

ELECTRODEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOBRE HOPG. INFLUENCIA DEL ELECTROLITO SOPORTE

ELECTRODEPOSITION OF COPPER NANOPARTICLES ON HOPG. INFLUENCE OF THE SUPPORTING ELECTROLYTE

Noelia Zurita¹, Silvana G. García¹

(1) Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253,
8000 Bahía Blanca – Argentina
(email: sgarcia@criba.edu.ar)

Recibido: 04/11/2019 - Evaluado: 03/12/2019 - Aceptado: 31/12/2019

Se estudió la influencia del electrolito soporte en las etapas iniciales de la electrodeposición de cobre sobre grafito pirolítico altamente orientado, mediante técnicas electroquímicas convencionales. Las técnicas de microscopía SEM y AFM se emplearon para la caracterización de los depósitos generados. El proceso de electrocristalización se evaluó a partir de soluciones de CuSO_4 con distintos electrolitos soportes: Na_2SO_4 , H_2SO_4 , y la combinación de ambos. Los resultados voltamperométricos indicaron la respuesta típica de un proceso de nucleación y crecimiento controlado por difusión. El mayor valor del coeficiente de difusión se encontró para la solución conteniendo Na_2SO_4 . Las imágenes SEM y AFM revelaron que el mecanismo de nucleación del Cu es de tipo progresivo. La densidad de núcleos formados resultó menor para el electrolito combinado. Se evidenció, en el caso de la solución con Na_2SO_4 , la formación de aglomerados de partículas, mientras que para la solución con H_2SO_4 , se observaron, además, estructuras dendríticas.

ABSTRACT

The influence of the supporting electrolyte on the initial stages of copper electrodeposition on high oriented pyrolytic graphite was studied, by means of conventional electrochemical techniques. SEM and AFM microscopy techniques were used for the characterization of the generated deposits. The electrocrystallization process was evaluated from CuSO_4 solutions with different supporting electrolytes: Na_2SO_4 , H_2SO_4 , and the combination of both. The voltamperometric results indicated the typical response of a diffusion-controlled nucleation and growth process. The highest diffusion coefficient value was found for the Na_2SO_4 containing solution. SEM and AFM images revealed that the nucleation of Cu follows a progressive mechanism. The density of formed nuclei was lower for the combined electrolyte. In the case of the solution with Na_2SO_4 , the formation of particle agglomerates was evidenced, while for the solution with H_2SO_4 , dendritic structures were also observed.

Palabras clave: nanopartículas, electrodeposición, cobre, electrolito soporte
Keywords: nanoparticles, electrodeposition, copper, supporting electrolyte

INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas de cobre soportadas presentan propiedades electrocatalíticas favorables para distintas reacciones, en particular aquellas de interés medio ambiental (Wang *et al.*, 2018; Aguirre *et al.*, 2019; Hay *et al.*, 2019; Essousi *et al.*, 2019). Se ha demostrado, además, que la forma y el tamaño de las nanopartículas influyen considerablemente en las propiedades electrocatalíticas, y estos aspectos morfológicos pueden ser controlados modificando las condiciones en las cuales las nanopartículas son preparadas.

En este sentido, la formación de nanopartículas de cobre por electrodeposición presenta una ventaja adicional frente a otros métodos de obtención, ya que permite un mejor control cinético del proceso, y por ende de los depósitos formados. Los procesos de nucleación y crecimiento de los primeros núcleos metálicos formados sobre la superficie del sustrato son etapas críticas que determinan las propiedades físicas y químicas finales de los materiales electrodepositados (Budevski *et al.*, 1996; Budevski *et al.*, 2000) y son, por lo tanto, puntos fundamentales para la comprensión y el control de los parámetros de operación.

En trabajos previos publicados, relacionados con la electrodeposición de cobre sobre sustratos carbonosos, se reportaron diferencias en la estructura como resultado del cambio en las condiciones del proceso. En particular, se ha analizado la influencia de la fuente de cobre en la obtención de nanopartículas, considerando el uso de los distintos aniones NO_3^- , ClO_4^- y SO_4^{2-} en la sal de Cu^{2+} , los cuales producen cambios en la cinética de la electrodeposición, como así también en el tipo de crecimiento y la morfología del depósito de cobre.

Vazquez-Arenas *et al.* (2007), observaron que, en presencia de NO_3^- , se aprecian dos zonas de crecimiento de partículas de Cu sobre carbón vítreo (CV), una con cristales pequeños bien formados y otra con formas dendríticas. En cambio, con la presencia de iones SO_4^{2-} , los depósitos se distribuyeron en forma homogénea sobre la superficie carbonosa, registrando un mecanismo progresivo de crecimiento. En el caso del ClO_4^- , se obtuvieron resultados similares al SO_4^{2-} , mostrando una apariencia menos brillante y menos ordenada que en este último.

