

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 27/08/2021.

NATALIA JACOMACI

Síntese e Caracterização de heteroestrutura á base de α -Ag₂WO₄ e ZnO

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química

Orientadora: Maria Aparecida Zaghete

Araraquara
2019

FICHA CATALOGRÁFICA

J15s	<p>Jacomaci, Natalia</p> <p>Síntese e caracterização de heteroestrutura a base de α-Ag₂WO₄ e ZnO / Natalia Jacomaci. – Araraquara : [s.n.], 2019</p> <p>103 f. : il.</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química</p> <p>Orientador: Maria Aparecida Zaghete</p> <p>1. Heteroestruturas. 2. Prata. 3. Óxido de zinco. 4. Fotoluminescência. 5. Fotocatálise. I. Título.</p>
------	---

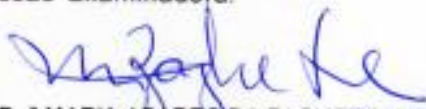
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Síntese e caracterização de heteroestruturas à base de $-Ag_2WO_4$ e ZnO "

AUTORA: NATALIA JACOMACI

ORIENTADORA: MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI

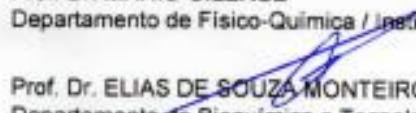
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof.ª Dr.ª MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



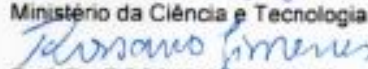
Prof. Dr. MARIO CILENSE
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. ELIAS DE SOUZA MONTEIRO FILHO
Departamento de Bioquímica e Tecnologia / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof.ª Dr.ª TALITA MAZON
Ministério da Ciência e Tecnologia / Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer - CTI - Campinas



Prof. Dr. ROSSANO GIMENES
Departamento de Física e Química / Instituto de Ciências - UNIFEI - Itajuba

Araraquara, 27 de agosto de 2019

DADOS CURRICULARES

Formação acadêmica

2014 – 2019 Doutorado Direto em Química

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara, São Paulo, Brasil.

Título: Síntese e Caracterização de heteroestrutura á base de α -Ag₂WO₄ e ZnO

Orientadora: Maria Aparecida Zaghete

Bolsista: CAPES

2009 – 2013 Licenciatura em Química

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara, São Paulo, Brasil.

Título: Cinética de Sinterização Micro-ondas de Cerâmicas de SnO₂ modificada com ZnO

Orientador: Leinig Antônio Perazolli

Bolsista: BAAE II e Fapesp

1. Trabalhos publicados e/ou submetidos a periódicos indexados no período:

- Capítulo de Livro Publicado

LUSTOSA, G. M. M. M.; JACOMACI, N.; COSTA, J. P. C.; PERAZOLLI, L. A.; ZAGHETE, M. A. New approaches to preparation of SnO₂-based Varistors: Chemical Synthesis, Dopants and Microwave Sintering. In: Ceramic Materials, InTech Open. 2015

ZAGHETE, M. A.; PERAZOLLI, L.; LUSTOSA, G. M. M. M.; TEIXEIRA, G. F.; JACOMACI, N.; AMORES, R.A.C.; FERNANDES, S.L.; LONGO, E., Multifunctional Complex Oxides Processing. In: Elson Longo ; Felipe Laporta. (Org.). In: Recent Advances in Complex Functional Materials-From Design to Application,. 01ed.: springer, 2017, v. 01, p. 01-20.

Artigo

JACOMACI, N., SILVA JUNIOR, E. OLIVEIRA F. M. B., LONGO E., ZAGHETE, M. A., Dielectric Behavior of α -Ag₂WO₄ and its Huge Dielectric Loss Tangent, Materials Research. 2019; 22(4): e20190058.

2. Participação em eventos científicos:

- Simpósio em Comemoração ao Ano Internacional da Cristalografia: Impacto da Cristalografia nas Diferentes Áreas da Ciência, módulo I, difração e espalhamento de raios X
- I Workshop on Nanobiocatalysts
- I Workshop on Advanced and Functional Materials
- XIII Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat
- I Workshop Renewable Energy Technology
- XIV Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat
- XVI Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat

3. Outros: Apresentação de trabalhos de autoria e co-autoria

- Trabalho apresentado em: XIII Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat-2014

Title: Investigation of the sintering kinetics of SnO₂:ZnO system under conventional and microwave heating

Authors: N. Jacomaci, G.M.M.M. Lustosa, M.A. Zaghete, L. A. Perazolli

- Trabalhos apresentados em: XIV Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat-2015

Title: Photocatalytic property of ZnO doped SnO₂ powder

Authors: N. Jacomaci, G.M.M.M. Lustosa, L.A. Perazolli, R.A.C. Amoresi, E. Longo, M.A. Zaghete

Title: Electrophoretic deposition of zinc oxide nanostructures supported in graphene oxide sheets

Authors: N. Jacomaci, L.R. Canal, P.J. Shieh, N.T. Azana, M.A. Zaghete, T. Mazon

Title: Correlation of interparticle distance, conductivity and percolation threshold on NiO/PVDF composites

Authors: R.A.C. Amoresi, A.A.Félix, G.F.Teixeira, N. Jacomaci, A.W. Rinald, N.L.C. Domingues, E.R. Botero, E.A. Falcão, M.A. Zaghete

Title: Thickness vs varistors property of (Zn,Nb)SnO₂-based film obtained by electrophoretic deposition

Authors: G.M.M.M. Lustosa, L.A. Perazolli, N. Jacomaci, J.P.C. Costa, R.A.C. Amoresi, L.A. Perazolli, M.A. Zaghete

- Trabalhos apresentados em: 6th International conference on Advanced Nanomaterials- 20-22 Julho, Aveiro-Portugal (ANM2015)

Title: Synthesis of ZnO nanoflowers and their photocatalytic activity

Authors: N. Jacomaci, G.M.M.M. Lustosa, L. A. Perazolli, T. Mazon, M.A. Zaghete

Title: SnO₂ Films-Based Varistor Prepared by Electrophoretic Deposition

Autors: G.M.M.M. Lustosa, N. Jacomaci, J.P.C. Costa, L. A. Perazolli, M.A. Zaghete

- Trabalho apresentado em: XXIV International Materials Research Congress, 16-20 Agosto, 2015 Cancun, México.

Title: Photocatalytic activity of SnO₂ – nanopowder modified with electrons acceptor and donor

Autors: G.M.M.M. Lustosa, N. Jacomaci, L. A. Perazolli, M.A. Zaghete

- Trabalho apresentado em: XVI Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat-2017

Title: Photocatalytic activity of the heterostructure based on α -Ag₂WO₄/ZnO/Ag

Autors: Natalia Jacomaci, Selma Gutierrez Antonio, Vinícius Teodoro, Carla Yuri Kisen, Leinig Antônio Perazolli, Elson Longo and Maria Ap. Zaghete

- Trabalho apresentado em: XVI Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat-2017

Title: Structural investigation of semiconductor α -Ag₂WO₄@ZnO core-decorated

Autors: Natalia Jacomaci, Vinícius Teodoro, Selma Gutierrez Antonio, Rafael Aparecido Ciola Amoresi, Guilhermina Ferreira Teixeira, Elson Longo and Maria Ap. Zaghete.

Deus meu único refúgio e fortaleza

Meus pais Fátima e Luis por todo amor e apoio.

AGRADECIMENTOS

Obrigada meu Deus, porque até aqui me ajudou o Senhor.

Aos meus pais Fátima e Luis pelo apoio e incentivo durante toda minha carreira acadêmica

Aos meus professores orientadores Dra. Maria Aparecida Zaghete, Dr. Leinig Perazolli, Dr. Elson Longo, Dr. Mario Cilense e Dra. Sônia Maria Zanetti pelos conhecimentos e experiências compartilhadas e pela imensa paciência.

À secção de pós-graduação do Instituto de Química, pela paciência e serviços prestados durante todo período de doutoramento.

