

## Estudio por espectroscopía Raman del efecto del tiempo de anodización en nanovarillas de hidróxido de cobre

### Study by Raman spectroscopy of anodization time effect on copper hydroxide nanorods

Mario Alberto Díaz-Solís <sup>1</sup>  - Julián Hernández-Torres <sup>1</sup>  - Luis Zamora-Peredo <sup>1</sup> 

<sup>1</sup> Universidad Veracruzana, Boca del Río, Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología  
Correspondence author: [luizamora@uv.mx](mailto:luizamora@uv.mx)

Recepción: 28-05-2021 / Aceptación: 28-09-2021  
© Nova Scientia, bajo licencia Creative Commons

---

#### Resumen

Actualmente, los nanomateriales son de gran interés para la ciencia y la tecnología, debido a que sus propiedades físicas, químicas y mecánicas pueden ajustarse de acuerdo con su dimensionalidad, lo que se ve reflejado en la mejora de su rendimiento si se compara con los materiales en bulto o de mayor escala. Otra ventaja de los nanomateriales es que pueden adoptar diversas morfologías, dependiendo del método de fabricación utilizado. Hoy en día existen diferentes técnicas de fabricación de nanomateriales. En este trabajo se utilizó la técnica de anodización para obtener nanovarillas de CuOH, debido a que, comparado con otras técnicas, la anodización no requiere de equipos costosos o sistemas de alta complejidad. Para la obtención de nanovarillas de CuOH se construyó una celda electrolítica formada por láminas de cobre al 99.9 % de pureza, calibre de 0.3 mm y un área de 3 cm<sup>2</sup> como ánodo; se empleó además una barra cilíndrica de grafito de 6 mm de diámetro como cátodo y una solución de hidróxido de potasio (KOH) con una concentración 3 M como electrolito. Se fabricó un total de 21 muestras utilizando tiempos de 2 a 8 minutos. Un par de muestras representativas se estudiaron por microscopía electrónica de barrido (MEB) para identificar la morfología presente en las láminas anodizadas y 7 muestras se estudiaron por espectroscopía Raman. Por MEB se corroboró la presencia de nanovarillas; se identificó que el largo y el espesor de las nanoestructuras es de aproximadamente 10 μm y 200 nm respectivamente. Además, se logró apreciar que las nanovarillas están compuestas de nanohilos que tienen un espesor de 50 nm aproximadamente. Por microscopía Raman se determinó que las nanovarillas están compuestas de CuOH y se encontró una tendencia clara en el incremento de la intensidad de las señales Raman asociadas al CuOH, conforme incrementa el tiempo de anodización.

**Palabras clave:** espectroscopía Raman; MEB; anodización; láminas de cobre; nanovarillas; hidróxido de cobre; oxidación; materiales; nanomateriales; barrido; ánodos; cátodos; tecnología; nanoestructuras; electroquímica

#### Abstract

Nanomaterials are currently of great interest to science and technology due to their physical, chemical, and mechanical properties can be adjusted according to their dimensionality, which is reflected in an improvement in their performance when compared to bulk or larger scale materials. Another advantage of nanomaterials is that can adopt different morphologies depending on the manufacturing method used. Nowadays there are different techniques for manufacturing nanomaterials. In this work, the anodization technique was used to obtain CuOH nanorods, because, compared to other techniques, anodization does not require expensive equipment or highly complex systems. To obtain CuOH nanorods, an electrolytic cell was used, formed by copper foils at 99.9 % purity, 0.3 mm caliber, and 3 cm<sup>2</sup> of surface as anode. A 6 mm diameter cylindrical graphite rod as cathode and a solution of potassium hydroxide (KOH) with a concentration of 1.5 M as electrolyte also was used. A total of 21 samples were fabricated using times of 2 to 8 minutes, by 1-minute increments. Only a couple of samples were studied by scanning electron microscopy (SEM) to identify the morphology in anodized sheets and 7 samples were studied by Raman spectroscopy. The presence of nanorods composed of nanowires was corroborated by SEM, it was identified that nanorods have around 10 μm length and that the thicknesses are 200 nm and 50 nm respectively. By Raman microscopy was determined that nanorods are composed of CuOH, and a clear trend was found at the increase in the

intensity of the Raman signals associated with CuOH as the anodization time increases. The reliability of use anodization technique for the manufacture of CuOH nanorods was demonstrated by means of the analysis carried out by Raman spectroscopy, since intensities in Raman signals associated with CuOH increase as the anodization time increases, strongly binding the thickness of the anodized layer with the anodizing time even though relatively short anodizing times (2-8 minutes) were used.

