

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

"ELECTRODEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE: ESTUDIO ELECTROQUÍMICO, MORFOLÓGICO, ESTRUCTURAL Y APLICACIÓN SEIRAS"

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

ELABORADO POR

JULIO HECTOR OJEDA VELARDE

ASESOR

Dr. HUGO ARTURO ALARCÓN CAVERO

LIMA-PERÚ

2020

Para mi familia, con amor.

“Sin ciencia no hay futuro”

-Anónimo

AGRADECIMIENTOS

Agradezco por el apoyo brindado a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, a mis profesores por las valiosas lecciones a lo largo de mis estudios de pregrado.

Un agradecimiento especial a mi asesor el Dr. Hugo Alarcón Cavero por los aportes y consejos durante estos años, por las facilidades que brindo con los materiales y equipos necesarios para la realización de este proyecto.

A mis compañeros del Grupo de Investigación de Materiales Avanzados (GISMA) por su apoyo y amistad de todos estos años. Al Msc. Alejandro Aranda por cada idea que contribuyó a este trabajo.

En especial, agradezco a mi familia por el soporte y amor incondicional.

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta un estudio electroquímico, morfológico y estructural de la electrodeposición de nanopartículas de cobre sobre FTO. También se realizó un estudio SEIRAS tras la deposición de urea sobre la superficie de cobre.

Mediante el modelo matemático de Scharifker-Hills y la ecuación de Cottrel se pudo estudiar el efecto de aditivos como la Polivinil Pirrolidona y acetato de sodio, siendo a 48mM acetato de sodio y 0.5% en masa de Polivinil pirrolidona la proporción adecuada para una nucleación homogénea. La aplicación de altos potenciales en la fase inicial de la electrodeposición (de -1 a -2 V) permite disminuir el tamaño de partícula y mejora la homogeneidad del material.

Mediante análisis SEM se pudo calcular el tamaño promedio de las nanopartículas depositadas, llegando hasta un valor de 34nm a 1% de PVP. Por difracción de rayos X, se encontró un crecimiento preferencial por el plano (111) generando una estructura principalmente cubica

Depositando 20 uL de solución etanólica de urea 40 mM sobre las películas de FTO/Cu se estudió el efecto SEIRAS mediante FTIR en el sistema FTO/Cu – Urea. Se logró incrementar la señal del analito (respecto al FTO sin modificaciones) en IR hasta 12 veces con la película generada a -1V por tres segundos, seguido de -0.6V por 360 segundos (P1(3)0.6(360)) en un baño químico de 50 mM CuSO₄, 1% PVP, 48 mM acetato de sodio y pH de 1.6. En cuanto a efecto SERS, con este analito no se logró evidenciar un gran cambio.

ABSTRACT

The present work involve an electrochemist, morphological and structural study on the electrodeposition of copper nanoparticles on FTO substrate. A SEIRAS study was also shown with the addition of urea on the copper surface.

Scharifker-Hills mathematical model and Cottrell equation has been employed for testing the effect of different additives such as Polivinil Pirrolidone, sodium acetate, been 48mM of sodium acetate and 0.5 wt% of Pirrolidone the adequate proportion for a homogenous nucleation. The application of high potentials at the beginning of the electrodeposition (from -1 to -2 V) showed a decreased in the particle size and a better distribution.

Trough SEM analysis was possible to determine the size distribution of the copper particles deposited, been 34 nm the smallest of all at 1wt% of Pirrolidone. Trough XRD the preferential plane (111) was found, generating a, mainly, cubic structure.

After adding 20uL of urea ethanolic solution (40mM) on the FTO/Cu, the SEIRAS effect was tested in the FTO/Cu-Urea system, employing a FTIR equipment. It was shown a 12 times increase of signal (compared with the signal of FTO-urea without further modification) employing the film generated at -1V for 3 seconds, followed by -0.6V for 360 seconds (P1(3)0.6(360)) in a chemical bath of CuSO₄ 50 mM, 1 wt% PVP, sodium acetate 48mM and a pH of 1.6. On the other hand, the SERS effect with the same system did not show a particular effect.

Índice

1. MARCO TEÓRICO	1
1.1 Breve historia de las técnicas IR y Raman.....	1
1.2 Mecanismo en SERS y SEIRAS.....	3
1.3 Ventajas y desventajas de SERS y SEIRAS	5
1.4 Materiales en SERS y SEIRAS	6
1.5 Técnicas electroquímicas.....	10
1.6 Electrodeposición	12
2. CARACTERIZACIONES EMPLEADAS.....	17
2.1 Espectroscopia FTIR y Raman.....	17
2.2 Difracción de Rayos X	20
2.3 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)	22
3 HIPÓTESIS.....	24
4 OBJETIVOS.....	25
5 PARTE EXPERIMENTAL	26
5.1 Reactivos empleados	26
5.2 Electrodeposición de Cobre metálico sobre FTO.....	27
5.3 Prueba FTIR.....	28
6 RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	29
6.1 Síntesis de películas FTO/Cu	29
6.2 Prueba SEIRAS.....	48
7 CONCLUSIONES.....	56
8 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	58

Lista de Figuras

Figura 1. Línea de tiempo de los antecedentes de SERS Y SEIRAS

Figura 2. (a) Mecanismo Electromagnético: El analito recibe la radiación de la fuente y a su vez, la radiación generada por el plasmón superficial. (b) Mecanismo Químico: El analito se polariza y por tanto aumenta su variación de dipolo.

Figura 3. Pasos de la electrodeposición de un metal

Figura 4. Esquema de fenómeno de nucleación de cobre en cada paso de la cronoamperometría a (a) baja y (b) alta concentración. Arriba: antes de iniciar la electro reducción, en el medio: durante y Abajo: estado estacionario

Figura 5. Modos vibracionales que puede presentar una molécula

Figura 6. Modos vibracionales y estados virtuales de energía

Figura 7. Ejemplificación de análisis por Difracción de rayos X

Figura 8. Izquierda: Generación de electrones secundarios. Derecha: Dispersión de electrones.

Figura 9. Celda para electrodeposición

Figura 10. Voltametría cíclica de una solución CuSO_4 50mM a distintos pH. $v = 100\text{mV/s}$

Figura 11. Grafica $1/t^{1/2}$ vs densidad de corriente a -0.6V a distintos pH.

Figura 12. Películas FTO/Cu generadas por cronoamperometría a -0.6V en solución de CuSO_4 a pH 4.5, 2,4 y 1.6 respectivamente.

Figura 13. Modelo Scharifker-Hills para corriente generada a -0.6V a distintos pH.

Figura 14. Voltametría cíclica de una solución 50 mM de CuSO_4 , pH 1.6 a distintos porcentajes en masa de Polivinil Pirrolidona.

Figura 15. Cronoamperometría y modelo Cottrell a -0.6V vs Ag/AgCl a un pH 1.6.

Figura 16. Microscopia electrónica de barrido de película FTO/Cu a 0%PVP y -0.3V con tamaño de partícula de 456 ± 104 nm

Figura 17. Microscopia electrónica de barrido de película FTO/Cu a 1%PVP y -0.3V con tamaño de partícula de 173.4 ± 52.4 nm

Figura 18. Microscopia electrónica de barrido de película FTO/Cu a 0%PVP y -0.6V con tamaño de partícula de 76.8 ± 17.9 nm

Figura 19. Microscopia electrónica de barrido de película FTO/Cu a 1%PVP y -0.6V con tamaño de partícula de 34.2 ± 9.4 nm

Figura 20. Modelo nucleación Scharifker-Hills crono a -0.6v y diferentes concentraciones de PVP

Figura 21. Voltametría cíclica de una solución 50 mM de CuSO_4 , pH 1.6 a distintas concentraciones de electrolito soporte, todos con el grupo $-\text{COO}$.

Figura 22. Modelo Scharifker-Hills, efecto de acetato de sodio a 16, 32 y 48mM aplicando -0.6V.

Figura 23. Película de FTO/Cu depositada a -1.5 por 5 segundos seguido de -0.6 por 200 segundos (B=Cu 50mM, A=Acetato 48mM, C=PVP 1%)

Figura 24. DRX películas FTO/Cu depositadas a -1.5 por 5 segundos seguido de -0.6 por 200 segundos con distintos baños de deposición. Los cuadrados son los picos de FTO y los círculos picos de Cu^0 .

Figura 25. Modelo Scharifker-Hills para la síntesis de película de cobre en un baño 0.5% PVP y 48mM acetato de sodio.

Figura 26. Microscopia electrónica de barrido de películas FTO/Cu depositadas a -1.5 V por 5 segundos seguido de -0.6 V por: Ariba = 400 y Abajo = 300 segundos

Figura 27. Microscopia electrónica de barrido de películas FTO/Cu a una escala de 500 nm. Donde la nomenclatura P(ti)p(tf) corresponde a P = potencial inicial, ti = tiempo de pulso, p = potencial, tf = tiempo de crecimiento.

Figura 28. Espectro IR de la Urea

Figura 29. Espectro IR de Urea depositada sobre FTO a diferentes concentraciones. Todas empleando 20 uL de solución etanólica de urea.

Figura 30. Espectro IR (SEIRAS) de Urea depositada sobre FTO/Cu depositado a -0.8V por 300 segundos, Pulso de -1.5 V por 5 segundos seguido de -0.6V por 300 segundos y FTO. Se depositó 20uL de solución urea a 40mM.

Figura 31. Intensidad de picos a 1145, 1464, 1588 y 1680 cm^{-1} sobre películas FTO/Cu a pequeños tiempos de pulso. Se aplicó 20uL de solución etanólica de urea a 40mM

Figura 32. Espectro IR (SEIRAS) de Urea depositada sobre FTO/Cu depositado a -0.6V por 300 segundos, Pulso de -1 V por 1 segundo seguido de -0.6V por 300 segundos y FTO. Se depositó 20uL de solución urea a 40mM.

Figura 33. Intensidad de picos a 712, 789 y 1145 cm^{-1} sobre películas FTO/Cu a altos tiempo de pulso. Se aplicó 20uL de solución etanólica de urea a 40mM

Figura 34. Espectro IR de urea sobre películas FTO/Cu generadas a P1(3)0.6(360) y P1.5(5)0.6(420). Se utilizó 20uL de solución 40 mM de Urea.

Figura 35. Espectro Raman de urea sobre películas FTO/Cu generadas a P1(3)0.6(360) y P1.5(5)0.6(420). Se utilizó 20uL de solución 40 mM de Urea.

Lista de Tablas

Tabla 1. Ventajas y desventajas de espectroscopia SERS y SEIRAS

Tabla 2. Aplicaciones de la espectroscopia SERS y SEIRAS

Tabla 3. Principales ventajas y desventajas de la vía electroquímica y húmeda (Markin, Markina, Popp, & Cialla-may, 2018)

Tabla 4. Reactivos empleados en la electrodeposición de películas de cobre

Tabla 5. Reactivos y solventes empleados para prueba SEIRAS

Tabla 6. Variación de la constante de difusión a -0.6V mediante agregado de PVP

Tabla 7. Variación de la constante de difusión a -0.6V mediante agregado de Acetato o Citrato

Tabla 8. Altura picos en DRX, relación de alturas

Tabla 9. Distribución del tamaño de partícula sobre la superficie de FTO

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Breve historia de las técnicas IR y Raman

La historia de la espectroscopia Infrarroja y Raman comienza con el descubrimiento de la radiación infrarroja en 1800 por Herschel. Él, haciendo uso de un prisma, descompuso la luz del sol y detectó, con ayuda de un termómetro, una radiación térmica más allá del visible cercano. Dado que su campo de trabajo no era la química, estos estudios no avanzaron hasta 1882 cuando Abney y Festing realizaron los primeros estudios de absorción infrarroja de 50 moléculas, los cuales, son los primeros espectros de absorción infrarroja conocidos.

Recién en 1930, con el desarrollo de la industria del caucho, se construyeron los primeros espectrómetros IR y desde entonces esta técnica se usó para analizar la "huella dactilar" de diversos analitos.

Por otro lado, en 1928, C.V Raman descubre lo que ahora se conoce como desplazamiento Raman, pero no fue hasta 1960, que gracias a la mejora de los láseres, recién pudo emplearse en análisis.(Thomas, 2009)

En 1978, Fleischman realizó un estudio de la absorción de piridina en electrodos de plata, los cuales analizó mediante espectroscopia Raman. Este es el primer reporte sobre Espectroscopia Raman de superficie Mejorada (conocido como SERS por sus siglas en inglés) (Haynes, Yonzon, Zhang, & Van Duyne, 2005). Por otro lado, si bien nadie se atribuye el primer trabajo en Espectroscopia infrarroja de superficie mejorada (SEIRAS), se puede sobreentender, en base a lo ya expuesto, que esta técnica deriva de SERS.

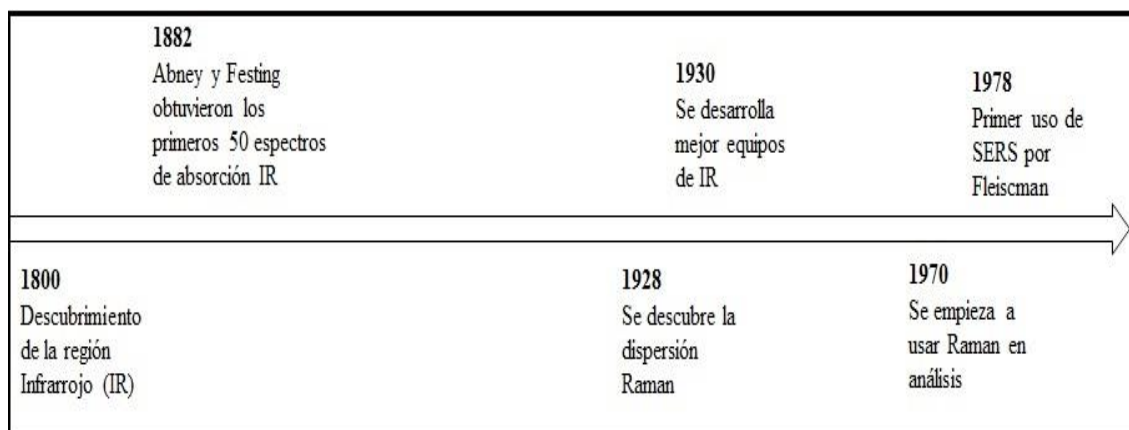


Figura 1. Línea de tiempo de los antecedentes de SERS Y SEIRAS

1.2 Mecanismo en SERS y SEIRAS

La espectroscopia SERS y SEIRAS son espectroscopias vibracionales que emplean metales como sustratos para mejorar la señal Raman o IR. Esta mejora llega hasta el rango de 10^7 aumentos.

Existen al menos dos mecanismos responsables de estas técnicas (representados en la figura 2): El mecanismo electromagnético y el mecanismo químico. El primero se basa en la ampliación de la radiación incidente en las cercanías de la partícula metálica. Por otro lado, el mecanismo químico se basa en el cambio de polarizabilidad de las moléculas absorbidas en la superficie metálica (Osawa & Ataka, 1992). Este cambio en polarizabilidad se genera si la energía del fotón incidente es igual al gap entre el nivel bajo de Fermi del metal y el nivel desocupado de la molécula lo que genera el aumento de la oscilación del dipolo de la molécula absorbida y esa resonancia es la que mejora la intensidad de la señal (Li-xu & Xiu-e, 2012).

Cuando la estructura metálica es nanoestructurada el mecanismo electromagnético adquiere un mayor valor debido a la existencia de "plasmones superficiales". Dado que las nanopartículas son más pequeñas que la longitud de onda incidente, al momento que esta interaccionan, las cercanías del metal se polarizan y generan una onda electromagnética local (plasmón), la cual se acopla con la onda incidente generando una radiación más fuerte en las zonas cercanas a las nanopartículas (también llamado hot spot) lo cual mejora la señal. Es por esta razón, que las nanopartículas de Au, Ag y Cu son las más utilizadas, ya que su frecuencia de adsorción se da en el visible e infrarrojo cercano, los cuales son los láseres comercialmente más accesibles (Hamon & Liz-marzán, 2018).