Aos meus colegas da pós-graduação pelos momentos agradáveis compartilhados Carla, Vinicius, Lilian, Guilhermina, Glenda, Bruna, Ubirajara, Isabela, Gisane, Paula, Elen, Samira, Eurípedes, Fernando, Rafael, Martin, Ranilson, Pedro.

Ao grupo da cristalografia professor Dr. Carlos Paiva, Dra Selma Gutierrez, Dr. Diego Tita, Neide, pelo tempo de acolhimento e amizade, sempre me lembrarei de vocês pelo imenso apoio prestado e aprendizagem.

À Capes pelo apoio financeiro

“Não que sejamos capazes, por nós, de pensar alguma coisa, como de nós mesmos; mas a nossa capacidade vem de Deus,” - 2 Coríntios 3:5.

*“Não deixe aquilo que é urgente tomar o lugar daquilo que é importante em sua vida”
(Charles H. Spurgeon)*

Em um orfanato, se acabaram os pães, então o tutor das crianças (Jorge Mülher 1805-1898) foi para seu quarto e orou à Deus: - O Senhor é Pai dos órfãos e os pães acabaram. Mais tarde veio um homem batendo a porta e ofereceu uma grande remessa de pães que não foram vendidas porque “assaram demais”. Quando vivemos debaixo da dependência de Deus, Ele mesmo cria circunstâncias para nos favorecer.

A fé move montanhas!

RESUMO

Esta pesquisa desenvolveu a síntese e caracterização de heteroestrutura a base de alfa tungstato de prata, $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, e óxido de zinco ZnO. Os compostos individuais e a heteroestrutura foram obtidas por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas em duas etapas: na 1ª etapa foram obtidos nanocristais anisotrópicos de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e de ZnO; na 2ª etapa foi obtida a Heteroestrutura $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$. As amostras puras e a heteroestrutura foram analisadas por difração de Raios X (DRX) e os dados foram tratados por método de refinamento de Rietveld. A avaliação do modelo estrutural, parâmetros de rede, volume de célula unitária, ângulos e distâncias de ligação, quantidade de fases foram obtidas através de refinamento. A morfologia das amostras puras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução e a heteroestrutura bem como as regiões interfaciais foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhado e microscopia eletrônica de transmissão de alta magnificação, em que obteve-se a formação de 3 regiões interfaciais formando heteroestrutura tipo II o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{ZnO}$ e heteroestrutura decorada com nanopartículas de prata o $\text{Ag}/\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e Ag/ZnO . As medidas de espectroscopia de refletância difusa permitiram determinar a energia de band gap óptico cujos valores encontrados foram 3,11 eV para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, 3,28 eV para o ZnO e 3,21 eV para a heteroestrutura $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$ que permitiu estimar as posições relativas da (BV) e (BC). Os resultados observados para as medidas de espectroscopia de fotoluminescência possibilitaram observar menor intensidade de emissão da heteroestrutura, devido a recombinação eletrônica entre os clusters $[\text{AgO}_y]$ e $[\text{WO}_6]$ com $[\text{ZnO}_4]$. A fotodescoloração da Rodamina B, aumentou significativamente para a heteroestrutura obtendo 93% de fotodescoloração em 90 minutos.

Palavras-chave: Heteroestruturas. Tungstato de prata. Óxido de zinco. Alinhamento de bandas. Propriedades ópticas. Rodamina B.

ABSTRACT

This research developed of the synthesis and characterization of heterostructure alpha-silver tungstate-based heterostructure, α - Ag_2WO_4 and ZnO zinc oxide. The pure and heterostructured samples were obtained by hydrothermal in the microwave oven in two stages: in the first stage were obtained anisotropic nanocrystals of α - Ag_2WO_4 and ZnO were destroyed; In the second stage, the α - α - $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$ heterostructure was used. The pure and heterostructure sample were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and the data were analyzed by Rietveld refinement method. Structural model evaluation, lattice parameters, single cell volume, angles and bonding distances, number of phases were obtained by refinement. The morphology of the pure samples was analyzed by high resolution scanning electron microscopy and the heterostructure was analyzed by backscattered electron scanning electron microscopy and high magnification transmission electron microscopy, which obtained the formation of 3 interfacial regions: α - $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{ZnO}$ and Ag/α - Ag_2WO_4 and Ag/ZnO decorated with silver nanoparticles. The diffuse reflectance spectroscopy measurements allowed the determination of the optical band gap energy whose values were 3.11 eV for α - Ag_2WO_4 , 3.28 eV for ZnO and 3.21 eV for α - $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$ heterostructure which allowed estimating the relative positions of (VB) and (CB). The results observed for the photoluminescence spectroscopy measurements made it possible to observe lower intensity of the heterostructure emission, due to the electronic recombination between the clusters $[\text{AgO}_y]$ and $[\text{WO}_6]$ with $[\text{ZnO}_4]$. A photodiscoloration of Rhodamine B, increased to a heterostructure obtaining 93% photodiscoloration in 90 minutes.

Key-Works: Heterostructures. Silver Tungstate. Zinc oxide. Alignment of bands. Optical properties. Rhodamine B.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Fase ortorrômbica $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$	18
Figura 2:Cela unitária do ZnO.	20
Figura 3: Representação gráfica dos elementos que compõem o refinamento.....	32
Figura 4: Difratoograma dos nanocristais de tungstato de prata preparados via processo hidrotérmico assistido por micro-ondas a 160°C por 1 hora.	35
Figura 5: Estudo da morfologia teórica do cristal de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$	37
Figura 6: Imagens dos nanocristais $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtidos por método hidrotérmico em forno micro-ondas a 160°C durante 1 hora (A-C) e identificação da morfologia proposta no mapa teórico (D).....	38
Figura 7: Variação da morfologia dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ em função da temperatura de síntese.	39
Figura 8: FEG/SEM em ampliação de 10.000X e (A) e em 50.000X (B) e diagrama de distribuição de comprimento (C) e diâmetros (D) dos nanocristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtidos por micro-ondas a 160°C por 1 hora.....	40
Figura 9: Refinamento de Rietveld da amostra pura $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtida por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 160°C durante 1 hora.....	42
Figura 10: Geometria da cela unitária do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ (à esquerda) <i>ICSD</i> n° 248971 (à direita) amostra preparada por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 160°C durante 1 hora, projetada a partir do plano (100).	43
Figura 11: Interações entre átomos de tungstênio e prata vistas a partir do plano (001).....	46
Figura 12: Modos vibracionais Raman da amostra pura $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtido por síntese hidrotérmica convencional à 160°C durante 1 hora.....	47
Figura 13: Difratoograma dos nanocristais de ZnO preparados via processo hidrotérmico assistido por micro-ondas a 100°C por 1 hora, sobrepostos ao difratoograma contida no banco de dados <i>ICSD</i> n° 34477.	49
Figura 14: Imagens de microscopia eletrônica com ampliação de 100.000x da amostra ZnO pura.	50
Figura 15: Imagens de microscopia eletrônica com ampliação de 20.000x da amostra ZnO pura.	51
Figura 16: Mecanismo de crescimento dos nanocristais de ZnO.	52
Figura 17: Refinamento de Rietveld da heteroestrutura ZnO obtida por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 100°C durante 1 hora.....	53
Figura 18: Representação de uma supercela 3x3x2 de ZnO com os possíveis defeitos estruturais Zn_i , O_i , V_{Zn} , V_O , ZnO , OZn	55
Figura 19: Modos vibracionais Raman ativos na estrutura hexagonal wurtzita do ZnO com flechas representando a direção de oscilação da vibração.	56

