

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>
------	---

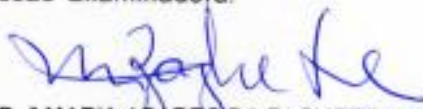
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

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

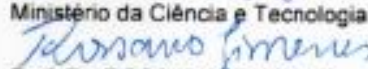


Prof. Dr. MARIO CILENSE
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

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 - Ag_2WO_4 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 SnO_2 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: Cella 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 difratograma 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

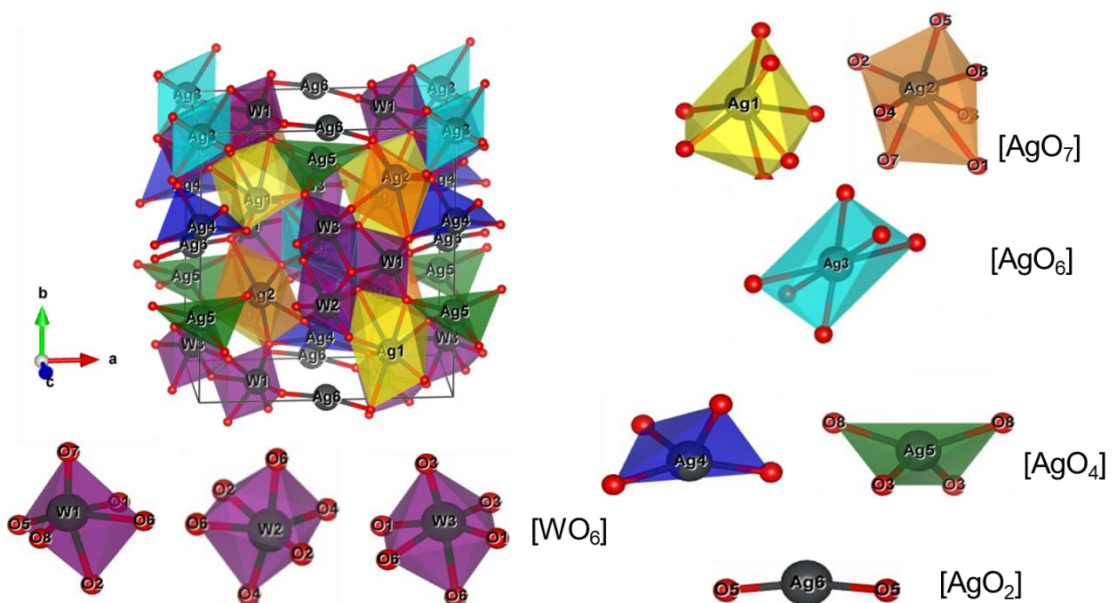
Modos vibracionais Raman	56
4.4. Heteroestrutura α -Ag ₂ WO ₄ /Ag/ZnO	59
Difração de raios X.....	59
Morfologia.....	60
4.5. Interfaces.....	64
Refinamento de Rietveld	69
Modos vibracionais Raman	75
4.6. Espectroscopia de Refletância Difusa na região do Ultravioleta e visível	76
4.7. Espectroscopia de 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 composta 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.

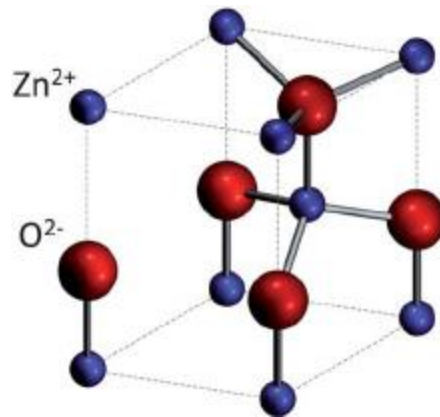
De acordo com a literatura, é possível observar que a síntese em temperaturas menores, bem como altas taxas de aquecimento afetam parâmetros estruturais e modos vibracionais da estrutura. (5) Silva e colaboradores, obtiveram nanocristais de tungstato de prata a 160°C via método hidrotérmico assistido 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

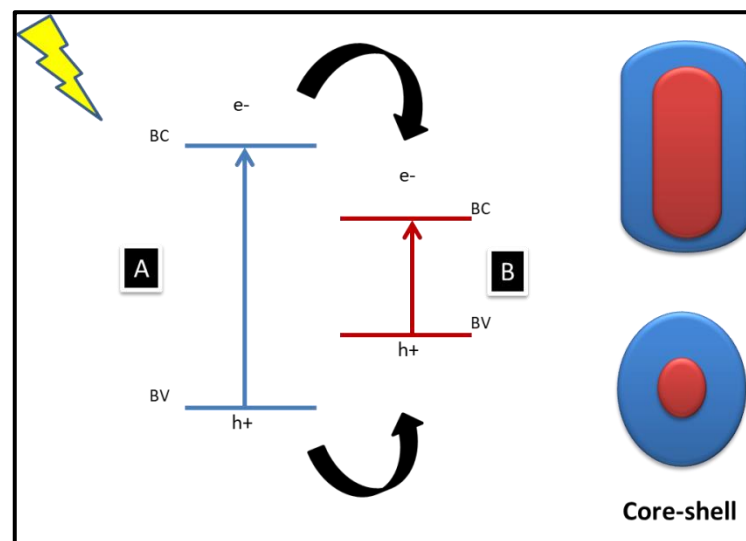
As heteroestruturas são caracterizadas pela formação de uma interface entre dois materiais distintos. O parâmetro mais importante em uma interface heteroestruturada é a posição da banda de valência e da banda de condução de cada material, porque gera descontinuidades da banda de valência (ΔE_V) e da 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)

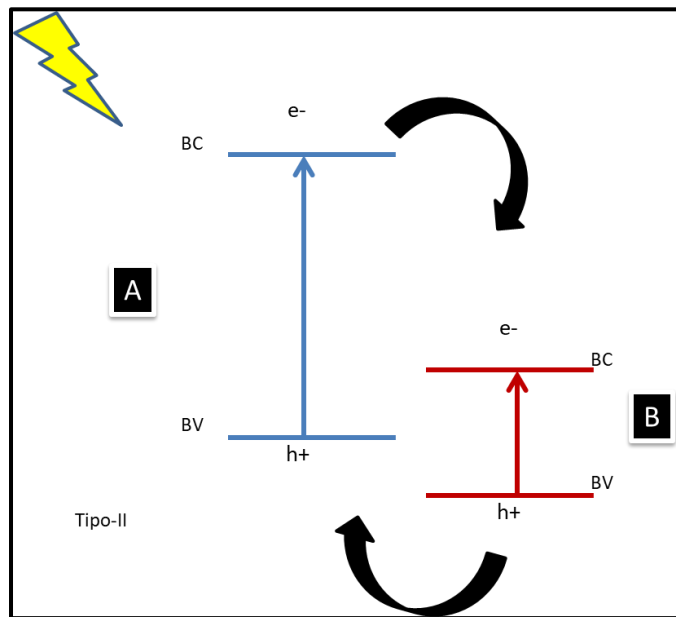
Figura 3: Alinhamento de bandas tipo I.



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 semicondutor. 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.

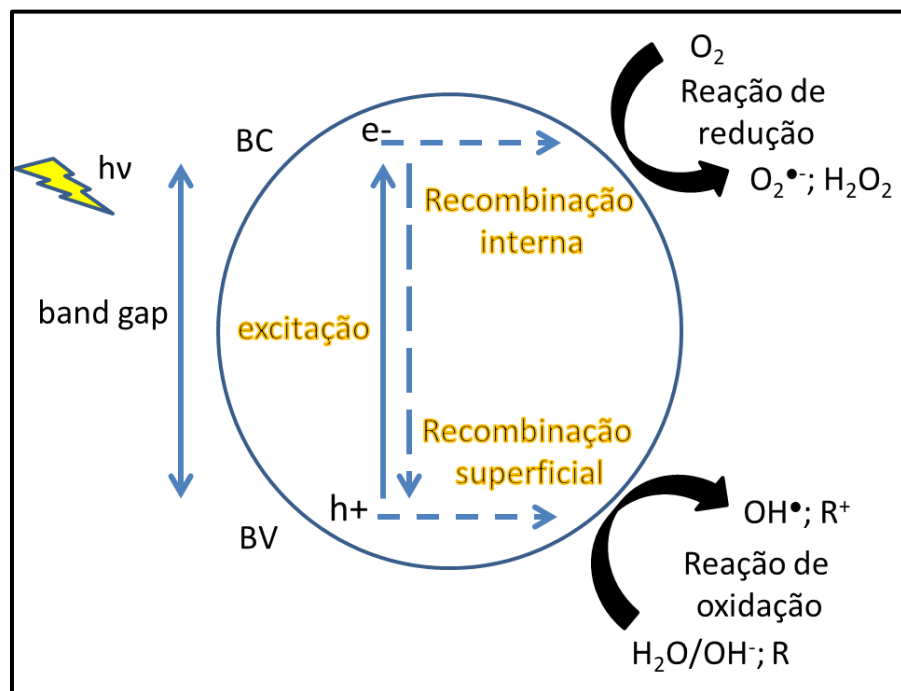
Heteroestruturas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ está emergindo com o objetivo de causar efeitos sinérgicos que atribuem aplicações multifuncionais, assim como as obtidas pelo sistema nano-compósito $\text{Ag}_2\text{WO}_4@\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$, processadas via método hidrotérmico. Enquanto 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 semiconductor. (38)

A capacidade de um semiconductor transferir elétrons fotoexcitados das espécies adsorvidas na superfície está relacionada à posição das bandas de energia do semiconductor e do potencial redox do adsorbato, neste caso a Rodamina B. (39–41) Essa estimativa está intimamente relacionada à eletronegatividade do semiconductor, 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 $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ 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/semiconductor que favorece o aprisionamento de elétrons na banda de condução do metal. (45)

Dada as propriedades atribuídas ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ 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 $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, poderia aprisionar os elétrons da prata metálica formada na superfície do tungstato, diminuindo a recombinação par elétron-buraco, aumentando a fotodegradação de corantes orgânicos.

2. Objetivos:

Este trabalho tem como finalidade:

- Obter heteroestruturas formadas por $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e ZnO
- Comparar propriedades ópticas e fotocatalíticas da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pura e do sistema heteroestruturado contendo as fases $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e ZnO
- Investigar a influência de ambas as fases da heteroestrutura e nas propriedades estruturais a longo, médio e curto alcance e avaliar o comportamento fotocatalítico e fotoluminescente como consequência desses defeitos a longo, médio e curto alcance.

3. Procedimento experimental

3.1. Materiais e métodos

Os reagentes utilizados para a síntese do α -Ag₂WO₄ e do ZnO estão indicados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados nas atividades experimentais

Reagentes	Fórmulas	Procedências	Pureza/(%)
Acetato de Zinco	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	Merck	99,5
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth	97,0
Rodamina B (RhB)	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl	Synth	99%
Tungstato de sódio	Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	Alfa Aesar	99,0
Nitrato de prata	AgNO ₃	Synth	99,0
Polivinilpirrolidona (PVP40)	(C ₆ H ₉ NO) ₄₀	Sigma Aldrich	99,0

Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

3.2. Síntese

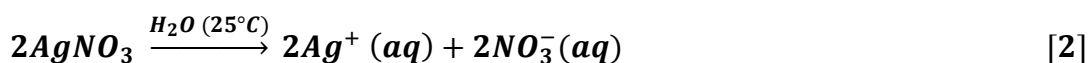
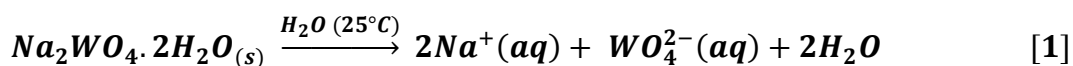
A síntese das amostras α -Ag₂WO₄, ZnO e da heteroestrutura α -Ag₂WO₄/Ag/ZnO foi feita por precipitação dos reagentes precursores, seguido de cristalização pelo método hidrotérmico em forno micro-ondas. Foram necessárias duas etapas de síntese para a obtenção da heteroestrutura, sendo primeiro obtida a amostra de α -Ag₂WO₄ pura e a seguir precipitou-se a outra amostra para formar a heteroestrutura.

3.3. 1ª etapa: Síntese de nanobastões de α -Ag₂WO₄

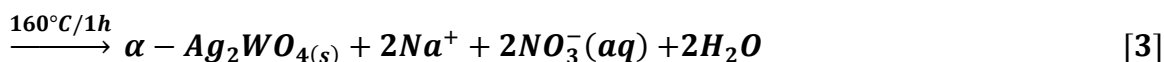
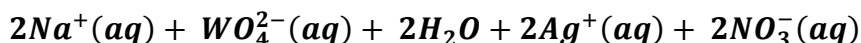
Para a primeira etapa da síntese, foram preparadas duas soluções A com 1 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O e B com 2 mmol.L⁻¹ de AgNO₃, ambas contendo 0,25 g de um polímero surfactante (PVP40) dissolvido, com o auxílio de agitação mecânica, em 50,0 ml de água deionizada. Após completa dissolução do surfactante, as soluções A e B foram misturadas e transferidas para um reator de Teflon e então, o

sistema de autoclave foi fechado e submetido ao aquecimento em forno micro-ondas adaptado à potência de 800 W a 160°C durante 1 hora. O pH da síntese permaneceu em torno de 6 antes e após a obtenção dos nanocristais. Os nanocristais de α - Ag_2WO_4 foram obtidos a partir das seguintes reações:

Depois da dissolução de ambos os sais em água deionizada e PVP40:



Precipitação:



O precipitado formado durante a síntese foi lavado com água deionizada por 4 vezes intercalando com agitação em banho de ultrassom por 5 minutos a cada lavagem para retirar os íons sódio e o surfactante PVP40. Posteriormente os nanocristais de coloração marrom foram acrescidos de álcool isopropílico e secos à temperatura ambiente por 24 horas.

3.4. Síntese do ZnO

- Foram preparadas duas soluções C e D. A solução C, com concentração $1,25 \text{ mmol.L}^{-1}$ (0,4635 g) de acetato de zinco dissolvido em 50 ml de água deionizada, a solução D com $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ (0,1030 g) de hidróxido de sódio foi dissolvido em 50 ml de água deionizada, o pH inicial da solução em torno de 12. Posteriormente, as soluções C e D foram misturadas e transferidas para o reator de

Teflon e levadas ao forno micro ondas. O sistema de autoclave foi fechado e submetido ao aquecimento por micro-ondas até 100°C durante 1 hora. O pH inicial da solução em torno de 6 e o pH final em torno de 6.

3.5. 2ª etapa: Síntese de Heteroestrutura α -Ag₂WO₄/Ag/ZnO

A formação da heteroestrutura ocorreu na segunda etapa da síntese

- Foram preparadas duas soluções E e F; solução E, com 1,25 mmol.L⁻¹ (0,4635 g) de acetato de zinco dissolvido em 50 ml de água deionizada, solução F, com 2,5 mmol.L⁻¹ (0,1030 g) de hidróxido de sódio foi dissolvido em 35 ml de água deionizada. O pH inicial da solução em torno de 12.

- A seguir, foi preparada uma suspensão contendo 1,25 mmol.L⁻¹ (0,2317g) de α -Ag₂WO₄ disperso no ultrassom, em 15 ml de água deionizada.

Posteriormente, as soluções E e F foram misturadas e transferidas para o reator de Teflon e por último a suspensão contendo as partículas de α -Ag₂WO₄ foi adicionada. O sistema de autoclave foi fechado e submetido ao aquecimento micro-ondas a 100°C durante 1 hora. O pH inicial da solução em torno de 11 e o final em torno de 10.

3.6. Caracterizações

3.7. Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (*FEG-MEV*) com o equipamento da marca Carl Zeiss, modelo Supra 35-VP com aceleração de elétrons de 2 kV, 5 kV e 10 kV de tensão. Para análise do sistema heteroestruturado foi utilizado microscopia eletrônica de transmissão (*MET*) da marca Philips, modelo CM 200, equipado com espectroscopia por dispersão de energia de Raios X com aceleração de elétrons de 200 kV.

3.8. Difração de raios X e Refinamento de Rietveld

Os dados coletados por difração de raios X (*DRX*), em um difratômetro Rigaku de anodo rotatório modelo DMax/2500PC, utilizando radiação K_{α} do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão de 40 kV e corrente de 150 mA e velocidade de varredura foi de $0,02^{\circ}/\text{min}$ no intervalo 2θ de 10° a 70° , foram refinados pelo método de Rietveld com o programa TOPAS-Academic versão 5. (46) Foi realizado o tratamento dos dados de difração de raios X a partir do refinamento Rietveld para um melhor detalhamento e compreensão do comportamento do ordenamento estrutural de todos os compostos obtidos, $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, ZnO e heteroestrutura $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$ a longa distância.

O refinamento de Rietveld foi utilizado para verificar a qualidade estrutural das amostras puras obtidas pelo método de síntese estabelecida nesse trabalho, bem como, quantificar as fases cristalinas dos compostos formadores da heteroestrutura, analisar mudanças de parâmetros de rede e obter as distâncias e ângulos de ligação das estruturadas. Após a identificação dos picos de difração de cada fase, seus códigos de identificação foram pesquisados no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*.

O método consiste em definir o melhor ajuste a partir da minimização da soma do quadrado da diferença entre as intensidades do padrão de difração observado e o calculado, de acordo com a função de minimização apresentada na equação 1.

$$S = \sum_{i=1}^N w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad [1]$$

onde N é o número de pontos coletados pelo difratograma, w_i corresponde ao peso conferido a cada intensidade i do difratograma, o qual é inversamente proporcional ao quadrado do desvio padrão estimado $w_i = \frac{1}{y_i^2}$, $y_{i(obs)}$ e $y_{i(calc)}$ são as intensidades medida e calculada, respectivamente, no i -ésimo ponto do perfil. Portanto, quando não se observa mais variação nos parâmetros refinados, S atingiu um valor mínimo e o melhor ajuste foi alcançado, determinando assim o fim do refinamento. (47)

Os critérios que avaliaram a qualidade do refinamento realizado foram estabelecidos pelos índices R_{wp} (*Expected Weighted Factor Profile*), que indica a qualidade do refinamento calculando a diferença percentual da intensidade

calculada e observada ponto a ponto, o R_{exp} (*Weigthed Factor Profile*) que é o melhor valor estatisticamente esperado para R_{wp} , o Gof (*Reduced Chi-square*) que é o índice de convergência estabelecido pela razão entre o R_{wp}/R_{exp} , o R_{Bragg} (*Bragg Factor*) que indica a qualidade do modelo estrutural refinado, bem como a boa concordância visual entre os ajustes realizados, observando a curva de diferença entre os valores observados e os calculados. (47,48)

As equações que representam os índices baseados nos Fatores de Discordância estão representadas abaixo:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i (y_{i(obs)})^2}} \quad [2]$$

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{n-p}{\sum_i w_i (y_{i(obs)})^2}} \quad [3]$$

onde n corresponde ao o número total de pontos do difratograma experimental subtraído do número de pontos excluídos e p é o número de parâmetros refinados.

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{wp}} \quad [4]$$

$$R_B = 100 \sum_h \frac{|I_{h,obs} - I_{h,calc}|}{|I_{h,obs}|} \quad [5]$$

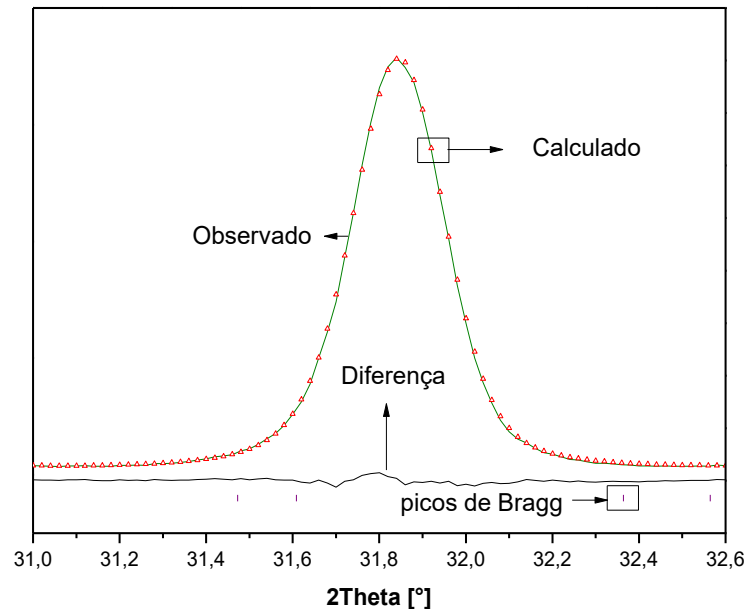
onde $I_{h,obs}$ e $I_{h,calc}$ são as intensidades observada e calculada, respectivamente, para as reflexões de Bragg de índice $h = (h \ k \ l)$.

O refinamento foi realizado com o programa Topas Academic v.5, o ajuste foi feito por parâmetros fundamentais que considera o comprimento e a largura das fendas de incidência e divergência, o comprimento e a largura da fonte, as fendas sollar, o comprimento e a largura do detector e o raio primário e secundário do goniômetro, o qual foi possível refinar alargamento instrumental e assimetria. (46,49,50) Os parâmetros experimentais refinados foram fator de escala,

deslocamento de pico, ruído de fundo, e os parâmetros estruturais foram parâmetros de rede, alargamento de pico ocorrido por tamanho e microdeformações de rede, posições atômicas, parâmetros térmicos isotrópicos e orientação preferencial.

A Figura 6 ilustra as representações de cada elemento em um gráfico de refinamento de Rietveld. As linhas representadas na cor verde são os dados observados durante o experimento, já símbolos sobrepostos em vermelho são referentes aos dados calculados pelo programa, a linha em preto, abaixo dos picos, é a diferença entre o observado e o calculado e os traços na vertical indicam as posições de Bragg que corresponde as reflexões de cada plano cristalográfico.

Figura 6: Representação gráfica dos elementos que compõem o refinamento



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

3.9. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica baseada no fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética resultante da interação da luz (fótons) sobre a estrutura cristalina do composto provocando um espalhamento inelástico, denominado de espalhamento Raman, alterando as frequências da luz inicialmente incidida no material. Tal alteração resulta em deslocamento, supressão ou surgimento de novas bandas vibracionais as quais estão diretamente relacionadas

às alterações dos níveis rotacionais e vibracionais presentes na estrutura atômica destes compostos. (51)

As amostras foram analisadas em espectrômetro micro-Raman LabRAM iH550 (Horiba Jobin Yvon com um detector de laser $\lambda = 514$ nm) em temperatura ambiente. Os dados foram coletados com resolução de 2 cm^{-1} , 20 varreduras em uma faixa de $50\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

3.10. Espectroscopia na região do Ultravioleta e visível (Refletância Difusa) e cálculo de banda de energia proibida

A espectroscopia (*UV-Vis*) foi realizada com o equipamento marca Varian, modelo Cary 5G no intervalo de comprimentos de onda de 200 a 800 nm, no modo refletância difusa, possuindo como padrão de referência o óxido de magnésio (MgO). A partir dos espectros de refletância difusa, foi possível determinar a energia de band gap óptico das amostras puras Ag_2WO_4 , ZnO e da heteroestrutura, utilizando a de teoria Kulbeka-Munk e as aproximações feitas por Wood e Tauc. (52,53)

3.11. Espectroscopia de Fotoluminescência

As análises foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Para isso, foi utilizado um monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um lock-in SR-530 controlado por meio de um microcomputador. Os comprimentos de onda de excitação foram providos por meio de um laser com íons de kriptônio (354 nm). Utilizou-se a potência de saída de aproximadamente 500 mW filtros adequados e prismas para eliminação de plasma carregado pelo feixe e a largura da fenda utilizada no monocromador de 200 μm . A deconvolução dos espectros foi feita por meio de software PeakFitv4 (versão para Windows) ao qual assumiu a função Gaussiana.

3.12. Atividade fotocatalítica

Os ensaios de fotocatalise foram realizados utilizando Rodamina B, corante catiônico solúvel em água e que apresenta um pico máximo de absorção em 554 nm, muito

semelhante aos corantes utilizados na indústria têxtil. O experimento foi realizado sob radiação de uma lâmpada UV (Helfont CS0916PH 11W), em uma solução de Rodamina com concentração de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e uma quantidade de 0,1 g do material semiconductor. O experimento durou 1 hora e 30 minutos, retirando-se alíquotas de 5 ml no tempo 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 minutos que foram levadas para medidas UV-Vis e os dados coletados permitiram analisar a intensidade dos picos de absorção da Rodamina B, bem como a concentração do corante em solução.