**Keywords:** Raman spectroscopy; SEM; anodizing; copper foils; nanorods; copper hydroxide; oxidation; materials; nanomaterials; swept; anodes; cathodes; technology; nanostructures; electrochemistry

---

## 1. Introducción

Recientemente, los nanomateriales han sido de gran interés para la ciencia y la tecnología, debido a la gran cantidad de aplicaciones que poseen. En específico, los nanomateriales semiconductores o basados en óxidos metálicos han podido aplicarse en dispositivos optoelectrónicos, como interruptores magnéticos, circuitos integrados, transistores y láseres. En la industria energética se han aplicado en celdas solares, baterías, celdas de combustión, catalizadores y combustibles; en la industria aeroespacial han sido regularmente utilizados para reducir la masa, el volumen y el consumo de energía en sistemas de aeronaves, en sensores de movimiento, y sistemas de comunicación y navegación. Finalmente, en sensores químicos han sido útiles para la detección de gases contaminantes y metales pesados en diferentes ambientes (Chavali y Nikolova, 2019; Zhai *et al.*, 2009).

Adicionalmente, los nanomateriales basados en óxidos metálicos han sido aplicados de manera destacada en la biomedicina, pues además de las excepcionales propiedades que ya poseen, estos, por su estabilidad química, pueden emplearse para reparaciones a nivel celular, transporte de medicamento, técnicas de terapia, técnicas de diagnóstico, y como agentes antibacterianos y antimicrobianos (Nie, Xing, Kim, y Simons, 2007).

De los óxidos metálicos nanoestructurados, uno de los compuestos que posee gran versatilidad es el óxido de cobre, pues puede ordenarse de diferentes maneras y, por tanto, ofrecer una diversidad amplia de nanoestructuras. A continuación se mencionan algunos ejemplos.

Nanohilos de CuO con aplicaciones fotocatalíticas han sido obtenidos para la degradación de contaminantes orgánicos. Para sintetizar estos nanomateriales se empleó la técnica de anodización para obtener nanohilos de CuOH; posteriormente, dichos nanohilos se trataron térmicamente a 473 K durante 2 horas (Man Li, 2020).

Se han realizado otros trabajos enfocados únicamente en la fabricación de nanobarras de CuOH por la técnica de anodización, utilizando carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) como electrolito, sin embargo, estos nanohilos poseían irregularidades superficiales y baja cristalinidad en comparación con otros que han sido fabricados utilizando KOH o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como electrolito, siendo el KOH una mejor alternativa al ser un compuesto más amigable con el ambiente si se le compara con el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Stępniewski, 2020).

En otros trabajos recientes se ha determinado que la formación de óxidos e hidróxidos de cobre nanoestructurados obtenidos por la técnica de anodización aún no se comprende del todo, por lo que la fabricación de estos materiales dentro del régimen de anodización sigue siendo de interés. Durante este proceso ocurren diferentes reacciones de óxido-reducción, de las que se puede obtener CuO, Cu<sub>2</sub>O y CuOH con diferentes morfologías a escala nanométrica, principalmente de tipo 1-dimensional como nanobarras, nanohilos y nanotubos (Li, Xin, Zhang, Wu y Wang, 2015; Stępniewski *et al.*, 2020). También se ha explorado el uso de bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>) como electrolito, con un resultado similar al que se obtiene cuando se utiliza Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub> (Giziński, 2021).

Por otra parte, las técnicas de síntesis o fabricación de nanomateriales son extremadamente amplias. Las técnicas físicas como la pulverización catódica y la deposición física de vapor suelen ser costosas. En contraste, las técnicas químicas como la hidrotermal, la descomposición térmica de precursores y la oxidación de láminas por anodización han demostrado ser útiles para la producción a gran escala de dichos nanomateriales (Deng, Handoko, Du, Xi, y Yeo, 2016; Wu *et al.*, 2018). Adicionalmente el uso de un material como el cobre y sus óxidos resulta ser una buena alternativa para las diferentes industrias por su bajo costo y estabilidad química (Sakdarat *et al.*, 2019).