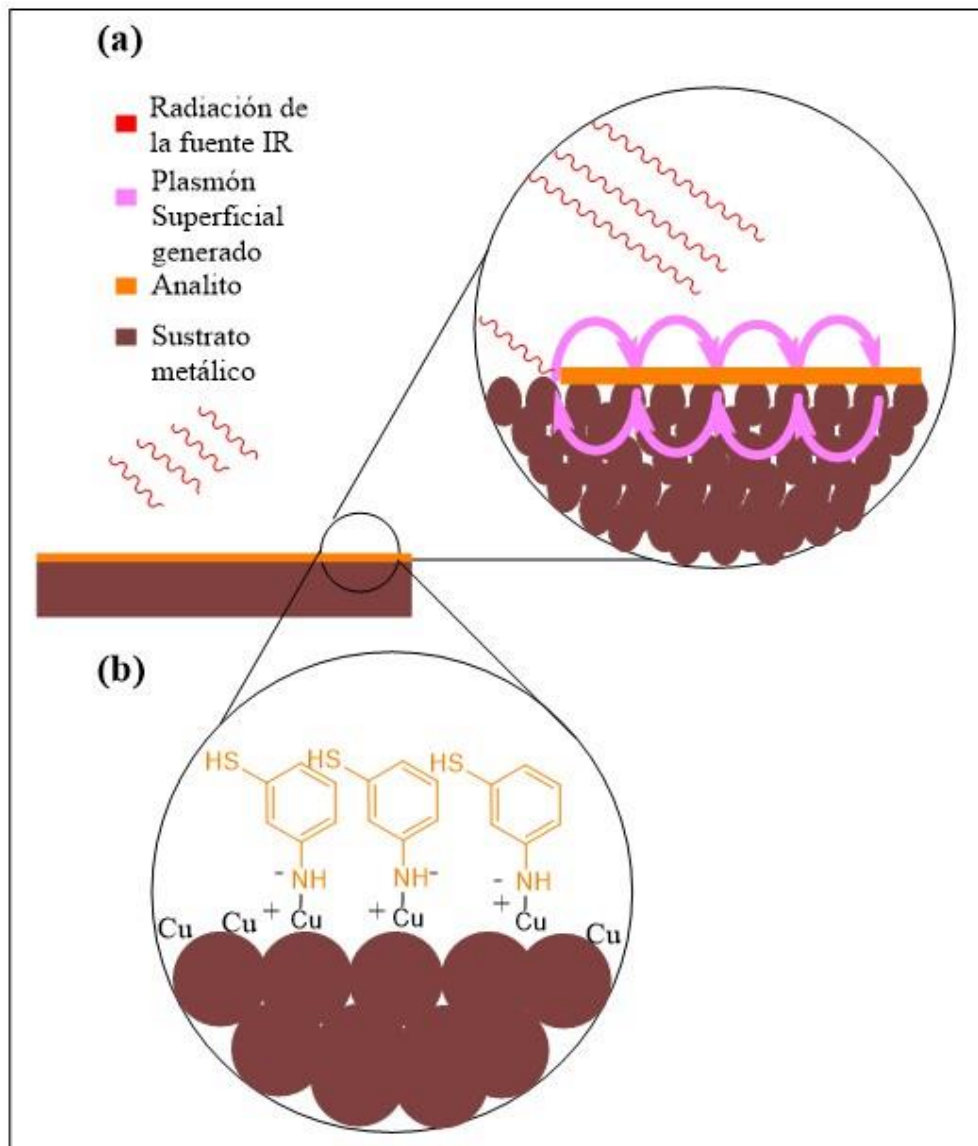


Figura 2. (a) Mecanismo Electromagnético: El analito recibe la radiación de la fuente y a su vez, la radiación generada por el plasmón superficial. (b) Mecanismo Químico: El analito se polariza y por tanto aumenta su variación de dipolo.

Como consecuencia de esto, la espectroscopia SEIRAS (radiación infrarroja) provee un aumento en señal de absorción entre $10 - 10^3$ veces (Q. Li, Wang, Li, Park, Chen, Wang, Zhao, Ruan, & Mee, 2018), mientras que SERS (radiación visible) genera un aumento entre $10^5 - 10^7$ veces (Martin, 2011).

1.3 Ventajas y desventajas de SERS y SEIRAS

Las ventajas del SERS son consecuencia de su mayor sensibilidad a la superficie (sección transversal que penetra el láser alrededor de 10^{-28} cm²/molécula) lo que permite detectar incluso mono capas de analito absorbido (Q. Li, Wang, Li, Park, Chen, Wang, Zhao, Ruan, & Mee, 2018). A su vez, el hecho que trabaje con láseres en la región visible permite aprovechar el efecto de plasmón superficial de nanoestructuras metálicas, por ejemplo: las NPs de Ag tienen un máximo de resonancia (plasmón) a 440 nm, las NPs de Au a 530 nm y NPs de Cu a 560 nm (Chapus et al., 2017).

Otra ventaja instrumental es que esta técnica si nos permitiría trabajar con muestras hidrófilas, ya que el agua no es un interferente para la espectroscopia Raman.

Entre las desventajas esta la presencia de fluorescencia, dado que la radiación visible posibilita la expresión de este fenómeno lo que ocultaría la señal del analito de interés en el espectro. Al mismo tiempo, este tipo de radiación puede descomponer muestras biológicas, por tanto su aplicación bio-analítica sería poco viable (Li-xu & Xiu-e, 2012).

En el caso de SEIRAS, el uso de radiación infrarroja (menos energética que la Visible) sí permite su aplicación bio-analítica. El láser es más penetrante (10^{-19} cm²/molécula) por lo cual ofrece información más representativa de todo el material. También, el uso de medidas por transmitancia y absorbancia permite el estudio de transferencia de carga entre analito y superficie (Q. Li, Wang, Li, Park, Chen, Wang, Zhao, Ruan, & Jung, 2018), estudio de la orientación, mecanismo de absorción (Lee & Lee, 2018) y estudio de reacción in-situ (Tsai et al., 2019).

En cuanto a sus desventajas, la resonancia de plasmón superficial es baja en el infrarrojo, la espectroscopia infrarroja posee malos límites de detección, por tanto su uso cuantitativo

es inviable. Experimentalmente, esta espectroscopia no permite agua lo cual implica un tratamiento previo a la muestra.

Las ventajas y desventajas en forma resumida se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de espectroscopia SERS y SEIRAS

	SERS	SEIRAS
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Permite aprovechar el plasmón superficial • Puede detectar hasta monocapas 	<ul style="list-style-type: none"> • Permite estudiar fenómenos de transferencia de carga • La señal es más representativa • Permite aplicaciones bio – analíticas • Menor costo de equipo
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Fluorescencia • Mayor costo del equipo 	<ul style="list-style-type: none"> • Pobre Limite de detección • No efecto plasmones • No permite muestras hidrófilas

A pesar de estas diferencias, ambas técnicas son, usualmente, usadas en conjunto ya que se complementan.

1.4 Materiales en SERS y SEIRAS

Alrededor de los años, el uso de SERS y SEIRAS ha crecido ampliamente al igual que la diversidad de materiales. En la tabla 2 se muestra de forma resumida aplicaciones de las técnicas SERS y SEIRAS, de esto podemos concluir algunas tendencias: SERS es ampliamente usado para detectar, y en algunos casos cuantizar, analitos a bajas

concentraciones, siendo la técnica que muestra mayor factor de mejora (EF enhancement factor por sus siglas en inglés) llegando incluso a 10^7 veces de aumento (Markina, Volkova, Zakharevich, Goryacheva, & Markin, 2018).

Tabla 2. Aplicaciones de la espectroscopia SERS y SEIRAS

Método	Material	Aplicación	Referencia
SERS/ SEIRAS	Película de cobre con tamaño de partícula entre 0.5 a 2 μm	Estudio de la orientación con la cual se absorbe el 4-aminobenzotiol	(Martin, 2011)
SERS	Película de ITO/Au entre 3 a 19 nm	Aumento de la señal de Acido 4 mercaptobenzoico hasta $1,3 \times 10^6$	(Wang, Cao, Li, Li, & Wang, 2013)
SEIRAS	NPs de Cu a 50 nm	Aumento de la señal del Ácido p-nitrobenzoico en 40	(Henry et al., 2016)
SERS	NPs de Ag, Au, Cu a 5.1, 5.3 y 8.5 nm respectivamente	Las NPs de Au y Ag mostraron un espectro más limpio que las NPs de Cu dado la formación de óxidos.	(Chapus et al., 2017)
SERS	NPs de Ag-Au con 45 nm respectivamente	Cuantificación de urea en orina superficial en el rango de 1 a 20 mM	(Y. Li et al., 2017)
SERS	Electrodo Carbón vítreo/Cu de 310 a 469 nm	Estudio del efecto de los nanogaps y la señal de Rodamina 6G	(Yang et al., 2018)
SEIRAS	Electrodo Prisma Silicio/Au/CuO de 70 a 100 nm	Estudio del enlazamiento de CO_2 sobre la superficie de diversos óxidos de cobre	(Lee & Lee, 2018)
SERS	Nano esferas de Cu/ CaCO_3 de 10 nm	Aumento de la señal de Rodamina 6G en 10^7	(Markina et al., 2018)
SEIRAS	NPs de Ag de 45 nm	Estudio del transporte de carga inducido de p-Aminotiofenol	(Q. Li, Wang, Li, Park, Chen, Wang, Zhao, Ruan, & Jung, 2018)
SERS	NPs de $\text{GO@MoS}_2/\text{Au}$	Detección de Rodamina 6G y violeta de metilo hasta 10^{-14} M	(Zhang et al., 2018)
SERS	NPs de Cu entre 7 y 20 nm	Optimización de concentración de NPs de Cu para la detección del flavonoide Karanjín	(Baruah, Singh, Rangan,

			Sharma, & Khare, 2018)
SERS	Nanofibras de celulosa/NPs Au de 24 y 41 nm	Detección de Rodamina 6G hasta 10 pM	(Kim, Ko, Kwon, Choo, & You, 2018)
SEIRAS in situ	Electrodo de Au	Examinar la evolución del CO ₂ a HCO ₃	(Dunwell et al., 2018)
SEIRAS in situ	Electrodo de Au	Estudio de la reacción entre ácido mercaptodecanoico y etil-3-dimetilaminopropil	(Tsai et al., 2019)
SEIRAS in situ	Electrodo de Pt/Au	Estudio de la electro oxidación de etanol	(Silva et al., 2019)
SERS	Electrodo Pt/Au o Ag o Cu	Estudio de la absorción de ácidos fenólicos	(Dendisová, Němečková, 2019)
SERS	NPs de Ag	Detección de tiabendazol y triazofos hasta 0.02 y 0.8 µg/mL	(Kang, Wu, Chen, Li, & Du, 2019)

Por otro lado, la técnica SEIRAS es más usada para estudiar la absorción de analitos, fenómenos de transferencia de carga, estudio de reacción in-situ y en menor proporción, trabajos abocados a la mejora de la señal.

Como regla, los metales nanoestructurados para SERS son el oro y la plata dado su gran acción en el rango visible y gran estabilidad química. Sin embargo, no es costo - eficiente y por tanto no se podría usar en trabajos de rutina. Para reducir costos, las nanopartículas de cobre aparecen como una alternativa.

La principal limitación del cobre es su baja estabilidad química. Dado que SERS es sensible a los cambios en la composición de la superficie se vería afectada por la oxidación del cobre. Existen dos enfoques para lidiar con este problema. El primero consiste en minimizar el tiempo entre la síntesis del material y la aplicación del sustrato, sin embargo esto no es viable en un trabajo rutinario. El segundo enfoque, es proteger el cobre de la oxidación. La desventaja de esto es la posible supresión del aumento de señal dado que se está cubriendo los sitios activos. Es mas, cualquier agente protector podría

incrementar la señal de fondo y reducir la sensibilidad y confiabilidad del análisis. Por tanto es un reto encontrar la máxima estabilidad y cumplir con los requerimientos analíticos (Markina et al., 2018).

El post tratamiento del material es otra opción viable. Si se trata con ácidos (como HCl), se muestra un aumento en la señal en SERS. Este efecto debido a la formación de complejos en la superficie los cuales facilitan el mecanismo de transferencia de carga. Sin embargo, el ácido podría disolver el metal si su tiempo de exposición es muy largo. En contraste, tratarlo con soluciones alcalinas disminuye la señal de SERS drásticamente debido a la formación de capas de óxido en la superficie. (Markina et al., 2018).

Existen diversas metodologías para la síntesis de nanopartículas de cobre como: vía electroquímica, vía húmeda, preparación al vacío, entre otros. La tabla 3, muestra las ventajas y desventajas de las dos metodologías más usadas para síntesis de nanopartículas de cobre (vía electroquímica y vía húmeda).

Tabla 3. Principales ventajas y desventajas de la vía electroquímica y húmeda (Markin, Markina, Popp, & Cialla-may, 2018)

Procedimiento	Ventajas	Desventajas
Electroquímica	Fabricación sencilla	Poca área superficial (en comparación con los coloides)
	Buen control de la reacción	
	Bajo ruido de fondo	Bajo control de la morfología
Vía Húmeda	Gran área superficial	Posible competencia entre surfactante y analito de interés
	Mejor control de tamaño y forma	
		Mayor ruido de fondo

1.5 Técnicas electroquímicas

La vía electroquímica es una de las formas más eco-amigables para realizar síntesis química ya que el reactivo principal es corriente eléctrica el cual se puede generar con una fuente. Al mismo tiempo, estas técnicas son muy sensibles a cambios superficiales y permiten ser usados en técnicas analíticas.

Una de estas técnicas, la cronoamperometría, la cual muestra la evolución de la corriente en el tiempo al aplicarle un potencial fijo, es usada en el modelo de Scharifker-Hills. De acuerdo a este modelo, existen dos mecanismos de nucleación: la nucleación instantánea y la progresiva. La nucleación instantánea corresponde a un lento crecimiento del núcleo sobre un pequeño número de sitios activos, todos activados al mismo tiempo. La nucleación progresiva corresponde al crecimiento rápido en varios sitios activos, todos activados durante el curso de la electro reducción. Este modelo ha sido empleado para estudiar la nucleación en la electrodeposición de especies de cobre (Grujicic & Pesic, 2002; Mezine, Kadri, Hamadou, Benbrahim, & Chaouchi, 2018; Yang et al., 2018).

Las ecuaciones 1 y 2 son los modelos que se ajustan a una nucleación instantánea y una progresiva, respectivamente.

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1.9542}{\frac{t}{t_m}} \quad \dots \quad (1) \text{Nucleación Instantánea}$$

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1.2254}{\frac{t}{t_m}} \quad \dots \quad (2) \text{Nucleación Progresiva}$$

Donde i_m y t_m son el tiempo y la corriente del pico en la cronoamperometría.

Una nucleación veloz (instantánea) asegura que los núcleos aparezcan al mismo tiempo y por lo tanto crecerán en la misma proporción. Mientras que una nucleación progresiva generaría núcleos con crecimientos desiguales los cuales darían un sistema heterogéneo.

Esta técnica de cronoamperometría también nos permite calcular la constante de difusión. Cuando el potencial de circuito abierto cambia al potencial de deposición el sistema hace una transición de un estado de no reacción a un estado estacionario, este último se ve descrito por la ecuación de Cottrell (ecuación 3) el cual nos permite obtener dicha constante de difusión (Grujicic & Pesic, 2002).

$$i = \frac{nFD^{\frac{1}{2}}C_0}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \dots (3)$$

Donde i es la densidad de corriente, n el número de electrones, F constante de Faraday, D constante de difusión, C concentración del bulk y t tiempo.

Es prudente resaltar que al tomar una ecuación de la literatura es necesario garantizar que las condiciones experimentales sean las apropiadas para este modelo. Para este caso es necesario garantizar lo siguiente: (a) Exceso de electrolito base, (b) solución sin agitación y a temperatura constante, (c) ventana de trabajo de 10 segundos, (d) Antes de empezar con otro experimento, esperar el tiempo suficiente para que la concentración de la solución vuelva a ser la original y por ultimo (e) este modelo se basa en difusión lineal a un electrodo plano y si bien es imposible conseguir una superficie perfectamente plana a nivel molecular, en general, la mayoría de experimentos se pueden llevar a cabo seguramente. (Pletcher, 2010)

La constante de difusión nos permite entender la facilidad que tiene el Cu^{2+} de poder llegar a la superficie, ya que, según su difusión hacia la superficie podremos entender cómo se está depositando la estructura metálica.

Con ayuda del pico máximo de corriente en la cronoamperometría también se puede estimar la densidad de nucleación del cobre según la ecuación (4):

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{1}{8\pi C_0 V_m} \right)^{1/2} \left(\frac{nF C_0}{i_{max} t_{max}} \right)^2 \dots (4)$$

Donde n es el número de electrones, F la constante de Fraday, C_0 concentración en el “bulk”, V_m volumen molar.

Con toda esta información obtenida por cronoamperometría se puede estimar: La presencia o falta de homogeneidad en la nucleación, el alto o bajo crecimiento de la partícula (según la difusión) y la cantidad de núcleos.

1.6 Electrodeposición

La electrodeposición es un procedimiento electroquímico el cual consiste en la reducción de cationes metálicos que sedimentan sobre un objeto conductor. Este proceso se basa en el transporte de especies hacia la superficie del electrodo, el cual se puede explicar mediante la ecuación de Nerst (ecuación 5). Según esta ecuación, cuando se cambia la diferencia de potencial altera la relación de especie oxidada/ especie reducida (Q) lo cual genera una disminución de cationes en la superficie del electrodo lo que conlleva a una diferencia de concentraciones entre la solución aledaña al electrodo y la que se encuentra en el seno de la solución. Esta diferencia, genera difusión de especies catiónicas hacia el

electrodo. A su vez, existen muchos factores que afectan al depósito final, de los cuales se presentarán a lo largo de este capítulo.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \dots (5)$$

La formación de depósitos conlleva varios pasos, figura 3:

- (1) Difusión de la especie iónica hacia la superficie del electrodo.
- (2) Transferencia de electrones.
- (3) Pérdida total o parcial de la esfera de solvatación para formar ad-átomos.
- (4) Difusión superficial de los ad-átomos.
- (5) Unión de ad-átomos para la formación de núcleos, esta será la primera partícula metálica que se genere. Para el caso de nano depósitos, se busca que se genere la mayor cantidad de núcleos al mismo tiempo.
- (6) Crecimiento: incorporación de ad-átomos a estructuras ya generadas y desarrollo de la morfología. En esta etapa cumplen un rol principal diversos aditivos para activar, inhibir o apasivar la superficie del electrodo y de este manera variar la morfología y tamaño de la partícula metálica.