4. Resultados e discussões

4.1. Estrutura (DRX/Rietveld e Raman) e morfologia (microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão)

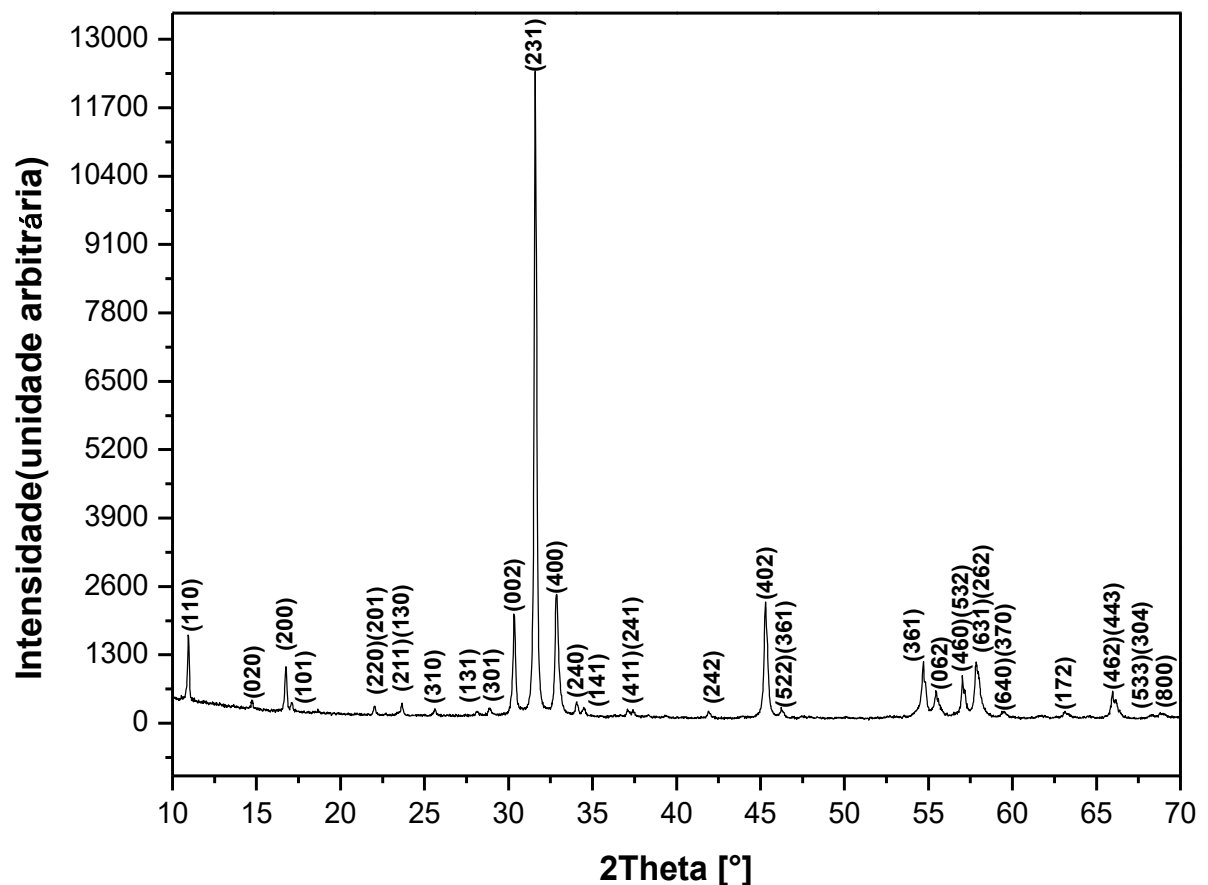
A partir das variações das concentrações e temperatura de síntese foram obtidas diversas morfologias para as amostras heteroestruturadas

4.2. α -Ag₂WO₄

Difração de raios X

A Figura 7 ilustra o difratograma experimental dos nanocristais de tungstato de prata obtidos.

Figura 7: Difratograma dos nanocristais de tungstato de prata preparados via processo hidrotérmico assistido por micro-ondas a 160°C por 1 hora.



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

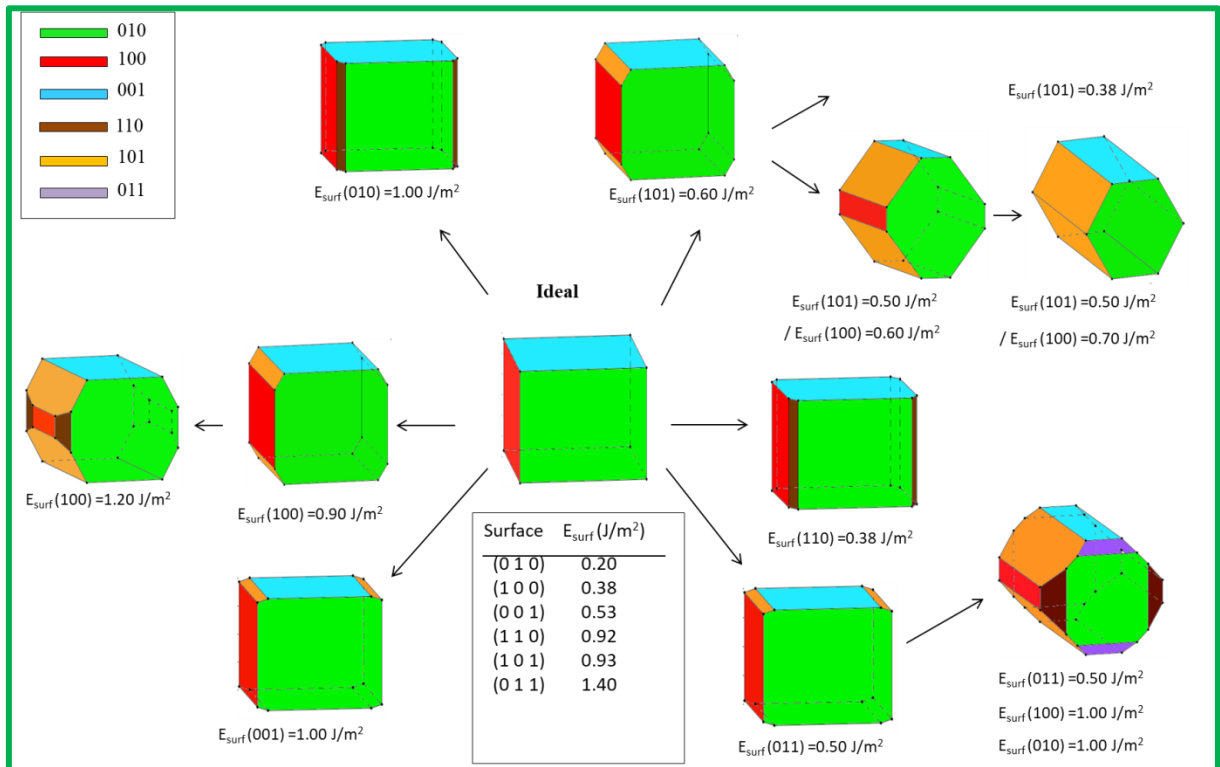
A partir da Figura 7 é possível observar que o difratograma da amostra preparada, apresenta picos de difração correspondentes à fase α -Ag₂WO₄ com estrutura cristalina ortorrômbica e grupo espacial *Pn2n* de acordo com o banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* nº 248971.

, O perfil de difração evidencia picos finos e intensos que evidenciam ordem estrutural a longo alcance. (54)

Morfologia

Em cristalografia, o equilíbrio da forma do cristal é descrito pelo teorema de Gibbs-Wulff. (55) Dessa forma, há forte dependência da reatividade da amostra em função das faces expostas durante a síntese. Isso ocorre porque a morfologia final do cristal observada nas imagens de microscopias é um resultado da relação entre termodinâmica e cinética. Ou seja, fatores como concentração, pH, taxa de aquecimento, agentes precursores, surfactantes. (56–58) Assim, a morfologia final do cristal com as faces expostas, observadas nas imagens de microscopias, é um resultado da relação entre termodinâmica e cinética. Ou seja, fatores como concentração, pH, taxa de aquecimento, agentes precursores. (56–58)

A evolução da morfologia dos nanocristais de α -Ag₂WO₄ tem sido analisada por meio de método computacional *ab initio* e sua forma teórica está ilustrada na Figura 8.

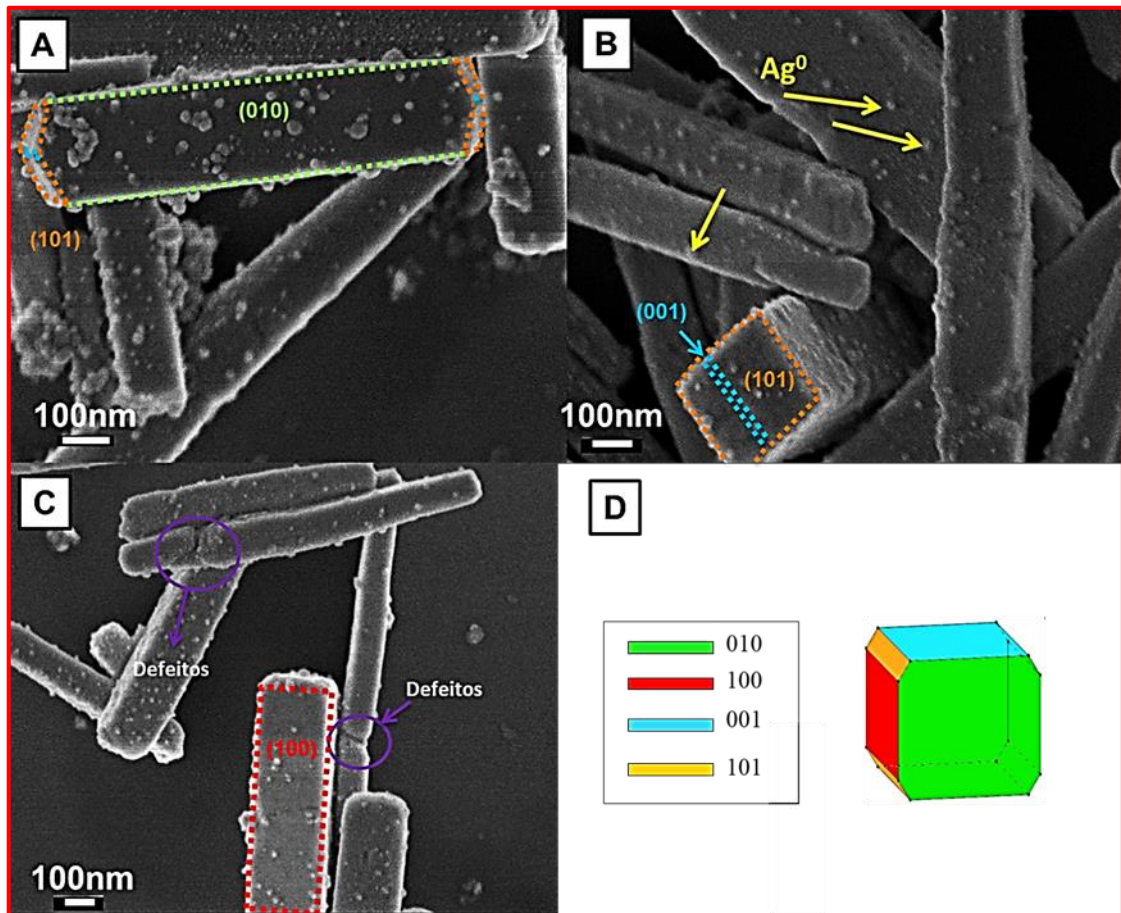
Figura 8: Estudo da morfologia teórica do cristal de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ 

Fonte: Roca e coautores, 2015. (8)

Como pode ser observada, a morfologia dos nanocristais é cúbica, podendo sofrer inicialmente cisões em suas arestas nos planos (110) ou (101). Cristais com arestas cortadas no plano (101) poderiam ainda evoluir para dois tipos diferentes de morfologia hexagonal, uma alongada ao longo do eixo b – obtida pela perda da face relativa ao plano (001) e a outra alongada ao longo do eixo a em que é extinta a face formada pelo plano (100) resultando num hexágono regular no plano (010). (8)

A morfologia do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, a qual foi identificada por difração de raios-X como sendo uma estrutura cristalina α -ortorrômbica, está ilustrada a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura na Figura 9A-C.

Figura 9: 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).

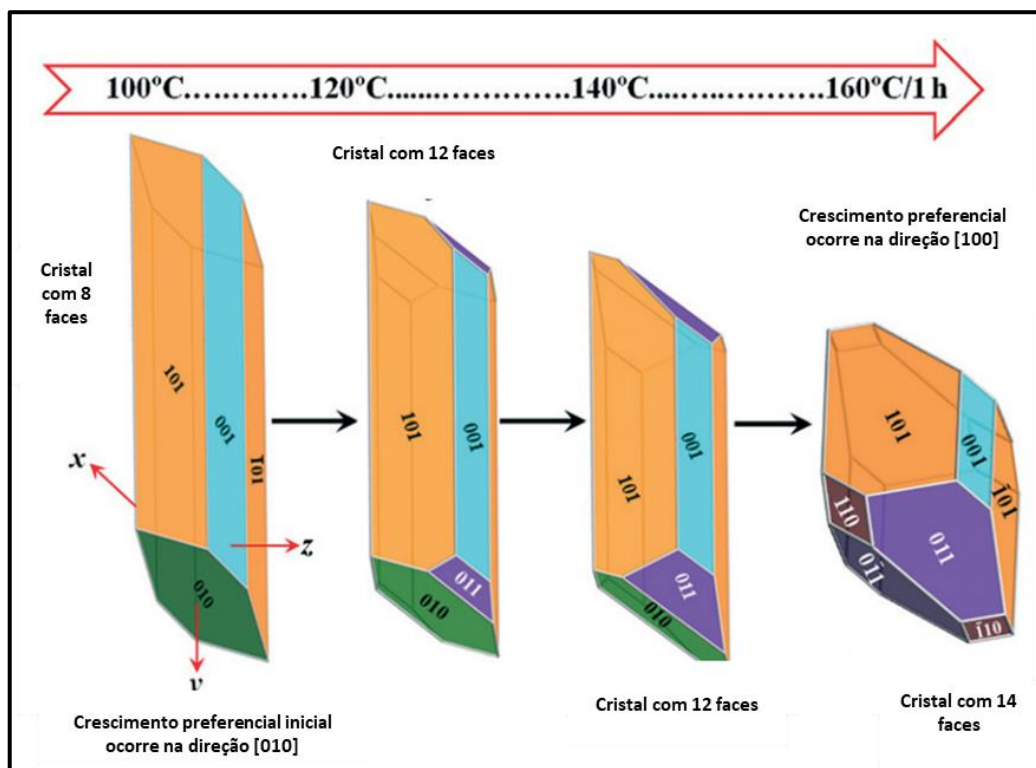


Fonte: Elaborado pelo própria autora, 2019.

Como pode ser observado a Figura 9A-C ilustra morfologia experimental dos nanocristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ a qual se obteve cubos alongados e facetados na extremidade e a Figura 9D ilustra a forma teórica dos nanocristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. O mapa morfológico teórico foi utilizado como guia de suporte experimental a fim de analisar as imagens de microscopia, estabelecer quais faces do cristal foram expostas, de modo a compreender os processos de nucleação e crescimento do ZnO na heteroestrutura. Como pode ser observada, a forma de cubo alongado crescido na direção [001], evidencia que as faces (010) e (100) identificadas apresentam maiores áreas de superfície quando comparadas com a forma teórica. Já, a face (001) apresenta uma área de superfície reduzida resultante da dissolução de parte das faces (001) e (010) para formar a face (110).

Roca e colaboradores relatam que nanocristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtidos por aquecimento hidrotérmico em forno micro-ondas a 160°C e pH 6 tendem a formar bastões com faces cristalográficas mais reativas. Para esses cristais, a ordem crescente de reatividade de suas faces é de $(011) > (101) > (110) > (001) > (100) > (010)$. Assim, a Figura 10, ilustra a modificação da morfologia do cristal crescido nas mesmas condições de síntese, variando a temperatura do meio reacional, ou seja, a energia fornecida ao sistema para o crescimento do cristal.

Figura 10: Variação da morfologia dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ em função da temperatura de síntese.



Fonte: Roca e coautores, 2015, (8) ADAPTADO

Como podem ser observados, nanocristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ preparados a 100°C crescem na direção $[010]$ e apresentam 8 faces de menor energia de superfície, a (010) , (001) e (101) . Com o aumento da temperatura, ocorre a formação de novas faces mais reativas como a face (011) mudando a direção de crescimento para $[100]$. (8,59)

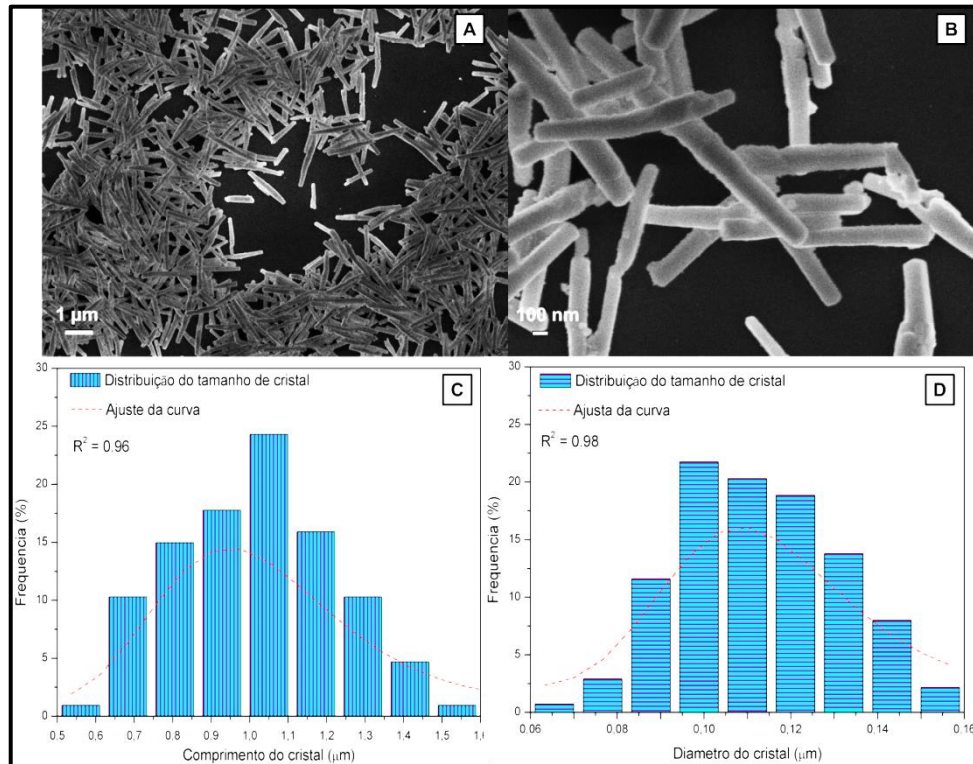
Nesse trabalho, nanocristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ preparados a 160°C teve orientação preferencial de crescimento na direção $[001]$, também não foi observado o

crescimento da face (011), isso pode ser devido à utilização de surfactante PVP40 que favoreceu a direção do crescimento formando faces mais estáveis.

Na Figura 9B estão indicadas nanopartículas de prata crescidas na superfície do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ durante a irradiação com feixe de elétrons do microscópio eletrônico de varredura. Quando são irradiados com feixe de elétrons, sua estrutura cristalina formada por clusters internos de WO_6 , AgO_6 e AgO_7 revestidos por clusters externos AgO_4 e angulares AgO_2 , sofre uma distorção que se propaga por toda sua dimensão facilitando a redução e difusão de prata metálica até a superfície do material. (59)

Figura 11 ilustra as imagens de microscopia eletrônica de varredura e análise de distribuição de tamanho de partícula dos nanocristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtidos por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 160°C durante 1 hora, que nos indica fortes indícios de qual é o mecanismo de crescimento predominante durante a síntese.

Figura 11: 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



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

A Figura 11A-D ilustra a distribuição do tamanho de partícula e a morfologia da amostra de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtida, como pode ser observado, esses nanocristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresentam aglomerados de bastões e com distribuição de tamanho monodispersa. Os defeitos microestruturais na superfície dos nanocristais, ilustradas na Figura 11B, evidenciam que os nanocristais cresceram rapidamente causando falhas de empilhamento atômico resultando em mudanças na direção de crescimento do cristal.

Também foi avaliada a distribuição do tamanho dos nanobastões, ilustrado na Figura 11C-D, a qual ilustra uma distribuição de cristais maiores e menores. O tamanho dos cristais segue a função de distribuição log-normal descrita na equação 4.

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi w x}} e^{-[\ln(x/x_c)]^2/2w^2} \quad [5]$$

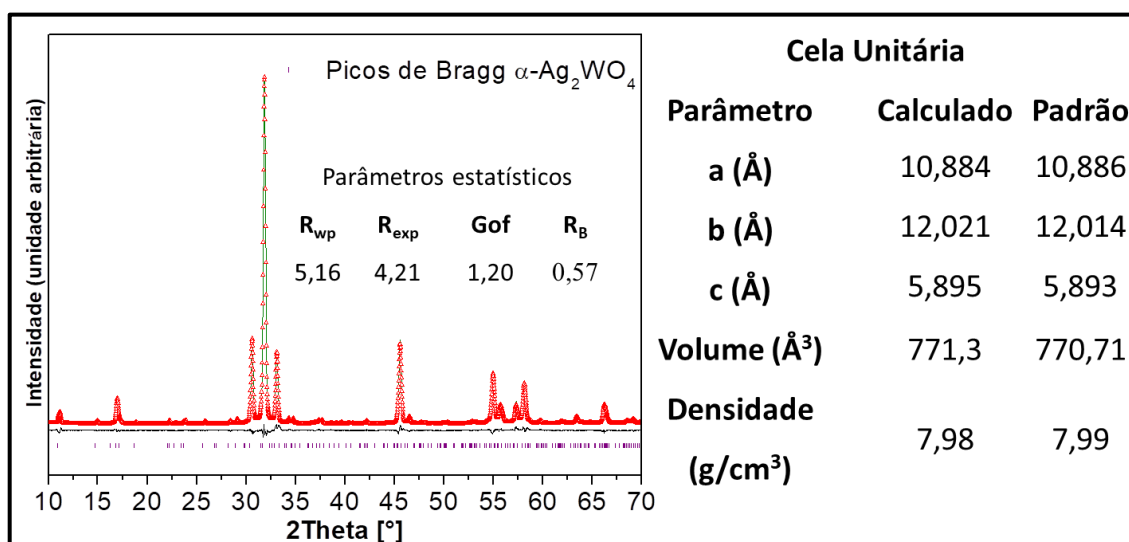
Onde y_0 é o primeiro valor do eixo y, A é a amplitude, w é a largura, π é uma constante e x_c é o valor central da curva de distribuição no eixo x que corresponde ao valor de comprimento/diâmetro médio dos bastões. Os bastões exibem comprimento que variam de 0,5 μm à 1,6 μm , sendo que o tamanho médio é de 1,0 μm , O diâmetro varia de 0,06 μm à 0,16 μm , sendo que o tamanho médio é de 0,1 μm .

A distribuição de tamanho de cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ indica que o mecanismo de crescimento desses nanocristais ocorre pelo processo de maturação de cristais de Ostwald-ripening em que há dissolução de cristais menores promovendo o crescimento de cristais maiores, minimizando a energia total de superfície, (10,60) No entanto, a Morfologia desses nanocristais ocorre por agregação de cristalitos manométricos que coalescem e rearranjam formando as faces dos cristais observados nas imagens de microscopia eletrônica de varredura. (56)

Refinamento de Rietveld

As informações estruturais resultante das condições de crescimento desses nanobastões foram obtidas por refinamento de Rietveld com os dados de difração de raios X coletados. Dessa forma, a Figura 12 ilustra os resultados de refinamento de Rietveld, o qual apresenta o gráfico com o ajuste do perfil de difração de acordo com o padrão *ICSD* n° 248971 do α - Ag_2WO_4 , bem como os parâmetros de qualidade do refinamento e os parâmetros de rede da amostra preparada por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 160°C durante 1 hora.

