sido evaluados para su aplicabilidad en diferentes muestras reales. Los electrodos modificados con bismuteno y antimoneno se han aplicado para la determinación de Cd(II) y Pb(II) en muestras de agua, mientras que el electrodo modificado con fosforeno se ha utilizado para la determinación de dopamina en muestra de orina. En todos los casos se han obtenido resultados satisfactorios tanto de reproducibilidad como de precisión. Los valores obtenidos fueron comparados con los valores de referencia verificando la veracidad de los resultados.

Parte VI. Referencias

- [1] Sudha, P. N.; Sangeetha, K.; Vijayalakshmi, K.; Barhoum, A. Nanomaterials History, Classification, Unique Properties, Production and Market. In *Emerging Applications of Nanoparticles and Architectural Nanostructures: Current Prospects and Future Trends*; Barhoum, A., Hamdy Makhoulouf, A. S., Eds.; Elsevier Inc.: Cambridge, 2018; pp 341–384. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00012-9>.
- [2] Kalaivani, K. Materials Today : Proceedings A Study on the Synthesis and Characterization Methods of Nanomaterials. *Mater. Today Proc.* **2021**, *45*, 3551–3555. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1075>.
- [3] Merugu, R.; Gothalwal, R. Microscopic Techniques for Characterisation of Nanomaterials : A Minireview. *Mater. Today Proc.* **2021**, *47*, 4753–4757. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.665>.
- [4] Sudha, P. N.; Sangeetha, K.; Vijayalakshmi, K.; Barhoum, A. *Chapter 12 - Nanomaterials History, Classification, Unique Properties, Production and Market*; Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1/00012-9>.
- [5] Roduner, E. Size Matters: Why Nanomaterials Are Different. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (7), 583–592. <https://doi.org/10.1039/b502142c>.
- [6] Zhang, W.; Xue, Y.; Fu, Q.; Cui, Z.; Wang, S. Size Dependence of Phase Transition Thermodynamics of Nanoparticles : A Theoretical and Experimental Study. *Powder Technol.* **2017**, *308*, 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.11.052>.
- [7] Ghosh, C. K. Quantum Effect on Properties of Nanomaterials. In *Introduction to nano*; 2015; pp 73–111. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-47314-6>.
- [8] Jortner, J. Cluster Size Effects. *Atoms, Mol. Clust.* **1992**, *24* (3), 247–275. <https://doi.org/10.1007/BF01425749>.
- [9] Tiwari, J. N.; Tiwari, R. N.; Kim, K. S. Zero-Dimensional, One-Dimensional, Two-Dimensional and Three-Dimensional Nanostructured Materials for Advanced Electrochemical Energy Devices. *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57* (4), 724–803. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.003>.

- [10] Gupta, A.; Sakthivel, T.; Seal, S. Recent Development in 2D Materials beyond Graphene. *Prog. Mater. Sci.* **2015**, *73*, 44–126. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.002>.
- [11] Geim, A. K. Nobel Lecture: Random Walk to Graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2011**, *83* (3), 851–862. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.851>.
- [12] Mbayachi, V. B.; Ndayiragije, E.; Sammani, T.; Taj, S.; Mbuta, E. R.; Khan, A. U. Graphene Synthesis, Characterization and Its Applications: A Review. *Results Chem.* **2021**, *3*, 100163. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163>.
- [13] Sultanov, F. R.; Daulbayev, C.; Bakbolat, B.; Mansurov, Z. A.; Urazgaliyeva, A. A.; Ebrahim, R.; Pei, S. S.; Huang, K. P. Microwave-Enhanced Chemical Vapor Deposition Graphene Nanoplatelets-Derived 3D Porous Materials for Oil/Water Separation. *Carbon Lett.* **2020**, *30* (1), 81–92. <https://doi.org/10.1007/s42823-019-00073-5>.
- [14] Liao, L.; Peng, H.; Liu, Z. Chemistry Makes Graphene beyond Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (35), 12194–12200. <https://doi.org/10.1021/ja5048297>.
- [15] Bagheri, S.; Mansouri, N.; Aghaie, E. Phosphorene: A New Competitor for Graphene. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (7), 4085–4095. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.034>.
- [16] Kim, H.; Wang, Z.; Alshareef, H. N. MXetronics: Electronic and Photonic Applications of MXenes. *Nano Energy* **2019**, *60* (February), 179–197. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.03.020>.
- [17] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (3), 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [18] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. G. and A. A. F. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- [19] Velický, M.; Toth, P. S. From Two-Dimensional Materials to Their Heterostructures: An Electrochemist's Perspective. *Appl. Mater. Today* **2017**, *8*, 68–103. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.05.003>.

- [20] Noreen, S.; Tahir, M. B.; Hussain, A.; Nawaz, T.; Rehman, J. U.; Dahshan, A.; Alzaid, M.; Alrobei, H. Emerging 2D-Nanostructured Materials for Electrochemical and Sensing Application-A Review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47* (2), 1371–1389. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.044>.
- [21] Zhou, W.; Chen, J.; Bai, P.; Guo, S.; Zhang, S.; Song, X.; Tao, L.; Zeng, H. Two-Dimensional Pnictogen for Field-Effect Transistors. *Research* **2019**, *2019*, 1–21. <https://doi.org/10.34133/2019/1046329>.
- [22] Chen, Y.; Fan, Z.; Zhang, Z.; Niu, W.; Li, C.; Yang, N.; Chen, B.; Zhang, H. Two-Dimensional Metal Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (13), 6409–6455. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00727>.
- [23] Lin, S. S. Light-Emitting Two-Dimensional Ultrathin Silicon Carbide. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3951–3955. <https://doi.org/10.1021/jp210536m>.
- [24] Yang, F.; Song, P.; Ruan, M.; Xu, W. Recent Progress in Two-Dimensional Nanomaterials: Synthesis, Engineering, and Applications. *FlatChem* **2019**, *18*, 100133. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2019.100133>.
- [25] Khan, K.; Tareen, A. K.; Iqbal, M.; Wang, L.; Ma, C.; Shi, Z.; Ye, Z.; Ahmad, W.; Rehman Sagar, R. U.; Shams, S. S.; Sophia, P. J.; Ullah, Z.; Xie, Z.; Guo, Z.; Zhang, H. Navigating Recent Advances in Monoelemental Materials (Xenes)-Fundamental to Biomedical Applications. *Prog. Solid State Chem.* **2021**, *63*, 100326. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2021.100326>.
- [26] Beladi-Mousavi, S. M.; Pumera, M. 2D-Pnictogens: Alloy-Based Anode Battery Materials with Ultrahigh Cycling Stability. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (18), 6964–6989. <https://doi.org/10.1039/c8cs00425k>.
- [27] Bridgman, P. W. Two New Modifications of Phosphorus. *J. Am. Chem. Soc.* **1914**, *36* (7), 1344–1363. <https://doi.org/10.1021/ja02184a002>.

