

## Influencia del pH y la temperatura en la morfología de nanopartículas de ZnO sintetizadas vía hidrotermal

### Influence of pH and temperature on the morphology of ZnO nanoparticles synthesized via hydrothermal method

C. M. Martínez-Hernández <sup>a</sup>, M. E. Manriquez-Ramírez <sup>b</sup>, P. Vera-Serna <sup>c</sup>, Genaro Ivan Cerón-Montes <sup>a</sup>, A. Garrido-Hernández <sup>d</sup>, G. García-Domínguez <sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Universidad Tecnológica de Tecámac, UTTECAMAC, Carretera Federal México, Pachuca Km 37.5, CP 55740, Col. Sierra Hermosa, Tecámac, Estado de México, México.

<sup>b</sup> ESIQIE-Instituto Politécnico Nacional. Instituto Politécnico Nacional s/n, Col. Zacatenco, 07738, Ciudad de México, México.

<sup>c</sup> División de Ingeniería, Universidad Politécnica de Tecámac, Tecámac 55740, México.

<sup>d</sup> Departamento de Materiales, Área Ciencia de los Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 420 Col. Nueva el Rosario C.P. 02128 Alcaldía Azcapotzalco, CDMX.

#### Resumen

En este estudio, se sintetizaron nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) mediante el método hidrotermal, ajustando las condiciones de pH (9 y 11) y el tiempo de tratamiento (4 y 8 horas) para investigar su influencia en la morfología y propiedades ópticas del material. Los polvos resultantes fueron caracterizados utilizando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis). Los resultados revelaron que, aunque todas las muestras cristalizaron en la estructura tipo wurtzita, se detectó la presencia de una fase secundaria de  $\alpha$ -Zn(OH)<sub>2</sub> en algunas muestras, sugiriendo una conversión incompleta durante el tratamiento térmico. Los espectros FT-IR indicaron la persistencia de residuos orgánicos y grupos hidroxilo en la superficie del ZnO, lo que subraya la necesidad de optimizar las condiciones de síntesis para mejorar la pureza del material. El análisis UV-Vis, complementado con el cálculo de Tauc, mostró que el gap de energía (E<sub>g</sub>) de las muestras varió entre 3.07 y 3.15 eV, siendo este influenciado por la morfología y el tamaño de las nanopartículas. Se observó que las muestras con mayor tamaño de partícula exhibieron un E<sub>g</sub> más bajo, lo cual es atribuible a un menor confinamiento cuántico. Estos hallazgos destacan la importancia del control de las condiciones de síntesis para ajustar las propiedades estructurales y ópticas del ZnO, con el fin de optimizar su rendimiento en aplicaciones electrónicas y fotocatalíticas.

**Palabras Clave:** nanopartículas de óxido de zinc, síntesis hidrotermal, propiedades ópticas, ancho de banda prohibido.

#### Abstract

In this study, zinc oxide (ZnO) nanoparticles were synthesized via the hydrothermal method, adjusting pH conditions (9 and 11) and treatment time (4 and 8 hours) to assess their impact on the material's morphology and optical properties. The synthesized powders were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). The results indicated that while all samples crystallized in the wurtzite structure, some exhibited the presence of a secondary  $\alpha$ -Zn(OH)<sub>2</sub> phase, suggesting incomplete transformation during the thermal treatment. FT-IR spectra further revealed the persistence of organic residues and hydroxyl groups on the ZnO surface, highlighting the need for optimized synthesis conditions to enhance material purity. UV-Vis analysis in conjunction with Tauc's method, demonstrated that the energy gap (E<sub>g</sub>) of the samples ranged from 3.07 to 3.15 eV, depending on the morphology and particle size of the nanoparticles. Notably, larger particles exhibited a lower E<sub>g</sub>, likely due to a reduction in quantum confinement effects. These findings emphasize the critical role of controlled synthesis parameters in tuning the structural and optical properties of ZnO, with the goal of optimizing its efficiency in electronic and photocatalytic applications.

**Keywords:** zinc oxide nanoparticles, hydrothermal synthesis, optical properties, energy gap.

\*Autor para la correspondencia: [ggarciad@uttecamac.edu.mx](mailto:ggarciad@uttecamac.edu.mx)

**Correo electrónico:** [miguelmartinezherandez@gmail.com](mailto:miguelmartinezherandez@gmail.com) (Christian Miguel Martínez-Hernández), [mmanriquez@ipn.mx](mailto:mmanriquez@ipn.mx) (María Elena Manríquez Ramírez), [pedro\\_verasr@upotecamac.edu.mx](mailto:pedro_verasr@upotecamac.edu.mx) (Pedro Vera Serna), [gceronn@uttecamac.edu.mx](mailto:gceronn@uttecamac.edu.mx) (Genaro Ivan Cerón Montes), [agh@azc.uam.mx](mailto:agh@azc.uam.mx) (Aristeo Garrido Hernández), [ggarciad@uttecamac.edu.mx](mailto:ggarciad@uttecamac.edu.mx) (Giovanni García Domínguez)

**Historial del manuscrito:** recibido el 10/09/2024, última versión-revisada recibida el 21/10/2024, aceptado el 31/11/2024, publicado el 12/12/2024. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v12iEspecial5.13714>



## 1. Introducción

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor ampliamente estudiado gracias a su amplio bandgap de 3.4 eV y a su alta energía de enlace de excitón de 60 meV, características que lo convierten en un candidato idóneo para una variedad de aplicaciones en optoelectrónica, sensores, y dispositivos piezoeléctricos (Luque-Morales *et al.*, 2022). La capacidad de sintetizar nanoestructuras de ZnO con morfologías bien definidas ha abierto nuevas oportunidades para su integración en dispositivos avanzados como celdas solares, sensores UV, biosensores, y diodos emisores de luz (LEDs) (Tang *et al.*, 2017). Estas aplicaciones dependen críticamente de la morfología, tamaño y estructura de las nanoestructuras de ZnO, lo que hace que el control preciso de estos parámetros durante la síntesis sea un aspecto fundamental en la investigación de materiales nanoestructurados (Zhou *et al.*, 2010).

