

Cuantificación electroquímica de la superficie electroactiva de nanopartículas de Au soportadas sobre ITO a diferentes monocapas mediante electrodeposición de Cu a subpotencial

Aldana González Jorge Iván^{1,2}, Olvera García Juan Carlos²,
Montes de Oca Yemha María Guadalupe², Ramírez Silva María Teresa³,
Romero Romo Mario Alberto², Palomar Pardavé Manuel Eduardo^{2*}

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, ESQIE IPN, UPALM Edo. De México, D.F., CP 07638.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

³Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. Departamento de Química, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

*mepp@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 31 de Agosto de 2015

Fecha de Publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En el presente trabajo, se llevó a cabo la determinación del área superficial activa, ASA, de nanopartículas de Au, AuNPs, soportadas sobre ITO, a diferentes monocapas de AuNPs. Para llevar a cabo lo anterior, se formaron monocapas de AuNPs sobre la superficie del electrodo de ITO a través de un polycation, la poli L-lisina, PLL, entre cada capa. Una vez formada cada monocapa, se lleva a cabo el proceso de electrodeposición de Cu a subpotencial, UPD, en una disolución acuosa de Cu^{2+} , empleando las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Del análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente se determinó la carga eléctrica involucrada en el proceso de formación de cada monocapa, y a partir de esta se determinó el ASA con respecto a las monocapas 1, 2 y 5.

Palabras clave: AuNPs, electrodeposición de Cu, ITO.

ABSTRACT

The present work was conducted to determine the active surface area, ASA, of Au nanoparticles, AuNPs, supported on ITO, to different monolayers AuNPs. To perform the above, AuNPs monolayers on the surface of ITO electrode is formed through a polycation, poly L-lysine, PLL, between each layer. Each monolayer once formed, is held the Cu electroplating process underpotential, UPD, in an aqueous solution of Cu^{2+} , using electrochemical techniques such as cyclic voltammetry and chronoamperometry. Analysis potentiostatic current transient electrical load involved in the formation of each monolayer was determined, and from this, the ASA was determined over monolayers 1, 2 and 5.

Key words: AuNPs, Cu electrodeposition, ITO.

INTRODUCCIÓN

El proceso de deposición a subpotencial (UPD), consiste en la deposición de un metal sobre un sustrato extraño a potenciales positivos con respecto al potencial termodinámico determinado por la ecuación de Nernst. Dicho proceso, ha sido estudiado ampliamente en los últimos años, incluyendo el mecanismo y la cinética asociados a las etapas iniciales de la formación de los primeros núcleos metálicos (Nakamura et al., 2003; Martínez-Ruiz et al., 2008; Palomar-Pardave et al., 2011). Los procesos de electrodeposición son ampliamente utilizados para formar películas metálicas delgadas, a partir de las cuales se pueden crear capas epitaxiales sobre un sustrato metálico, teniendo diversas aplicaciones, dentro de las cuales se encuentran la fabricación y mejora de dispositivos electrónicos (Wei, 2010) y la reacción de reducción de oxígeno (Abe et al., 1995), por mencionar algunos. Una de las principales razones para realizar este tipo de estudios, es obtener la valiosa información acerca de fenómenos de superficie tales como: procesos de adsorción, nucleación y crecimiento, transformaciones de fase a corto alcance y la formación de nanoestructuras (Palomar-Pardave et al., 2011), teniendo en muchos casos un control del espesor de capa del depósito (Hölzle et al., 1995; Waibel et al., 2002). Otro aspecto de suma importancia, relacionado con este tipo de procesos, es la capacidad de controlar el tamaño de las películas, incluso del tamaño de una monocapa atómica, mediante el control del potencial aplicado al sistema. Al mismo tiempo, es importante considerar la influencia del sustrato sobre el cual se realiza el depósito, pues de su naturaleza dependerán parte de las propiedades que se tendrán una vez realizado el depósito.

