

수열 합성법에 의한 Zinc Oxide의 제조 및 Tartrazine 분해 특성

나석은* · 정상구* · 정갑섭*** · 김시영** · 주창식*†

*부경대학교 화학공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산100
**부경대학교 기계시스템공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산100
***동명대학교 식품공학과
608-711 부산시 남구 신선로 428번지
(2011년 5월 4일 접수, 2011년 6월 20일 채택)

Preparation of Zinc Oxide by Hydrothermal Precipitation and Degradation of Tartrazine

Seok-Eun Na*, Sang-Gu Jeong*, Ga-Seop Jeong***, Si-Young Kim** and Chang-Sik Ju*†

*Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea
**Department of Mechanical System Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea
***Department of Food Engineering, Tong Myoung University, 428, Sinseonno, Nam-gu, Busan 608-711, Korea
(Received 4 May 2011; accepted 20 June 2011)

요 약

암모니아수와 zinc acetate로부터 액상 수열합성법에 의한 ZnO의 제조에 있어 반응온도, 반응물의 농도와 혼합방법, 용액의 pH 등 반응조건에 따른 ZnO 입자의 형상과 입자분포 등 제조특성을 고찰하고, UV 조사하에 tartrazine의 광분해를 측정하여 합성된 ZnO의 광촉매로서의 성능을 확인하였다. 반응용액의 pH가 높을수록 ZnO 입자의 평균 크기는 증가하였고, zinc acetate의 농도가 증가할수록 그리고 반응온도가 증가할수록 입자의 크기는 감소하였다. 반응용액의 혼합시 암모니아수 주입 후에 zinc acetate를 첨가하였을 경우 더 작은 입자를 얻을 수 있었다. 최소 크기의 ZnO 입자의 생성을 위한 최적 조건은 용액의 pH 11.2, zinc acetate의 농도 0.6 M, 반응온도 90 °C였으며, 입자 평균크기는 3.133 μm이었다. 합성온도 80 °C, zinc acetate 농도 1.0 M 및 반응용액의 pH 11.2의 조건에서 합성된 ZnO에 의한 tartrazine의 광촉매 분해는 분해시간 60분에서 약 97%의 분해율을 보였다.

Abstract – The effects of reaction temperature, reactant concentration, pH of solution and mixing order of reactants on the particle shape and size distribution of zinc oxide were investigated in the preparation of zinc oxide from ammonium hydroxide and zinc acetate by the method of aqueous hydrothermal precipitation method, and the photocatalytic ability of zinc oxide synthesized was measured from the degradation of tartrazine under UV irradiation. The average particle size was increased with pH of solution but decreased with zinc acetate concentration and reaction temperature. The optimum condition for the synthesis of minimum sized zinc oxide was pH 11.2, concentration of zinc acetate 0.6 M and reaction temperature 90 °C, and its average particle size was 3.133 μm. 97% of tartrazine was degraded by zinc oxide in sixty minutes.

Key words: Zinc Oxide, Photocatalyst, Hydrothermal Precipitation, Tartrazine

1. 서 론

산화아연은 백색안료나 고무의 가황촉진 조제 등으로 사용되어 오고 있으며, 수렴, 방부, 항균작용이 있어 피부질환의 수렴·소염제나 창상보호제, 화장품의 원료 등으로 사용된다. 이러한 산화아연은 천연으로는 zincite로 산출되나 공업적으로는 아연의 가열기화와 기상연소로부터 얻거나, 황산아연 또는 질산아연 등으로부터 얻는다[1].

최근 태양전지용 전극이나 투명전극 필름, UV 발광소자, 대기오염 물질 모니터링 센서 등에 활용할 수 있는 나노전자 소재로서의 산화아연의 중요성이 증대됨으로 인해 다양한 방법을 통한 나노구조체로 합성되고 있다[2-4].

산화아연과 같은 나노구조의 금속산화물을 얻기 위한 방법으로는 레이저 삭마법(laser ablation method), 기상증착법(gas-phase deposition), 수열합성법(hydrothermal method), 균일용액침전법(homogeneous precipitation method) 등의 다양한 방법이 있으며[1,5-10], 합성방법과 조건에 따라 수 nm에서 수백 nm 크기의 구형입자나 침상 또는

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: csju@pknu.ac.kr

막대형 그리고 꽃모양 등 다양한 형상으로 합성된다[11].