Por otro lado, Ghodbane *et al.* (2007) estudiaron la electrodeposición de películas delgadas de Cu sobre CV, comparando los efectos de los aniones NO_3^- and SO_4^{2-} en la sal de Cu^{2+} , en este caso, en presencia de H_2SO_4 como electrolito soporte. Estos autores reportaron tamaños de partículas menores y mayor rugosidad de la película depositada para el caso del nitrato en comparación con la sal de sulfato, la cual presentó, además, mayor distribución de tamaño de grano. En cuanto al mecanismo de nucleación, se encontró en ambos sistemas que, dependiendo del potencial aplicado, el Cu nuclea de acuerdo al modo instantáneo, o bien la nucleación puede interpretarse como progresiva. Esto es, dichos sistemas generaron el mismo tipo de nucleación para cada valor de potencial aplicado, independientemente de la fuente de cobre empleada. En otros estudios sobre sistemas similares se demostró que el agregado de aditivos, Cl^- y polietilenglicol, tampoco modifica los mecanismos de nucleación (Huang *et al.*, 2006). En el caso de un electrodo de CV no modificado y modificado con compuestos de Selenio, la nucleación en presencia de H_2SO_4 , analizada en la región de sobrepotenciales, sigue un mecanismo tipo 3D instantáneo y crecimiento controlado por difusión de Cu (Simkūnaitė *et al.*, 2015).

Otros parámetros del proceso de electrodeposición de Cu fueron analizados para el sistema CV/ CuSO_4 (Grujicic & Pesic, 2002), entre ellos, la concentración de la solución de cobre, el potencial de deposición, el pH de la solución y la presencia de un electrolito soporte. En todos los casos, se encontró una fuerte influencia de estos parámetros, por ejemplo, el aumento de pH y de la concentración de Cu genera texturas más rugosas y menor densidad de población de los depósitos; el efecto contrario se encuentra con el aumento del potencial de deposición y con la presencia de Na_2SO_4 como electrolito soporte. Sobre este último parámetro, no se reportó un comportamiento concluyente. El pH, además tiene un marcado efecto sobre el mecanismo de nucleación. Se encontró para el sistema sin electrolito soporte, a pH ácidos, que el crecimiento sigue un mecanismo instantáneo; mientras que el sistema con electrolito soporte reportó, para pH=1-2, un comportamiento intermedio comenzando como progresivo y luego desplazándose a instantáneo, y a pH=3, se comportó como

puramente progresivo. En este caso, se puede evidenciar que la presencia del electrolito soporte modifica el mecanismo de nucleación para este sistema.

Por lo antes expuesto, se propuso en el presente trabajo comparar el desempeño de distintos electrolitos soportes en los estadíos iniciales de la electrodeposición de cobre sobre HOPG, a partir de CuSO_4 como solución base. El análisis se llevó a cabo mediante técnicas electroquímicas convencionales (voltamperometría cíclica y cronoamperometría) y la caracterización de los depósitos formados mediante microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) y microscopía de fuerzas atómicas (Atomic Force Microscopy, AFM).

MATERIALES Y METODOS

La formación por electrodeposición de partículas de Cu se efectuó a partir de las siguientes soluciones electrolíticas:

Solución (i): 1 mM CuSO_4 + 0,1 M Na_2SO_4 (pH= 4,66)

Solución (ii): 1 mM CuSO_4 + 0,1 M H_2SO_4 (pH= 0,95)

Solución (iii): 1 mM CuSO_4 + 0,1 M Na_2SO_4 + 0,1 M H_2SO_4 (pH= 1,10)

Estas soluciones fueron preparadas con reactivos ultrapuros (Merck, Darmstadt) y agua tridestilada, y previo a cada experiencia fueron desaireadas mediante burbujeo con nitrógeno. La conductividad de las soluciones se midió con un conductímetro portátil modelo STAR A 122.A Orion 3-Star Plus Portable.

El electrodo de trabajo utilizado fue una placa de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) de grado SPI-2, cuya superficie fue preparada mediante clivaje de las capas superiores usando cinta adhesiva. El electrodo fue introducido en una funda de teflón, dejando un área expuesta a la solución de $0,1633 \text{ cm}^2$.

Las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría se emplearon para el análisis de la cinética de la electrodeposición de Cu sobre HOPG en los distintos electrolitos investigados. Estas mediciones se llevaron a cabo en una celda electroquímica convencional, utilizando un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) y una lámina de Pt como contraelectrodo. Todos los potenciales de electrodo mencionados en el trabajo están referidos a ese electrodo de referencia. El equipo utilizado fue un potencióstato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research Model 273 A controlado con una computadora.

Los depósitos de Cu fueron generados mediante escalones simples de potencial y caracterizados mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM) usando un microscopio AFM Nanoscope III (Digital Instruments, Santa Barbara, USA) operado ex-situ en modo contacto, y microscopía de barrido electrónico (SEM) usando un microscopio Zeiss MA 10.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Voltamperometría cíclica

En una primera etapa, se evaluó mediante voltamperometría cíclica, el proceso de electrodeposición de Cu sobre HOPG, a partir de soluciones conteniendo 1 mM CuSO_4 con distintos electrolitos soportes: Na_2SO_4 , H_2SO_4 , y la combinación de ambos, Na_2SO_4 y H_2SO_4 .