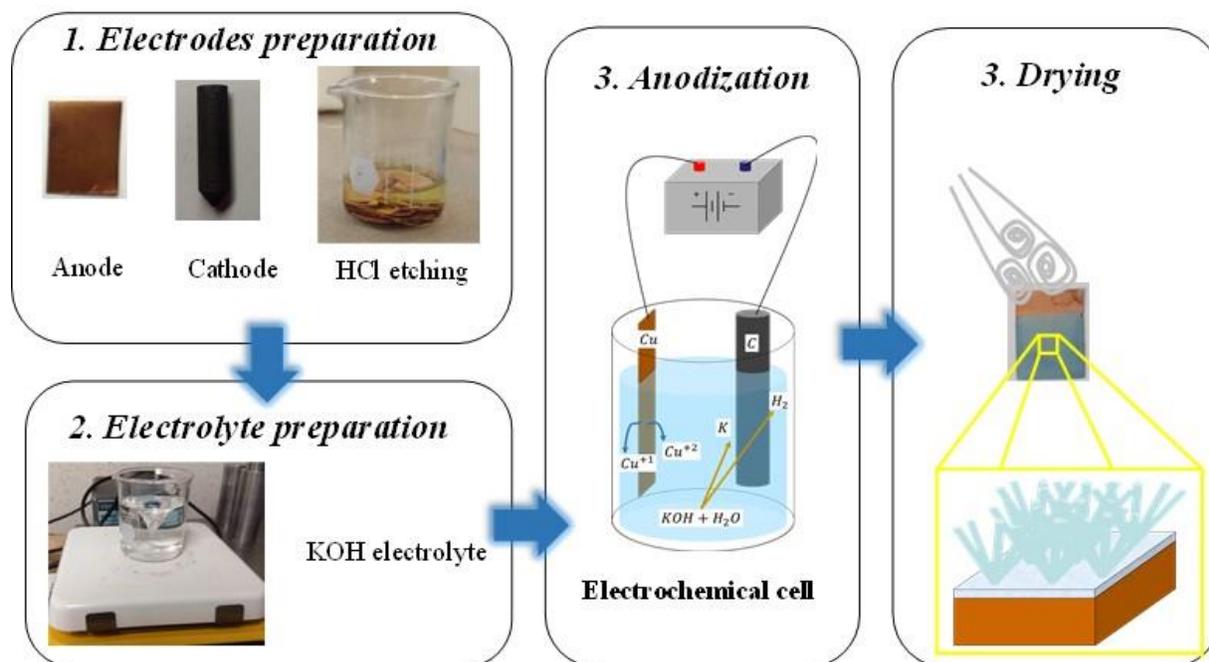
Por estos motivos, en este trabajo se buscó obtener nanoestructuras de hidróxido de cobre del tipo 1 dimensionales por la técnica de anodización electroquímica, oxidando láminas de cobre de alta pureza, con la

expectativa de controlar el espesor de la capa de óxido formada que, se intuye, está altamente ligada a las dimensiones de las nanoestructuras.

## 2. Métodos, técnicas e instrumentos

La metodología de este trabajo sigue el esquema presentado en la figura 1, que consta de cuatro pasos principales:

1. Preparación de electrodos. En este paso, los electrodos son preparados para la construcción de la celda electroquímica. Para el ánodo se utilizaron láminas de cobre con dimensiones de  $2 \times 1.5 \text{ cm}^2$  y 0.3 mm de espesor; éstas se sometieron a un ataque químico por inmersión en HCl al 10 % y fueron enjuagadas con agua desionizada para su limpieza. Para el cátodo se utilizó una barra de grafito, con diámetro y longitud de 6 mm y 6 cm, respectivamente; éste último se enjuago por inmersión en alcohol isopropílico y agua desionizada.
2. Preparación de electrolito. En este paso se preparó una solución de KOH al 3 M de concentración. El volumen de solución utilizado en la celda fue de 65 ml.
3. Anodización. Aquí se construyó, con el electrolito y los electrodos, una celda electroquímica. Mediante una fuente de poder se aplicó una corriente de 10 mA a los electrodos, manteniendo una distancia de separación de 2 cm, utilizando tiempos de 2 a 8 minutos con incrementos de 1 minuto.
4. Secado. Finalmente, después del anodizado, las muestras se enjuagaron por inmersión y fueron secadas con aire caliente ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente).