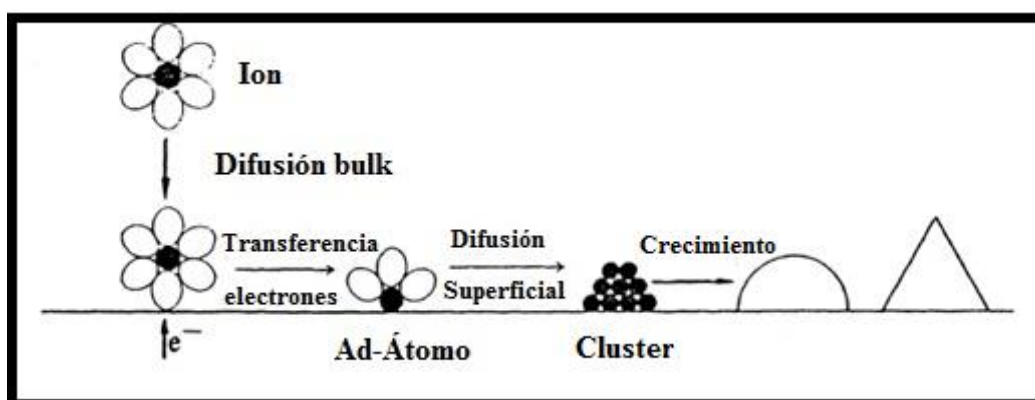


Figura 3. Pasos de la electrodeposición de un metal

Un factor que afecta el tamaño de la partícula, es la concentración de la especie catiónica en solución. A bajas concentraciones de cobre (ver figura 4), los cationes están muy distanciados y deben viajar distancias largas para poder encontrarse y llegar a formar un núcleo. Dado que esto no es energéticamente favorable, ellos llegan a formar núcleos solo con los más cercanos, dando así un gran número de pequeños núcleos. El caso de una solución concentrada, es el efecto opuesto, al estar rodeado de varios cationes llegan a formar núcleos más grandes. (Grujicic & Pesic, 2002).

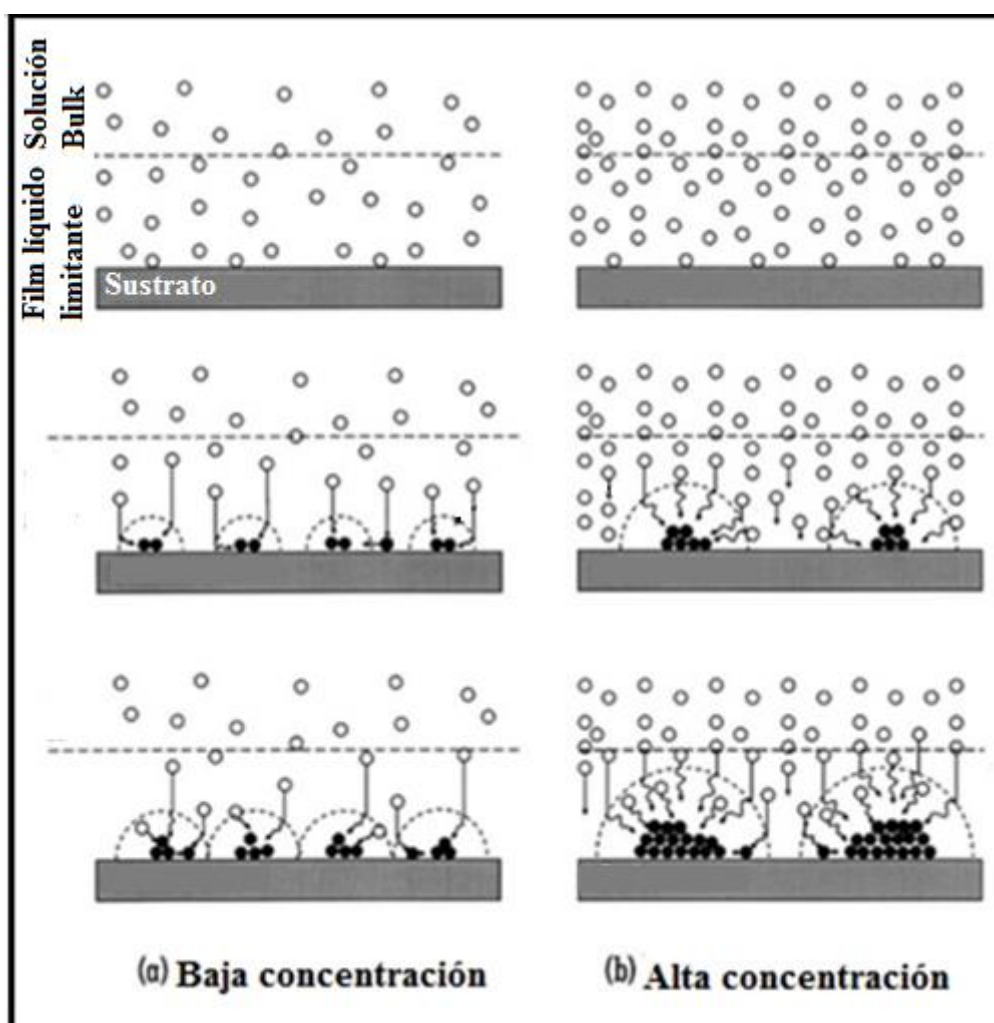


Figura 4. Esquema de fenómeno de nucleación de cobre en cada paso de la cronoamperometría a (a) baja y (b) alta concentración. Arriba: antes de iniciar la electroreducción, en el medio: durante y Abajo: estado estacionario

Otro factor es el potencial aplicado, ya que estos conllevan a distintas corrientes las cuales varían la cinética de la formación del depósito. En el trabajo de Jieyun (He, Feng, Wang, Wang, & Zeng, 2018) se trabajó la electrodeposición de cobre sobre FTO (óxido de estaño dopado con flúor) a varios potenciales. Cuando el depósito se realiza a un potencial bajo (de -0.25 V) se formó estructuras hexagonales de alrededor de 59 nm, al llegar al -0.4 V nanocubos de 138 nm, a -0.65V la superficie se cubre de partículas esféricas de una media de 154nm y a -0.8 V llegamos a tener dendritas.

Cuando el potencial aplicado llega al límite para la evolución de hidrógeno, este proceso empezará a competir con la electrodeposición. Esto es dado que la generación de hidrógeno cambia la hidrodinámica del área cercana a la superficie del electrodo ya que disminuye el grosor de la capa de difusión y por consecuencia, incrementa la densidad límite de corriente de difusión. La electrodeposición con grandes cantidades de electricidad lleva a un sistema más disperso, a estos potenciales (de -0.8 a -1V) se obtiene un depósito con mejor adherencia. La producción de hidrógeno también modifica la morfología de la estructura (en cuanto a poros) debido a la formación de burbujas. El aumento en el diámetro del poro puede ser explicado por la coalescencia del hidrógeno en tiempos de electrodeposición. (Nikoli, Popov, Pavlovi, & Pavlovi, 2006).

Una forma de controlar el crecimiento de la partícula, es la agregación de aditivos estos pueden ser: activadores (usualmente moléculas con grupos hidrófilos que pueden reemplazar al agua en la doble capa y facilitar la deposición), inhibidores (moléculas que cubren parcialmente la superficie y dificulta la deposición) o pasivadoras (moléculas que cubren toda la superficie y no permiten que siga la reacción redox) (Natter & Hempelmann, 1996).

En el trabajo de Natter y Hempelmann se prueba el efecto de diversos compuestos en la formación de depósitos de cobre sobre láminas de titanio. El uso de ácido cítrico en relación 1:1 con cobre reduce el tamaño de partícula (29nm) dado la formación de un complejo ($K_{dis} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ L}^2/\text{mol}^2$) el cual facilita la transferencia de carga y por ende la reducción de cobre catiónico. El ácido malónico activa la deposición del metal por desplazamiento del agua, debido a su alta afinidad por el cobre. De esta forma los iones cobre pueden ser descargados fácilmente. El ácido tartárico (dos grupos carboxilo y un grupo hidroxilo) a pH entre 1 y 2 no llega a formar un complejo con el cobre y por tanto ambas especies coexisten en sus formas iniciales (iones cobre y ácido tartárico molecular). Al generarse un depósito inicial el ácido tartárico se adsorbe fuertemente en la superficie y genera que el crecimiento del cobre sea en una superficie menos activa, lo cual cambia la textura de la estructura.

2. CARACTERIZACIONES EMPLEADAS

2.1 Espectroscopia FTIR y Raman

Las técnicas espectroscópicas se basan en incidir radiación, ya sea rayos X, UV, visible, infrarrojo, sobre una muestra. Esta radiación interacciona con la materia, ya sea excitando electrones externos (radiación UV y visible), internos (rayos X) o variando modos vibracionales (Infrarrojo), esto debido a la diferente energía de cada tipo de radiación según su posición en el espectro electromagnético. De acuerdo a esta interacción (dispersión, absorción) se tendrá un detector capaz de medir la diferencia de la energía incidente y resultante, o la energía de fotones generados según sea el caso. Esta respuesta nos dará información sobre la composición de la muestra.

La espectroscopia de absorción infrarroja se basa en el cambio del momento dipolar de las moléculas, consecuencia del cambio de modos vibracionales y rotacionales por la absorción de energía, dado que la energía está en el rango infrarrojo, no es lo suficientemente energética para excitar electrones. Cada grupo funcional posee modos

vibracionales (vibraciones de tensión y flexión, ver figura 5) los cuales absorben radiación a una longitud de onda distinta, lo que nos permite relacionar la energía con el tipo de grupo funcional presente. Si bien varias moléculas presenta grupos funcionales iguales, los alrededores de las moléculas variaran, estos "vecinos" generaran desplazamientos distintos para cada molécula, por tanto podríamos decir que esta técnica si nos permite reconocer una molécula especifica. (Nicolet & All, 2001)

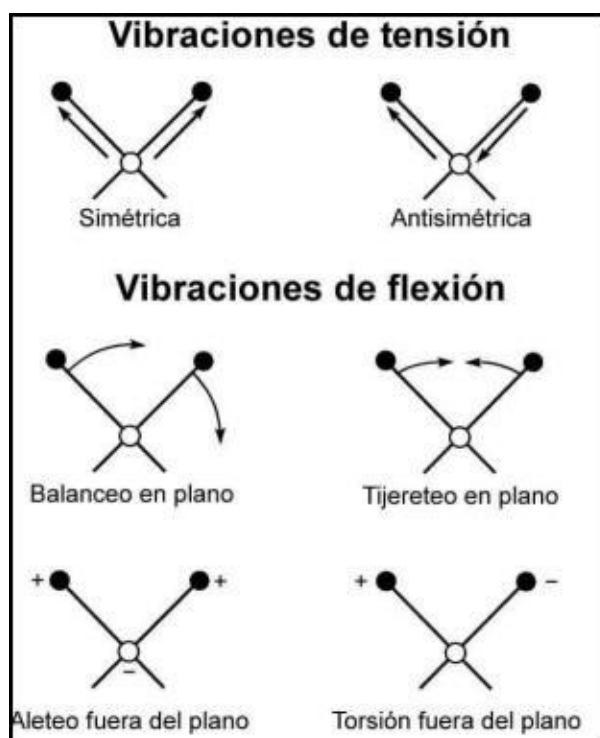


Figura 5. Modos vibracionales que puede presentar una molécula

Como se observa en la figura 6, la radiación infrarroja genera cambios solo en niveles vibracionales de energía. Pero cuando se emplea radiación visible (como en el caso de espectroscopia Raman) el efecto es distinto, las transiciones en este caso, se darán entre estados virtuales de energía. Si el electrón salta a un estado mayor y luego vuelve al estado original (que es el caso más probable) estamos hablando de una dispersión elástica (sin diferencia de energía) de Rayleigh. Pero, si el electrón cae en un nivel distinto al original

(dispersión inelástica) habrá una pérdida o ganancia de energía. Si bien este caso es poco probable, existe lo que se denomina dispersiones de Stokes (donde el electrón vuelve a un nivel más alto que el original) y anti-Stokes (el electrón vuelve a un nivel más bajo que el original) y estas diferencias de energía o desplazamientos, son denominados "desplazamientos Raman" y son representativos de un enlace químico. (Nakamoto & Brown, 2003)

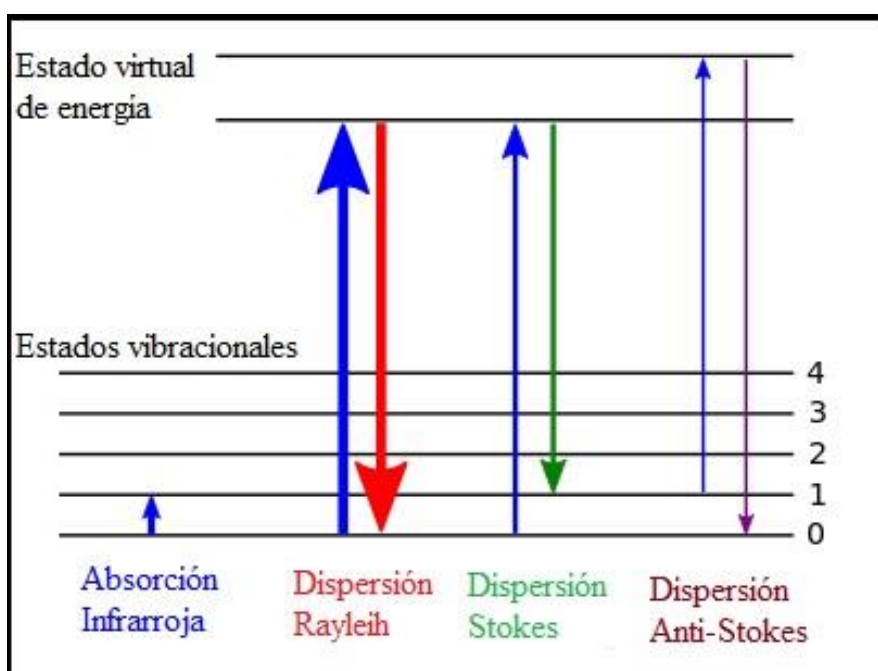


Figura 6. Modos vibracionales y estados virtuales de energía

He aquí la razón del problema de fluorescencia en el trabajo con Raman, ya que la caída del electrón puede presentar este efecto. Una forma de evitarlo es usar radiación más cercana al rojo, la cual es menos energética y minimiza la posibilidad de presentar problemas de fluorescencia.

A modo práctico, la principal diferencia yace en el tipo de analito a analizar. En el caso de compuestos polares, se recomienda su uso en el FTIR, ya que al tener polos definidos siempre habrá una variación de momento dipolar (requisito para la señal en FTIR), garantizando una buena señal. Por otro lado, en el caso del Raman, si el analito de interés tuviese polos muy definidos sus electrones estarían fuertemente localizados, por tanto generar un cambio en la polarización es complicado y por ende la señal suele ser baja.

Debido a esto se considera a estas dos técnicas como complementarias para el estudio de compuestos.

2.2 Difracción de Rayos X

Cuando se incide sobre una muestra rayos X (fotones de longitud de onda corta), esta interacción fotón – electrón puede darse de dos formas: interacción elásticas (responsable de la difracción) o inelásticas (fotones que pierden energía por efecto Compton).

En el primer caso, estos fotones se dispersan (ver figura 7) cuando encuentran un obstáculo, siendo este “obstáculo” la distancia entre los átomos que constituyen la red cristalina de la muestra, a este fenómeno se le conoce como difracción. Este fenómeno cumple con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\alpha)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia interplanar generadora de esta difracción y α es el ángulo de difracción.

Esta ecuación relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo del haz difractado con la distancia interplanar de una estructura cristalina.

De acuerdo a las distancias interplanares que presente esta red cristalina, se genera una difracción distinta y se mostrara una señal en el difractograma para cada una.

Cada “pico” estará relacionado a un conjunto de tres números (hkl) conocidos como índices de Miller los cuales, representan un grupo de planos los que nos darán el tipo de estructura o estructuras que presenta nuestra muestra.

Los metales y óxidos metálicos presentan planos preferenciales de crecimiento, es decir, naturalmente poseen una forma cristalina preferida. Esta estructura puede variar según el tratamiento químico o térmico que se le realice.(Bunaciu & Aboul-enein, 2015)

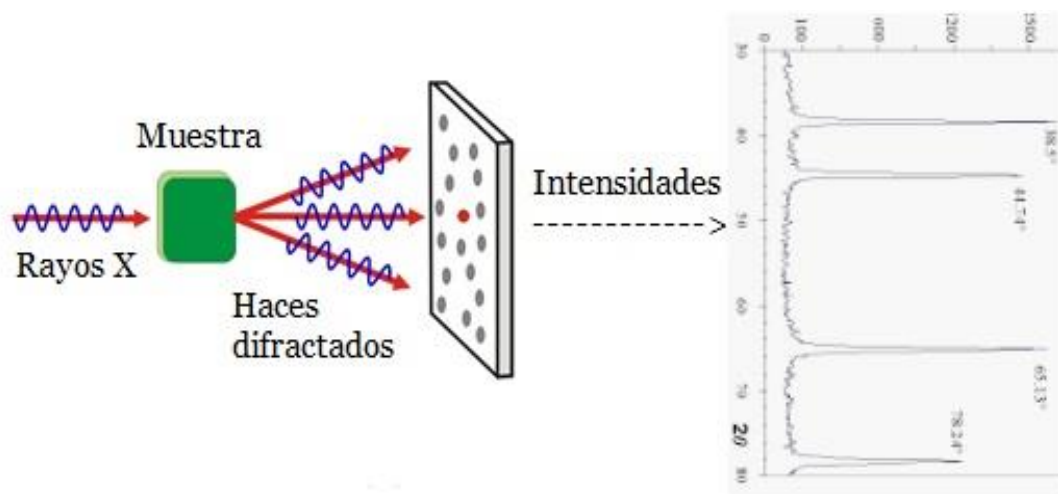


Figura 7. Ejemplificación de análisis por Difracción de rayos X

2.3 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

Existen varias clases de microscopios y se clasifican por el tipo de fuente, en el caso de SEM, se trabaja con una fuente de electrones. Este haz de electrones se aceleran a cientos de eV y este haz se focaliza sobre la muestra.