이들 방법 중 고온의 분위기가 요구되는 기상증착은 양질의 나노구조를 얻을 수 있으나 에너지 소모가 크고 수율이 낮은 단점이 있으며, 이에 비해 액상증착 공정으로서의 수열합성은 저온공정이 가능하고 공정제어가 간단한 경제적인 장점이 있다[12]. 그러나 이들 방법은 주로 반도체 제조공정에서 기판 위에 나노구조의 금속 산화물의 박막형성용으로 사용되며, 또한 입자형 금속 산화물의 합성에는 액상에서 나노구조체 입자를 직접 합성하는 균일용액침전법이 많이 사용된다. 이 방법은 아연 용액에 알칼리를 첨가하여 일단 수산화아연의 침전을 얻은 후, 이를 다시 가열하여 -OH기를 제거함으로써 산화아연 입자를 얻는 방법이다[13]. 그러나 이 방법으로는 중간체 수산화아연의 생성과 가열의 공정이 필요하여 경제성이 작으며 전화를 또한 높지 않다.

본 연구에서는 알칼리 용액에서 아연용액을 반응시켜 직접 산화아연을 생성침전시키는 액상 수열합성법으로 산화아연을 제조하였다. Ammonia 수용액에 zinc acetate 수용액을 반응시켜 산화아연을 제조하고, 두 용액의 농도와 혼합방법, pH 및 온도 등의 제조조건 변화에 따른 산화아연 입자의 크기와 형상 등을 관찰하고, 제조된 산화아연을 사용하여 UV 조사하에 tartrazine의 분해에 대한 광촉매능을 평가하였다.

2. 실험방법

2-1. ZnO의 제조

ZnO 침전 분말은 Fig. 1과 같은 합성장치를 이용하여 알칼리용액에 아연용액을 반응시켜 직접 산화아연을 얻는 액상 수열합성법으로 다음과 같이 제조하였다. 1,000 mL 크기의 pyrex 재질로 된 분리형 4구 플라스크 반응기에 온도계, 교반기를 장착하고, 암모니아수의 기

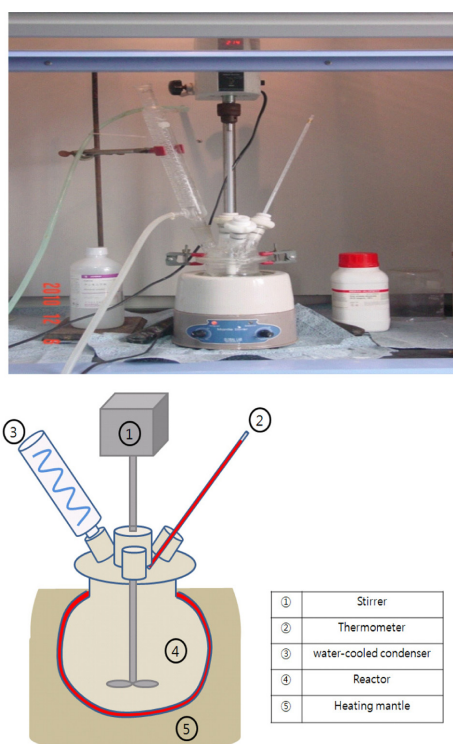


Fig. 1. Experimental apparatus for ZnO precipitation synthesis.

화를 방지하기 위한 냉각기와 반응용액 주입용 테프론 개폐구를 장착한 다음 1 kW 용량의 mantle heater에 장치하였다.

먼저 pH가 조절된 암모니아수 300 mL를 용액 주입용 개폐구를 통해 반응기에 주입하여 교반하에 일정 온도로 가열하고, 일정 농도의 zinc acetate 수용액 100 mL를 1회용 피펫으로 여러 차례에 걸쳐 분사하듯이 분무 주입하여 일정시간 반응시켰다. 반응 후 합성된 침전물은 진공펌프에 연결된 분리형 진공여과장치를 이용하여 0.45 μm 크기의 막여과지로 여과한 후 진공건조기로 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 시간 건조하여 ZnO 침전물을 얻었다.

Zinc acetate 농도가 1 M로 고정된 조건에서 암모니아수의 pH를 11.0, 11.2, 11.4, 11.6, 11.8 및 12의 범위에서 실험하여 pH의 영향을 측정하였고, 암모니아수의 pH가 11.2로 고정된 조건에서 zinc acetate 농도를 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0 M로 변화시켜가며 침전형성에 대한 zinc acetate 농도의 영향을 측정하였으며, 또한 용액 주입의 순서에 따른 ZnO 합성의 영향을 검토하였다. 반응온도는 70, 80 및 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위로 실험하였다.

