

OBTENCIÓN DE SUPERFICIES DE COBRE NANO-RUGOSAS GENERADAS POR
CICLOS DE ÓXIDO-REDUCCIÓN PARA SU APLICACIÓN EN SERS

WILLIAM MIGUEL RAMÍREZ SANTANDER

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2017

OBTENCIÓN DE SUPERFICIES DE COBRE NANO-RUGOSAS GENERADAS POR
CICLOS DE ÓXIDO-REDUCCIÓN PARA SU APLICACIÓN EN SERS

WILLIAM MIGUEL RAMÍREZ SANTANDER

Trabajo de grado de investigación para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico

Director

ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES

Dr. en Ciencias Químicas, Químico (UIS)

Directora

MARÍA ESTHER MATA ZAMORA

Dra. en Ciencias, Física (UNAM)

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2017

DEDICATORIA

Esta tesis de grado la dedico primeramente a Dios, quien es el que me ha permitido cumplir todas mis metas, orientándome por el mejor camino y poniéndome en la vida persona que me ayudan a formarme como persona y como profesional.

A mis padres Reynaldo y Claudia, por su apoyo incondicional en todo momento, por creer en mí y brindarme siempre lo mejor, a mis hermanas porque siempre han estado al lado mío cuando las he necesitado y mi abuelita Argenida quien con su gran sabiduría e inteligencia me ha mostrado que nada en la vida es imposible y que todo se puede lograr si lo hacemos con dedicación y de la mano de Dios.

A mis amigos y compañeros de escuela con los que compartí tantos momentos inolvidables.

AGRADECIMIENTOS

Al profesor y amigo, el Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes por confiar en mí y apoyarme en este proyecto de investigación, a su grupo de trabajo, al Centro de Materiales y Nanociencia CMN y al Laboratorio de Electroquímica en el Parque Tecnológico Guatiguará, UIS.

A la Dra. María Esther Mata Zamora por brindarme la posibilidad de trabajar con ella en el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico CCADET de la UNAM.

A mi segundo hogar, la Universidad Industrial de Santander UIS por acogerme por estos 5 años y formarme profesionalmente para afrontar de la mejor manera los retos con los que me enfrentaré en un futuro.

A la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por hacer de mí una persona competente y capacitada para abordar cualquier situación de mi vida personal y profesional.

A la Universidad Nacional Autónoma de México UNAM, por hacerme miembro de tan grande casa de estudios y permitirme realizar una estancia de investigación.

A mi familia, por siempre estar conmigo, creer en mí y apoyarme en todas las situaciones por las que he pasado en mi vida.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. ANTECEDENTES	14
2. OBJETIVOS	17
2.1. OBJETIVO GENERAL	17
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICOS	17
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	18
3.1. PREPARACIÓN DE LÁMINAS DE COBRE	18
3.2. METALOGRAFÍA DE LAS LÁMINAS	19
3.3. PREPARACIÓN DE SUPERFICIES NANO-RUGOSAS	19
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS SUPERFICIES DE COBRE	19
3.5. ELABORACIÓN DE DIAGRAMAS TIPO POURBAIX	19
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
4.1. EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS SOBRE EL TAMAÑO DE GRANO	21
4.2. OBTENCIÓN ELECTROQUÍMICA DE SUPERFICIES NANO-RUGOSAS	22
4.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS SUPERFICIES A LA ESCALA NANO	26
5. CONCLUSIONES	33
6. RECOMENDACIONES	34
REFERENCIAS	35
BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA	39

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Tratamientos térmicos realizados a las láminas.	18

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Celda electroquímica de 3 electrodos usada para generar la rugosidad. 20
- Figura 2. Diagrama de flujo de la metodología seguida en la investigación. 20
- Figura 3. Micrografías de a) una muestra de cobre sin tratamiento térmico, y aquellas tratadas en las siguientes condiciones: b) 300°C, 20 min, c) 300°C, 60 min, d) 500°C, 20 min, e) 500°C, 60 min, obtenidas después de ser atacadas con cloruro férrico. En la parte inferior de cada micrografía se muestra el número que identifica a cada muestra. Aumento 200x 21
- Figura 4. Etiquetas usadas para nombrar las condiciones de la modificación electroquímica superficial realizada a las muestras designadas en la tabla 1. 22
- Figura 5. Voltamperogramas obtenidos mediante ciclos de oxidación-reducción de láminas de cobre con diferentes tratamientos térmicos en una solución 0.1M KCl y pH 3, obtenidos a las velocidades de barrido de potencial de a) 10, b) 50 y c) 80 mVs⁻¹. 23
- Figura 6. Diagrama tipo Pourbaix del sistema Cu-Cl-H₂O a 25 °C y una concentración 10⁻⁶ M de Cu²⁺ y 0.1 M Cl⁻. 24
- Figura 7. Voltamperogramas obtenidos mediante ciclos de oxidación-reducción en láminas de cobre con diferentes tratamientos térmicos en una solución 0.1 M KCl a pH 5.9, obtenidos a las velocidades de barrido de potencial de a) 10, b) 50 y c) 80 mVs⁻¹. 25
- Figura 8. Fotografía representativa de las láminas de cobre modificadas superficialmente a pH 5.9: a) precipitados (círculos blancos) formados sobre la superficie, b) precipitado uniforme sobre la superficie, c) sin precipitado (pH 3). 25
- Figura 9. Diagrama tipo Pourbaix del sistema Cu-Cl-H₂O a 25 °C y una concentración 10⁻³ M de Cu²⁺ y 0.1 M Cl⁻. 26
- Figura 10. Imagen de AFM a) 2D y b) 3D de una superficie pulida de cobre. 27

Figura 11. Imágenes de AFM de superficies modificadas de cobre recocidas a 300°C por 60 min obtenidas electroquímicamente (1 ciclo de óxido/reducción) a a) 10 mVs⁻¹, b) 50 mVs⁻¹ y c) 80 mVs⁻¹. Electrolito 0.1 M KCl y pH 3.0 y 5.9. 27

Figura 12. Imágenes de AFM de superficies modificadas de cobre obtenidas electroquímicamente (1 ciclo de óxido/reducción) a 50 mVs⁻¹. Electrolito 0.1 M KCl y pH 3.0. En las imágenes se indican las condiciones de recocido de cada muestra modificada. 29

Figura 13. Imágenes de AFM de superficies modificadas de cobre obtenidas electroquímicamente (1 ciclo de óxido/reducción) a 50 mVs⁻¹. Electrolito 0.1 M KCl y pH 5.9. En las imágenes se indican las condiciones de recocido de cada muestra modificada. 30

Figura 14. Imágenes de AFM obtenidas en un área de a) 1x1 μm², b) 2x2 μm² y la correspondiente c) representación 3D de una superficie modificada de cobre obtenida electroquímicamente a 80 mVs⁻¹, pretratada a 300°C por 60 minutos. Electrolito 0.1 M KCl y pH 3.0. 32

RESUMEN

TÍTULO: OBTENCIÓN DE SUPERFICIES DE COBRE NANO-RUGOSAS GENERADAS POR CICLOS DE ÓXIDO-REDUCCIÓN PARA SU APLICACIÓN EN SERS*

AUTORES: Ramírez Santander, William Miguel**

PALABRAS CLAVES: Voltamperometría cíclica, tratamiento térmico, microscopía de fuerza atómica, nanotecnología

DESCRIPCIÓN: Láminas de cobre electrolítico pulidas a espejo fueron modificadas superficialmente en una celda electroquímica de tres electrodos conteniendo 0.1 M KCl a pH 3.0 y 5.9, a través de un ciclo de oxidación/reducción por voltamperometría cíclica a tres velocidades de barrido: (10, 50 y 80) mVs⁻¹. Previo a la modificación electroquímica de las láminas, se realizaron los siguientes tratamientos: a) recocido a 300°C por 20 min, b) recocido a 300°C por 60 min, c) recocido a 500°C por 20 min, d) recocido a 500°C por 60 min. De esta manera, se obtuvieron 30 sustratos modificados, los cuales fueron caracterizados por microscopía de fuerza atómica. El comportamiento electroquímico del ciclo de óxido-reducción depende del pH, lo que lleva a la formación de cobre metálico a pH 3.0 y a la formación de un precipitado de CuCl_{0.5}(OH)_{1.5} a pH 5.9. La naturaleza de este precipitado fue obtenida a través del análisis de curvas voltamperométricas, diagramas de especiación química tipo Pourbaix y a través de la coloración del precipitado formado. El precipitado es fácilmente removido con un lavado de agua de la superficie de Cu. La precipitación sobre la lámina de cobre de la especie CuCl_{0.5}(OH)_{1.5} se debe a los gradientes interfaciales de Cu(II) que se generan durante la oxidación de Cu. Se encontró que a mayor velocidad de barrido la rugosidad aumenta y la distribución de la altura de los granos se vuelve homogénea. Los tratamientos térmicos no tuvieron un claro efecto en la rugosidad de las superficies obtenidas, a pesar que estos modifican la microestructura de las láminas. Por otra parte, un pH menos ácido ocasiona un redondeamiento de los granos. Las condiciones en las que se obtuvo una superficie nano-rugosa con buena uniformidad y tamaños de grano homogéneos son: pH 5.9, $\nu = 80$ mVs⁻¹ y recocido a 300°C por 60 min.

*Proyecto de grado de investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: Prof. Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Director: Dra. María Esther Mata Zamora.