La respuesta voltamperométrica para las tres soluciones estudiadas se muestra en la Figura 1, presentando características similares. Durante el barrido en sentido negativo, se observa el pico de densidad de corriente correspondiente a la reducción del ion Cu^{2+} presente en la solución a Cu metálico. La existencia de un lazo de histéresis durante el barrido anódico es un rasgo característico de los procesos de nucleación tridimensional (3D) y crecimiento controlado por difusión. La oxidación de los cristalitos de Cu formados previamente está

relacionada con el pico anódico bien definido, cuyo máximo aparece prácticamente al mismo potencial ($0,092 \leq E/V \leq 0,102$) en los distintos medios. Estos resultados están en concordancia con los reportados por otros autores para la deposición de Cu sobre carbón vítreo y HOPG en soluciones de perclorato y soluciones conteniendo distintas concentraciones de Cu en solución a diferentes pH (García-Rodríguez *et al.*, 2012; Grujicic & Pesic, 2002).

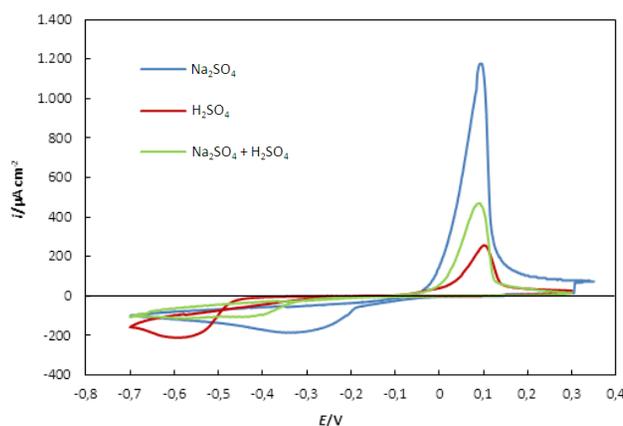


Fig. 1: Voltamperogramas cíclicos para los sistemas HOPG/ 1 mM CuSO_4 con distintos electrolitos soporte: 0,1 M Na_2SO_4 , 0,1 M H_2SO_4 y 0,1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1$ M H_2SO_4 . $T=298$ K. $|dE/dt|=20$ mV/s.

Es importante destacar que en el caso del uso del Na_2SO_4 como electrolito soporte, el inicio de la deposición de Cu ocurre a valores de potencial más positivos que en los otros dos casos ($E_0 \approx 0$ V). Este comportamiento puede explicarse debido a que la presencia de Na_2SO_4 aumenta la conductividad eléctrica de la solución y por lo tanto, la migración de iones Cu^{2+} hacia la superficie del HOPG se ve favorecida. La conductividad medida de esta solución es de 15,71 mS/cm.

Para la segunda solución utilizada, 1 mM $\text{CuSO}_4 + 0,1$ M H_2SO_4 , el comienzo de la deposición de Cu ocurre a $E_0 = -0,180$ V. Este hecho podría explicarse teniendo en cuenta la distribución de especies en solución, por medio de la cual el H_2SO_4 que se disocia en soluciones acuosas en H^+ y iones HSO_4^- a pH muy ácidos (Casas *et al.*, 2000), y los iones SO_4^{2-} provenientes de la sal, forman iones bisulfato, disminuyendo así la concentración de H^+ , y reduciendo la conductividad eléctrica. Sin embargo, éste no sería el caso en estudio, debido a que la concentración de sulfato de cobre es muy baja y los iones H^+ siguen siendo el principal contribuyente a la conductividad de la solución. Esto se comprobó con mediciones de conductividad que arrojó un valor de 45,1 mS/cm.

Por lo tanto, con respecto al comportamiento observado, se infiere que parte de los iones SO_4^{2-} pueden adsorberse sobre la superficie del sustrato carbonoso reduciendo los sitios activos para la formación de los núcleos de Cu. Esta suposición se basa en publicaciones previas de distintos autores. Ghodbane *et al.* (2007) demostraron que la electrodeposición de Cu sobre HOPG en presencia de CuSO_4 en 1,8 M H_2SO_4 , induce la codeposición de iones sulfato. Los resultados obtenidos utilizando la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo revelaron un aumento de la masa de Cu depositado mayor que la esperada por la ley de Faraday, confirmando la adsorción específica de los aniones durante la deposición metálica. Este fenómeno fue confirmado también por mediciones de espectroscopías de energía dispersiva de rayos X y fotoelectrónica de rayos X.

Por otro lado, Vázquez-Arenas *et al.* (2007) demostraron, mediante el análisis de los resultados de disco rotante y transientes potencioestáticos, que la modificación en el mecanismo de reducción de Cu^{2+} a partir de una

solución 0,1M CuSO₄ con la adición de H₂SO₄ para obtener 1M de SO₄²⁻ y ajustando el pH a 3, con respecto a la misma solución pero conteniendo 0,1M ClO₄⁻, se debe probablemente a la adsorción de SO₄²⁻ sobre el sustrato de carbón vítreo, porque disminuye la actividad de iones y aumenta el sobrepotencial de concentración de Cu²⁺. Danilov *et al.* (2002), investigaron los estadios iniciales de la electrodeposición de cobre mediante voltamperometría cíclica sobre un electrodo rotante y estacionario de disco-anillo de carbón vítreo, a partir se electrolitos con distintos grados de acidez y demostraron que la velocidad de deposición de Cu en la solución de pH=0,3 es más baja que para una solución débilmente ácida de pH=3,7, a expensas de la adsorción de iones sulfato sobre el sustrato y también sobre los cristallitos formados. En relación con este último hecho, Hope y Woods (2004), llevaron a cabo estudios en tiempo real sobre la electrodeposición de Cu a partir de soluciones de ácido sulfúrico, mediante espectroscopía Raman en tiempo real, y observaron el espectro de sulfato durante el proceso de electrodeposición de Cu sobre electrodos de Cu.

