

Artigo

Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado

Mayrinck, C.; Raphael, E.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A.*

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (5), 1185-1204. Data de publicação na Web: 7 de outubro de 2014

<http://www.uff.br/rvq>

Synthesis, Properties and Applications of Nanostructured Zinc Oxide

Abstract: Nanostructured materials are undergoing rapid development due to their potential applications in a wide variety of technological areas such as electronics, catalysis, ceramics, photodetectors, sensors, solar cells, among others. However, it is fundamental the studies of the properties, synthesis conditions and applications of nanostructured materials. A material that has been highlighted due to its mechanical, electrical, magnetic, optical and chemical properties is the zinc oxide (ZnO). In zinc oxide such properties mainly depend on the size and morphology of the material. Therefore, the present paper aims to conduct a literature review on the main synthesis methods to obtain different ZnO nanostructures.

Keywords: Zinc oxide; nanostructures; synthesis.

Resumo

Materiais nanoestruturados vêm passando por um rápido desenvolvimento devido as suas potenciais aplicações em uma ampla variedade de áreas tecnológicas, tais como eletrônica, catálise, cerâmica, fotodetectores, sensores, células solares, entre outras. Porém, torna-se fundamental o estudo das propriedades, condições de síntese e aplicações de materiais nanoestruturados. Um material que vem se destacando devido as suas propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, ópticas e químicas é o óxido de zinco (ZnO). No óxido de zinco tais propriedades dependem principalmente do tamanho e morfologia de suas partículas. Sendo assim, o presente artigo tem o intuito de realizar uma revisão bibliográfica acerca dos principais métodos de síntese para obtenção de diferentes nanoestruturas de ZnO.

Palavras-chave: Óxido de zinco; nanoestruturas; síntese.

* Universidade Federal de São João del-Rei, Grupo de Pesquisa em Química de Materiais (GPQM), DCNat - Departamento de Ciências Naturais, Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74, CEP 36301-160, São João del-Rei-MG, Brasil.

✉ schiavon@ufsj.edu.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20140078](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140078)

Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado

Caroline Mayrinck, Ellen Raphael, Jefferson Luis Ferrari, Marco Antonio Schiavon*

Universidade Federal de São João del-Rei, Grupo de Pesquisa em Química de Materiais (GPQM), DCNat - Departamento de Ciências Naturais, Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74, CEP 36301-160, São João del-Rei-MG, Brasil.

* schiavon@ufsj.edu.br

Recebido em 20 de janeiro de 2014. Aceito para publicação em 6 de outubro de 2014

1. Introdução
2. Métodos de síntese de ZnO nanoestruturado
 - 2.1. Síntese via co-precipitação
 - 2.2. Síntese via deposição química e física
 - 2.3. Síntese Hidrotérmica
 - 2.4. Síntese via Sol-Gel
3. Algumas aplicações de ZnO nanoestruturado
4. Considerações finais

1. Introdução

O avanço no desenvolvimento de materiais nanoestruturados vem recebendo bastante destaque no meio científico e se tornando de fundamental importância devido à interdisciplinaridade entre vários campos da ciência, e por permitir a obtenção de novos materiais com melhores propriedades físicas e químicas. A alteração das propriedades em materiais nanoestruturados deve-se conjuntamente à manifestação dos efeitos quânticos e à diminuição do tamanho. Quando os materiais atingem dimensões nano ocorre um confinamento de elétrons em seu interior, tornando suas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas mais

acentuadas.¹ Por outro lado, é devido ao aumento da razão entre a área e o volume do nanomaterial que os efeitos de superfície se tornam mais evidentes, conferindo-lhes características específicas para determinadas aplicações.²⁻⁴

Desta forma, os nanomateriais vêm passando por um rápido desenvolvimento devido as suas potenciais aplicações em uma ampla variedade de áreas tecnológicas, tais como eletrônica, catálise, fotodetectores, sensores, células solares, entre outras.⁵⁻⁷ Um material bastante promissor na área de nanotecnologia é o óxido de zinco (ZnO), devido suas potenciais propriedades químicas, ópticas, mecânicas, elétricas e magnéticas.⁸ Suas propriedades são dependentes da sua microestrutura e são

determinadas principalmente pela morfologia e tamanho do material. O ZnO exibe uma série de nanoestruturas, com diversas morfologias e atende as mais variadas aplicações,⁹ tais como, fabricação de borrachas,¹⁰ cosméticos,¹¹ tintas,¹² cerâmicas,¹³ indústrias eletrônicas¹⁴ e optoeletrônicas.^{15,16}

Pesquisas sobre ZnO se intensificaram no final da década de 70 e vêm crescendo desde então. A Figura 1 mostra a evolução do número de publicações indexadas na base de dados *web of Science*, no período de 2004 a 2013, relacionadas às nanoestruturas de ZnO.

Foram contabilizados artigos publicados em que no título do trabalho havia a palavra ZnO e nanodiscos, nanoflores, nanobarras, nanofios, nanoesferas, nanoanéis, nanofolhas, nanofitas, nanotubos ou simplesmente nanoestrutura. Observa-se, de modo geral, uma tendência crescente no interesse em todas as diferentes morfologias do ZnO. Somente em 2013 foram publicados mais de 2500 trabalhos sobre ZnO nanoestruturado, o que o coloca como um material de altíssimo interesse para as mais diversas aplicações tecnológicas atuais.

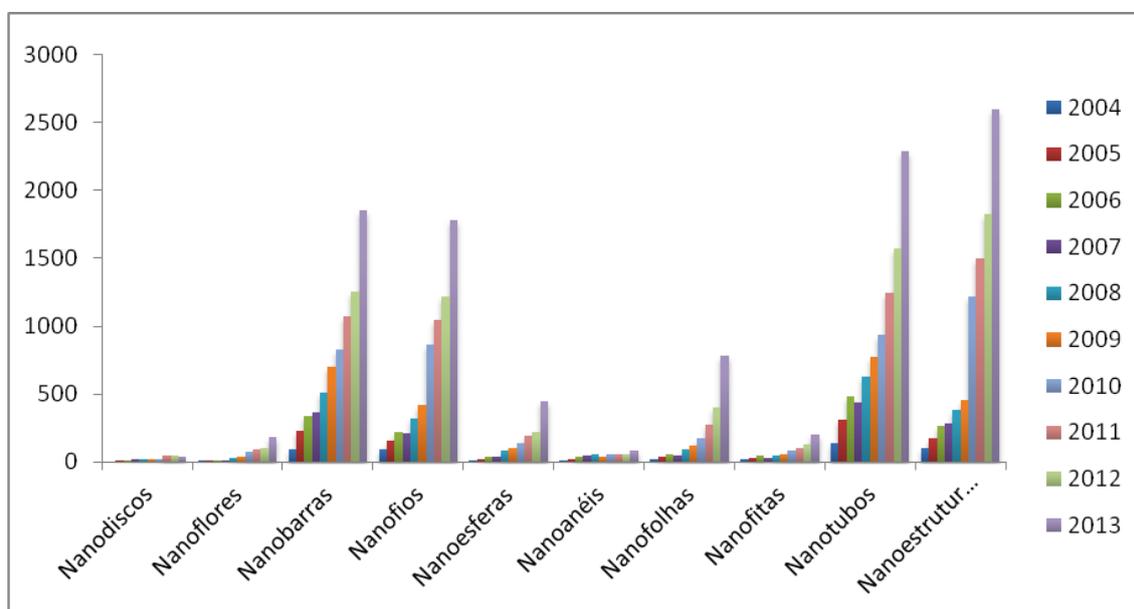


Figura 1. Gráfico estatístico de publicações indexadas relacionadas a nanoestruturas de ZnO, referentes ao período de 2004 a 2013

O óxido de zinco é um semicondutor intrínseco do tipo n, encontrado naturalmente no mineral chamado zincita e está na classe dos óxidos condutores transparentes (TCO), sendo altamente transparente à luz visível e eletricamente condutor.¹⁷ É um pó fino, amorfo, de coloração branca e com densidade igual a 5,6 g cm⁻³, é uma molécula covalente, com hibridização sp³ e apresenta caráter anfótero.¹⁸ O óxido de Zinco é um importante semicondutor intrínseco de “gap” direto de 3,37 eV, alta energia de ligação de excitação (60 meV) e boa mobilidade eletrônica. Ele se

decompõe à pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070 K, apresenta atividade óptica, elétrica, físicas e mecânicas.¹⁹ É um material de fácil cristalização e quando está na forma de nanopartículas apresenta algumas mudanças em suas propriedades, tais como, área superficial e estrutural.²⁰ Sua estrutura cristalina na forma hexagonal (wurtzita) apresenta parâmetros de rede: a=b= 0,3249 nm e c = 0,5206 nm, e é constituída por átomos de zinco (Zn²⁺) e oxigênio (O²⁻) coordenados tetraedricamente e dispostos alternadamente camada por camada ao

longo do eixo c , com superfícies polares com cargas iguais e opostas de $+(0001)$ para Zn^{+2} e $-(0001)$ para O^{-2} ,²¹ conforme apresentado na Figura 2.