ABSTRACT

TITLE: OBTAINING OF NANO-ROUGH COPPER SURFACES GENERATED BY OXIDATION-REDUCTION CYCLES FOR THEIR USE IN SERS*

AUTHORS: Ramírez Santander, William Miguel**

KEYWORDS: Cyclic voltammetry, thermic treatment, atomic force microscopy, nanotechnology

DESCRIPTION Plates of electrolytic copper polished to a mirror point were superficially modified in a cell with three electrodes containing 0.1 M KCl with a pH of 3.0 and 5.9, through a cycle of oxidation/reduction by cyclic voltammetry at three scan rates: (10, 50 y 80) mVs^{-1} . Prior to the electrochemical modification of the plates, the following treatments were performed: a) annealing at 300°C for 20 minutes, b) annealing at 300°C for 60 minutes, c) annealing at 500°C for 20 minutes, d) annealing at 500°C for 60 minutes. In this way, 30 modified substrates were obtained which were characterized by atomic force microscopy. The electrochemical behavior of the oxidation/reduction cycle depends on pH, which leads to the formation of metallic copper with a pH of 3.0 and to the formation of a $\text{CuCl}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$ precipitate with a pH of 5.9. The nature of this precipitate was obtained through the analysis of voltammetric curves, chemical speciation by using the Pourbaix diagrams and through the coloration of the precipitate formed. The precipitate was easily removed with a wash the surface of Cu. The precipitation over the copper plate of the $\text{CuCl}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$ type is due to the interfacial gradients of Cu(II) that are generated during the oxidation of Cu. It was found that at a higher scanning speed, rugosity increases and the distribution of the heights of the grains becomes homogeneous. Thermic treatments did not have a clear effect on the rugosity of the obtained surfaces despite the fact that they modify the microstructure of the plates. On the other hand, a lower acid pH causes a rounding in the grains. The conditions to obtain a nano-rough surface with good uniformity and homogeneous grain height were pH 5.9, $\nu = 80 \text{ mVs}^{-1}$ and annealing at 300°C for 60 minutes.

* Research degree project.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Adviser: Professor, Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Adviser: Ph.D. María Esther Mata Zamora.

INTRODUCCIÓN

La Espectroscopia Raman fue descubierta en 1928 por C. V. Raman, aunque como técnica sensible a la superficie sólo fue posible hasta 1973 [1], cuando Fleischmann encontró que el espectro de la piridina adsorbida sobre una superficie de plata rugosa obtenida electroquímicamente aumentaba su intensidad. El factor de mejora es de 10^{10} a 10^{11} , [2-3], lo que significa que la técnica puede detectar moléculas individuales [4-5]. Este aumento en el espectro fue nombrado como SERS o Espectroscopia de Dispersión Raman Intensificada por Superficie.

El aumento en la intensidad de la señal Raman se debe a los sustratos metálicos nano-rugosos de plata; sin embargo, se encontró que dicho efecto también lo presentaban el cobre y el oro pero las investigaciones con estos metales es escasa. Las modificaciones superficiales se pueden realizar por distintos métodos entre los que se encuentran principalmente las suspensiones coloidales metálicas, superficies obtenidas por litografía y ciclos de oxidación-reducción [6-7].

La caracterización de moléculas se hace cada día más necesaria en la ciencia, por lo que es recomendable mejorar las técnicas de caracterización, así como generar un menor gasto económico al implementarlas. Es por esto que la Espectroscopia Raman está en constante desarrollo, y actualmente se busca encontrar sustratos activos que permitan obtener mejores resultados. Por tanto, aquí se busca crear diferentes superficies de cobre nano-rugosos a través de ciclos de óxido-reducción por voltamperometría cíclica, para posteriormente evaluarlos en SERS.

1. ANTECEDENTES

La Espectroscopia Raman es una técnica de caracterización que permite obtener información química y estructural de cualquier compuesto haciendo posible su identificación [8,9], esta técnica fue descubierta en 1928 por C. V. Raman, pero en moléculas no fue implementada inmediatamente debido a la baja intensidad del espectro que daba como resultado la medición, impidiendo así determinar el compuesto de estudio [10]. En 1973 Fleischmann accidentalmente encuentra que moléculas adsorbidas sobre una superficie metálica nano-rugosa de plata mejoraba la dispersión Raman, atribuyéndole la mejora al aumento de las moléculas sobre la superficie debido a la rugosidad, sin embargo, dos años después dos grupos de investigación independientes demostraron que el aumento en la intensidad se debía a la rugosidad de la superficie y no al aumento de las moléculas como creía Fleischmann [10,11]. Este aumento en la intensidad del espectro de dispersión Raman fue nombrado como SERS y desde ese momento se iniciaron muchas investigaciones con el objetivo de modificar superficies metálicas y de esta manera encontrar los sustratos activos rugosos que generen la mayor intensidad en los espectros obtenidos [12,13].

En un principio las modificaciones superficiales se realizaban en electrodos de plata (Ag) y la mayoría de investigaciones se centraron en ella, sin embargo, se encontró que otros metales como el oro (Au) y el cobre (Cu) presentan una buena mejora en la intensidad del espectro SERS, además de que el cobre mantiene constante la intensidad de la respuesta por tiempos prolongados [14,15]. Actualmente existen muchas técnicas para modificar superficies metálicas y hacerlas rugosas, entre las que se encuentran principalmente suspensiones coloidales metálicas, modificación superficial producida mediante litografía, tratamiento de ataque químico y mediante ciclos de oxidación-reducción por voltamperometría cíclica [6,7]. Esta última técnica genera una nano-rugosidad que permite satisfacer las condiciones necesarias para la resonancia plasmónica que es la responsable del efecto SERS [16,17].

Los sustratos activos nano-rugosos generados mediante ciclos de oxidación-reducción por voltamperometría cíclica están bien estudiados y experimentados para la plata; sin embargo

estudios para el oro y el cobre son muy pocos, ésta inclinación hacia la plata genera que la mayoría de los sustratos tengan un valor comercial elevado debido al costo de los materiales, además limita su aplicación en los diferentes campos de la ciencia ya que no todas las moléculas tiene afinidad química con la plata, es decir no todas las moléculas se van a adsorber sobre la superficie de la plata impidiendo así su respectivo estudio [18].

La morfología de la rugosidad obtenida juega un papel fundamental, por tanto, debe presentar una serie de características para que la resonancia plasmónica ocurra y así el aumento en la intensidad del espectro sea el máximo logrado. Entre las características fundamentales se encuentra que los granos deben tener una forma lo más esférica posible, tener un tamaño entre los 20-300 nm y distribuirse de manera uniforme sobre toda la superficie modificada [7,16,19].

Para modificar la superficie metálica y generar la rugosidad mediante voltamperometría cíclica es primordial utilizar un electrodo de trabajo metálico de alta pureza y una solución electrolito la cual contenga agentes complejantes, los cuales faciliten la oxidación y deposición del metal durante el ciclo de potencial aplicado. El agente complejante que ha sido más útil es el anión cloruro, mientras que el efecto de los cationes sobre la rugosidad es insignificante [20]. Cuando se utiliza una solución electrolítica con cationes de la misma naturaleza que el sustrato metálico, se encuentra que la rugosidad es más esférica en comparación de cuando se tiene sólo el agente complejante, sin embargo, las sales generan que haya una contaminación del sustrato con óxidos de cobre disminuyendo la calidad del mismo [14].

Una técnica propuesta sugiere la activación anódica del electrodo de cobre en solución de sulfato de cobre y ácido sulfúrico por 30 segundos [14], de esta forma se obtiene una rugosidad longitudinal libre de óxidos de cobre y con un buen aumento en la intensidad del espectro de dispersión Raman; sin embargo, hay que hacer un control sobre la distribución y morfología de la rugosidad ya que no cumple con la condición esferoidal requerida, además de presentar una gran variedad de tamaños.

El número de publicaciones sobre la fabricación de sustratos activos de cobre mediante ciclos de óxido-reducción son pocas [14], y debido a que la microestructura del cobre puede tener un papel importante en el proceso electroquímico de disolución-deposición del metal [21,22], aquí se estudia su influencia en la modificación de superficies de cobre para obtener una rugosidad en la escala nanométrica. Adicionalmente se estudia el efecto de la velocidad de perturbación electroquímica y el pH de la solución, para obtener una superficie nano-rugosa con características apropiadas para ser usada como sustrato en SERS.

Con el objetivo de tener un mayor control sobre la morfología y distribución de la nano-rugosidad sobre la superficie modificada se plantea la siguiente hipótesis: *Los cambios generados en la morfología de la superficie por el proceso disolución-deposición del metal se ve más favorecido en los sitios activos o de alta energía, como los defectos en superficie o fronteras de grano, por lo que la rugosidad generada por el proceso electroquímico se modificará con el tratamiento térmico.*

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Obtener superficies de cobre con rugosidad nanométrica mediante el proceso de ciclos de óxido-reducción bajo diferentes tratamientos térmicos y condiciones electroquímicas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Evaluar que tan significativo es el cambio en la morfología cuando las placas de cobre son tratadas térmicamente, mediante las imágenes obtenidas por microscopia de fuerza atómica.
- b) Determinar el efecto que tiene el pH de la solución electrolito y las velocidades de barrido de potencial sobre la rugosidad obtenida.
- c) Establecer los parámetros más adecuados para obtener una nano-rugosidad con las mejores características de tamaño y morfología de grano, uniformidad en toda la superficie para su uso como sustrato en SERS.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. PREPARACIÓN DE LÁMINAS DE COBRE

Se cortaron 35 láminas de cobre electrolítico ETP del 99.94% de pureza con chorro de agua, cada una de ellas con dimensiones de 1 cm de ancho, 2 cm de largo y un grosor de 0.06 cm (calibre 24). Las láminas fueron recocidas en muflas Furnace Barnstead Thermolyne 1400 y 1300 para disminuir las tensiones residuales del material y aumentar el tamaño de grano. Con el fin de evitar la oxidación de las láminas con el oxígeno presente en la atmósfera del horno, cada una de las láminas fue introducida en un crisol lleno de sílice y sobre esta se colocó una capa polvo de cobre y encima la tapa del crisol. Los recocidos se realizaron a 300°C y 500°C durante 20 min y 60 min para cada temperatura como se muestra en la Tabla 1. De aquí en adelante cada número entre paréntesis que aparece en el encabezado de la Tabla 1 es usado para designar las condiciones de cada tratamiento.

Tabla 1. Tratamientos térmicos realizados a las láminas.

Número de láminas	300°C		500°C		Sin tratamiento térmico (0)
	20 min (1)	60 min (2)	20 min (3)	60 min (4)	
7	X				
7		X			
7			X		
7				X	
7					X

Para eliminar los óxidos de cobre producidos en las superficies de las láminas durante el tratamiento térmico, estas se lijaron con papel abrasivo número 1000, 1500 y 2000; seguidamente se pulieron a espejo en una pulidora GP-2 Grinder Polisher con suspensiones de alúmina con tamaño de partícula de 15, 5, 1 y 0.3 micrómetros. La velocidad del disco de pulido fue de 200 rpm para los pulidos con las partículas de 15 y 5 micrómetros con un tiempo de 4 min, para el tamaño de alúmina de 1 y 0.3 micras la velocidad del disco fue de 150 rpm con un tiempo de 2 min. Por último, las láminas se sumergieron en un baño de ultrasonido por un tiempo de 5 min y se almacenaron en acetona para evitar la oxidación de la superficie y no perder la superficie a espejo.