- [28] Gusmão, R.; Sofer, Z.; Bouša, D.; Pumera, M. Black Phosphorus Synthesis Path Strongly Influences Its Delamination, Chemical Properties and Electrochemical Performance. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1* (2), 503–509. <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00106>.
- [29] Li, L.; Yu, Y.; Ye, G. J.; Ge, Q.; Ou, X.; Wu, H.; Feng, D.; Chen, X. H.; Zhang, Y. Black Phosphorus Field-Effect Transistors. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9* (March), 372–377. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.35>.
- [30] Rosli, N. F.; Mayorga-Martinez, C. C.; Fisher, A. C.; Alduhaish, O.; Webster, R. D.; Pumera, M. Arsenene Nanomotors as Anticancer Drug Carrier. *Appl. Mater. Today* **2020**, *21*, 100819. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100819>.
- [31] Yang, F.; Elnabawy, A. O.; Schimmenti, R.; Song, P.; Wang, J.; Peng, Z.; Yao, S.; Deng, R.; Song, S.; Lin, Y.; Mavrikakis, M.; Xu, W. Bismuthene for Highly Efficient Carbon Dioxide Electroreduction Reaction. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1088. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14914-9>.
- [32] Xiao, Q.; Hu, C. X.; Wu, H. R.; Ren, Y. Y.; Li, X. Y.; Yang, Q. Q.; Dun, G. H.; Huang, Z. P.; Peng, Y.; Yan, F.; Wang, Q.; Zhang, H. L. Antimonene-Based Flexible Photodetector. *Nanoscale Horizons* **2020**, *5* (1), 124–130. <https://doi.org/10.1039/c9nh00445a>.
- [33] Lei, W.; Liu, G.; Zhang, J.; Liu, M. Black Phosphorus Nanostructures : Recent Advances in Hybridization, Doping and Functionalization. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3492–3509. <https://doi.org/10.1039/c7cs00021a>.
- [34] Zhang, L.; Huang, H.; Zhang, B.; Gu, M.; Zhao, D.; Zhao, X.; Li, L.; Zhou, J.; Wu, K.; Cheng, Y.; Zhang, J. Structure and Properties of Violet Phosphorus and Its Phosphorene Exfoliation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 1074–1080. <https://doi.org/10.1002/anie.201912761>.
- [35] Aasi, A.; Aasi, E.; Aghaei, S. M.; Panchapakesan, B. Green Phosphorene as a Promising Biosensor for Detection of Furan and P-Xylene as Biomarkers of Disease: A DFT Study. *Sensors* **2022**, *22*, 3178. <https://doi.org/10.3390/s22093178>.

- [36] Khandelwal, A.; Mani, K.; Karigerasi, M. H.; Lahiri, I. Phosphorene – The Two-Dimensional Black Phosphorous: Properties, Synthesis and Applications. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2017**, *221*, 17–34. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.03.011>.
- [37] An, D.; Zhang, X.; Bi, Z.; Shan, W.; Zhang, H.; Xia, S.; Qiu, M. Low-Dimensional Black Phosphorus in Sensor Applications: Advances and Challenges. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (52), 1–22. <https://doi.org/10.1002/adfm.202106484>.
- [38] Beladi-Mousavi, S. M.; Pourrahimi, A. M.; Sofer, Z.; Pumera, M. Atomically Thin 2D-Arsenene by Liquid-Phased Exfoliation: Toward Selective Vapor Sensing. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29* (5), 1–7. <https://doi.org/10.1002/adfm.201807004>.
- [39] Antonatos, N.; Mazánek, V.; Lazar, P.; Sturala, J.; Sofer, Z. Acetonitrile-Assisted Exfoliation of Layered Grey and Black Arsenic: Contrasting Properties. *Nanoscale Adv.* **2020**, *2* (3), 1282–1289. <https://doi.org/10.1039/c9na00754g>.
- [40] Tapia, M. A.; Gusmão, R.; Serrano, N.; Sofer, Z.; Ariño, C.; Díaz-Cruz, J. M.; Esteban, M. Phosphorene and Other Layered Pnictogens as a New Source of 2D Materials for Electrochemical Sensors. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2021**, *139*, 116249. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116249>.
- [41] Roy, P. K.; Luxa, J.; Sofer, Z. Emerging Pnictogen-Based 2D Semiconductors: Sensing and Electronic Devices. *Nanoscale* **2020**, *12* (19), 10430–10446. <https://doi.org/10.1039/d0nr02932g>.
- [42] Gusmão, R.; Sofer, Z.; Pumera, M. Black Phosphorus Rediscovered: From Bulk Material to Monolayers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (28), 8052–8072. <https://doi.org/10.1002/anie.201610512>.
- [43] Mayorga-Martinez, C. C.; Gusmão, R.; Sofer, Z.; Pumera, M. Pnictogen-Based Enzymatic Phenol Biosensors: Phosphorene, Arsenene, Antimonene, and Bismuthene. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58* (1), 134–138. <https://doi.org/10.1002/anie.201808846>.
- [44] Aktürk, E.; Aktürk, O. Ü.; Ciraci, S. Single and Bilayer Bismuthene: Stability at High Temperature and Mechanical and Electronic Properties. *Phys. Rev. B* **2016**, *94* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.014115>.

- [45] Xu, K.; Wang, L.; Xu, X.; Dou, S. X.; Hao, W.; Du, Y. Two Dimensional Bismuth-Based Layered Materials for Energy-Related Applications. *Energy Storage Mater.* **2019**, *19* (February), 446–463. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.03.021>.
- [46] Chia, H. L.; Latiff, N. M.; Gusmão, R.; Sofer, Z.; Pumera, M. Cytotoxicity of Shear Exfoliated Pnictogen (As, Sb, Bi) Nanosheets. *Chem. - A Eur. J.* **2019**, *25* (9), 2242–2249. <https://doi.org/10.1002/chem.201804336>.
- [47] Sun, J.; Li, M.; Oh, J. A. S.; Zeng, K.; Lu, L. Recent Advances of Bismuth Based Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Mater. Technol.* **2018**, *33* (8), 563–573. <https://doi.org/10.1080/10667857.2018.1474005>.
- [48] Guo, S.; Zhang, Y.; Ge, Y.; Zhang, S.; Zeng, H.; Zhang, H. 2D V-V Binary Materials: Status and Challenges. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (39), 1–19. <https://doi.org/10.1002/adma.201902352>.
- [49] Kebede, M. A.; Imae, T. Low-Dimensional Nanomaterials. In *Advanced Supramolecular Nanoarchitectonics*; Ariga, K., Aono, M., Eds.; Elsevier Inc.: Cambridge, 2019; pp 3–16. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813341-5.00001-2>.
- [50] Gui, R.; Jin, H.; Sun, Y.; Jiang, X.; Sun, Z. Two-Dimensional Group-VA Nanomaterials beyond Black Phosphorus: Synthetic Methods, Properties, Functional Nanostructures and Applications. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (45), 25712–25771. <https://doi.org/10.1039/c9ta09582a>.
- [51] Fortin-deschênes, M.; Jacobberger, R. M.; Deslauriers, C.; Waller, O.; Bouthillier, É.; Arnold, M. S.; Moutanabbir, O. Dynamics of Antimonene – Graphene Van Der Waals Growth. *Adv. Mater.* **2019**, *1900569*, 1–7. <https://doi.org/10.1002/adma.201900569>.
- [52] Hu, Z.; Liu, Z.; Tian, J. Stacking of Exfoliated Two-Dimensional Materials: A Review. *Chinese J. Chem.* **2020**, *38*, 981–995. <https://doi.org/10.1002/cjoc.202000092>.
- [53] Pumera, M.; Sofer, Z. 2D Monoelemental Arsenene, Antimonene, and Bismuthene: Beyond Black Phosphorus. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605299. <https://doi.org/10.1002/adma.201605299>.

- [54] Khan, K.; Tareen, A. K.; Aslam, M.; Wang, R.; Zhang, Y.; Mahmood, A.; Ouyang, Z.; Zhang, H.; Guo, Z. Recent Developments in Emerging Two-Dimensional Materials and Their Applications. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 387–440. <https://doi.org/10.1039/c9tc04187g>.
- [55] Zhang, H. Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *ACS Nano* **2015**, *9* (10), 9451–9469. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05040>.
- [56] Mohamad Nasir, M. Z.; Pumera, M. Emerging Mono-Elemental 2D Nanomaterials for Electrochemical Sensing Applications: From Borophene to Bismuthene. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2019**, *121*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115696>.
- [57] Gusmao, R.; Sofer, Z.; Bousa, D.; Pumera, M. Pnictogen (As , Sb , Bi) Nanosheets for Electrochemical Applications Are Produced by Shear Exfoliation Using Kitchen Blenders. *Angew. Chemie* **2017**, *129*, 14609–14614. <https://doi.org/10.1002/ange.201706389>.
- [58] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principios de Análisis Instrumental*, 7th ed.; Cengage Learning Editores, Ed.; México, 2019.
- [59] Uslu, B.; Ozkan, S. A. Electroanalytical Methods for the Determination of Pharmaceuticals: A Review of Recent Trends and Developments. *Anal. Lett.* **2011**, *44* (16), 2644–2702. <https://doi.org/10.1080/00032719.2011.553010>.
- [60] Uslu, B.; Ozkan, S. A. Solid Electrodes in Electroanalytical Chemistry: Present Applications and Prospects for High Throughput Screening of Drug Compounds. *Comb. Chem. High Throughput Screen.* **2007**, *10* (7), 495–513. <https://doi.org/10.2174/138620707782152425>.
- [61] Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95* (2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.
- [62] Wang, J. *Analytical Electrochemistry*, 2nd ed.; Wiley-VCH: New York, 2001. <https://doi.org/10.5860/choice.38-5590>.