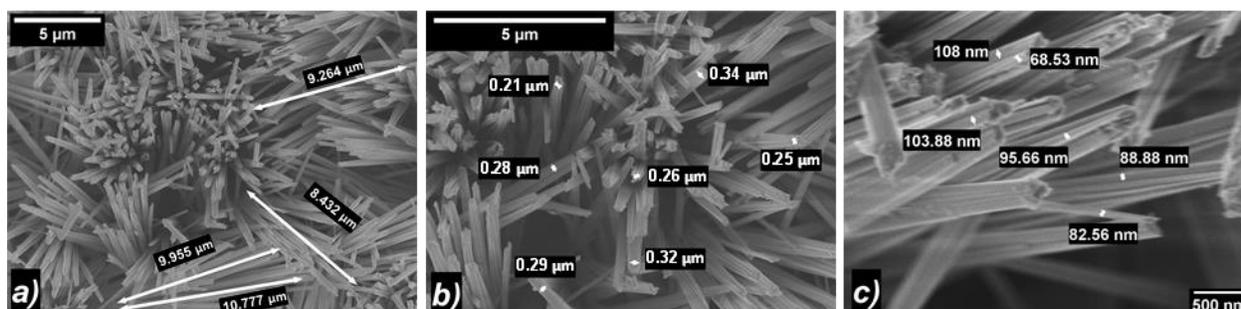
**Figura 1.** Preparación y configuración de la celda electroquímica utilizada en este trabajo para la síntesis por anodización de nanovarillas de CuOH.

**Figure 1.** Preparation and configuration of the electrochemical cell used in this work for the synthesis by anodization of CuOH nanorods.

La síntesis de las muestras de este trabajo utilizó siete diferentes tiempos de anodizado y se repitió en dos ocasiones adicionales, obteniendo un total de 21 muestras. Para el estudio de la morfología se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) JEOL JSM 7600 F. Por otra parte, las muestras se caracterizaron mediante espectroscopía Raman, utilizando un microscopio confocal modelo Thermo Scientific DXR, con un láser de excitación de 532 nm y una potencia de 10 mW.

### 3. Resultados y discusión

En comparación con trabajos similares (Ryota, 2021), en el que se estudia el efecto del tiempo de anodización, en este trabajo se alcanzó una mayor homogeneidad en la distribución de las nanovarillas, tal y como se aprecia en la figura 2, en la que se presentan las micrografías por MEB de la muestra S5, que se obtuvo en un periodo de 5 minutos. En la figura 2a se puede observar que la capa de anodización está formada por nanovarillas que tienen longitudes de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ . En la figura 2b se muestra que el grosor de las varillas mide, en promedio 0.3  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. Por otra parte, en la figura 2c se encontró que las nanovarillas están formadas por varias nanoagujas con espesores de entre los 60 y 110 nm. De manera general, se determinó que las nanovarillas poseen orientación vertical con un cierto ángulo de inclinación y que éstas se ordenan por grupos de entre 7 y 15 nanovarillas, intercalando la dirección de inclinación entre cada grupo. Esto, según lo reportado en otros trabajos, puede estar asociado a que se utilizó KOH como electrolito (Bulakhe *et al.*, 2018).