3.2. METALOGRAFÍA DE LAS LÁMINAS

Las láminas pulidas se atacaron con cloruro férrico para revelar su microestructura. Las micrografías fueron tomadas en un microscopio metalúrgico OLYMPUS GX41 con el software DinoCapture 2.0 versión 1.4.2.D. Una de las láminas indicadas en la Tabla 1 se usó para determinar por metalografía el efecto del tratamiento térmico en el tamaño de grano.

3.3. PREPARACIÓN DE SUPERFICIES NANO-RUGOSAS

Todos los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda electroquímica de 3 electrodos (fig.1) y fueron controlados con un potenciostato Gamry. Cada una de las láminas recocidas y pulidas fue usada como electro de trabajo, se utilizó un alambre de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un electrodo auxiliar de platino. El electrodo se hizo rugoso en soluciones acuosas de KCl 0.1 M a pH 3 y 5.9. Basado en un trabajo anterior [14-23], se utilizó un ciclo de óxido-reducción para generar la nano-rugosidad, el cual se realizó en una ventana de potencial de -0.55 V a 0.10 V a las velocidades de barrido de 10, 50 y 80 mVs⁻¹.

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS SUPERFICIES DE COBRE

La nano-rugosidad se caracterizó mediante Microscopia de Fuerza Atómica en un equipo Park Scientific Instruments modelo AutoProbe CP, con el software Scanning Probe Image Processor, SPIP. Se usó una fuerza de 3 nN, una constante de fuerza del cantiléver de 0.3 Nm⁻¹, una frecuencia de resonancia de 0.8 Hz.

3.5. ELABORACIÓN DE DIAGRAMAS TIPO POURBAIX

Los diagramas tipo Pourbaix (Eh vs pH) se realizaron con el software Chemical Equilibrium Diagrams. En la Figura 2 se muestra un esquema del procedimiento experimental seguido para la realización de la investigación

Figura 1. Celda electroquímica de 3 electrodos usada para generar la rugosidad.

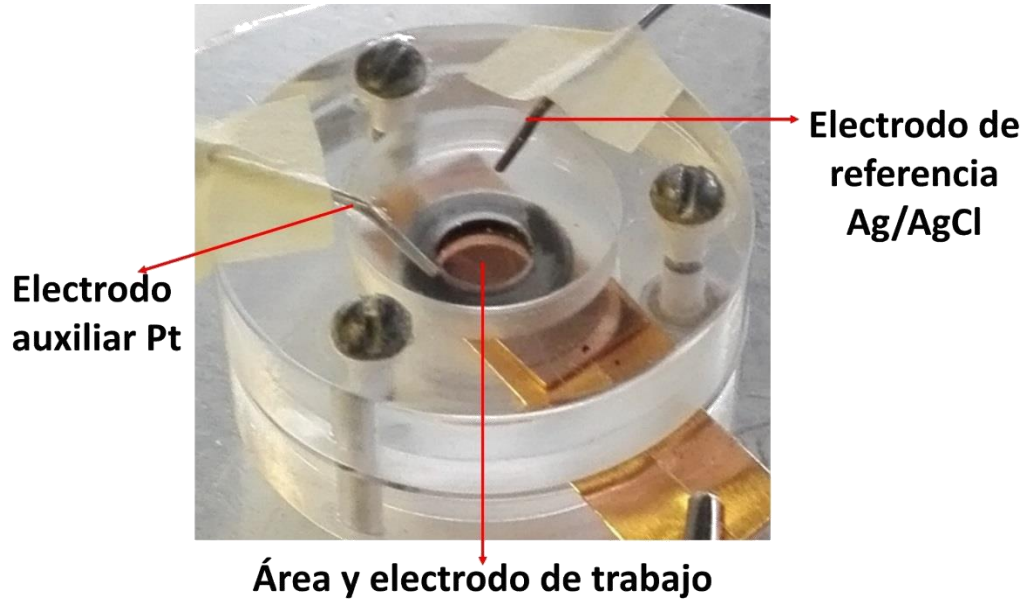
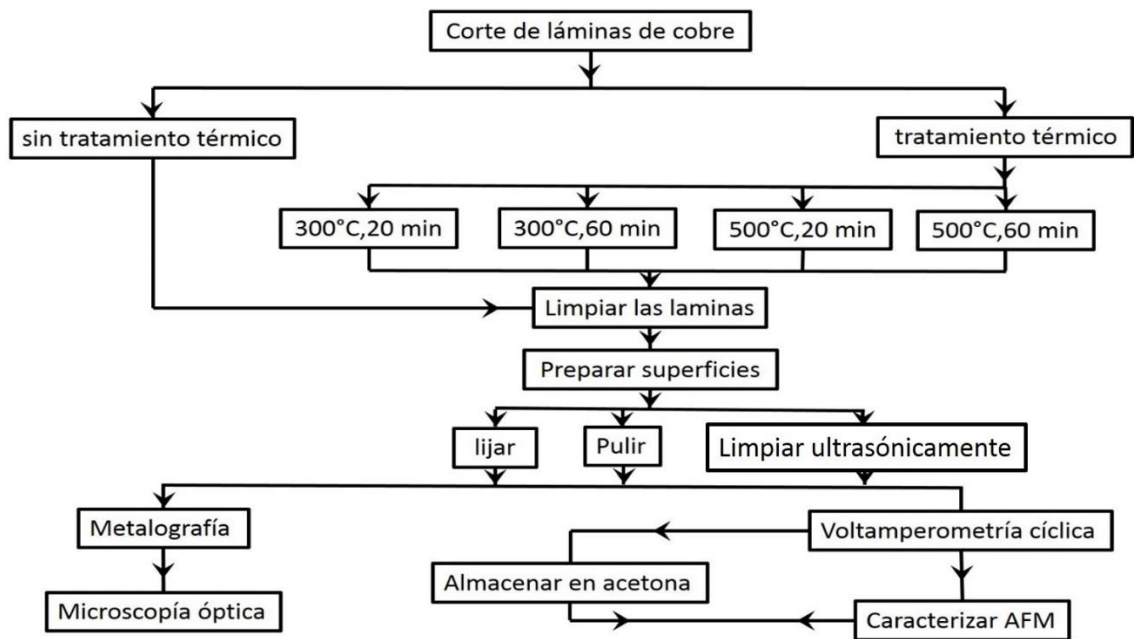


Figura 2. Diagrama de flujo de la metodología seguida en la investigación.

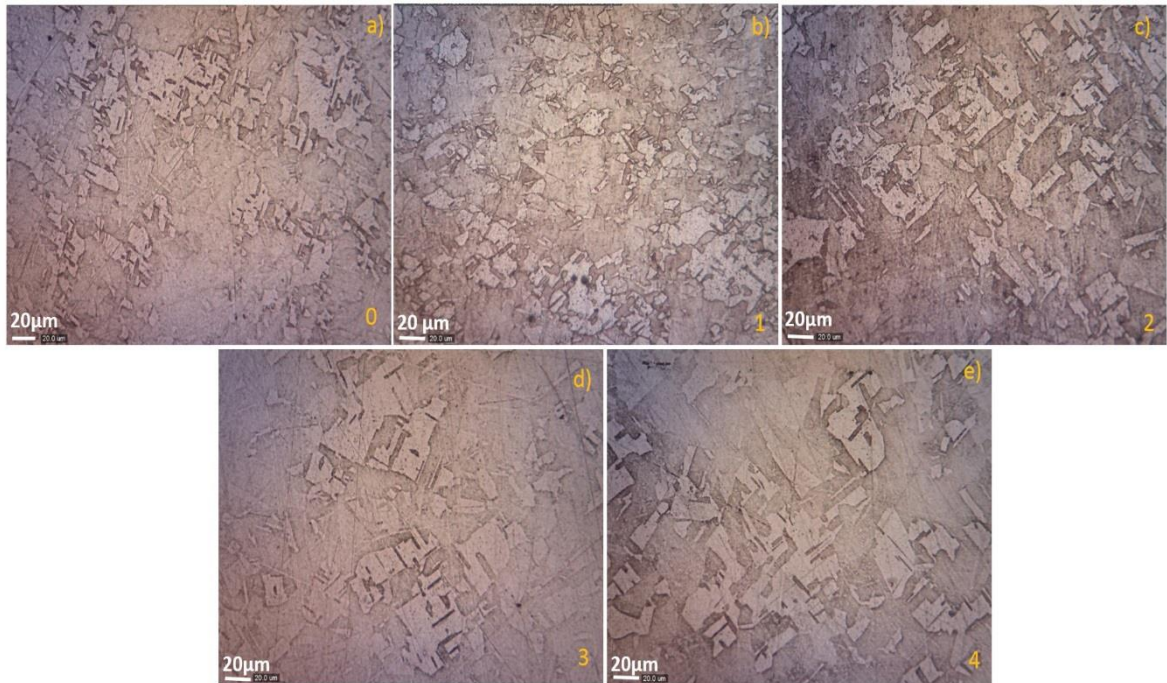


4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS SOBRE EL TAMAÑO DE GRANO

En la Figura 3 se muestran las micrografías obtenidas de una sección longitudinal de las láminas después de realizados los tratamientos térmicos. Los granos incrementan su tamaño al aumentar la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico aplicado, por lo que es más notorio para las muestras 2 y 4 (Fig.3 c,e). Esto se debe a que la difusión de los átomos de cobre se favorece al incrementar la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico. El aumento en el tamaño de los granos lleva a que el número de límites de grano disminuya, lo que disminuye los esfuerzos residuales debido al proceso de laminación, lo que permite que los sitios activos de mayor energía en la superficie de la lámina también disminuyan [21-22].