합성결과 얻어진 침전물의 결정성은 XRD(Rigaku D/Max 2500)로 확인하였으며, 입도분포측정기(SALD-2001)를 이용하여 침전물 입자의 입도분포를 측정하였고, 침전물의 표면형상은 SEM(Hitachi S-2700)으로 확인하였다.

2-2. Tartrazine의 광분해

합성된 ZnO의 광촉매로서의 성능을 확인하기 위하여 Fig. 2와 같은 광분해 실험장치를 조립하여 숯산계 음이온 구조를 가지는 황색 색소인 tartrazine에 대한 ZnO의 광분해능을 측정하였다[14,15].

용량 1,000 ml 크기의 원통형 유리 반응기와 주파장 254 nm, 출력 4 W인 침지형 램프(Philips, UV-C형) 및 자석식 교반기 등 세 부분으로 구성된 장치를 자외선의 외부 유출과 외부광의 유입을 방지하기 위해 밀폐된 스티로폼 챔버 내에 설치하여 분해실험하였다.

20 ppm으로 조제된 tartrazine 용액 1 l를 반응기 내에 주입하고, 격

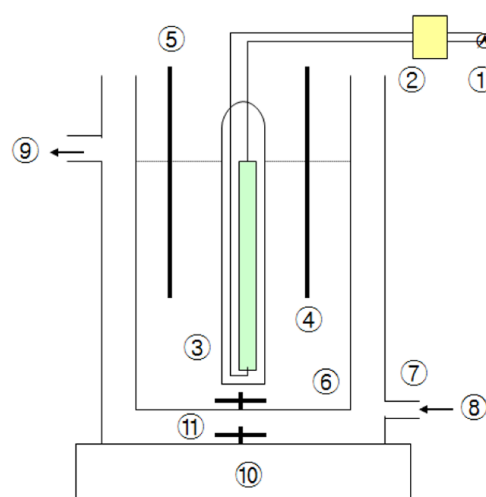


Fig. 2. Photocatalytic degradation apparatus.

- | | |
|-----------------|----------------------|
| 1. Power | 7. Water Jacket |
| 2. Power Supply | 8. Water Inlet |
| 3. UV-Lamp | 9. Water Outlet |
| 4. Thermometer | 10. Magnetic Stirrer |
| 5. Sampling Pot | 11. Spin Bar |
| 6. Reactor | |

렬하게 교반하며 앞서에서 합성된 ZnO 분말 1g을 투입하여 현탁상태를 유지한 채 UV광원으로부터 자외선을 조사하여 tartrazine의 분해를 실험하였다. 반응 중 일정 시간 간격으로 램프 전원을 끄고 반응기 중앙에서 현탁액 시료를 신속히 채취하여 원심분리기(한일, MF-80)로 2500 rpm에서 1시간 동안 원심분리한 후 상등액을 취하여 UV분광기(Jasco, V-570)로부터 파장 426 nm에서 tartrazine의 잔류농도를 측정하였다. 시료를 채취한 후에는 즉시 램프의 전원을 켜 반응의 연속성을 유지하고자 하였다. Tartrazine용액의 pH는 11.1, 11.2 및 11.4로 조정하여 실험하였고, 반응기 외벽에 jacket을 설치하여 냉각수를 흘리며 반응온도를 30 °C로 일정하게 유지시켰다.

3. 결과 및 고찰

3-1. ZnO의 확인

반응온도 80 °C에서 pH 11.2의 암모니아수와 1 M의 zinc acetate로부터 합성된 ZnO 분말의 대표적인 X선 회절 분석결과는 Fig. 3과 같았다. 액상 균일침전법에 의한 산화아연 생성은 반응조건에 따라 다소 차이는 있으나 hydroxyl ion의 영향으로 먼저 Zn(OH)₂가 생성되고 고온의 건조로부터 ZnO로 바뀌지만 본 연구에서의 수열합성에서는 Fig. 3과 같이 Zn(OH)₂나 수화물의 생성없이 바로 ZnO의 산화물 형태로 얻어짐을 알 수 있었다.