- [63] Ariño, C.; Serrano, N.; Díaz-Cruz, J. M.; Esteban, M. Voltammetric Determination of Metal Ions beyond Mercury Electrodes. A Review. *Anal. Chim. Acta* **2017**, *990*, 11–53. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.07.069>.
- [64] European Parliament. *Mercury and Repealing Regulation EU 2017/852*; 2017; pp 1–21.
- [65] Abollino, O.; Giacomino, A.; Malandrino, M. Stripping Voltammetry. In *Encyclopedia of Analytical Science*; Worsfold, P., Poole, C., Townsend, A., Miró, M., Eds.; Elsevier Inc., 2019; pp 238–257. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14491-9>.
- [66] Yamanaka, K.; Vestergaard, M. C.; Tamiya, E. Printable Electrochemical Biosensors : A Focus on Screen-Printed Electrodes and Their Application. *Sensors* **2016**, *16*, 1761. <https://doi.org/10.3390/s16101761>.
- [67] Baig, N.; Sajid, M.; Saleh, T. A. Recent Trends in Nanomaterial-Modified Electrodes for Electroanalytical Applications. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2019**, *111*, 47–61. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.044>.
- [68] Kou, J.; Nguyen, E. P.; Merkoçi, A.; Guo, Z. 2-Dimensional Materials-Based Electrical / Optical Platforms for Smart on-off Diagnostics Applications. *2D Mater.* **2020**, *7*, 032001. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab896a>.
- [69] Dincer, C.; Bruch, R.; Costa-Rama, E.; Fernández-Abedul, M. T.; Merkoçi, A.; Manz, A.; Urban, G. A.; Güder, F. Disposable Sensors in Diagnostics, Food, and Environmental Monitoring. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (30), 1806739. <https://doi.org/10.1002/adma.201806739>.
- [70] Zhang, S.; Yan, Z.; Li, Y.; Chen, Z.; Zeng, H.; Zhang, S.; Yan, Z.; Zeng, H.; Li, Y.; Chen, Z. Atomically Thin Arsenene and Antimonene: Semimetal-Semiconductor and Indirect-Direct Band-Gap Transitions. *Angew. Chemie* **2015**, *127* (10), 3155–3158. <https://doi.org/10.1002/ange.201411246>.
- [71] Raj, D.; Maiti, S. K. Sources, Bioaccumulation, Health Risks and Remediation of Potentially Toxic Metal(Loid)s (As, Cd, Cr, Pb and Hg): An Epitomised Review. *Environ. Monit. Assess.* **2020**, *192*, 108. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-8060-5>.

- [72] Warren, L. A.; Haack, E. A. Biogeochemical Controls on Metal Behaviour in Freshwater Environments. *Earth-Science Rev.* **2001**, *54* (4), 261–320. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(01\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00032-0).
- [73] Ali, H.; Khan, E.; Ilahi, I. Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *J. Chem.* **2019**, *2019*, 6730305. <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>.
- [74] Raj, V.; Singh, M.; Lal, S. Chemosphere Potential of Sugarcane Bagasse in Remediation of Heavy Metals : A Review. *Chemosphere* **2022**, *307* (P2), 135825. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135825>.
- [75] Ali, H.; Khan, E. What Are Heavy Metals? Long-Standing Controversy over the Scientific Use of the Term ‘Heavy Metals’– Proposal of a Comprehensive Definition. *Toxicol. Environ. Chem.* **2018**, *100* (1), 6–19. <https://doi.org/10.1080/02772248.2017.1413652>.
- [76] Bjerrum, N. *Bjerrum’s Inorganic Chemistry*, 3rd Danish.; London, 1936.
- [77] Klempa, J.; Pumera, M.; Sajedi-moghaddam, A.; Neu, P. Trends in Analytical Chemistry Monoelemental 2D Materials-Based Field Effect Transistors for Sensing and Biosensing: Phosphorene , Antimonene , Arsenene , Silicene , and Germanene Go beyond Graphene. **2018**, *105*, 251–262. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.05.008>.
- [78] Kumar, V.; Parihar, R. D.; Sharma, A.; Bakshi, P.; Singh Sidhu, G. P.; Bali, A. S.; Karaouzas, I.; Bhardwaj, R.; Thukral, A. K.; Gyasi-Agyei, Y.; Rodrigo-Comino, J. Global Evaluation of Heavy Metal Content in Surface Water Bodies: A Meta-Analysis Using Heavy Metal Pollution Indices and Multivariate Statistical Analyses. *Chemosphere* **2019**, *236*, 124364. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124364>.
- [79] Sall, M. L.; Diaw, A. K. D.; Ngingue-Sall, D.; Efremova Aaron, S.; Aaron, J. J. Toxic Heavy Metals: Impact on the Environment and Human Health, and Treatment with Conducting Organic Polymers, a Review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27* (24), 29927–29942. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09354-3>.

- [80] Vareda, J. P.; Valente, A. J. M.; Durães, L. Assessment of Heavy Metal Pollution from Anthropogenic Activities and Remediation Strategies: A Review. *J. Environ. Manage.* **2019**, *246*, 101–118. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126>.
- [81] Ali, H.; Khan, E. Trophic Transfer, Bioaccumulation, and Biomagnification of Non-Essential Hazardous Heavy Metals and Metalloids in Food Chains/Webs—Concepts and Implications for Wildlife and Human Health. *Hum. Ecol. Risk Assess.* **2019**, *25* (6), 1353–1376. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1469398>.
- [82] Peana, M.; Pelucelli, A.; Medici, S.; Cappai, R.; Nurchi, V. M.; Zoroddu, M. A. Metal Toxicity and Speciation: A Review. *Curr. Med. Chem.* **2021**, *28* (35), 7190–7208. <https://doi.org/10.2174/0929867328666210324161205>.
- [83] Hong, Y. S.; Kim, Y. M.; Lee, K. E. Methylmercury Exposure and Health Effects. *J. Prev. Med. Public Heal.* **2012**, *45* (6), 353–363. <https://doi.org/10.3961/jpmph.2012.45.6.353>.
- [84] Poulain, A. J.; Barkay, T. Cracking the Mercury Methylation Code. *Science* (80-.). **2013**, *339* (6125), 1280–1281. <https://doi.org/10.1126/science.1235591>.
- [85] Naciones Unidas. *64/292 El Derecho Humano Al Agua y El Saneamiento*; 2010; pp 1–3.
- [86] World Health Organization. *Guidelines for Drinking-Water Quality*, 4th ed.; Geneva, 2017. https://doi.org/10.5005/jp/books/11431_8.
- [87] Health Canada. *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality - Summary Tables*; 2022. <https://doi.org/10.1021/ba-1987-0214.ch035>.
- [88] Australian Government. *Australian Drinking Water Guidelines 6*; 2011.
- [89] Fatoki, J. O.; Badmus, J. A. Arsenic as an Environmental and Human Health Antagonist: A Review of Its Toxicity and Disease Initiation. *J. Hazard. Mater. Adv.* **2022**, *5* (December 2021), 100052. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100052>.
- [90] Instituto Nacional de Normalización de Chile. NCh409/1.Of2005 Agua potable - Parte 1: Requisitos <https://ciperchile.cl/pdfs/11-2013/norovirus/NCh409.pdf>.