Entre las diversas metodologías de síntesis de nanoestructuras de ZnO, el método hidrotermal se destaca por su simplicidad, bajo costo, condiciones de operación relativamente suaves, y su capacidad para producir nanoestructuras uniformes (Mohan *et al.*, 2020). A diferencia de otros métodos como la deposición química en fase vapor (CVD) (Guan *et al.*, 2008), la deposición por láser pulsado (PLD) (Al-Assiri *et al.*, 2014), o la deposición por pulverización catódica (sputtering) (Rashid *et al.*, 2015), el método hidrotermal permite la síntesis de ZnO a bajas temperaturas y sin la necesidad de equipos complejos o condiciones de reacción estrictamente controladas (Yilmaz *et al.*, 2016). Esta simplicidad hace que el método hidrotermal sea particularmente atractivo para la producción a gran escala de nanoestructuras de ZnO con aplicaciones tecnológicas (Ismail *et al.*, 2005).

El control de las propiedades morfológicas de las nanoestructuras de ZnO mediante el método hidrotermal requiere una comprensión profunda de cómo los parámetros de síntesis, como el pH de la solución, la concentración de precursores, el tiempo de crecimiento y la temperatura, influyen en el proceso de nucleación y crecimiento (Wasly *et al.*, 2018). Se ha demostrado que el pH de la solución es un factor clave, ya que afecta directamente la concentración de iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>), los cuales desempeñan un papel fundamental en las reacciones químicas que originan la formación de ZnO (Chand *et al.*, 2012). De forma similar, la temperatura de crecimiento incide en la cinética de reacción, determinando así la velocidad de crecimiento y la morfología final de las nanoestructuras. Al ajustar estos parámetros, es posible obtener diversas morfologías de ZnO, que incluyen nanoalambres, nanotetrapodos, estructuras en forma de flor y erizos, entre otras (Mohan *et al.*, 2020).

Las condiciones de síntesis influyen en la longitud, el diámetro y la densidad de las nanoestructuras, proporcionando una base sólida para el diseño y control preciso de nanoestructuras de ZnO. En este estudio se examina el impacto del pH y la temperatura en la morfología de las nanoestructuras de ZnO obtenidas mediante el método hidrotermal. Se emplearon valores de pH de 9 y 11, junto con tiempos de

reacción de 4 y 8 horas, con el objetivo de establecer correlaciones claras entre estos parámetros de síntesis y las propiedades morfológicas de las nanoestructuras resultantes.

## 2. Materiales y métodos.

Se prepararon dos soluciones de acetato de zinc dihidratado a una concentración de 0.5 M en 20 mL de agua destilada, manteniéndolas bajo agitación constante en una parrilla magnética. Simultáneamente, se elaboró una solución de hidróxido de sodio a una concentración de 1 M en un volumen de 20 mL de agua destilada.

La solución de hidróxido de sodio se añadió gota a gota a una velocidad de 2 mL/min a la solución de acetato de zinc, mientras se mantenía la mezcla en agitación continua y a una temperatura de 60 °C. Posteriormente, se tomaron 30 mL de la solución resultante y se colocaron en una autoclave revestida de teflón.

La reacción hidrotermal se llevó a cabo a 190 °C durante 4 y 8 horas para cada muestra. Al finalizar el proceso, la autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente. La solución obtenida fue lavada con agua destilada y centrifugada a 4000 rpm, repitiendo este proceso de lavado tres veces.

El sedimento resultante fue secado a 100 °C durante una hora, y luego sometido a un tratamiento térmico a 500 °C durante dos horas. Las muestras se identificaron según el valor de pH ajustado y el tiempo de reacción en el proceso hidrotermal como: pH9t4, pH9t8, pH11t4 y pH11t8. La tabla 1 presenta el diseño experimental realizado en este trabajo:

Tabla 1 Diseño experimental para la síntesis de ZnO.

Factor	Nivel
pH	9, 11
Tiempo de reacción	4, 8 horas

Se consideraron dos factores para este experimento: el pH y el tiempo de reacción. Los niveles de pH se evaluarán en dos niveles (9 y 11), mientras que el tiempo de reacción se evaluará también en dos niveles (4 horas y 8 horas). Las respuestas para estudiar serán la morfología (a través de imágenes MEB), el tamaño de partícula (medido con software ImageJ) y el gap de energía (calculado a partir de espectros UV-Vis mediante el método de Tauc).

Se utilizó Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) en modo de reflectancia total atenuada con un espectrofotómetro Spectrum Two (PerkinElmer, Waltham, Massachusetts, USA), para identificar los enlaces característicos del material. Los espectros se obtuvieron mediante un barrido en la región de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>. Asimismo, la espectroscopia UV-Visible se empleó para la detección de longitud de absorción y el cálculo de la energía de banda prohibida. Los espectros UV se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-Vis (Perkin-Elmer Lambda 35) en el rango de 400 a 200 nm, utilizando cubetas de cuarzo de 1 cm

de longitud con agua destilada como blanco. La Difracción de Rayos X (DRX) se realizó para identificar las fases cristalinas a temperatura ambiente en un difractor Inel Equinox 2000 utilizando una radiación Cu K $\alpha$  de  $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ . La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), se realizó con un equipo JOEL modelo JCM-6000 (Jeol Ltd Akishima, Tokio, Japón) operando bajo alto vacío y una baja tensión de aceleración de 10 kV, para observar la morfología de las partículas y detectar posibles aglomerados. La distribución del tamaño de las partículas, en cuanto a longitud y diámetro, se obtuvo 100 partículas para muestra, seleccionadas de diferentes imágenes tomadas a 4000X en varias secciones. Para facilitar el análisis de la distribución de las partículas, se utilizó el programa, ImageJ.

La energía de banda prohibida ( $E_g$ ) se calculó por el método de Tauc (figura 6) con la ecuación 1:

Ecuación 1 Ecuación de Tauc.