La interacción de este haz sobre la muestra genera distintos efectos. Principalmente generar dos tipos de interacciones, una elástica y otra inelástica.

Una de las señales más importantes para el estudio topográfico de una superficie son los electrones secundarios, ver figura 8, estos electrones se generan al incidir el haz sobre la superficie, ionizando a los átomos presentes y emitiendo electrones de baja energía.

También se generan electrones retrodispersados, estos se generan por colisiones elásticas del haz contra los electrones del material, variando ampliamente su ángulo de incidencia.

Otra señal generada son los rayos X característicos, cuando el haz incidente es capaz de desplazar a un electrón de orbitales cercanos al núcleo, esto genera la emisión de rayos X por parte de la muestra, estos serán específicos para el estudio de la composición química del material.

Los electrones Auger también pueden generarse cuando un electrón trata de ocupar este espacio vacío en otro nivel de energía. Estos electrones también son característicos de la composición química, pero debido a su energía es difícil que escapen de la superficie.(Zhou, Apkarian, & Wang, n.d.)

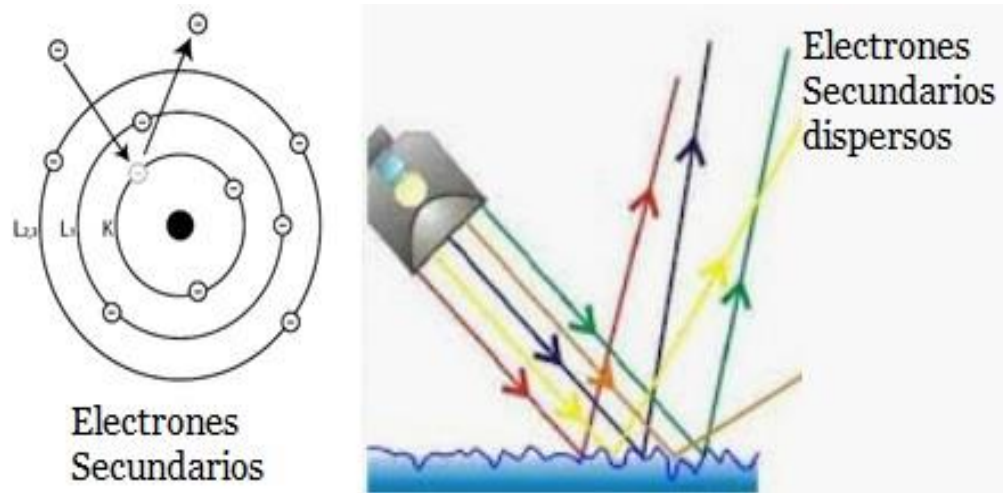


Figura 8. Izquierda: Generación de electrones secundarios. Derecha: Dispersión de electrones.

3 HIPÓTESIS

La composición del baño de deposición alterara el tamaño y la morfología de las partículas depositadas. Las sales acetato, citrato de sodio, como el surfactante Polivinil pirrolidona tendrán un efecto en la nucleación y el crecimiento de las partículas de cobre. Los aniones con grupo funcional $-\text{COO}$ servirán como activadores para la electrodeposición mientras que el surfactante polivinil pirrolidona servirá como regulador en el crecimiento del cobre.

Mediante la técnica cronoamperométrica se podrá emplear el modelo Scharifker-Hills el cual estima el tipo de nucleación sobre el electrodo de trabajo, ya sea progresivo o instantáneo, y esto nos dará indicios sobre los efectos de los aditivos.

La electrodeposición mediante la aplicación de distintos potenciales permitirá generar un sistema más disperso y, junto con un baño de deposición adecuado, permitirá la generación de nanopartículas.

Las pruebas SEIRAS permitirán dilucidar el efecto de la superficie sobre el analito.

4 OBJETIVOS

Objetivo General:

- Estudiar electroquímicamente el efecto de diversos aditivos sobre la deposición de cobre metálico, evaluar la actividad SEIRAS de las nano estructuras sintetizadas.

Objetivos Específicos:

- Evaluar el efecto de los aditivos Polivinil pirrolidona y acetato de sodio sobre la nucleación empleando el modelo Scharifker-Hills.
- Evaluar el efecto de los aditivos Polivinil pirrolidona y acetato de sodio sobre el crecimiento de la partícula mediante la ecuación de Cottrell.
- Evaluar el efecto de la aplicación de diversos potenciales sobre el depósito de cobre.
- Evaluar la actividad SEIRAS de las nano estructuras de cobre mediante FTIR-DRS empleando una solución etanólica de urea.

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Reactivos empleados

Tabla 4. Reactivos empleados en la electrodeposición de películas de cobre

Reactivo	Marca
Sulfato de cobre pentahidratado 98%	Riedel-deHaën
Acetato de Sodio grado ACS	Merck
Citrato de Sodio 99%	Merck
Polivinil Pirrolidona (peso molar promedio=40,000)	Sigma-Aldrich

Tabla 5. Reactivos y solventes empleados para prueba SEIRAS

Reactivo	Marca
Urea grado ACS	Merck
Etanol 96%	Boreal

5.2 Electrodeposición de Cobre metálico sobre FTO

Se empleó la técnica cronoamperométrica para generar los depósitos de cobre. La celda electroquímica estuvo conformada por 3 electrodos: Electrodo de referencia de Ag/AgCl, contraelectrodo de cobre de 4cm^2 y como electrodo de trabajo una película de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) de 1.4cm^2 . Previo a la electrodeposición, el electrodo de trabajo se lavó con detergente comercial y se dejó reposar en una solución de ácido clorhídrico 0.1M por 30 minutos, para finalmente enjuagar con agua ultrapura y secar al aire.

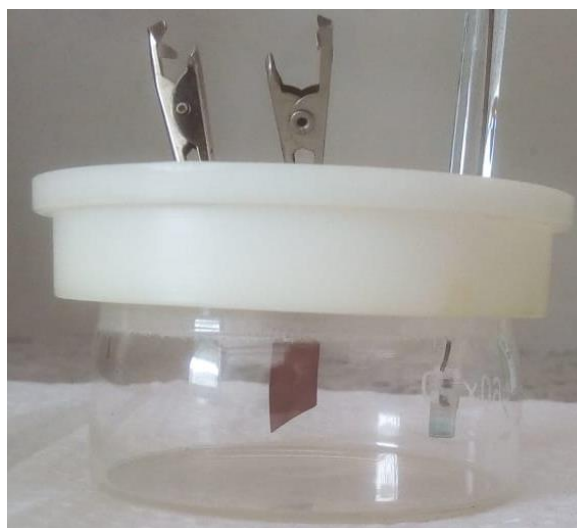


Figura 9. Celda para electrodeposición

Para el baño de deposición se empleó $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 50 mM como precursor. A su vez se probó el efecto de distintos aditivos sobre el baño de deposición: En primer lugar se evaluó el efecto del pH a 4.5, 2.4, 1.6 y 1.1 mediante la adición de H_2SO_4 . Ya a un pH constante, se evaluó el efecto de Polivinilpirrolidona (PVP) a 0.5 y 1% en peso. Finalmente se evaluó como electrolito soporte al NaCH_3COO (acetato de sodio) de 16 hasta 48 mM y se comparara su efecto con el del $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (citrato de sodio) a 16 mM , dado que ambos compuestos cuentan con el grupo $-\text{COO}^-$.

Estudios morfológicos y estructurales fueron realizados mediante FE-SEM (Carl Zeiss EVO – 10 MA) y DRX (Bruker D8 ADVANCE – Eco) respectivamente.

5.3 Prueba FTIR

Para las pruebas FTIR, al electrodo de FTO/Cu sintetizado se le agregó 20 uL de una solución etanólica 40mM de urea y se dejó secar por 20 minutos en un desecador. Una vez seco, se realizó las pruebas mediante FTIR-DRS (Shimadzu IR Prestige 21). Como blanco de método, se empleó al substrato FTO con el mismo agregado de urea. Como línea base se empleó el espectro del FTO sin ningún aditivo.

6 RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1 Síntesis de películas FTO/Cu

EFEECTO PH

Entre un pH de 2.4 a 4.5 no se distinguió ningún pico de reducción de cobre, ver figura 10. Por otro lado, a pH más bajos, de 1.6 a 1.1 sí se apreciaron los picos de reducción y oxidación. Dado que son pH más bajos, disminuye la resistencia de la solución lo que permite la transición de Cu(II) a Cu (0). Estas condiciones no favorecen la formación de hidroxocompuestos intermedios de Cu (I). (Grujicic & Pesic, 2002)

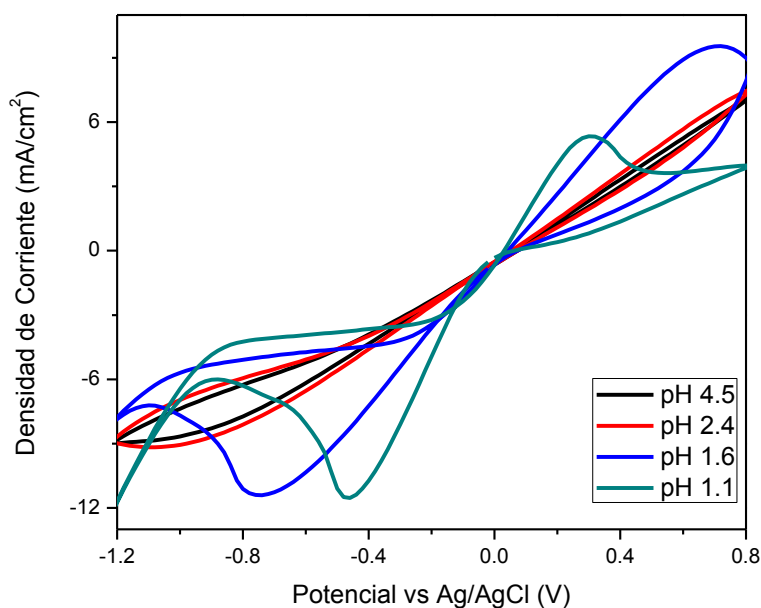


Figura 10. Voltametría cíclica de una solución CuSO_4 50mM a distintos pH. $v = 100\text{mV/s}$

Se empleó el modelo de Cottrell con base a los datos obtenidos por cronoamperometría a -0.6V vs Ag/AgCl a distintos pH. La grafica $t^{-1/2}$ vs densidad de corriente (figura 11), con respecto a los primeros segundos de deposición, los cuales son los dominados por efectos cinéticos y difusivos, permitieron dilucidar el efecto del pH sobre la deposición de cobre. Idealmente, si el proceso estuviese controlado netamente por difusión se formaría una línea recta que pasa por el origen, aproximado a lo observado a pH 1.6 y 1.1, y si bien no pasa por el origen, los interceptos son muy cercanos a 0 (estando entre 0.004 y 0.005). En cambio, a pH 2.4 y 4.5 la falta de ajuste al modelo indicaría que el proceso es afectado, principalmente, por otro tipo de factores (posiblemente cinéticos), lo que correspondería con la formación de hidroxocompuestos de cobre los cuales presentan una cinética distinta a la transición de 2 electrones.

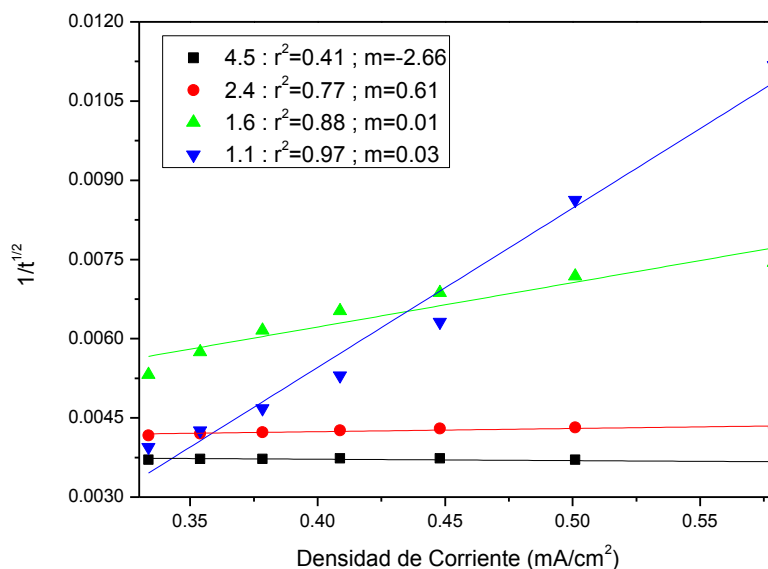


Figura 11. Grafica $1/t^{1/2}$ vs densidad de corriente a $-0.6V$ a distintos pH.

La figura 12, muestra tres películas FTO/Cu generadas por cronoamperometría a $-0.6V$ vs Ag/AgCl a distintos pH. Se observó un color distinto en cada una, siendo la película obtenida a pH 4.5 la que posee una coloración más amarillenta, seguido de la película obtenida a pH 2.4, siendo este color característico de Cu_2O . Lo que concuerda con lo observado en la figura 11. Debajo de un pH 1.6, la tonalidad amarilla desaparece. Sin embargo, todas las películas mostraron bajo estas condiciones de síntesis, poca resistencia mecánica.



Figura 12. Películas FTO/Cu generadas por cronoamperometría a $-0.6V$ en solución de $CuSO_4$ a pH 4.5, 2.4 y 1.6 respectivamente.

El pH también posee un efecto sobre la nucleación, ver figura 13, mientras menor es el pH, menor será la resistencia de la solución, lo que permite que el perfil de corriente se ajuste al modelo de Scharifker-Hills (Grujicic & Pesic, 2002), ya sea el instantáneo o progresivo. A pH mayor de 2.4, el perfil de corriente se aleja, mientras que a menores pH existe una mayor correlación entre los datos.

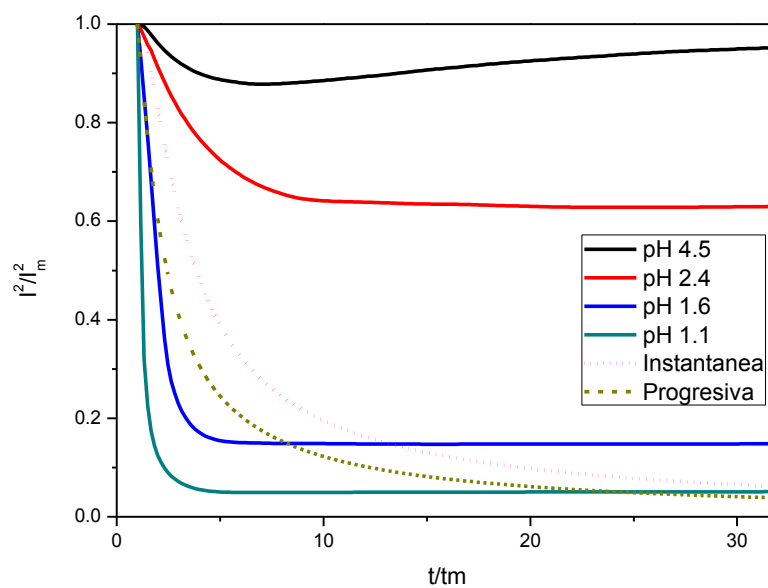


Figura 13. Modelo Scharifker-Hills para corriente generada a $-0.6V$ a distintos pH.

Se tomó el pH de 1.6 como el ideal para el trabajo ya que a estas condiciones los perfiles de corriente se ajustan mejor a los modelos matemáticos a emplear (Scharifker-Hills y Cottrell). Si bien, a pH 1.1 también hay un buen ajuste, el mayor gasto de ácido sulfúrico y la mayor evolución de hidrogeno durante la electrodeposición a potenciales más altos (Nikoli et al., 2006) son factores que se buscaron evitar.

EFECTO POTENCIAL

Todos los depósitos antes mencionados no presentaron una buena adherencia al FTO. Por tanto se trabajó con el planteamiento de Natter, H. y Hempelmann (Natter & Hempelmann, 1996) el cual estipula: “*La electrodeposición depende de dos factores fundamentales: 1) La velocidad de nucleación y 2) el crecimiento de los núcleos. Los factores que causen una gran velocidad de nucleación y un bajo crecimiento son favorables para la formación de depósitos nanoestructurados.*”

En este mismo trabajo se empleó una combinación de potenciales, uno alto seguido de uno bajo. Según la relación de Glasstone, los potenciales altos disminuyen la energía de activación de los núcleos, permitiendo que se generen núcleos de cobre efectivamente sobre la superficie de FTO para que luego crezcan a un potencial más bajo.

$$A_k = \frac{1}{\Delta g + [a'_{Me}/a_{Me}]^2}$$

Donde Δg es la energía de nucleación, A_k es el sobrepotencial del catodo y a_{Me} es la actividad del Cu^{2+} .