- [91] Ministerio del Ambiente. Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM. *El Peruano*. 2017, pp 6–9.
- [92] World Health Organization. *Guidelines on Recreational Water Quality*; 2021; Vol. 1.
- [93] World health organization. *Guidelines for Drinking-Water Quality*, 4th editio.; 2017. https://doi.org/10.5005/jp/books/11431_8.
- [94] Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea. *Directiva (UE) 2020/2184 Relativa a La Calidad de Las Aguas Destinadas Al Consumo Humano*; 2020; Vol. 2019, pp 1–435.
- [95] United Kingdom. *The Water Supply (Water Quality) Regulations 2016*; <https://www.legislation.gov.uk/ukxi/2016/614/data.pdf>: United Kingdom, 2016; p 64.
- [96] United States Environmental Protection Agency. Drinking Water Regulations <https://www.epa.gov/dwreginfo/drinking-water-regulations> (accessed May 20, 2023).
- [97] Australian Government. *Australian Drinking Water Guidelines Version 3.8*; 2022.
- [98] Ministry of Health of China. *Standards for Drinking Water Quality*; 2006; pp 1–13.
- [99] United States Environmental Protection Agency. National Recommended Water Quality Criteria - Aquatic Life Criteria Table <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table> (accessed May 20, 2023).
- [100] Australian Government Initiative. Toxicant default guideline values for water quality in aquatic ecosystems <https://www.waterquality.gov.au/anz-guidelines/guideline-values/default/water-quality-toxicants/search> (accessed Oct 13, 2022).
- [101] U.S. Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries 2022*; Virginia, 2022. <https://doi.org/10.3133/mcs2022>.
- [102] Callaghan, R. M. Minerals Yearbook: Cadmium. **2021**, No. August.
- [103] Nordberg, G. F. Historical Perspectives on Cadmium Toxicology. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2009**, 238 (3), 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2009.03.015>.

- [104] Nordberg, M.; Nordberg, G. F. Metallothionein and Cadmium Toxicology — Historical Review and Commentary. *Biomolecules* **2022**, *12*, 360. <https://doi.org/10.3390/biom12030360>.
- [105] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Substance priority list <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html> (accessed Oct 11, 2022).
- [106] Yoshida, F.; Hata, A.; Tonegawa, H. Itai-Itai Disease and the Countermeasures against Cadmium Pollution by the Kamioka Mine. *Environ. Econ. Policy Stud.* **1999**, *2* (3), 215–229. <https://doi.org/10.1007/BF03353912>.
- [107] World Health Organization; Food and Agriculture Organization. *Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants: Seventy-Third Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*; 2011.
- [108] Ikeda, M.; Ezaki, T.; Tsukahara, T.; Moriguchi, J. Dietary Cadmium Intake in Polluted and Non-Polluted Areas in Japan in the Past and in the Present. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **2004**, *77* (4), 227–234. <https://doi.org/10.1007/s00420-003-0499-5>.
- [109] International Agency Research on Cancer. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*; Lyon, 1993.
- [110] Rahimzadeh, M. R.; Rahimzadeh, M. R.; Kazemi, S.; Moghadamnia, A. A. Cadmium Toxicity and Treatment: An Update. *Casp. J. Intern. Med.* **2017**, *8* (3), 135–145. <https://doi.org/10.22088/cjim.8.3.135>.
- [111] World Health Organization. Childhood Lead Poisoning <https://apps.who.int/iris/handle/10665/136571> (accessed Sep 11, 2022).
- [112] Schulte, R. F. 2017 Minerals Yearbook Lead. *U.S. Geol. Surv. Miner. Yearb.* **2017**, No. July, 2–5.
- [113] Rousseau, M. C.; Straif, K.; Siemiatycki, J. IARC Carcinogen Update. *Environ. Health Perspect.* **2005**, *Sep* (113(9)). <https://doi.org/10.1289/ehp.113-1280416>.

- [114] World Health Organization. The Public Health Impact of Chemicals: Knows and Unknowns. Data addendum for 2019 <https://www.who.int/publications/i/item/WHO-FWC-PHE-EPE-16-01> (accessed Sep 11, 2022).
- [115] World Health Organization. Environmental Health Criteria 165: Inorganic Lead. **1995**, No. 165, 3–300. [https://doi.org/10.1016/s0031-3025\(16\)35080-2](https://doi.org/10.1016/s0031-3025(16)35080-2).
- [116] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for Lead*; 2020.
- [117] Ghazi, A. M.; Millette, J. R. Lead. In *Environmental forensics*; 2009; pp 56–79. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-507751-4.50026-4>.
- [118] Ruckart, P. Z.; Jones, R. L.; Courtney, J. G.; LeBlanc, T. T.; Jackson, W.; Karwowski, M. P.; Cheng, P.-Y.; Allwood, P.; Svendsen, E. R.; Breyse, P. N. Update of the Blood Lead Reference Value — United States, 2021. *MMWR. Morb. Mortal. Wkly. Rep.* **2021**, 70 (43), 1509–1512. <https://doi.org/10.15585/mmwr.mm7043a4>.
- [119] Ravipati, E. S.; Mahajan, N. N.; Sharma, S.; Hatware, K. V.; Patil, K. The Toxicological Effects of Lead and Its Analytical Trends: An Update from 2000 to 2018. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2021**, 51 (1), 87–102. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1678381>.
- [120] Wani, A. L.; Ara, A.; Usmani, J. A. Lead Toxicity: A Review. *Interdiscip. Toxicol.* **2015**, 8 (2), 55–64. <https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009>.
- [121] Farzin, L.; Shamsipur, M.; Sheibani, S. A Review : Aptamer-Based Analytical Strategies Using the Nanomaterials for Environmental and Human Monitoring of Toxic Heavy Metals. *Talanta* **2017**, 174 (May), 619–627. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.066>.
- [122] Hayat, A.; Marty, J. L. Disposable Screen Printed Electrochemical Sensors: Tools for Environmental Monitoring. *Sensors* **2014**, 14, 10432–10453. <https://doi.org/10.3390/s140610432>.
- [123] Wang, J. Chapter 6 Stripping-Based Electrochemical Metal Sensors for Environmental Monitoring. *Compr. Anal. Chem.* **2007**, 49, 131–141.

- [124] Rusheen, A. E.; Gee, T. A.; Jang, D. P.; Blaha, C. D.; Bennet, K. E.; Lee, K. H.; Heien, M. L.; Oh, Y. Evaluation of Electrochemical Methods for Tonic Dopamine Detection in Vivo. *Trends Anal. Chem.* **2020**, *132*, 116049. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116049>.
- [125] Bahena-Trujillo, R.; Flores, G.; Arias-Montaña, J. A. Dopamina : Síntesis , Liberación y Receptores En El Sistema Nervioso Central. *Rev. Biomédica* **2000**, *11*, 39–60.
- [126] Klein, M. O.; Battagello, D. S.; Cardoso, A. R.; Hauser, D. N.; Bittencourt, J. C.; Correa, R. G. Dopamine: Functions, Signaling, and Association with Neurological Diseases. *Cell. Mol. Neurobiol.* **2019**, *39*, 31–59. <https://doi.org/10.1007/s10571-018-0632-3>.
- [127] Abrantes Dias, A. S.; Amaral Pinto, J. C.; Magalhães, M.; Mendes, V. M.; Manadas, B. Analytical Methods to Monitor Dopamine Metabolism in Plasma : Moving Forward with Improved Diagnosis and Treatment of Neurological Disorders. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2020**, *187*, 113323. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2020.113323>.
- [128] Ferapontova, E. E. Electrochemical Analysis of Dopamine: Perspectives of Specific In Vivo Detection. *Electrochim. Acta* **2017**, *245*, 664–671. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.183>.
- [129] Azmeer, M.; Yunusa, S.; Zain, Z. M.; Hassan, Z. Real Time Monitoring of Dopamine Release Evoked by Mitragynine (Kratom): An Insight through Electrochemical Sensor. *Neurosci. Lett.* **2021**, *763*, 136183. <https://doi.org/10.1016/j.neulet.2021.136183>.
- [130] University of California San Francisco. Catecholamine Blood Test <https://www.ucsfhealth.org/medical-tests/catecholamine-blood-test#:~:text=This test measures the levels,than with a blood test.> (accessed Nov 8, 2022).
- [131] University of California San Francisco. Catecholamines - Urine <https://www.ucsfhealth.org/medical-tests/catecholamines---urine#:~:text=Total urine catecholamines%3A 14 to, to 35 mcmol%2F24 hours> (accessed Nov 8, 2022).