Figura 3. Micrografías de a) una muestra de cobre sin tratamiento térmico, y aquellas tratadas en las siguientes condiciones: b) 300°C, 20 min, c) 300°C, 60 min, d) 500°C, 20 min, e) 500°C, 60 min, obtenidas después de ser atacadas con cloruro férrico. En la parte inferior de cada micrografía se muestra el número que identifica a cada muestra. Aumento 200x



4.2. OBTENCIÓN ELECTROQUÍMICA DE SUPERFICIES NANO-RUGOSAS

Para facilitar la designación de las muestras, así como las condiciones de acidez y velocidad de barrido usadas en los experimentos electroquímicos, de aquí en adelante se usarán las etiquetas que se describen en la Figura 4.

Figura 4. Etiquetas usadas para nombrar las condiciones de la modificación electroquímica superficial realizada a las muestras designadas en la tabla 1.



En la Figura 5 se observa que el comportamiento electroquímico del electrodo de cobre a pH 3 es similar para cada velocidad de barrido, independientemente del tratamiento térmico realizado a las muestras, por lo que este no tiene una influencia significativa sobre la disolución o deposición del metal. Después de iniciado el barrido en dirección positiva y a un potencial de alrededor de -0.2 V se observa un incremento de la corriente, una vez que la dirección de barrido se invierte la corriente es mayor que en el barrido directo y posteriormente se observa un cruce entre la corriente del barrido de ida y regreso. A corrientes catódicas se registra un pico de reducción, mientras que en el barrido directo no se registra un pico de oxidación debido a la gran cantidad de cobre disponible en la interfase. Al incrementar la velocidad de barrido de 10 a 50 mVs^{-1} la velocidad de oxidación se incrementa, mientras que a 50 y 80 mVs^{-1} la velocidad de oxidación es similar; además, la cantidad de Cu depositada (determinada por la 1ª ley de Faraday de la electrólisis) se incrementa al disminuir la velocidad de barrido: a 10 mVs^{-1} se depositan 25.6 μg Cu, a 50 mVs^{-1} 5.08 μg Cu y a 80 mVs^{-1} 2.92 μg Cu; por lo que la velocidad de barrido puede tener una influencia en la rugosidad de la superficie. De acuerdo al diagrama tipo Pourbaix de la

Figura 6, la reacción electroquímica que ocurre en la interfase puede ser descrita por la ecuación (1).

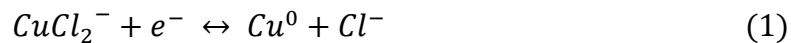
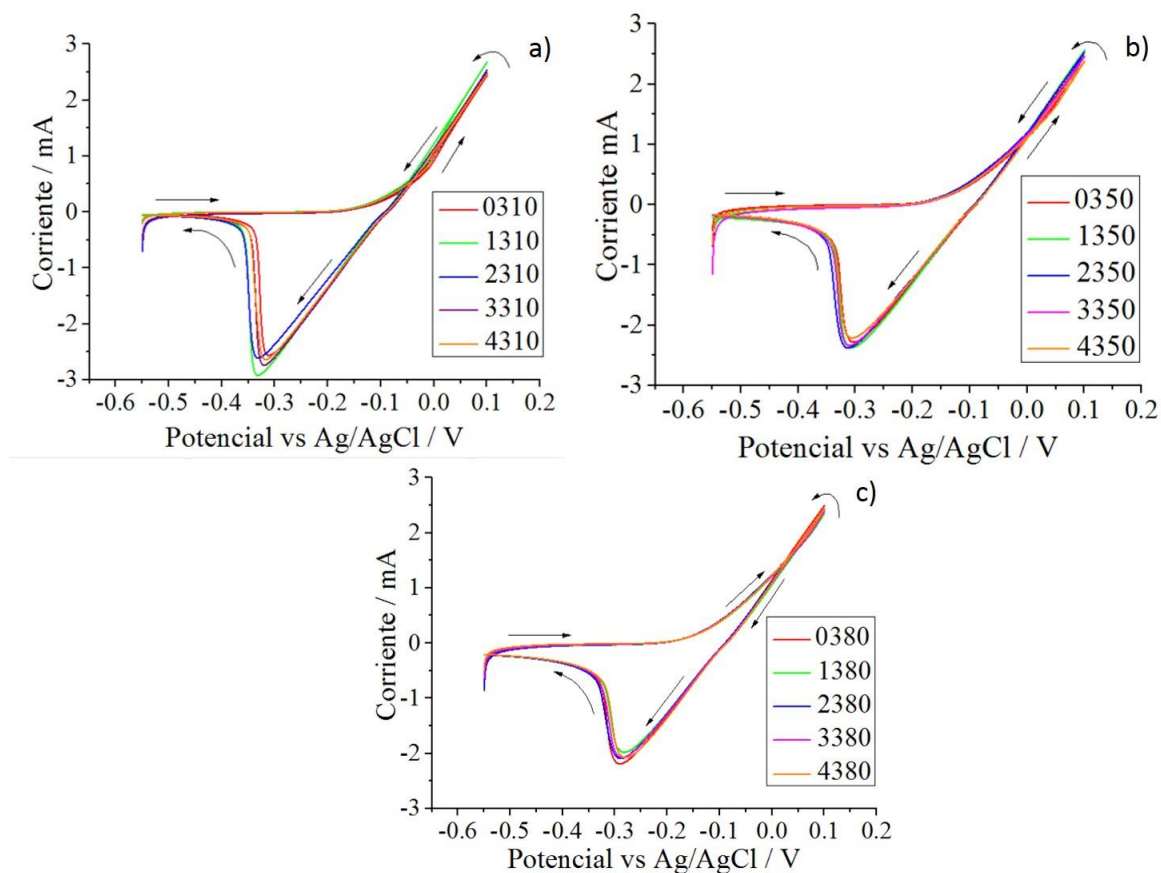


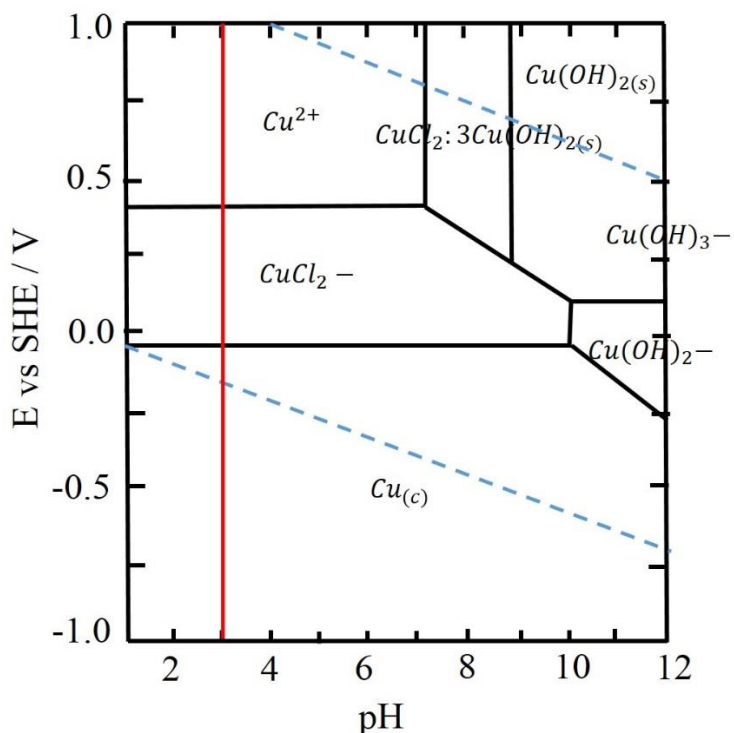
Figura 5. Voltamperogramas obtenidos mediante ciclos de oxidación-reducción de láminas de cobre con diferentes tratamientos térmicos en una solución 0.1M KCl y pH 3, obtenidos a las velocidades de barrido de potencial de a) 10, b) 50 y c) 80 mVs⁻¹.



Cuando se realizó el ciclo de oxidación-reducción para las láminas de cobre a una condición menos ácida (pH 5.9, Fig. 7), se observó la aparición de más de un pico de reducción a velocidades de barrido mayores de 50 y 80 mVs⁻¹, lo cual indica que no sólo ocurre la reducción del CuCl₂²⁻ a Cu. Al finalizar el ciclo de oxidación-reducción se observó la

formación de un precipitado verde claro (Figura 8), el cual no se formó a pH 3. Esto confirma que al menos una reacción adicional ocurre durante el proceso de reducción.

Figura 6. Diagrama tipo Pourbaix del sistema Cu-Cl-H₂O a 25 °C y una concentración 10⁻⁶ M de Cu²⁺ y 0.1 M Cl⁻.



La velocidad del proceso de oxidación a pH 5.9 es menor que a pH 3, ya que la inclinación de la curva de oxidación a pH 5.9 es menor que a pH 3 (no se muestran las curvas de manera comparativa); además, se requiere de un mayor potencial vs Ag/AgCl para iniciar el proceso de oxidación que se presenta alrededor de -0.1 V a pH 5.9, mientras que a pH 3 es cercano a -0.2 V. Así, se elaboró un diagrama tipo Pourbaix con una concentración de Cu(II) 10⁻³ M considerando que el proceso es más lento a pH 5.9 y por tanto la concentración interfacial de Cu(II) durante la disolución debe ser mayor. En la Fig. 9 se muestra que a un pH 5.9 el Cu se oxida a $CuCl_2^-$ y a un mayor potencial a $CuCl_{0.5}(OH)_{1.5}$ (en la Fig. 9 aparece como $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$), el cual es conocido como atacamita, que es un sólido de color verde claro [24-25]. Esta coloración indica que este es el precipitado formado a pH 5.9 es atacamita.

Figura 7. Voltamperogramas obtenidos mediante ciclos de oxidación-reducción en láminas de cobre con diferentes tratamientos térmicos en una solución 0.1 M KCl a pH 5.9, obtenidos a las velocidades de barrido de potencial de a) 10, b) 50 y c) 80 mVs⁻¹.