EFECTO DE ADITIVOS

Polivinilpirrolidona (PVP)

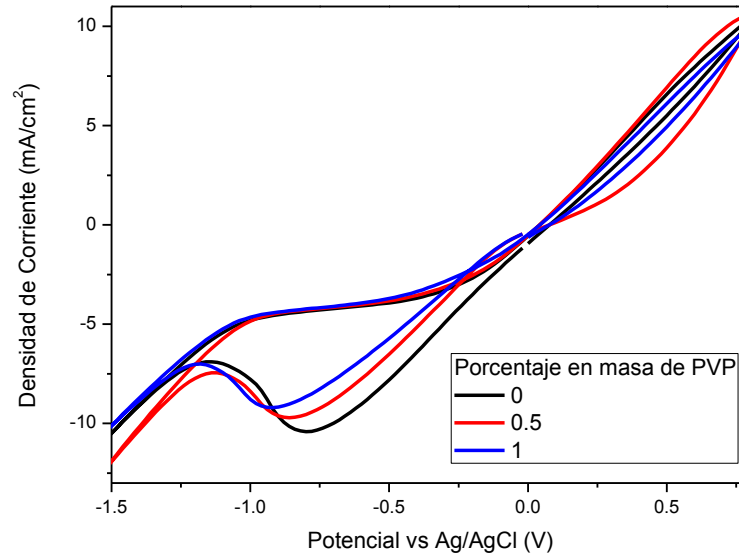


Figura 14. Voltametría cíclica de una solución 50 mM de CuSO_4 , pH 1.6 a distintos porcentajes en masa de Polivinil Pirrolidona.

Al incrementar el porcentaje en masa de Polivinil Pirrolidona en solución, el potencial de corriente máxima se desplazó hacia mayores valores, ver figura 14, esto puede deberse a que los grupos $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{O}$ del PVP pueden quimisorberse sobre la superficie de cobre que se genera en el electrodo (Srinivasan & Bapu, 2013), requiriendo así de un mayor potencial (una mayor energía) para depositarse. Como se observa en la figura 15, la adición de PVP disminuye la corriente debido a la obstrucción que genera el PVP a las especies de Cu^{2+} hacia el electrodo, también se observa la disminución en la constante de difusión (ver tabla 6).

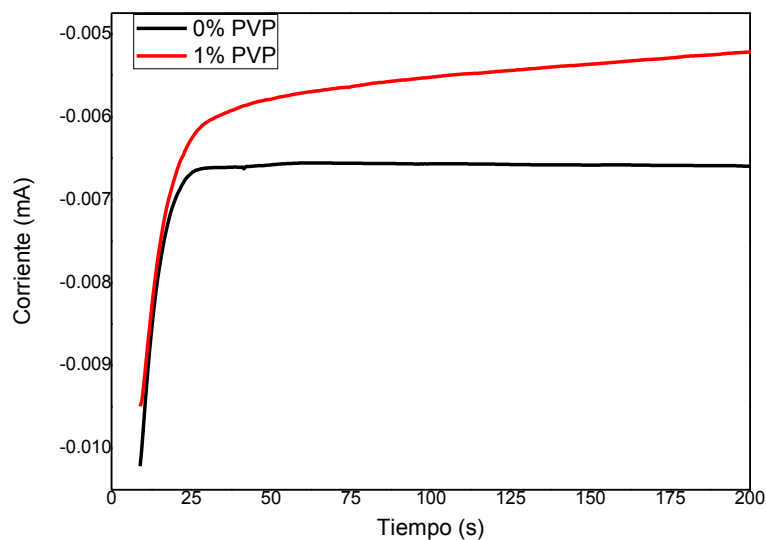


Figura 15. Cronoamperometría y modelo Cottrell a -0.6V vs Ag/AgCl a un pH 1.6.

Tabla 6. Variación de la constante de difusión a -0.6V mediante agregado de PVP

% Polivinil Pirrolidona	Constante de Difusión ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)
0	0.95 ± 0.09
1	0.16 ± 0.07

En un trabajo previo se depositó películas FTO/Cu en una solución precursora de CuSO_4 50mM, Acetato de sodio 50mM, pH 1.9 y proporciones variables de PVP (a 0 y 1%) mediante cronoamperometría a -1V por 5 segundos, seguido de -0.3V o -0.6V por 195 segundos obteniéndose las siguientes imágenes SEM (figura 16-19):

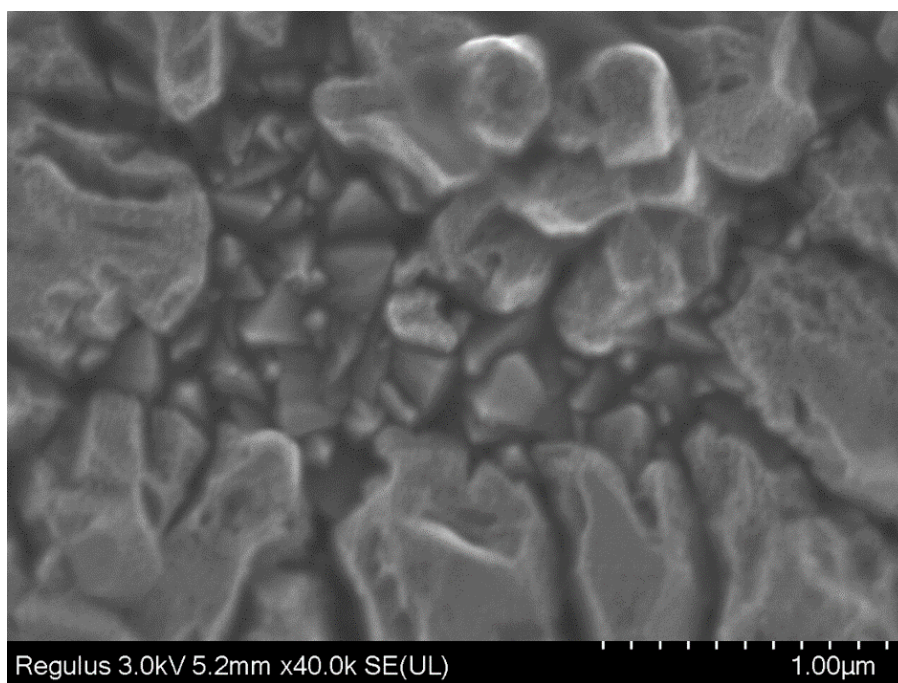
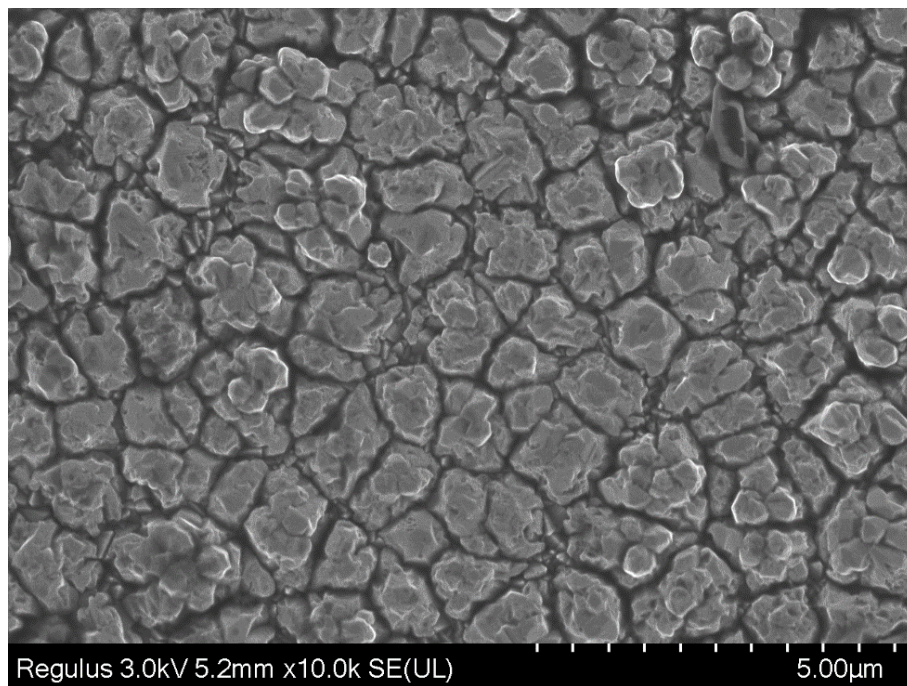


Figura 16. Microscopia electrónica de barrido de película FTO/Cu a 0%PVP y -0.3V con tamaño de partícula de 456 ± 104 nm

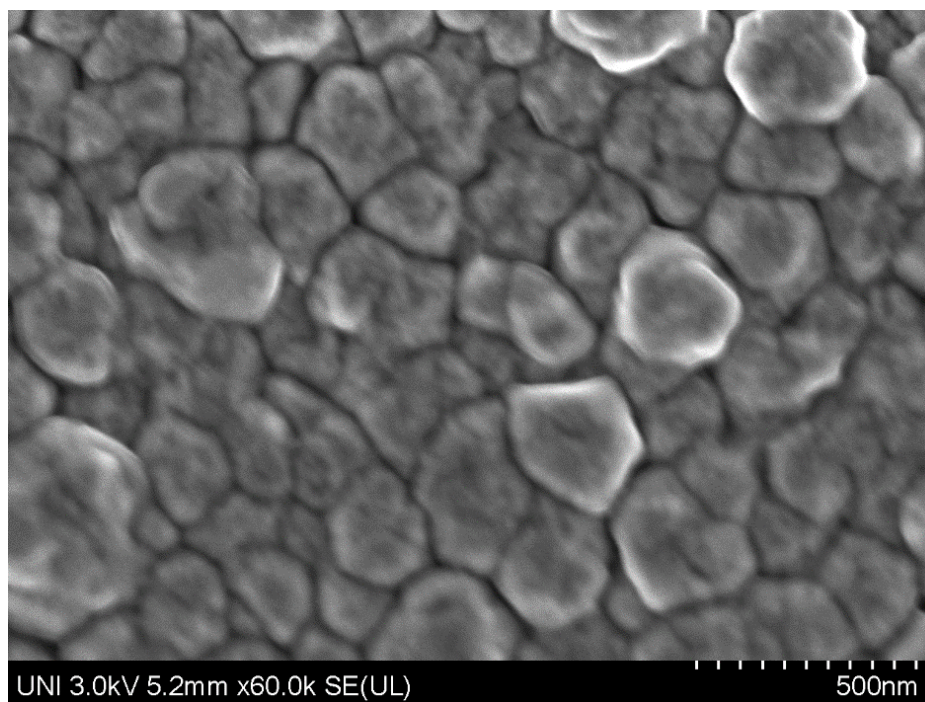


Figura 17. Microscopia electrónica de barrido de película FTO/Cu a 1%PVP y -0.3V con tamaño de partícula de 173.4 ± 52.4 nm

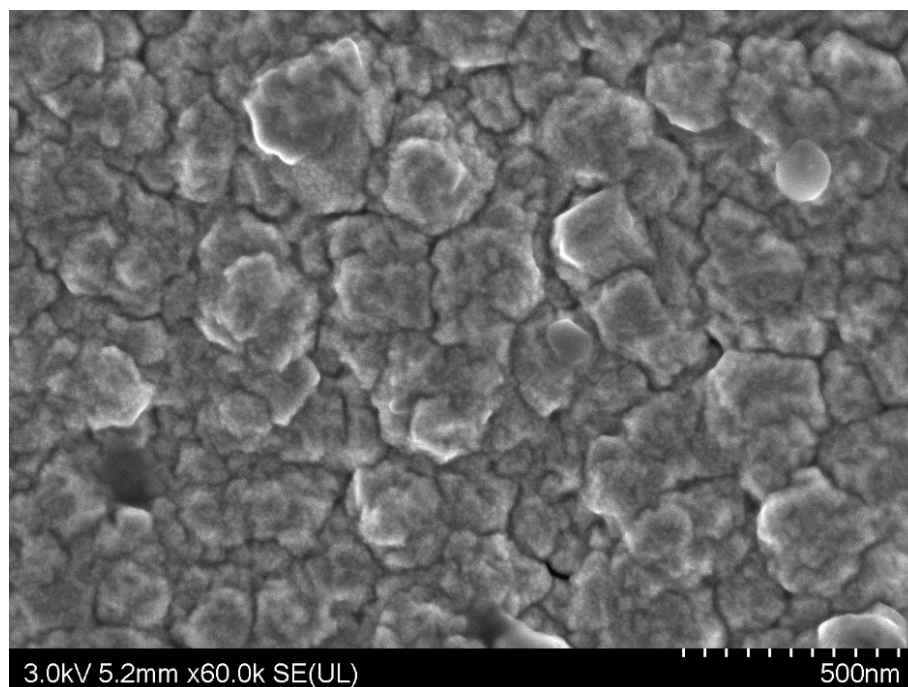


Figura 18. Microscopia electrónica de barrido de película FTO/Cu a 0%PVP y -0.6V con tamaño de partícula de 76.8 ± 17.9 nm

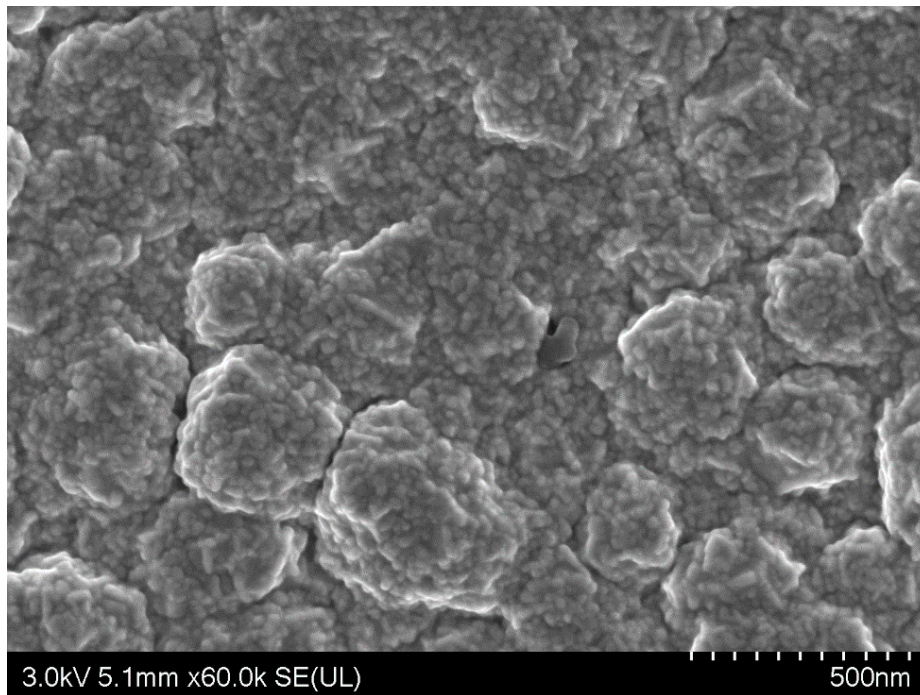


Figura 19. Microscopia electrónica de barrido de película FTO/Cu a 1%PVP y -0.6V con tamaño de partícula de 34.2 ± 9.4 nm

La primera diferencia es la disminución del tamaño de partícula, mientras que a 0% de PVP y -0.3V el tamaño fue de 456 ± 104 nm, al agregar 1% de PVP el tamaño disminuyó hasta 173.4 ± 52.4 nm. De igual forma, al 0% PVP y -0.6V se obtuvo un tamaño de 76.8 nm y después de agregar PVP bajo hasta un tamaño de 34.2 nm. Esto debido a la disminución en la difusión la que permitió un crecimiento más lento y por tanto un menor tamaño de partícula.

Si bien el incremento de PVP disminuye el tamaño de partícula, este efecto tendrá relevancia en la nucleación, como se observa en la figura 20, el incremento de PVP lo aleja del modelo de Hills. Debido a esto se trabajó a 0.5% PVP.

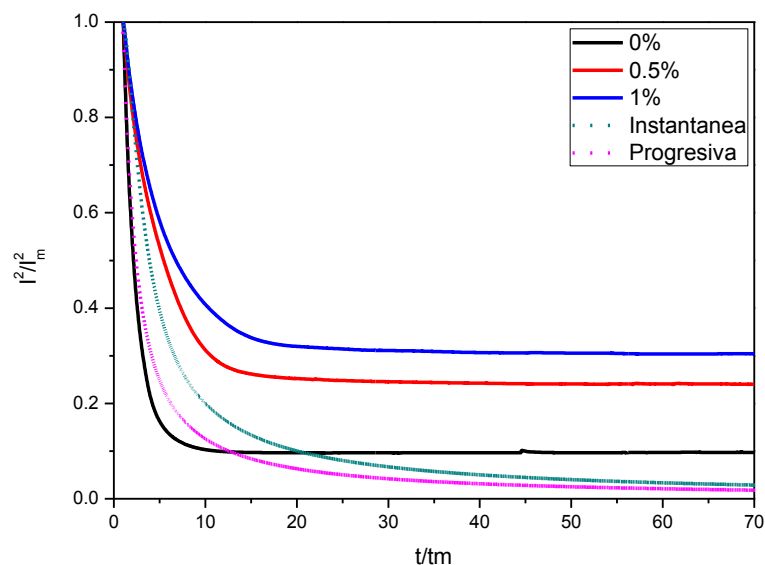


Figura 20. Modelo nucleación Scharifker-Hills crono a -0.6V y diferentes concentraciones de PVP

EFECTO COO

A diferencia del PVP, los electrolitos soporte con grupo $-\text{COO}$ desplazan el potencial de corriente límite a valores más bajos, ver figura 21. Dado que se trabajó a un pH 1.6, se estima la presencia de un equilibrio $-\text{COO} \rightleftharpoons -\text{COOH}$. Donde el grupo $-\text{COO}^-$ podría interactuar con el Cu^{2+} generando algún efecto cinético sobre la deposición y donde el grupo $-\text{COOH}$ interacciona fuertemente con el agua mediante puentes hidrogeno, ofreciendo una mayor facilidad para los iones Cu^{2+} lleguen hacia la superficie (efecto sobre la difusión)(Natter & Hempelmann, 1996).