Figura 20: Modos vibracionais Raman do ZnO obtido pelo método hidrotérmico em forno micro-ondas à 100°C durante 1 hora	57
Figura 21 Difratoograma da heteroestrutura de α -Ag ₂ WO ₄ /Ag/ZnO preparada por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 100°C durante 1 hora.	59
Figura 22: Imagens de microscopia eletrônica de retroespalhado com ampliação de 50.000X.....	60
Figura 23: Imagens de microscopia eletrônica de retroespalhado com ampliação de 5.000X.....	61
Figura 24: Imagens de microscopia eletrônica de retroespalhado com ampliação de 10.000X.....	62
Figura 25: Análise da composição elementar por espectroscopia de energia dispersiva da área selecionada contendo nanocristal de α -Ag ₂ WO ₄ e nanopartícula de prata.	65
Figura 26: Análise por microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (<i>HR-TEM</i>) e transformada de Fourier (<i>FFT</i>) (A) da região de interface entre ZnO/Ag (B) composição elementar da área selecionada em (A)	66
Figura 27: Análise por microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (<i>HR-TEM</i>) e transformada de Fourier (<i>FFT</i>) da interface entre α -Ag ₂ WO ₄ /ZnO	67
Figura 28: Refinamento de Rietveld da heteroestrutura α -Ag ₂ WO ₄ /Ag/ZnO obtida por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 100°C durante 1 hora.	69
Figura 29: Mapa da forma e evolução de fase para materiais de tungstato produzidos por método hidrotérmico.....	71
Figura 30: Representação de uma supercélula 3x3x2 de ZnO com os possíveis defeitos estruturais <i>Zni</i> , <i>Oi</i> , <i>Agi</i> , <i>VZn</i> , <i>VO</i> , <i>ZnAg</i> , <i>AgO</i>	72
Figura 31: Geometria dos clusters de [ZnO ₄] com a possível inclusão de íons prata na posição intersticial da estrutura (A) na posição do oxigênio (B).	73
Figura 32: Modos vibracionais Raman da heteroestrutura α -Ag ₂ WO ₄ /Ag/ZnO pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	75
Figura 33: Cálculo da band gap óptico a partir dos espectros de absorção óptica registrados em modo de reflectância difusa para (A) α -Ag ₂ WO ₄ (B) ZnO e (C)	77
Figura 34: Deconvolução do espectro de emissão fotoluminescente e distribuição de níveis de energia intermediários para α -Ag ₂ WO ₄ obtida por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 160°C/1h.....	81
Figura 35: Deconvolução do espectro de emissão fotoluminescente e distribuição de níveis de energia intermediários para ZnO obtida por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 100°C/1h.....	82
Figura 36: Deconvolução do espectro de emissão fotoluminescente e distribuição de níveis de energia intermediários para α -Ag ₂ WO ₄ /Ag/ZnO obtida por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 100°C/1h.....	83
Figura 37: Comparação de intensidade dos espectros de emissão fotoluminescentes e interfaces observadas da heteroestrutura.	84

Figura 38: Espectros de absorvância de Rodamina B durante irradiação UV na presença (A) α -Ag ₂ WO ₄ (B) ZnO e (C) α -Ag ₂ WO ₄ /Ag/ZnO	87
Figura 39: Perfil de fotodegradação fotocatalítica da RhB das amostras puras e heteroestruturada (A) Cinética de reação de primeira ordem das aillustra	88
Figura 40: Valores da banda de energia de condução e valência das amostras puras α -Ag ₂ WO ₄ e ZnO	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados nas atividades experimentais	27
Tabela 2: Distâncias de ligação entre W-O e Ag-O obtida a partir de refinamento de Rietveld.	44
Tabela 3: Distâncias e ângulo de ligação entre os átomos de zinco e oxigênio da amostra de ZnO pura em relação ao padrão <i>ICSD</i> n° 34477.....	54
Tabela 4: Comparação entre as distâncias de ligação entre os átomos de zinco e oxigênio da amostra de ZnO pura e heteroestruturada	73
Tabela 5: Valores da constante de taxa de reação de fotodescoloração da Rodamina B.....	89

SUMÁRIO

1. Introdução.....	18
1.1. Tungstato de prata	18
1.2. Óxido de Zinco	19
1.3. Heteroestrutura.....	20
1.4. Junção Schotty	22
1.5. Obtenção de heteroestruturas pelo crescimento de uma fase sobre outra pré-formada	22
1.6. Heteroestruturas aplicada a fotocatalise	24
2. Objetivos:.....	26
3. Procedimento experimental	27
3.1. Materiais e métodos	27
3.2. Síntese	27
3.3. 1ª etapa: Síntese de nanobastões de α - Ag_2WO_4	27
3.4. Síntese do ZnO	28
3.5. 2ª etapa: Síntese de Heteroestrutura α - $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$	29
3.6. Caracterizações.....	29
3.7. Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	29
3.8. Difração de raios X e Refinamento de Rietveld	30
3.9. Espectroscopia Raman	32
3.10. Espectroscopia na região do Ultravioleta e visível (Refletância Difusa) e cálculo de banda de energia proibida.....	33
3.11. Espectroscopia de Fotoluminescência	33
3.12. Atividade fotocatalítica	33
4. Resultados e discussões	35
4.1. Estrutura (DRX/Rietveld e Raman) e morfologia (microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão)	35
4.2. α - Ag_2WO_4	35
Difração de raios X.....	35
Morfologia.....	36
Refinamento de Rietveld	42
Modos vibracionais Raman	45
4.3. ZnO	48
Difração de raios X.....	48
Morfologia.....	49
Refinamento de Rietveld	53

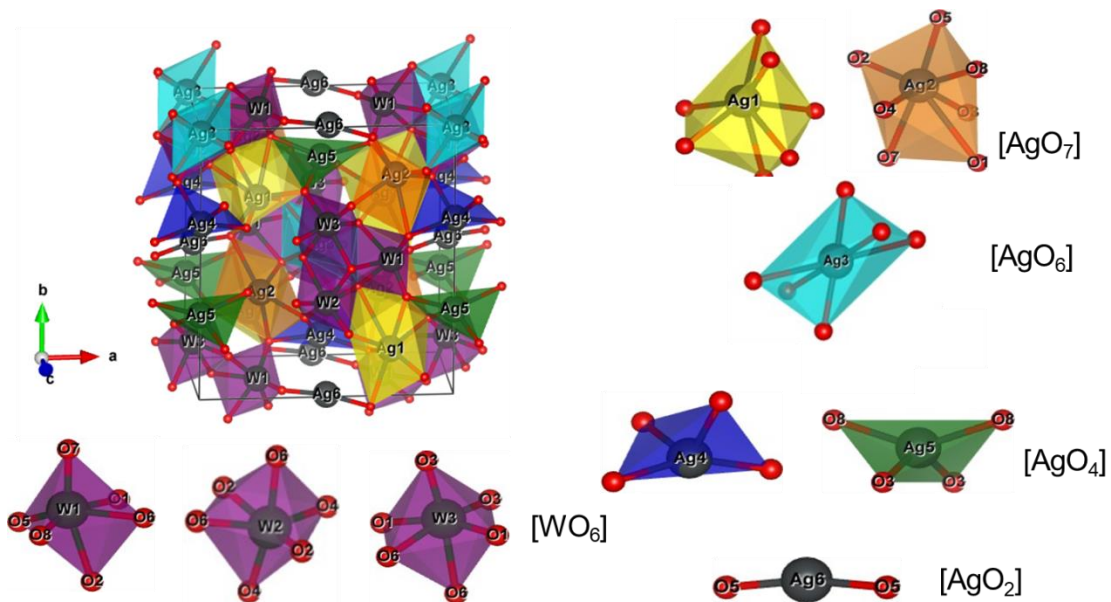
Modos vibracionais Raman	56
4.4. Heteroestrutura α -Ag ₂ WO ₄ /Ag/ZnO	59
Difração de raios X.....	59
Morfologia.....	60
4.5. Interfaces.....	64
Refinamento de Rietveld	69
Modos vibracionais Raman	75
4.6. Espectroscopia de Refletância Difusa na região do Ultravioleta e visível	76
4.7. Espectroscopia de Fotoluminescência	79
4.8. Desempenho fotocatalítico	86
5. Conclusões	94
REFERENCIAS.....	95

1. Introdução

1.1. Tungstato de prata

O tungstato de prata tem sido investigado devido a sua fácil obtenção e boa resposta à aplicação fotocatalítica, bactericida e sensora. (1–4) Ele apresenta três fases, α , β e γ , sendo a fase α , a mais estável. Sua estrutura é composto por clusters octaédricos de $[WO_6]$ e clusters AgO_y ($y= 2, 4, 6$ e 7) em um arranjo tridimensional ortorrômbico e grupo espacial $Pn2n$. A Figura 1 ilustra fase ortorrômbica α - Ag_2WO_4 e a geometria dos clusters que compõem a estrutura. (5)

Figura 1: Fase ortorrômbica α - Ag_2WO_4



Fonte: Elaborado pela própria autora utilizando software VESTA, 2019.