De todos modos, para las soluciones de Na₂SO₄ y H₂SO₄, los valores de la máxima densidad de corriente de reducción alcanzada resultan relativamente similares, con una caída de densidad de corriente más abrupta en la solución de ácido.

Para la tercera solución, cuya conductividad es de 49,6 mS/cm, cuando ambos electrolitos soporte están presentes, los iones SO₄²⁻ provenientes del Na₂SO₄ incrementan la concentración de los aniones adsorbidos en la superficie. Por esta razón, se alcanza en este caso la menor densidad de corriente catódica. Para este sistema, el comienzo de la electrodeposición ocurre aproximadamente a E₀=-0,110 V. En la Tabla 1 se muestran los valores de potenciales correspondientes al inicio de la deposición (E₀) y al pico catódico (E_{pc}), y los de la densidad de corriente máxima alcanzada en dicho punto (i_{pc}). Se evidencia que para la solución sin H₂SO₄ como electrolito soporte, si bien se alcanza una corriente máxima de -185,55 μA cm⁻², menor a la correspondiente para la que solución que contiene ácido, la reacción de reducción ocurre antes, esto es, a valores de potencial más positivos.

Con el fin de analizar el tipo de control que presenta la reacción de reducción de Cu²⁺ sobre HOPG, se llevaron a cabo una serie de voltamperogramas cíclicos en las tres soluciones electrolíticas a distintas velocidades de barrido, los cuales se registran en la Figura 2. Se observa un desplazamiento del potencial del pico catódico con la variación de la velocidad de barrido, modificándose sólo ligeramente el correspondiente al pico anódico. Se encontró, además, una variación lineal de la densidad de corriente del pico catódico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, indicando que el proceso está controlado por difusión (Bard & Faulkner, 2001). Por lo tanto, se puede sugerir que el electrolito soporte en las proporciones indicadas, no influye en el control de la reacción estudiada.

Por otra parte, en los voltamperogramas obtenidos en las soluciones que contienen ácido (Fig. 2 b y c) se observa en algunos casos la presencia de dos picos de reducción. Generalmente, en medios no complejantes para la especie electroactiva, se evidencia un solo pico catódico como resultado del proceso de electroreducción de Cu²⁺, y se acepta que ocurre en una etapa global vía 2 electrones. Sin embargo, es bien sabido que, en medio ácido, la electrodeposición de Cu puede considerarse que ocurre en dos etapas consecutivas de transferencia de electrones a través de la especie Cu⁺ como intermediario soluble (Vazquez-Arenas *et al.*, 2007), el cual es inestable, y son las siguientes:



Por otro lado, la existencia de la reacción de transferencia de carga Cu²⁺/Cu⁺ también fue reportada por Milchev & Zapryanova (2006) para la nucleación y crecimiento de cristales de Cu sobre CV bajo condiciones potencioestáticas, en soluciones ácidas de Cu con sulfatos. Por lo tanto, se puede inferir que el primer pico de reducción estaría asociado a la formación del Cu (I). El segundo pico es atribuido al proceso de reducción del intermediario a Cu metálico, y es el que se considera para el análisis difusional.