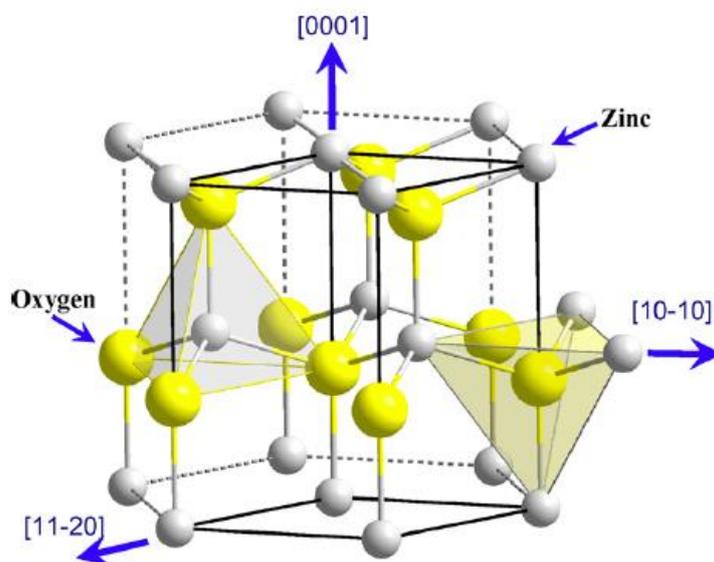


Figura 2. Estrutura cristalina da forma wurtzita do ZnO. (Reprodução da ref. 22 com autorização. Copyright© 2013 Elsevier, UK)

As superfícies polares do ZnO são muito estáveis e tem sido usadas para induzir a formação de novas nanoestruturas, com diferentes morfologias. Essa variedade de morfologia pode ser atribuída ao controle e ajuste dos parâmetros de síntese, tais como: pressão atmosférica, temperatura, uso de catalisadores e/ou substratos, fluxo de gás de arraste, adição de dopantes e a natureza dos materiais de partida.

Contudo, nos últimos anos, pode-se observar o crescimento de publicações acerca de ZnO nanoestruturado, conforme

apresentado no gráfico da Figura 1. De acordo com a Figura 1, nota-se uma grande variedade de nanoestruturas possíveis para o ZnO, sendo elas diretamente dependentes da variação nos parâmetros de síntese anteriormente citados. A Figura 3²³ apresenta algumas nanoestruturas de ZnO entre as diversas descritas na literatura²⁴ e o presente artigo apresenta uma revisão bibliográfica dos principais métodos de síntese que tem sido utilizados para a preparação de ZnO com diferentes nanoestruturas.

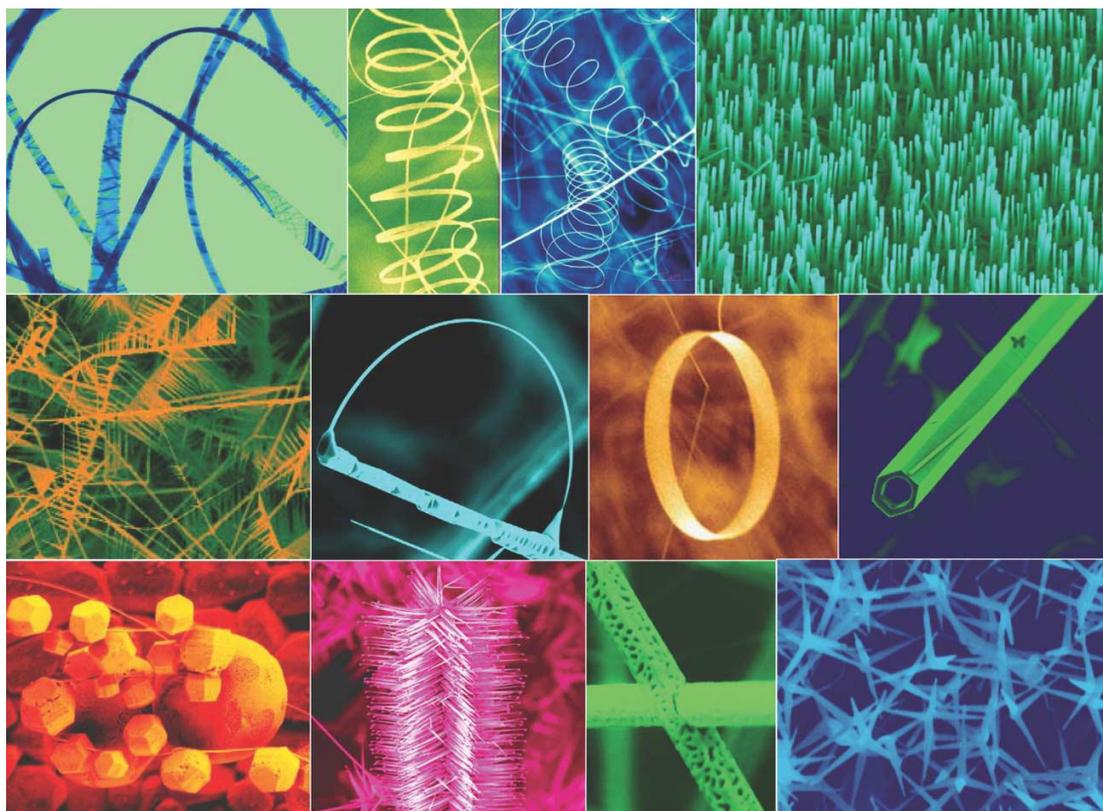


Figura 3. Coleção de nanoestruturas de ZnO. (Reprodução da ref. 24 com autorização. Copyright© 2013 Elsevier, UK)

2. Métodos de síntese de ZnO nanoestruturado

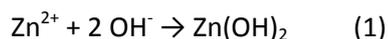
2.1. Síntese via co-precipitação

O termo co-precipitação se refere às reações de precipitação que ocorrem em sistemas complexos, onde múltiplas espécies devem ser precipitadas simultaneamente. Quando o produto contém apenas um ou dois elementos, estas reações são relativamente mais simples.²⁵ No início da precipitação, numerosos cristalitos pequenos se formam (nucleação), mas tendem a se agregar rapidamente (crescimento) para formar partículas maiores e mais estáveis termodinamicamente. Processos secundários podem ocorrer e afetar o tamanho, a morfologia e as propriedades dos produtos.²⁵

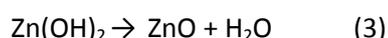
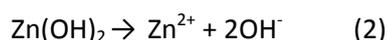
Na precipitação, o método mais comum para a síntese de nanopartículas é através de

reações químicas (redução química, fotorredução, oxidação e hidrólise). A precipitação também pode ser induzida pela modificação de parâmetros relacionados com a solubilidade, condições de tempo de reação, agitação e velocidade de adição dos reagentes, concentração e temperatura da síntese.²⁶

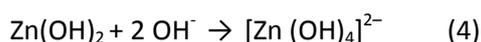
Nanoesferas de ZnO com elevada porosidade têm sido obtidas pelo método de co-precipitação utilizando solução aquosa de hexametileno tetramina, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, nitrato de zinco, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e citrato de sódio, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, como surfactante.²⁷ A formação das nanoesferas pode ser atribuída à ação do citrato de sódio que tem um papel importante na formação dos poros da estrutura em fase de solução e a cinética de reação. O aquecimento da solução a 95°C promove hidrólise do $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, liberando OH^- na solução, de modo que esferas de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ possam ser formadas pela co-precipitação homogênea, de acordo com a reação (1) abaixo:²⁷



À medida que a reação prossegue, a coprecipitação pode sofrer competição, e ocorrer de dois modos, resultando em Zn^{2+} e OH^- , como representado na reação (2), ou formando nanoesferas de ZnO, conforme reação (3).²⁷⁺



Com o aumento do tempo de reação, mais íons OH^- são produzidos e, $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ será formado de acordo com a reação (4):



Devido a ação da força de Coulomb entre íons complexos de $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ e o citrato de sódio, pode ser que ocorra diminuição da quantidade de Zn(OH)_2 produzido, alterando a taxa de dissolução e de planos de crescimento, resultando então, em um crescimento rápido e extenso de nanofolhas flexíveis, nas quais microesferas com nanoestruturas foliáceas em seu interior são eventualmente formadas,²⁷ conforme apresentado na Figura 4.