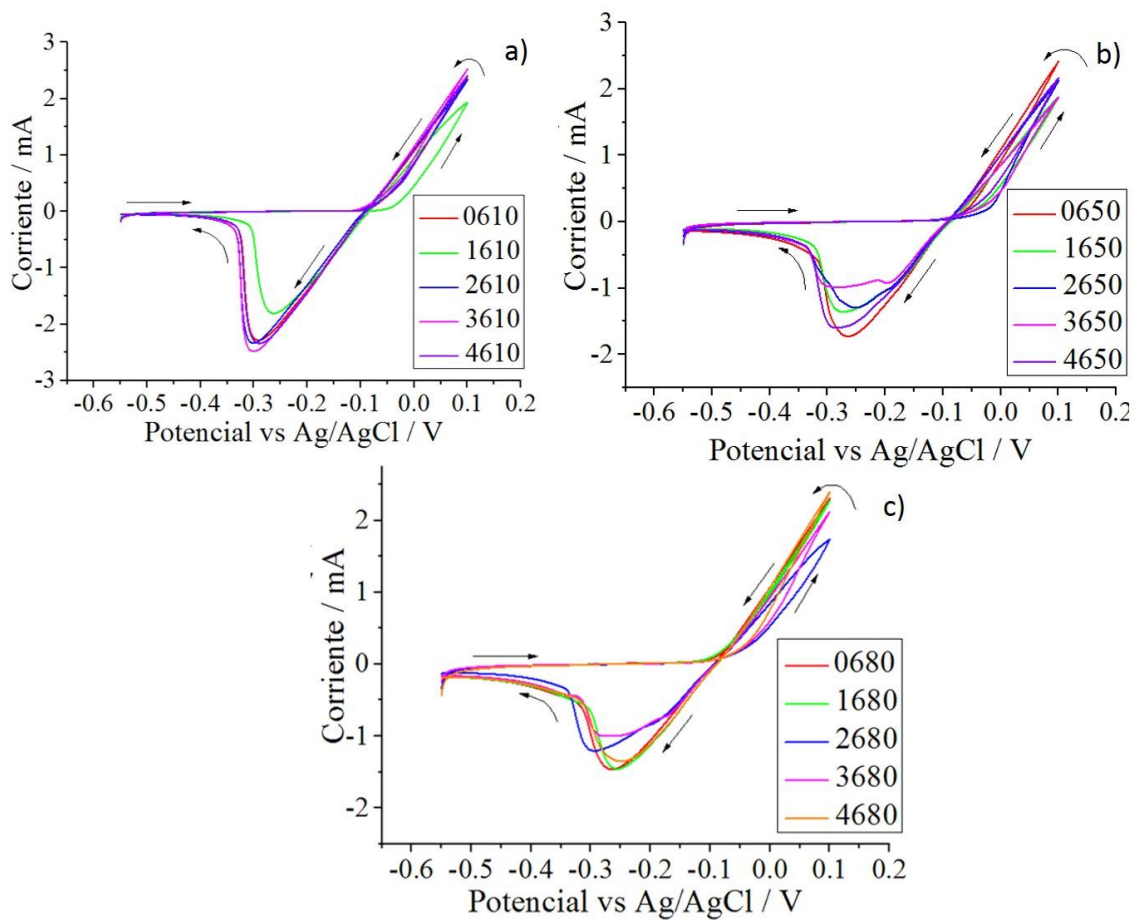


Figura 8. Fotografía representativa de las láminas de cobre modificadas superficialmente a pH 5.9: a) precipitados (círculos blancos) formados sobre la superficie, b) precipitado uniforme sobre la superficie, c) sin precipitado (pH 3).

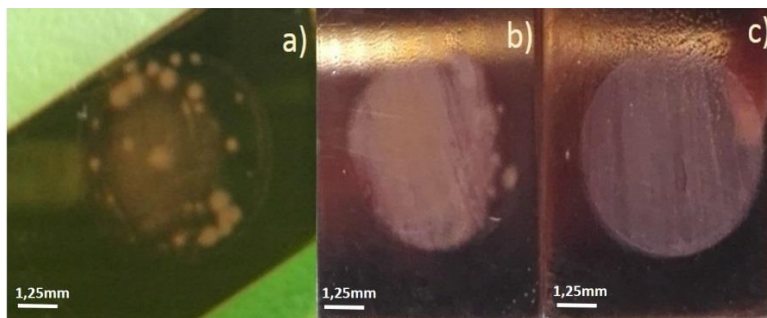
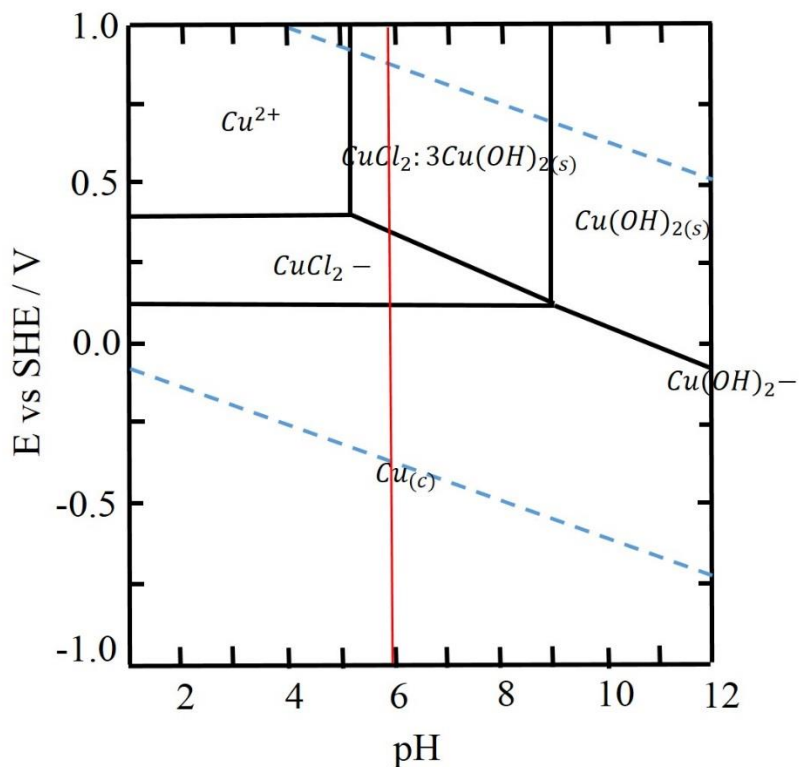


Figura 9. Diagrama tipo Pourbaix del sistema Cu-Cl-H₂O a 25 °C y una concentración 10⁻³ M de Cu²⁺ y 0.1 M Cl⁻.



4.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS SUPERFICIES EN LA ESCALA NANO

En la Fig. 10 se muestra una imagen de AFM de una superficie pulida antes de ser modificada electroquímicamente, esta superficie no es totalmente lisa debido a que el proceso de pulido deja marcas, y además ninguna superficie pulida es totalmente lisa [21,26]. En la Fig. 11 se observa que en general a pH 3.0 la morfología de las nanopartículas es puntiaguda, mientras que a pH 5.9 es redondeada. Por otro lado, al aumentar la velocidad de barrido de potencial la rugosidad aumenta y la distribución de la altura de los granos se vuelve más homogénea sobre toda la superficie modificada.

Figura 10. Imagen de AFM a) 2D y b) 3D de una superficie pulida de cobre.

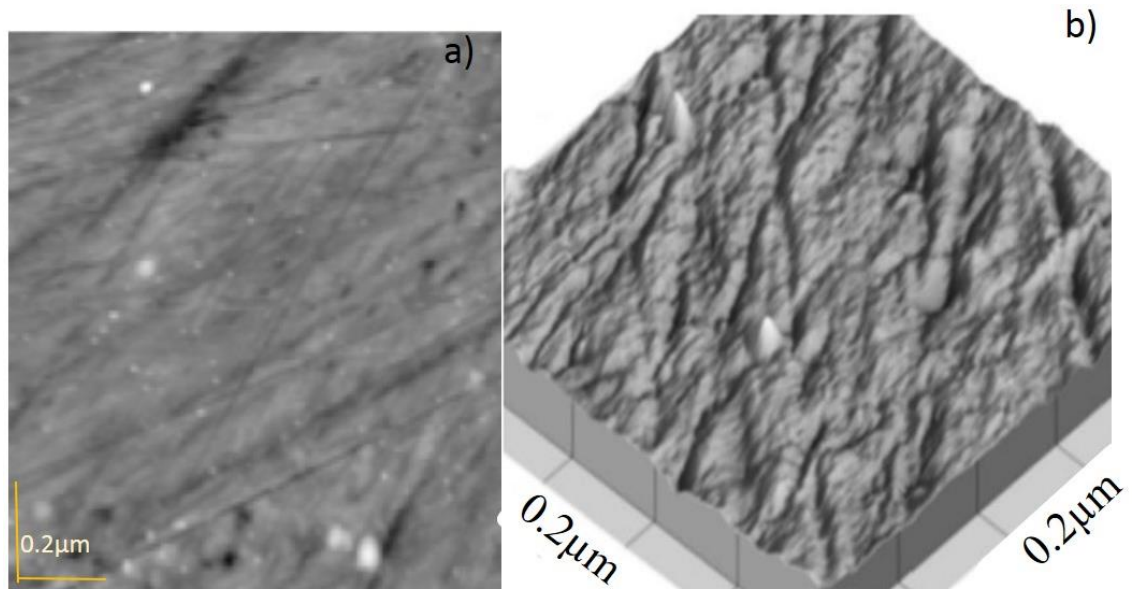
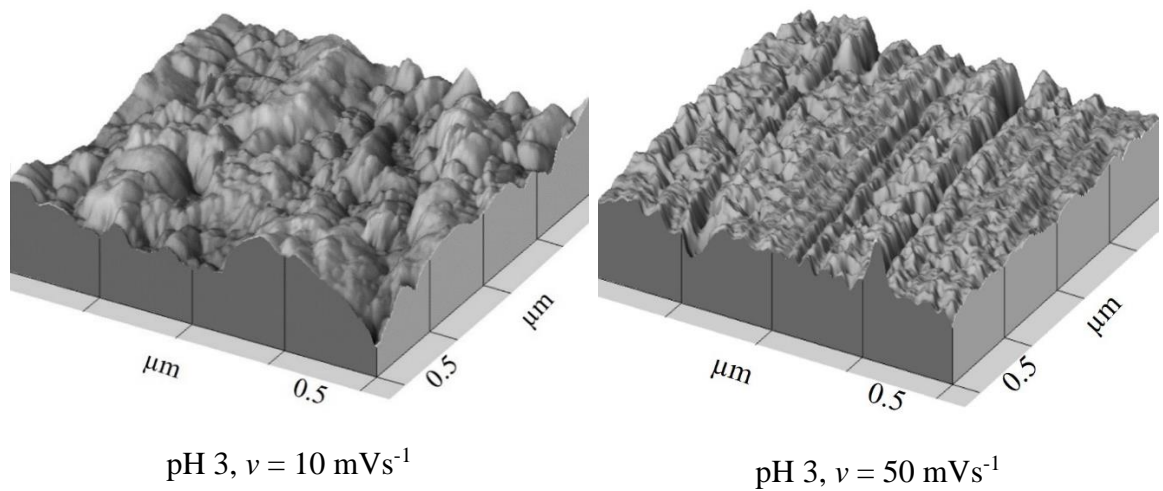
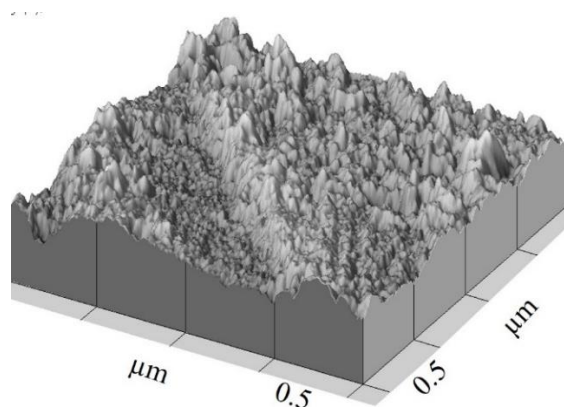