Figura 12: Refinamento de Rietveld da amostra pura α - Ag_2WO_4 obtida por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 160°C durante 1 hora

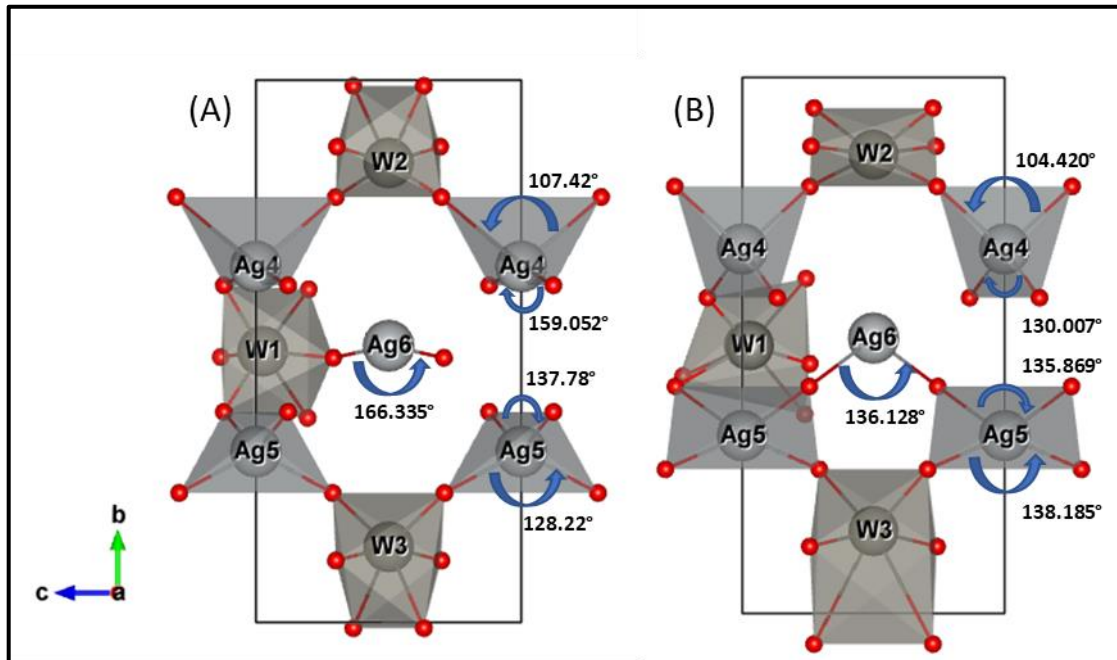


Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

A partir do gráfico e dos parâmetros estatísticos R_{wp} , R_{exp} e gof é possível afirmar ótimo ajuste e qualidade estatística do refinamento. A qualidade do modelo estrutural (R_{Bragg}) evidencia boa concordância entre as reflexões observadas e as calculadas. De acordo com a tabela, os dados estruturais das análises de refinamento de Rietveld revelam que houve mudanças estruturais provocando expansão do volume da cela unitária de 770,71 Å³ (*CIF* n° 248971) para 771,3 Å³.

A Figura 13 ilustra geometria da estrutura cristalina de α - Ag_2WO_4 desenhado a partir do *CIF* padrão e do *CIF* gerado pelo refinamento de Rietveld.

Figura 13: Geometria da célula unitária do α - Ag_2WO_4 (A) estrutura desenhada a partir do *CIF* padrão *ICSD* n° 248971; (B) estrutura da amostra preparada por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 160°C durante 1 hora, projetada a partir do plano (100).



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

A Figura 13B ilustra a geometria da amostra preparada por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 160°C durante 1 hora, desenhada utilizando os dados das posições, distâncias de ligações e parâmetros de rede calculados por refinamento de Rietveld a partir de valores iniciais padrão retiradas no banco de dados *ICSD* n° 248971, cuja geometria está ilustra Figura 13A.

A geometria está sendo projetada a partir do plano (100), na qual é possível visualizar clusters $[\text{AgO}_2]$ e $[\text{AgO}_4]$, bem como $[\text{WO}_6]$ evidenciando que a síntese tem modificado a geometria da estrutura. A Tabela 2 indica os valores das distâncias de ligação para os clusters ilustrados na Figura 13.

Tabela 2: Distâncias de ligação entre W-O e Ag-O obtidas a partir de refinamento de Rietveld.

Ligação	α -Ag ₂ WO ₄	ICSD n° 248971	Ligação	α -Ag ₂ WO ₄	ICSD n° 248971	Ligação	α -Ag ₂ WO ₄	ICSD n° 248971
W1-O1	2,46374	2,1582	W2-O2	1,88420	1,8226	W3-O1	1,97299	1,8989
W1-O2	2,51543	2,2717	W2-O2			W3-O1		
W1-O5	1,47561	1,7710	W2-O4	1,87752	1,7809	W3-O3	2,07565	1,9059
W1-O6	2,9348	2,0549	W2-O4			W3-O3		
W1-O7	1,48698	1,7693	W2-O6	1,72939	2,1067	W3-O6	2,8859	2,1814
W1-O8	1,93015	1,6734	W2-O6			W3-O6		
Ag4-O(4)	2,28681	2,3065	Ag5-O(8)	2,4418	2,9392	Ag6-O(5)	2,8991	2,2418
Ag4-O(7)	2,5900	2,5961	Ag5-O(3)	2,0995	2,11374			
W1-Ag4	3,4285	3,2623	W2-Ag4	3,6285	3,733	W3-Ag4	6,9783	6,5058
W1-Ag5	3,3411	3,4723	W2-Ag5	6,9585	6,3446	W3-Ag5	3,6413	3,625
W1-Ag6	3,8615	3,865	W2-Ag6	4,1165	4,0499	W3-Ag6	4,3260	4,4560

Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

Conforme apresentado na Tabela 2, houve variações significativas nas distâncias de ligação dos clusters W1, W2 e W3. A distância de ligação do Ag6-O5 no cluster [AgO₂] aumentou em relação ao padrão passando de 2,2418 Å para 2,8991 Å, já o ângulo (5)O-Ag6-O(5) de 166,335° passou a ser 136,128°. No cluster [AgO₄], há dois pares de distâncias observadas, uma delas Ag4-O(4) e Ag4-O(7) que diminuíram de 2,3065 Å para 2,28681 Å e de 2,5961 Å para 2,5900 Å, respectivamente. Enquanto que seus ângulos de ligação, visualizados na Figura 13B, ilustram que O(4)-Ag4-O(4) diminuiu de 107,42° para 104,420° e O(7)-Ag4-O(7) diminuiu de 159,052° para 130,007°.

Por sua vez, os Ag5-O(3) e Ag5-O(8) diminuíram de 2,9392 Å para 2,4418 Å e de 2,11374 Å para 2,0995 Å. Enquanto que os ângulos visualizados na Figura 13B, ilustram que O(3)-Ag5-O(3) aumentou de 128,22° para 138,185° e O(8)-Ag5-O(8) diminuiu de 137,78° para 135,869°.

Em relação as distâncias entre os átomos de W e Ag, é possível observar que houve um aumento das distâncias entre os átomos em sítios específicos como W1-Ag4, W3-Ag4, W2-Ag5, W3-Ag5, W2-Ag6 enquanto que as demais ligações diminuíram.

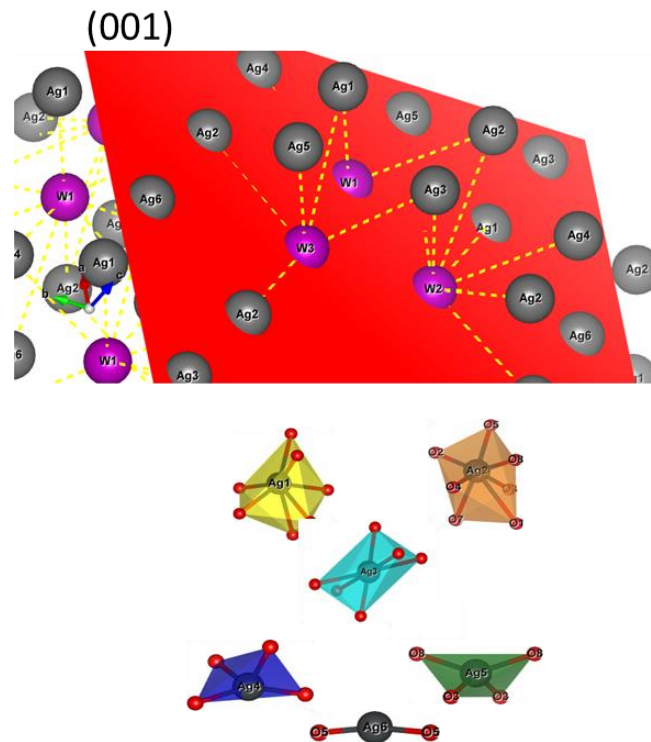
Modos vibracionais Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada no fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética resultante da interação da luz (fótons) sobre moléculas e sólidos que ao interagirem com a fonte incidente, provoca um espalhamento inelástico, denominado de espalhamento Raman, alterando as frequências da luz espalhada e incidente as quais estão diretamente relacionadas às alterações dos níveis rotacionais e vibracionais presentes na estrutura atômica destes compostos. (51) Após analisar a ordem estrutural a longo alcance e obter por meio de cálculo de refinamento de Rietveld informações de média e curta distância que são os ângulos e os comprimentos de ligação entre os átomos (Tabela 2), é possível evidenciar que os possíveis deslocamentos e supressões de bandas estão associados às modificações estruturais da própria estrutura cristalina.

A estrutura cristalina do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresenta 21 modos vibracionais ativos, $6A_{1g}$, $5A_{2g}$, $5B_{1g}$, $5B_{2g}$ os quais possuem variadas intensidades devido às rotações de seus eixos x, y e z com diferentes tensores e componentes de espalhamento, (61)

O comportamento vibracional da estrutura cristalina das nanopartículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ é caracterizado pelo baixo acoplamento entre os íons Ag^+ e WO_4^{2-} , cujos modos vibracionais podem ser divididos entre (i) modos externos devido ao movimento dos íons Ag^+ na rede cristalina e (ii) modos internos relacionados à oscilações internas dos poliedros, ou seja, aos o estiramentos e torções em grupos -O-W-O-. (61) A Figura 14 ilustra as interações entre os átomos de tungstênio e prata a partir do plano (001) e os clusters de prata coordenados com diferentes quantidades de átomos de oxigênio aos quais foram obtidos com os dados CIF gerados no refinamento de Rietveld.

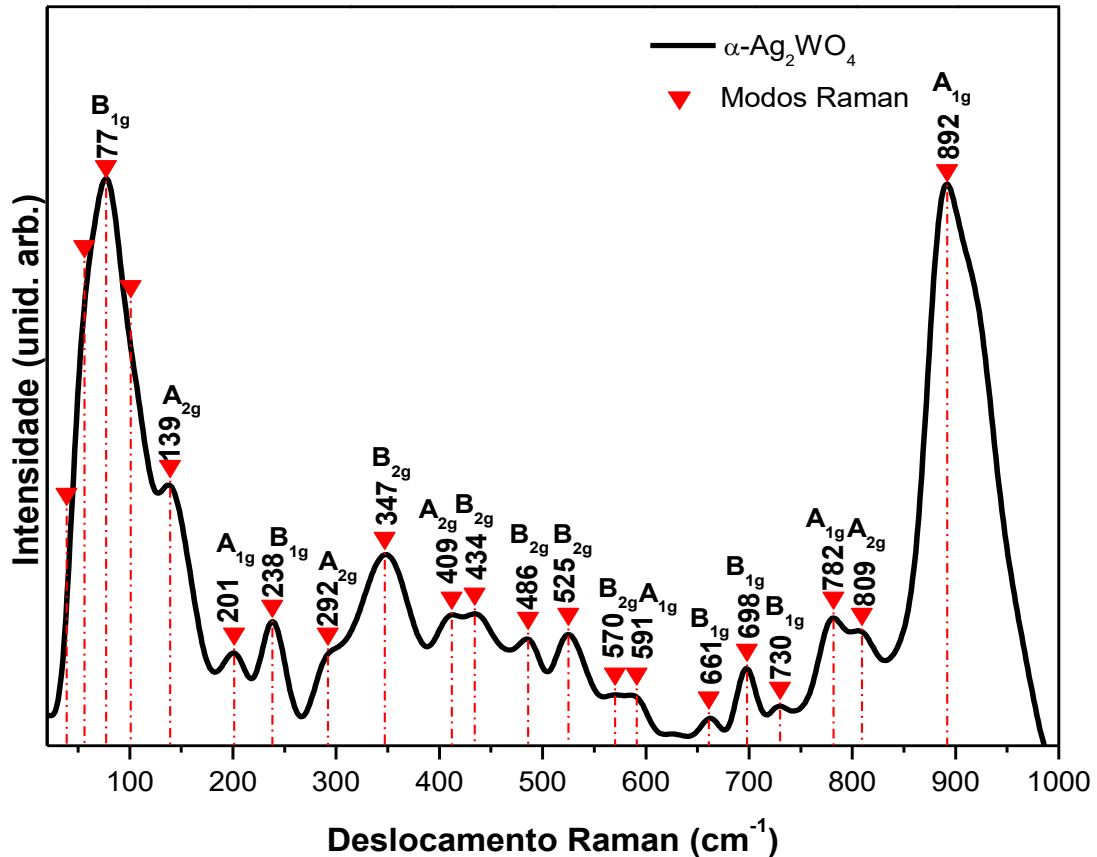
Figura 14: Interações entre átomos de tungstênio e átomos de prata vistas a partir do plano (001).



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

Conforme foi observado na Figura 14, o grau de interação entre os átomos de tungstênio e prata, bem como as oscilações dos poliedros de prata é que determinam o perfil do espectro Ramam do tungstato de prata. A Figura 15 ilustra espectro Ramam com os respectivos modos vibracionais que evidencia a ordem estrutural a médio alcance do α -Ag₂WO₄ obtido por síntese hidrotérmica convencional à 160°C durante 1 hora.

Figura 15: Modos vibracionais Raman da amostra pura α - Ag_2WO_4 obtida por síntese hidrotérmica convencional à 160°C durante 1 hora.



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

A Figura 15 apresenta 18 modos vibracionais $4A_{1g}$, $4A_{2g}$, $5B_{1g}$ e $5B_{2g}$. As vibrações dos clusters de prata na estrutura foram evidenciadas por dois modos Raman em torno de 77 cm^{-1} e 139 cm^{-1} que correspondem aos fônons B_{1g} e A_{2g} . A forma alargada e pouco definida dos picos em torno da posição 77 cm^{-1} , ocorre devido à convolução de modos vibracionais A_{2g} em torno de 101 cm^{-1} e um modo A_{1g} em 54 cm^{-1} característicos dessa estrutura α -ortorrômbica atribuídas à desordem estrutural causadas por distorções em nos de clusters de AgO_y ($y = 2, 4, 6$ e 7) presentes na estrutura de α - Ag_2WO_4 . (59)

Para os clusters $[\text{WO}_6]$, é possível observar estiramentos assimétricos e distorções dos três diferentes tipos de clusters de tungstênio (W1, W2 e W3) localizados em um intervalo de 200 - 809 cm^{-1} . O pico de perfil assimétrico em torno de 892 cm^{-1} é atribuído aos estiramentos simétricos dos clusters $[\text{WO}_6]$. Banerjee e colaboradores relataram que o pico atribuído aos estiramentos simétricos dos

clusters $[WO_6]$, sofre influência dos clusters $[AgO_y]$, de modo que a alteração da energia de ligação e distâncias entre eles, causada pela substituição de íons prata na rede por outros dopantes, podem alterar a forma do pico. (62). Assim, perfil assimétrico do pico em torno de 892 cm^{-1} pode estar relacionado à interferência de vibrações fônons com rápidas oscilações de polarização induzida pela luz entre os clusters O-Ag-O e O-W-O. (61)

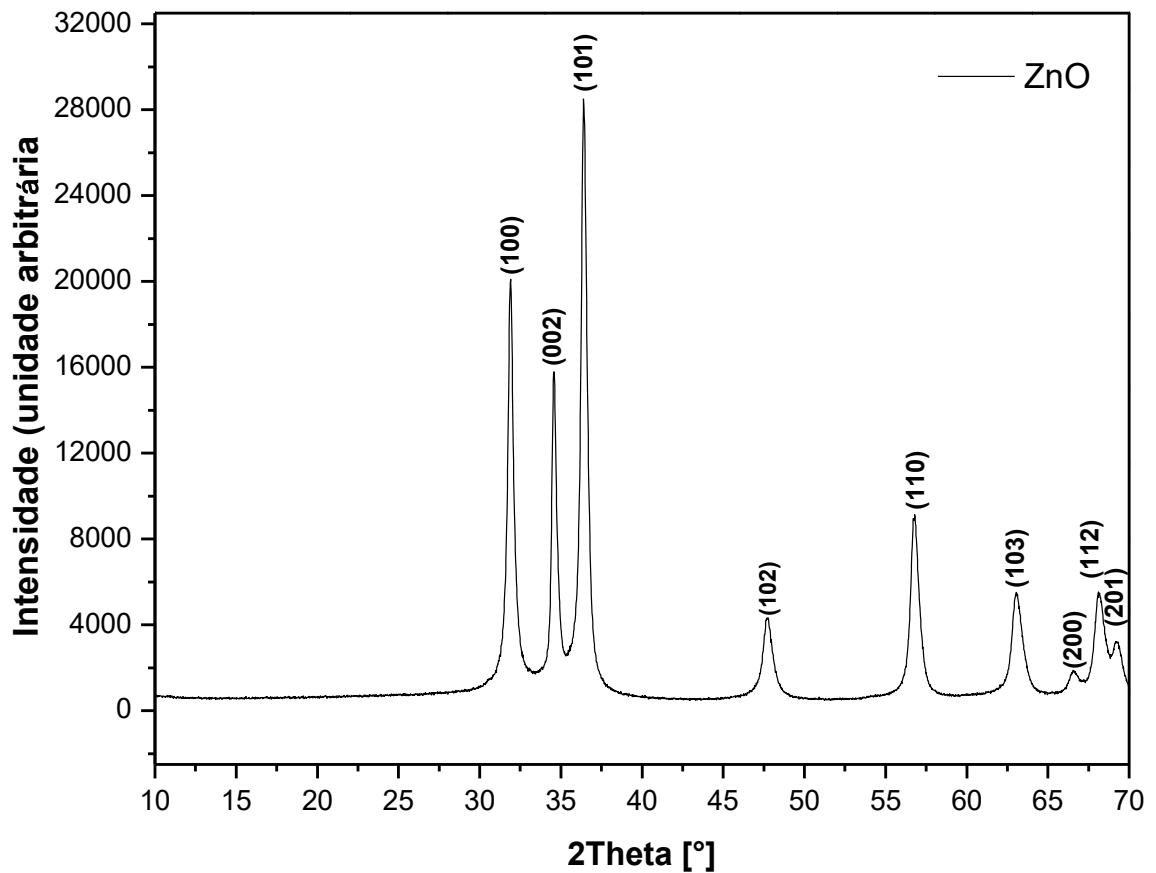
Desse modo, os resultados apresentados evidenciam que o material preparado apresenta grande desordem estrutural a longo e médio. Esse grau de desordem estrutural irá promover mudanças no band gap óptico do material facilitando a absorção de luz e espalhamento inelástico da luz, diminuindo a emissão facilitando a separação de pares elétron/lacuna formada durante a fotoexcitação do semiconductor. (4,8,10,59,63,64)

4.3. ZnO

Difração de raios X

A Figura 16 ilustra o difratograma experimental da amostra de óxido de zinco preparada via processo hidrotérmico assistido por micro-ondas a 100°C durante 1 hora.

Figura 16: Difratograma da amostra de ZnO preparados via processo hidrotérmico assistido por micro-ondas a 100°C por 1 hora.



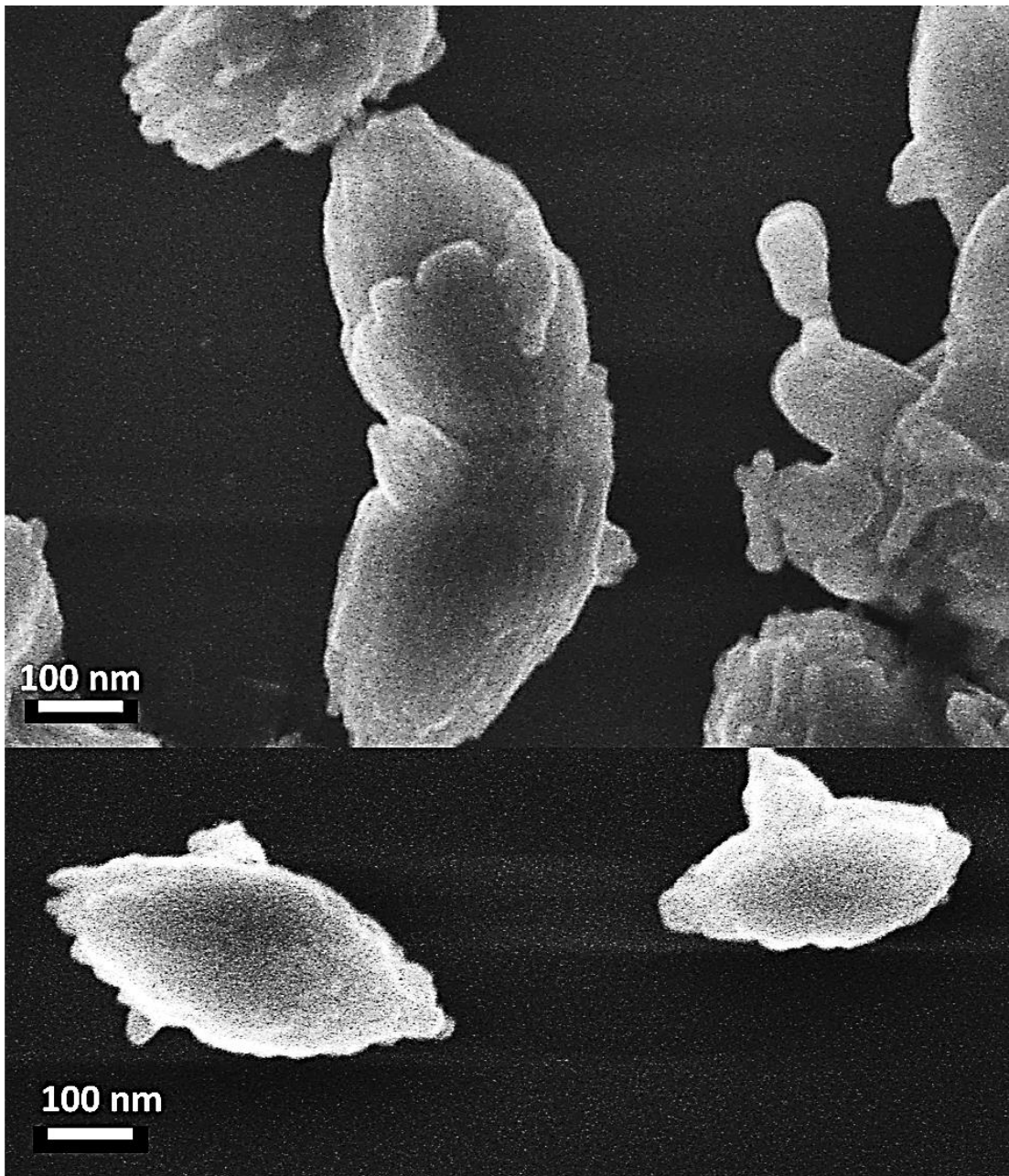
Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

A partir da Figura 16, é possível observar que o difratograma da amostra preparada, apresenta picos de difração correspondentes as reflexões dos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201) que evidenciam a formação de uma estrutura cristalina hexagonal do ZnO de acordo com o banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* n° 34477.