2.2. Síntese via Deposição Química e Física

Abrange os métodos de deposição física e química de vapor. De modo geral, o processo de *deposição física de vapor* (physical vapour deposition) consiste em colocar o material de partida no centro de um tubo inserido em um forno elétrico e aquecê-lo sob uma taxa de aquecimento específica. Um gás inerte (argônio ou nitrogênio) é utilizado como gás de arraste durante o processo. Durante a

reação a temperatura e a pressão são mantidas por um período de tempo consideravelmente suficiente para vaporizar o material de partida e conseguir uma quantidade razoável de deposição. O vapor gerado é carregado pelo gás de arraste e conduzido a regiões de temperaturas mais baixas, onde o vapor, gradualmente se torna supersaturado e condensa. Ao atingir um substrato ocorrerão nucleação e crescimento das nanoestruturas. Por outro lado, o processo de *deposição química de vapor* (chemical vapour deposition) diferencia-se do processo de deposição física pela substituição do gás de arraste inerte por gases reativos (por exemplo, oxigênio). Catalisadores metálicos (ouro, cobre, estanho, silício, etc.) também podem ser usados para orientar e alinhar o crescimento das nanopartículas em ambos os métodos.^{28,29}

Uma das estratégias de síntese mais bem sucedidas de nanofios é o mecanismo de deposição vapor-líquido-sólido (VLS), visto que é possível ter controle sobre o diâmetro, comprimento e composição dos fios. Inicialmente essa não era uma técnica para a produção de nanofios, mas a para a produção de fios em escala micrométrica, porém foi bem adaptada para a produção de fios em escala nanométrica.³⁰ Em princípio, esta técnica é bem simples, e o crescimento de nanofios de ZnO ocorre através da evaporação de Zn metálico em atmosfera rica em oxigênio, utilizando sementes de ouro dispostas sobre um substrato, conforme esquema mostrado na Figura 5. Esse substrato pode ser de safira ou silício, tal que, aquecendo o sistema, dentro de uma câmara reatora, pode-se crescer fios de ZnO a partir da liga Au-Zn em temperaturas entre 500 - 900 °C. O vapor de Zn também pode ser obtido através da redução de ZnO em uma mistura de pó de ZnO e grafite a temperaturas maiores que 970 °C, sendo esta reação chamada de carbotérmica e também pode ser aplicada com diferentes óxidos metálicos.³¹

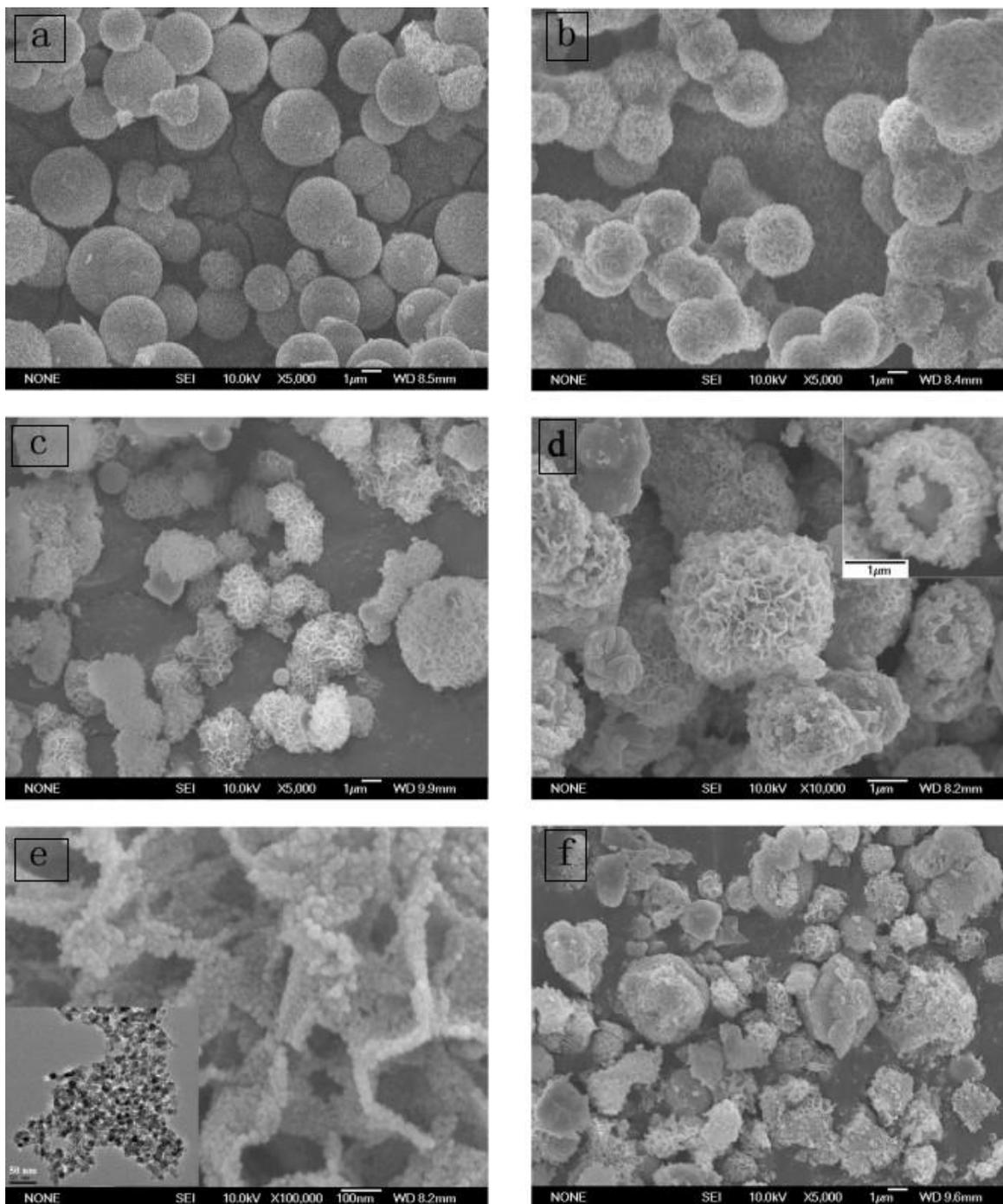


Figura 4. Imagens obtidas por MEV de nanoesferas obtidas via co-precipitação, variando o tempo de reação, (a) microesferas sem porosidade evidente, (b) 1h, (c) 2h, (d) 3h, (e) 5h e (f) 7h. (Reprodução da ref. 27 com autorização. Copyright© 2013 Elsevier, UK)

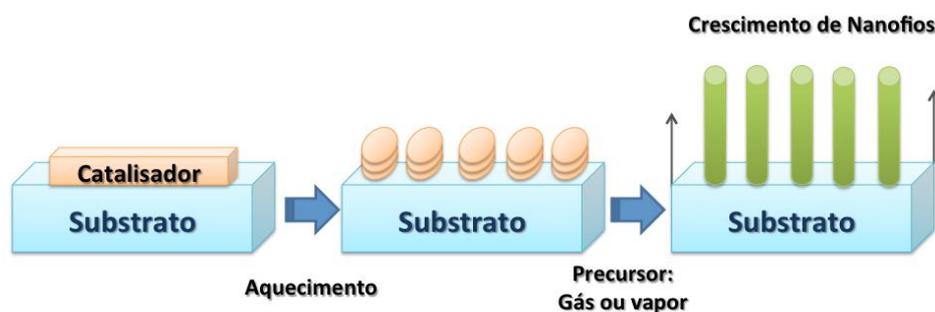
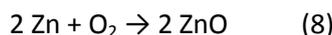
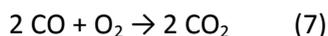
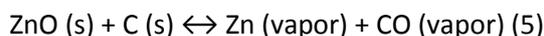


Figura 5. Esquema do crescimento dos nanofios

As reações químicas envolvidas na síntese dos nanofios de ZnO são:



A estrutura do fio crescido depende não somente da temperatura e do tamanho da semente catalisadora. Para obtenção de nanofios de boa qualidade variáveis como: pressão da câmara, concentração de oxigênio e fluxo de gás devem ser controlados. Alterações nessas variáveis não são completamente prejudiciais, elas simplesmente acarretam no crescimento de outras nanoestruturas, tais como, nanobastões, nanotubos, dentre outras.³²

Nanotubos de ZnO também podem ser sintetizados pelo método da deposição química de vapor, no qual, o ZnO/Zn é evaporado e átomos de O são gerados a partir de O₂. Ambos os materiais são pressurizados dentro de uma câmara para o crescimento dos nanotubos sobre um substrato que pode ser alumina, silício ou ouro. Porém, esse nanomaterial apresenta a forma de um tubo (cilíndrica linear ou não-linear), como pode ser observado na Figura 6,

de modo que pode ser caracterizado estruturalmente pelo seu diâmetro, comprimento, número de camadas e o arranjo dos átomos nas paredes do tubo.³³

Os nanotubos se diferem dos nanofios porque eles geralmente têm estruturalmente uma cavidade oca, sendo assim, a matriz de nanotubo possui alta porosidade e podem oferecer uma área de superfície maior do que a de nanofios.

A modificação da composição das matérias-primas pode alterar drasticamente a morfologia da nanoestrutura crescida. Pode-se citar uma mistura de pós de SnO₂ e de ZnO em uma proporção em peso de 1:1, como o material fonte para crescer uma nanoestrutura ZnO. A Figura 7 apresenta uma imagem de ampliação de nanoestruturas sintetizadas com uma característica uniforme compostas por conjuntos de nanofios axiais centrais, cercado por nanoramos distribuídos radialmente.³⁵

Sabe-se que SnO₂ se decompõe em Sn e O₂ a alta temperatura, sendo assim, o crescimento das matrizes de junção nanofio-nanoramos é o resultado de um processo de crescimento vapor-líquido-sólido, em que as partículas do catalisador de Sn são responsáveis por iniciar e conduzir o crescimento dessas estruturas de nanofios e nanoramos de ZnO.