O grau de desordem estrutural atribuí a essa estrutura baixa emissão fotoluminescente na região azul-verde, característica do mecanismo de transferência eletrônica entre os clusters $[WO_6]/[AgO_y]$ que favorecem aplicações fotocatalíticas e fotoluminescentes, devido ao processo de separação par elétron/buraco (6)

Essa estrutura pode ser obtida por método de mistura de óxido ou reação do estado sólido, precipitação e calcinação em altas temperaturas. No entanto, esses métodos de síntese requerem gasto de energia e geram custos de manutenção de fornos. (7) Atualmente, técnicas como precipitação, sonoquímico e hidrotérmico convencional e micro-ondas utilizando várias temperaturas que variam de 25°C a

160°C tem sido mais exploradas devido à facilidade de obtenção. (4,8–10) Assim, o método hidrotérmico convencional ou por micro-ondas tem sido amplamente utilizado e apresentam vantagens como o emprego de baixas temperaturas e síntese e solvente ambientalmente amigável.

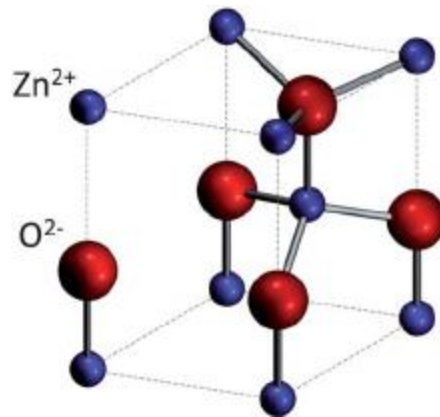
De acordo com a literatura, é possível observar que a síntese em temperaturas menores, bem como altas taxas de aquecimento afetam parâmetros estruturais e modos vibracionais da estrutura. (5) Silva e colaboradores, obtiveram nanocristais de tungstato de prata a 160°C via método hidrotérmico assistido por micro-ondas utilizando surfactante com grande estabilidade química ao aquecimento durante as medidas, bem como sensibilidade ao gás ozônio e acetona. (3,4)

Estudos reportados na literatura identificaram a formação de prata metálica em sua superfície mediante a irradiação de feixe eletrônico em alto vácuo por microscopia eletrônica de varredura, ocorrido devido a uma reação de desproporcionamento dos clusters AgO_2 e AgO_4 . (14) A prata metálica sobre semicondutores é muito explorada devido à formação de uma barreira de Schottky na interface metal-semicondutor que aumenta a reatividade do material. (15) No entanto, o crescimento de prata metálica via irradiação em alto vácuo gera vacâncias de elétrons e lacunas aniquilando carregadores de cargas negativos os quais resulta em diminuição da condutividade elétrica. (16) Nesse trabalho relatamos a formação de prata metálica na superfície do material, sem a utilização de métodos de irradiação em alto vácuo, por meio de método de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.

1.2. Óxido de Zinco

O ZnO apresenta polimorfismo, ou seja, tem mais de uma estrutura cristalina, obtidas em função da condição de síntese, sendo que a fase termodinamicamente favorecida é a Wurtzita. Os parâmetros de rede dessa estrutura são $a=b= 3,253 \text{ \AA}$ $c = 5,213 \text{ \AA}$ e $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$ correspondentes à estrutura cristalina hexagonal compacta de grupo espacial $P6_3mc$ a qual compreende átomos de zinco e oxigênio ligação por uma ligação de caráter iônico que atribui polaridade à estrutura. (17) A Figura 2 ilustra a cela unitária da estrutura wurtzita.

Figura 2: Cella unitária do ZnO.



Fonte: Taghavi, M. E colaboradores, 2013. (18) ADAPTADO

A ausência de um centro de simetria em sua estrutura wurtzita, juntamente com um grande acoplamento eletromecânico, resulta em fortes propriedades piezoelétricas e piroelétricas. Portanto, o ZnO é amplamente utilizado em atuadores mecânicos e sensores piezoelétricos. Além disso, o ZnO é um semicondutor composto de gap de banda larga (3,37 eV) adequado para aplicações optoeletrônicas de comprimento de onda curto. A alta energia de ligação do exciton (60 meV) no cristal de ZnO permite uma emissão excitônica eficiente à temperatura ambiente. (19–24)

O ZnO é transparente à luz visível e sua condutividade pode ser aumentada através do doping. As nanoestruturas de ZnO têm uma ampla gama de aplicações de alta tecnologia, como filtros de ondas acústicas de superfície, cristais fotônicos, fotodetectores, diodos emissores de luz, fotodiodos, sensores de gás, modulador óptico guias de ondas, células solares e varistores. O ZnO também está recebendo muita atenção por causa de sua propriedade antibacteriana e sua eficácia bactericida tem aumentado à medida que o tamanho das partículas diminui. (19,25)

1.3. Heteroestrutura

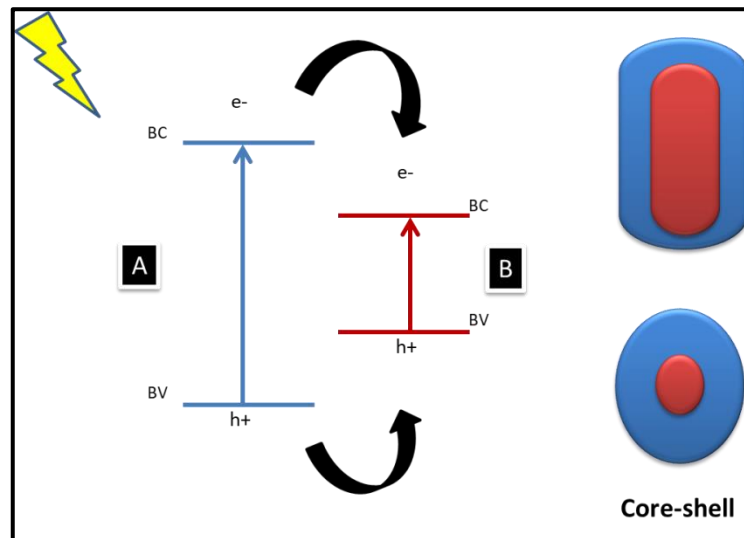
As heteroestruturas são caracterizadas pela formação de uma interface entre dois materiais distintos. O parâmetro mais importante em uma interface heteroestruturada é a posição da banda de valência e da banda de condução de cada material, porque gera descontinuidades da banda de valência (ΔE_V) e da banda de condução (ΔE_C) que determina o sentido da migração dos elétrons fotoexcitados. Nesse sentido, a adequação de uma heteroestrutura para uma aplicação está ao

sentido da migração de cargas na interface entre os dois materiais, visando tanto o efeito de tunelamento quântico quanto o aumento do tempo de recombinação eletrônica do par elétron/buraco. (26–28)

As heteroestruturas são classificadas em três principais tipos: heteroestrutura do tipo I, tipo II e tipo III:

(Tipo I) Ocorre quando há total sobreposição entre a energia de banda proibida de ambos os semicondutores, assim quando há fotoexcitação os portadores de carga se concentram no mesmo material como ilustrado na Figura 3, causando um efeito de tunelamento quântico, aplicáveis em lasers e fotodetectores. (29) É possível sintetizar semicondutores do tipo I a partir do crescimento core-shell em que apenas um dos semicondutores fica exposto ao meio externo funcionando como uma camada apassivadora da estrutura interna. (27)

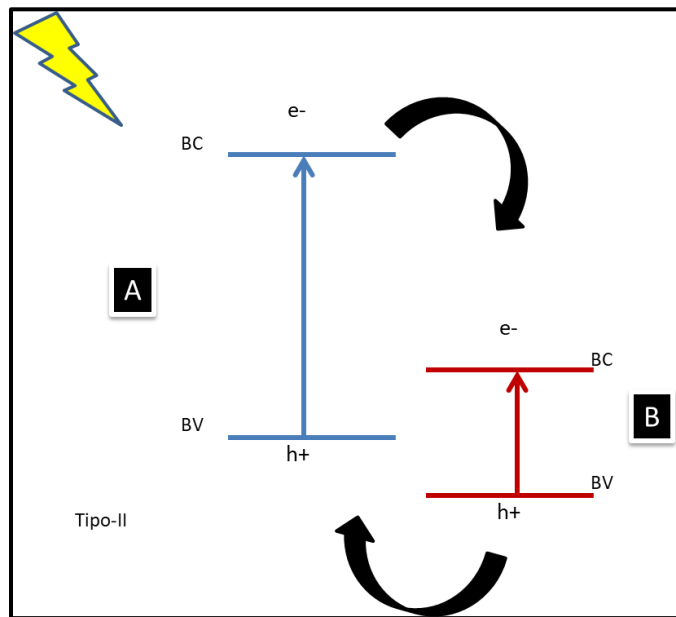
Figura 3: Alinhamento de bandas tipo I.



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

(Tipo II) Ocorre quando há sobreposição parcial ou nenhuma sobreposição entre os dois semicondutores, logo quando há fotoexcitação do material, os portadores de carga negativos se concentram nas bandas de valência e condução diferentes promovendo uma eficiente separação de cargas, como ilustrado na Figura 4.

Figura 4: Alinhamento de bandas tipo II.



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

1.4. Junção Schottky

A junção *Schottky*, é formada por um metal disperso sobre um semiconductor do tipo n ou p. É amplamente relatada como heteroestruturas decoradas para aplicação em fotocatalise por efeito plasmon de superfície quando irradiadas com luz visível ou como aceptores de elétrons quando irradiadas com luz UV. (30–34)

1.5. Obtenção de heteroestruturas pelo crescimento de uma fase sobre outra pré-formada

Sistemas heteroestruturados são reportados na literatura como sistemas possuindo mais de uma fase estável em que cada uma contribui para a melhora ou o surgimento de uma nova propriedade interesse. As propriedades desses sistemas são causadas através da formação de interfaces que podem melhorar a condução eletrônica, aumentar a separação de cargas entre bandas de valência e condução, causar inserção de elétrons de uma das fases do sistema heteroestruturado, aumentando as possibilidades de aplicações como fotocatalisadores, sensores e células solares. (30,31)

A cristalização de um sólido ocorre por meio de um empilhamento de sucessivas monocamadas, quando esse crescimento é influenciado por fatores, como a incompatibilidade de rede, simetria, rugosidade, e parâmetros cinéticos de

nucleação e crescimento, tais como concentração de reagentes, temperatura, taxa de aquecimento e energia de superfície, podem causar o crescimento desordenado conseqüentemente sem ordem à médio e curto alcance, isso significa que esses materiais apresentam defeitos como vacâncias, substituições e átomos intersticiais que modificam a configuração eletrônica do semiconductor. Nesses casos, as heteroestruturas apresentam regiões interfaciais com defeitos estruturais que promovem melhor separação de cargas. (35–37)

Como mencionado anteriormente, visando à aplicação da heteroestrutura é necessário analisar o band gap óptico de ambas as fases, no entanto, a compatibilidade dos parâmetros de rede e simetria cristalina e as condições de síntese (pH e temperatura de precipitação, estabilidade química).

É de extrema importância escolher a faixa de pH e temperatura desses materiais, uma vez que, que os componentes da heteroestrutura apresentam produtos de solubilidade (kps) que variam em função do pH e da temperatura. De forma que a cristalização de uma segunda fase na heteroestrutura, pode causar dissolução total ou parcial da estrutura inicial, formando fases não estequiométricas de seus óxidos ou metaestáveis (exemplo W_5O_{14} e Mo_8O_{23}), assim como ocorre na síntese $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\beta\text{-Ag}_2\text{MO}_4$, cuja síntese inicial de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ em pH 7 e a síntese de recobrimento ocorre em pH 4, dissolve parte dos microcristais e precipitando em sua forma hexagonal $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. (12,13)

Outro fator a se considerado é a morfologia final a qual se deseja obter precisa levar em consideração a propriedade objetivada, uma vez que, alguns materiais são fotossensíveis à luz e, portanto mais interessantes quando são expostos na superfície, como ocorre com as heteroestruturas decoradas com nanopartículas metálicas em que promovem o efeito plasmon de superfície quando irradiadas com luz visível ou auxiliando na separação efetivas de cargas quando irradiadas com luz UV. Já, outros materiais sofrem corrosão diminuindo tempo de vida útil e por isso, funcionam melhores quando são recobertos por materiais mais estáveis.

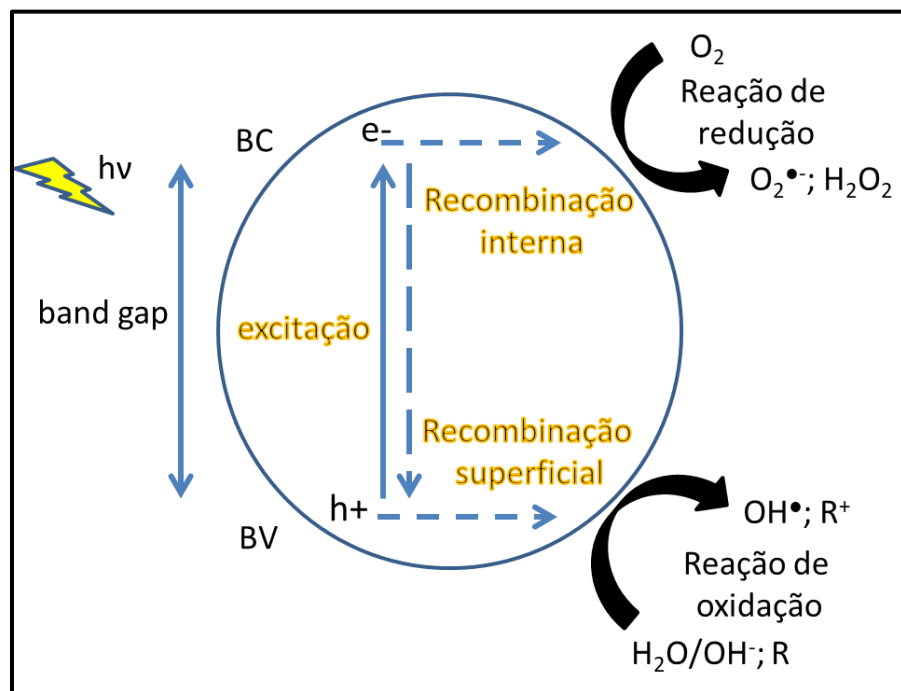
Heteroestruturas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ está emergindo com o objetivo de causar efeitos sinérgicos que atribuem aplicações multifuncionais, assim como as obtidas pelo sistema nano-compósito $\text{Ag}_2\text{WO}_4@\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$, processadas via método hidrotérmico. Enquanto o ZnO apresenta condutividade elétrica e foto reatividade, o

Fe_3O_4 apresenta propriedades magnéticas e alta absorção à luz visível que ao serem associadas com o Ag_2WO_4 resultam em um alinhamento de bandas que diminuem a recombinação eletrônica e apresentam curvas de histerese que facilitariam a separação magnética do compósito. (11) Nesse ponto, é interessante expor que a cristalinidade do nano-compósito foi diminuída, mediante ao crescimento desorientado da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, uma vez que ambas as estruturas cristalinas apresentavam incompatibilidade de rede e simetria cristalina.