Morfologia

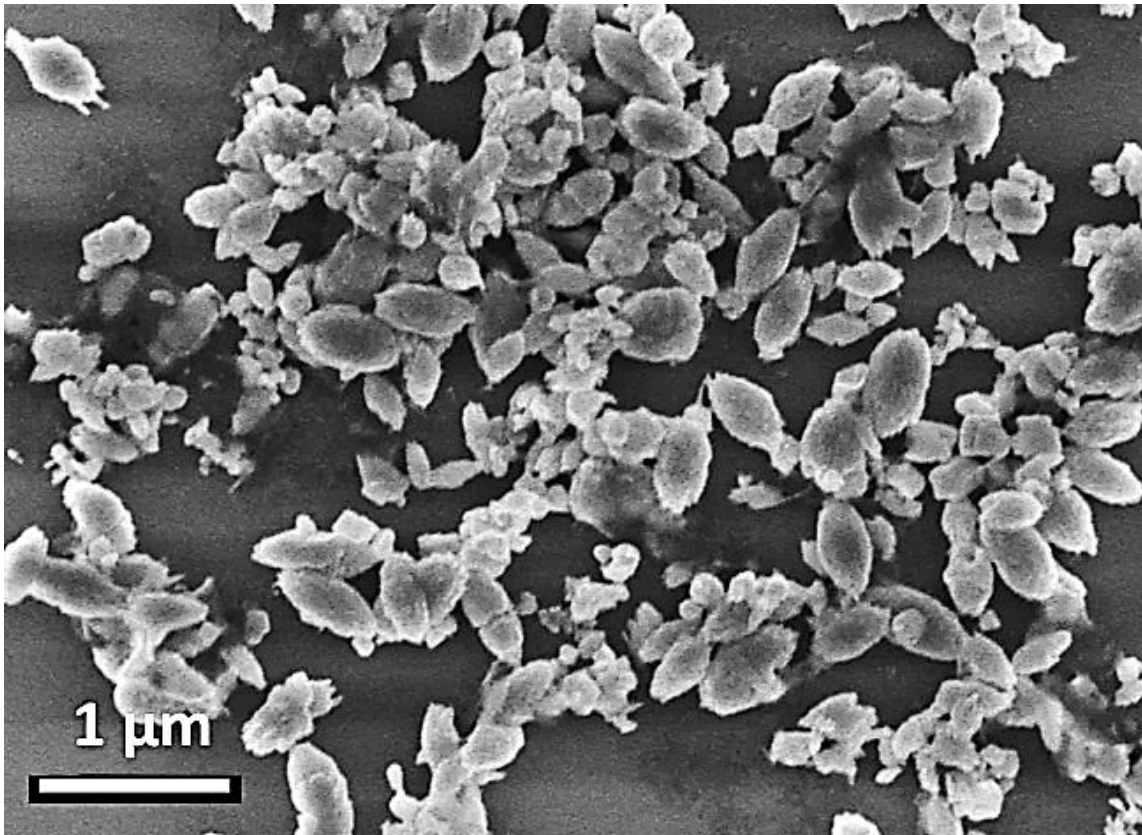
A morfologia do ZnO, a qual foi identificada por difração de raios-X como sendo uma estrutura cristalina hexagonal, está ilustrada nas imagens de microscopia eletrônica de varredura na Figura 17 e Figura 18.

Figura 17: Imagens de microscopia eletrônica com ampliação de 100.000x da amostra ZnO pura.



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

Figura 18: Imagens de microscopia eletrônica com ampliação de 20.000x da amostra ZnO pura.



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

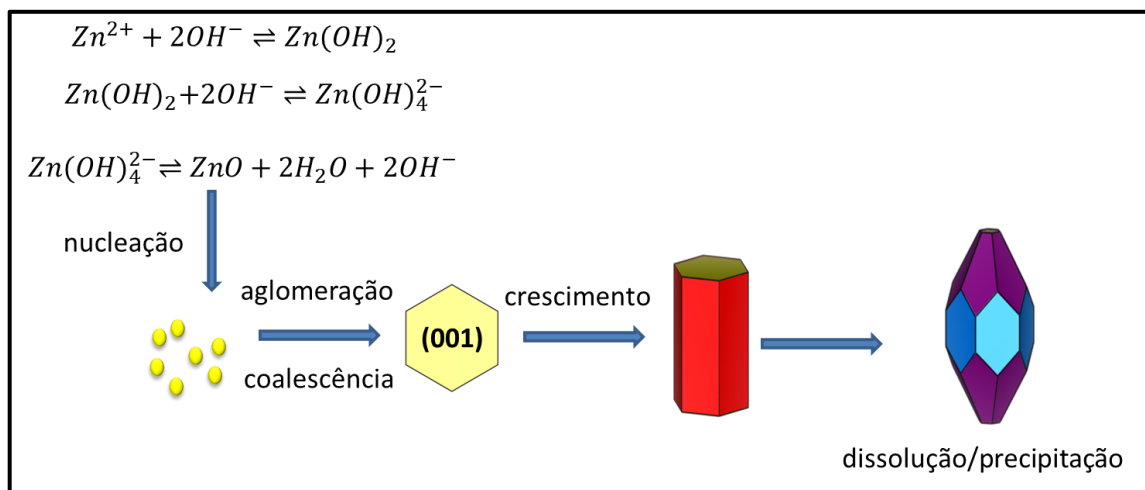
Como pode ser observada, a morfologia dos nanocristais é anisotrópica comumente denominada "*spindle*", uma forma de cilindros afunilados nas extremidades evidenciando seu crescimento preferencial. É possível observar que há uma distribuição bimodal de partículas (Figura 18), ou seja, há cristais com comprimento médio de 500 nm e largura média de 250 nm, em concorrência com cristais menores, que evidência que o crescimento do cristal ocorre a partir de mecanismo de crescimento de Ostwald-ripening. (60)

Yang e colaboradores obtiveram nanospindles de ZnO os quais são crescidos ao longo da direção [001]. (65) Também é reportado que a mudança na morfologia do cristal é impulsionada pela redução de sua energia superficial como consequência da redução na área superficial dos planos polares (001)-Zn e (00-1)-O, a qual ocorre com a adição de aditivos inorgânicos ou orgânicos a esses planos mais reativos. (66)

Kuriakose e colaboradores relataram que a utilização de íons citrato levam ao aumento do tamanho dos nanospindles de ZnO devido a interação eletroestática de grupos -COOH e -OH com a face polar (001)-Zn. (67)

Nesse trabalho, a síntese dos nanocristais de ZnO foram preparadas com precursores de acetato de zinco e hidróxido de sódio. O esquema do mecanismo de crescimento está ilustrado na Figura 19

Figura 19: Mecanismo de crescimento dos nanocristais de ZnO.



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

Conforme observado no esquema, as espécies envolvidas na reação resultam na formação dos primeiros núcleos de ZnO. Para que isso ocorra, os íons Zn^{2+} e OH^- precipitam em uma suspensão coloidal de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ que sofre hidrólise formando ZnO. No entanto, devido ao caráter anfótero da espécie $\text{Zn}(\text{OH})_2$, reagem com íons hidroxila formando íons complexos $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ solúveis em meio aquoso e que participam da reação de crescimento do cristal influenciando sua morfologia, tamanho e band gap óptico. (68)

A morfologia do sólido polimorfo cristalino se torna uma informação fundamental para realizar o refinamento da estrutura, uma vez que, a forma do cristal resulta em alargamento de pico por microdeformação anisotrópica. Quando estruturas cristalinas tende a crescer preferencialmente em uma ou mais direções, se tornam mais suscetíveis a ocorrer defeitos de rede ao longo da direção preferencial de crescimento, conseqüentemente causa uma distribuição de distâncias interplanares específicas muito próximas. (69) Assim, obtemos picos de

difração alargados como resultado da convolução de vários planos com distâncias interplanares muito próximas.

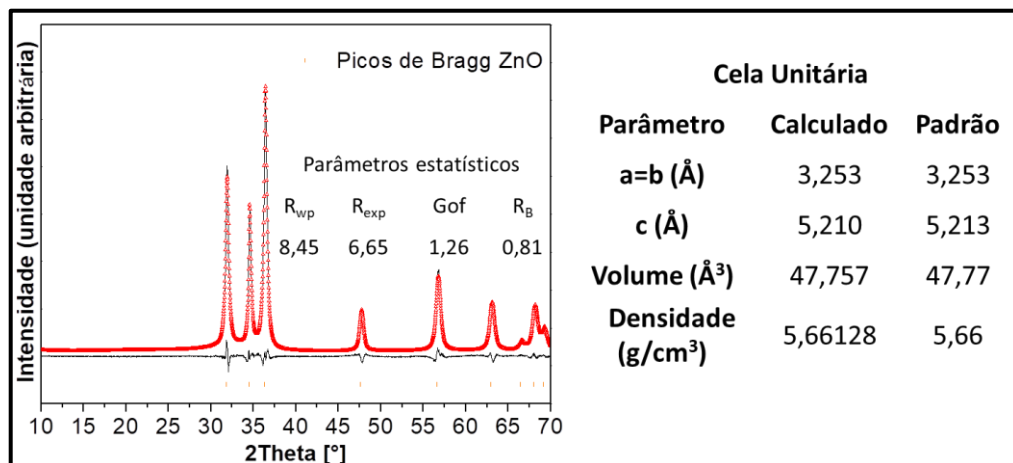
A morfologia anisotrópica dos cristais também pode influenciar na intensidade dos picos difratados devido ao maior quantidade de planos preferencialmente difratados em relação a outros. Cristais em forma de agulhas, bastões, losangos, podem estar organizados de forma orientada no porta-amostra o que causa o efeito de orientação preferencial corrigido por refinamento de Rietveld. (70)

Nesse trabalho foi calculado o tamanho de cristalito anisotrópico da fase ZnO da amostra pura em relação a amostra heteroestrutura para verificar como os nanocristais de tungstato de prata inserido na segunda etapa de síntese influencia na morfologia do ZnO.

Refinamento de Rietveld

A Figura 20 ilustra os resultados de refinamento de Rietveld, a qual apresenta o gráfico com o ajuste do perfil de difração de acordo com o padrão *ICSD* n° 34477 do ZnO, bem como os parâmetros de qualidade do refinamento e os parâmetros de rede da amostra preparada por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 100°C durante 1 hora.

Figura 20: Refinamento de Rietveld da amostra ZnO pura obtida por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 100°C durante 1 hora



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

A partir do gráfico e dos parâmetros estatísticos R_{wp} , R_{exp} e gof é possível afirmar ótimo ajuste e qualidade estatística do refinamento. A qualidade do modelo estrutural (R_{Bragg}) evidencia boa concordância entre as reflexões observadas e as

calculadas. Já, de acordo com a tabela apresentada, os parâmetros de rede da estrutura do ZnO apresentam ligeira retração do volume da cela unitária passando de $47,77 \text{ \AA}^3$ para $47,757 \text{ \AA}^3$ devido a contração que ocorre por vacâncias de zinco V_{Zn} e oxigênio V_O na estrutura.

A literatura tem relatado a influencia da concentração de NaOH na morfologia dos nanocristais formados. Koutu e colaboradores relataram que as variações nas razões molares dos precursores acetato de zinco e hidróxido de sódio em 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4, provocaram uma diminuição no tamanho de cristalito ao mesmo tempo aumentou a microdeformação na rede cristalina do ZnO atribuídas ao número de defeitos intrínsecos e/ou extrínsecos. (68)

Vale ressaltar que no presente trabalho foi utilizada a razão molar 1:2 de acetato de zinco e hidróxido de sódio respectivamente. Desse modo, esse relato tem corroborado com os resultados obtidos nesse trabalho concernentes aos resultados obtidos por refinamento de Rietveld em que se observa a retração da cela unitária do ZnO.

A partir do arquivo *CIF* (*Crystallographic Information File*) gerado pelo refinamento de Rietveld, foram determinados os valores de ligação entre Zn e O, bem como o ângulo entre os clusters, os quais foram comparados com os valores referentes ao padrão ICSD nº 34477 do ZnO, aos quais estão ilustrados na Tabela 3.

Tabela 3: Distâncias e ângulo de ligação entre os átomos de zinco e oxigênio da amostra de ZnO pura em relação ao padrão ICSD nº 34477.

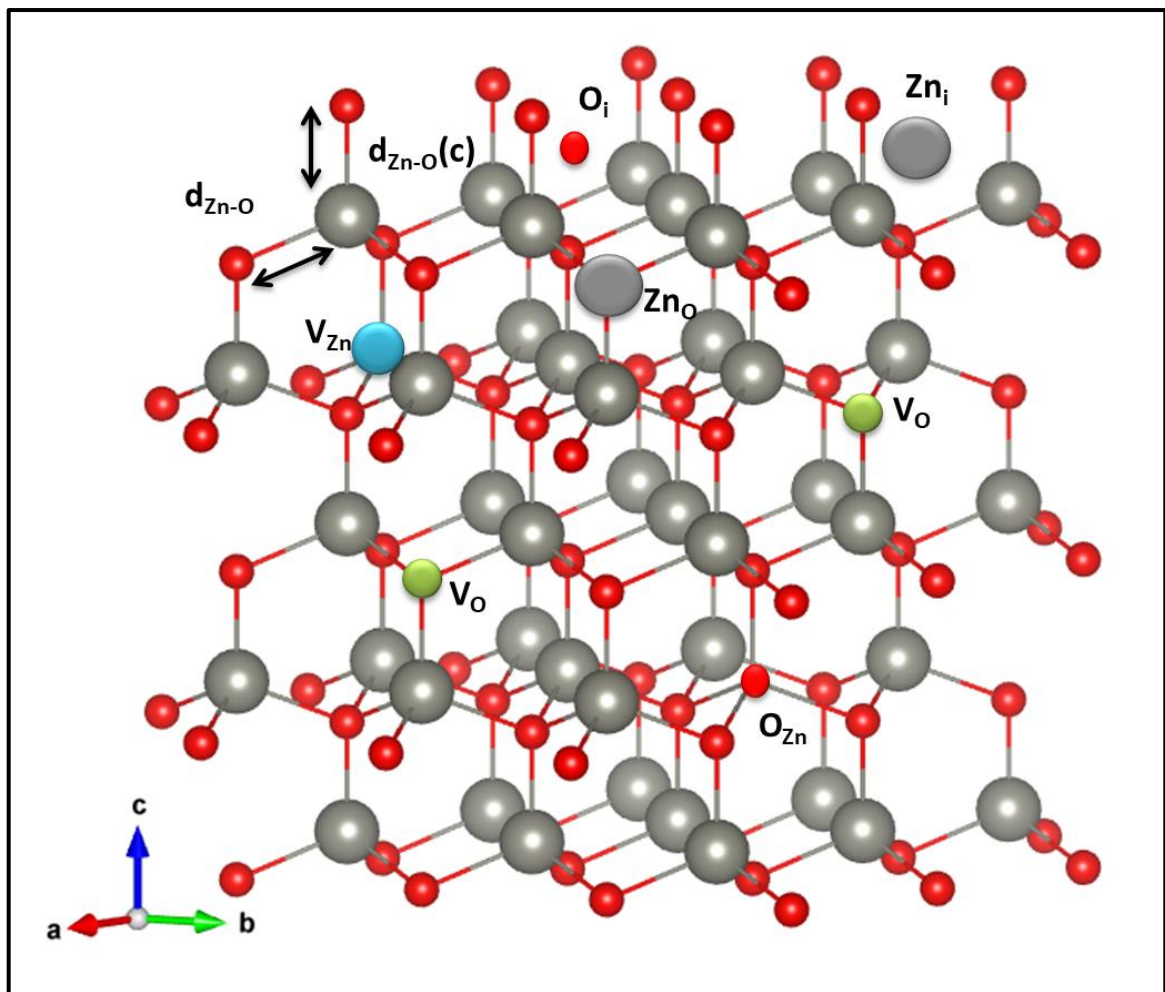
Distância de ligação (Å)	ZnO			Padrão ICSD nº 34477		
	$d_{Zn-O(c)}$	d_{Zn-O}	$\Phi(Zn-O-Zn)$	$d_{Zn-O(c)}$	d_{Zn-O} Å	$\Phi(Zn-O-Zn)$
	1,995	1,9749	108,01	1,991	1,9763	108,13

Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

Como apresentado na Tabela 3 é possível observar que a distancia Zn-O em relação ao eixo c aumentou em relação ao padrão de $1,991 \text{ \AA}$ para $1,995 \text{ \AA}$, enquanto as outras ligações de Zn-O diminuíram de $1,9763 \text{ \AA}$ para $1,9749 \text{ \AA}$. Enquanto que o angulo entre os clusters Zn-O-Zn diminuiu de $108,13^\circ$ para $108,01^\circ$ que indica que a estrutura apresenta desordem estrutural a médio alcance.

As modificações dos ângulos e distâncias de ligação são consequência dos defeitos pontuais como vacâncias em que faltam átomos na rede, defeitos intersticiais em que há átomos ocupando espaços vazios e substituições em que átomos de zinco estão em sítios de oxigênio e vice-versa. A Figura 21 ilustra uma supercélula 3x3x2 de ZnO na fase wurtzita desenhada a partir dos dados CIF calculado, ilustrando os possíveis defeitos estruturais.

Figura 21: Representação de uma supercélula 3x3x2 de ZnO com os possíveis defeitos estruturais Zn_i , O_i , V_{Zn} , V_O , Zn_O , O_{Zn} .



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

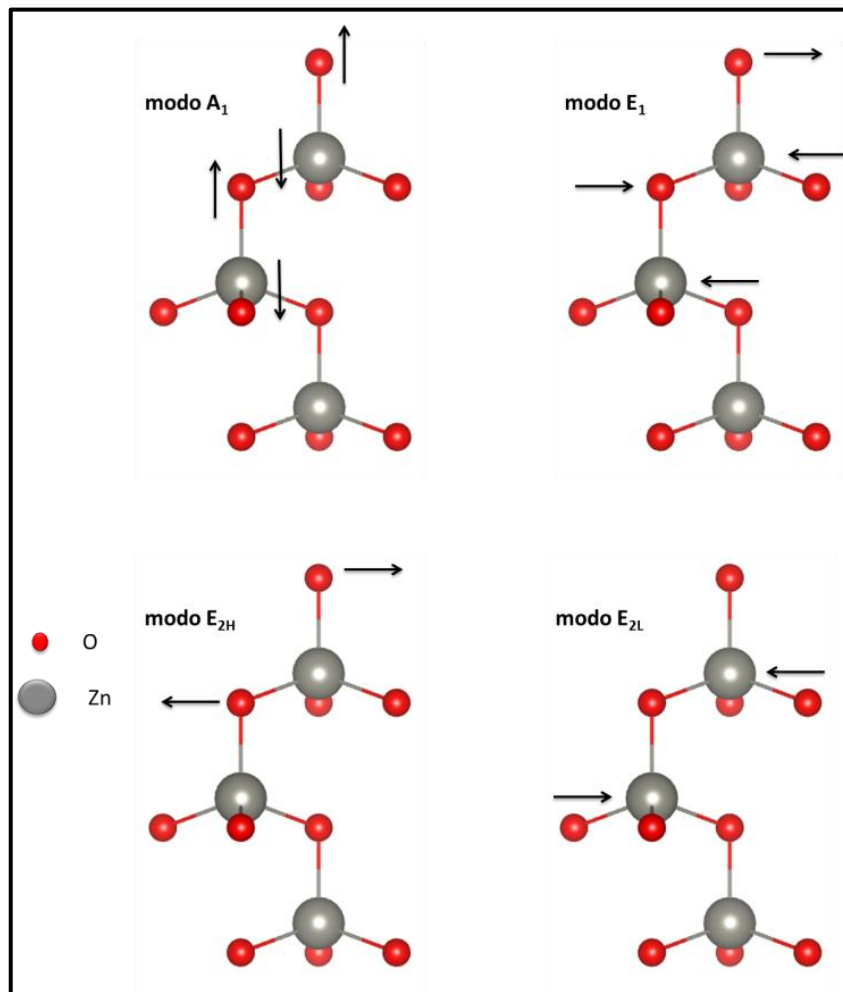
Devido a ocorrência de defeitos estruturais, a configuração do espectro vibracional do ZnO apresenta modos vibracionais apolares. Isso ocorre porque o espalhamento óptico na estrutura depende da polarização resultante de toda

estrutura. Assim, modos vibracionais que normalmente apresentam polarização resultante nula serão alterados devido ao espalhamento inelástico.

Modos vibracionais Raman

A Figura 22 apresentam os modos vibracionais da estrutura hexagonal tipo wurtzita com as respectivas oscilações da vibração dos átomos.

Figura 22: Modos vibracionais Raman ativos na estrutura hexagonal wurtzita do ZnO com flechas representando a direção de oscilação da vibração.



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

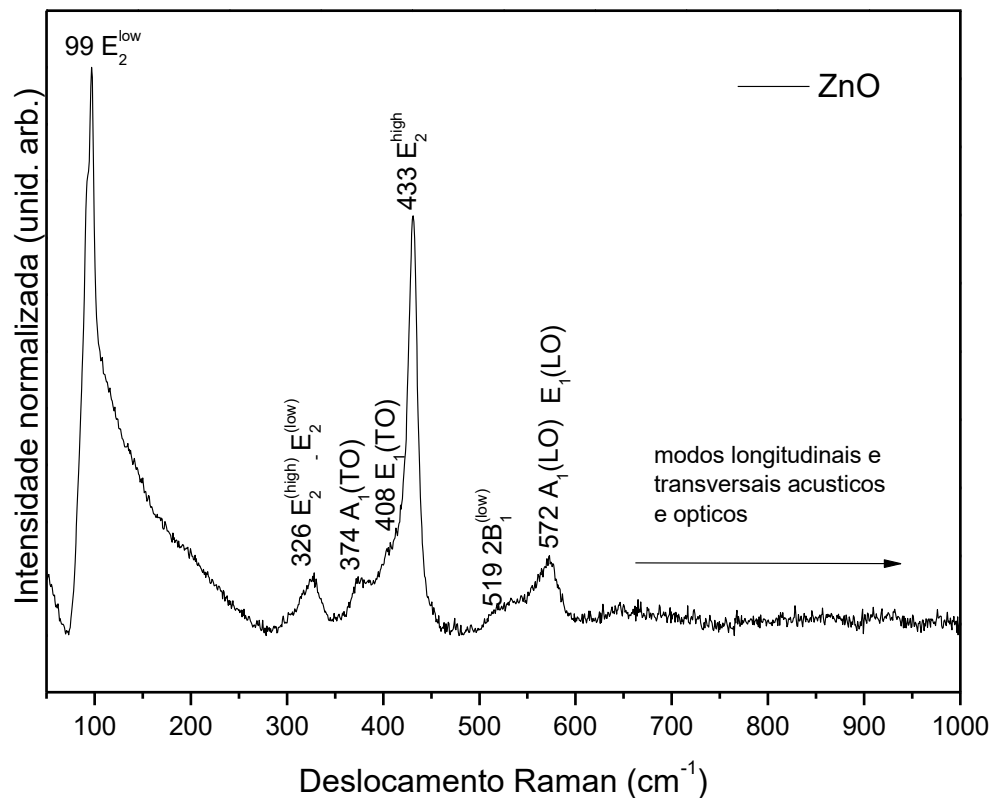
O ZnO de estrutura cristalina hexagonal e grupo de simetria $P6_3mc$ apresenta modos fônons $1A_1 + 1B_1 + 1E_1 + 1E_2$, sendo que 4 modos polares ativos no Raman e infravermelho. A_1 (LO)/(TO) e E_1 (LO)/(TO) e modos apolares B_1 e E_2 inativos em

estruturas altamente cristalinas. (71) Os modos vibracionais A1 e E1 são modos polares de fônons, que se dividem em ópticos transversais A1(TO) e E1(TO) e ópticos longitudinais A1(LO) e E1(LO), já o modo vibracional E2 consiste em dois modos fônons de baixa e alta frequência $E_2^{(low)}$ e $E_2^{(high)}$.

Quando as estruturas apresentam defeitos estruturais, tais como evidenciados a partir das variações das distâncias de ângulo e ligação do ZnO (Tabela 3), ocorre o aparecimento de modos vibracionais $E_2^{(low)}$ – $E_2^{(high)}$ modos vibracionais B1 de baixa e alta frequência de vibração ($B_1^{(low)}$ e $B_1^{(high)}$) podem aparecer em estruturas cristalinas de baixa cristalinidade em torno de 260 e 540 cm^{-1} .