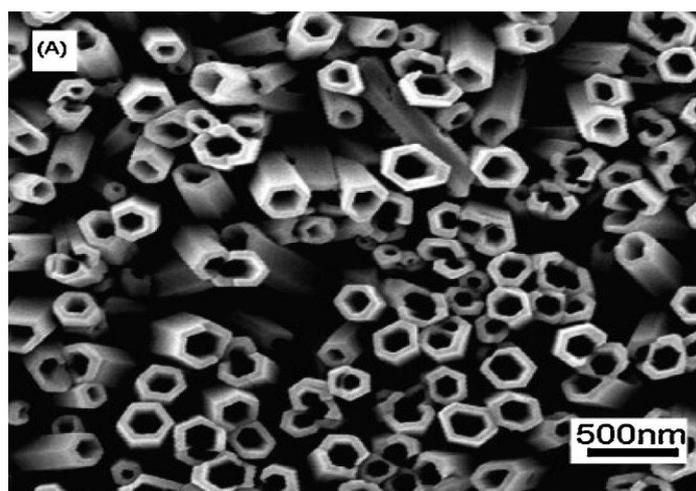


Figura 6. Micrografias de nanotubos de ZnO. (Reprodução da ref. 34 com autorização. Copyright© 2013 Elsevier, UK)

O crescimento da nova estrutura aqui apresentado pode ser separada em duas fases. A primeira fase é um crescimento rápido do nanofio de ZnO axial ao longo do eixo [0001]. A taxa de crescimento é tão elevada que um aumento gradual no tamanho da gotícula de Sn tem pouca influência sobre o diâmetro do nanofio, assim o nanofios axial tem uma forma bastante uniforme ao longo da direção de crescimento. A segunda fase do crescimento é a nucleação e o crescimento epitaxial dos nanoramos devido à chegada das gotas minúsculas Sn na superfície dos nanofios de ZnO.³⁶ Esta fase é muito mais lenta do que a primeira, porque os comprimentos dos nanoramos são uniformes e muito mais curtos do que o do nanofio.

As gotículas de líquido Sn depositados sobre o nanofio de ZnO leva ao crescimento simultâneo de nanoramos de ZnO ao longo das seis direções de crescimento, conforme a Figura 7 (b). O ângulo entre os dois crescimentos adjacentes é de 60°, resultando numa distribuição simétrica ao longo dos nanofios.³⁶

Na deposição química em fase vapor de metalo-orgânicos (MOCVD) é possível se

conseguir um crescimento do material através da deposição de compostos precursores orgânicos ou metal-orgânicos que contêm os elementos químicos necessários que se decompõem formando multicamadas no material nanoestruturado. Na literatura, se encontra materiais usando esta técnica para crescimentos bem alinhados de nanobarras, nanofitas e nanoanéis de ZnO.³⁸

Rotas de crescimento a baixa temperatura para nanofios/nanobarras são relatadas simplificadaamente, na qual um forno com duas zonas distintas é utilizado. Uma zona, de baixa temperatura (130-140 °C), contém hidrato de acetilacetonato de zinco que é colocado como um material precursor. O vapor então é levado por um fluxo de N₂/O₂ para a zona de temperatura mais elevada do forno com substratos mantidos a 500 °C e pressão de 200 torr. As nanoestruturas crescem diretamente sobre o substrato. Outro método de baixa temperatura utiliza nitrato de zinco hexahidratado e hidróxido de amônio como precursor. Neste caso, a preparação da camada de ZnO tampão inicial afeta significativamente a morfologia e qualidade das nanoestruturas de ZnO.³⁸

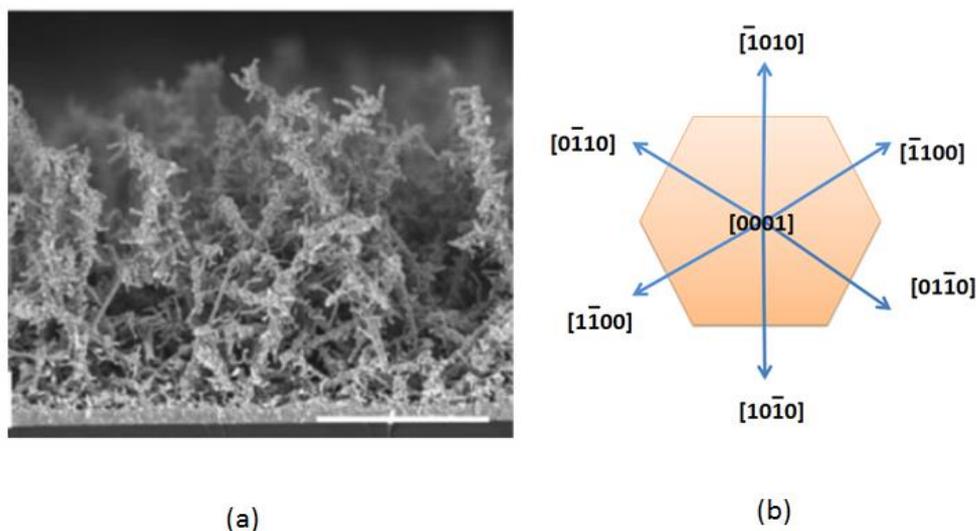


Figura 7. (a) Imagem da estrutura dendrítica crescidas a partir de nanofios de ZnO, obtidas por MEV. Barra de escala de 5 μ m. (Reprodução da ref. 37 com autorização. Copyright© 2013 Elsevier, UK) (b) direções de crescimento na estrutura do ZnO

Na literatura, este procedimento de crescimento, também é relatado com temperaturas mais elevadas, como um método de sintetizar nanoestruturas de ZnO na forma de espirais. A deposição do vapor é feita a 1400 °C sob uma pressão de 200 mbar durante 2 horas, utilizando argônio como gás de arraste. Nanopartículas de ZnO são depositados sobre um substrato de Al₂O₃ que está a uma temperatura de 700-800 °C, o processo é seguido pela precipitação e nucleação da nanoestrutura em uma das faces do substrato. Posterior à nucleação, o cristal cresce tanto por dissolução no substrato como por incorporação do material direto da solução. As partículas do substrato ficam na extremidade das nanoestruturas e funcionam como catalisadoras para o crescimento anisotrópico durante todo o processo.

A formação de nanoestruturas na forma de espiral pode ser explicada usando efeitos de dipolo, baseados na teoria das faces polares da nanoestrutura. Estruturalmente, todos os materiais são caracterizados por planos polares, com maior energia de superfície e planos apolares com menor

energia de superfície, a estrutura do ZnO, wurtzita, pode ser descrita por um número de planos constituídos por O²⁻ coordenado ao Zn²⁺ empilhados alternadamente ao longo de um eixo c, conforme apresentado na Figura 8. Os íons de cargas opostas produzem uma superfície polar, resultando em um momento de dipolo e polarização espontânea ao longo do eixo c, bem como uma divergência na energia de superfície que leva a um auto-enrolamento de nanofitas no intuito de minimizar ou neutralizar o momento de dipolo em geral, reduzindo a energia eletrostática. Gerando assim estruturas como nanoanéis, nanoarcos, nanoespirais.²⁴

2.3. Síntese Hidrotérmica

A síntese hidrotérmica tem sido bastante utilizada na fabricação de nanoestruturas de ZnO, revelando-se um método bem simples e efetivo na preparação de materiais cristalinos.³⁹ O conceito de síntese hidrotérmica abrange temperatura e pressão acima da ambiente. O processo hidrotermal tem várias vantagens em relação a outros

processos de crescimento, tais como o uso de um equipamento simples, crescimento sem catalisador, baixo custo, produção de materiais com grande área uniforme e não agressivo ao meio ambiente.⁴⁰

Em geral, este método refere-se a reações heterogêneas (realizadas em autoclave), em fase aquosa que utilizam água/vapor a pressão e temperaturas mais elevadas como forma de acelerar as reações entre sólidos. A

água tem duas funções, sendo elas, transmissora de uma pressão média e como solvente. Alguns ou todos os reagentes são parcialmente solúveis em água sob pressão e isso permite que as reações ocorram em líquido ou vapor, ou com o auxílio dos mesmos. Em ausência de água, tais reações ocorreriam somente em altas temperaturas.⁴¹

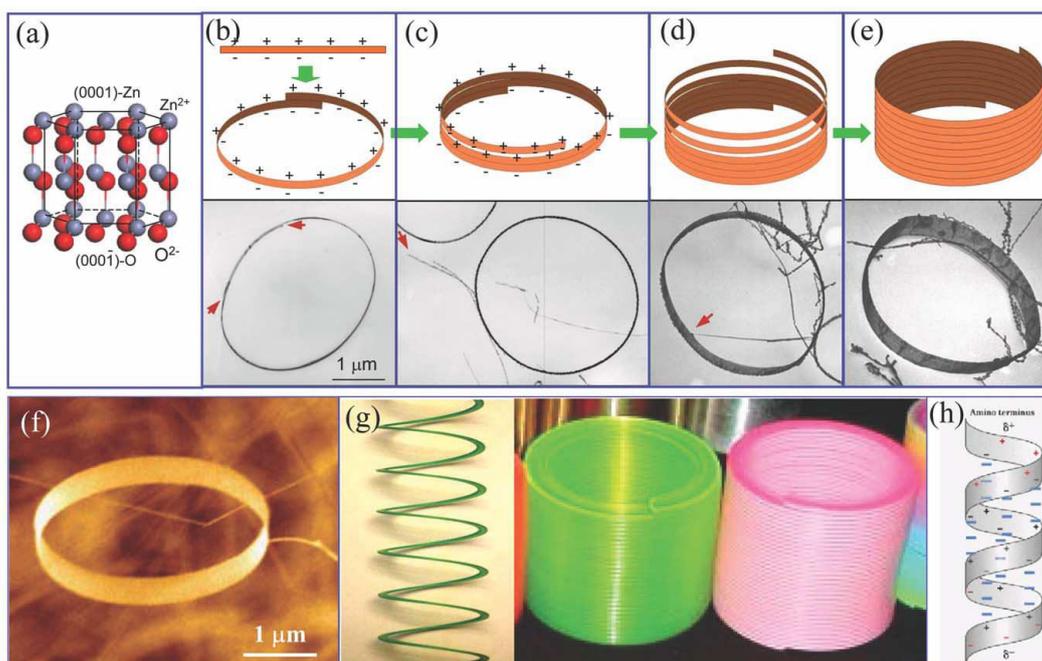


Figura 8. Estruturas em forma de nanoespirais. (a) Modelo de Estrutura de ZnO, mostrando as superfícies polares; (b,c,d,e) do processo de crescimento proposto para o auto-enrolamento; (f) imagem de MEV de um único cristal de nano anel de ZnO; (g) modelo de crescimento de nano anel; (h) modelo do processo de enrolamento de um nanoanel, em analogia a uma proteína α -hélice. (Reprodução da ref. 24 com autorização. Copyright© 2013 Elsevier, UK)