1.6. Heteroestruturas aplicada a fotocatalise

O processo fotocatalítico tem início com a fotoativação do semicondutor, que ocorre quando um fóton com energia igual ou superior ao band gap óptico incide sobre sua superfície do semicondutor, como ilustrado na Figura 5.

Figura 5: Mecanismo de fotoativação e as reações envolvidas no semicondutor.



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

Os elétrons fotoexcitados migram da banda de valência para a banda de condução, assim há formação de um par lacuna/buraco respectivamente. A fotodegradação de compostos orgânicos pode ocorrer de forma direta em que as moléculas orgânicas reagem diretamente na superfície do semicondutor e/ou de

forma indireta quando há formação de radicais livres como resultado da transferência eletrônica de para grupo como H_2O , O_2 e H_2O_2 . Enquanto os elétrons da banda de condução promovem reações de redução formando radicais superóxido, as lacunas h^+ formadas promovem reações de oxidação de moléculas de água e íons hidroxila, bem como a oxidação direta de corante adsorvido na superfície do semicondutor. (38)

A capacidade de um semicondutor transferir elétrons fotoexcitados das espécies adsorvidas na superfície está relacionada à posição das bandas de energia do semicondutor e do potencial redox do adsorbato, neste caso a Rodamina B. (39–41) Essa estimativa está intimamente relacionada à eletronegatividade do semicondutor, na qual compreende a capacidade de formação de dipolos na estrutura (42) Nesse sentido, a partir dos resultados apresentados até o momento, prevemos que os defeitos estruturais induzem a polarização e conseqüente criação de estados excitados, ou seja, pares de elétrons-lacunas que resultam nos mecanismos de fotodegradação do corante.

Para aplicação em fotocatalise, há trabalhos reportados na literatura que estudaram processos de fotodegradação tanto para o α - Ag_2WO_4 quanto para o ZnO, ambos propondo possíveis mecanismos de degradação de corantes orgânicos a partir da formação de radical hidroxila.

Para o ZnO, trabalhos relatam a melhora da atividade fotocatalítica de sistemas cerâmicos heteroestruturados contendo ZnO, que utiliza heterojunções n-p, tais como ZnO/ In_2O_3 , ZnO/NiO com objetivo de separar cargas entre a banda de valência e condução. (43,44) Ou a formação de uma barreira de Schottky metal/semicondutor que favorece o aprisionamento de elétrons na banda de condução do metal. (45)

Dada as propriedades atribuídas ao α - Ag_2WO_4 acerca de suas propriedades fotocatalíticas regidas por uma complexa estrutura contendo vários clusters que podem formar prata metálica durante a irradiação UV e ao ZnO acerca de propriedades piezoelétricas e fotocatalíticas com largo band gap maior que o band gap do α - Ag_2WO_4 , poderia aprisionar os elétrons da prata metálica formada na superfície do tungstato, diminuindo a recombinação par elétron-buraco, aumentando a fotodegradação de corantes orgânicos.

5. Conclusões

- ✓ A síntese permitiu obter heteroestruturas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e ZnO decoradas com prata metálica.
- ✓ As análises permitiram avaliar a formação de interface entre $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e ZnO, bem como entre $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}$ e ZnO/Ag.
- ✓ A síntese do ZnO na presença de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ promoveu a dopagem de prata intersticial da estrutura do ZnO promovendo a expansão de sua cela unitária.
- ✓ A fotoluminescência apresenta que apesar de não haver deslocamento do pico de máxima emissão quando comparamos o espectro da amostra ZnO pura, as heteroestruturas apresentam uma diminuição no número de recombinação causado por formação de interface entre $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e ZnO, bem como o alargamento da banda evidenciando grande número de estados energéticos atuando nos mecanismos de excitação e relaxação das amostras e havendo transferências eletrônicas entre os clusters $[\text{ZnO}_4]$ e $[\text{WO}_6]$ e $[\text{ZnO}_4]$ e $[\text{AgO}_y]$.
- ✓ Ambas as amostras puras apresentaram baixa eficiência fotocatalítica
- ✓ Houve grande aumento da eficiência fotocatalítica devido à formação de interfaces

REFERENCIAS

1. Longo VM, Hernandez AC, De Foggi CC, Vergani CE, Machado AL, Ferrer MM, et al. Potentiated electron transference in α - Ag_2WO_4 microcrystals with Ag nanofilaments as microbial agent. *J Phys Chem A*. 2014;118(31):5769–78.
2. Macedo NG, Gouveia AF, Roca RA, Assis M, Gracia L, Andrés J, et al. Surfactant-Mediated Morphology and Photocatalytic Activity of α - Ag_2WO_4 Material. *J Phys Chem C*. 2018;122(15):8667–79.
3. da Silva LF, Catto AC, Avansi W, Cavalcante LS, Mastelaro VR, Andrés J, et al. Acetone gas sensor based on α - Ag_2WO_4 nanorods obtained via a microwave-assisted hydrothermal route. *J Alloys Compd*. 2016;683:186–90.
4. da Silva LF, Catto AC, Avansi W, Cavalcante LS, Andrés J, Aguir K, et al. A novel ozone gas sensor based on one-dimensional (1D) α - Ag_2WO_4 nanostructures. *Nanoscale*. 2014;6(8):4058–62.
5. Cavalcante LS, Batista FMC, Almeida MAP, Rabelo AC, Nogueira IC, Batista NC, et al. Structural refinement, growth process, photoluminescence and photocatalytic properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_{2x/3})\text{WO}_4$ crystals synthesized by the coprecipitation method. *RSC Adv*. 2012;2(16):6438–54.
6. Longo E, Volanti DP, Longo VM, Gracia L, Nogueira IC, Almeida MAP, et al. Toward an understanding of the growth of Ag filaments on α - Ag_2WO_4 and their photoluminescent properties: A combined experimental and theoretical study. *J Phys Chem C*. 2014;118(2):1229–39.
7. Turkovic DLF and JFS. High temperature raman spectroscopy of silver tetratungstate, $\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$. *Mater Res Bull*. 1977;12:189–96.
8. Roca RA, Sczancoski JC, Nogueira IC, Fabbro MT, Alves HC, Gracia L, et al. Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of α - Ag_2WO_4 crystals: combining experimental data and theoretical insights. *Catal Sci* 2015;5(8):4091–107.
9. Zhang R, Cui H, Yang X, Liu H, Tang H, Li Y. Facile hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of rod-like nanosized silver tungstate. *Micro Nano*