Figura 11. Imágenes de AFM de superficies modificadas de cobre recocidas a 300°C por 60 min obtenidas electroquímicamente (1 ciclo de óxido/reducción) a a) 10 mVs⁻¹, b) 50 mVs⁻¹ y c) 80 mVs⁻¹. Electrolito 0.1 M KCl y pH 3.0 y 5.9.



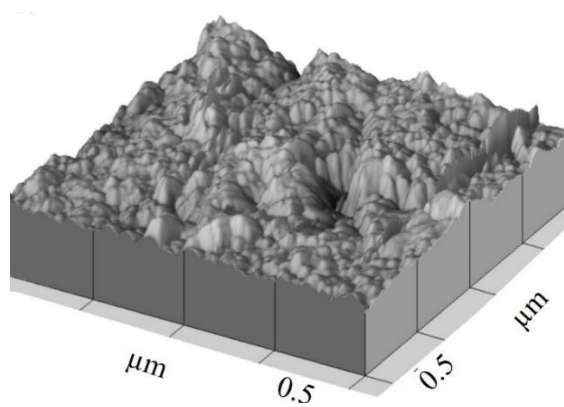
tamaño nanopartícula: $67.2 \pm 4.4 \text{ nm}$



pH 3, $v = 80 \text{ mVs}^{-1}$

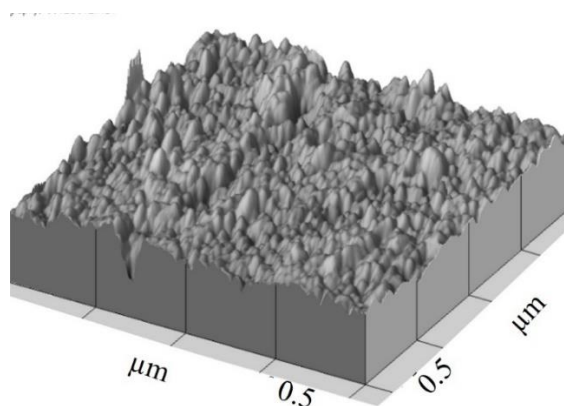
tamaño nanopartícula: $36.8 \pm 1.8 \text{ nm}$

tamaño nanopartícula: $69.1 \pm 1.9 \text{ nm}$



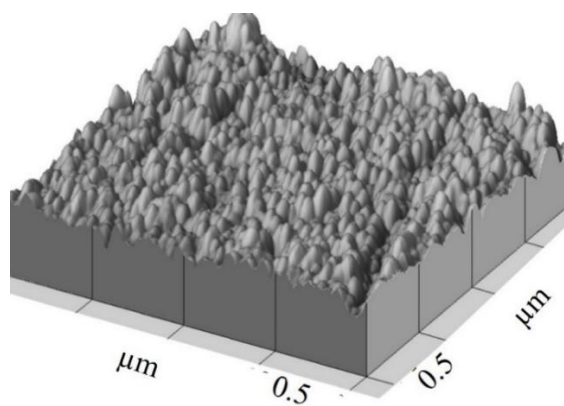
pH 5.9, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$

tamaño nanopartícula: $55.4 \pm 1.3 \text{ nm}$



pH 5.9, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$

tamaño nanopartícula: $66.7 \pm 2.0 \text{ nm}$



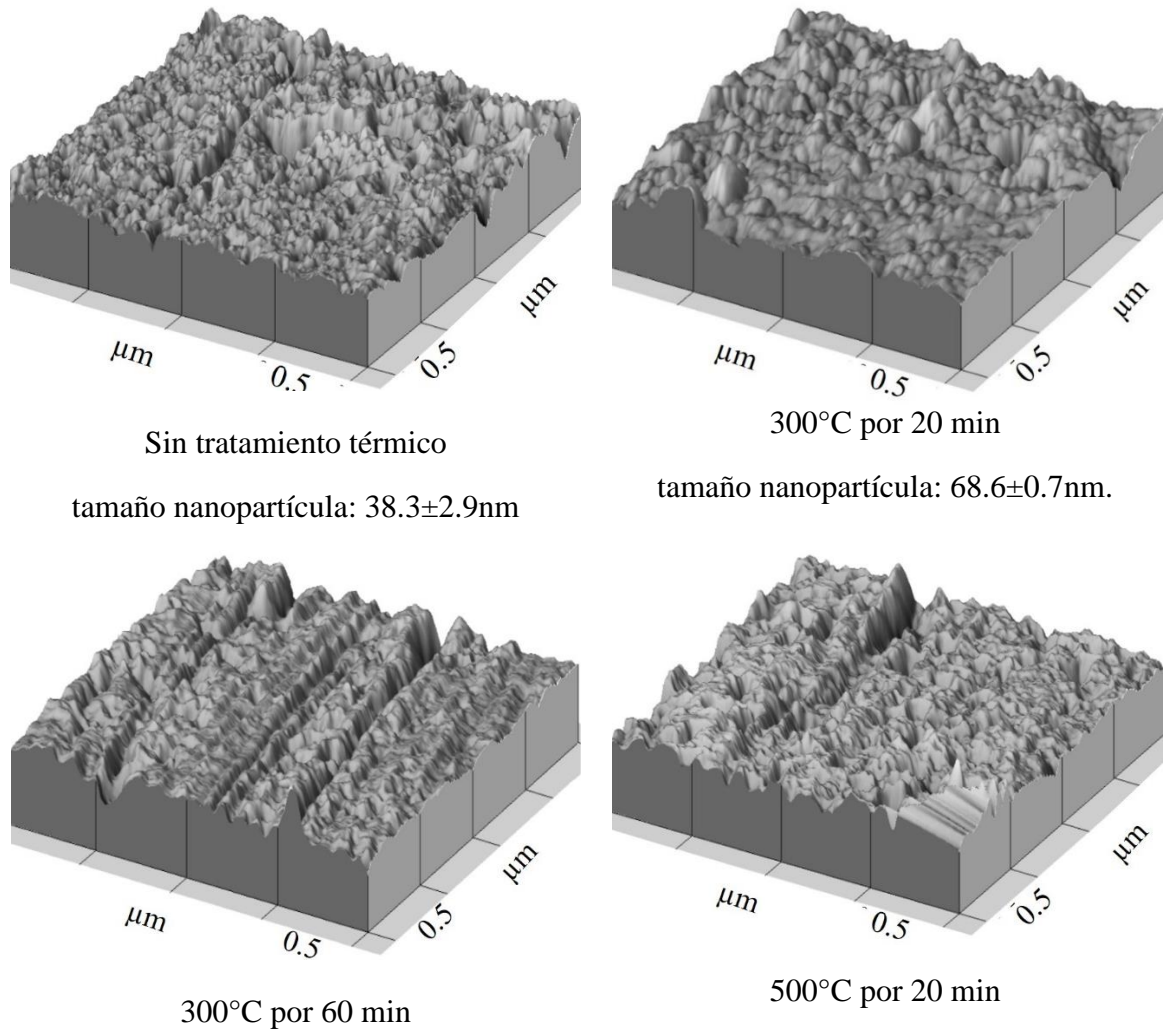
pH 5.9, $v = 80 \text{ mVs}^{-1}$

tamaño nanopartícula: $48.5 \pm 1.1 \text{ nm}$

En las Fig. 12 y 13 se muestran las modificaciones superficiales obtenidas en las láminas de cobre en función del tratamiento térmico, para fines de comparación se muestran los resultados obtenidos a una misma velocidad de barrido de potencial y pH de la solución. Aunque los tratamientos térmicos realizados a las láminas generan superficies con nanopartículas más redondeados, no se observa un claro efecto sobre la morfología o la

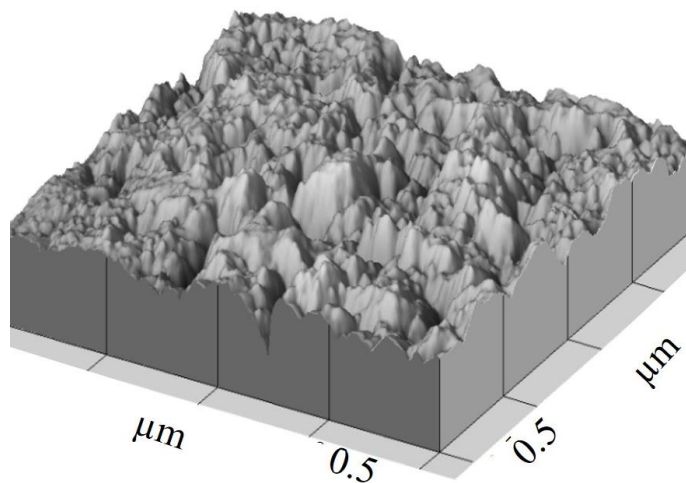
rugosidad. Consecuentemente, la hipótesis planteada no es válida, ya que se esperaba obtener una clara influencia en la rugosidad superficial, lo cual es confirmado por los resultados electroquímicos presentados en la sección 4.2. Esto se explica porque la disolución oxidativa no es un proceso limitado por difusión y la oxidación no es selectiva entre sitios de mayor o menor energía superficial, por lo tanto al suministrar la energía necesaria para oxidar al cobre, en general la superficie se disuelve de acuerdo a la ecuación 1.