A Figura 23 ilustra os modos vibracionais do ZnO preparado por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 100°C durante 1 hora.

Figura 23: Modos vibracionais Raman do ZnO obtido pelo método hidrotérmico em forno micro-ondas à 100°C durante 1 hora



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

O espectro vibracional da amostra obtida apresenta os modos fônons $E_2^{(low)}$ em torno de 96 cm^{-1} atribuído à oscilação do zinco em sua rede cristalina e os modos vibracionais $E_2^{(high)}$ em torno de 432 cm^{-1} referente às oscilações dos oxigênios na estrutura do ZnO. (61)

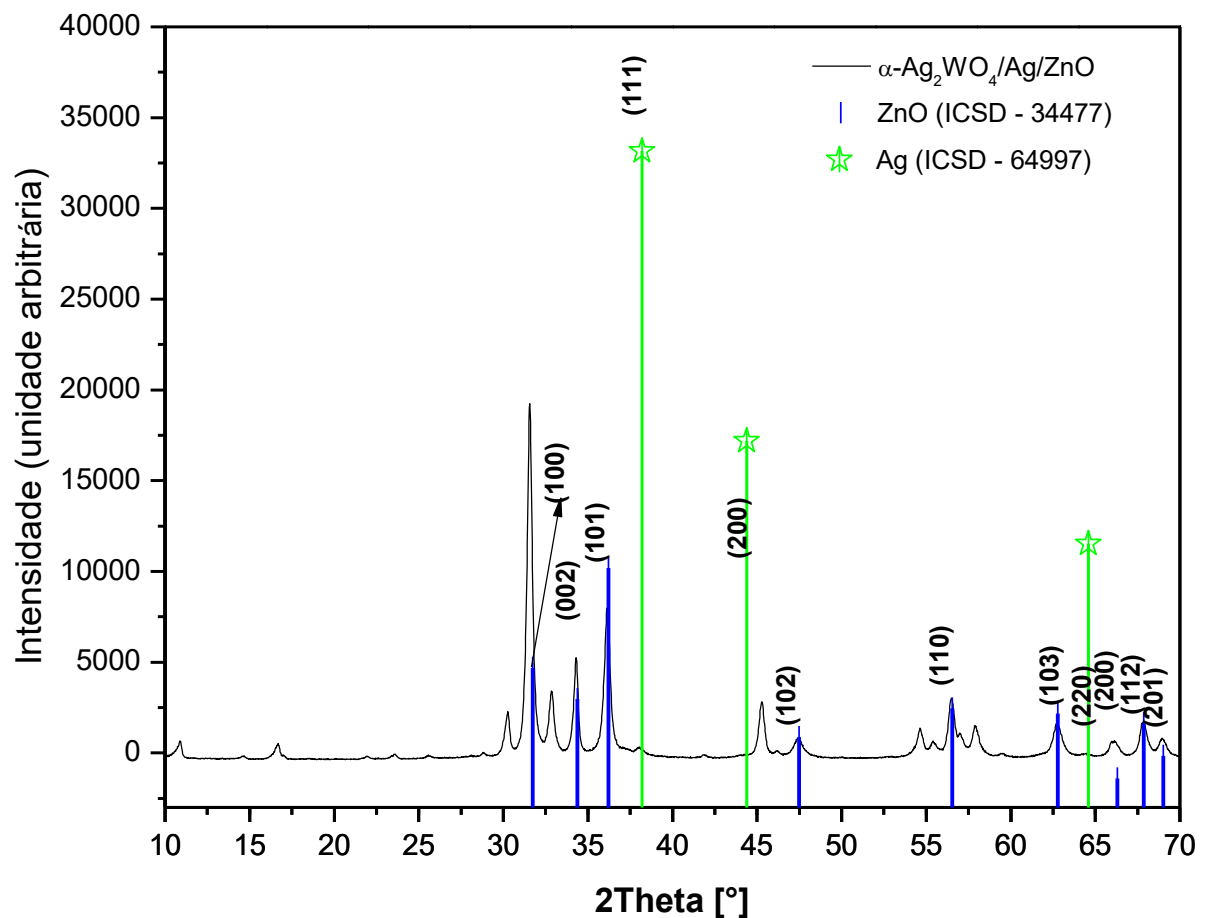
Assim a amostra apresenta boa cristalinidade, no entanto vale ressaltar que a larga banda em torno de 96 cm^{-1} pode estar relacionada à sobreposição de outras bandas formadas devido à mudança vibracional dos átomos de zinco e oxigênio resultantes de mudanças nos ângulos e distâncias de ligação causadas por vacâncias de zinco e oxigênio, da mesma forma que ocorre no aparecimento da banda em 333 cm^{-1} característica do modo $E_2^{(low)} - E_2^{(high)}$.

4.4. Heteroestrutura α - $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$

Difração de raios X

A Figura 24 ilustra o difratograma experimental da heteroestrutura atribuída à sigla α - $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$ preparada por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 100°C durante 1 hora.

Figura 24 Difratograma da heteroestrutura de α - $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$ preparada por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 100°C durante 1 hora.



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

A partir do difratograma foi possível identificar três fases sendo a estrutura cristalina ortorrômbica referente a α - Ag_2WO_4 , estrutura cristalina hexagonal referente ao ZnO e estrutura cristalina cúbica referente a Ag. Há sobreposição do pico (100) do ZnO e do pico (231) do α - Ag_2WO_4 .

Morfologia

A morfologia da heteroestrutura, identificada por difração de raios-X como sendo uma mistura de três fases α - Ag_2WO_4 , ZnO e Ag, está ilustrada a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhado na Figura 25 à Figura 27.

Figura 25: Imagens de microscopia eletrônica de retroespalhado com ampliação de 50.000X

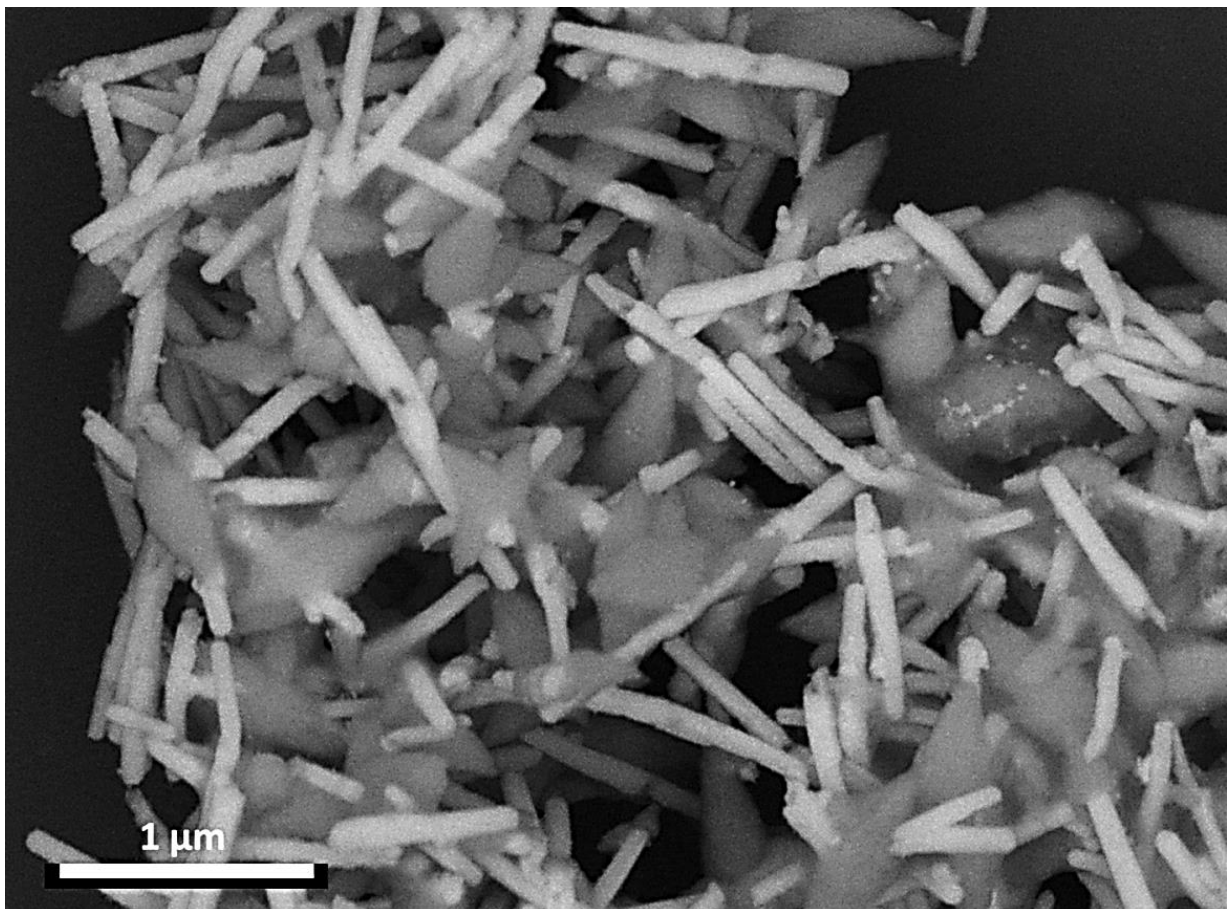


Figura 26: Imagens de microscopia eletrônica de retroespalhado com ampliação de 5.000X

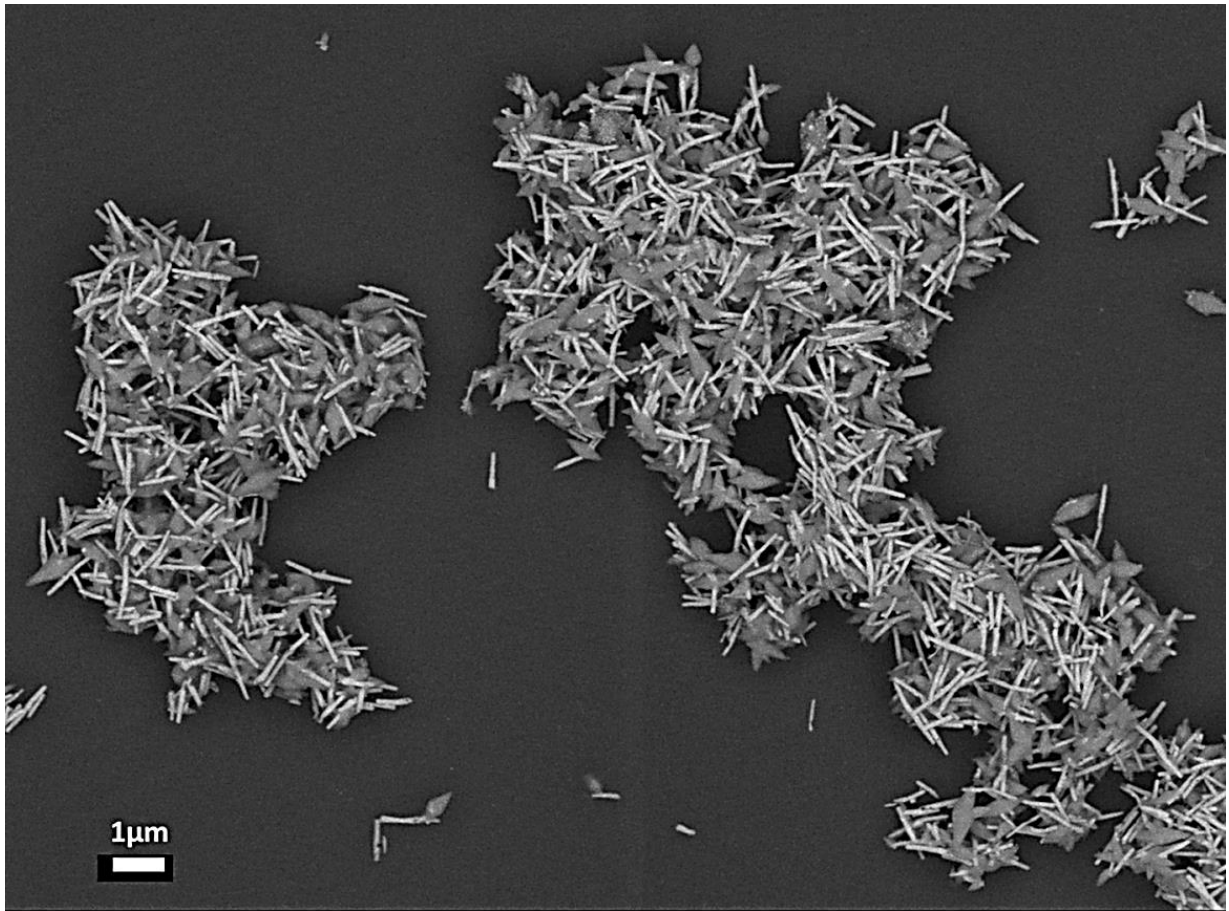
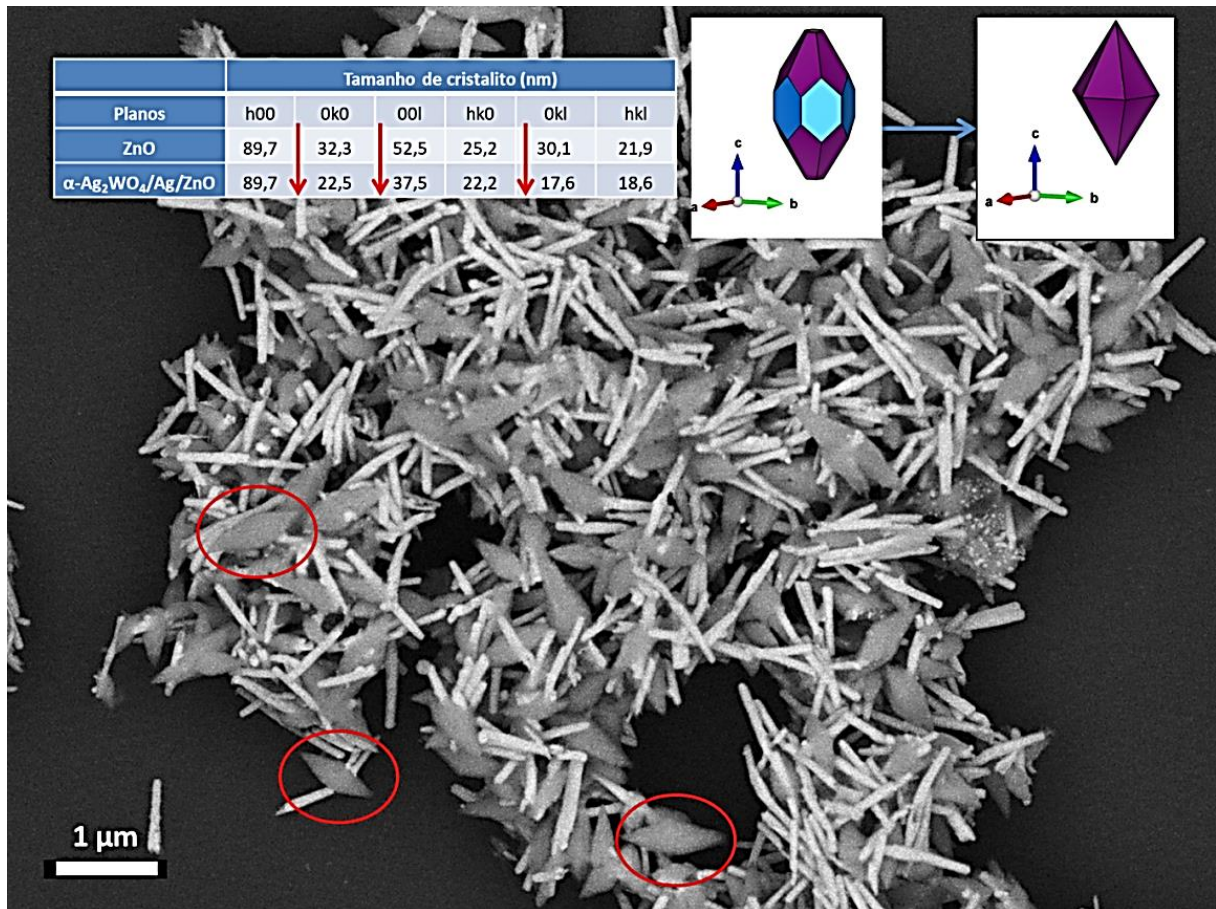


Figura 27: Imagens de microscopia eletrônica de retroespalhado com ampliação de 10.000X



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

Conforme observado nas imagens de microscopia eletrônica de elétrons retroespalhado, os nanocristais apresentam morfologia semelhante às amostras puras com os nanobastões de α -Ag₂WO₄ e os nanospindles de ZnO, sendo possível identificar as fases por diferentes de contraste atômico, cujos elementos de maior número atômico, apresentam maior espalhamento e por isso são mais claros na imagem.

Considerando o crescimento anisotrópico dos cristais de ZnO, o difratograma de raios X da fase, foi modelado com uma função que descreve o alargamento anisotrópico dos grãos. Sendo assim, foram obtidos tamanhos de cristalitos para cada plano permitindo avaliar a direção preferencial de crescimento do cristal, considerando a alteração da cinética de nucleação e crescimento do ZnO.

A tabela indicada na Figura 27, apresenta os valores de tamanho de cristalito da fase wurtzita tanto na amostra pura quanto na heteroestrutura determinado por refinamento de Rietveld. Como é possível observar, esses valores são referentes ao tamanho de cristalito nas direções perpendiculares aos planos (100), (010), (001), (110), (101), (011), enquanto que (hkl) é o tamanho de cristalito médio.

A partir da tabela, observamos que o tamanho de cristalito médio (hkl) é menor para o ZnO contido na heteroestrutura sendo de 18,6 nm, enquanto que o cristalito da amostra pura é de 21,9. Em relação ao plano (100) foi possível perceber que não houve alteração na direção de crescimento devido à polarização espontânea na direção do eixo c da estrutura hexagonal do ZnO que torna o crescimento preferencialmente na direção perpendicular [001]. (72,73) Isso significa que em condições ideais de crescimento quando mais o cristal crescer em uma determinada direção, maior é o tamanho de cristalito nos planos perpendiculares, nesse caso, os planos (100) e (010). No entanto, foi observado que esses planos cristalinos que tiveram diminuição do tamanho de cristalito, enquanto que o plano (010) passou de 32,3 nm para 22,5 nm, o plano (001) passou de 52,5 nm para 37,5 nm e o plano (011) passou de 30,1 nm para 17,6 nm. A partir dos dados CIF obtido no cálculo de refinamento de Rietveld e do tamanho de cristalito anisotrópico foi possível desenhar a morfologia do cristalito obtido com o programa VESTA tendo as morfologias inseridas na Figura 27. Comparando a morfologia dos nanocristais obtidos para a amostra pura (Figura 17) e da heteroestrutura é possível observar que suas morfologias corroboram com o que modelado com o programa VESTA. Vale ressaltar que a forma pontuda do nanocristal indicando na ilustração e nas imagens de microscopia evidenciam que a face polar foi reduzida para minimizar a energia de superfície do cristal.

A literatura relata que o tamanho do cristalito pode estar associado à oferta de íons hidroxila no meio reacional, assim se houver baixas concentrações dos íons precursores há rápido crescimento de cristais se obtendo cristais maiores, enquanto que em altas concentrações dos íons precursores, ocorre alta taxa de nucleação, se obtendo cristais menores. (68) O tamanho do cristalito também pode ser reduzido com a presença de íons intersticiais que dificultam a difusão e crescimento da estrutura em determinadas direções. (74) Também pode estar relacionado ao impedimento histórico causado pela utilização de agente inorgânicos ou orgânicos

que aderem em faces mais reativas do cristal impedindo o crescimento nessa direção. (67)

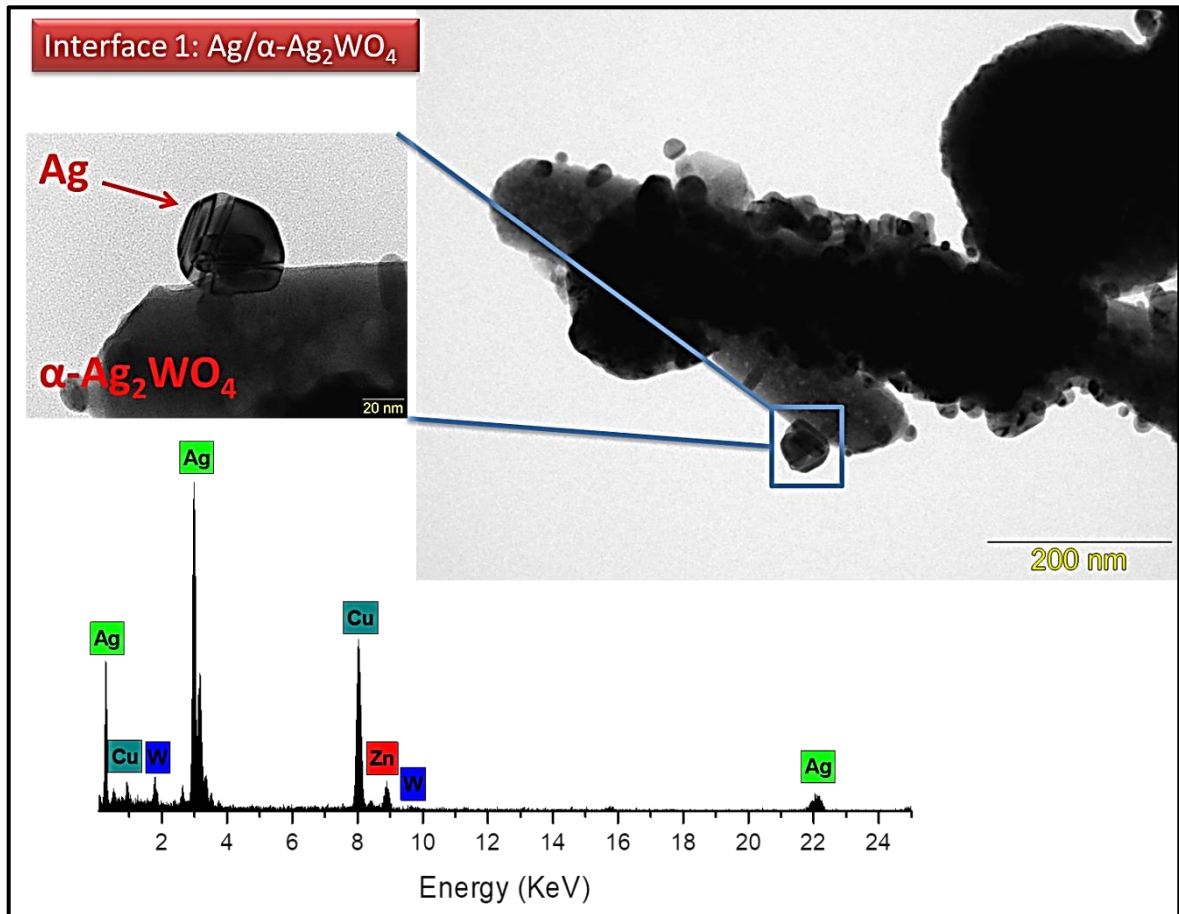
Nesse trabalho, foi proposto que o tamanho de cristalito tem sido influenciado a partir da presença de cátions intersticiais que dificultam a difusão e fluxo de massa para o crescimento do cristal, bem como devido a impedimento histórico causado pelos nanocristais de tungstato de prata no meio reacional.

A partir da análise da morfologia dos nanocristais de tungstato de prata (Figura 9) com o auxílio do mapa morfológico, observamos que as faces mais reativas podem atrair íons complexos $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ deslocando o equilíbrio da reação de crescimento do ZnO.