- Lett. 2013;7(12):1285–8.
10. Cavalcante LS, Almeida MAP, Avansi W, Tranquilin RL, Longo E, Batista NC, et al. Cluster Coordination and Photoluminescence Properties of α - Ag_2WO_4 Microcrystals. *Inorg Chem.* 2012;51(20):10675–87.
 11. Shen J, Lu Y, Liu J-K, Yang X-H. Design and preparation of easily recycled $\text{Ag}_2\text{WO}_4@ \text{ZnO}@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ ternary nanocomposites and their highly efficient degradation of antibiotics. *J Mater Sci.* 2016 Aug 19;51(16):7793–802.
 12. Jensen JB, Buch JSR, Klæboe P, Nielsen PH, Sjöblom J, Strand TG, et al. Solubility of Silver Tungstate in Aqueous Solutions at Different Ionic Strengths and Temperatures. Thermodynamic Quantities of Ag_2WO_4 . *Acta Chem Scand.* 1980;34a:99–107.
 13. De Santana YVB, Gomes JEC, Matos L, Cruvinel GH, Perrin A, Perrin C, et al. Silver Molybdate and Silver Tungstate Nanocomposites with Enhanced Photoluminescence. *Nanomater Nanotechnol.* 2014;4:22.
 14. Longo E, Cavalcante LS, Volanti DP, Gouveia AF, Longo VM, Varela JA, et al. Direct in situ observation of the electron-driven synthesis of Ag filaments on α - Ag_2WO_4 crystals. *Sci Rep.* 2013;3:4–7.
 15. Longo E, Avansi W, Bettini J, Andrés J, Gracia L. In situ Transmission Electron Microscopy observation of Ag nanocrystal evolution by surfactant free electron-driven synthesis. *Sci Rep.* 2016;6:1–8.
 16. Gollino F. Mecanismo de condução elétrica na interface do α - Ag_2WO_4 e do α - $\text{Ag}_{2-x}\text{WO}_4$ com nanopartículas de Ag na superfície (dissertação). 2015.
 17. Jain A, Panwar S, Kang TW, Kumar S. Effect of zinc oxide concentration on the core-shell ZnS/ZnO nanocomposites. *J Mater Sci Mater Electron.* 2013;24(12):5147–54.
 18. Taghavi M, Mattoli V, Mazzolai B, Filippeschi C, Beccai L. Synthesizing tubular and trapezoidal shaped ZnO nanowires by an aqueous solution method. *Nanoscale.* 2013;5(8):3505.

19. Kołodziejczak-Radzimska A, Jesionowski T, Kołodziejczak-Radzimska A, Jesionowski T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials (Basel)*. 2014 Apr 9;7(4):2833–81.
20. Kołodziejczak-Radzimska A, Markiewicz E, Jesionowski T. Structural Characterisation of ZnO Particles Obtained by the Emulsion Precipitation Method. *J Nanomater*. 2012 Oct 13;2012:1–9.
21. Yang P, Xiao X, Li Y, Ding Y, Qiang P, Tan X, et al. Hydrogenated ZnO core-shell nanocables for flexible supercapacitors and self-powered systems. *ACS Nano*. 2013;7(3):2617–26.
22. Lghamdi GSA, Lzahrani AZA. Bonding formation and orbitals nature of ZnO structure. *Middle East J Sci Res*. 2013;13(9):1144–9.
23. Xiong G, Luo H, Zhang J, Jin J, Wan Y. Synthesis of ZnO by Chemical Bath Deposition in the Presence of Bacterial Cellulose. *Acta Metall Sin (English Lett)*. 2014 Aug 1;27(4):656–62.
24. Silva IMP, Byzynski G, Ribeiro C, Longo E. Different dye degradation mechanisms for ZnO and ZnO doped with N (ZnO:N). *J Mol Catal A Chem* [Internet]. 2016;417:89–100. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.02.027>
25. Baruah S, Dutta J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Sci Technol Adv Mater*. 2009 Feb;10(1):013001.
26. Aldeek F, Mustin C, Balan L, Medjahdi G, Roques-Carmes T, Arnoux P, et al. Enhanced photostability from CdSe(S)/ZnO core/shell quantum dots and their use in biolabeling. *Eur J Inorg Chem*. 2011;(6):794–801.
27. Godoy MPF de. Propriedades de pontos quânticos de InP/GaAs. 2006;100.
28. Thierry R, Perillat-Merceroz G, Jouneau PH, Ferret P, Feuillet G. Coreshell multi-quantum wells in ZnO/ZnMgO nanowires with high optical efficiency at room temperature. *Nanotechnology*. 2012;23(8):1–13.
29. FRANCIOSI A. Heterojunction band offset engineering. *Surf Sci Rep*.

- 1996;25(1–4):1–140.
30. Li Y, Zhao X, Fan W. Structural, electronic, and optical properties of Ag-doped ZnO nanowires: First principles study. *J Phys Chem C*. 2011;115(9):3552–7.
 31. Wang P, Huang B, Zhang Q, Zhang X, Qin X, Dai Y, et al. Highly Efficient Visible Light Plasmonic Photocatalyst Ag@Ag(Br,I). *Chem - A Eur J*. 2010;16(33):10042–7.
 32. Pirhashemi M, Habibi-Yangjeh A. Ultrasonic-assisted preparation of plasmonic ZnO/Ag/Ag₂WO₄ nanocomposites with high visible-light photocatalytic performance for degradation of organic pollutants. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2017;491:216–29. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.12.044>
 33. Adam RE, Pirhashemi M, Elhag S, Liu X, Habibi-Yangjeh A, Willander M, et al. ZnO/Ag/Ag₂WO₄ photo-electrodes with plasmonic behavior for enhanced photoelectrochemical water oxidation. *RSC Adv*. 2019;9(15):8271–9.
 34. Kumar P, Ahmad MM. Photoluminescence and plasmon resonance in silver embedded glass matrices. *Adv Mater Lett*. 2015;6(3):242–6.
 35. Yan L, Zhao W, Liu Z. 1D ZnO/BiVO₄ heterojunction photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting. *Dalt Trans*. 2016;45(28):11346–52.
 36. Wang M, Li W, Zhao Y, Gu S, Wang F, Li H, et al. Synthesis of BiVO₄-TiO₂-BiVO₄ three-layer composite photocatalyst: effect of layered heterojunction structure on the enhancement of photocatalytic activity. *RSC Adv*. 2016 Aug 8;6(79):75482–90.
 37. Huang X, Shang L, Chen S, Xia J, Qi X, Wang X, et al. Type-II ZnO nanorod-SnO₂ nanoparticle heterostructures: characterization of structural, optical and photocatalytic properties. *Nanoscale*. 2013 Apr 19;5(9):3828.
 38. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem Rev*. 1995 Jan;95(1):69–96.

39. Butler MA. Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities. *J Electrochem Soc.* 1978;125(2):228.
40. Lu J, Jin H, Dai Y, Yang K, Huang B. Effect of Electronegativity and Charge Balance on the Visible-Light-Responsive Photocatalytic Activity of Nonmetal Doped Anatase TiO₂. *Int J Photoenergy.* 2012 Oct 12;2012:1–8.
41. Linsebigler AL, Lu G, Yates JT. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem Rev.* 1995 May;95(3):735–58.
42. Nagle JK. Atomic polarizability and electronegativity. *J Am Chem Soc.* 1990 Jun;112(12):4741–7.
43. Tian F, Liu Y. Synthesis of p-type NiO/n-type ZnO heterostructure and its enhanced photocatalytic activity. *Scr Mater.* 2013 Sep;69(5):417–9.
44. Wang Z, Huang B, Dai Y, Qin X, Zhang X, Wang P, et al. Highly Photocatalytic ZnO/In₂O₃ Heteronanostructures Synthesized by a Coprecipitation Method. *J Phys Chem C.* 2009 Mar 19;113(11):4612–7.
45. Yuanhui Zheng, Lirong Zheng, Yingying Zhan, Xingyi Lin, Qi Zheng * and, Wei K. Ag/ZnO Heterostructure Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photocatalysis. *Inorg Chem.* 2007;46(17):6980–6.
46. Coelho A. TOPAS-Academic [Internet]. Brisbane, Australia; 2012. Available from: <http://www.topas-academic.net>
47. Rietveld HM, IUCr. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Crystallogr.* 1969;2(2):65–71.
48. Toby BH. R factors in Rietveld analysis : How good is good enough ? 2006;(January):67–70.
49. Coelho AA. TOPAS and TOPAS-Academic: An optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++: *An. J Appl Crystallogr.* 2018;51(1):210–8.
50. Guiberteau F, Caruso R. Fundamental parameters approach in the Rietveld

method : a study of the stability of results versus the accuracy of the instrumental pro ® le. 2000;20.