En recientes años la investigación en nanociencia y nanotecnología, ha permitido la fabricación, manipulación y la integración de dispositivos a nivel manométrico, con la finalidad de obtener nuevas propiedades fisicoquímicas (Oviedo et al., 2015). Diversos tipos de nanomateriales, con muy diversas aplicaciones se han empleado a la hora de catalizar reacciones electroquímicas, como es el caso de la oxidación de moléculas orgánicas mediante nanopartículas metálicas (Celorrio et al. 2012; Aldana-González et al., 2013; Celorrio et al., 2013), como son las nanopartículas de oro que presentan interesantes propiedades (Goyal et al., 2007), destacando su alta conductividad y actividad catalítica sobresalientes (Goyal et al., 2009), debido en gran medida a sus dimensiones inherentes, estas partículas poseen las suficientes características para la aplicación y construcción de sensores electroquímicos (Sakai et al., 2009; Yola et al., 2013). Las nanopartículas metálicas funcionan como "antenas de electrones", es decir, promueven los procesos de transferencia de carga entre el electrodo y las especies electroactivas (Galal et al., 2012). Por ello en el presente trabajo, se lleva a cabo la determinación del área de la superficie activa, ASA, a través de técnicas electroquímicas.

METODOLOGÍA

Para la preparación de las disoluciones, se empleó agua desionizada (Ultra-pure water Type 1, Milli-Q and Ultrapure Water System, 18.2 M Ω .cm @ 25°C, TOC<10 ppb) y los reactivos de grado analítico.

Síntesis de nanopartículas de oro

Los métodos de síntesis coloidales permiten llevar un adecuado control sobre el tamaño y morfología de mono y nanopartículas metálicas (Habas et al., 2007). El desarrollo de este tipo de métodos ha permitido el distinguir en estos materiales interesantes propiedades catalíticas, particularmente en sistemas formados por metales de transición como el Au (Enache et al., 2006; Greeley et al., 2006), que poseen interesantes propiedades, las cuales están estrechamente relacionadas con su tamaño, morfología, estructura y composición de los arreglos cristalinos. La síntesis de las nanopartículas de Au se llevó a cabo mediante la metodología descrita por Turkevich y Frens (Turkevich and Kim 1970; Frens 1973). El primer paso consiste en adicionar 10 ml de una disolución acuosa 1% (W/W) de citrato

trisódico a 190 ml de 2.5×10^{-4} M de ácido tetracloroáurico bajo condiciones de agitación y de calentamiento constantes, por un periodo de 1 hora aproximadamente. Después de algunos minutos de dejar la disolución en reflujo hasta alcanzar la ebullición se agregó el agente reductor, citrato trisódico, en un solo paso después de los primeros 5 minutos, posteriormente se da un cambio de color a un rojo brillante, este cambio de coloración indica la formación de nanopartículas coloidales monodispersas con un tamaño promedio de 19.2 ± 1.2 nm calculado a partir de análisis mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopia UV-visible, difracción de rayos X y TEM

El análisis mediante espectroscopia UV-Visible de las nanopartículas de Au se llevó a cabo mediante un espectrofotómetro (Avates) con una celda de cuarzo, empleando en todos los casos agua desionizada tipo I. Se obtuvieron espectros en el intervalo de longitud de onda de 400-1200 nm. Por otra parte los resultados referentes a difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron mediante un equipo difractómetro Bruker AXS Advance D8 empleando radiación Cu K α (40kV, 40 mA) a temperatura ambiente. Los difractogramas se obtuvieron desde la posición inicial 2θ en el intervalo de 0-100° con una resolución de 0.1°. Las muestras para DRX se prepararon mediante la adición de una pequeña cantidad de líquido al interior de un porta objetos y posteriormente un proceso de secado mediante una corriente de Ar.

La figura 1 (a), muestra el espectro UV-Visible correspondiente a las nanopartículas de Au. Es bien conocido que las nanopartículas de Au con un diámetro medio de 5-20 nm, presentan una banda de plasmon de resonancia (PR) cercano a los 520 nm (Liz-Marzán, 2005). Los estudios correspondientes a DRX para las nanopartículas de Au, se muestran en la figura 1 (b). Los espectros correspondientes a las nanopartículas de Au presentan picos bien definidos, basados en su estructura cristalina, misma que es consistente con las imágenes obtenidas mediante TEM. Los picos se observan en $2\theta = 38.3^\circ$, 43.9° , 64.8° , 77.7° y 81.5° correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220), (311) y (222) asociados a la fase cristalina cubica centrada en las caras (FCC), lo cual indica la naturaleza policristalina de las nanopartículas de Au, sin embargo la intensidad de la difracción observada a 38.8° , sugiere que una gran parte de las partículas presenta una fase Au (111).