Figura 12. Imágenes de AFM de superficies modificadas de cobre obtenidas electroquímicamente (1 ciclo de óxido/reducción) a 50 mVs^{-1} . Electrolito 0.1 M KCl y pH 3.0. En las imágenes se indican las condiciones de recocido de cada muestra modificada.



tamaño nanopartícula: $69.1 \pm 1.9 \text{ nm}$

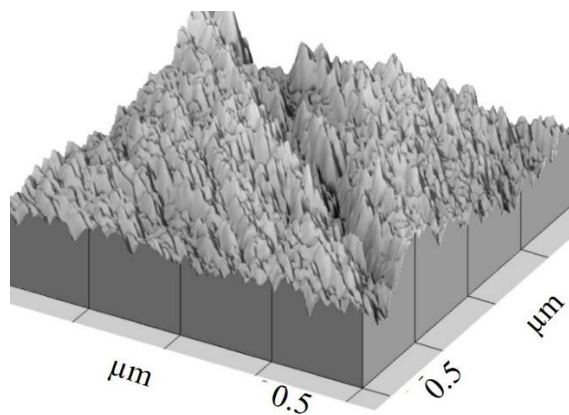
tamaño nanopartícula: $50.0 \pm 0.9 \text{ nm}$



500°C por 60 min

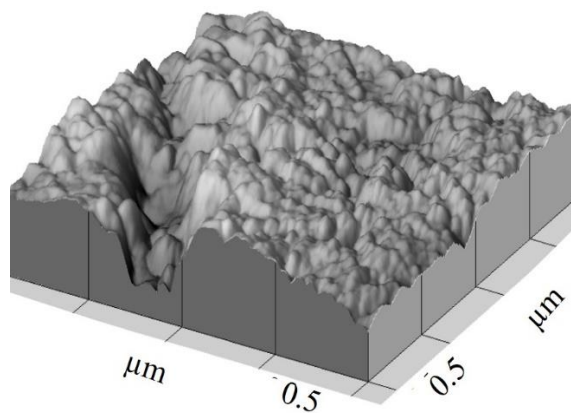
tamaño nanopartícula: $43.1 \pm 3.9 \text{ nm}$

Figura 13. Imágenes de AFM de superficies modificadas de cobre obtenidas electroquímicamente (1 ciclo de óxido/reducción) a 50 mVs^{-1} . Electrolito 0.1 M KCl y pH 5.9. En las imágenes se indican las condiciones de recocido de cada muestra modificada.



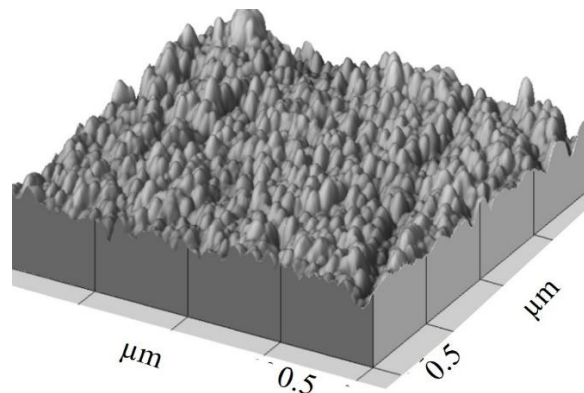
Sin tratamiento térmico

tamaño nanopartícula: $45.9 \pm 1.1 \text{ nm}$



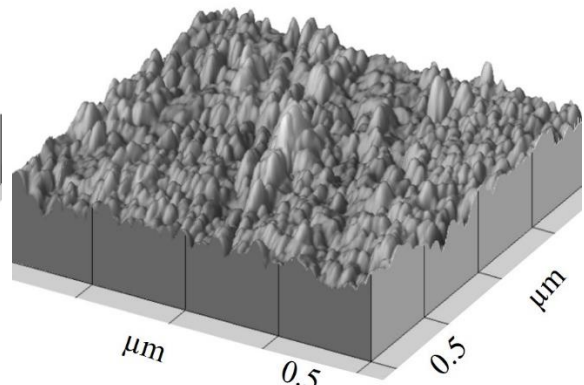
300°C por 20 min

tamaño nanopartícula: $58.8 \pm 0.6 \text{ nm}$



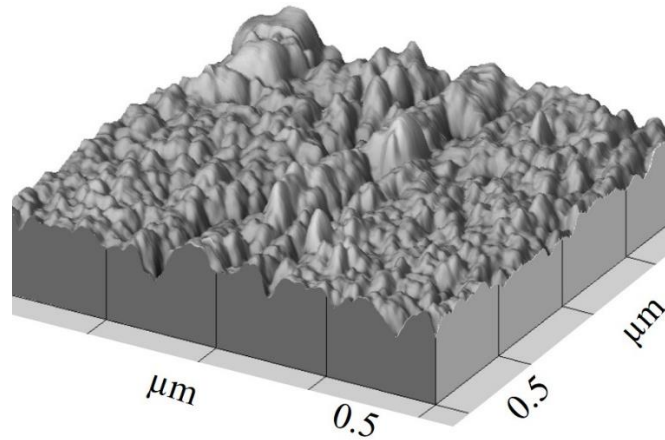
300°C por 60 min

tamaño nanopartícula: $48.5 \pm 1.1 \text{ nm}$



500°C por 20 min

tamaño nanopartícula: $51.0 \pm 2.5 \text{ nm}$

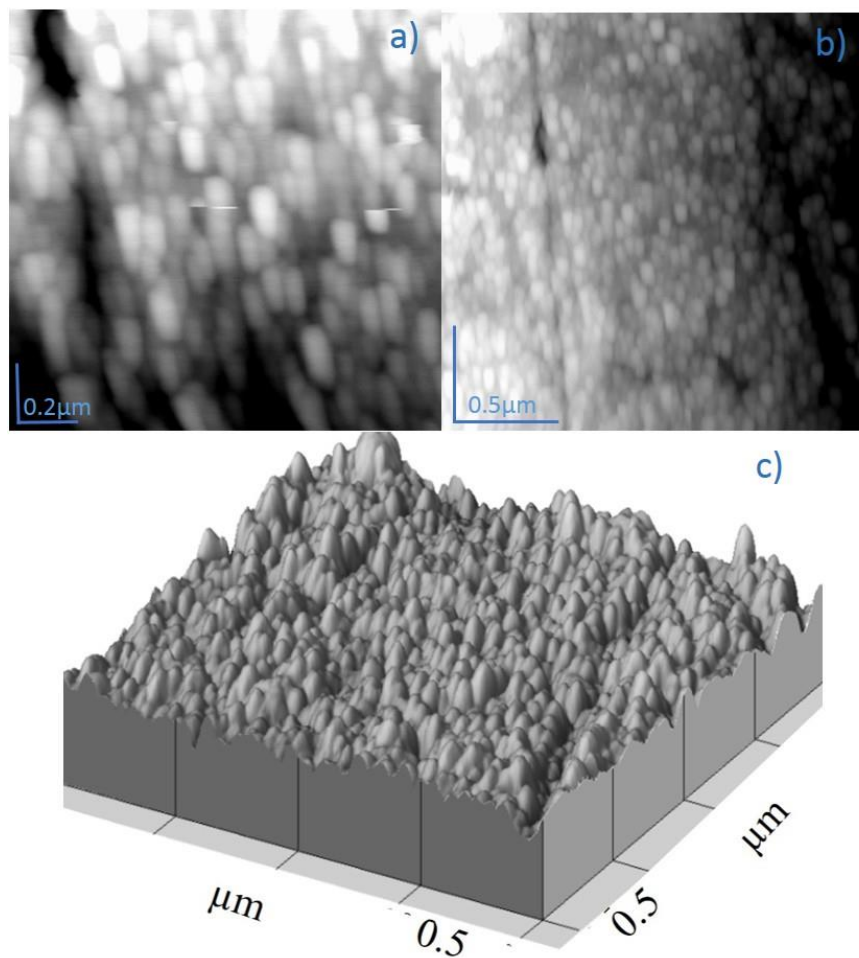


500°C por 60 min

tamaño nanopartícula: $50.0 \pm 1.2 \text{ nm}$

De acuerdo con todos los resultados obtenidos, la nano-rugosidad con las mejores características son mostradas en la Fig. 14, los parámetros fueron: tratamiento térmico a 300°C por 60 minutos, pH de la solución 5.9, velocidad de barrido de potencial 80 mVs^{-1} . La distribución de las nanopartículas es uniforme sobre toda el área modificada, además las nanopartículas son redondeados y de tamaños similares, características esenciales de la superficie para ser usados como sustratos en SERS. En la Fig. 14c se muestra una imagen 3D de la rugosidad, en esta se puede notar que las alturas de las nanopartículas son semejantes y que tienen un tamaño aproximado de $48.5 \pm 1.1 \text{ nm}$ que cumple con las especificaciones citadas en la literatura [7, 16,19].

Figura 14. Imágenes de AFM obtenidas en un área de a) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, b) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ y la correspondiente c) representación 3D de una superficie modificada de cobre obtenida electroquímicamente a 80 mVs^{-1} , pretratada a 300°C por 60 minutos. Electrolyte 0.1 M KCl y pH 3.0.