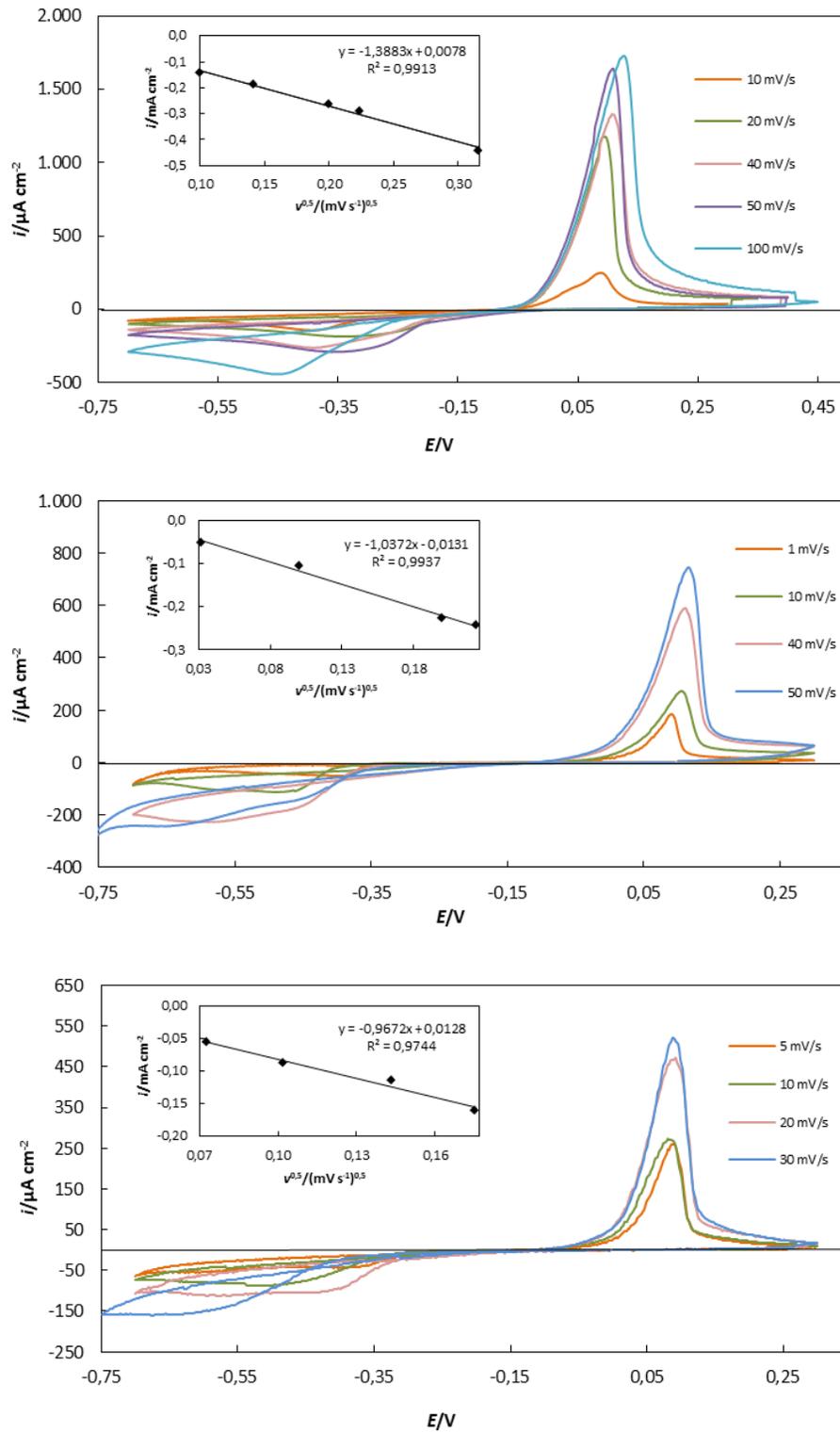


Fig. 2: Serie de voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido para el sustrato de HOPG en (a) 1 mM CuSO_4 + 0,1 M Na_2SO_4 , (b) 1 mM CuSO_4 + 0,1 M H_2SO_4 y (c) 1 mM CuSO_4 + 0,1 M Na_2SO_4 + 0.1 M H_2SO_4 . $T=298$ K.

Cronoamperometría

En esta etapa, el fenómeno de nucleación de los nanocristales de Cu sobre HOPG fue estudiado a través de los transitorios de corriente obtenidos a distintos valores de potencial (Figura 3), utilizando las tres soluciones anteriormente especificadas. Las características de estos registros indican que la electrodeposición de Cu sigue un comportamiento de nucleación y crecimiento 3D, controlado por difusión, corroborando los resultados voltamperométricos. Se observa inicialmente un aumento de corriente debido a la formación y crecimiento de núcleos discretos de Cu. Posteriormente, se produce el solapamiento de las zonas de difusión entre los núcleos adyacentes y la corriente alcanza un máximo, disminuyendo luego en forma inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo según la ecuación de Cottrell (Grujicic & Pesic, 2002). En el caso de la solución conteniendo Na_2SO_4 (Figura 3 a), se observaron valores mayores de densidad de corriente para las mismas zonas de potencial (antes del máximo de corriente, en el pico y luego del pico de corriente), registrándose el máximo de corriente a menores tiempos de deposición, en comparación con las otras soluciones (Figura 3 a y b)).