El tamaño de partícula y distribución de tamaño se estimaron a partir de los análisis obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un equipo JEOL JEM 1200 EX MKI y software de análisis de imagen Soft Imaging Systems GmbH Analysis 3.0. Las muestras para TEM se prepararon mediante la colocación de 10 μ l en una rejilla de Cobre recubierta de carbono de 3 mm de diámetro (malla 200) que permitió la evaporación del disolvente en el aire a temperatura ambiente. Se muestra en la figura 1 (c), una imagen obtenida mediante TEM de las nanopartículas de Au estabilizadas mediante citratos, el análisis estadístico indica que se tiene un diámetro de 19.3 ± 1.2 nm.

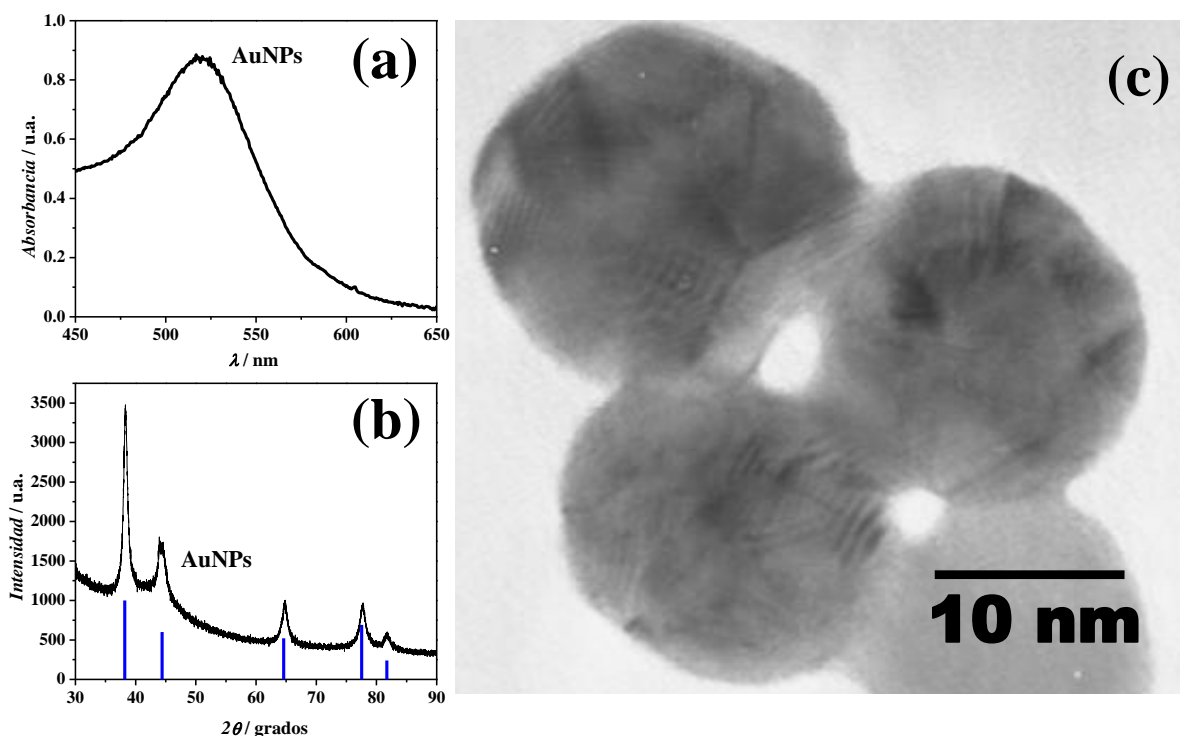


Figura 1. (a) Espectro UV-Vis de las AuNPs. (b) Difractograma de DRX de las AuNPs, en azul se muestran líneas azules que corresponden a los patrones característicos de las AuNPs. (c) TEM de las AuNPs con un diámetro promedio de 19.3 ± 1.2 nm Aldana-González et al. (2015)