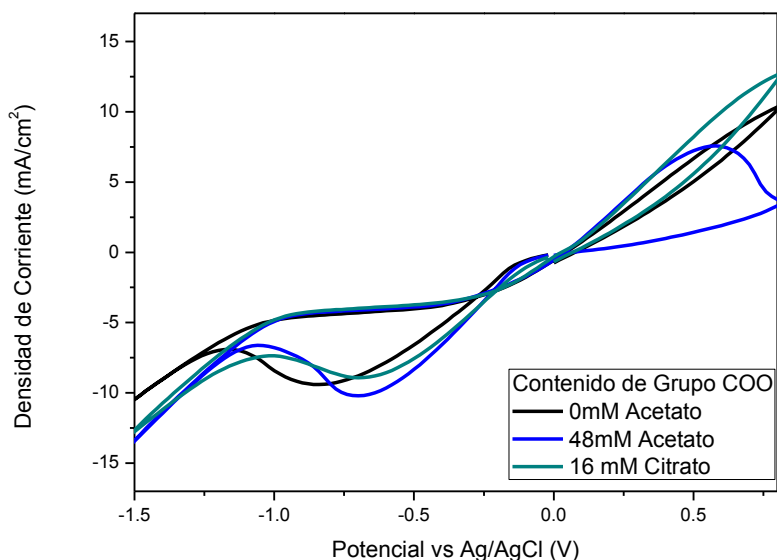


Figura 21. Voltametría cíclica de una solución 50 mM de CuSO_4 , pH 1.6 a distintas concentraciones de electrolito soporte, todos con el grupo $-\text{COO}$.

Viendo la tabla 7, la constante de difusión aumenta en 70% al agregar 48mM de acetato de sodio. Esto indica que el pH de 1.6 favorece la presencia de $-\text{COOH}$, dado que el medio ácido favorece su forma molecular.

Si bien 16mM de citrato y 48 mM de acetato contienen el mismo número de moles de $-\text{COO}$ (el citrato contiene 3 grupos $-\text{COO}$ por mol) su efecto en la difusión es muy distinto, esto se debe a la mayor movilidad de los grupos acetato antes que los grupos citrato, ya que estos últimos por ser más grandes se verán ampliamente rodeados de contraiones que dificultarán su difusión. (Teoría de Debye-Hückel).

Tabla 7. Variación de la constante de difusión a -0.6V mediante agregado de Acetato o Citrato

Concentración de electrolito (mM)	Constante de Difusión ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)
0	0.82
16 Acetato	0.92
48 Acetato	1.14
16 Citrato	1.52

Si bien el PVP aleja al sistema del modelo de nucleación instantáneo o progresivo, agregar acetato permitió acercarlo, ver figura 22. A 16mM de acetato de sodio, el perfil de corriente corresponde a una nucleación instantánea mientras que al aumentar la concentración a 32 y 48 mM el perfil de corriente pasa a ser progresivo.

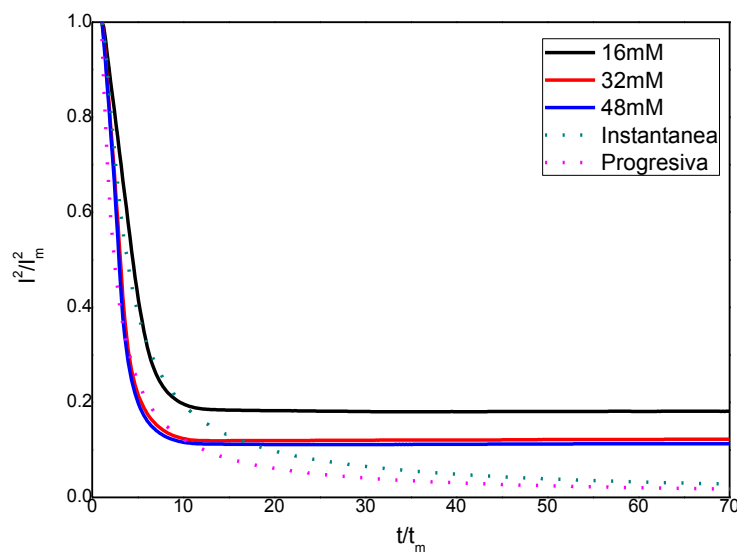


Figura 22. Modelo Scharifker-Hills, efecto de acetato de sodio a 16, 32 y 48mM aplicando -0.6V.

Las películas generas sin aditivos (B), con PVP (C) o con acetato (A) presentaron un color diferente. La película sin aditivos, presento un color opaco. Mientras que el agregado de acetato al 48mM, generó una película de cobre más clara, presentando un color rosado. Por otro lado, el 1% de PVP, aumento el brillo significativamente, ver figura 23.



Figura 23. Película de FTO/Cu depositada a -1.5 por 5 segundos seguido de -0.6 por 200 segundos (B=Cu 50mM, A=Acetato 48mM, C=PVP 1%)

Este cambio en tonalidad, puede deberse al cambio estructural que presenta el cobre sobre la superficie de FTO. Acorde a la figura 24, mediante un análisis por difracción de rayos X, se pudo observar la presencia de los planos cristalinos (111) y (200), característicos de cobre (Aranda-aguirre et al., 2020). Si bien todas las síntesis ofrecieron los mismos planos, la relación entre estos varía (ver tabla 8). Esto dado que la naturaleza del aditivo fomentó un crecimiento distinto.

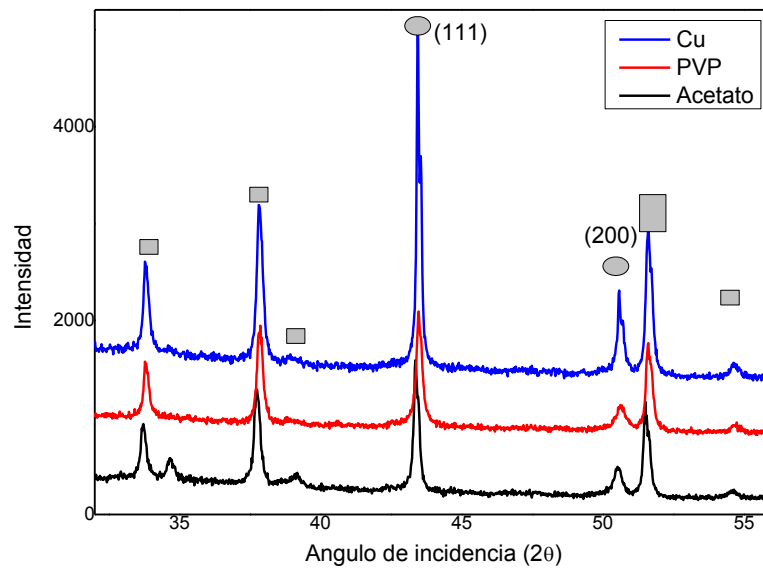


Figura 24. DRX películas FTO/Cu depositadas a -1.5 por 5 segundos seguido de -0.6 por 200 segundos con distintos baños de deposición. Los cuadrados son los picos de FTO y los círculos picos de Cu^0 .

En un baño sin aditivos, la relación es de 4.51, mientras que al agregar PVP esta relación aumenta a 5.17, indicando que el PVP favorece el plano 111. Por otro lado, el baño de acetato también favorece al plano 111 pero en menor proporción (la relación disminuye a 4.93).

Tabla 8. Altura picos en DRX, relación de alturas

Película	Altura pico		Relación de alturas (111)/(200)
	111	200	
Acetato	1195	242	4.93
PVP	1024	198	5.17
Sin aditivo	2832	628	4.51

AMBOS ADITIVOS

La figura 25 muestra el perfil de corriente mediante el modelo Scharifker-Hills en una solución 48mM de acetato de sodio y 0.5% PVP a pH 1.6. Comparando con la figura 20 y 18 podemos notar que el efecto de PVP (que aleja el perfil a valores más positivos) se ve compensando por el efecto del grupo acetato (que lo lleva a valores más negativos).

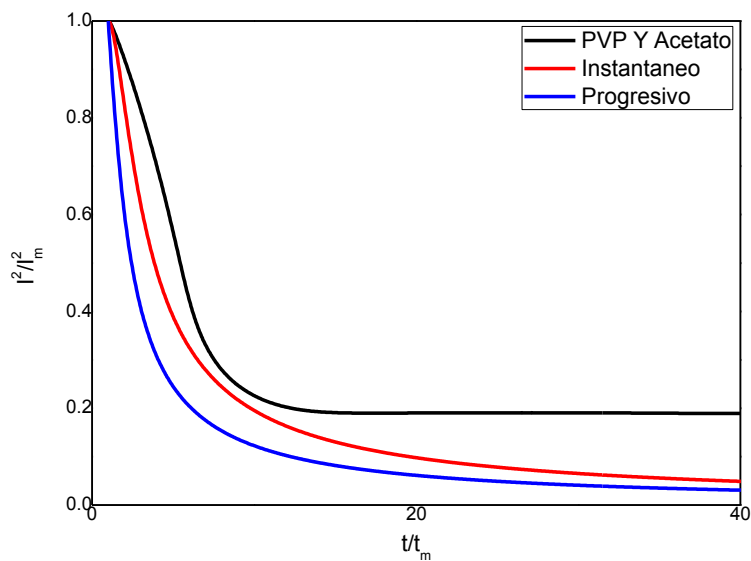


Figura 25. Modelo Scharifker-Hills para la síntesis de película de cobre en un baño 0.5% PVP y 48mM acetato de sodio.

La figura 26 y 27 muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de 6 muestras de FTO/Cu. Todas las películas se generaron en un baño de CuSO_4 50mM, Acetato de sodio 48mM y PVP 0.5%.

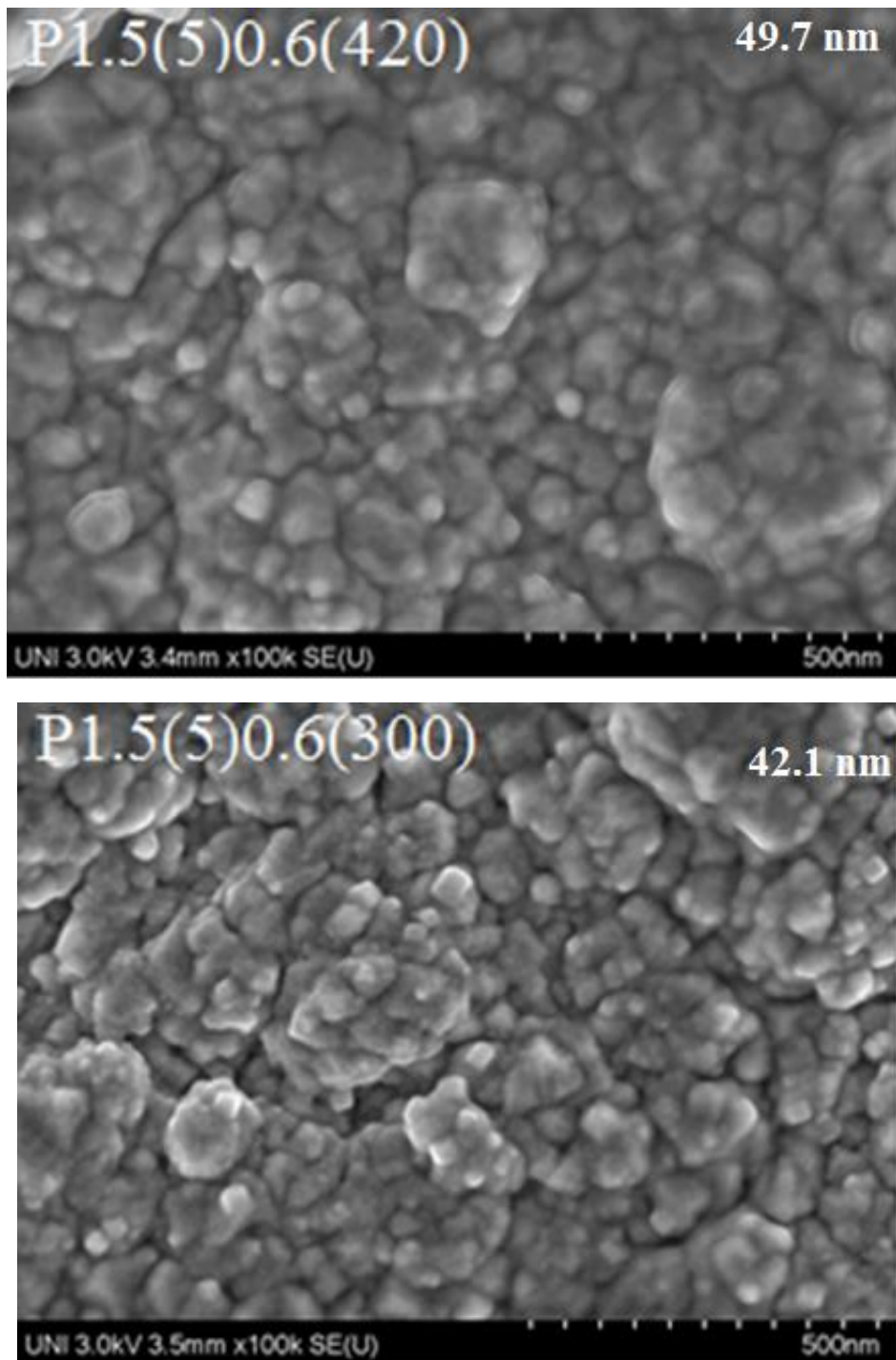
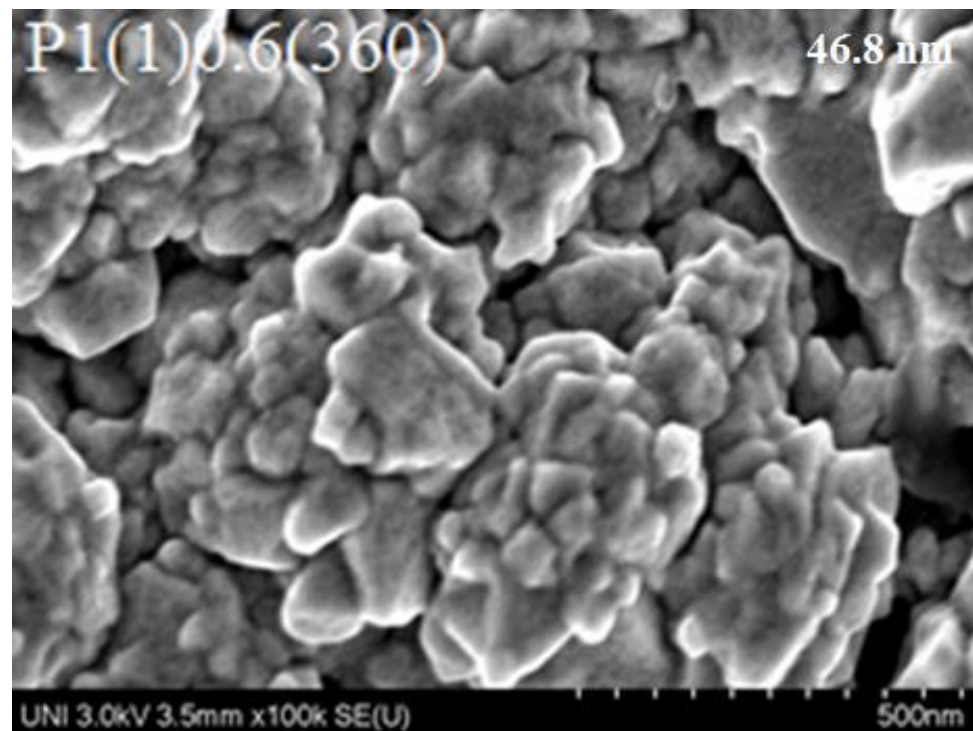
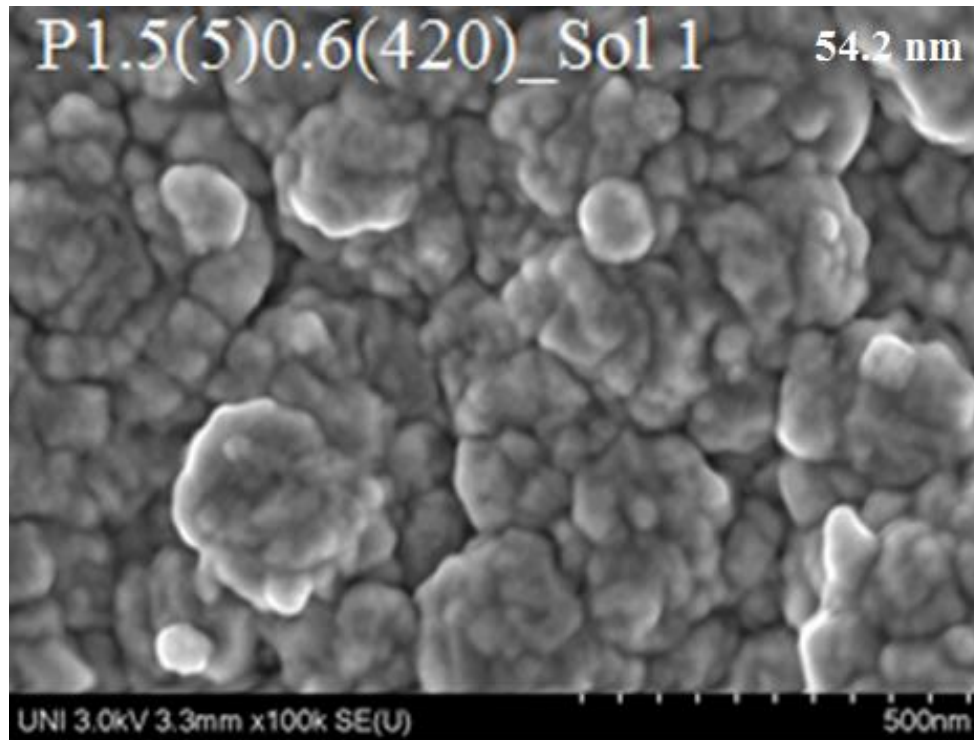


Figura 26. Microscopia electrónica de barrido de películas FTO/Cu depositadas a -1.5 V por 5 segundos seguido de -0.6 V por: Ariba = 400 y Abajo = 300 segundos

La figura 26 muestra que a menor tiempo de deposición (120 segundos menos) se redujo el tamaño de partícula en 7nm y la variabilidad en ± 4 nm. A su vez, a un menor tiempo se observó una morfología cubica y al dejarlo crecer, la morfología se tornó esférica, dado

que el cobre empezó a depositarse sobre las caras de los cubos (difusión tridimensional).