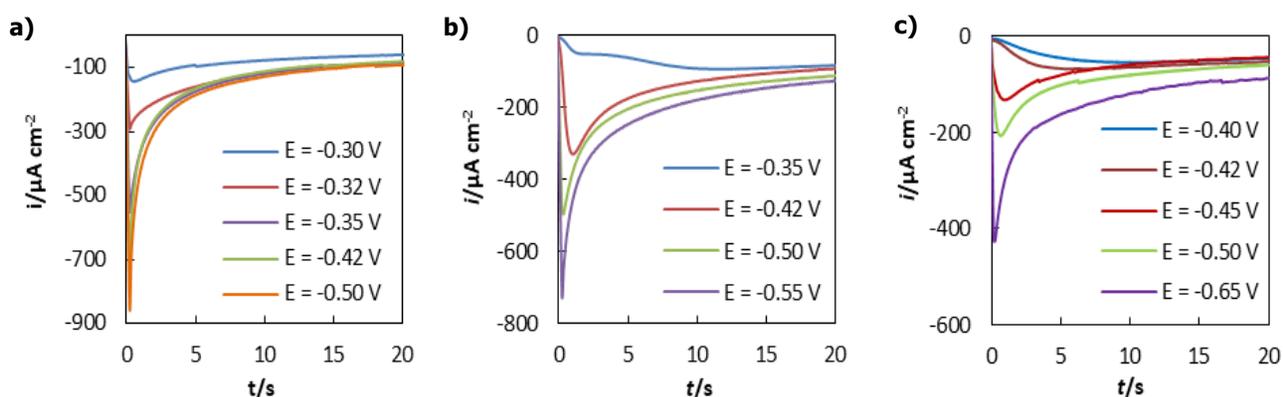


Fig. 3: Familia de transientes $i-t$ para la nucleación de Cu sobre HOPG en (a) 1 mM CuSO_4 + 0,1 M Na_2SO_4 , (b) 1 mM CuSO_4 + 0,1 M H_2SO_4 y (c) 1 mM CuSO_4 + 0,1 M Na_2SO_4 + 0,1 M H_2SO_4 .

En el transitorio de corriente a $E=-0,35\text{V}$, para la solución 1 mM CuSO_4 + 0,1 M H_2SO_4 , se evidencian dos picos de corriente que están en concordancia con lo observado en el voltamperograma cíclico. De acuerdo con lo explicado anteriormente, el primer pico estaría asociado a la formación del Cu (I). El segundo pico es atribuido al proceso de reducción del intermediario a Cu metálico. Para los transitorios de corriente realizados a valores de potenciales más negativos, la contribución al proceso de reducción de la primera reacción ocurre a tiempos muy cortos y prácticamente desaparece, y la corriente del transitorio se debe prácticamente a la formación de cristalitas tridimensionales.

La formación de iones univalentes de Cu durante la electrodeposición podría considerarse como consecuencia de la adsorción de aniones sulfato sobre la superficie, previniendo la descarga de iones Cu^{2+} , y provocando una disminución en la corriente asociada con la reacción (1), y tiene por lo tanto influencia en la formación de los núcleos metálicos.

El transitorio de corriente correspondiente al valor de potencial más negativo fue usado para determinar el coeficiente de difusión de Cu, mediante la ecuación de Cottrell para difusión planar semiinfinita. Los datos calculados se presentan en la Tabla 1. El valor mayor del coeficiente de difusión se obtuvo para la solución conteniendo Na_2SO_4 , siendo $D=1,58 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-2}$. De todos modos, todos los valores están en concordancia con valores reportados por otros autores (Vazquez-Arenas *et al.*, 2007; Grujicic & Pesic, 2002).

Tabla 1: Parámetros característicos y coeficientes de difusión calculados para las tres soluciones analizadas.

	i) 0,1 M Na ₂ SO ₄	(ii) 0,1 M H ₂ SO ₄	(iii) 0,1 M Na ₂ SO ₄ + 0,1 M H ₂ SO ₄
E_0/V	0,000	-0,180	-0,110
E_{pc}/V	-0,347	-0,596	-0,576
$i_{pc}/\mu A\ cm^{-2}$	-185,55	-211,27	-113,90
$D/cm^2\ s^{-1}$	$1,58 \times 10^{-5}$	$1,05 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^{-6}$

Análisis morfológico de los depósitos

Las técnicas de caracterización AFM y SEM se emplearon para evaluar los cambios morfológicos de los depósitos de Cu sobre HOPG. La figura 4 muestra imágenes SEM de las partículas de Cu obtenidas luego de aplicar un pulso potencioestático simple desde un valor inicial $E_i=0$ V hasta un valor final E_f , diferente para cada solución, durante 120 s. El valor de este último potencial se tomó en una región similar en cada caso, esto es, luego del pico de corriente catódica, para fines comparativos. Se observaron depósitos de Cu de distinto tamaño distribuidos aleatoriamente sobre la superficie del sustrato, correspondiente a una nucleación de tipo progresiva, en la cual se forman partículas individuales que crecen a diferentes tiempos, resultando en una heterogeneidad de tamaño.