5. CONCLUSIONES

- Los tratamientos térmicos no tuvieron un claro efecto en la rugosidad de las superficies obtenidas, a pesar que estos modifican la microestructura de las láminas de cobre.
- El pH de la solución tiene un efecto directo sobre la morfología de la rugosidad, de tal manera que a pH 5.9 las nanopartículas adquieren una forma redondeada. A mayores velocidades de barrido se genera un aumento en la rugosidad obtenida, además la superficie modificada se hace más uniforme.
- Las condiciones en las que se obtuvo una superficie nano-rugosa con buena uniformidad y tamaños de grano homogéneos fueron: a) pH 5.9, b) velocidad de barrido de 80 mVs^{-1} y recocido a 300°C por 60 min.

6. RECOMENDACIONES

- Probar la superficie elegida en este estudio para su evaluación en SERS.
- Usar distintas concentraciones del electrolito para estudiar su efecto en la preparación electroquímica de superficies rugosas.
- Obtener estructuras nano-rugosas en otros intervalos de potencial y a velocidades de barrido de potencial superiores.

REFERENCIAS

- [1] FLEISCHMANN, Martin, HENDRA, Patrick. & McQUILLAN, Jack. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*. 1974, 26(2), 163-66. Doi: 10.1016/0009-2614(74)85388-1
- [2] BLACKIE, Evan, LE RU, Erick. & ETCHEGOIN, Pablo. Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy of nonresonant molecules. *The Journal of the American Chemical Society*. 2009, 131(40), 14466-72. Doi: 10.1021/ja905319w
- [3] BLACKIE, Evan. LE RU, Erick, MEYER, Michael. & ETCHEGOIN, Pablo. Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study. *The Journal of the American Chemical Society*. 2007, 111 (37), 13794–803. Doi: 10.1021/jp0687908
- [4] NIE, Shuming. & EMORY, Steven. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science*. 1997, 275(5303), 1102-06. Doi: 10.1126/science.275.5303.1102
- [5] LE RU, Erick. MEYER, Michael. & ETCHEGOIN, Pablo. Proof of single-molecule sensitivity in surface enhanced Raman scattering (SERS) by means of a two-analyte technique. *The Journal of the American Chemical Society*. 2006, 110 (4), 1944–48. Doi: 10.1021/jp054732v
- [6] SANDHYARANI, Rani. MURTY, Kvgk. & PRADEEP Thalappil. Simple method for the preparation of surface-enhanced Raman-active gold films. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2010, 29 (5), 359-63. Doi: 10.1002/(SICI)1097-4555(199805)29:5<359:AID-JRS246>3.0.CO;2-Q
- [7] CHANG, Raymong. Surface enhanced Raman scattering an overview of experiments. *Journal the Physique*. 1983 43(10), 283-94. Doi: 10.1051/jphyscol:19831059
- [8] Introduction to Raman Spectroscopy. (2008). Termo Electron Corporation. Publicación informal. [en línea] recuperado el 4/03/2016. Disponible en: <http://www.biotechprofiles.com/companyfiles/madisonnetwork/5bdd0a9f37694d6c9fb6e62db5049477.pdf>

[9] ANTOCI, Philip. LEONA, Marco. LOMBARDI, Jhon. & VO-DINH Tuan. Development of advanced Raman spectroscopy methods and databases for the evaluation of trace evidence and the examination of questioned documents (phase I). 2009, award number 2006-DN-BX-K034.

[10] CHOWDHURY, Joideep. & KUMAR, SUR Ujjal. Surface-enhanced Raman scattering: overview of a versatile technique used in electrochemistry and nanoscience. *Current Science*. 2013, 105(7), 923-39.

[11] MEIKUN, Fan. ANDRADE Gustavo. & ALEXANDRE Brolo. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry. *Analytica Chimica*. 2011, 693(1-2), 7–25. Doi: 10.1016/ j.aca. 2011.03.002

[12] HERRERA, Gloria. PADILLA, Amira. & HERNANDEZ- RIVERA, Samuel. Surface enhanced Raman scattering (sers) studies of gold and silver nanoparticles prepared by laser ablation. *Nanomaterials*. 2013, 3(1), 158-172. Doi: 10.3390/nano3010158

[13] SHARMA, Bhavia. FRONTIERA, Renee. HENRY, Ana. RINGE, Emilie. & VAN DUYN, Richard. SERS: materials, applications and the future. *Materialstoday*. 2012, 15(1-2), 16-25. [en línea] recuperado el 6/04/2016. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702112700172>.

[14] KUDELSKI, André. BUKOWSKA, Borucka. JANIK-CZACHORT, Maria. & GROCHALA, Wojciech. Characterization of the copper surface optimized for use as a substrate for surface-enhanced Raman scattering. *Vibrational Spectroscopy*. 1998, 16(1), 21–9.

[15] BIN, Ren. DE YIN, Wu. FENG, Ru Fan. JIAN, Fe. SONG, Bo. WEI Zhang & ZHONG Qun. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. *Nature*. 2010, 464, 392-95. Doi: 10.1038/nature08907

[16] WATLING, Kym. & HOPE, Gregory. Dendritic gold substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy. En conferencia internacional en nanociencia y nanotecnología. 2016, julio, Red de Nanotecnología, Brisbane.

- [17] DESCHAINES, Timothy. & WIEBOLDT, Dick. Practical applications of surface-enhanced Raman scattering (SERS). Thermo Scientific. 2010, 51874 (1), 1-4.
- [18] SUN, Guanguang. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy investigation of surfaces and interfaces in thin films on metals (Tesis de Doctorado). 2007, Universidad de Bochum. Bochum.
- [19] SHAN, Jiang. Surface enhanced Raman scattering spectroscopy. Publicación informal. Departamenro de Ingenieria y Ciencia de Materiales. Universidad de Illinois. [en línea] recuperado el 04/03/2016. Disponible en: <http://www.ohio.edu/people/chang/water200/pics/Leyen/Research%20topics../SERS-Tech.pdf>
- [20] CHUAN, Liu. CHENG-CAI, Wang., & JENG-FENG, Tsai. Improved surface-enhanced Raman scattering on electrochemically roughened silver substrates prepared in bielectrolyte solutions. *Analytica Chimica Acta*. 2007, 584(2), 433–38.
- [21] GIUDICE, Carlos. & PEREYRA, Andrea. Electrodeposición: procesos catódicos recubrimientos metálicos. Publicación informal. Facultad Regional de la Plata. Universidad Tecnológica Nacional. [en línea] recuperado el 05/03/2016 Disponible en: [http://www.frlp.utn.edu.ar/materias/protecm at/electrodeposicion.pdf](http://www.frlp.utn.edu.ar/materias/protecm%20at/electrodeposicion.pdf)
- [22] MORALES, Alejandro. ELECTROMETALURGIA apunte para alumnos de Ingeniería Metalúrgica. Antofogasta, Chile. 2003, Ediciones Universidad Católica del Norte.
- [23] VELÁZQUEZ, Javier., & MATA, Esther. Tratamiento de superficies de cobre por ciclos de óxido-reducción para generar superficies rugosas. Manuscrito inédito. Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico CCADET. 2016, Universidad Nacional Autónoma de México UNAM.
- [24] MINERAL DATA PUBLISHING. Atacamite. 2005, Publicación informal. [en línea] recuperado el 08/03/2016 Disponible en: <http://rruff.info/doclib/hom/atacamite.pdf>
- [25] POLLARD, Mark., & THOMAS ,Georgio. Synthesis and stabilities of the basic copper (II) chlorides atacamite, paratacamite and botallackite. *Mineralogical Magazine*. 1989, 53(1), 557-63.

[26] Rugosidad Superficial. Grupo Tecnología Mecánica. [en línea] Recuperado el 09/03/2016. Disponible en: <http://www3.fi.mdp.edu.ar/tecnologia/archivos/TecFab/10.pdf>.

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

BELL, Steven. & SIRIMUTHU, Narayana. Quantitative surface-enhanced Raman spectroscopy. The Royal Society of Chemistry. 2008, 37(1), 1012–24. Doi: 10.1039/B705965P

BROLO, Alexandre. IRISH, Donald., & SMITH, Brian. Applications of surface enhanced Raman scattering to the study of metal-adsorbate interactions. *Journal of Molecular Structure*. 1997, 405(1), 29-44. Doi: 10.1016/S0022-2860(96)09426-4

BRONK, Burt. SHABTAI, Yaakov., EICHLER, Joseph., & EFRIMA. Surface-enhanced Raman spectroscopy as a tool for probing specific biochemical components in bacteria, *Applied Spectroscopy*. 2004, 58(1), 33-40. Doi: 0003-7028 / 04 / 5801-0033\$2.00 / 0

DIERINGER, Jhon. SHAH, Narendra. & DUYNE, Van. Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Annu.* 2008, 1(1), 601–626. Doi: 10.1146 /annurev. anchem.1.031207.112814.

FU-DER, Mai. TING-CHU, Hsu. YU-CHUAN, Liu. KUANQ-HSUAN, Yang. & BO-CHUEN, Chen. New strategy to prepare surface-enhanced Raman scattering-active substrates by electrochemical pulse deposition of gold nanoparticles, The Royal Society of Chemistry. 2011, 47(1), 2958-60. Doi: 10.1039/C0CC05262K

HUH, Yun. CHUNG, Aram. & ERICKSON, David. (). Surface enhanced Raman spectroscopy and its application to molecular and cellular analysis. *Microfluid Nanofluid.* 2009, 6(1), 285-97. Doi: 10.1007/s10404-008-0392-3

KUDELSKI, André. CZACHOR, Maria. & SZUMMER, Martin. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) on copper electrodeposited under nonequilibrium conditions. *Journal of Molecular Structure*. 1999, 482–483(1-3), 245–48. Dio: 10.1016 /SO022-2860(98)00664-4

LAL, Surbhi. GRADY, Nathaniel. KUNDU, Janardan. LEVIN, Carly. LASSITER, Britt., & HALAS, Naomi. Tailoring plasmonic substrates for surface enhanced spectroscopies. The Royal Society of Chemistry. 2008, 37(1), 898–911. Doi: 10.1039/B705969H

YUEN, Clement. ZHENG, Wei., & HUANG, Zhiwei. Surface-enhanced Raman scattering: principles, nanostructures, fabrications, and biomedical applications. *Journal of Innovative Optical Health Sciences*. 2008, 1(2), 267–284. Doi: 10.1142/ S1 7935458 080 0025X