As condições das soluções aquosas são controladas pelo ajuste da concentração, temperatura, pH e seleção adequada de aditivos como, agentes complexantes ou quelantes. Para este tipo de crescimento, é necessário uma camada de semente ZnO para inicializar o crescimento uniforme de nanoestruturas orientadas.⁴²

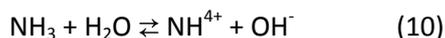
É importante salientar que este método funciona em condições brandas de temperatura e uma cobertura homogênea de nanoestruturas com grandes áreas pode ser alcançada, sendo a área limitada pelo

tamanho do substrato.

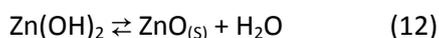
É relatado na literatura, crescimento de nanofios de ZnO via síntese hidrotermal.^{43,44} O processo para crescimento vertical de nanofios alinhados se dá a partir de uma camada fina de nanopartículas de ZnO semeada em um determinado substrato. A camada semeadora promove nucleação para o crescimento dos nanofios, isso devido a uma diminuição da barreira termodinâmica.

Uma reação fundamental que ocorre na síntese do ZnO é a decomposição térmica do

hexametilenoetetramina (HMTA) gerando formaldeído e amônia, com a posterior ação desta como uma base em solução aquosa, de acordo com as reações de (9) a (11) abaixo:⁴⁵



Seguida pela reação de crescimento de nanofios (12):



Um dos parâmetros fundamentais para o crescimento de nanofios de ZnO é o controle da supersaturação dos reagentes (Reação 11). É relatado que níveis elevados de supersaturação favorecem nucleação e os baixos níveis de supersaturação favorecem o crescimento dos cristais. Se uma grande

quantidade de íons OH^- é produzido em um curto período de tempo, os íons Zn^{2+} em solução irão precipitar rapidamente devido ao pH elevado, e, eventualmente, proibindo a continuação do crescimento dos nanofios de ZnO.⁴⁵ Assim, a concentração de íons OH^- na solução deve ser controlada para manter acessível o nível de supersaturação durante todo o processo de crescimento de nanofios.

Uma grande vantagem do método de síntese hidrotérmica é que uma diversidade de substrato pode ser usado para o crescimento de nanofios de ZnO usando camada do mesmo óxido como semente. Desta forma, observa-se na Figura 9 que nanofios de ZnO podem crescer em uma superfície plana independentemente do substrato, e sim por um controle nas condições de crescimento.⁴⁵ Nanofios de ZnO foram cultivados com sucesso em diversos substratos, tais como, polidimetilsiloxano (PDMS), poliestireno (PS), tereftalato de polietileno (PET), fibras de polietileno, poliuretano, entre outros.^{46,47}

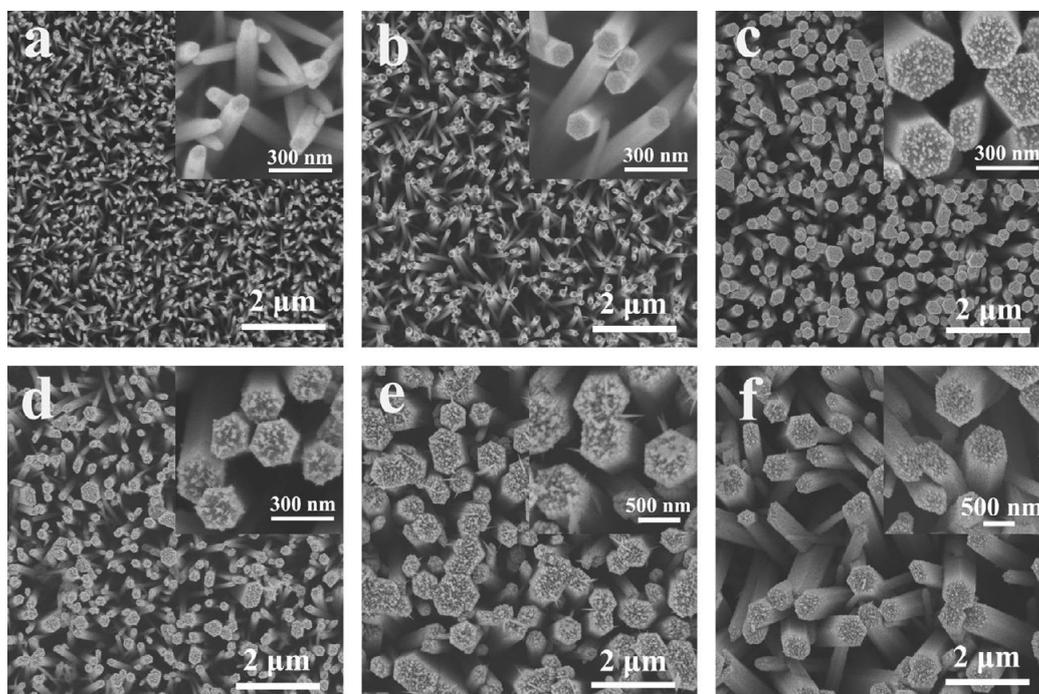


Figura 9. Micrografias de nanofios de ZnO com tempo de síntese variado, (a) 2h (b) 4h (c) 8h (d) 12h (e) 16h e (f) 20h. (Reprodução da ref. 48 com autorização. Copyright© 2013 Elsevier, UK)

2.4. Síntese via Sol-Gel

Esta é uma rota de síntese de materiais onde, num determinado momento, ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel formando agregados esféricos como observado na Figura 10. O sol é constituído de uma suspensão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 1000 nm) em um líquido e o gel é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas que imobilizam a fase

líquida nos seus interstícios. Assim, este método usa meios químicos para produzir compostos intimamente misturados que são hidrolisados dentro de géis. Os géis podem ser depositados sobre qualquer superfície formando uma espessura controlada e, após aquecimento, estes se decompõem levando a formação de uma fina camada do revestimento desejado. Esta técnica é bem apropriada para revestir grandes áreas de superfícies que apresentam compostos em escala nanométrica muito bem definida.⁴⁹

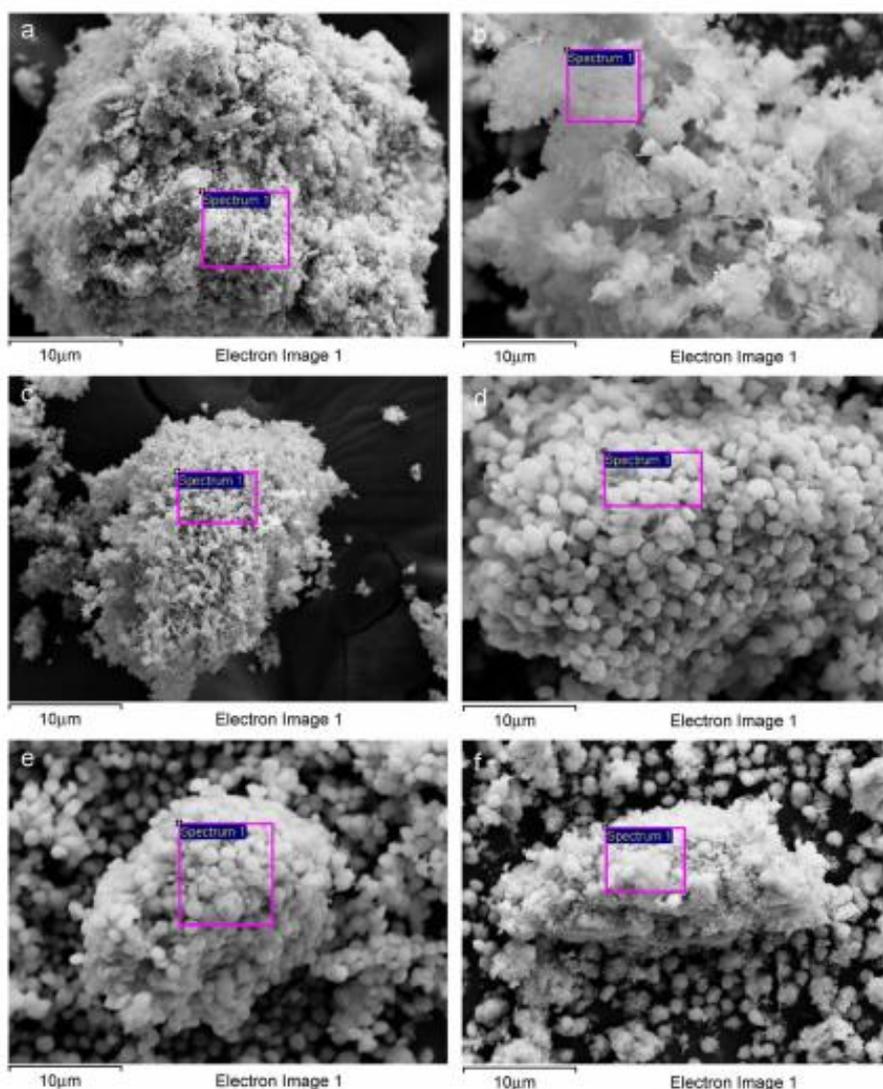
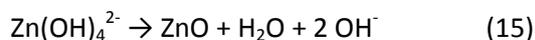
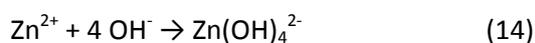
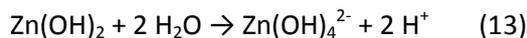