4.5. Interfaces

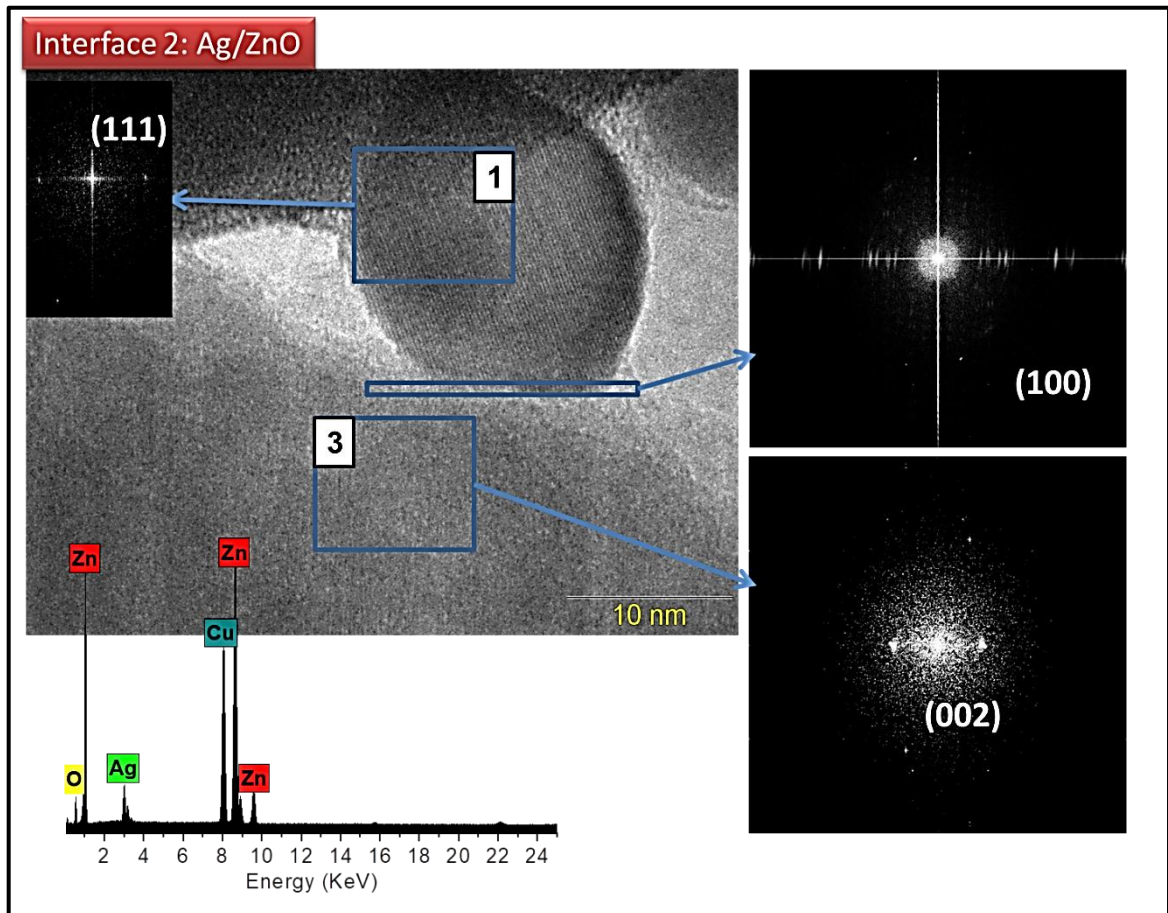
Para avaliar além dos detalhes morfológicos da amostra, as imagens detalhadas nas Figura 28-a 30, apresentam um estudo de microscopia eletrônica de alta resolução (*HR-TEM*) em que foi possível analisar defeitos de interface da amostra, bem como, composição elementar de cada morfologia apresentada nas imagens do microscópio eletrônico de varredura (FEG-MEV).

Figura 28: Análise da composição elementar por espectroscopia de energia dispersiva da área selecionada contendo nanocrystal de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e nanopartícula de prata.



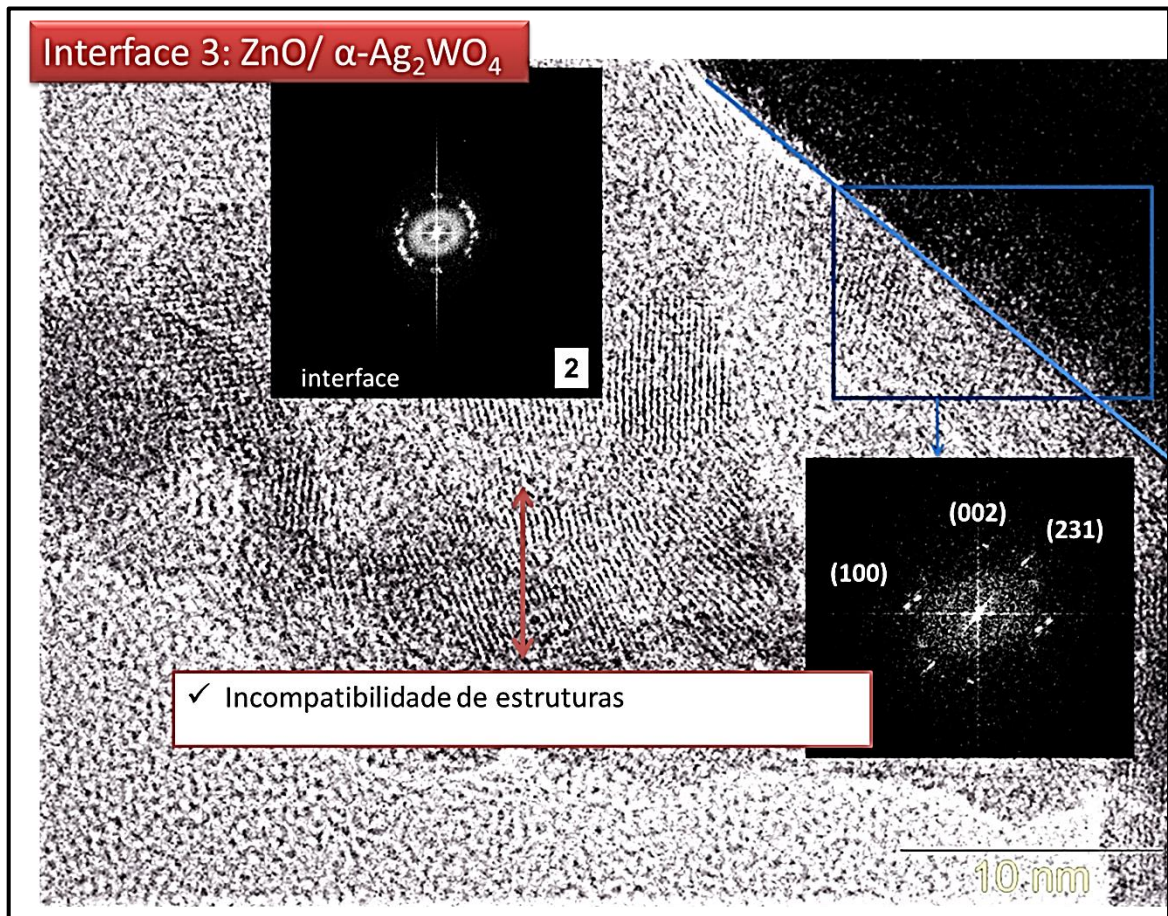
Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

Figura 29: Análise por microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (*HR-TEM*) e transformada de Fourier (*FFT*) (A) da região de interface entre ZnO/Ag (B) composição elemental da área selecionada em (A)



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

Figura 30: Análise por microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HR-TEM) e transformada de Fourier (FFT) da interface entre $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{ZnO}$.



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

A imagem da Figura 28 ilustra um microbastão de tungstato de prata com nanopartículas de ZnO e Ag sobre a sua superfície. O espectro EDS da área selecionada 1 indica a presença de átomos de Ag, W e Zn. Enquanto que, a difração de elétrons, Figura 28B correspondente a toda a região resulta em halos com distâncias interplanares correspondentes aos planos (011), (020), (031), (211) e (420) da estrutura $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Por sua vez, o espectro correspondente a área selecionada 2 ilustra picos intensos característicos do átomo de prata revelando que a partícula é prata metálica.

A Figura 29 ilustra a região de interface entre uma nanopartícula de prata metálica e ZnO. A transformada de Fourier da área selecionada 1 revela que a distância interplanar é característica do plano (111) da prata metálica.

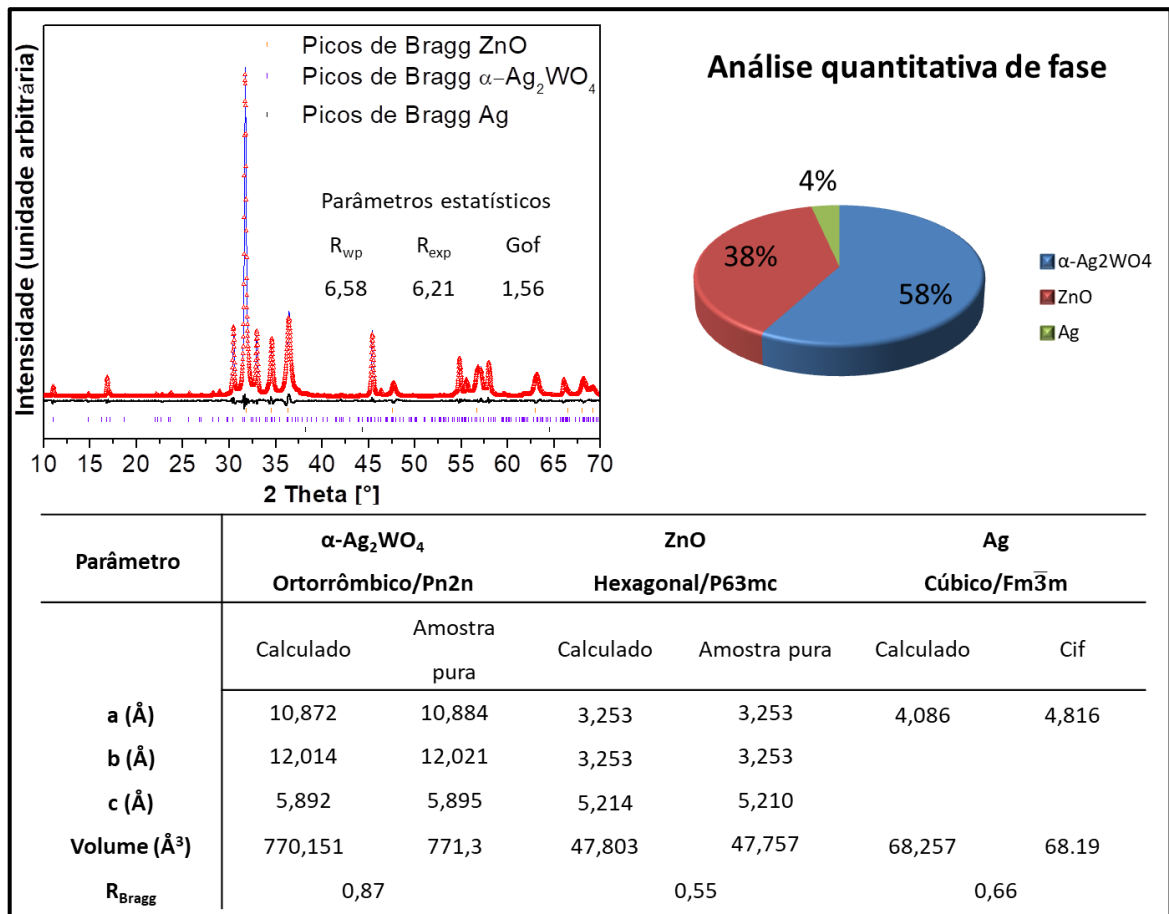
A formação de interface metal/semicondutor leva a formação de uma barreira Schottky que aprisiona os elétrons excitados da banda de valência para a banda de condução do semicondutor retardando a recombinação eletrônica. (15)

A Figura 30 ilustra uma região de interface $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{ZnO}$, por meio da transformada de Fourier da área selecionada entre as duas estruturas, revela tanto pontos de difração do retículo recíproco da $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ (231) quanto do ZnO (100) e (002). A transformada de Fourier da área selecionada na região de interface revela pontos de difração formando um halo parcial que indica baixa cristalinidade na interface.

Refinamento de Rietveld

A Figura 31 ilustra os resultados de refinamento de Rietveld para a heteroestrutura $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$.

Figura 31: Refinamento de Rietveld da heteroestrutura $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$ obtida por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 100°C durante 1 hora.



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

A Figura 31 ilustra os resultados de refinamento de Rietveld para a heteroestrutura $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$, a qual apresenta o gráfico com o ajuste do perfil de difração de acordo com os padrões ICSD n° 34477 do ZnO, ICSD n° 248971 do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e ICSD n° 64997 da Ag, bem como os parâmetros de qualidade do refinamento. Também apresenta a análise quantitativa de fase (gráfico pizza) e a tabela com os parâmetros de rede e qualidade estrutural (R_{Bragg}) de cada amostra.

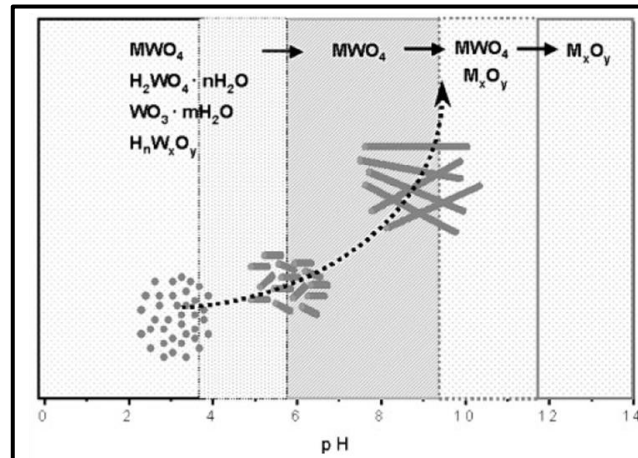
A partir do gráfico e dos parâmetros estatísticos R_{wp} , R_{exp} e gof é possível afirmar ótimo ajuste e qualidade estatística do refinamento. A qualidade do modelo estrutural (R_{Bragg}) evidencia boa concordância entre as reflexões observadas e as calculadas para ambas as amostras de tungstato de prata puro e da heteroestrutura à base de tungstato de prata e óxido de zinco. O refinamento de Rietveld também nos permitiu avaliar a quantidade relativa em massa, de cada fase para as amostras contendo as duas estruturas, $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e ZnO . Assim sendo, a heteroestrutura apresenta uma quantidade de 58,092 %m/m de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, 38,400 %m/m ZnO e 3,507 %m/m de Ag .

A tabela indicada na Figura 31, apresenta os valores dos parâmetros de rede para as fases constituintes da heteroestrutura. Para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, é possível observar que os valores dos parâmetros de rede e o volume da cela unitária diminuem evidenciando a retração da cela unitária em relação à amostra pura sintetizada nas mesmas condições. Isso foi atribuído a um rearranjo estrutural durante o tempo de aquecimento na 2ª etapa de síntese. Para o ZnO , se observa uma expansão da cela unitária ao longo do eixo c de 5,210 Å para 5,214 Å e conseqüentemente uma expansão de 47,757 Å³ para 47,803 Å³ em relação à amostra pura sintetizada nas mesmas condições de síntese.

A expansão da cela unitária de ZnO e a presença de prata metálica na amostra, indica que o meio reacional continha íons prata oriundos dos nanocristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ durante a 2ª etapa de síntese para a formação da heteroestrutura.

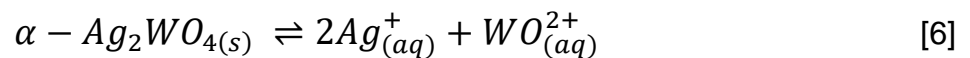
Yu e colaboradores relataram a evolução da fase de materiais de tungstato preparados por método hidrotérmico em função do pH do meio reacional, como ilustra a Figura 32. (75)

Figura 32: Mapa da formação e evolução de fases para materiais de tungstato produzidos por método hidrotérmico.



Fonte: Yu, S. et al, 2003. ADAPTADO

A Figura 32 ilustra o equilíbrio de precipitação-dissolução a qual o pH é o fator determinante da reação de equilíbrio. O equilíbrio de formação dos nanocristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ é dado pela equação:



Jorgen e Jasper, determinaram a solubilidade do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ em função do pH em temperatura ambiente de 25°C , a qual pode ser expressa a concentração de íons prata no meio reacional, concluíram que a concentração de íons prata no meio reacional permanece constante em um intervalo de pH entre $6 < \text{pH} < 11$. (12)

Nesse trabalho, o pH inicial da síntese de crescimento do ZnO na presença dos nanocristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foi de 12. Deste modo, de acordo com o que foi relatado por esses autores, houve um aumento da concentração de íons prata no meio reacional devido a um deslocamento da constante de equilíbrio precipitação/dissolução dos nanocristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. A dissolução parcial dos nanocristais de tungstato de prata foi reforçada com informação do tamanho de cristalito obtida por cálculo de Refinamento de Rietveld, a qual se observa a diminuição de 78,4 nm para 48,4 nm.

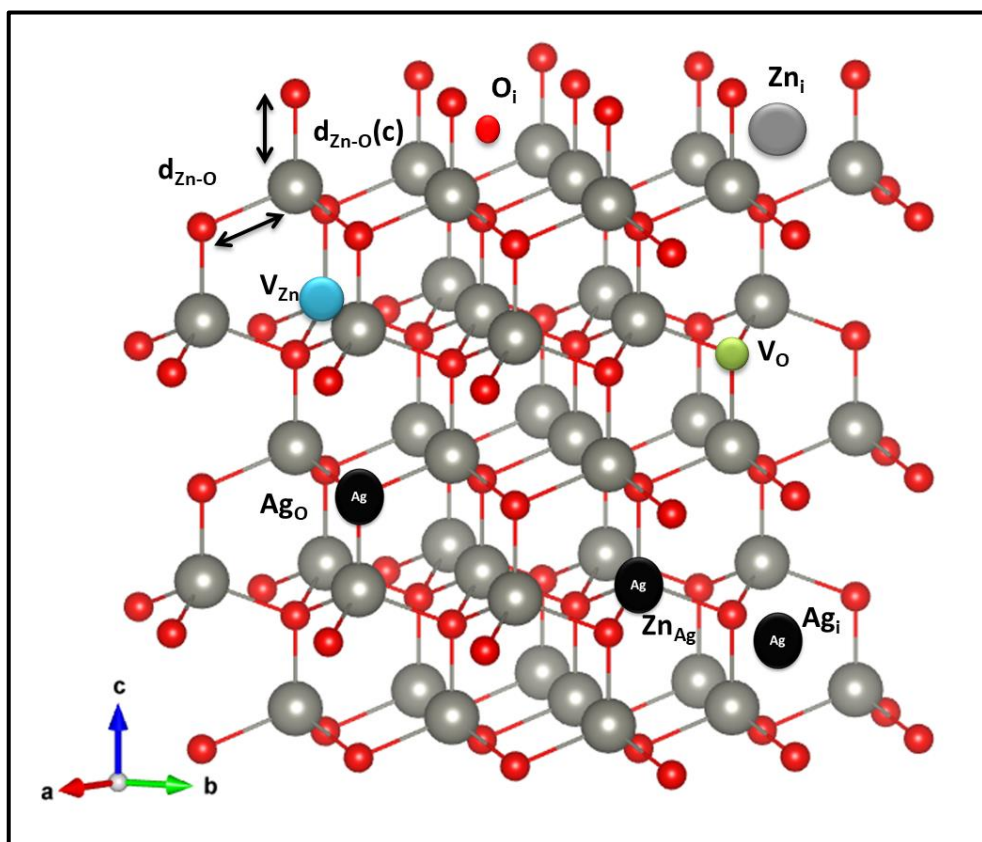
De acordo com a literatura, os íons prata podem assumir posições nos sítios de oxigênio, zinco ou posições intersticiais. De acordo com Wang e colaboradores o

caminho energético mais favorável para a difusão de prata na estrutura de ZnO é ao longo do eixo c através dos interstícios. (76) Reforçados por Li e colaboradores, em investigação da estrutura eletrônica de nanofios de ZnO dopado com prata relataram que os íons prata substituem preferencialmente os átomos de O e os interstícios. (30)

Wan e colaboradores relataram que ocorre aumento do volume da cela unitária devido à substituição do zinco por prata na rede cristalina. Essa variação se deve a diferença de raio iônico dos átomos de Ag, Zn e O, enquanto que Ag^+ é 1,26 Å, o Zn^{2+} é 0,74 Å e o O^{2-} é 1,32 Å. (74)

A Figura 33 ilustra uma supercélula 3x3x2 a qual se observa os possíveis defeitos intrínsecos como zinco intersticial (Zn_i), vacância de zinco (V_{Zn}), oxigênio intersticial (O_i), vacância de oxigênio (V_O) e defeitos extrínsecos prata no sítio do zinco (Zn_{Ag}), prata no sítio do oxigênio (Ag_O) e prata intersticial (Ag_i).

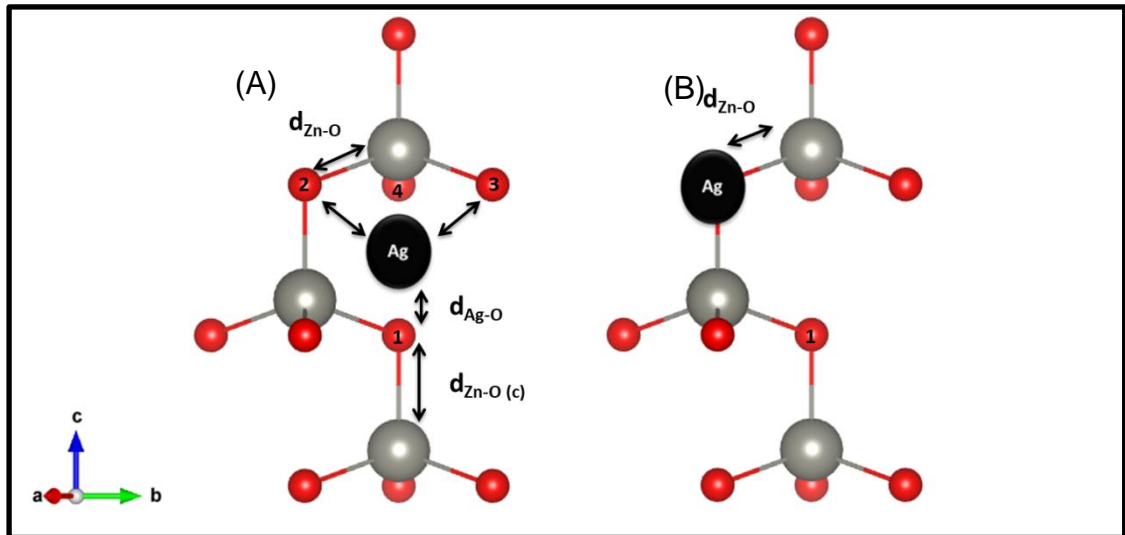
Figura 33: Representação de uma supercélula 3x3x2 de ZnO com os possíveis defeitos estruturais Zn_i , O_i , Ag_i , V_{Zn} , V_O , Zn_{Ag} , Ag_O .



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

Neste trabalho, como resultado de substituições de íons prata na estrutura do ZnO, foi possível observar mudanças nas distâncias de ligações entre zinco e oxigênio d_{Zn-O} e $d_{Zn-O}(c)$, assim como proposto na Figura 34.

Figura 34: Geometria dos clusters de $[ZnO_4]$ com a possível inclusão de íons prata na posição intersticial da estrutura (A) na posição do oxigênio (B).



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

A Figura 34A-B ilustra a geometria dos clusters $[ZnO_4]$ com as respectivas distâncias entre os átomos de zinco e oxigênio quando os átomos de prata assumem posições intersticiais ou de oxigênio. Os valores dessas distâncias foram coletados tanto para amostra pura, quanto para a heteroestrutura e estão indicados na Tabela 4.