- [132] Lakshmanakumar, M.; Nesakumar, N.; Jayalatha, A.; Bosco, J.; Rayappan, B. Principles and Recent Developments in Optical and Electrochemical Sensing of Dopamine : A Comprehensive Review. *Measurement* **2021**, *183*, 109873. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.109873>.
- [133] Pingarrón Carrazón, J. M.; Sánchez Batanero, P. *Química Electroanalítica: Fundamentos y Aplicaciones*; Síntesis, 2003.
- [134] Waheed, A.; Mansha, M.; Ullah, N. Nanomaterials-Based Electrochemical Detection of Heavy Metals in Water: Current Status, Challenges and Future Direction. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2018**, *105*, 37–51. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.04.012>.
- [135] Heyrovsky, J. Electrolysis With a Dropping Mercury Cathode. *Philosophical Mag. Ser. 6* **1923**, *45* (266), 303–315.
- [136] Lubert, K. H.; Kalcher, K. History of Electroanalytical Methods. *Electroanalysis* **2010**, *22* (17–18), 1937–1946. <https://doi.org/10.1002/elan.201000087>.
- [137] Barek, J.; Fogg, A. G.; Muck, A.; Zima, J. Polarography and Voltammetry at Mercury Electrodes. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2001**, *31* (4), 291–309. <https://doi.org/10.1080/20014091076776>.
- [138] Patel, B. A. *Electrochemistry for Bioanalysis*; Elsevier: Cambridge, 2021.
- [139] Lane, R. F.; Hubbard, A. T.; Fukunaga, K.; Blanchard, R. J. Brain Catecholamines: Detection in Vivo by Means of Differential Pulse Voltammetry at Surface-Modified Platinum Electrodes. *Brain Res.* **1976**, *114* (2), 346–352. [https://doi.org/10.1016/0006-8993\(76\)90678-8](https://doi.org/10.1016/0006-8993(76)90678-8).
- [140] Lu, Y.; Liang, X.; Niyungeko, C.; Zhou, J.; Xu, J. A Review of the Identification and Detection of Heavy Metal Ions in the Environment by Voltammetry. *Talanta* **2018**, *178*, 324–338. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.033>.
- [141] Han, L.; Shen, H.; Zhu, J.; Li, Y. Mini Review : Electrochemical Electrode Based on Graphene and Its Derivatives for Heavy Metal Ions Detection. *Talanta Open* **2022**, *6*, 100153. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2022.100153>.

- [142] Zbinden, C. New Method of Micro-Estimation of the Cu Ion. *Bull. la Soc. Chim. Biol.* **1931**, *13*, 35–40.
- [143] Lord, S. S.; O'Neill, R. C.; Rogers, L. B. Coulometric Determination of Submicrogram Amounts of Silver. *Anal. Chem.* **1952**, *24* (1), 209–213. <https://doi.org/10.1021/ac60061a046>.
- [144] Marple, T.; Rogers, L. B. Coulometric and Polarographic Determinations of Trace Amounts of Lead. *Anal. Chim. Acta* **1954**, *11*, 574–585. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)87793-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)87793-4).
- [145] Gardiner, K. W.; Rogers, L. B. Coulometric Determinations of Submicrogram Amounts of Cadmium and Zinc. *Anal. Chem.* **1953**, *25* (9), 1393–1397. <https://doi.org/10.1021/ac60081a026>.
- [146] Nikelly, J. G.; Cooke, W. D. Anodic Stripping Polarography. *Anal. Chem.* **1957**, *29* (6), 933–939. <https://doi.org/10.1021/ac60126a021>.
- [147] Nicholson, M. M. Polarography of Metallic Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (1), 7–12. <https://doi.org/10.1021/ja01558a002>.
- [148] Mamantov, G.; Papoff, P.; Delahay, P. Anodic Stripping Voltammetry with Mercury Electrodes- Potential-Step and Current-Step Methods. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (15), 4034–4040. <https://doi.org/10.1021/ja01572a020>.
- [149] Mourdikoudis, S.; Pallares, R. M.; Thanh, N. T. K. Characterization Techniques for Nanoparticles: Comparison and Complementarity upon Studying Nanoparticle Properties. *Nanoscale* **2018**, *10* (27), 12871–12934. <https://doi.org/10.1039/c8nr02278j>.
- [150] Salame, P. H.; Pawade, V. B.; Bhanvase, B. A. *Chapter 3 - Characterization Tools and Techniques for Nanomaterials*; Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813731-4.00003-5>.
- [151] Zavašnik, J.; Šestan, A.; Shvalya, V. Microscopic Techniques for the Characterisation of Metal-Based Nanoparticles. In *Comprehensive Analytical Chemistry*; 2021; Vol. 93, pp 241–284. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2021.02.006>.
- [152] Kumar, P. S.; Pavithra, K. G.; Naushad, M. *Characterization Techniques for Nanomaterials*; Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813337-8.00004-7>.

- [153] Kaliva, M.; Vamvakaki, M. Chapter 17 - Nanomaterials Characterization. In *Polymer Science and Nanotechnology*; Elsevier Inc., 2020; pp 401–433. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00017-0>.
- [154] Jiang, C.; Liu, S.; Zhang, T.; Liu, Q.; Alvarez, P. J. J.; Chen, W. Current Methods and Prospects for Analysis and Characterization of Nanomaterials in the Environment. *Environ. Sci. Technol.* **2022**, *56* (12), 7426–7447. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c08011>.
- [155] Shi, D.; Guo, Z.; Bedford, N. Characterization and Analysis of Nanomaterials. In *Nanomaterials and devices*; 2015; pp 25–47. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-7754-9.00002-0>.
- [156] Shaw, D.; Hampshire, D.; Julian, S. *Emerging Materials*; Thoutam, L. R., Tayal, S., Ajayan, J., Eds.; Springer: Singapore, 2002. <https://doi.org/10.1201/9781420034202.ptg>.
- [157] Chekli, L.; Bayatsarmadi, B.; Sekine, R.; Sarkar, B.; Shen, A. M.; Scheckel, K. G.; Skinner, W.; Naidu, R.; Shon, H. K.; Lombi, E.; Donner, E. Analytical Characterisation of Nanoscale Zero-Valent Iron : A Methodological Review. *Anal. Chim. Acta* **2016**, *903*, 13–35. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.10.040>.
- [158] Kou, L.; Frauenheim, T.; Chen, C. Phosphorene as a Superior Gas Sensor: Selective Adsorption and Distinct i - V Response. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (15), 2675–2681. <https://doi.org/10.1021/jz501188k>.
- [159] Li, L.; Yu, Y.; Ye, G. J.; Chen, X. H.; Zhang, Y. Electronic Properties of Few-Layer Black Phosphorus. In *APS March Meeting 2013*; Baltimore, 2013.
- [160] Wang, X.; Hu, Y.; Mo, J.; Zhang, J.; Wang, Z.; Wei, W.; Li, H.; Xu, Y.; Ma, J.; Zhao, J.; Jin, Z.; Guo, Z. Arsenene: A Potential Therapeutic Agent for Acute Promyelocytic Leukaemia Cells by Acting on Nuclear Proteins. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59* (13), 5151–5158. <https://doi.org/10.1002/anie.201913675>.
- [161] Antonatos, N.; Ghodrati, H.; Sofer, Z. Elements beyond Graphene: Current State and Perspectives of Elemental Monolayer Deposition by Bottom-up Approach. *Appl. Mater. Today* **2020**, *18*, 100502. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100502>.