Figura 10. Micrografias obtidas por MEV de ZnO em pó sintetizados via processo sol-gel. Variando o pH na fase sol: (a) pH 6 (b) pH 7 (c) pH 8 (d) pH 9 (e) pH 10 e (f) pH 11. (Reprodução da ref. 50 com autorização. Copyright© 2013 Elsevier, UK)

Foi relatado que a partir de nitrato de zinco $[Zn(NO_3)_2]$, ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) e hidróxido de sódio (NaOH), através do processo sol-gel, com posterior tratamento hidrotérmico, faz-se com que as esferas sintetizadas adquiram morfologias diferentes.⁵¹ Tal síntese pode ser justificada da seguinte forma: complexos de quelato de ácido cítrico são formados durante a gelificação do sol, e em seguida, o gel é dissolvido por adição de NaOH. Neste processo, parte dos íons OH^- podem neutralizar os íons H^+ , provenientes do ácido cítrico, ou parte dos íons OH^- podem reagir com o complexo quelato $[Zn(OH)_4]^{2-}$ que se decompõem posteriormente no processo hidrotérmico, conforme as reações abaixo:



Neste método, os íons OH^- existentes na solução desenvolvem um papel importante no processo de formação da morfologia do ZnO, considerando o pH como uma única variável nesta síntese. Após a fase hidrotérmica e o prévio controle do pH a partir dos íons OH^- presentes na solução, observa-se as formações de nanoestruturas com morfologias diferenciadas, conforme apresentando na Figura 11.

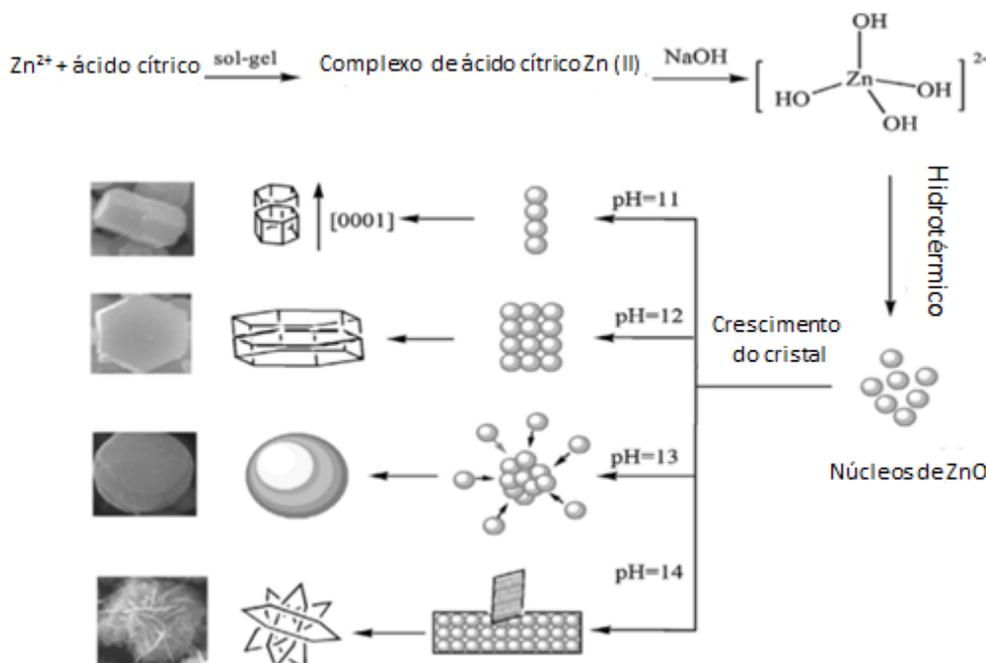


Figura 11. Ilustração esquemática do processo de formação de nanoestruturas de ZnO em função do pH. (Reprodução da ref. 51 com autorização. Copyright© 2013 Elsevier, UK)

Conforme citado anteriormente o ZnO é um cristal com polo positivo $+(0001)$ rico em cátions Zn^{2+} e um polo negativo, $-(0001)$ rico em ânions O^{2-} . Sob condições hidrotérmicas, em pH 11, a razão molar de cátions e ânions

é de 1:6, sendo assim, o complexo $[Zn(OH)_4]^{2-}$ tem um caráter preferencial de se adsorver no plano carregado positivamente (0001), o que leva a formação de um prisma-hexagonal alongado ao longo da direção de um só eixo

(eixo C), devido a anisotropia intrínseca do seu crescimento.⁵¹

Ao aumentar o pH para 12, a razão molar Zn^{2+}/OH^- fica em torno de 1:6,5, como a concentração de OH^- presente na solução aquosa sofre um ligeiro aumento, a absorção de íons OH^- no plano carregado positivamente (0001) compete com a absorção do complexo $[Zn(OH)_4]^{2-}$, os íons OH^- não estabilizam a carga de superfície da estrutura, sendo assim, a taxa de crescimento ao longo de um só eixo é suprimida, ocorrendo então um alargamento da estrutura, formando discos hexagonais.⁵¹

Quando o pH é igual a 13, a razão molar é de 1 íon Zn^{2+} para 7,5 íons OH^- , então, buscando a minimização da energia de superfície, as nanopartículas formadas se rearranjam na superfície dos núcleos de ZnO, de modo a formar nanoestruturas com formato de esferas.

Já o aumento do pH para 14, a razão molar cátion/ânion aumenta significativamente (1:12), sendo a concentração de íons OH^- elevada, resultando na diminuição na concentração de $[Zn(OH)_4]^{2-}$ devido a rápida nucleação do ZnO. Com a pequena quantidade de $[Zn(OH)_4]^{2-}$, ocorre um pequeno crescimento ao longo do eixo C, levando à formação de nanofolhas que são preferencialmente cultivadas ao longo do plano [0001]. Subsequentemente, nanofolhas são entrelaçadas e sobrepostas umas com outras em camadas múltiplas originando nanoflores de ZnO perfiladas.⁵¹

3. Algumas aplicações de ZnO nanoestruturado

O óxido de zinco, por apresentar uma série de propriedades físico-químicas importantes, é um dos materiais mais importantes de uso industrial. Tradicionalmente, o óxido de zinco foi usado nas indústrias de adesivos e de borracha. Nas décadas passadas, a indústria química abriu novos mercados para este material, como na

produção de catalisadores, cerâmicas avançadas, pigmentos, absorvedor de energia, material antibiótico, entre outros.^{52,53,54} A seguir, apresentamos brevemente aplicações recentes de ZnO envolvendo interação com a radiação solar, as quais tem sido aplicações de alto interesse tecnológico nos últimos anos.

Partículas de óxido de zinco com tamanho nanométrico são empregadas há muitos anos na indústria cosmética, por serem amplamente utilizadas como agentes atenuantes (que absorve e/ou dispersa) da radiação ultravioleta (UV).⁵² A maior parte dos agentes atenuantes de raios UV é formulada incorporando o metal óxido nanoestruturado em meios líquidos ou em meios poliméricos. O absorvedor inorgânico ZnO têm muitas características desejáveis, tais como, amplo espectro de absorção e elevada foto estabilidade. Devido a estas características o óxido de zinco é extensamente reconhecido por suas propriedades medicinais (baixo potencial de irritabilidade e adstringência) e por suas propriedades bloqueadoras de raios UV, em protetores solares.⁴⁵ O óxido de zinco também é conhecido como emissor de luz verde, possuindo um alto gap direto na temperatura ambiente, o que o torna um material lucrativo e apropriado para dispositivos opto-eletrônicos na região entre o azul e o ultravioleta, e para dispositivos piezoelétricos.^{55,56}

Devido ao forte apelo ambiental, óxidos metálicos estão sendo empregados com bastante sucesso na área de fotocatalise. O comportamento fotocatalítico de ZnO com diversas morfologias vem sendo estudado. Como exemplo, nanofios⁵⁷, nanodisco⁵⁸, nanoplaca⁵⁹, nanotubo⁶⁰, entre outras nanoestruturas hierárquicas.^{61,62} Algumas características desejáveis destes materiais são estabilidades físicas e químicas, alta capacidade oxidativa, largura de banda proibida na região do UV ou do visível do espectro eletromagnético, baixo custo, alta disponibilidade e baixa toxicidade. Com isso, nanoestruturas de ZnO vem se destacando como alternativa de fotocatalisador^{63,64,65}

devido as suas habilidades fotocatalíticas para degradar vários poluentes ambientais e sua estrutura eletrônica ser caracterizada por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia, bastante favorável ao processo fotocatalítico. Este óxido possui a vantagem de apresentar elevada luminescência devido a sua alta eficiência quântica.⁶⁶