Construcción del electrodo de trabajo

Se utilizó como sustrato laminillas de ITO (In_2O_3 90 % y SnO_2 10% W), el cual fue previamente purificado en baños ultrasónicos, conteniendo, acetona, etanol y agua por separado y en ese orden, por un tiempo de 15 minutos en cada uno de ellos, para posteriormente secar las laminillas con un flujo constante de nitrógeno de alta pureza a través de una pistola conectada a la línea del gas. Una vez limpia y seca la superficie, fue modificada por inmersión en una disolución de 1 mg ml^{-1} de Poli L-lisina (PLL) durante 10 minutos, la finalidad de este procedimiento es el formar una interacción entre el ITO, que posee sobre su superficie un excedente de cargas negativas y la PLL, pues al tener naturaleza eléctrica positiva, es atraída electrostáticamente por el ITO y de esta manera se forma una primera capa ITO-PLL. Posteriormente se enjuaga abundantemente el electrodo con agua desionizada, con la finalidad de eliminar el excedente de PLL que haya quedado sin interactuar de manera electrostática, después se seca con nitrógeno, y por inmersión en la disolución de AuNPs, por un tiempo de 1 hora, se efectúa una nueva interacción, en esta ocasión entre la PLL y las AuNPs, pues como se ha mencionado, al encontrarse en forma coloidal, estas, se encuentran rodeadas por cadenas de citratos (Carrara et al., 2004), se encuentran cargadas negativamente, por lo que interaccionaran electrostáticamente con la capa previamente formada de PLL, una vez concluido el tiempo de inmersión se enjuaga abundantemente con agua desionizada y se seca con nitrógeno. Este procedimiento de formación de capas de PLL-AuNPs se repite en 5 ocasiones. Este método permite un control adecuado del número de nanopartículas sobre el sustrato, el cual está en función de los tiempos de inmersión en cada baño y de las concentraciones molares de las disoluciones (Carrara et al., 2004; Kakkassery et al., 2004; Li et al., 2008)

Celda electroquímica

Todos los experimentos electroquímicos se realizaron mediante una celda convencional de tres electrodos, considerando, como electrodo de trabajo el electrodo de ITO modificado con nanopartículas de oro (ITO-AuNPs), como contraelectrodo un alambre de Pt de área mayor que la del electrodo de trabajo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3M KCl. En cada experimento, con la finalidad de eliminar parcialmente el exceso de oxígeno disuelto, antes y durante el experimento, se burbujeó nitrógeno de alta pureza en la disolución conteniendo el o los analitos de interés a través de un burbujeador de vidrio, pasando el gas previamente a un sistema de purificación formado por una trampa de agua. Una vez montada la celda electroquímica, mediante una válvula de dos pasos, se forma una atmósfera inerte sobre la superficie de la disolución a fin de mantener las condiciones impuestas previamente. Todos los experimentos se llevaron a cabo en condiciones ambientales de presión y temperatura propias de la Ciudad de México ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P=585\text{ mmHg}$).

Electrodo de ITO modificado con AuNPs

El óxido de indio y estaño es una solución sólida de óxido de indio y óxido de estaño, típicamente 90% In_2O_3 , 10% en peso de SnO_2 . Es transparente e incolora en capas delgadas, mientras que en forma a granel es de color amarillento a gris. Este material es ampliamente utilizado para hacer capas conductoras transparentes para las pantallas, tales como pantallas de cristal líquido, pantallas planas, pantallas de plasma, pantallas táctiles y aplicaciones de tinta electrónica, por mencionar algunas (Kim et al., 1999). En el caso de la electroquímica es empleado debido a su amplia ventana de potencial, así como por sus excelentes propiedades dentro de las cuales se destaca su capacidad de conducir la electricidad (El Kasmi et al., 2002). En este caso en particular se seleccionó este material debido a su naturaleza eléctrica y la facilidad de inmovilizar nanopartículas metálicas sobre su superficie a través de atracciones del tipo electrostáticas.

En la figura 3, se observa la caracterización de las AuNPs empleando la técnica de voltamperometría cíclica, en $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ con un intervalo de potencial de -400 mV a 1600 mV con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} en el sentido anódico a partir del potencial de corriente nula. La curva etiquetada como figura 3 (a), muestra el primer ciclo, en el cual se puede observar un proceso de oxidación correspondiente a las nanopartículas de Au en aproximadamente 1400 mV , al invertir el potencial se tiene la reducción en 870 mV , posteriormente, figura 3 (b), se lleva a cabo un segundo ciclo, en el que se muestra una disminución de la corriente atribuida a la desorción de los citratos provenientes de la síntesis (Carrara et al., 2004), la figura (3 c), corresponde a la respuesta del ITO sin ninguna modificación, de tal forma que se puede comprobar la presencia de las nanopartículas de oro sobre el electrodo.