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h\nu$  es la energía del fotón (medida en eV),  $n$  es igual a 2 para transiciones directas (para semiconductores de banda prohibida directa como el ZnO),  $B$  es la constante dependiente del material y  $E_g$  que es la banda prohibida.

El  $\alpha$  se calculó utilizando la ecuación 2:

Ecuación 2 absorbancia para la determinación del coeficiente de absorción o la ley de Beer-Lambert.

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d}$$

Donde  $A$  es la absorbancia del material y  $d$  es el espesor de la cubeta (1 cm).

### 3. Discusión de resultados

Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), mostradas en la Figura 1, revelan diferencias morfológicas en las muestras de ZnO sintetizadas bajo distintas condiciones de pH y tiempo de reacción. Las muestras identificadas como pH9t4, pH9t8 y pH11t8 presentan una estructura predominantemente en forma de barra, mientras que la muestra pH11t4 destaca por exhibir una morfología distintiva en forma de varilla.

Este cambio en la morfología podría estar asociado con la influencia del pH en la tasa de nucleación y el crecimiento anisotrópico de las nanoestructuras de ZnO. Estudios previos han demostrado que un pH elevado favorece la formación de nanoestructuras con una mayor relación de aspecto, debido a la mayor concentración de iones OH $^-$ , que promueve un crecimiento más rápido en ciertas direcciones cristalográficas (Li *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2014).

La morfología en forma de varilla observada en la muestra pH11t4, con extremos más afilados, sugiere que, a un pH elevado y un tiempo de reacción más corto, el crecimiento

anisotrópico se intensifica, dando lugar a estructuras más alargadas y delgadas. Estos hallazgos coinciden con los reportados por Fang *et al.* (2012), quienes demostraron que la morfología de ZnO puede controlarse ajustando tanto el pH como el tiempo de reacción, lo que influye directamente la formación de estructuras en forma de aguja o punta. La evolución de formas redondeadas hacia estructuras puntiagudas con el aumento del pH y la disminución del tiempo de reacción podría estar relacionada con un cambio en la energía superficial y la dinámica de adsorción de las especies precursoras en las superficies cristalinas del ZnO. Este comportamiento ha sido documentado por Zeng *et al.* (2011), quienes destacaron que las condiciones de síntesis juegan un papel fundamental en la modificación de las propiedades superficiales de las nanoestructuras, lo que impacta su actividad fotocatalítica y otras propiedades funcionales.

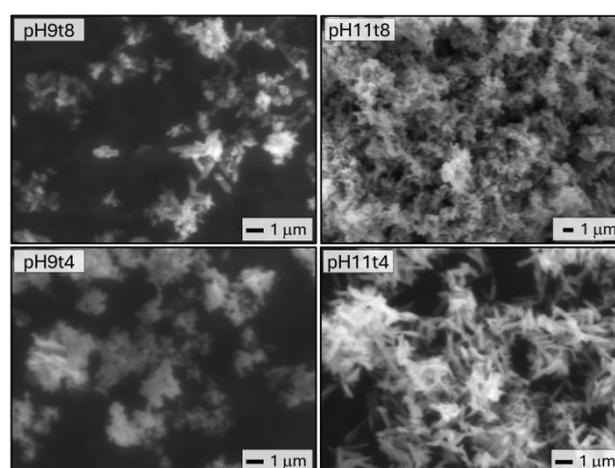


Figura 1. Micrografías por MEB de partículas de ZnO con diferentes pH y tiempo de reacción.

Las micrografías y las distribuciones de tamaño de partícula mostradas en la figura 2 revelan variaciones significativas en las dimensiones y relaciones de aspecto de los polvos de ZnO sintetizados bajo diferentes condiciones de pH y tiempo de reacción. Los resultados indican que las longitudes de las partículas oscilan entre 0.4 y 3  $\mu\text{m}$ , mientras que los diámetros se sitúan entre 0.1 y 0.55  $\mu\text{m}$ . En particular, la muestra pH11t4 presenta los promedios más altos en longitud y diámetro, destacándose además por tener la mayor relación longitud/diámetro (L/D). En contraste, la muestra pH9t4 presenta los promedios más bajos en estas dimensiones.

El análisis de la relación L/D sugiere que el tiempo de reacción durante el tratamiento hidrotermal tiene un impacto más pronunciado en la elongación de las partículas que en su expansión radial. Este comportamiento puede atribuirse a la naturaleza del crecimiento anisotrópico del ZnO, donde un mayor tiempo de reacción facilita la aglomeración de partículas y el crecimiento prolongado a lo largo de un eje específico. Este fenómeno es consistente con estudios previos, como el de Kong y Pan (2017), quienes observaron que, al aumentar el tiempo de reacción de 4 a 8 horas, se produjo una transición de una morfología elíptica con una longitud de 10  $\mu\text{m}$  a barras hexagonales más cortas de aproximadamente 0.4  $\mu\text{m}$ . Este resultado sugiere que, aunque el pH desempeña un papel crucial en la determinación de la morfología inicial al influir en la tasa de nucleación, el tiempo de reacción se erige

como un factor predominante en la determinación de la longitud final de las partículas.

Además, la variabilidad en la morfología observada en las muestras a diferentes pH respalda los hallazgos de Ejsmont y Goscianska (2023), quienes reportaron que el pH afecta directamente la estructura resultante de las nanopartículas de ZnO. En su estudio, observaron que las muestras sintetizadas a pH 9 presentaron una morfología de barras con un diámetro promedio de 0.062  $\mu\text{m}$ , mientras que a pH 11 se obtuvieron varillas cortas con un diámetro promedio de 0.055  $\mu\text{m}$ . Estos resultados son comparables con las observaciones de este estudio, donde las condiciones de pH más elevadas no solo favorecieron la formación de estructuras más largas, sino también un crecimiento más pronunciado en el diámetro, particularmente a tiempos de reacción prolongados.