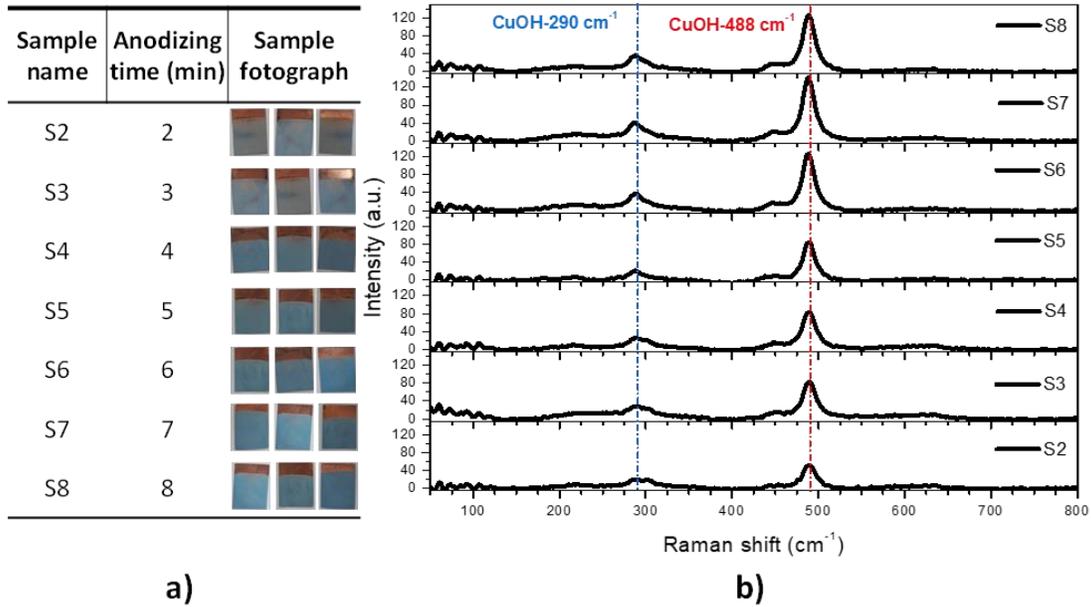


**Figura 2.** Micrografías MEB de las nanovarillas de CuOH de la muestra S5: a) Medición de la longitud de las nanovarillas; b) Medición del ancho de las nanovarillas, y c) Medición del espesor de los nanohilos que forman las nanovarillas.

**Figure 2.** SEM micrographs of CuOH nanorods from sample S5: a) Nanorod length measurement; b) Nanorod width measurement and, c) Nanowires thickness measurement that form nanorods.

En la figura 3a se presenta una tabla de las muestras fabricadas en este proyecto. Estas se encuentran ordenadas según el tiempo de anodización empleado en cada sustrato. Además, se pueden apreciar tres fotografías por cada muestra, pues para cada muestra se realizaron dos repeticiones. Adicionalmente, en dichas fotografías se puede observar que todas las láminas exhiben una capa anodizada homogénea, color azul turquesa. En la figura 3b son exhibidos los espectros Raman correspondientes a cada muestra. En ellos se logró identificar señales centradas en 290 y 488  $\text{cm}^{-1}$  analizadas en un trabajo anterior (Díaz-Solís *et al.*, 2019) y se determinó que la composición química de las nanovarillas está constituida por CuOH.

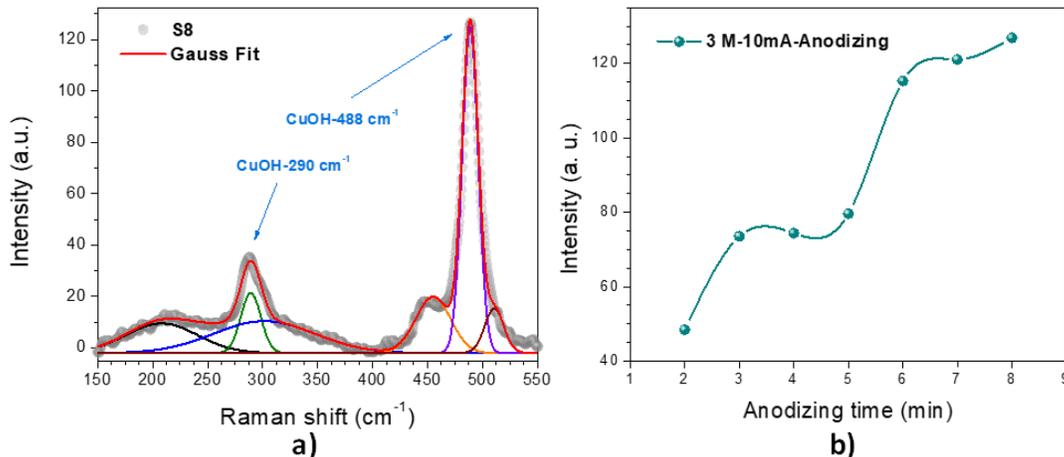
En resumen, se logró apreciar que la capa anodizada en cada lámina incrementa gradualmente su espesor conforme aumenta el tiempo de anodización, lo cual es un indicativo de la reproducibilidad en el proceso de anodización, ya que esto ocurre en todas las repeticiones de las muestras. Además, se puede intuir que el proceso de óxido-reducción ocurrió de manera controlada, lo que confirma que la capa de óxido solo incrementó con respecto al tiempo de anodizado. La dependencia del incremento del espesor con respecto al tiempo de anodización se confirmó por espectroscopía Raman, como puede observarse en las señales centradas en 290 y 488  $\text{cm}^{-1}$ , que incrementan conforme aumenta el tiempo de anodización, lo que usualmente es asociado a la concentración (Favors, Jiang, Loethen, y Ben, 2005).