O processo de fotocatalise, se refere a processos que se utilizam fótons para desencadear reações catalisadas por sólidos semicondutores.⁶⁷ Superfícies sólidas nanoestruturadas com diferentes orientações cristalográficas possuem diferentes energias de superfície, e, conseqüentemente, diferentes afinidades com íons ou moléculas.⁶⁸ Considerando que o mecanismo fotocatalítico se processa quando

um fóton incide sobre a superfície de um semicondutor com energia $h\nu$, igual ou maior à energia da banda proibida do semicondutor, um elétron (e^-) é promovido da BV para BC, gerando um buraco (h^+) na banda de valência. O elétron e o buraco podem recombinar-se, liberando a energia investida em forma de calor, ou reagir com aceptores e doadores de elétrons, respectivamente, que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor. Na ausência de apropriados “sequestradores” para os buracos e elétrons, a energia armazenada é dissipada dentro de poucos nanossegundos pela recombinação destes. Caso um “sequestrador” consiga prender o elétron, a recombinação é prevenida e reações redox subsequentes podem ocorrer, conforme observado na Figura 12.⁴⁵

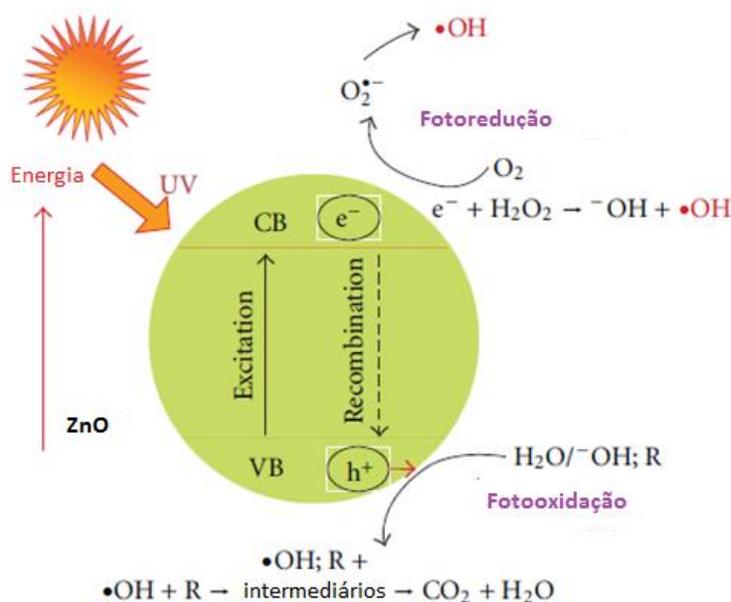


Figura 12. Esquema do princípio de fotocatalise utilizando ZnO. (Adaptado da referencia 45. Periódico de livre acesso)

4. Considerações finais

Materiais nanoestruturados tem se destacado como uma ferramenta de grande potencial capaz de trazer benefícios para

diversas áreas de pesquisa, tendo em vista suas intrigantes propriedades e potencialidades tecnológicas. Em especial, o ZnO nanoestruturado é bastante atrativo e se destaca dentre outros óxidos devido à sua versatilidade, com variadas morfologias,

características elétricas e magnéticas promissoras, além da possibilidade de preparação por métodos químicos relativamente simples e de baixo custo. Essas características tem se mostrado cruciais para o delineamento e aplicação do ZnO em eletrônica, catálise, fotodetectores, sensores, células solares, opto-eletrônicos, entre outros. A fim de se obter características específicas para determinadas aplicações tecnológicas, se torna necessário a escolha criteriosa de uma rota de síntese, pois a preparação de materiais nanoestruturados com propriedades desejadas é fortemente influenciada por suas propriedades estruturais e propriedades químicas, conforme apresentado para o ZnO.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, FINEP e FAPEMIG pelo apoio recebido.

Referências Bibliográficas

- ¹ Moriarty, P. Nanostructured materials. *Reports on Progress in Physics* **2001**, *64*, 297. [CrossRef]
- ² Gleiter, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia* **2000**, *48*, 1. [CrossRef]
- ³ Tjong, S. C.; Chen, H. Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering R: Reports* **2004**, *45*, 1. [CrossRef]
- ⁴ Hu Y.; Chen H. J. Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO particles from a hydrothermal process. *Journal of Nanoparticle Research* **2008**, *10*, 401. [CrossRef]
- ⁵ Cai K. F.; He X. R.; Zhang L. C. Fabrication, properties and sintering of ZnO nanopowder. *Materials Letters* **2008**, *62*, 1223. [CrossRef]
- ⁶ Zhu, Y. F.; Fan, D. H.; Dong, Y. W.; Zhou, G. H. Morphology-controllable ZnO nanostructures: Ethanol-assisted synthesis, growth mechanism and solar cell applications. *Superlattices and Microstructures* **2014**, *74*, 261. [CrossRef]
- ⁷ Udoma, I.; Rama, M. K.; Stefanakos, E. K.; Hepp, A. F.; Goswamia, D. Y. One dimensional-ZnO nanostructures: Synthesis, properties and environmental applications. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2013**, *16*, 2070. [CrossRef]
- ⁸ Hong R.; Pan T.; Qian J.; Li H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* **2006**, *119*, 71. [CrossRef]
- ⁹ Morkoç, H.; Özgür, U. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Wiley: Weinheim, **2009**. [CrossRef]
- ¹⁰ Singh, S.; Nimmo, W.; Williams, P.T. An experimental study of ash behaviour and the potential fate of ZnO/Zn in the Co-combustion of pulverised South African coal and waste tyre rubber. *Fuel* **2013**, *111*, 269. [CrossRef]
- ¹¹ Kuo, C. L.; Wang, C. L.; Ko, H. H.; Hwang, W. S.; Chang, K.; Li, W. L.; Huange, H. H.; Chang, Y. H.; Wang, M. C. Synthesis of zinc oxide nanocrystalline powders for cosmetic applications. *Ceramics International* **2010**, *36*, 693. [CrossRef]
- ¹² Mostafaei, A.; Nasirpouri, F. Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints. *Progress in Organic Coatings* **2014**, *77*, 146. [CrossRef]
- ¹³ Liliensten, L.; Fu, Q.; Wheaton, B. R.; Credle, A. J.; Stewart, R. L.; Kohli, J. T. Kinetic study on lithium-aluminosilicate (LAS) glass-ceramics containing MgO and ZnO. *Ceramics International* **2014**, *40*, 11657. [CrossRef]
- ¹⁴ Sultan, S. M.; Clark, O. D.; Masaud, T. B.; Fang, Q.; Gunn, R.; Hakim, M. M. A.; Sun, K.; Ashburn, P.; Chong, H. M. H. Remote plasma enhanced atomic layer deposition of ZnO for thin film electronic applications. *Microelectronic Engineering* **2012**, *97*, 162. [CrossRef]
- ¹⁵ Djurišić, A. B.; Ng, A. M. C.; Chen, X. Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. *Progress in Quantum Electronics* **2010**, *34*, 191. [CrossRef]

- ¹⁶ Hassan, N. K.; Hashim, M. R.; Al-Douri, Y. Morphology and optical investigations of ZnO pyramids and nanoflakes for optoelectronic applications. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* **2014**, *125*, 2560. [CrossRef]
- ¹⁷ Janotti, A.; Van de Walle, C.G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics* **2009**, *72*, 126501. [CrossRef]
- ¹⁸ Dias, C. A. C. M.; Júnior, H. R. P. Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro. *Revista Matéria* **2006**, *11*, 267. [CrossRef]
- ¹⁹ Wang, Y.; Herron, N. Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles. *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 5005. [CrossRef]
- ²⁰ Chiang, T. C.; Fang C. H.; Shang W. K.; Yang F. C. The effect of C₆₀ on the ZnO-nanorod surface in organic-inorganic hybrid photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, *95*, 740. [CrossRef]
- ²¹ Gao, P. X.; Wang, Z. L. Substrate Atomic-Termination-Induced Anisotropic Growth of ZnO Nanowires/Nanorods by the VLS. Process *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 7534. [CrossRef]
- ²² Fu, Y. Q.; Luo, J.K.; Du, X. Y.; Flewitt, A. J.; Li, Y.; Markx, G. H.; Walton, A. J.; Milne, W. I. Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *143*, 606. [CrossRef]
- ²³ Wang, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today* **2004**, *7*, 26. [CrossRef]
- ²⁴ Kar, S.; Pal, B. N.; Chaudhuri, S.; Chakravorty, D. J. One-Dimensional ZnO Nanostructure Arrays: Synthesis and Characterization. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 4605. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁵ Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chemistry Reviews* **2004**, *104*, 3893. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁶ Manzoor, U.; Islam, M.; Tabassam, L.; Rahman, S. U. Quantum confinement effect in ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitate method. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2009**, *41*, 1669. [CrossRef]
- ²⁷ Fan M.; Jing Y.; Yue-Qin D.; Zhi-Hao Y.; Li-Jian B. Co-precipitation synthesis and gas-sensing properties of ZnO hollow sphere with porous shell. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, *156*, 703. [CrossRef]
- ²⁸ Chang, P.; Fan, Z.; Wang, D.; Tseng, W.; Chiou, W.; Hong, J.; Lu, J.G. ZnO Nanowires Synthesized by Vapor Trapping CVD Method. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 5133. [CrossRef]
- ²⁹ Lyu, S. C.; Zhang, Y.; Lee, C. J. Low-Temperature Growth of ZnO Nanowire Array by a Simple Physical Vapor-Deposition Method. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 3294. [CrossRef]
- ³⁰ Gonzalez-valls, I.; Lira-Cantu, M. Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: a review. *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 19. [CrossRef]
- ³¹ L'vov, B. V. Mechanism of carbothermal reduction of iron, cobalt, nickel and copper oxides. *Thermochimica Acta* **2000**, *360*, 109. [CrossRef]
- ³² Look, D. C. Mechanism of carbothermal reduction of iron, cobalt, nickel and copper oxides. *Materials Science and Engineering: B* **2001**, *80*, 383. [CrossRef]
- ³³ Ding, Y.; Wang, Z. L. Structure Analysis of Nanowires and Nanobelts by Transmission Electron Microscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 12280. [CrossRef]
- ³⁴ Sunil K. A.; Shibu S.; Vick, J.E.R.; Gupta, V.; Bhansali, S.; Singh, S.P. Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: Review. *Analytica Chimica Acta* **2012**, *737*, 1. [CrossRef] [PubMed]
- ³⁵ Hsu, Y.F.; Xi, Y. Y.; Djuricic, A. B.; Chan, W. K. ZnO nanorods for solar cells: Hydrothermal growth versus vapor deposition. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 133507. [CrossRef]
- ³⁶ Lyu, S. C.; Zhang, Y.; Lee, C. J. Low-Temperature Growth of ZnO Nanowire Array