- [162] Yuhara, J.; Shimazu, H.; Ito, K.; Ohta, A.; Araidai, M. Germanene Epitaxial Growth by Segregation through Ag(111) Thin Films on Ge(111). *ACS Nano* **2018**, *12* (11), 11632–11637. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07006>.
- [163] Díaz-Cruz, J. M.; Serrano, N.; Pérez-Ràfols, C.; Ariño, C.; Esteban, M. Electroanalysis from the Past to the Twenty-First Century: Challenges and Perspectives. *J. Solid State Electrochem.* **2020**, *24*, 2653–2661. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04733-9>.
- [164] Wang, J.; Lu, J.; Hocevar, S. B.; Farias, P. A. M.; Ogorevc, B. Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chem.* **2000**, *72* (14), 3218–3222. <https://doi.org/10.1021/ac000108x>.
- [165] Wang, J. Stripping Analysis at Bismuth Electrodes : A Review. *Electroanalysis* **2005**, *17*, 1341–1346. <https://doi.org/10.1002/elan.200403270>.
- [166] Hocevar, S. B.; Ivan, S.; Ogorevc, B.; Vytr, K. Antimony Film Electrode for Electrochemical Stripping Analysis. *Anal. Chem.* **2007**, *79* (22), 8639–8643. <https://doi.org/10.1021/ac070478m>.
- [167] Pérez-Ràfols, C.; Trechera, P.; Serrano, N.; Díaz-Cruz, J. M.; Ariño, C.; Esteban, M. Determination of Pd(II) Using an Antimony Film Coated on a Screen-Printed Electrode by Adsorptive Stripping Voltammetry. *Talanta* **2017**, *167* (January), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.01.084>.
- [168] Ashrafi, A. M.; Cerovac, S.; Mudrić, S.; Guzsány, V.; Husáková, L.; Urbanová, I.; Vytrás, K. Antimony Nanoparticle-Multiwalled Carbon Nanotubes Composite Immobilized at Carbon Paste Electrode for Determination of Trace Heavy Metals. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, *191*, 320–325. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.087>.
- [169] Sarswat, P. K.; Kumar, Y.; Free, M. L. Fabrication and Response of Alpha-Hydroxybutyrate Sensors for Rapid Assessment of Cardiometabolic Disease Risk. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *89*, 334–342. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.07.019>.

- [170] Phan, D. T.; Park, I.; Park, A. R.; Park, C. M.; Jeon, K. J. Black P/Graphene Hybrid: A Fast Response Humidity Sensor with Good Reversibility and Stability. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10848-3>.
- [171] Hu, Z.; Li, Q.; Lei, B.; Zhou, Q.; Xiang, D.; Lyu, Z.; Hu, F.; Wang, J.; Ren, Y.; Guo, R.; Goki, E.; Wang, L.; Han, C.; Wang, J.; Chen, W. Water-Catalyzed Oxidation of Few-Layer Black Phosphorous in a Dark Environment. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (31), 9131–9135. <https://doi.org/10.1002/anie.201705012>.
- [172] Walia, S.; Sabri, Y.; Ahmed, T.; Field, M. R.; Ramanathan, R.; Arash, A. Defining the Role of Humidity in the Ambient Degradation of Few-Layer Black Phosphorus. *2D Mater.* **2017**, *4*, 015025. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/4/1/015025>.
- [173] Miao, J.; Cai, L.; Zhang, S.; Nah, J.; Yeom, J.; Wang, C. Air-Stable Humidity Sensor Using Few-Layer Black Phosphorus. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 10019–10026. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01833>.
- [174] He, P.; Brent, J. R.; Ding, H.; Yang, J.; Lewis, D. J.; O'Brien, P.; Derby, B. Fully Printed High Performance Humidity Sensors Based on Two-Dimensional Materials. *Nanoscale* **2018**, *10* (12), 5599–5606. <https://doi.org/10.1039/C7NR08115D>.
- [175] Yuan, W.; Tang, Y.; Yang, K.; Hua, Z.; Yin, F.; Xia, D. Gas Sensing Investigation on Anthraquinone Nanowire Decorated Phosphorene: Enhanced Stability in Conjunction with Superior Sensitivity. *Chem. Eng. J.* **2020**, *394* (November 2019), 124933. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124933>.
- [176] Wang, Y.; Xue, J.; Zhang, X.; Si, J.; Liu, Y.; Ma, L.; Ullah, M.; Ikram, M.; Li, L.; Shi, K. Novel Intercalated CuO/Black Phosphorus Nanocomposites: Fabrication, Characterization and NO₂ Gas Sensing at Room Temperature. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2020**, *110* (May 2019), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.104961>.

- [177] Jakóbczyk, P.; Dettlaff, A.; Skowierzak, G.; Ossowski, T.; Ryl, J.; Bogdanowicz, R. Enhanced Stability of Electrochemical Performance of Few-Layer Black Phosphorus Electrodes by Noncovalent Adsorption of 1,4-Diamine-9,10-Anthraquinone. *Electrochim. Acta* **2022**, *416* (October 2021). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140290>.
- [178] Huang, L.; Wu, F.; Li, J. Structural Anisotropy Results in Strain-Tunable Electronic and Optical Properties in Monolayer GeX and SnX (X = S, Se, Te). *J. Chem. Phys.* **2016**, *144* (11). <https://doi.org/10.1063/1.4943969>.
- [179] Li, J.; Qi, X.; Xie, F.; Wu, D.; Fan, Z.; Cui, X. Applied Surface Science Methane Gas Adsorption and Detection Using the Metal-Decorated Blue Phosphorene. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *596* (April), 153511. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153511>.
- [180] Ye, X.; Yang, Y.; Qi, M.; Chen, M.; Qiang, H.; Zheng, X.; Gu, M.; Zhao, X.; Zhao, D.; Zhang, J. Ultrasonic Exfoliated Violet Phosphorene/Graphene Heterojunction as NO Gas Sensor. *Thin Solid Films* **2023**, *767* (September 2022), 139666. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4108618>.
- [181] Lee, G.; Jung, S.; Jang, S.; Kim, J. Platinum-Functionalized Black Phosphorus Hydrogen Sensors. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110* (24). <https://doi.org/10.1063/1.4985708>.
- [182] Cho, S. Y.; Koh, H. J.; Yoo, H. W.; Jung, H. T. Tunable Chemical Sensing Performance of Black Phosphorus by Controlled Functionalization with Noble Metals. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (17), 7197–7205. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01353>.
- [183] Chang, J.; Maity, A.; Pu, H.; Sui, X.; Zhou, G. Impedimetric Phosphorene Field-Effect Transistors for Rapid Detection of Lead Ions. *Nanotechnology* **2018**, *29*, 375501. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aacb6a>.
- [184] Li, X.; Luo, G.; Xie, H.; Niu, Y.; Li, X.; Zou, R.; Xi, Y.; Xiong, Y.; Sun, W. Voltammetric Sensing Performances of a Carbon Ionic Liquid Electrode Modified with Black Phosphorene and Hemin. *Microchim. Acta* **2019**, *186*, 304. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3421-x>.