**Figura 3.** a) Tabla representativa de las muestras fabricadas en este proyecto y fotografías de las láminas anodizadas ordenadas según el tiempo de anodización; b) Comparativa de los espectros Raman obtenidos en cada muestra ordenados según el tiempo de anodización.

**Figure 3.** a) Representative table of synthesized samples in this project and photographs of the anodized foils ordered according to the anodization time; b) Comparison of the Raman spectra obtained in each sample ordered according to the anodization time.

Desarrollando una serie de ajustes con curvas gaussianas aplicadas a cada espectro Raman (figura 4a) se calcularon los valores de intensidad de las señales Raman. Posteriormente se extrajeron los resultados de la señal Raman asociada a las nanovarillas de CuOH con mayor intensidad, ubicada en 488 cm<sup>-1</sup>, y se compararon con respecto al tiempo de anodización, tal y como se muestra en la figura 4b. Esta última comparativa confirmó una tendencia gradual del incremento de la capa de óxido. Además, esta información es un soporte de la reproducibilidad del método y las condiciones de fabricación utilizadas en este trabajo.



**Figura 4.** a) Ajuste representativo de curvas gaussianas aplicado al espectro Raman correspondiente a la muestra S8; b) Valor de las intensidades de la señal de 488 cm<sup>-1</sup> encontrada en los espectros Raman de cada muestra con respecto al tiempo de anodización.

**Figure 4.** a) Representative fit of Gaussian curves applied to the Raman spectrum corresponding to sample S8; b) Value of the signal intensities of 488 cm<sup>-1</sup> found in the Raman spectra of each sample according to the anodization time.

#### 4. Conclusiones

Se fabricaron exitosamente nanovarillas de hidróxido de cobre mediante la anodización de láminas de cobre, utilizando una solución electrolítica de KOH 3 M, una corriente de 10 mA y tiempos de 2 a 8 minutos. Se confirmó por MEB que la morfología presente en las láminas anodizadas es de nanovarillas y, por espectroscopía Raman, se corroboró la composición de CuOH en la capa anodizada. Además, se demostró que las condiciones utilizadas en este proyecto por el método de anodización son reproducibles, pues la intensidad de las señales Raman asociadas a las nanovarillas de CuOH incrementa gradualmente conforme aumenta el tiempo de anodización, y porque macroscópicamente se observó una capa anodizada homogénea que incrementa su espesor con respecto al tiempo.

#### 5. Información adicional

No.

#### 6. Agradecimientos

No.

#### Información de los autores

Mario Alberto Díaz-Solís <sup>1</sup>  0000-0002-6201-8316

Julián Hernández-Torres <sup>1</sup>  0000-0002-3517-1323

Luis Zamora-Peredo <sup>1</sup>  0000-0002-8101-4708

#### Contribución de los autores en el desarrollo del trabajo

Los autores declaran que contribuyeron por igual para la realización de este estudio.

#### Conflicto de interés

Los autores declaran que no existe conflicto de interés.