El comportamiento observado en este estudio refuerza la noción de que tanto el pH como el tiempo de reacción son parámetros críticos en la síntesis hidrotérmal de ZnO, con efectos diferenciados en la elongación y la expansión radial de las partículas. Mientras que el pH influye significativamente en la tasa de nucleación y en la morfología inicial, el tiempo de reacción determina la extensión final del crecimiento en la dirección longitudinal. Esto resalta la importancia de optimizar ambos parámetros para lograr las características deseadas en aplicaciones específicas.

Las variaciones en el tamaño y la morfología de las nanopartículas de ZnO tienen un impacto considerable en sus propiedades ópticas, particularmente en la fotoluminiscencia (PL). La fotoluminiscencia se refiere al fenómeno en el que un material absorbe fotones, generalmente en el rango ultravioleta (UV), y luego emite luz en diferentes longitudes de onda. En el caso de las nanopartículas de ZnO, este fenómeno está fuertemente influenciado por el tamaño de partícula, la morfología, la presencia de defectos estructurales y las condiciones específicas de síntesis empleadas.

El tamaño de las nanopartículas afecta directamente la fotoluminiscencia a través del fenómeno de confinamiento cuántico. Cuando las dimensiones de las nanopartículas se acercan o son menores que el radio de excitón de Bohr del ZnO (aproximadamente 2 nm), los portadores de carga (electrones y huecos) se ven confinados en el material, lo que provoca un aumento en la energía del gap de banda (bandgap). Este confinamiento cuántico genera un desplazamiento hacia el azul en el espectro de fotoluminiscencia, lo que implica una emisión a longitudes de onda más cortas y mayor energía.

Además del tamaño, las nanopartículas más pequeñas tienden a tener una mayor relación superficie-volumen, lo que se traduce en una mayor concentración de defectos superficiales, como vacantes de oxígeno y zinc. Estos defectos juegan un papel crucial en las propiedades de emisión del ZnO, ya que pueden generar emisiones adicionales en el rango visible del espectro, particularmente en la región verde y amarilla, lo que es indicativo de la presencia de vacantes de oxígeno. Por lo tanto, el tamaño no solo influye en el bandgap, sino también en la naturaleza y cantidad de defectos presentes, lo que afecta la intensidad y el rango de la fotoluminiscencia. Las condiciones de síntesis, como el tratamiento hidrotérmal,

influyen notablemente en la calidad cristalina del ZnO y, por ende, en su fotoluminiscencia. Los tratamientos a mayores temperaturas o tiempos de reacción más largos favorecen una mayor calidad cristalina, lo que reduce la concentración de defectos estructurales y resulta en una emisión más intensa en el rango UV. Esto se debe a la disminución de los sitios de defectos que pueden generar emisión en el espectro visible, haciendo que la emisión cercana al bandgap sea más pronunciada.

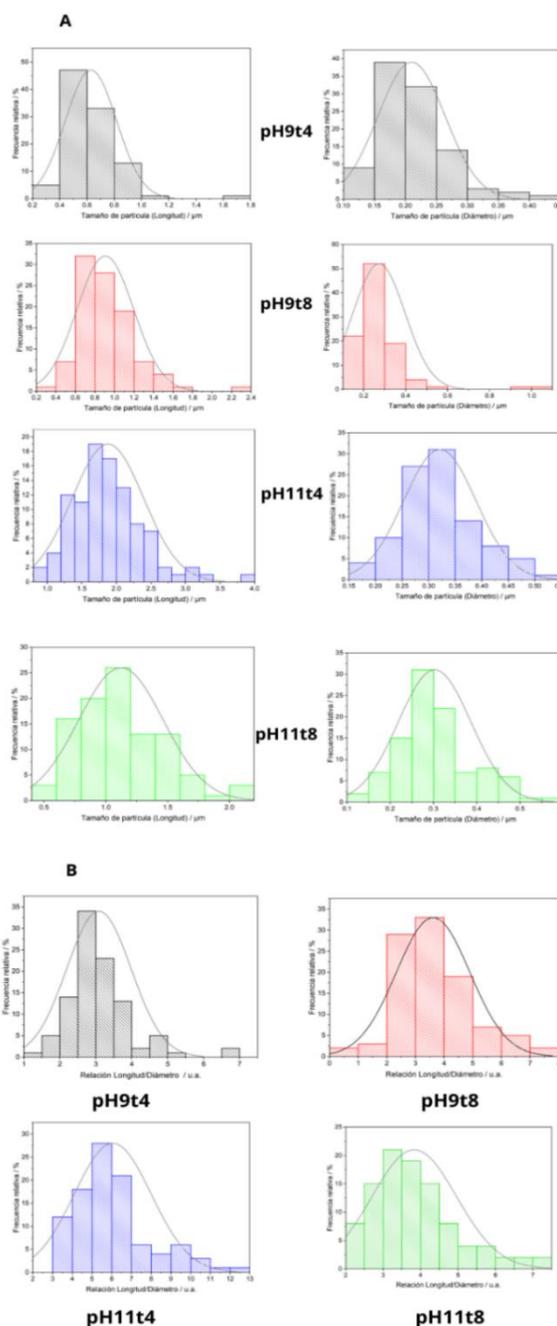


Figura 2. Distribución de tamaño de partícula obtenida para las muestras analizadas: A) Distribución de la longitud y diámetro de las partículas de ZnO, y B) Distribución de la relación L/D.

Tabla 2. Tamaño promedio de partícula de muestras de ZnO.