- [185] Li, X.; Niu, X.; Zhao, W.; Chen, W.; Yin, C.; Men, Y. Black Phosphorene and PEDOT: PSS-Modified Electrode for Electrochemistry of Hemoglobin. *Electrochem. commun.* **2018**, *86* (September 2017), 68–71. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.11.017>.
- [186] Liu, H.; Zhang, Y.; Dong, Y. P.; Chu, X. F. Electrogenated Chemiluminescence Aptasensor for Lysozyme Based on Copolymer Nanospheres Encapsulated Black Phosphorus Quantum Dots. *Talanta* **2019**, *199* (January), 507–512. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.099>.
- [187] Sun, Y.; Jin, H.; Jiang, X.; Gui, R. Black Phosphorus Nanosheets Adhering to Thionine-Doped 2D MOF as a Smart Aptasensor Enabling Accurate Capture and Ratiometric Electrochemical Detection of Target MicroRNA. *Sensors Actuators B. Chem.* **2020**, *309* (January), 127777. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127777>.
- [188] Chen, Y.; Ren, R.; Pu, H.; Chang, J.; Mao, S.; Chen, J. Field-Effect Transistor Biosensors with Two-Dimensional Black Phosphorus Nanosheets. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *89*, 505–510. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.03.059>.
- [189] Zou, J.; Yu, J. Nafion-Stabilized Black Phosphorus Nanosheets-Maltosyl- β -Cyclodextrin as a Chiral Sensor for Tryptophan Enantiomers. *Mater. Sci. Eng. C* **2020**, *112* (March), 110910. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110910>.
- [190] Ge, Y.; Qu, M.; Xu, L.; Wang, X.; Xin, J.; Liao, X.; Li, M.; Li, M. Phosphorene Nanocomposite with High Environmental Stability and Antifouling Capability for Simultaneous Sensing of Clenbuterol and Ractopamine. *Microchim. Acta* **2019**, *186*, 836. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3908-5>.
- [191] Ge, Y.; Camarada, M. B.; Xu, L.; Qu, M.; Liang, H.; Zhao, E.; Li, M.; Wen, Y. A Highly Stable Black Phosphorene Nanocomposite for Voltammetric Detection of Clenbuterol. *Microchim. Acta* **2018**, *185* (12). <https://doi.org/10.1007/s00604-018-3084-z>.
- [192] Ramalingam, S.; Chand, R.; Singh, C. B.; Singh, A. Phosphorene-Gold Nanocomposite Based Microfluidic Aptasensor for the Detection of Okadaic Acid. *Biosens. Bioelectron.* **2019**, *135* (January), 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.03.056>.

- [193] Xiang, Y.; Camarada, M. B.; Wen, Y.; Wu, H.; Chen, J.; Li, M.; Liao, X. Simple Voltammetric Analyses of Ochratoxin A in Food Samples Using Highly-Stable and Anti-Fouling Black Phosphorene Nanosensor. *Electrochim. Acta* **2018**, *282*, 490–498. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.055>.
- [194] Liang, S.; Wu, L.; Liu, H.; Li, J.; Chen, M.; Zhang, M. Organic Molecular Passivation of Phosphorene: An Aptamer-Based Biosensing Platform. *Biosens. Bioelectron.* **2019**, *126*, 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.10.037>.
- [195] Wu, L.; Xu, Z.; Meng, Q.; Xiao, Y.; Cao, Q.; Rath, B.; Liu, H.; Han, G.; Zhang, J.; Yan, J. A New Aptamer/Black Phosphorous Interdigital Electrode for Malachite Green Detection. *Anal. Chim. Acta* **2020**, *1099*, 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.11.026>.
- [196] Niu, X.; Weng, W.; Yin, C.; Niu, Y.; Li, G.; Dong, R.; Men, Y.; Sun, W. Black Phosphorene Modified Glassy Carbon Electrode for the Sensitive Voltammetric Detection of Rutin. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *811*, 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.038>.
- [197] Cai, J.; Sun, B.; Li, W.; Gou, X.; Gou, Y.; Li, D.; Hu, F. Novel Nanomaterial of Porous Graphene Functionalized Black Phosphorus as Electrochemical Sensor Platform for Bisphenol A Detection. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *835* (August 2018), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.01.003>.
- [198] Loganathan, P.; Vigneswaran, S.; Kandasamy, J.; Nguyen, T. V.; Katarzyna Cuprys, A.; Ratnaweera, H. Bisphenols in Water: Occurrence, Effects, and Mitigation Strategies. *Chemosphere* **2023**, *328* (December 2022), 138560. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138560>.
- [199] Wu, L.; Meng, Q.; Xu, Z.; Cao, Q.; Xiao, Y.; Liu, H.; Han, G.; Wei, S. Passivation of Black Phosphorus as Organic-Phase Enzyme Platform for Bisphenol A Determination. *Anal. Chim. Acta* **2020**, *1095*, 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.10.030>.
- [200] Jiang, H.; Guo, Q.; Liu, Y.; Qin, M.; Bikila, T. L.; Weng, X. A Simple Paper-Based Dual-Analyte Electrochemical Nanobiosensor for Mycotoxins Using Phosphorene-Gold Nanocomposites. *IEEE Sens. J.* **2022**, *22* (20), 19144–19151. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2022.3203407>.

- [201] Jia, D.; Zhang, Y.; Xie, Y.; Zhang, X.; Pan, H.; Chen, Z. Ni₂P Nanocrystallines Anchored on Black Phosphorus Nanosheets Enable Highly Selective and Sensitive Non-Enzymatic Electrochemical Detection of L-Cysteine over Glutathione. *Sensors Actuators B Chem.* **2023**, 377 (September 2022), 133095. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.133095>.
- [202] Ge, Y.; Li, M.; Zhong, Y.; Xu, L.; Lu, X.; Hu, J.; Peng, Q.; Bai, L.; Wen, Y. Halloysite Nanotube/Black Phosphorene Nanohybrid Modified Screen-Printed Carbon Electrode as an Ultra-Portable Electrochemical Sensing Platform for Smartphone-Capable Detection of Maleic Hydrazide with Machine Learning Assistance. *Food Chem.* **2023**, 406 (November 2022), 134967. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134967>.
- [203] Novotny, F.; Webster, R. D.; Pumera, M. A Highly Sensitive Enzyme-Less Glucose Sensor Based on Pnictogens and Silver Shell–Gold Core Nanorod Composites †. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 7909. <https://doi.org/10.1039/d0cc02770g>.
- [204] Lazanas, A. C.; Prodromidis, M. I. Electrochemical Performance of Passivated Antimonene Nanosheets and of In-Situ Prepared Antimonene Oxide-PEDOT:PSS Modified Screen-Printed Graphite Electrodes. *Electrochim. Acta* **2022**, 410 (December 2021), 140033. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140033>.
- [205] Xu, Y.; Zhang, Y.; Li, N.; Yang, M.; Xiang, T.; Huo, D.; Qiu, Z.; Yang, L.; Hou, C. An Ultra-Sensitive Dual-Signal Ratiometric Electrochemical Aptasensor Based on Functionalized MOFs for Detection of HER2. *Bioelectrochemistry* **2022**, 148 (August), 108272. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2022.108272>.
- [206] Zhang, Y.; Li, N.; Xu, Y.; Liu, X.; Ma, Y.; Huang, Z.; Luo, H.; Hou, C.; Huo, D. A Novel Electrochemical Biosensor Based on AMNFs@ZIF-67 Nano Composite Material for Ultrasensitive Detection of HER2. *Bioelectrochemistry* **2023**, 150 (December 2022). <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2022.108362>.
- [207] Tapia, M. A.; Clara, P.; Pastika, J.; Gusmão, R.; Serrano, N.; Sofer, Z.; Díaz-cruz, M. Antimony Nanomaterials Modified Screen-Printed Electrodes for the Voltammetric Determination of Metal Ions. *Electrochim. Acta* **2022**, 425, 140690. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140690>.