- by a Simple Physical Vapor-Deposition Method. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 3294. [CrossRef]
- ³⁷ Baxter, J. B.; Aydil, E. S. Dye-sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 607. [CrossRef]
- ³⁸ Nan, C-W.; Tschope, A.; Holten, S.; Kliem, H.; Birringer, R. Grain size-dependent electrical properties of nanocrystalline ZnO. *Journal of Applied Physics* **1999**, *85*, 7735. [CrossRef]
- ³⁹ Joon-Yub K.; Jin W. C.; Sung H. K. The characteristic of the ZnO nanowire morphology grown by the hydrothermal method on various surface-treated seed layers. *Materials Letters* **2011**, *65*, 1161. [CrossRef]
- ⁴⁰ Chunlei, W.; Baodong, M.; Enbo, W.; Zhenhui, K.; Chungui, T. Solution synthesis of ZnO nanotubes via a template-free hydrothermal route. *Solid State Communications* **2007**, *141*, 620. [CrossRef]
- ⁴¹ Maeda, K.; Sato, M.; Niikura, I.; Fukuda, T. Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal methods. *Semiconductor Science and Technology* **2005**, *20*, S49. [CrossRef]
- ⁴² Tam, K. H.; Cheung, C. K.; Leung, Y. H.; Djurisic, A. B.; Ling, C. C.; Beling, C. D.; Fung, S.; Kwok, W. M.; Chan, W. K.; Phillips, D. L.; Ding, L.; Ge, W.K Defects in ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 20865. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴³ Cheng, B.; Samulski, E. T. Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios. *Chemical Communications* **2004**, 986. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴⁴ Wang, L.; Zhang, X.; Shao, C.; Hong, X.; Qiao, Q.; Liu, Y. Hexamethylenediamine-assisted hydrothermal preparation of uniform ZnO particles and their morphology-dependent photoluminescent properties. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *115*, 547. [CrossRef]
- ⁴⁵ Zhang Y.; Ram M. K.; Stefanakos E. K.; Goswami D. Y. Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires. *Journal of Nanomaterials* **2012**, *2012*, 1. [CrossRef]
- ⁴⁶ Kim, M. K.; Yi, D. K.; Paik, U. Tunable, Flexible Antireflection Layer of ZnO Nanowires Embedded in PDMS. *Langmuir* **2010**, *26*, 7552. [CrossRef][PubMed]
- ⁴⁷ Lee, C. Y.; Li, S. Y.; Lin, P.; Tseng, T. Y. ZnO Nanowires Hydrothermally Grown on PET Polymer Substrates and Their Characteristics. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2005**, *5*, 1088. [CrossRef][PubMed]
- ⁴⁸ Chen, L.; Li, X.; Qu, L.; Gao, C.; Wang, Y.; Teng, F.; Zhang, Z.; Pan, X.; Xie, E. Facile and fast one-pot synthesis of ultra-long porous ZnO nanowire arrays for efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *586*, 766. [CrossRef]
- ⁴⁹ Lee, J.; Easteal, A. J.; Pal, U.; Bhattacharyya, D. Evolution of ZnO nanostructures in sol-gel synthesis. *Current Applied Physics* **2009**, *9*, 792. [CrossRef]
- ⁵⁰ Rani, S.; Suri, P.; Shishodia, P. K.; Mehra, R. M. Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92*, 1639. [CrossRef]
- ⁵¹ Zhao, X.; Li, M.; Lou, X. Sol-gel assisted hydrothermal synthesis of ZnO microstructures: Morphology control and photocatalytic activity. *Advanced Powder Technology* **2013**, *25*, 372. [CrossRef]
- ⁵² Djurisic, A. B.; Xing, A. M. C.; Chen, X. Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. *Progress in Quantum Electronics* **2010**, *34*, 191. [CrossRef]
- ⁵³ Rodrigues, J.; Mata, D.; Fernandes, A. J. S.; Neto, M. A.; Silva, R. F.; Monteiro, T.; Costa, F. M. ZnO nanostructures grown on vertically aligned carbon nanotubes by laser-assisted flow deposition. *Acta Metallurgica* **2012**, *60*, 5143. [CrossRef]
- ⁵⁴ Pimentel, A.; Nunes, D.; Duarte, P.; Rodrigues, J.; Costa, F. M.; Monteiro, T.; Martins, R.; Fortunato, E. Synthesis of Long ZnO Nanorods under Microwave Irradiation or Conventional Heating. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 14629. [CrossRef]
- ⁵⁵ Kumara, B.; Kim, S. W. Energy harvesting based on semiconducting piezoelectric ZnO

- nanostructures. *Nano Energy* **2012**, *1*, 342. [\[CrossRef\]](#)
- ⁵⁶ Broitman, E.; Soomro, M. Y.; Lu, J.; Willander, M.; Hultman, L. Nanoscale piezoelectric response of ZnO nanowires measured using a nanoindentation technique. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 11113. [\[CrossRef\]](#)
- ⁵⁷ Xu, F. Simple approach to highly oriented ZnO nanowire arrays: large-scale growth, photoluminescence and photocatalytic properties. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 588. [\[CrossRef\]](#)
- ⁵⁸ Zeng, J.; Jin, B.; Wang, Y. Facet enhanced photocatalytic effect with uniform single-crystalline zinc oxide nanodisks. *Chemical Physics Letters* **2009**, *472*, 90. [\[CrossRef\]](#)
- ⁵⁹ Barreca, D.; Ferrucci, A.P.; Gasparotto, A.; Maccato, C.; Maragno, C.; Tondello, E. Temperature-Controlled Synthesis and Photocatalytic Performance of ZnO Nanoplatelets. *Chemical Vapor Deposition* **2007**, *13*, 618. [\[CrossRef\]](#)
- ⁶⁰ Wang, H.; Li, G.; Jia, L.; Wang, G.; Tang, C. Controllable Preferential-Etching Synthesis and Photocatalytic Activity of Porous ZnO Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 11738. [\[CrossRef\]](#)
- ⁶¹ Xu, F.; Du, G-H.; Halasa, M.; Su, B-L. Formation mechanism, structural characterization, optical properties and photocatalytic activity of hierarchically arranged sisal-like ZnO architectures. *Chemical Physics Letters* **2006**, *426*, 129. [\[CrossRef\]](#)
- ⁶² Lu, F.; Cai, W.; Zhang, Y. ZnO Hierarchical Micro/Nanoarchitectures: Solvothermal Synthesis and Structurally Enhanced Photocatalytic Performance. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 1047. [\[CrossRef\]](#)
- ⁶³ Seongpil A.; Bhavana N. J.; Min W. L.; Young, K.; Sam S. Y. Electrospun graphene-ZnO nanofiber mats for photocatalysis applications. *Applied Surface Science* **2014**, *294*, 24. [\[CrossRef\]](#)
- ⁶⁴ Nai-Feng, H.; Ming, C.; Kuei-Ting, H. Rapid synthesis of ZnO dandelion-like nanostructures and their applications in humidity sensing and photocatalysis. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2014**, *21*, 200. [\[CrossRef\]](#)
- ⁶⁵ Juan, X.; Hu, W.; Ming, D.; Liehui, Z. Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method. *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 6358. [\[CrossRef\]](#)
- ⁶⁶ Lixin, S.; Qinxu, Jiang, P. D.; Yefeng, Yang, J. X. A facile synthesis of novel ZnO structures and their applications in photocatalysis. *Materials Letters* **2014**, *123*, 214. [\[CrossRef\]](#)
- ⁶⁷ Subrata, K. A facile route for the formation of shape-selective ZnO nanoarchitectures with superior photo-catalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *446*, 199. [\[CrossRef\]](#)
- ⁶⁸ Henrique, A. J. L.; Vagner, M. R.; Andréa, R. M.; Caue, Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova* **2009**, *32*, 2181. [\[CrossRef\]](#)