Tabela 4: Comparação entre as distâncias de ligação entre os átomos de zinco e oxigênio da amostra de ZnO pura e heteroestruturada

Distância de ligação	ZnO sem prata		ZnO com prata	
	$d_{Zn-O}(c)$ Å	d_{Zn-O} Å	$d_{Zn-O}(c)$ Å	d_{Zn-O} Å
	1,995	1,9749	1,858	2,022

Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

De acordo com a Tabela 4, a distância de ligação entre zinco e oxigênio $d_{Zn-O}(c)$ diminui passando de 1,995 Å para 1,858 Å, enquanto d_{Zn-O} aumenta passando de 1,9749 Å para 2,022 Å. É possível explicar as variações apresentadas ao propor que os íons prata ocupam posições intersticiais, uma vez que, ao ocupar essas posições, a prata é coordenada aos átomos de oxigênio O1, O2, O3 e O4, como indicado na Figura 34. No entanto, as distâncias de ligação entre prata e oxigênio são maiores que as distâncias de ligação entre zinco e oxigênio, isso faz com que a distância $d_{Zn-O}(c)$ diminuía como consequência da expansão que ocorre no interstício do ZnO. Quando esses íons prata ocupam posições de oxigênio, há repulsão entre os íons prata e zinco, aumentando a distância de ligação d_{Zn-O} , assim como apresentado na Tabela 4.

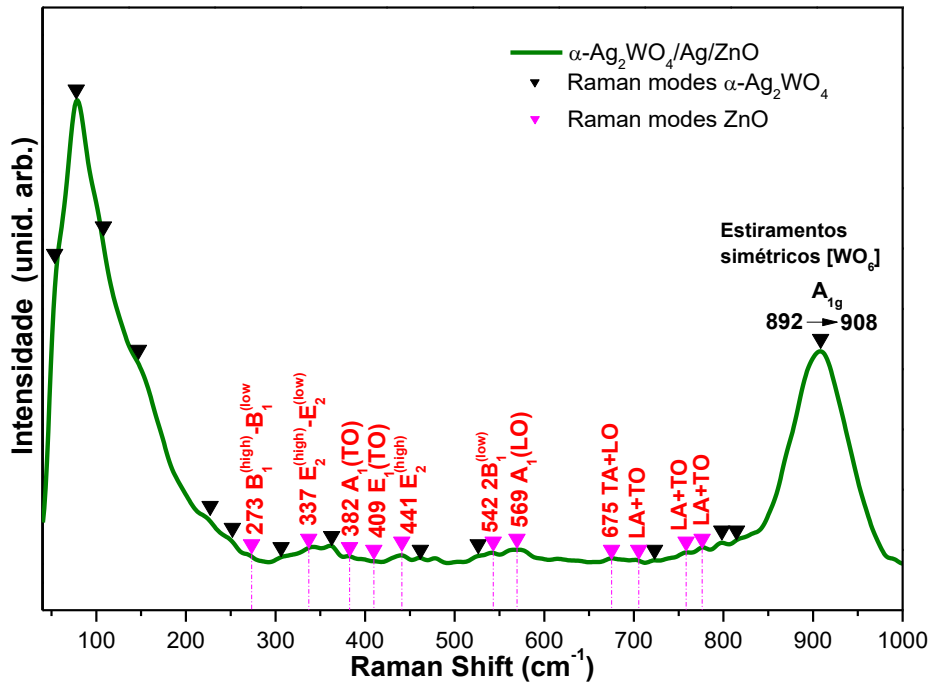
Assim, os dados obtidos pelo refinamento de Rietveld são coerentes com a literatura, evidenciando que durante a síntese de formação da heteroestrutura houve difusão de íons de prata do meio reacional para a estrutura do ZnO através da posições intersticial promovendo defeitos . Tais defeitos extrínsecos promovem distorções expansão da cela unitária, alterando a estrutura eletrônica do material.

(74,77)

Modos vibracionais Raman

Resultados sobre modos vibracionais da heteroestrutura obtidas nesse trabalho estão ilustrados na Figura 35.

Figura 35: Modos vibracionais Raman da heteroestrutura $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$ obtidas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.



Fonte: Elaborado peao própria autora, 2019.

O espectro Raman da heteroestrutura $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$ é formada por duas bandas mais intensas, em torno de 78 e 903 cm^{-1} atribuídas às vibrações internas e externas dos clusters de prata na rede e dos estiramentos simétricos dos clusters de tungstênio respectivamente.

Também, é possível observar que há supressão de modos vibracionais relacionados aos estiramentos assimétricos dos clusters $[\text{WO}_6]$ entre 200-809 cm^{-1} , aos quais foram identificados pelo aparecimento de modos fônons ópticos e acústicos combinados LA+TO e TA+LO, bem como o deslocamento do modo vibracional externo A_1 em torno 892 cm^{-1} para 903 cm^{-1} .

A identificação das faces dos nanocristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, com o auxílio do mapa morfológico, nos permitiu verificar que há faces expostas de maior energia de superfície as quais apresentam terminações de Ag e O referente aos planos (100), (010) e a (101), e terminações de Ag, W e O referente à face (001), às quais participam das reações de nucleação e crescimento dos nanocristais de ZnO. Assim, o deslocamento do pico em 892 para 903, indica que o cluster, que pode estar havendo interação entre clusters $[\text{WO}_6]$ e $[\text{ZnO}_4]$, alterando os estiramentos simétricos dos clusters de tungstênio na estrutura do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

O modo óptico transversal polar paralelo a direção do eixo c $A_1(TO)$ está em torno de 382 cm^{-1} e o perpendicular à direção do eixo c $E_1(TO)$ está em torno de 409 cm^{-1} . Para o modo óptico longitudinal paralelo e perpendicular ao eixo c $A_1(LO)$ e $E_1(LO)$ aparecem na mesma banda em torno de 572 cm^{-1} . Modos vibracionais sobrepostos revelam defeitos na estrutura cristalina sendo evidenciados pelas variações entre os ângulos e distâncias de ligações, assim com está indicado na Tabela 3. (78)

4.6. Espectroscopia de Refletância Difusa na região do Ultravioleta e visível

Os espectros de absorção óptica na região do UV-visível se baseiam na teoria de Kubelka-Munk que é a relação entre a refletância difusa e a energia do fóton no semicondutor. (52)

$$F(R)hv = C(hv - E_{gap})^n \quad [7]$$

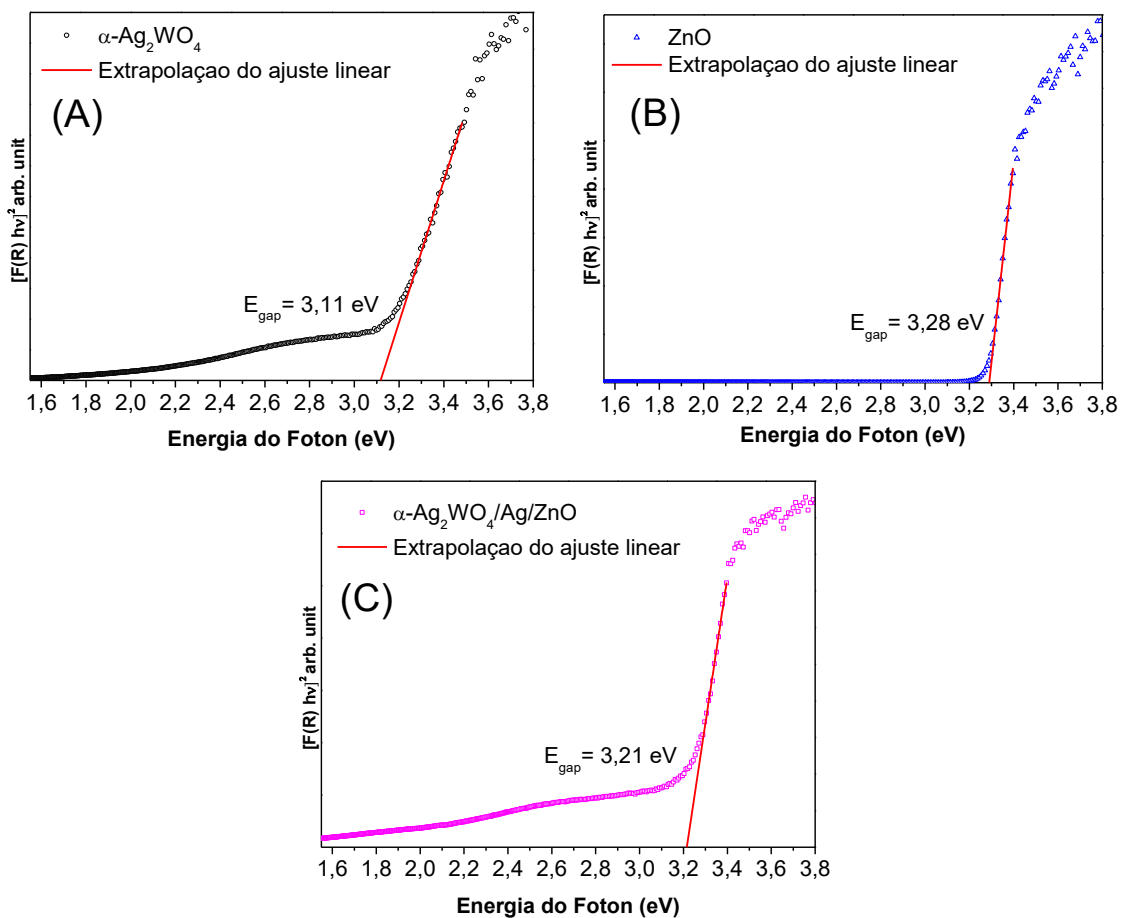
Em que α é a absorbância, h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton incidente, e E_{gap} é a diferença de energia entre a banda de condução e a banda de valência, C é uma constante característica de cada material e n é uma constante relacionada aos tipos de das transições eletrônicas, sendo n : 1/2 (transições diretas permitidas), 2 (transições indiretas permitidas), 3/2 (transições diretas proibidas) e 3 (transições indiretas proibidas).

O valor do gap óptico foi determinado a partir do método empírico de Wood e Tauc, por extrapolação da reta na curva de absorção óptica do material até a abcissa, onde se encontra o intercepto. (52)

Para tungstato e óxido de zinco, o processo de transição é característica de diretas e permitidas, sendo assim, foi estabelecido valor de 1/2 para realizar os cálculos desse trabalho. (8,10,13,19,20)

A Figura 36A-C ilustra o cálculo do band gap óptico a partir dos espectros de absorção óptica coletados em modo reflectância difusa para as amostras de α - Ag_2WO_4 e ZnO puras e para a heteroestrutura α - $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$.

Figura 36: Cálculo da band gap óptico a partir dos espectros de absorção óptica registrados em modo de reflectância difusa para (A) α - Ag_2WO_4 (B) ZnO e (C) α - $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$ obtidas por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

Urbach reportou que a regiões de menor energia apresentam uma curva de absorção com decaimento exponencial, visualizada por uma cauda que está relacionada a densidade de níveis intermediários de energia dentro do band gap

óptico. Assim, se a inclinação do ajuste linear sobre a curva for pequena, significa que o material apresenta desordem estrutural do material, já quando essa inclinação for alta, o material apresenta maior ordem estrutural. (52)

A estrutura eletrônica de bandas desse complexo arranjo de clusters $[WO_6]$ e $[AgO_y]$ é derivada de orbitais 5d do W na banda de condução (BC) e a banda de valência (BV) é derivada da hibridação dos orbitais 2p do O e 4d da Ag. Considerando uma estrutura cristalina com mínimo estado de energia, o band gap óptico teórico é de 3,55 eV. Nesse trabalho, o método de determinação do valor de band gap óptico através da curva de absorção óptica para a amostra de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, ilustrado na Figura 36A, apresenta valor experimental de 3,11 eV, que está coerente com valores reportados na literatura entre 3,1 eV e 3,2 eV. (8,59) Seu perfil da curva de absorção óptica, apresenta um prolongamento da curva diretamente relacionado às distorções dos clusters $[WO_6]/[AgO_y]$ devido a mudanças nos comprimentos e ângulos de ligação (apresentados na Figura 13 e Tabela 2) que resulta na formação de níveis intermediários de energia diminuindo o band gap óptico. (6,10)

Já, a estrutura eletrônica da banda de valência (BV) do ZnO é constituída predominantemente por orbitais 2p do O e 3d do Zn e a banda de condução (BC) é constituída predominantemente por orbitais 4s do Zn e orbitais 2p do O. (30,74,79) Sua condução do tipo n tem sido atribuído a presença de defeitos intrínsecos, para o ZnO, esses defeitos, em maior parte, são relacionados à vacâncias de oxigênio V_o , zinco intersticiais Zn_i e impurezas residuais de H. Enquanto as V_o criam defeitos profundos resultando em uma emissão fotoluminescente na região verde, os defeitos intersticiais Zn_i criam defeitos rasos doadores próximo a banda de condução (77) Nesse trabalho, o método de determinação do valor de band gap óptico através da curva de absorção óptica para a amostra de ZnO pura, ilustrado na Figura 36B, apresenta valor experimental de 3,28 eV, coerente com que tem sido relatado na literatura entre 3,34 eV e 3,4 eV. (19) Seu perfil de absorção óptica apresenta uma alta inclinação da curva de absorção, evidenciando que a amostra apresenta poucos estados intermediários de energia no band gap óptico do material.

Para o material heteroestruturado, O cálculo do valor de 3,21 eV, representa um intermediário entre a amostra de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ (3,11 eV) e ZnO (3,28 eV). Seu perfil de absorção apresenta maior prolongamento da curva, evidenciando que nessa amostra há maior quantidade de níveis intermediários. A origem desses níveis

intermediários podem ser atribuídos à microdeformações da estrutura do ZnO, devido à incompatibilidade de rede com o α -Ag₂WO₄, assim como foi possível observar, por HRTEM, regiões de interface entre α -Ag₂WO₄ e ZnO (Figura 30) com baixa cristalinidade. Tais efeitos podem estar sendo potencializados com a dopagem do ZnO com íons prata, como verificado com a expansão da cela unitária por cálculo de refinamento de Rietveld, indicado na tabela da Figura 31.

Li e colaboradores, em investigação da estrutura eletrônica de nanofios de ZnO dopado com prata relatam que os íons prata substituem preferencialmente os átomos de O e os interstícios. Criando níveis aceitadores de elétrons, referente aos orbitais 4d da Ag acima da banda de condução do semiconductor (30)

4.7. Espectroscopia de Fotoluminescência

Medida de fotoluminescência é muito importante para estudar defeitos na estrutura do bulk do material, também conhecidos como defeitos profundos relacionados a distorções entre os clusters da amostra. Ao utilizar a fotoexcitação em diversos comprimentos de onda, é possível distinguir os efeitos estruturais e de superfície. (80)

No contexto de amostras heteroestruturadas, a natureza da interface entre dois materiais diferentes contribui para a criação de centros de recombinação eletrônica, esses defeitos são responsáveis por formar novos níveis de energia entre a banda de valência (*BV*) e banda de condução (*BC*), tornando assim, a recombinação eletrônica entre a banda de condução de um material para a banda de condução de outro material. Essa ferramenta é muito útil para analisar heteroestruturas, obtendo informações sobre a recombinação eletrônica como consequência do alinhamento de bandas na interface dos materiais. (29)

De acordo com a literatura, o tungstato de prata tem alto grau de ordem-desordem estrutural com máxima emissão na região do azul-verde em 449 nm (2,76 eV), relacionadas aos mecanismos de excitação e decaimento radiativo dos clusters octaédricos distorcidos [WO₆]_d na estrutura. Também há bandas na região do vermelho em 621 nm (1,99 eV) e 640 nm (1,93 eV), relacionadas à contribuição dos clusters [AgO_y] que provocam defeitos profundos de baixa energia, característicos de óxidos complexos contendo diferentes clusters de prata. (59)

Cristais de ZnO apresentam basicamente duas bandas de emissão a curto comprimento de onda localizado próximo a borda de absorção óptica (região de gap óptico) associado a processos de recombinação de éxcitons livres por meio de colisões éxciton-éxciton e uma banda larga a longo comprimento de onda, com emissão máxima na região verde relacionado a relacionadas a transições eletrônicas de elétrons próximos a banda de condução e vacâncias de oxigênio ionizadas, enquanto a região espectral vermelho-infravermelho é devido a oxigênios intersticiais. (81,82)

A Figura 37-Figura 39, ilustra o espectro de emissão e deconvolução das amostras puras de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e ZnO e da heteroestrutura $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$, bem como seus respectivos espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente na Figura 40, a fim de comparar a intensidade de emissão da $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$ em relação as amostras puras.

Figura 37: Deconvolução do espectro de emissão fotoluminescente e distribuição de níveis de energia intermediários para $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtida por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a $160^\circ\text{C}/1\text{h}$.

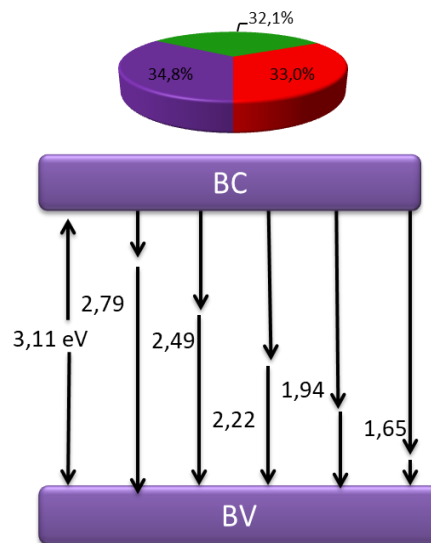
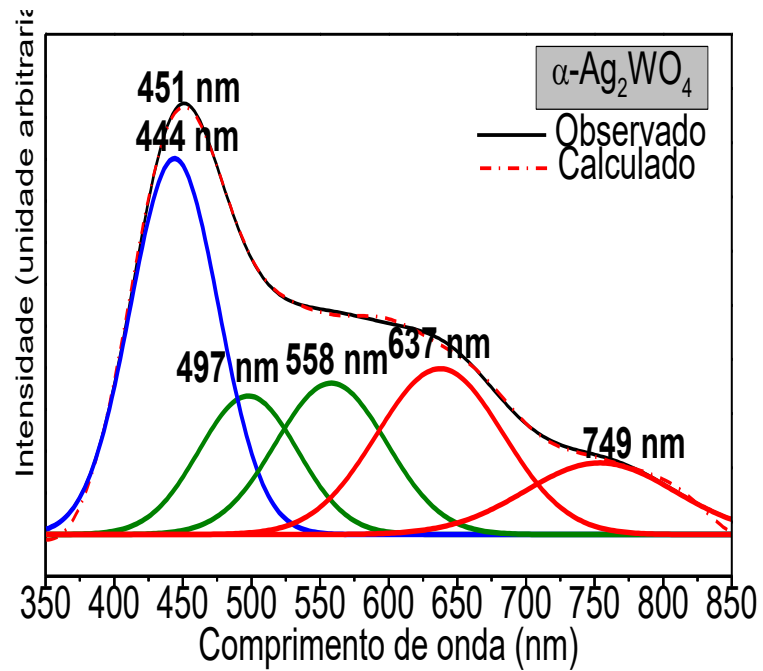
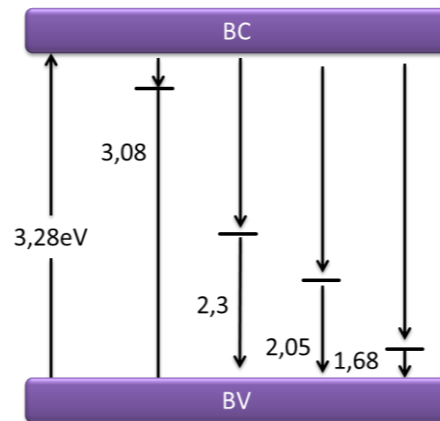
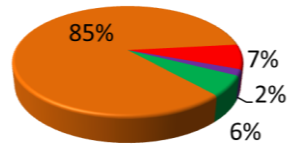
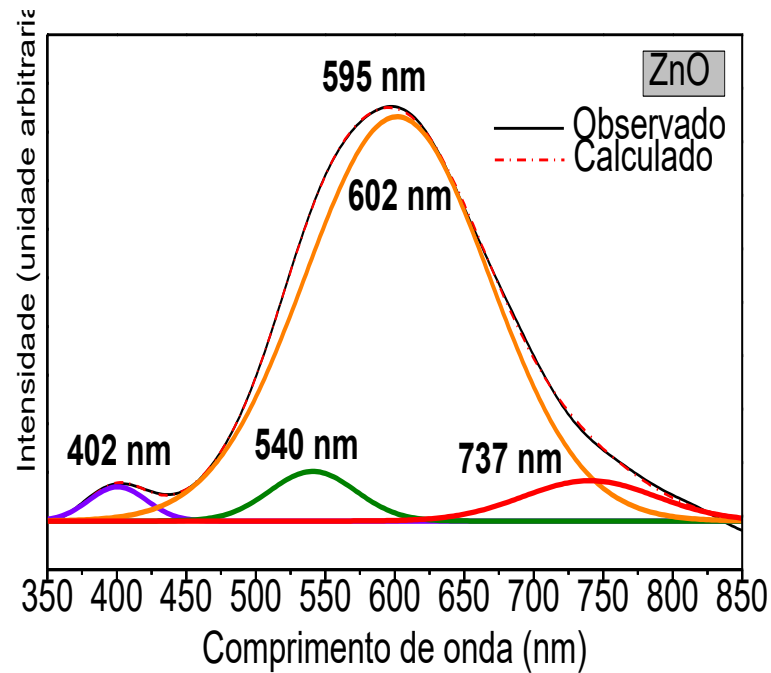
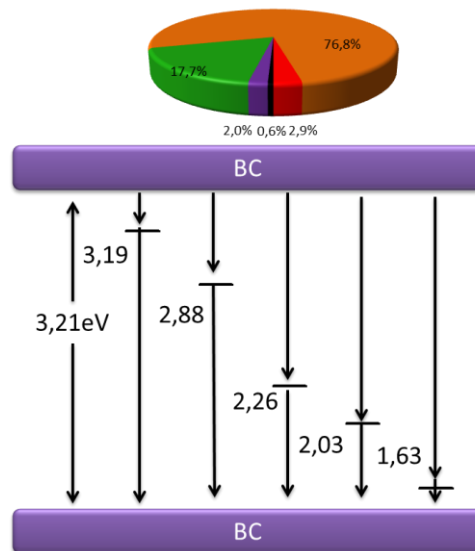
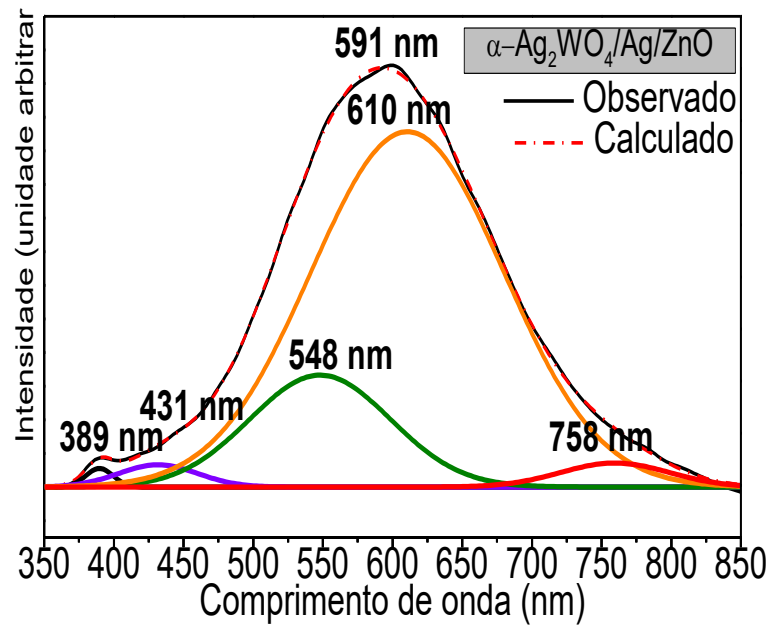


Figura 38: Deconvolução do espectro de emissão fotoluminescente e distribuição de níveis de energia intermediários para ZnO obtida por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a 100°C/1h.