Muestra	Longitud / $\mu\text{m}$	Diámetro / $\mu\text{m}$	L/D
pH9t4	0.6289( $\pm 0.1882$ )	0.2099( $\pm 0.0542$ )	3.0858( $\pm 0.8949$ )
pH9t8	0.9067( $\pm 0.2906$ )	0.2730( $\pm 0.1248$ )	3.6155( $\pm 1.2814$ )
pH11t4	1.8777( $\pm 0.5189$ )	0.3210( $\pm 0.0681$ )	6.0516( $\pm 1.9497$ )
pH11t8	1.1223( $\pm 0.3419$ )	0.3025( $\pm 0.0839$ )	3.8318( $\pm 1.1306$ )

$\pm$ = desviación estándar

n=300 partículas para cada muestra

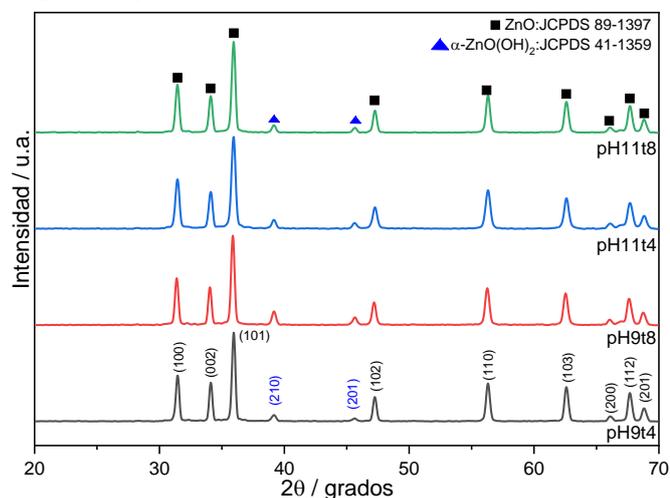


Figura 3. Patrones de DRX de muestras de pH9t4, pH9t8, pH11t4 y pH11t8.

Los patrones de difracción de rayos X mostrados en la figura 3, confirman que todas las muestras cristalizaron en la estructura tipo wurtzita de ZnO, como se evidencia por la coincidencia con los picos de referencia de la carta JCPDS 89-1397. Este resultado sugiere que las variaciones en el pH y el tiempo de reacción no alteraron significativamente la estructura cristalina del ZnO, manteniendo la integridad de su fase cristalina principal. Sin embargo, se observan picos adicionales en  $2\theta = 39.11^\circ$  y  $45.64^\circ$ , los cuales corresponden a una fase secundaria identificada como  $\alpha\text{-Zn(OH)}_2$ , según el archivo JCPDS 41-1359. La presencia de esta fase secundaria indica que el tratamiento térmico aplicado podría no haber sido suficiente para completar la conversión del  $\text{Zn(OH)}_2$  a ZnO. Esta observación es consistente con estudios previos que señalan la necesidad de un tiempo de tratamiento térmico prolongado o de temperaturas más altas para asegurar la eliminación completa de fases precursoras, como el  $\text{Zn(OH)}_2$ , y obtener una fase pura de ZnO (Chen *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2017). El hecho de que los picos correspondientes a  $\alpha\text{-Zn(OH)}_2$  se presenten con mayor intensidad en las muestras tratadas a pH 11 (pH11t8 y pH11t4) sugiere que bajo condiciones de pH más elevadas, la precipitación de hidróxido de zinc es más favorecida, lo que podría obstaculizar la conversión completa a ZnO bajo el régimen térmico empleado. Esto podría implicar que, para eliminar completamente esta fase secundaria y obtener un ZnO de alta pureza, sería necesario extender el tiempo de tratamiento térmico o aumentar la temperatura de síntesis, como ha sido sugerido en trabajos anteriores (Zhang *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2018). En aplicaciones fotocatalíticas, como la degradación de contaminantes, la fase  $\alpha\text{-Zn(OH)}_2$  podría afectar negativamente la eficiencia fotocatalítica del material. Esto se debe a que el  $\text{Zn(OH)}_2$  tiene un bandgap más grande en comparación con el ZnO, lo que podría limitar la absorción de luz visible y UV, reduciendo la generación de electrones y huecos necesarios para los procesos

fotocatalíticos. En dispositivos optoelectrónicos como celdas solares, LEDs o sensores UV, la pureza de la fase de ZnO es crucial para optimizar las propiedades electrónicas y ópticas. La presencia de  $\alpha\text{-Zn(OH)}_2$  puede tener un efecto adverso, ya que introduce defectos o interfaces que pueden actuar como trampas de electrones o huecos, afectando la eficiencia del dispositivo.

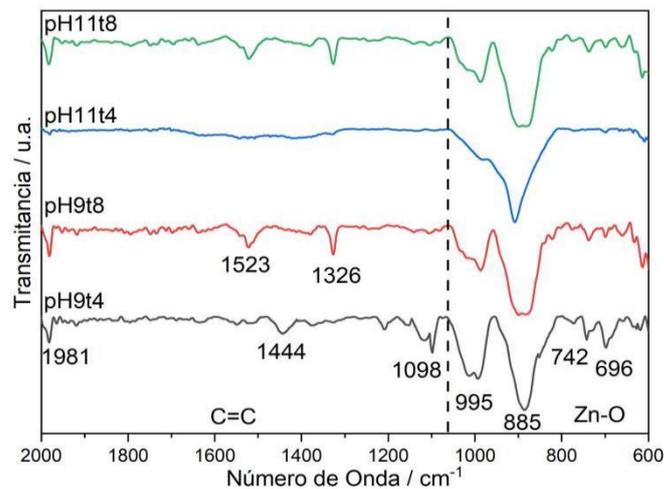


Figura 4. Espectros infrarrojos de muestras pH9t4, pH9t8, pH11t4 y pH11t8 en la región de  $2000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ .

La Figura 4 muestra los espectros infrarrojos obtenidos mediante FT-IR para los polvos de ZnO sintetizados bajo diferentes condiciones de pH y tiempo de reacción. Los espectros revelan la presencia de varias bandas características en las regiones de 1981, 1523, 1444, 1326, 1098, 995, 885, 742 y  $696\text{ cm}^{-1}$ . La banda localizada en  $1981\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración del enlace  $\text{C=O}$ , correspondiente al grupo carbonilo, lo que sugiere la posible presencia de residuos del precursor orgánico, probablemente derivados del acetato de zinc utilizado durante la síntesis. Este hallazgo es consistente con estudios previos que han reportado la persistencia de residuos orgánicos incluso después del tratamiento térmico (Zhang *et al.*, 2016). La existencia de estas bandas puede indicar que el proceso de eliminación de los precursores orgánicos no fue completamente eficiente, lo cual podría mejorarse mediante un tratamiento térmico más prolongado o a temperaturas más altas. Las bandas en 1523 y  $1444\text{ cm}^{-1}$  están relacionadas con las vibraciones del enlace  $\text{C=C}$ , características del grupo carboxilato en el precursor de acetato de zinc. La presencia de estas bandas sugiere que, al igual que la banda de  $\text{C=O}$ , algunos residuos del precursor pueden haber quedado atrapados en el ZnO sintetizado. Esto podría comprometer la pureza del material, lo que a su vez influiría en sus propiedades ópticas y electrónicas, como ha sido reportado por Liu *et al.*, (2019).

Por otro lado, las bandas a 1326 y  $1098\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones del enlace O-H, comunes en materiales sintetizados bajo condiciones de pH elevado. Estas bandas sugieren la posible presencia de grupos hidroxilo en la superficie de las partículas de ZnO, lo cual podría indicar una formación incompleta de ZnO y la presencia residual de  $\text{Zn(OH)}_2$ . Además, la humedad absorbida podría contribuir a la aparición de estas bandas. Este hallazgo es coherente con los resultados obtenidos en la difracción de rayos X, donde se

identificó la fase secundaria de  $\alpha$ -Zn(OH)<sub>2</sub>, reforzando la hipótesis de que no todo el Zn(OH)<sub>2</sub> se transformó en ZnO bajo las condiciones experimentales utilizadas. Las bandas observadas en las regiones de 995, 885, 742 y 696 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones del enlace Zn-O, características de la estructura cristalina del ZnO. La clara y definida presencia de estas bandas confirma la formación exitosa de ZnO como fase predominante en los polvos sintetizados. Sin embargo, la intensidad y definición de estas bandas pueden variar según las condiciones de síntesis, lo que sugiere que las variaciones en el pH y el tiempo de reacción influyen en la estructura y pureza del ZnO obtenido. La banda más intensa en 696 cm<sup>-1</sup> es un indicativo robusto de la formación del enlace Zn-O, lo cual es un marcador directo de la fase wurtzita del ZnO (Chen et al., 2015).

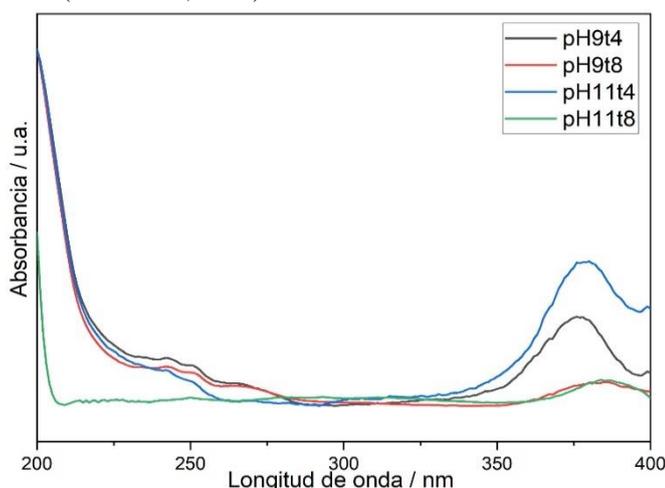


Figura 5. Espectro UV de muestras de ZnO. En la región de 400-200 nm.

La Figura 5 presenta los espectros de absorción UV-Vis de las muestras de ZnO sintetizadas bajo diferentes condiciones de pH y tiempos de reacción hidrotérmica. Todas las muestras presentan una alta absorbancia en la región ultravioleta, característica típica de materiales semiconductores como el ZnO, reafirmando así la formación del material deseado con propiedades ópticas adecuadas. Se observa que la longitud de onda de máxima absorbancia ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) varía entre las muestras, lo que indica diferencias en las propiedades ópticas y estructurales del ZnO sintetizado. En particular, la muestra pH11t8 presenta la  $\lambda_{\text{máx}}$  más alta a 386 nm, mientras que la muestra pH9t4 muestra la  $\lambda_{\text{máx}}$  más baja a 376 nm. Este desplazamiento en la  $\lambda_{\text{máx}}$  se puede atribuir principalmente a las variaciones en el tamaño de partícula y la relación longitud/diámetro (L/D) de las nanovarillas de ZnO.

El desplazamiento hacia el azul observado en la muestra pH9t4, que corresponde a una longitud de onda menor (376 nm), indica un mayor confinamiento cuántico. Este efecto está típicamente asociado con el menor tamaño de partícula, ya que las dimensiones reducidas de las nanovarillas generan un mayor confinamiento de los electrones resultando en un aumento de la energía de la banda prohibida (Zhang et al., 2018). Este hallazgo es coherente con las micrografías y la distribución de tamaños de partículas que indican que la muestra pH9t4 contiene partículas de menor tamaño en comparación con las otras muestras. Por otro lado, la muestra

pH11t8 presenta un desplazamiento hacia el rojo, con una  $\lambda_{\text{máx}}$  a 386 nm, lo que sugiere la presencia de partículas de mayor tamaño. Este comportamiento se puede explicar por la tendencia de las partículas más grandes a tener una menor energía de banda prohibida, lo cual es característico de los semiconductores al aumentar el tamaño de las partículas (Liu et al., 2017). La mayor longitud observada en las partículas de la muestra pH11t8 sugiere una distribución de tamaño de partícula menos homogénea, lo que puede contribuir a un comportamiento óptico diferente.

Estas observaciones concuerdan con investigaciones anteriores que demuestran cómo las variaciones en el tamaño de partícula, provocadas por cambios en las condiciones de síntesis, pueden influir de manera significativa en las propiedades ópticas del ZnO, incluido el desplazamiento de la absorbancia hacia diferentes longitudes de onda en el espectro UV-Vis (Chen et al., 2019). La relación entre el tamaño de las partículas y el desplazamiento de la absorbancia es un aspecto fundamental para el diseño de nanomateriales con propiedades específicas, orientadas a aplicaciones ópticas y electrónicas.