(Boswell, n.d.)



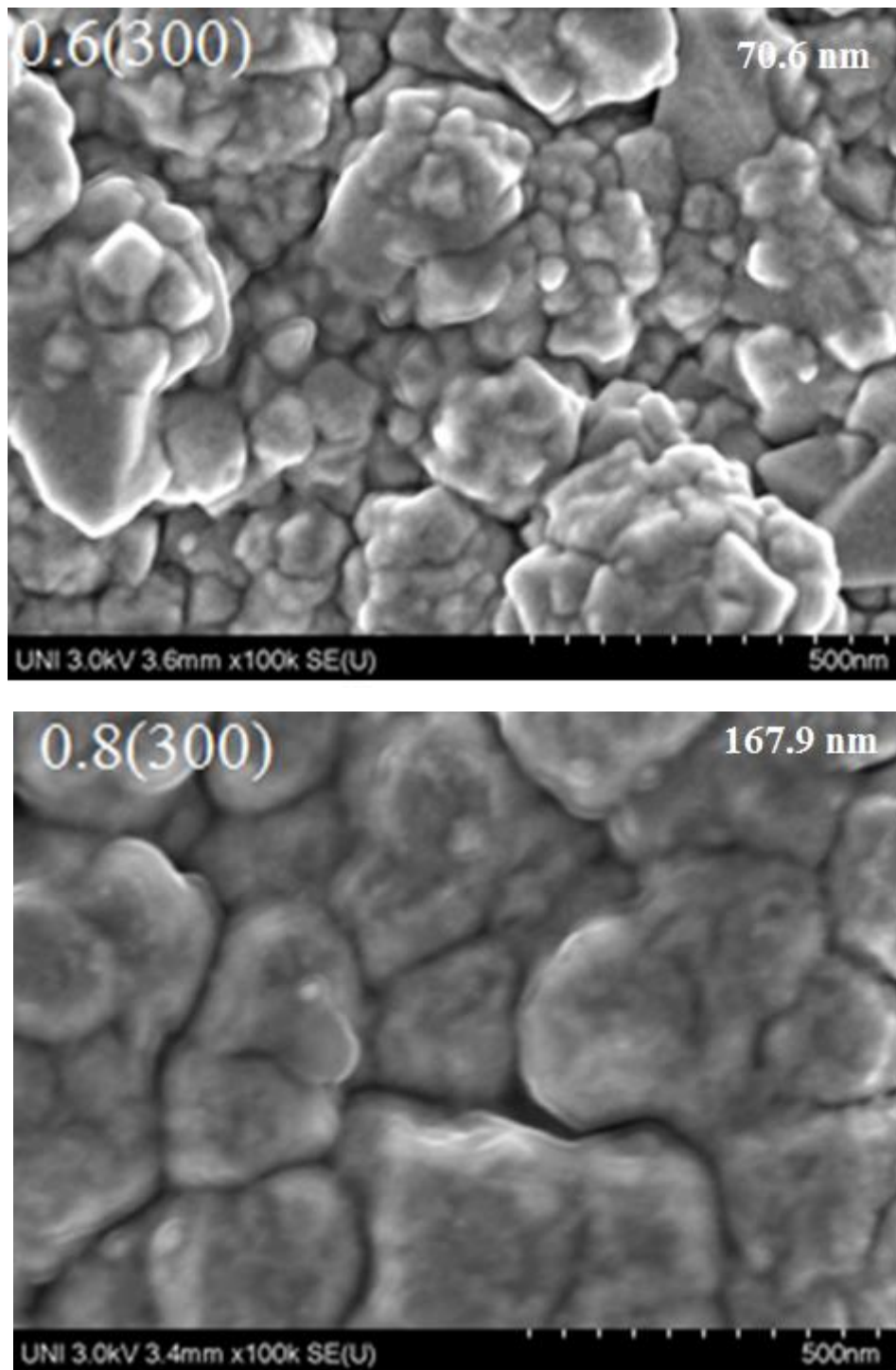


Figura 27. Microscopia electrónica de barrido de películas FTO/Cu a una escala de 500 nm. Donde la nomenclatura P(ti)p(tf) corresponde a P = potencial inicial, ti = tiempo de pulso, p = potencial, tf = tiempo de crecimiento.

De la figura 27, de las películas a -0.6 y -0.8V, se observó la influencia del potencial en la forma de la partícula. A -0.6V la morfología es mayormente cubica mientras que a -0.8V tiende a ser esférica.(He et al., 2018)

De la figura 26 y 27 se observa el efecto que conlleva la aplicación de un potencial alto en la etapa inicial, disminuyendo de 70 nm (sin aplicación de altos potenciales) a 47 nm aplicando -1V y llegando a 42 nm tras la aplicación de -1.5V. No solo se dio una disminución de tamaño, sino una disminución en la distribución de tamaños (tabla 9).

Tabla 9. Distribución del tamaño de partícula sobre la superficie de FTO

Muestra	Tamaño
P1.5(5)0.6(420)	49.7 ± 12.5
P1.5(5)0.6(300)	42.1 ± 9.0
P1.5(5)0.6(420)_Sol1	54.2 ± 13.3
P1(1)0.6(360)	46.8 ± 13.4
0.6(300)	70.6 ± 19.5
0.8(300)	167.9 ± 55.8

6.2 Prueba SEIRAS

La figura 28 muestra el espectro IR de la urea en esta sólido, se observa los picos a 1680, 1590, 1150 cm^{-1} relacionados a los estiramientos CO-N, N-H y C-N respectivamente.

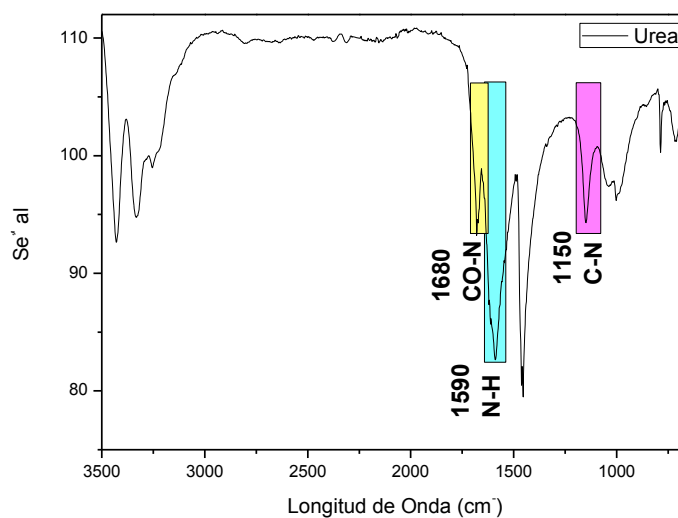


Figura 28. Espectro IR de la Urea

La figura 29 muestra el espectro IR de diversas soluciones de urea depositadas sobre sustrato FTO, se observó un desplazamiento en los picos a 14 cm^{-1} hacia mayor número de onda, este podría relacionarse a interacciones entre la urea y el óxido de estaño que conforma la superficie del FTO, esta interacción disminuye la energía de vibración de los diversos grupos funcionales. A su vez, las vibraciones CO-N y N-H, cercanas a los 1500 cm^{-1} , se solapan formando una sola señal.

En base a lo obtenido en la figura 29 se evaluó el rango de trabajo con este analito. Se observó que a partir de 80mM la urea cristaliza sobre la superficie del material lo cual dificulta su evaluación dado que aumenta las interacciones urea-urea y la intención es evaluar interacciones superficie-urea. Por otro lado, a concentraciones menores a 10mM , la señal es muy pobre para poder dilucidar un espectro. Por esta razón se empleó la solución 40mM para futuras pruebas.

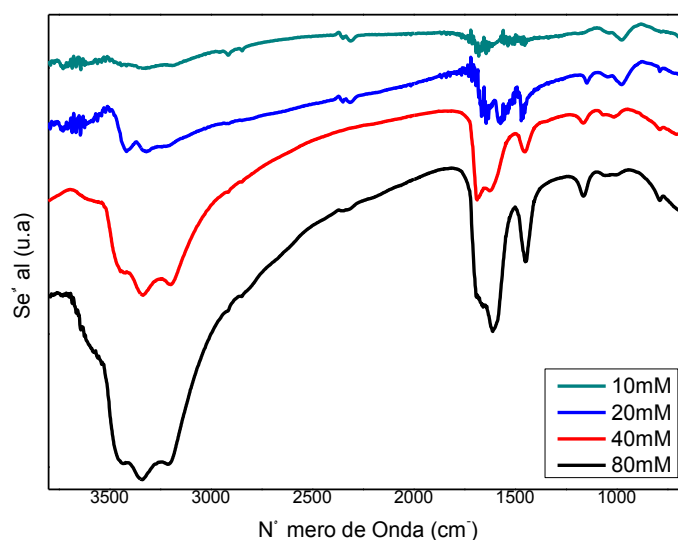


Figura 29. Espectro IR de Urea depositada sobre FTO a diferentes concentraciones.

Todas empleando 20 uL de solución etanólica de urea.

La figura 30 muestra el espectro SEIRAS sobre: películas de FTO/Cu electrodepositado a $-0.8V$ (línea azul), $-1V/-0.6V$ (línea roja) y FTO (línea negra) como blanco. El experimento se realizó por quintuplicado para garantizar la repetividad de la señal.

Se observó una gran diferencia en la línea base, siendo el espectro obtenido sobre película a $-0,8V$ el que presentó un gran aumento de la línea base a partir de los 2000 cm^{-1} , esto puede deberse a una formación de hidroxilo compuestos o especies carbonatadas sobre la superficie las cuales presentan señales en esa región, también puede deberse a efecto Scattering debido a la rugosidad de la superficie.

Por otro lado, el espectro obtenido sobre película a $-0.6V$ con pulso inicial de $-1.5V$ presentó una clara mejora, a comparación con el FTO, en definición de picos e intensidad.

La principal diferencia morfológica de ambas películas de cobre es su tamaño de partícula, siendo del primero de 167 nm y del último (que presentó una mejor respuesta) de 42 nm .

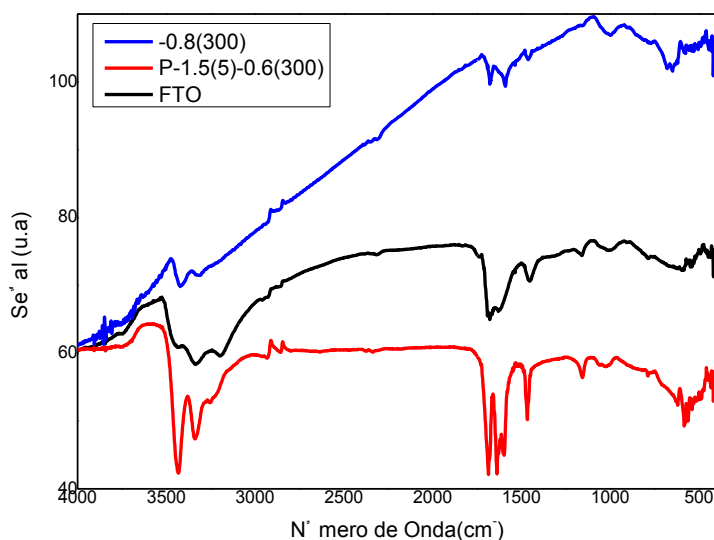


Figura 30. Espectro IR (SEIRAS) de Urea depositada sobre FTO/Cu depositado a $-0.8V$ por 300 segundos, Pulso de -1.5 V por 5 segundos seguido de $-0.6V$ por 300 segundos y FTO. Se depositó $20\mu\text{L}$ de solución urea a 40mM .

En base a lo antes expuesto, se evidencia las ventajas de la aplicación de altos voltajes al inicio de la electrodeposición. Según Natter, H. y Hempelmann de aplicarse pulsos de voltaje cortos (de hasta 1 segundo) se favorecería la homogeneidad del depósito. Sin embargo, al trabajar en este rango de tiempos el efecto del potencial se concentra en los bordes del sustrato y no en todo el material. Esto debido a que la carga eléctrica tiende a concentrarse en bordes y el sustrato FTO no es perfectamente liso.

La figura 31 y 32 muestran el espectro SEIRAS para películas FTO/Cu – urea, depositadas con pequeños tiempo de pulso inicial (entre 0.1 y 1 segundos), se notó la poca diferencia entre estas señales en comparación con el FTO – urea.

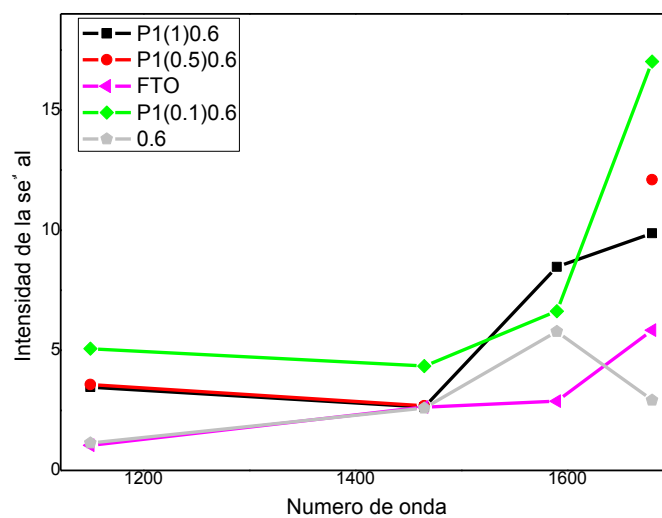


Figura 31. Intensidad de picos a 1145, 1464, 1588 y 1680 cm^{-1} sobre películas FTO/Cu a pequeños tiempos de pulso. Se aplicó 20uL de solución etanólica de urea a 40mM

Esta poca diferencia en los espectros nos indicaría que solo en los bordes del material se estaría viendo las ventajas de este método mas no en todo el material. De igual forma,

en la figura 32, se probó con dos películas, una sin aplicación de pulso y otra con pulso por 1 segundo, ambas se realizaron por quintuplicado para garantizar la reproducibilidad de la prueba.

De igual forma, no se evidencia una diferencia significativa, aunque la señal a 1000 cm^{-1} en la película con pulso aplicado si demuestra una pequeña mejora. En base a esto, se procedió a trabajar con tiempos más largos.

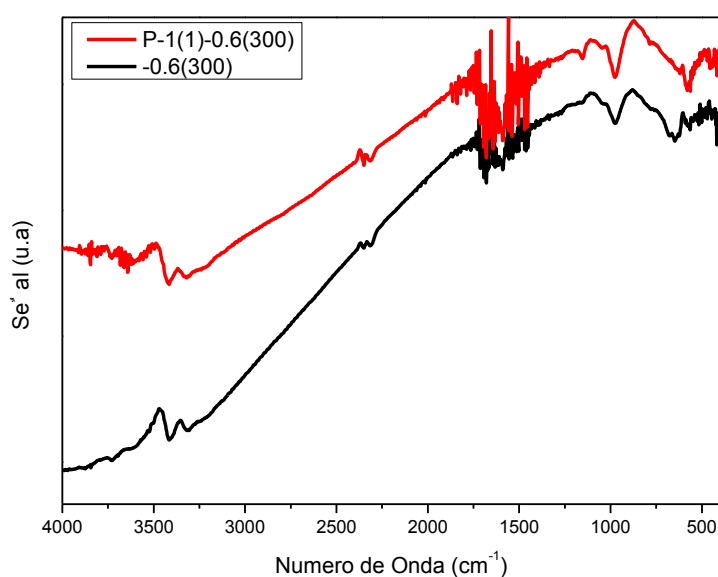


Figura 32. Espectro IR (SEIRAS) de Urea depositada sobre FTO/Cu depositado a -0.6V por 300 segundos, Pulso de -1 V por 1 segundo seguido de -0.6V por 300 segundos y FTO. Se depositó $20\mu\text{L}$ de solución urea a 40mM .