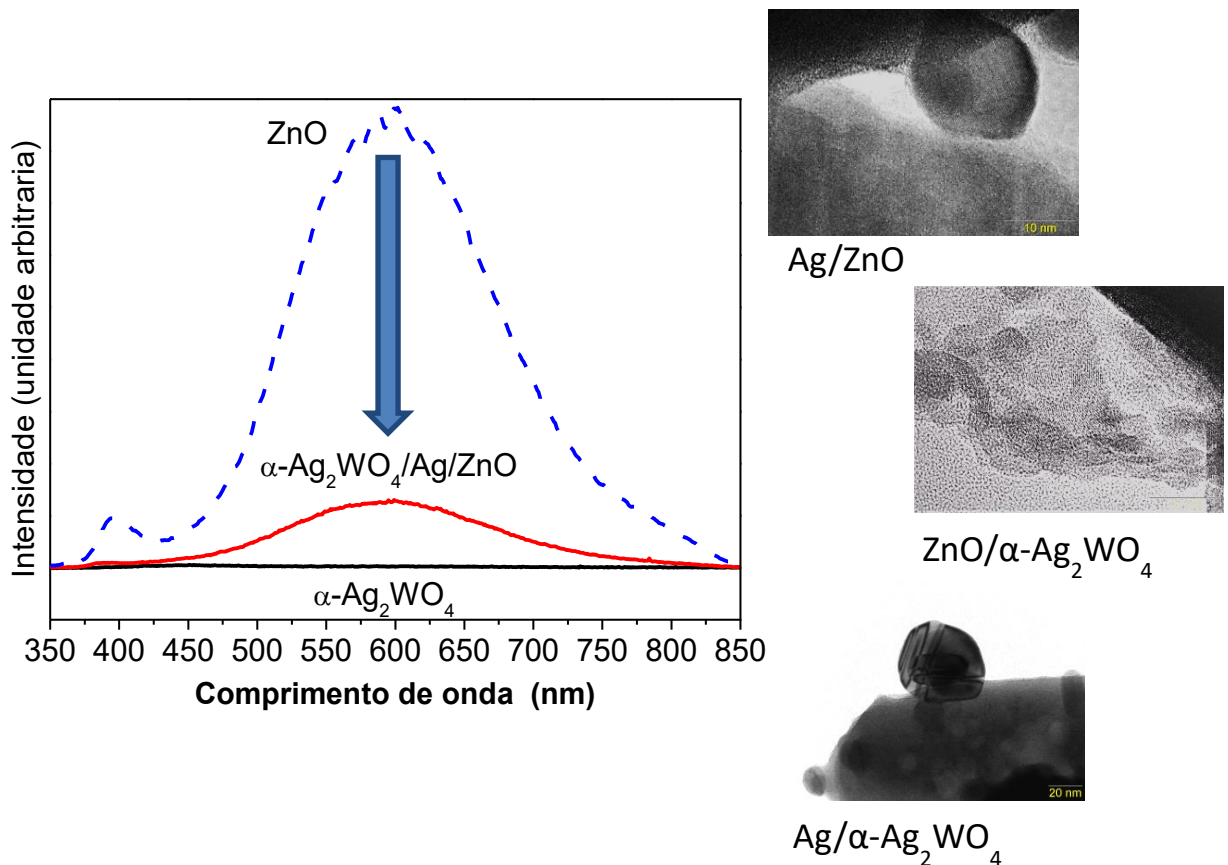
Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

Figura 39: Deconvolução do espectro de emissão fotoluminescente e distribuição de níveis de energia intermediários para $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$ obtida por síntese hidrotérmica em forno micro-ondas a $100^\circ\text{C}/1\text{h}$.



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

Figura 40: Comparação de intensidade dos espectros de emissão fotoluminescentes e interfaces observadas da heteroestrutura.



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2019.

Como pode ser observado na Figura 37, a deconvolução do espectro de emissão do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresenta uma larga banda com máxima emissão na região azul em torno de 444 nm (2,79 eV) correspondente a recombinações eletrônicas entre os clusters $[\text{WO}_6]_d$, também há grande contribuição na região verde em torno de 497-558 nm (2,49 – 2,22 eV) referentes à defeitos na estrutura cristalina, tais defeitos causam a polarização entre os clusters que facilitam a população de estados excitados. (10) Em torno de 637-749 nm (1,94 eV – 1,65 eV), associado aos mecanismos de decaimento radioativo e não radioativo dos clusters $[\text{AgO}_y]$. O aspecto alargado da banda de emissão com maior contribuição na região espectral verde, evidência defeitos profundos causados por distorções dos clusters $[\text{WO}_6]$ e $[\text{AgO}_y]$, tais resultados corroboram com as variações nas distâncias e ângulos de ligação da estrutura, apresentadas na Figura 13 e Tabela 2.

Para o ZnO, na Figura 38, a máxima emissão se encontra em torno de 595 nm (2,08 eV), a deconvolução do espectro evidencia contribuições na região UV em torno de 402 nm (3,08 eV) próximo a região de absorção do gap óptico, na região verde em torno de 540 nm (2,29 eV) que indica defeitos estruturais, no entanto, grande parte se refere a região laranja que corresponde à defeitos de superfície. De acordo com a literatura, defeitos na região do laranja está relacionado a presença de oxigênios intersticiais (O_i) dentro dos grãos de ZnO, crescidos a partir da cristalização de íons $[Zn(OH)_4]^{2-}$. (51)

A Figura 39 ilustra o espectro de emissão da heteroestrutura em que é possível observar características de ambos os espectros de emissão das amostras puras, O pico relacionado às recombinações de éxcitons livres e éxcitons-éxcitons foi deslocado de 402 eV para 389 nm (3,18 eV). A banda referente as recombinações eletrônicas entre os clusters distorcidos $[WO_6]$ foi deslocada de 444 nm para 431 nm (2,87 eV).

Assim, a deconvolução ilustrada na Figura 39, ilustra que o perfil de emissão da heteroestrutura apresenta mesmo perfil apresentado pela amostra de ZnO pura, no entanto, o aumento da contribuição na região espectral na região verde em torno de 548 nm, correspondente a um nível de energia localizado entre a banda de valência e a banda de condução, devido a defeitos profundos atribuídos as distorções de rede.

Esses resultados corroboram análise da interface entre α - Ag_2WO_4 e ZnO por microscopia eletrônica de transmissão, na Figura 30, cuja Transformada de Fourier (FFT) evidencia uma região de baixa cristalinidade devido a incompatibilidade de ambas redes cristalinas.

A prata pode estar entrando em sítios de zinco ou oxigênio Conforme foi apresentado por dados de refinamento, a substituição de íons prata na estrutura de ZnO, assim como apresentados pelos cálculos de refinamento de Rietveld, pode causar defeitos profundos aumentando da contribuição na região espectral verde

Quando relacionamos à intensidade de emissão, das amostras pura de ZnO e a heteroestruturada, ilustrada na Figura 40, é possível observar que há uma diminuição significativa da intensidade de emissão das heteroestruturas. A variação de intensidade de emissão a vários fatores tais como, grau de agregação e orientação entre as partículas, variação na distribuição de tamanho, Morfologia e

defeitos superficiais. Ademais, a baixa intensidade também pode significar que há diminuição da recombinação por elétron-lacuna sobre irradiação. (36,80,83)

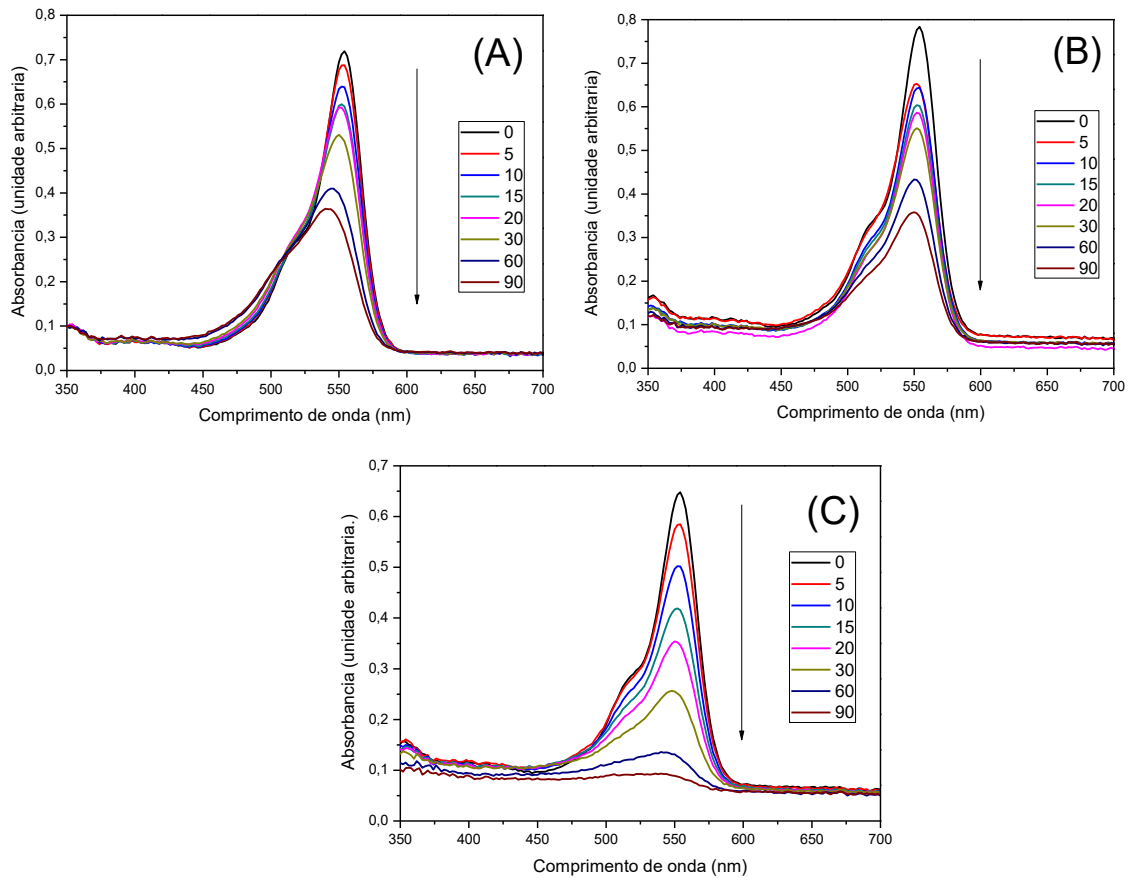
Dessa forma, o espectro de emissão da heteroestrutura tem intensidade de emissão intermediária devido às recombinações eletrônicas entre os clusters $[AgO_y]$ e $[WO_6]$ com os clusters $[ZnO_4]$.

Os nanocristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresentam grande grau de desordem estrutural que facilita a separação de cargas, no entanto, os vários níveis de energia intermediários favorecem processos de emissão não radiativos. Já, os nanocristais de ZnO apresentam alta intensidade de emissão, no entanto, a grande quantidade de defeitos superficiais gerados na amostra permitem fácil recombinação do par elétron/buraco gerado diminuindo a eficiência fotocatalítica do material. Porém, a heteroestrutura apresenta uma intensidade intermediária que pode contribuir para o aumento da eficiência da separação do par elétron/buraco formado.

4.8. Desempenho fotocatalítico

Esse tópico apresentará a atividade fotocatalítica das amostras $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e ZnO puras e da heteroestrutura. Cada experimento foi realizado com 200 mg/L em solução aquosa de Rodamina B sob fluxo de O_2 sobre irradiação com lâmpada germicida de 11 W em um comprimento de onda de 254 nm. A detecção do processo de fotodescoloração da Rodamina B foi feito por espectroscopia de absorbância na região do UV-vis em diferentes tempos de 0 – 90 minutos. A eficiência fotocatalítica foi avaliada a partir da análise da banda de máxima intensidade observada no espectro de absorbância da Rodamina B em função do tempo de reação. A Figura 41A-C ilustra os espectros de absorbância de Rodamina B durante irradiação UV na presença das amostras puras e heteroestruturada e o desempenho fotocatalítico das estruturas.

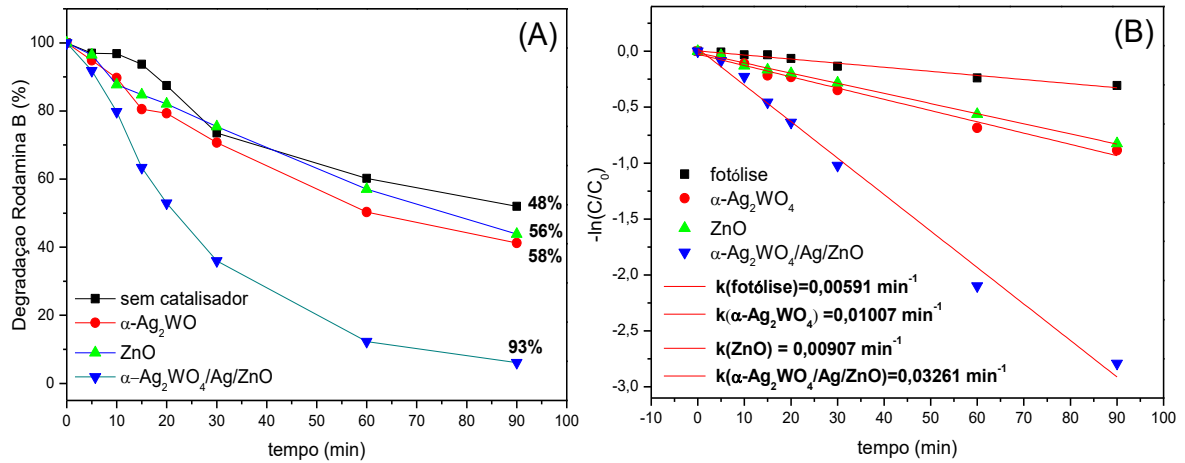
Figura 41: Espectros de absorvância de Rodamina B durante irradiação UV na presença (A) α - Ag_2WO_4 (B) ZnO e (C) α - $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$



Elaborado pela própria autora, 2019.

Como pode ser observado na Figura 41A-C, a intensidade dos picos de absorvância característico da Rodamina B em 554 nm, diminui com o tempo de reação em ambas as amostras puras, enquanto para a heteroestrutura, há uma redução significativa da intensidade dessa banda de absorvância. O perfil e a cinética de fotodescoloração estão ilustrados na Figura 42A-B

Figura 42: Perfil de fotodegradação fotocatalítica da RhB das amostras puras e heteroestruturada (A) Cinética de reação de primeira ordem das amostras (B)



Elaborado pela própria autora, 2019.

A Figura 42A ilustra as variações relativas $[C/C_0]$ em que C é a concentração após o início da reação e C_0 é a concentração no equilíbrio adsorção do corante em função do tempo de reação de degradação. A eficiência da fotodegradação foi calculada de acordo com a seguinte equação 8:

$$\eta = \left[\frac{(C_0 - C_{90 \text{ min}})}{C_{90 \text{ min}}} \right] \times 100\% \quad [8]$$

Como pode ser observada, a reação sem catalisador apresenta 48% de fotodescoloração, já a amostra pura de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresenta 58%, o ZnO degrada 56% e a heteroestrutura ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$) 93%, todas em um tempo de reação de 90 minutos.

A fotodescoloração de Rodamina B (Figura 42B) segue a reação de cinética pseudo-primeira ordem descrita pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood, dominada pela função analítica dada pela equação 9:

$$r = \frac{k_{\text{catálise}} K_{\text{adsorção}} \cdot C}{(1 + K_{\text{adsorção}} \cdot C)} \quad [9]$$

Em que $k_{\text{catálise}}$ e $K_{\text{adsorção}}$ é a constante de equilíbrio de adsorção é da isotérmica de Langmuir, $K_{\text{adsorção}} = k_1/k_{-1}$ em que k_1 e k_{-1} são as constantes de adsorção e dessorção respectivamente. (84) A constante é obtida a partir do coeficiente angular da regressão linear do gráfico de acordo com a equação 10:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad [10]$$

Em que k é a constante de taxa de reação de pseudo primeira ordem e t é o tempo de irradiação. (85) Os valores de k obtidos para a reação sem catalisador e para as amostras $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, ZnO e $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$ a partir da regressão linear, ilustrado na Figura 42B, estão indicados na

Tabela 5: Valores da constante de taxa de reação de fotodescoloração da Rodamina B.

Amostra	$k_{\text{RHB}}(\text{min}^{-1})$	R^2
Sem catalisador	0,005191	0,963
$\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$	0,01007	0,985
ZnO	0,00907	0,996
$\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}/\text{ZnO}$	0,03261	0,991

Elaborado pela própria autora, 2019.

Esses resultados evidenciam significativa melhora da atividade fotocatalítica da heteroestrutura em relação às amostras. Pode ser explicada devido a diminuição da recombinação eletrônica entre os orbitais do próprio semicondutor, devido a aprisionamento de elétrons na barreira Schottky e alinhamento de bandas na interface entre o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e ZnO corroborando com o perfil de emissão obtido por espectroscopia de fotoluminescência, ilustrado na Figura 40 em que se observa a diminuição da intensidade de emissão do ZnO devido a . (29,32,67,86)

A posição do band gap óptico é um fator importante para a atividade fotocatalítica do material, uma vez que, o semicondutor precisa ter um potencial redox maior do que das espécies adsorvidas na superfície do material. A fim de compreender a melhora da atividade fotocatalítica da heteroestrutura, as bandas de valência e de condução de ambas as amostras puras foram estimadas. Para avaliar

o resultado de formação de interfaces, os valores aproximados das posições bandas de valência (E_v) e de condução (E_c) foram determinados a partir do método empírico, em que relaciona a energia de Fermi dos materiais semicondutores e as eletronegatividades dos compostos, expressos nas equações 11 e 12. (40,87)

$$E_c = -\chi(S) - 0,5E_g + E^0 \quad [11]$$

$$E_v = E_c + E_g \quad [12]$$

Em que E_g é valor da banda de energia proibida experimental, E^0 é a energia dos elétrons livres do eletrodo padrão de hidrogênio (4,5 eV), χ é a média geométrica da eletronegatividade absoluta do semicondutor indicada pela equação 13. (40)

$$\chi(S) = \sqrt[N]{\chi^n + \chi^s \cdots \chi_{n-1}^p + \chi_n^q} \quad [13]$$

Em que χ , n e N são a média aritmética da afinidade eletrônica, quantidade de cada elemento e numero total de elementos respectivamente. O termo numérico que multiplica o valor de band gap óptico experimental “0,5” representa o nível de energia de Fermi localizada na metade entre a banda de valência e a banda de condução.

A partir da energia de band gap óptico experimental da amostra α -Ag₂WO₄ de 3,11 eV, o valor da banda de condução (BC) estimado foi de -0,23 eV e o valor da banda de valência (BV), foi de +2,88 eV. Enquanto que a banda de condução (BC) para o ZnO foi estimada em -0,53 eV e a banda de valência (BV), estimada em +2,74 eV.

A fotocatalise heterogênea ocorre devido a fotoexcitação de um material semicondutor, formando um par elétron/lacuna que pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do material onde há recombinação superficial ou reações de oxirredução das espécies O_2 , H_2O , H_2O_2 e o material orgânico que se adsorvem na superfície do semicondutor gerando direta ou indiretamente radical hidroxila *OH , forte agente oxidante capaz de degradar o corante, além disso, a

lacuna gerada h_{BV}^- também pode oxidar diretamente o corante adsorvido na superfície do material. (41,88) De acordo com as reações 14 a 17:

Reações com os elétrons fotogerados:



Reações com as lacunas fotogeradas:

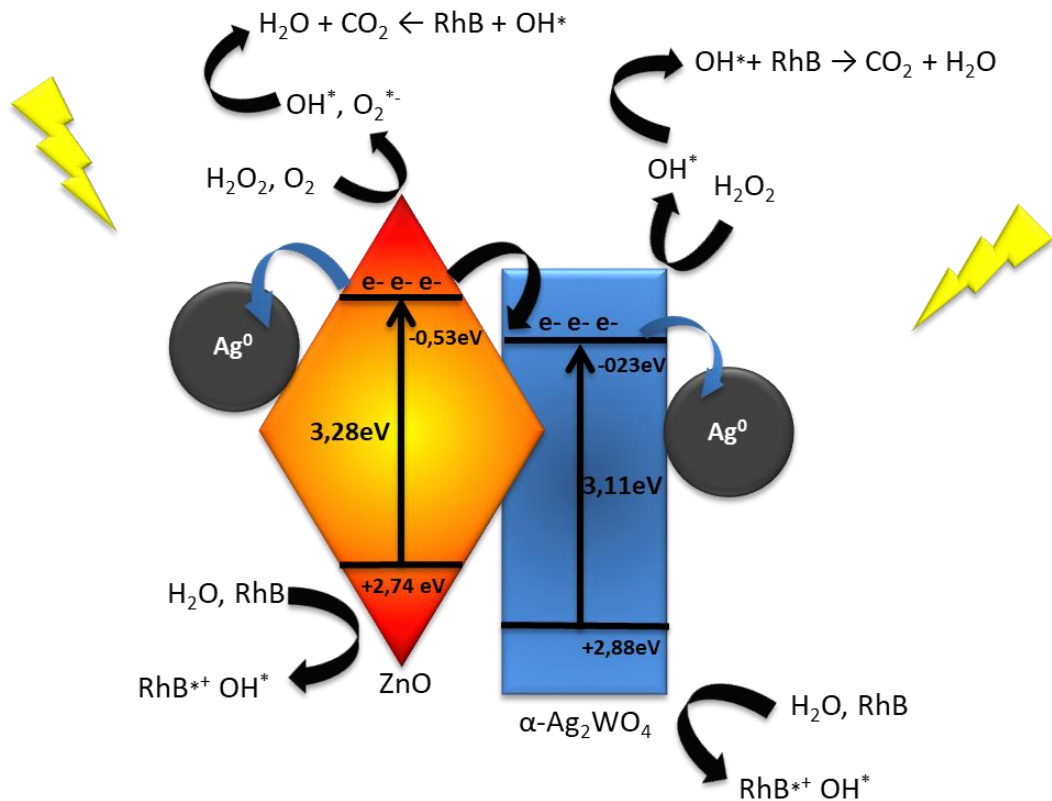


O possível mecanismo de fotodegradação do corante, leva em consideração a absorção da energia do fóton pelo semicondutor e os caminhos pela qual ocorrem os múltiplos processos de transferência de carga, favorecendo a formação e permanência do par elétron/lacuna no bulk do material e nas interfaces Ag/ α -Ag₂WO₄, Ag/ZnO e α -Ag₂WO₄/ZnO, formadas durante a síntese.

Ademais, a presença de prata metálica produz uma barreira de Schottky que funciona como acceptor de elétrons do semicondutor fotoexcitado. (89) Assim, as interfaces Ag/ α -Ag₂WO₄, Ag/ZnO na heteroestrutura melhora a separação de cargas aumentando o tempo de recombinação. Já na interface α -Ag₂WO₄/ZnO ocorre alinhamento de bandas, fazendo com que os elétrons fotogerados na BC do ZnO migrem para a banda de condução do α -Ag₂WO₄.

Um possível mecanismo de fotodegradação da Rodamina B a partir da fotoexcitação do material heteroestruturado é ilustrado na Figura 43.

Figura 43: Valores da banda de energia de condução e valência das amostras puras $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e ZnO.



Elaborado pela própria autora, 2019.

Os elétrons foto gerados e_{BC}^- na banda de condução do ZnO reagem com moléculas de O_2 para produzir espécies O_2^{*-} uma vez que potencial de redução da BC do ZnO é mais negativo (-0,53 eV) em relação ao $E^0(O_2/O_2^{*-}) = -0,33$ eV/NHE. Enquanto, a BC do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ (-0,23 eV) é mais positivo que o potencial redox do $E^0(O_2/O_2^{*-})$, sugerindo que os elétrons da BC $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ não podem reduzir as moléculas de oxigênio em O_2^{*-} . (32) Tais elétrons foto gerados e_{BC}^- também reduzem o H_2O_2 formando radicais hidroxilas em ambos os semicondutores, uma vez que, o potencial de redução da BC -0,53 eV para o ZnO e -0,23 eV para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ são mais negativos em relação ao potencial de redução $E^0(H_2O/OH^*) = +0,73$ eV/NHE. (90) Ademais as lacunas foto geradas h_{BV}^- do ZnO (+2,74 eV) e $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ (+2,88 eV) reagem diretamente com H_2O adsorvida no semicondutor para formar o radical hidroxila $E^0(H_2O/OH^*) = +0,82$ eV/NHE. Também oxida o corante RhB, produzindo

radicais RhB^{*+} produzindo a clivagem da estrutura até a mineralização do corante.
(91)

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 $\text{Ag}_2\text{WO}_4@ZnO@Fe_3O_4$ 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 procedure. *Appl Phys Lett*. 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.