El cálculo de la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) utilizando el método de Tauc reveló que el  $E_g$  para las muestras de ZnO sintetizadas se encuentra entre 3.07 y 3.15 eV (Tabla 3). Estos valores indican que tanto la morfología como el tamaño de partícula tienen un impacto significativo en el  $E_g$  del ZnO, lo cual es consistente con la literatura existente. En estudios previos, Al-Gaashani et al., (2013) sintetizaron nanopartículas de ZnO con diferentes morfologías, encontrando valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  que variaron según la morfología: 368 nm para nanoesferas, 370 nm para nanoflores y 378 nm para nanobarras. Los valores correspondientes de  $E_g$  fueron de 3.40 eV, 3.25 eV y 3.12 eV, respectivamente. En particular, las nanobarras con longitudes de 0.5-1.0  $\mu\text{m}$  y diámetros de 45-96 nm mostraron un  $E_g$  más bajo, lo cual se atribuye a su mayor tamaño de partícula y menor confinamiento cuántico. Estos resultados coinciden con las observaciones del presente estudio, donde las muestras que presentan partículas más grandes también exhiben un  $E_g$  más bajo, confirmando la influencia del tamaño de partícula en la reducción del gap de energía.

De manera similar, Agarwal et al., (2017) sintetizaron ZnO con tres morfologías distintas: semiesferas, barras y láminas. Los valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  fueron de 362 nm, 375 nm y 367 nm, respectivamente, con  $E_g$  calculados de 3.26 eV, 3.10 eV y 3.24 eV. Las nanobarras, que presentaron una mayor longitud y un  $E_g$  más bajo, mostraron un comportamiento óptico comparable al de las muestras en este estudio, donde la morfología de las nanobarras y un mayor tamaño de partícula resultaron en un  $E_g$  reducido en comparación con otras morfologías. Estos hallazgos refuerzan la idea de que manipular la morfología y el tamaño de las nanopartículas de ZnO es una estrategia efectiva para ajustar sus propiedades ópticas, especialmente el gap de energía.

Tabla 3. Longitud de absorción máxima y energía de banda prohibida de muestras de ZnO.

Muestra	$\lambda_{\text{máx}}$ / nm	$E_g$ / eV
pH9t4	376	3.15
pH9t8	383	3.09

pH11t4	380	3.10
pH11t8	386	3.07

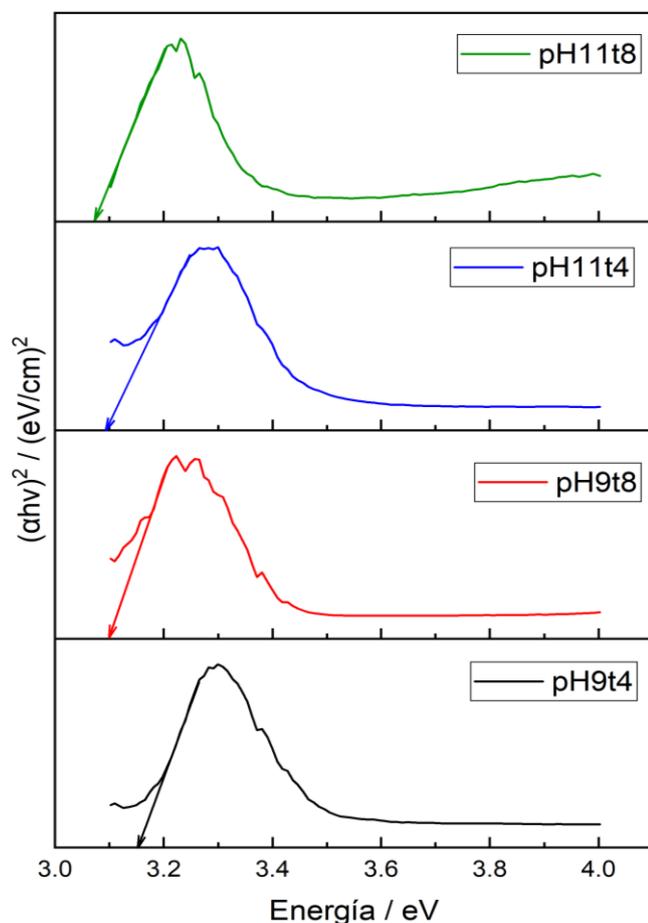


Figura 6. Gráfica de método de Tauc para cálculo de  $E_g$  de muestras de ZnO.

#### 4. Conclusiones

Se investigó la influencia del pH y el tiempo de tratamiento hidrotérmico en la síntesis y las propiedades estructurales y ópticas de nanopartículas de ZnO.

Los patrones de DRX revelaron que todas las muestras cristalizaron en la estructura tipo wurtzita del ZnO con presencia de una fase  $\alpha$ -Zn(OH)<sub>2</sub> resultado del pH de la reacción hidrotérmica y el tratamiento térmico.

Los espectros FT-IR mostraron la persistencia persistente de residuos orgánicos y grupos hidroxilo en las muestras, lo que confirma la necesidad de optimizar las condiciones de síntesis y el tratamiento térmico. La energía de la banda prohibida de las muestras de ZnO varió entre 3.07 y 3.15 eV, influenciada por la morfología y el tamaño de las nanopartículas, en concordancia con el efecto de confinamiento cuántico.

Los resultados obtenidos, tanto en términos de morfología de las nanopartículas como de sus propiedades ópticas, mostraron una alta consistencia entre los experimentos, lo que confirma la reproducibilidad del proceso.

#### Agradecimientos

Esta investigación fue apoyada por la Universidad Tecnológica de Tecámac. Los autores agradecen al CCAI-UTTEC el uso de las instalaciones y los análisis de caracterización.