#### Referencias

- Bulakhe, R. N., Quang Nguyen, V., Tuma, D., Lee, Y., Zhang, H., Zhang, S., y Shim, J.-J. (2018). Chemically grown 3D copper hydroxide electrodes with different morphologies for high-performance asymmetric supercapacitors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 66, 288-297. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.043>.
- Chavali, M. S., y Nikolova, M. P. (2019). Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology. *SN Applied Sciences*, 1(607). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0592-3>
- Deng, Y., Handoko, A. D., Du, Y., Xi, S., y Yeo, B. S. (2016). In Situ Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification of Cu(II) Oxides as Catalytically Active Species. *ACS Catalysis*, 6(4), 2473-2481. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00205>
- Díaz-Solís, M. A., Báez-Rodríguez, A., Hernández-Torres, J., García-González, L., y Zamora-Peredo, L. (2019). Raman spectroscopy of nanograins, nanosheets and nanorods of copper oxides obtained by anodization technique. *MRS Advances*, 4(53), 2913-2919. <https://doi.org/10.1557/adv.2019.413>
- Favors, R. N., Jiang, Y., Loethen, Y. L., y Ben Amotz, D. (2005). External Raman standard for absolute intensity and concentration measurements. *Review of Scientific Instruments*, 76, 033108. <https://doi.org/10.1063/1.1866952>
- Gao, P., y Liu, D. (2015). Facile synthesis of copper oxide nanostructures and their application in non-enzymatic hydrogen peroxide sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 208, 346-354. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.11.051>
- Genç, A. (2018). Hydrothermal Synthesis of Cuprous Oxide Nanoflowers and Characterization of Their Optical Properties. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(2). 10.19113/sdufbed.58150
- Giziński, D. B.-K. (2021). Formation of CuOx Nanowires by Anodizing in Sodium Bicarbonate Solution. *Crystals*.

- Jahani, D., Raissi, B., Taati, F., y Riahifar, R. (2020). Optical properties of fluidic defect states in one-dimensional graphene-based photonic crystal biosensors: visible and infrared Hall regime sensing. *The European Physical Journal Plus*, 135(2), 160. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-019-00056-5>
- Li, Z., Xin, Y., Zhang, Z., Wu, H., y Wang, P. (2015). Rational design of binder-free noble metal/metal oxide arrays with nanocauliflower structure for wide linear range nonenzymatic glucose detection. *Scientific Reports*, 5(10617). <https://doi.org/10.1038/srep10617>
- Man Li, Z. W. (2020). Formation and evolution of ultrathin Cu<sub>2</sub>O nanowires on NPC ribbon by anodizing for photocatalytic degradation. *Applied Surface Science*.
- Nie, S., Xing, Y., Kim, G. J., y Simons, J. W. (2007). Nanotechnology applications in cancer. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 9, 257-88. <https://doi.org/10.1146/annurev.bioeng.9.060906.152025>
- Ryota Yamamoto, D. K. (2021). Fabrication of superhydrophobic copper metal nanowire surfaces with high thermal conductivity. *Applied Surface Science*.
- Sakdarat, P., Chongsuebsirikul, J., Phongphut, A., Klinthingchai, Y., Prichanont, S., Thanachayanont, C., y Pungetmongkol, P. (2019). Copper Oxide Nanorods Pesticide Sensor For Methyl Parathion Detection. *IEEE 19th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*, 113-116. [10.1109/NANO46743.2019.8993676](https://doi.org/10.1109/NANO46743.2019.8993676).
- Schlur, L., Bonnot, K., y Spitzer, D. (2015). Synthesis of Cu(OH)<sub>2</sub> and CuO nanotubes arrays on a silicon wafer. *RSC Advances*, 5(8), 6061-6070. <https://doi.org/10.1039/C4RA10155C>
- Stępniewski, W. J., Paliwoda, D., Abrahami, S. T., Michalska-Domańska, M., Landskron, K., Buijnsters, J. G., Mol, A., Terry, H., y Misiolek, W. Z. (2020). Nanorods grown by copper anodizing in sodium carbonate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 857, 113628. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113628>.
- Wojciech J. Stępniewski, D. P.-D. (2020). Nanorods grown by copper anodizing in sodium carbonate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*.
- Wu, S., Fu, G., Lv, W., Wei, J., Chen, W., Yi, H., Gu, M., Bai, X., Zhu, L., Tan, C., Liang, Y., Zhu, G., He, J., Wang, X., Zhang, K. H. L., Xiong, J., y He, W. (2018). A Single-Step Hydrothermal Route to 3D Hierarchical Cu<sub>2</sub>O/CuO/rGO Nanosheets as High-Performance Anode of Lithium-Ion Batteries. *Small*, 14(5), 1702667. <https://doi.org/10.1002/sml.201702667>
- Zhai, T., Fang, X., Liao, M., Xu, X., Zeng, H., Yoshio, B., y Golberg, D. (2009). A comprehensive review of one-dimensional metal-oxide nanostructure photodetectors. *Sensors (Basel)*, 9(8), 6504-29. <https://doi.org/10.3390/s90806504>