51. Turrell G, Corset J. Raman microscopy : developments and applications. In Academic Press; 1996. p. 51–171.
52. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Phys Rev.* 1953 Dec 1;92(5):1324–1324.
53. Wood DL, Tauc J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. *Phys Rev B.* 1972 Apr 15;5(8):3144–51.
54. Skarstad PM, Geller S. (W4O16)₈- Polyion in the high temperature modification of silver tungstate. *Mater Res Bull.* 1975;10(8):791–9.
55. Lai F, Chen Y, Guo H. Surface energies of non-centrosymmetric nanocrystals by the inverse Wulff construction method. *Phys Chem Chem Phys.* 2019;
56. Cölfen H, Mann S. Higher-Order Organization by Mesoscale Self-Assembly and Transformation of Hybrid Nanostructures. *Angew Chemie Int Ed.* 2003 May 30;42(21):2350–65.
57. Vollath D, Fischer FD, Holec D. Surface energy of nanoparticles – influence of particle size and structure. *Beilstein J Nanotechnol.* 2018;9:2265.
58. Chen, Herhold, Johnson, Alivisatos. Size Dependence of Structural Metastability in Semiconductor Nanocrystals. *Science.* 1997;276(5311):398–401.
59. Longo E, Volanti DP, Longo VM, Gracia L, Nogueira IC, Almeida MAP, et al. Toward an Understanding of the Growth of Ag Filaments on α -Ag₂WO₄ and Their Photoluminescent Properties: A Combined Experimental and Theoretical Study. *J Phys Chem C.* 2014;118(2):1229–39.
60. Chun Zeng H. Ostwald Ripening: A Synthetic Approach for Hollow Nanomaterials. *Curr Nanosci.* 2007 May 1;3(2):177–81.
61. Pinatti IM, Nogueira IC, Pereira WS, Pereira PFS, Gonçalves RF, Varela JA, et al. Structural and photoluminescence properties of Eu³⁺ doped α -Ag₂WO₄

- synthesized by the green coprecipitation methodology. *Dalt Trans.* 2015;44(40):17673–85.
62. Banerjee S, Kim D-I, Robinson RD, Herman IP, Mao Y, Wong SS. Observation of Fano asymmetry in Raman spectra of SrTiO₃ and Ca_xSr_{1-x}TiO₃ perovskite nanocubes. *Appl Phys Lett.* 2006 Nov 27;89(22):223130.
 63. Mondego M, de Oliveira RC, Penha M, Li MS, Longo E. Blue and red light photoluminescence emission at room temperature from CaTiO₃ decorated with α-Ag₂WO₄. *Ceram Int.* 2017;43(7):5759–66.
 64. Da Silva LF, Catto AC, Avansi W, Cavalcante LS, Mastelaro VR, Andrés J, et al. Acetone gas sensor based on α-Ag₂WO₄ nanorods obtained via a microwave-assisted hydrothermal route. *J Alloys Compd.* 2016;683:186–90.
 65. Yang H, He S, Tuan H. Simultaneous axial screw dislocation-mediated growth and radial layer-by-layer deposition for controlled synthesis of asymmetric axial ZnO nanospindles. *Nanoscale.* 2014;6:9034–42.
 66. Prabhu S, Pudukudy M, Sohila S, Harish S, Navaneethan M, Navaneethan D, et al. Synthesis, structural and optical properties of ZnO spindle/reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Opt Mater (Amst)* . 2018;79:186–95.
 67. Kuriakose S, Choudhary V, Satpati B, Mohapatra S. Facile synthesis of Ag-ZnO hybrid nanospindles for highly efficient photocatalytic degradation of methyl orange. *Phys Chem Chem Phys.* 2014;16(33):17560–8.
 68. Koutu V, Shastri L, Malik MM. Effect of NaOH concentration on optical properties of zinc oxide nanoparticles. *Mater Sci Pol.* 2016;34(4):819–27.
 69. Leineweber A. Understanding anisotropic microstrain broadening in Rietveld refinement. *Zeitschrift fur Krist.* 2011;226(12):905–23.
 70. Ahtee M, Nurmela M, Suortti P, Järvinen M, IUCr. Correction for preferred orientation in Rietveld refinement. *J Appl Crystallogr.* 1989 Jun 1;22(3):261–8.
 71. Schumm M. ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy:

- semimagnetic alloying, doping, and nanostructures. Universität Würzburg, Fakultät für Physik und Astronomie; 2008.
72. Cai X, Han B, Deng S, Wang Y, Dong C, Wang Y, et al. Hydrothermal growth of ZnO nanorods on Zn substrates and their application in degradation of azo dyes under ambient conditions. *CrystEngComm*. 2014 Jul 28;16(33):7761–70.
 73. Solís-Pomar F, Martínez E, Meléndrez MF, Pérez-Tijerina E. Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films. *Nanoscale Res Lett*. 2011;6(1):524.
 74. Wan Q, Xiong Z, Dai J, Rao J, Jiang F. First-principles study of Ag-based p-type doping difficulty in ZnO. *Opt Mater (Amst)*. 2008;30(6):817–21.
 75. Yu SH, Liu B, Mo MS, Huang JH, Liu XM, Qian YT. General synthesis of single-crystal tungstate nanorods/nanowires: A facile, low-temperature solution approach. *Adv Funct Mater*. 2003;13(8):639–47.
 76. Wang T, Bristowe PD. Controlling Ag diffusion in ZnO by donor doping: A first principles study. *Acta Mater*. 2017;137:115–22.
 77. Masoumi S, Nadimi E, Hossein-Babaei F. Electronic properties of Ag-doped ZnO: DFT hybrid functional study. *Phys Chem Chem Phys*. 2018;20(21):14688–93.
 78. Liu HF, Tripathy S, Hu GX, Gong H. Surface optical phonon and A₁(LO) in ZnO submicron crystals probed by Raman scattering: Effects of morphology and dielectric coating. *J Appl Phys*. 2009 Mar;105(5):053507.
 79. Sun J, Wang HT, He J, Tian Y. Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys*. 2005;71(12):1–5.
 80. Gfroerer TH. Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces. *Encycl Anal Chem*. 2006;9209–31.
 81. Rodnyi PA, Khodyuk I V. Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review). *Opt Spectrosc*. 2011 Nov 2;111(5):776–85.

82. Thu Do TA, Giang HT, Van Huong D, Ngan PQ, Thai GH, Thu DT, et al. Correlation between photoluminescence spectra with gas sensing and photocatalytic activities in hierarchical ZnO nanostructures. *RSC Adv.* 2017 Jan 30;7(16):9826–32.
83. Wei L, Shifu C. Preparation and Characterization of p-n Heterojunction Photocatalyst Cu₂O/In₂O₃ and its Photocatalytic Activity under Visible and UV Light Irradiation. *J Electrochem Soc.* 2010;157(11):H1029.
84. Ollis DF. Kinetics of photocatalyzed reactions: Five lessons learned. *Front Chem.* 2018;6(AUG):1–7.
85. Chen C, Liu J, Liu P, Yu B. Investigation of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Using Nano-Sized ZnO Catalysts. *Adv Chem Eng Sci.* 2011;01(01):9–14.
86. Miao J, Yang H Bin, Khoo SY, Liu B. Electrochemical fabrication of ZnO-CdSe core-shell nanorod arrays for efficient photoelectrochemical water splitting. *Nanoscale.* 2013;5(22):11118–24.
87. Brook S, Brook S, York N. Xu and Schoonen: Semiconducting Oxides and Sulfides 544. 2000;85:543–56.
88. Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep.* 2008;63(12):515–82.
89. Devi LG, Kavitha R. A review on plasmonic metal-TiO₂ composite for generation, trapping, storing and dynamic vectorial transfer of photogenerated electrons across the Schottky junction in a photocatalytic system. *Appl Surf Sci.* 2016;360:601–22.
90. Nosaka Y, Nosaka A. Understanding Hydroxyl Radical (\bullet OH) Generation Processes in Photocatalysis. *ACS Energy Lett.* 2016;1(2):356–9.
91. Fang S, Lv K, Li Q, Ye H, Du D, Li M. Effect of acid on the photocatalytic degradation of rhodamine B over g-C₃N₄. *Appl Surf Sci.* 2015;358:336–42.