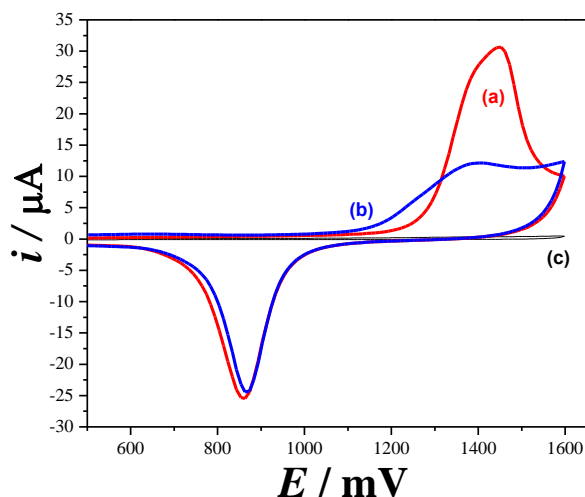


Figura 3. Caracterización electroquímica, mediante VC, de las nanopartículas de Au en H_2SO_4 0.1 M, con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} en el sentido anódico a partir del potencial de corriente nula. a) Primer ciclo en el que se muestra la oxidación de las nanopartículas de Au en aproximadamente 1400 mV y al invertir el potencial se tiene la reducción en 870 mV. b) Segundo ciclo en el que se muestra una disminución de la corriente atribuida a la desorción de los citratos provenientes de la síntesis. c) ITO sin modificar.

En la figura 4, se muestra un comparativo de la respuesta voltamperométrica a diferentes capas de AuNPs, empleando la técnica de voltamperometría cíclica, en 0.1 M H_2SO_4 con un intervalo de potencial de 600 mV a 1600 mV con una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} en el sentido anódico a partir del potencial de corriente nula. Es evidente que al aumentar el número de capas la corriente de los picos de oxidación y de reducción también aumentan, pues el número de AuNPs sobre la superficie aumenta de la misma forma que lo hace el área superficial activa.

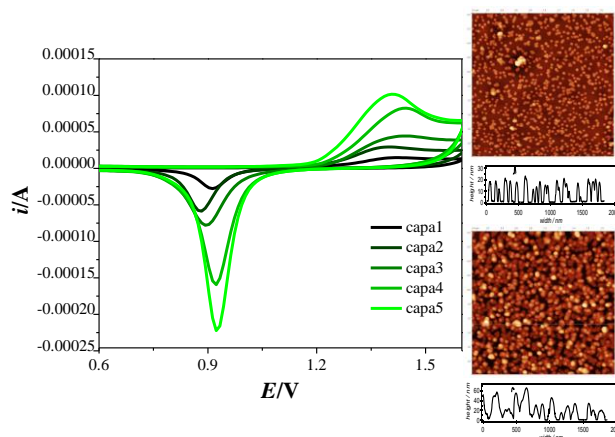


Figura 4. Variación de la respuesta electroquímica por VC, en función del número de capas de AuNPs en H_2SO_4 0.1 M, con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} en el sentido anódico a partir del potencial de corriente nula. Se muestra la caracterización AFM para la capa 1 y la 5

En la figura 5, se puede observar un estudio voltamperométrico, que corresponde a la respuesta voltamperométrica en el sistema ITO-AuNPs en una disolución de 5 mM de $CuSO_4$ y 0.5 H_2SO_4 a una velocidad de 50 mVs^{-1} . Se pueden distinguir 3 regiones, la oxidación y reducción del Au, naranja, la reducción UPD del Cu, rojo, y la reducción OPD del Cu, azul.