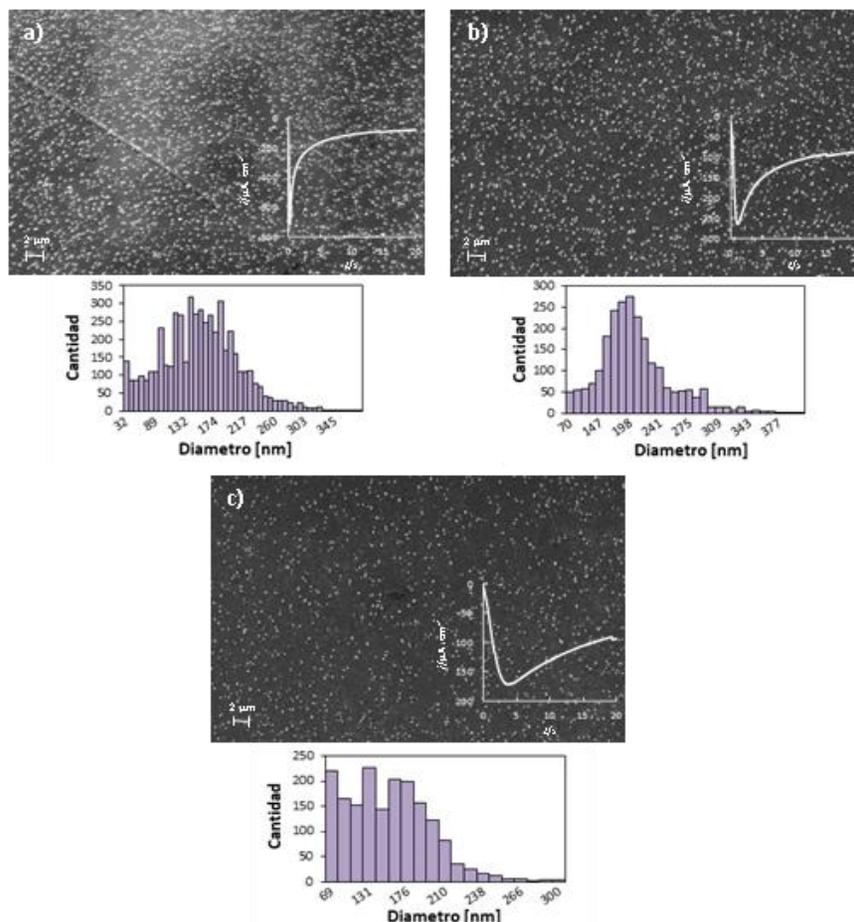


Fig. 4: Imágenes SEM e histogramas obtenidos luego de aplicar un pulso potencioestático al HOPG en: (a) 1 mM CuSO₄ + 0,1 M Na₂SO₄, (b) 1 mM CuSO₄ + 0,1 M H₂SO₄ y (c) 1 mM CuSO₄ + 0,1 M Na₂SO₄ + 0,1 M H₂SO₄. Interior: transitorio de corriente correspondiente.

La figura 4 muestra las imágenes SEM para los distintos casos analizados y la correspondiente distribución de tamaños de partícula de los depósitos de cobre. En el caso de la solución conteniendo solo Na_2SO_4 ($E_f = -0,42\text{V}$ durante 120 s), la densidad de núcleos es alta (Figura 4 a), en concordancia con los transitorios de corriente en los cuales la corriente catódica es mayor y por lo tanto, la cantidad de cristalitas metálicas también. Las partículas presentan morfología 3D y se encuentran distribuidas uniformemente sobre el sustrato, y principalmente en bordes de escalón ó imperfecciones del HOPG, que actúan como sitios activos para la electrodeposición de Cu.

La Figura 4 b muestra los depósitos de Cu obtenidos al aplicar un pulso potencioestático al electrodo en la solución ácida ($E_f = -0,58\text{V}$ durante 120 s), evidenciándose una distribución de partículas similar, mientras que para la solución combinada ($E_f = -0,55\text{V}$ durante 120 s) (Figura 4 c) se observa una densidad de núcleos menor en la superficie de HOPG, en concordancia con los resultados voltamperométricos, y gran dispersión de tamaños.

De acuerdo a los histogramas obtenidos, los diámetros de partículas generadas con la solución (ii), fueron mayores, aproximadamente 200 nm, mientras que para las soluciones (i) y (iii) los diámetros de partículas fueron 152 nm y 147 nm, respectivamente (promedios ponderados).

Para las dos soluciones con resultados más favorables (distribución uniforme de depósitos metálicos sobre la superficie de HOPG y tamaños de partícula similares, se observó mediante AFM ex-situ (Figura 5), que los depósitos de encuentran formando trímeros o aglomerados (Figura 5 a) y en la presencia de ácido, se observa además cristales con estructura dendrítica (Figura 5 b).

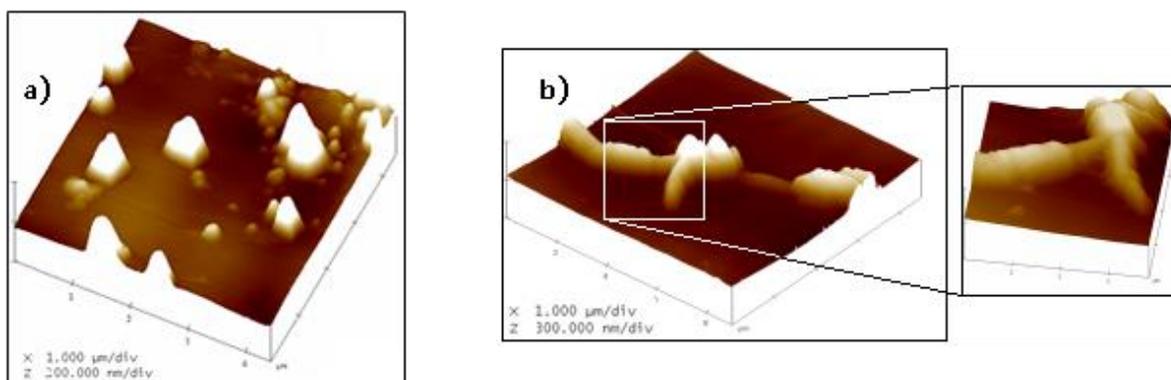


Fig. 5: Imágenes AFM ex-situ de los depósitos de Cu: a) aglomerados de partículas, solución 1 mM CuSO_4 + 0,1 M Na_2SO_4 , y b) estructuras dendríticas, solución 1 mM CuSO_4 + 0,1 M H_2SO_4 , y zona de mayor magnificación.