- [208] Tapia, M. A.; Pérez-ràfols, C.; Oliveira, F. M.; Gusmão, R.; Serrano, N.; Sofer, Z.; Díaz-cruz, J. M. Antimonene-Modified Screen-Printed Carbon Nanofibers Electrode for Enhanced Electroanalytical Response of Metal Ions. *Chemosensors* **2023**, *11*, 219. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/chemosensors11040219> Academic.
- [209] Lazanas, A. C.; Tsirka, K.; Paipetis, A. S.; Prodromidis, M. I. 2D Bismuthene/Graphene Modified Electrodes for the Ultra-Sensitive Stripping Voltammetric Determination of Lead and Cadmium. *Electrochim. Acta* **2020**, *336*, 135726. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135726>.
- [210] Swetha, B.; Nagarajan, V.; Soltani, A.; Chandiramouli, R. Novel Gamma Arsenene Nanosheets as Sensing Medium for Vomiting Agents: A First-Principles Research. *Comput. Theor. Chem.* **2020**, *1185* (April), 112876. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112876>.
- [211] Bhuvaneswari, R.; Nagarajan, V.; Chandiramouli, R. Novel ϵ -Arsenene Nanosheets for Sensing Toxic Malathion and Parathion – A First-Principles Approach. *Comput. Theor. Chem.* **2020**, *1190* (August), 112995. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112995>.
- [212] Nagarajan, V.; Sundar, S.; Chandiramouli, R. Interaction Studies of Tuberculosis Biomarker Vapours on Novel Beta Arsenene Sheets – A DFT Insight. *Comput. Theor. Chem.* **2021**, *1205* (July), 113426. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113426>.
- [213] Dong, S.; Wang, W.; Gao, Y.; Deng, G. Tribological Properties of Different-Sized Black Phosphorus Nanosheets as Water-Based Lubrication Additives for Steel/Titanium Alloy Wear Contact. *Metals (Basel)*. **2022**, *12*, 288. <https://doi.org/10.3390/met12020288>.
- [214] Castellanos-Gomez, A. Black Phosphorus : Narrow Gap , Wide Applications. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4280–4291. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01686>.
- [215] Zhang, W.; Yang, J.; Hu, X. An Ultrasensitive Electrochemical Self-Signal Circulating Tumor DNA Recognition Strategy Employing Black Phosphorous Nanosheets Assembled with Flavin Adenine Dinucleotide. *Bioelectrochemistry* **2022**, *148* (August), 108231. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2022.108231>.

- [216] Huang, J.; Qiu, Z.; Yang, H.; Chen, C.; Li, Y. Highly Selective Simultaneous Determination of Isoniazid and Acetaminophen Using Black Phosphorus Nanosheets Electrochemical Sensor. *Electrochim. Acta* **2022**, *426* (April), 140775. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140775>.
- [217] Wu, J.; Ali, S.; Ouyang, Q.; Wang, L.; Rong, Y.; Chen, Q. Highly Specific and Sensitive Detection of Aflatoxin B1 in Food Based on Upconversion Nanoparticles-Black Phosphorus Nanosheets Aptasensor. *Microchem. J.* **2021**, *171* (May), 106847. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106847>.
- [218] Zhong, Q.; Pang, X. Exploring the Oxidation Mechanisms of Black Phosphorus: A Review. *J. Mater. Sci.* **2023**, *58* (5), 2068–2086. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08171-6>.
- [219] Zhou, Q.; Chen, Q.; Tong, Y.; Wang, J. Light-Induced Ambient Degradation of Few-Layer Black Phosphorus: Mechanism and Protection. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (38), 11437–11441. <https://doi.org/10.1002/anie.201605168>.
- [220] Yi, Z.; Ma, Y.; Zheng, Y.; Duan, Y.; Li, H. Fundamental Insights into the Performance Deterioration of Phosphorene Due to Oxidation: A GW Method Investigation. *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, *6* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1002/admi.201801175>.
- [221] Moreno-Moreno, M.; Lopez-Polin, G.; Castellanos-Gomez, A.; Gomez-Navarro, C.; Gomez-Herrero, J. Environmental Effects in Mechanical Properties of Few-Layer Black Phosphorus. *2D Mater.* **2016**, *3*, 031007. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/3/031007>.
- [222] Wood, J. D.; Wells, S. A.; Jariwala, D.; Chen, K.; Cho, E.; Sangwan, V. K.; Liu, X.; Lauhon, L. J.; Marks, T. J.; Hersam, M. C. Effective Passivation of Exfoliated Black Phosphorus Transistors against Ambient Degradation. *Nano Lett.* **2014**, *14* (1), 6964–6970. <https://doi.org/10.1021/nl5032293>.
- [223] Zhang, Z.; Li, S.; Qiao, D.; Hu, N.; Gu, Y.; Deng, Q.; Wang, S. Black Phosphorus Nanosheet Encapsulated by Zeolitic Imidazole Framework - 8 for Tumor Multimodal Treatments. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 43855–43867. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c04001>.

- [224] Hanlon, D.; Backes, C.; Doherty, E.; Cucinotta, C. S.; Berner, N. C.; Boland, C.; Lee, K.; Harvey, A.; Lynch, P.; Gholamvand, Z.; Zhang, S.; Wang, K.; Moynihan, G.; Pokle, A.; Ramasse, Q. M.; McEvoy, N.; Blau, W. J.; Wang, J.; Abellan, G.; Hauke, F.; Hirsch, A.; Sanvito, S.; O'Regan, D. D.; Duesberg, G. S.; Nicolosi, V.; Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Solvent-Stabilized Few-Layer Black Phosphorus for Applications beyond Electronics. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8563. <https://doi.org/10.1038/ncomms9563>.
- [225] Xie, G.; Wang, W.; Ren, X.; Wu, S.; Gong, H. Superlubricity of Black Phosphorus as Lubricant Additive. In *Superlubricity*; BV, 2021; pp 447–468. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64313-1.00022-3>.
- [226] Chen, H.; Liu, Z.; Wei, B.; Huang, J.; You, X.; Zhang, J.; Yuan, Z.; Tang, Z.; Guo, Z.; Wu, J. Redox Responsive Nanoparticle Encapsulating Black Phosphorus Quantum Dots for Cancer Theranostics. *Bioact. Mater.* **2021**, *6* (3), 655–665. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.08.034>.
- [227] Wang, J.; Liu, Z. Partially Oxidized Black Phosphorus Nanosheets Achieving Label-Free Photoelectrochemical Sensing. *Sensors Actuators, B Chem.* **2021**, *331* (August 2020), 129468. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129468>.
- [228] Edmonds, M. T.; Tadich, A.; Carvalho, A.; Ziletti, A.; O'Donnell, K. M.; Koenig, S. P.; Coker, D. F.; Özyilmaz, B.; Neto, A. H. C.; Fuhrer, M. S. Creating a Stable Oxide at the Surface of Black Phosphorus. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (27), 14557–14562. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01297>.
- [229] Mack, F.; Bönisch, H. Dissociation Constants and Lipophilicity of Catecholamines and Related Compounds. *Naunyn. Schmiedeberg's. Arch. Pharmacol.* **1979**, *310* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1007/BF00499868>.
- [230] Su, C.; Yin, Z.; Yan, Q. B.; Wang, Z.; Lin, H.; Sun, L.; Xu, W.; Yamada, T.; Ji, X.; Zettsu, N.; Teshima, K.; Warner, J. H.; Dinca, M.; Hu, J.; Dong, M.; Su, G.; Kong, J.; Li, J. Waterproof Molecular Monolayers Stabilize 2D Materials. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2019**, *116* (42), 20844–20849. <https://doi.org/10.1073/pnas.1909500116>.

- [231] Ji, J.; Song, X.; Liu, J.; Yan, Z.; Huo, C.; Zhang, S.; Su, M. Two-Dimensional Antimonene Single Crystals Grown by van Der Waals Epitaxy. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (May), 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms13352>.
- [232] Cui, J.; Daboczi, M.; Regue, M.; Chin, Y.; Pagano, K.; Zhang, J.; Isaacs, M. A.; Kerherve, G.; Mornto, A.; West, J.; Gimenez, S.; Kim, J.; Eslava, S. 2D Bismuthene as a Functional Interlayer between BiVO₄ and NiFeOOH for Enhanced Oxygen-Evolution Photoanodes. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2207136. <https://doi.org/10.1002/adfm.202207136>.
- [233] Zhang, Y.; Qin, Y.; Jiao, L.; Wang, H.; Wu, Z.; Wei, X.; Wu, Y.; Wu, N.; Hu, L.; Zhong, H.; Gu, W.; Zhu, C. Atomically Thin Bismuthene Nanosheets for Sensitive Electrochemical Determination of Heavy Metal Ions. *Anal. Chim. Acta* **2022**, *1235* (October), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340510>.
- [234] Zhang, Y.; Xu, Y.; Li, N.; Liu, X.; Luo, H.; Hou, C.; Huo, D. An Ultrasensitive Electrochemical Sensor Based on Antimonene Simultaneously Detect Multiple Heavy Metal Ions in Food Samples. *Food Chem.* **2023**. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136131>.