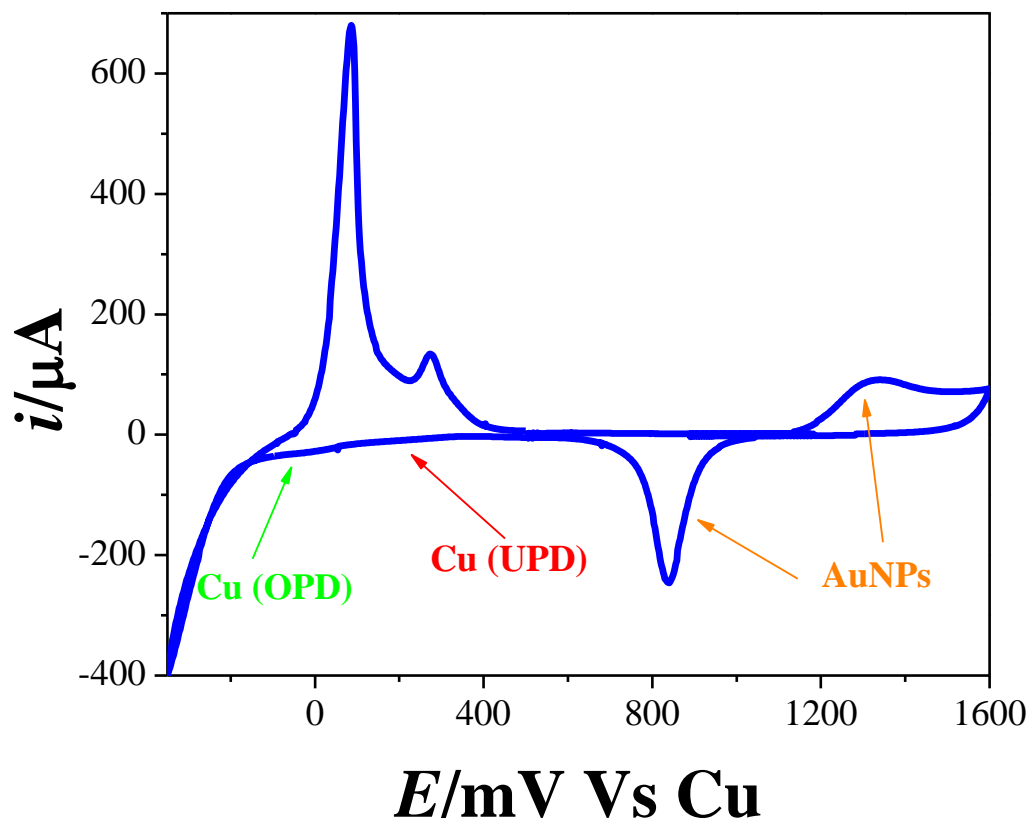


Figura 5. Voltamperograma cíclico, en el sistema ITO-AuNPs/ 5 mM de CuSO_4 / 0.5 H_2SO_4 , mediante VC, con una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} en el sentido catódico a partir del potencial de corriente nula. Se muestran las regiones correspondientes al electrodeósito OPD y UPD.

Se llevaron a cabo estudios mediante cronoamperometría, en el sistema ITO-AuNPs en una disolución de 5 mM de CuSO_4 y 0.5 M de H_2SO_4 , con respecto a tres diferentes capas de AuNPs. Se calculó el área bajo la curva para cada transitorio, y a partir de la cual se determinó la carga eléctrica correspondiente a cada capa, como se muestra en el inserto de la figura 6.