CONCLUSIONES

Los resultados de voltamperometría cíclica revelaron que, dentro de la región de potenciales analizado, la cinética de electrodeposición de Cu sobre HOPG en los distintos electrolitos soporte analizados, sigue un mecanismo de nucleación sobre sitios activos y crecimiento de cristales controlado por difusión. Se encontró que el empleo de Na_2SO_4 , presenta los mejores resultados debido a que el proceso de formación de núcleos metálicos comienza a valores más positivos de potencial (menor sobretensión) y, por otro lado, se obtuvo el mayor coeficiente de difusión para la especie Cu^{2+} ($D = 1,58 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Las imágenes de SEM y AFM mostraron partículas de Cu de distinto tamaño distribuidas al azar sobre el sustrato de HOPG, demostrando que el mecanismo de nucleación es de tipo progresivo. Para la solución electrolítica conteniendo Na_2SO_4 se observó la formación de aglomerados de partículas, mientras que para la solución con H_2SO_4 , se encontraron, además, depósitos con estructuras dendríticas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur por el apoyo financiero a este trabajo. N. Zurita agradece la beca otorgada por CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia. de Buenos Aires).

REFERENCIAS

- Aguirre, M.C., Urreta, S.E. & Gómez, C.G. (2019). A Cu²⁺- Cu/glassy carbon system for glyphosate determination. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 284, 675-683.
- Bard, A.J & Faulkner, L.R (2001). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Chap. 6, p. 236. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Budevski, E., Staikov, G. & Lorenz, W.J. (1996). *Electrochemical Phase Formation and Growth*. 1st ed. Weinheim: VCH.
- Budevski, E., Staikov G. & Lorenz W.J. (2000). Electrocrystallization: Nucleation and growth phenomena. *Electrochim. Acta*, 45(15-16), 2559-2574.
- Casas, J.M., Alvarez, F. & Cifuentes, L. (2000). Aqueous speciation of sulfuric acid-cupric sulfate solutions. *Chemical Engineering Science*, 55, 6223-6234.
- Danilov, A.I., Molodkina, E.B. & Polukarov, Y.M. (2002). Initial Stages of Copper Electrocrystallization on a Glassy-Carbon Ring-Disk Electrode from Sulfate Electrolytes of Various Acidity: A Cyclic Voltammetry Study. *Russian Journal of Electrochemistry*, 38 (7), 732-742.
- Essousi, H., Barhoumi, H., Bibani, M., Ktari, N., Wendler, F., Al-Hamry, A., *et al.* (2019). Ion-Imprinted Electrochemical Sensor Based on Copper Nanoparticles-Polyaniline Matrix for Nitrate Detection. *Journal of Sensors*, 2019, 1-14.
- García-Rodríguez, D.E., Mendoza-Huizar, L.H., Ríos-Reyes, C.H. & Alatorre-Ordaz M.A. (2012). Copper electrodeposition on glassy carbon and highly oriented pyrolytic graphite substrates from perchlorate solutions. *Quim. Nova*, 35 (4), 699-704.
- Ghodbane, O., Roué, L. & Bélanger, D. (2007). Copper electrodeposition on pyrolytic graphite electrodes: Effect of the copper salt on the electrodeposition process. *Electrochim. Acta*, 52, 5843-5855.
- Grujicic, D. & Pesic, B. (2002). Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. *Electrochim. Acta*, 47, 2901-2912.
- Hay, C.E., Lee, J. & Silvester, D.S. (2019). Formation of 3-Dimensional Gold, Copper and Palladium Microelectrode Arrays for Enhanced Electrochemical Sensing Applications. *Nanomaterials*, 9, 1170-1186.
- Hope, G.A. & Woods, R. (2004). Transient Adsorption of Sulfate Ions during Copper Electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.*, 151 (9), C550-C553.
- Huang, L., Yang, F.-Z., Xu, S.-K. & Zhou, S.-M. (2006). Electrochemical nucleation and growth of copper on HOPG in presence of PEG and chloride ions as additives. *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*, 84, 47-51.

Milchev A. & Zapryanova T. (2006). Nucleation and growth of copper under combined charge transfer and diffusion limitations: Part I. *Electrochim. Acta*, 51, 2926-2933.

Šimkūnaitė, D., Valsiūnas, I., Jasulaitienė, V. & Selskis, A. (2015). The initial stages of copper deposition onto glassy carbon electrode modified with selenium compounds. *Chemija*, 26 (4), 229–237.

Vazquez-Arenas, J., Vazquez, G., Meléndez, A.M. & González, I. (2007). The effect of the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ step on copper electrocrystallization in acid noncomplexing electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 154 (9), D473-D481.

Wang, L., Kim, J. & Cui, T. (2018). Self-assembled graphene and copper nanoparticles composite sensor for nitrate determination. *Microsystem Technologies*, 24 (9), 3623–3630.