La figura 33 muestra la intensidad de 3 picos característicos de urea medidos sobre distintos sustratos FTO/Cu, depositados a distintas combinaciones de potencial y tiempos de pulso mayores a 1 segundo. Todas las películas ahí mostradas permitieron incrementar la señal en IR llegando hasta 12 veces para la señal a 1150 cm^{-1} con la película depositada a -1 V por 5 segundos seguido de -0.6V por 420 segundos, siendo esta vibración

característica del C-N. Todas las películas sintetizadas mostraron una ligera mejora en la señal.

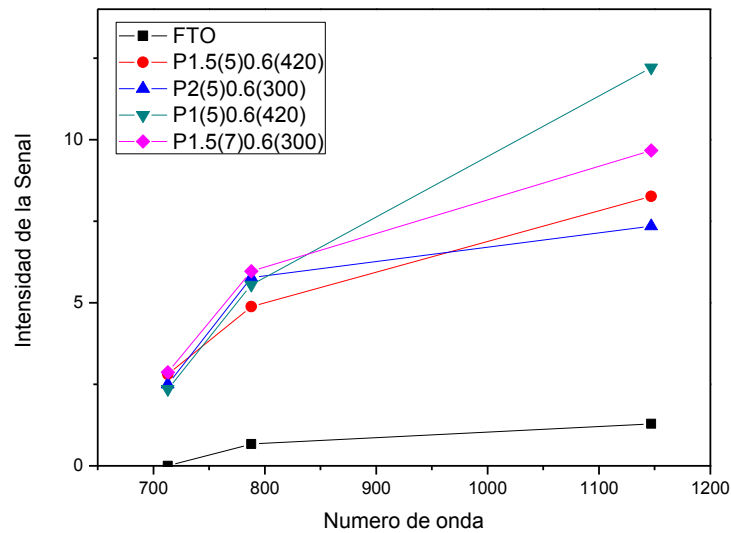


Figura 33. Intensidad de picos a 712, 789 y 1145 cm^{-1} sobre películas FTO/Cu a altos tiempo de pulso. Se aplicó 20uL de solución etanólica de urea a 40mM

La figura 34 y 35 muestran el espectro IR y Raman de urea sobre 2 tipos de película FTO/Cu. De estos dos espectros se muestra que la señal que más se intensificó en el IR (C=O y N-H) no aparece en el Raman, mientras que la señal menos intensificada en el IR (vibración C-N) sí tiene señal en el Raman. Esto debido a que la espectroscopia Raman no muestra enlaces químicos altamente polares (como los C=O).

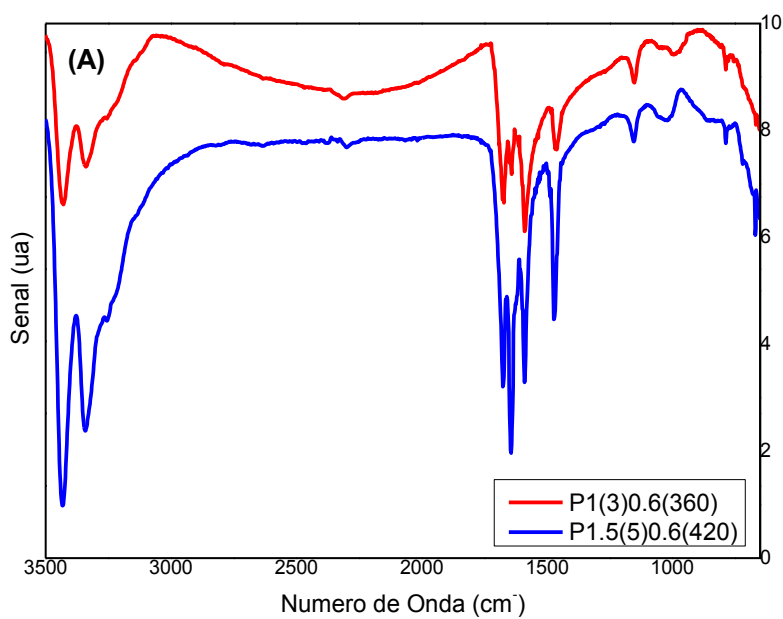


Figura 34. Espectro IR de urea sobre películas FTO/Cu generadas a P1(3)0.6(360) y P1.5(5)0.6(420). Se utilizó 20uL de solución 40 mM de Urea.

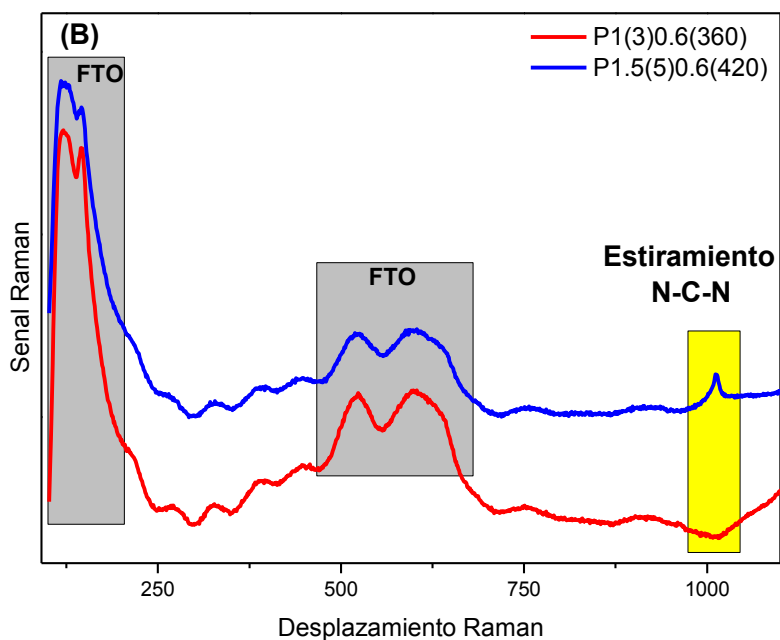


Figura 35. Espectro Raman de urea sobre películas FTO/Cu generadas a P1(3)0.6(360) y P1.5(5)0.6(420). Se utilizó 20uL de solución 40 mM de Urea.

De la figura 35 se observó una mayor señal proveniente de la película depositada con pulso de -1.5V. El mayor potencial estaría relacionado con un menor tamaño de partícula, lo cual daría más efecto plasmón, siendo este el responsable de la mejora de señal. Si bien la película con pulso a -1 V es capaz de mejorar la señal de urea en IR, no tiene la suficiente capacidad para generar un efecto SERS.

7 CONCLUSIONES

Empleando el modelo Scharifker-Hills se logró determinar que la Polivinil Pirrolidona aleja el perfil de corriente del modelo, llevándolo a valores más positivos. Por otro lado, se observó que los aditivos conteniendo grupos $-\text{COO}$, como el acetato, llevan el perfil de corriente a valores más negativo. Siendo la mezcla de ambos (48mM acetato de sodio y 0.5% en masa de Polivinil pirrolidona), una solución para poder modular el perfil de corriente a una nucleación homogénea.

Mediante la ecuación de Cottrel se observó que la Polivinil Pirrolidona disminuye la constante de difusión y, de esta forma, permite la deposición de partículas de menor tamaño llegando hasta 34 nm a 1% de PVP. Por otro lado, el acetato de sodio aumenta la difusión. Cinéticamente, cada aditivo (PVP y acetato) generan un crecimiento preferencial al plano (111), siendo el PVP el que más presenta esa preferencia. Esto se resume en una estructura más cubica, en lugar de piramidal.

Si bien tanto 48 mM de acetato y 16mM de citrato contienen el mismo contenido de grupos $-\text{COO}$, su efecto sobre la estructura de cobre es diferente, siendo mayor los efectos antes mencionados con acetato de sodio, posiblemente debido a la mayor movilidad que presentan los grupos acetato en comparación con citrato.

La aplicación de altos potenciales (de -1 a -2 V) permite disminuir el tamaño de partícula de 167 a 42 nm. Y a su vez, disminuir la desviación estándar de los tamaños de partícula de ± 55 a ± 9 nm. Por otro parte, la aplicación de pulsos por cortos periodos de tiempo, no tienen un efecto significativo sobre SEIRAS dado que el tiempo no es suficiente para generar depósitos en toda la superficie, quedándose sobre los bordes. Se determinó también que a partir de 3 segundos de pulso es suficiente para ver los efectos del mismo.

Depositando 20 uL de solución etanólica de urea 40 mM sobre las películas de FTO/Cu se logró incrementar la señal del analito (respecto al FTO sin modificaciones) en IR hasta 12 veces con la película P1(3)0.6(360) en un baño químico de 50 mM CuSO_4 , 1% PVP, 48 mM acetato de sodio y pH de 1.6. En cuanto a efecto SERS, con este analito no se logró evidenciar un gran cambio dado la polaridad.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Aranda-aguirre, A., Ojeda, J., Ferreira, J., Brito, D., Garcia-segura, S., Valnice, M., ... Alarcon, H. (2020). Photoelectrodes of Cu₂O with interfacial structure of topological insulator Bi₂Se₃ contributes to selective photoelectrocatalytic reduction of CO₂ towards methanol. *Journal of CO₂ Utilization*, 39(October 2019), 101154. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101154>
- Baruah, P. K., Singh, A., Rangan, L., Sharma, A. K., & Khare, A. (2018). Optimization of copper nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in distilled water as a viable SERS substrate for karanjin. *Materials Chemistry and Physics*, 220, 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.064>
- Boswell, J. (n.d.). *INSTRUMENTAL METHODS IN*.
- Bunaciu, A. A., & Aboul-enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction : Instrumentation and Applications Critical Reviews in Analytical Chemistry X-Ray Diffraction : Instrumentation and Applications, (May). <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- Chapus, L., Aubertin, P., Joiret, S., Lucas, I. T., Maisonhaute, E., & Courty, A. (2017). Tunable SERS Platforms from Small Nanoparticle 3D Superlattices: A Comparison between Gold, Silver, and Copper. *ChemPhysChem*, 18(21), 3066–3075. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700601>
- Dendisová, M., Němečková, Z., Člupek, M., & Prokopec, V. (2019). EC-SERS study of phenolic acids sorption behavior on Au, Ag and Cu substrates – Effect of applied potential and metal used. *Applied Surface Science*, 470(June 2018), 716–723. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.120>
- Dunwell, M., Yang, X., Setzler, B. P., Anibal, J., Yan, Y., & Xu, B. (2018). Examination of Near-Electrode Concentration Gradients and Kinetic Impacts on the Electrochemical Reduction of CO₂ using Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy. *ACS Catalysis*, 8, 3999–4008. research-article. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01032>
- Grujicic, D., & Pesic, B. (2002). Electrodeposition of copper : the nucleation mechanisms, 47, 2901–2912.
- Hamon, C., & Liz-marzán, L. M. (2018). *Journal of Colloid and Interface Science*

- Colloidal design of plasmonic sensors based on surface enhanced Raman scattering. *Journal of Colloid And Interface Science*, 512, 834–843. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.117>
- Haynes, C. L., Yonzon, C. R., Zhang, X., & Van Duyne, R. P. (2005). Surface-enhanced Raman sensors: Early history and the development of sensors for quantitative biowarfare agent and glucose detection. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(6–7), 471–484. <https://doi.org/10.1002/jrs.1376>
- He, J., Feng, H., Wang, T., Wang, T., & Zeng, H. (2018). Morphology - controlled Electrodeposition of Copper Nanospheres onto FTO for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201700344>
- Henry, W. A., Biris, A. S., Watanabe, F., Huntington, T. E., Owen, A. R., Price, A. S., ... Perry, D. A. (2016). Surface-enhanced infrared absorption studies of copper nanostructures formed by oblique-angle deposition. *Chemical Physics Letters*, 663, 111–114. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.09.083>
- Kang, Y., Wu, T., Chen, W., Li, L., & Du, Y. (2019). A novel metastable state nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy coupled with thin layer chromatography for determination of multiple pesticides. *Food Chemistry*, 270(June 2018), 494–501. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.070>
- Kim, D., Ko, Y., Kwon, G., Choo, Y., & You, J. (2018). Sensors and Actuators B : Chemical Low-cost , high-performance plasmonic nanocomposites for hazardous chemical detection using surface enhanced Raman scattering. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 274(March), 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.107>
- Lee, S., & Lee, J. (2018). Ethylene Selectivity in CO Electroreduction when using Cu Oxides: An In Situ ATR-SEIRAS Study. *ChemElectroChem*, 5(3), 558–564. <https://doi.org/10.1002/celec.201700892>
- Li-xu, W., & Xiu-e, J. (2012). Bioanalytical Applications of Surface-enhanced Infrared Absorption Spectroscopy. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 40(7), 975–982. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(11\)60556-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(11)60556-2)
- Li, Q., Wang, Y., Li, Y., Park, Y., Chen, Y., Wang, X., ... Jung, Y. M. (2018). Identification of native charge-transfer status of p-aminothiophenol adsorbed on noble metallic substrates by surface-enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 204, 532–536. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.063>
- Li, Q., Wang, Y., Li, Y., Park, Y., Chen, Y., Wang, X., ... Mee, Y. (2018). Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Identification of native charge-transfer status of p-aminothiophenol adsorbed on noble metallic substrates by surface-enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 204, 532–536. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.063>
- Li, Y., Wang, X., Zhou, T., Zhao, B., Li, Q., Sun, C., ... Jung, Y. M. (2017). Fabrication of novel compound SERS substrates composed of silver nanoparticles and porous gold nanoclusters: A study on enrichment detection of urea. *Applied Surface Science*, 427, 328–333. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.230>

- Markin, A. V., Markina, N. E., Popp, J., & Cialla-may, D. (2018). Copper nanostructures for chemical analysis using surface-enhanced Raman spectroscopy. *Trends in Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.09.004>
- Markina, N. E., Volkova, E. K., Zakharevich, A. M., Goryacheva, I. Y., & Markin, A. V. (2018). SERS detection of ceftriaxone and sulfadimethoxine using copper nanoparticles temporally protected by porous calcium carbonate, 2, 1–8.
- Martin, C. (2011). Spectroscopic study of SERS- and SEIRA-activity of copper large-scaled surface substrates prepared by electrochemical deposition : What is the role of oxidation – reduction cycle treatment ? *be*, 993, 410–419. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.11.019>
- Mezine, Z., Kadri, A., Hamadou, L., Benbrahim, N., & Chaouchi, A. (2018). Electrodeposition of copper oxides (Cu_xO_y) from acetate bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 817(March), 36–47. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.03.055>
- Nakamoto, K., & Brown, C. W. (2003). *Introductory Raman Spectroscopy*.
- Natter, H., & Hempelmann, R. (1996). Nanocrystalline Copper by Pulsed Electrodeposition: The Effects of Organic Additives, Bath Temperature, and pH, 3654(5), 19525–19532.
- Nicolet, T., & All, C. (2001). Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry.
- Nikoli, N. D., Popov, K. I., Pavlovi, L. J., & Pavlovi, M. G. (2006). Morphologies of copper deposits obtained by the electrodeposition at high overpotentials, 201, 560–566. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.12.004>
- Osawa, M., & Ataka, K. ichi. (1992). Electromagnetic mechanism of enhanced infrared absorption of molecules adsorbed on metal island films. *Surface Science*, 262(3). [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)90119-Q](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)90119-Q)
- Silva, M. F., Delmonde, M. V. F., Batista, B. C., Boscheto, E., Varela, H., & Camara, G. A. (2019). Oscillatory electro-oxidation of ethanol on platinum studied by in situ ATR-SEIRAS. *Electrochimica Acta*, 293, 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.019>
- Srinivasan, R., & Bapu, G. N. K. R. (2013). Effect of additives on electrodeposition of nickel from acetate bath : cyclic voltammetric study, 91(1). <https://doi.org/10.1179/0020296712Z.00000000062>
- Thomas, N. C. (2009). The early history of spectroscopy. *Journal of Chemical Education*, 68(8), 631. <https://doi.org/10.1021/ed068p631>
- Tsai, T. C., Liu, C. W., Wu, Y. C., Ondevilla, N. A. P., Osawa, M., & Chang, H. C. (2019). In situ study of EDC/NHS immobilization on gold surface based on attenuated total reflection surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (ATR-SEIRAS). *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 175(July 2018), 300–305. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.12.009>
- Wang, J., Cao, X., Li, L., Li, T., & Wang, R. (2013). Electrochemical seed-mediated growth of surface-enhanced Raman scattering active Au(111)-like nanoparticles on indium tin oxide electrodes. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(30), 15817–15828. <https://doi.org/10.1021/jp400633k>

- Yang, H., Liu, C., Tang, J., Jin, W., Hao, X., Ji, X., & Hu, J. (2018). Twinned copper nanoparticles modulated with electrochemical deposition for *in situ* SERS monitoring. *CrystEngComm*, 20(37), 5609–5618.
<https://doi.org/10.1039/C8CE01009A>
- Zhang, H., Zhang, W., Gao, X., Man, P., Sun, Y., Liu, C., ... Xu, Y. (2018). Formation of the AuNPs GO@MoS₂/AuNPs Nanostructures for the SERS Application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 282(October 2018), 809–817.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.095>
- Zhou, W., Apkarian, R. P., & Wang, Z. L. (n.d.). *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy*.