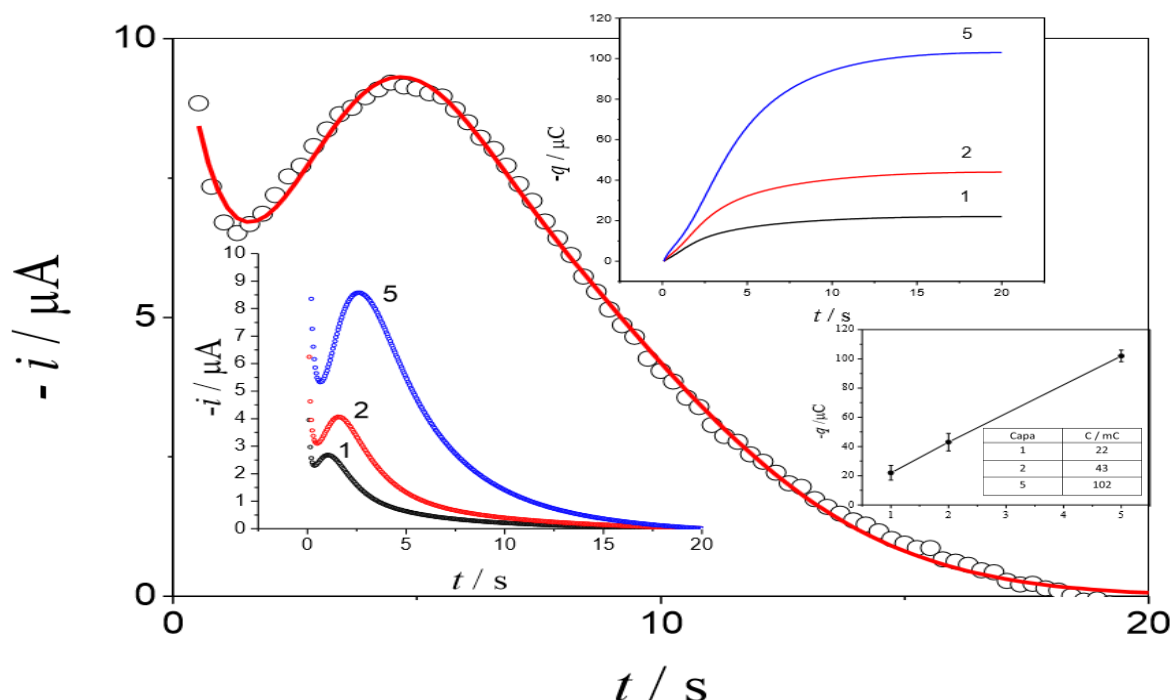


Figura 6. Transitorios potenciostáticos de corriente, correspondientes a las capas 1, 2 y 5 en el sistema ITO-AuNPs / 5,0 mM de CuSO₄, 0.5 M H₂SO₄ pasar el potencial 400 a 0 mV y una (línea continua) teórica obtenida por ajuste no lineal de la ecuación propuesta por Palomar et al (Palomar-Pardave et al., 2011). Se muestra en el recuadro la carga eléctrica obtenida por integración de los transitorios de corriente experimentales y la variación de la carga eléctrica correspondiente a la formación de monocapa Cu en AuNPs como una función de las etapas de adsorción. Cada valor de q se calcula a partir de 5 determinaciones (utilizando diferentes muestras); barras de error indican la desviación estándar. Aldana-González et al. (2015)

En la tabla 1, se muestra el área superficial activa con respecto a las capas 1, 2 y 5 de AuNPs (Aldana-González et al., 2015). Al hacer una comparación con el área geométrica del electrodo, 0.126 ± 0.006 cm², el área superficial cuando se tienen 5 capas es mucho mayor con respecto a las capas 1 y 2 y al área geométrica. Esto da evidencia de la modificación del electrodo y de que la cobertura al incrementar el número de capas sobre la superficie del electrodo es mayor hasta alcanzar un máximo de 5 capas, a partir de la cual ya se ha alcanzado el máximo de cobertura (Carrara et al., 2004).

Tabla 1. Área de la superficie activa de las AuNPs con respecto al número de capas, a partir del electrodepósito de Cu a subpotencial

Capa	ASA / cm ²
1	0.057 ± 0.009
2	0.171 ± 0.028
5	0.285 ± 0.046

CONCLUSIONES

La carga eléctrica involucrada durante el electrodepósito de Cu a subpotencial, UPD, sobre AuNPs soportados sobre un electrodo de ITO se puede utilizar para estimar el ASA de AuNPs.

Independientemente del método electroquímico utilizado, la carga asociada con una monocapa Cu sobre la superficie de AuNPs es prácticamente la misma, pudiéndose de esta manera calcular el ASA a cada capa de AuNPs. Por lo que la estimación del ASA de AuNPs se puede llevar a cabo mediante el electrodepósito UPD de Cu.

AGRADECIMIENTOS

JIAG agradece al CoNaCyT por el apoyo para realizar estancia posdoctoral en la ESIQIE-IPN. JCOG expresa su agradecimiento al CONACYT por el apoyo otorgado como ayudante de SNI III. EMAE, MGMTY, MARR, MEPP agradecen al SNI por la distinción otorgada.