#### Referencias

- Agarwal, S., Jangir, L. K., Rathore, K. S., Kumar, M., & Awasthi, K. (2019). Morphology-dependent structural and optical properties of ZnO nanostructures. *Applied Physics A*, 125(8), 553.
- Al-Assiri, M. S., Mostafa, M. M., Ali, M. A., & El-Desoky, M. M. (2014). Synthesis, structural and electrical properties of annealed ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition (PLD). *Superlattices and Microstructures*, 75, 127-135.
- Al-Gaashani, R., Radiman, S., Daud, A. R., Tabet, N., & Al-Douri, Y. (2013). XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. *Ceramics International*, 39(3), 2283-2292.
- Chen, X., Zhang, W., & Liu, Z. (2019). Influence of particle size on the optical properties of ZnO nanostructures: An experimental and theoretical study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(4), 3181-3188.
- Chen, X., Zhang, W., Zhang, Y., & Liu, Z. (2015). Effect of thermal treatment on the phase transition and optical properties of ZnO nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 627, 436-442.
- Chand, P., Gaur, A., & Kumar, A. (2012). Structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized at different pH values. *Journal of Alloys and Compounds*, 539, 174-178.
- Ejsmont, A., & Goscianska, J. (2023). Hydrothermal synthesis of ZnO superstructures with controlled morphology via temperature and pH optimization. *Materials*, 16(4), 1641.
- Ejsmont, K., & Goscianska, J. (2023). Influence of pH on the morphology and photocatalytic activity of ZnO nanostructures synthesized via a hydrothermal method. *Journal of Materials Science*, 58(1), 112-124.
- Fang, X., Zhai, T., Gautam, U. K., Li, L., Wu, X., Bando, Y., & Golberg, D. (2012). ZnO and ZnS nanostructures: Ultraviolet-light emitters, lasers, piezoelectric nanogenerators, and nanosensors. *Progress in Materials Science*, 57(8), 1131-1165.
- Guan, Y. F., & Pedraza, A. J. (2008). Synthesis and alignment of Zn and ZnO nanoparticles by laser-assisted chemical vapor deposition. *Nanotechnology*, 19(4), 045609.
- Ismail, A. A., El-Midany, A., Abdel-Aal, E. A., & El-Shall, H. (2005). Application of statistical design to optimize the preparation of ZnO nanoparticles via hydrothermal technique. *Materials Letters*, 59(14-15), 1924-1928.
- Kong, X., Hu, Y. W., & Pan, W. (2017). Effect of reaction time on the morphology and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Key Engineering Materials*, 726, 365-369.
- Kong, Y., & Pan, T. (2017). Growth kinetics and morphology control of ZnO nanostructures synthesized by a simple hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 196, 235-242.
- Li, Y., Zhang, H., & Wang, G. (2010). Influence of thermal treatment on the structure and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 45(10), 2743-2749.
- Liu, J., Gao, X., & Wu, S. (2017). Optical properties of ZnO nanowires: Influence of synthesis parameters and size effects. *Journal of Applied Physics*, 122(14), 144303.
- Liu, J., Gao, X., & Wu, S. (2018). Influence of hydrothermal treatment time on the structure and photocatalytic activity of ZnO. *Materials Chemistry and Physics*, 210, 155-162.
- Luque-Morales, P. A., Lopez-Peraza, A., Nava-Olivas, O. J., Amaya-Parra, G., Baez-Lopez, Y. A., Orozco-Carmona, V. M., ... & Chinchillas-Chinchillas, M. D. J. (2021). ZnO semiconductor nanoparticles and their application in photocatalytic degradation of various organic dyes. *Materials*, 14(24), 7537.
- Mohan, S., Vellakkat, M., Aravind, A., & Reka, U. (2020). Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions. *Nano Express*, 1(3), 030028.
- Rashid, J., Barakat, M. A., Salah, N., & Habib, S. S. (2015). ZnO-nanoparticles thin films synthesized by RF sputtering for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in synthetic wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 134-139.
- Tang, Y., Li, Z., Li, Z. T., Li, J. S., Yu, S. D., & Rao, L. S. (2017). Enhancement of luminous efficiency and uniformity of CCT for quantum

- dot-converted LEDs by incorporating with ZnO nanoparticles. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 65(1), 158-164.
- Wasly, H. S., El-Sadek, M. A., & Henini, M. (2018). Influence of reaction time and synthesis temperature on the physical properties of ZnO nanoparticles synthesized by the hydrothermal method. *Applied Physics A*, 124, 1-12.
- Wu, Y., Ma, S., & Zhang, H. (2017). Phase evolution and morphology control of ZnO nanostructures during hydrothermal synthesis. *CrystEngComm*, 19(4), 477-485.
- Yilmaz, M., Bozkurt Cirak, B., Cirak, C., & Aydoğan, S. (2016). Hydrothermal growth of ZnO nanoparticles under different conditions. *Philosophical Magazine Letters*, 96(2), 45-51.
- Zhang, J., Wang, S., & Xu, K. (2012). Phase transformation and growth of ZnO nanorods: Influence of precursor concentration and annealing temperature. *Crystal Growth & Design*, 12(8), 3888-3893.
- Zhang, J., Xu, K., Xiong, Q., & Li, W. (2014). Tunable synthesis of ZnO nanostructures and their morphology-dependent UV and visible photoluminescence. *Journal of Alloys and Compounds*, 616, 76-81.
- Zhang, Y., Wang, Y., & Zhang, Q. (2018). Size-dependent blue shift of UV-Vis absorption spectra in ZnO nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2018, Article ID 2830158.
- Zeng, H., Duan, G., Li, Y., Yang, S., Xu, X., & Cai, W. (2011). Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: defect origins and emission controls. *Advanced Functional Materials*, 20(3), 561-572.
- Zhou, D., & Keller, A. A. (2010). Role of morphology in the aggregation kinetics of ZnO nanoparticles. *Water Research*, 44(9), 2948-2956.

↑ Intente igualar las dos columnas en la última página. Elimine este texto ↑