REFERENCIAS

- Abe, T., G. M. Swain, et al. (1995). Effect of underpotential deposition (UPD) of copper on oxygen reduction at Pt(111) surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 382: 73-83.
- Aldana-González, J., J. Olvera-García, et al. (2015). Electrochemical quantification of the electro-active surface area of Au nanoparticles supported onto an ITO electrode by means of Cu upd. *Electrochemistry Communications* 56: 70-74.
- Aldana-González, J., M. Palomar-Pardavé, et al. (2013). Gold nanoparticles modified-ITO electrode for the selective electrochemical quantification of dopamine in the presence of uric and ascorbic acids. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 706: 69-75.
- Carrara, M., J. J. Kakkassery, et al. (2004). Modulation of the Work Function in Layer-by-Layer Assembly of Metal Nanoparticles and Poly-L-lysine on Modified Au Surfaces. *ChemPhysChem* 5: 571-575.
- Carrara, M., J. J. Kakkassery, et al. (2004). Modulation of the work function in layer-by-layer assembly of metal nanoparticles and poly-L-lysine on modified Au surfaces. *Chemphyschem* 5: 571-575.
- Celorrio, V., M. G. Montes de Oca, et al. (2012). Electrochemical performance of Pd and Au-Pd core-shell nanoparticles on surface tailored carbon black as catalyst support. *International Journal of Hydrogen Energy* 37: 7152-7160.
- Celorrio, V., D. Plana, et al. (2013). Methanol Oxidation at Diamond-Supported Pt Nanoparticles: Effect of the Diamond Surface Termination. *The Journal of Physical Chemistry C* 117: 21735-21742.
- El Kasmi, A., M. C. Leopold, et al. (2002). Adsorptive immobilization of cytochrome c on indium/tin oxide (ITO): electrochemical evidence for electron transfer-induced conformational changes. *Electrochemistry Communications* 4: 177-181.
- Enache, D. I., J. K. Edwards, et al. (2006). Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO₂ Catalysts. *Science* 311: 362-365.
- Frens, G. (1973). Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature* 241: 20-22.
- Galal, A., N. F. Atta, et al. (2012). Probing cysteine self-assembled monolayers over gold nanoparticles – Towards selective electrochemical sensors. *Talanta* 93: 264-273.
- Goyal, R. N., A. Aliumar, et al. (2009). Comparison of spherical nanogold particles and nanogold plates for the oxidation of dopamine and ascorbic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 631: 58-61.

- Goyal, R. N., V. K. Gupta, et al. (2007). Gold nanoparticles modified indium tin oxide electrode for the simultaneous determination of dopamine and serotonin: Application in pharmaceutical formulations and biological fluids. *Talanta* 72: 976-983.
- Greeley, J., J. K. Nørskov, et al. (2006). Hydrogen Evolution Over Bimetallic Systems: Understanding the Trends. *ChemPhysChem* 7: 1032-1035.
- Habas, S. E., H. Lee, et al. (2007). Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth. *Nat Mater* 6: 692-697.
- Hölzle, M. H., V. Zwing, et al. (1995). The influence of steps on the deposition of Cu onto Au(111). *Electrochimica Acta* 40: 1237-1247.
- Kakkassery, J. J., J. P. Abid, et al. (2004). Electrochemical and optical properties of two dimensional electrostatic assembly of Au nanocrystals. *Faraday Discussions* 125: 157-169.
- Kim, H., C. M. Gilmore, et al. (1999). "Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices." *Journal of Applied Physics* 86: 6451-6461.
- Li, F., I. Ciani, et al. (2008). "Scanning Electrochemical Microscopy of Redox-Mediated Hydrogen Evolution Catalyzed by Two-Dimensional Assemblies of Palladium Nanoparticles." *The Journal of Physical Chemistry C* 112: 9686-9694.
- Liz-Marzán, L. M. (2005). Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. *Langmuir* 22: 32-41.
- Martinez-Ruiz, A., M. Palomar-Pardave, et al. (2008). Overpotential deposition of copper on an iodine-modified Au(111) electrode. *Electrochimica Acta* 53: 2115-2120.
- Nakamura, M., K. Matsunaga, et al. (2003). Two dimensional metal-oxianion surface complexes formation during the upd process on a Au(111) electrode studied by in situ surface X-ray diffraction and infrared reflection absorption spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 554-555: 175-182.
- Oviedo, O. A., P. Vélez, et al. (2015). Underpotential deposition: From planar surfaces to nanoparticles. *Surface Science* 631: 23-34.
- Palomar-Pardave, M., E. Garfias-Garcia, et al. (2011). Influence of the substrate's surface structure on the mechanism and kinetics of the electrochemical UPD formation of a copper monolayer on gold. *Electrochimica Acta* 56: 10083-10092.
- Sakai, N., Y. Fujiwara, et al. (2009). Electrodeposition of gold nanoparticles on ITO: Control of morphology and plasmon resonance-based absorption and scattering. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 628: 7-15.
- Turkevich, J. and G. Kim (1970). Palladium: preparation and catalytic properties of particles of uniform size. *Science* 169: 873-879.
- Waibel, H. F., M. Kleinert, et al. (2002). Initial stages of Pt deposition on Au(111) and Au(100). *Electrochimica Acta* 47: 1461-1467.
- Wei, D. (2010). ELECTROCHEMICAL NANOFABRICATION. Hauppauge, Nova Science Pub., Inc.
- Yola, M. L., N. Atar, et al. (2013). A novel voltammetric sensor based on p-aminothiophenol functionalized graphene oxide/gold nanoparticles for determining quercetin in the presence of ascorbic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 698: 9-16.