3-2. ZnO 입도분포

3-2-1. pH의 영향

암모니아수와 zinc acetate로부터 ZnO의 합성시 침전의 생성과 입자의 크기 및 형상 등에 미치는 공정변수로는 암모니아 수용액의 pH, 출발물질인 zinc acetate의 농도, 두 용액의 혼합방식, 합성온도 및 교

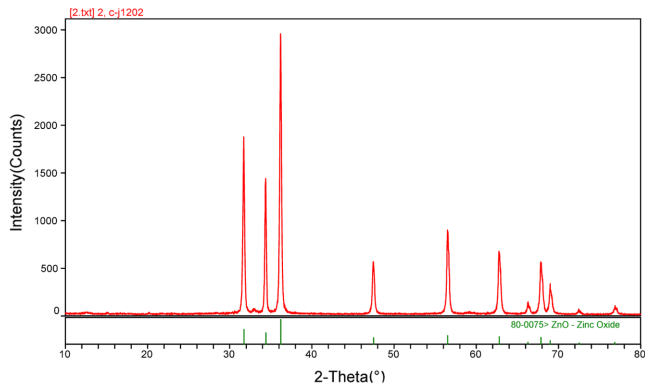


Fig. 3. XRD pattern of ZnO powder synthesized at 80 °C, pH=11.2.

반형태 등을 들 수 있다[16]. 먼저 zinc acetate의 농도를 1 M로 일정하게 유지하고 암모니아수 용액의 pH를 변화시키며 합성한 ZnO입자의 형상을 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4의 SEM 결과 생성 ZnO 입자는 모두 침상막대형 구조를 보였으며, 수용액의 pH가 11.2인 a)의 경우 평균입자 크기가 가장 작고, 그 분포도 균일하였다. 그러나 pH가 높아질수록 결정의 평균크기는 증가하였다.

Fig. 4의 ZnO 입자의 평균크기 분포를 입도분석기로 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. pH 11.2에서 평균 크기가 10.78 μm로서 가장 작았으며, 11.4, 11.6, 11.8 및 12.0으로 pH가 증가할수록 입자 평균크기는 16.13, 34.95, 68.88 및 71.60 μm로 증가하였다. 입자 크기가 작을수록 표면활성이 클 것이므로 이후의 실험에서는 암모니아수용액의 pH는 11.2로 하였다. 그러나 pH 11.0에서는 34.07 μm의 값으로서 pH 감소에도 불구하고 평균크기는 오히려 큰 것으로 나타났다. 이러한 현상은 수용액 중의 잔류 금속 이온의 최저농도가 pH에 따라 변하는 것과 관계가 있을 것으로 생각된다.

3-2-2. Zinc acetate 농도의 영향

반응온도 80 °C에서 암모니아수의 pH를 11.2로 고정된 조건에서 zinc acetate 농도를 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0 M로 변화시켜 침전형상에 대한 zinc acetate 농도의 영향을 측정한 결과 ZnO의 SEM 형상은 Fig. 6과 같이 나타났다. 그림 a)에서 보여 지듯이 zinc acetate 농도 0.6 M에서는 ZnO 분말들이 작은 입자로서 골고루 분산되었으나 0.8 M에서는 ZnO 분말들이 서로 응집되어 입자크기가 더 큰 것으로 확인되

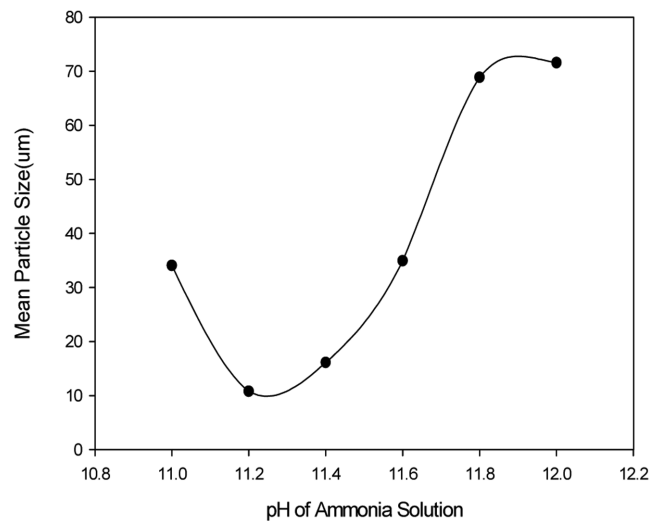


Fig. 5. pH effect on the mean particle size of ZnO (Conc. of zinc acetate=1.0 M, Temp. 80 °C).

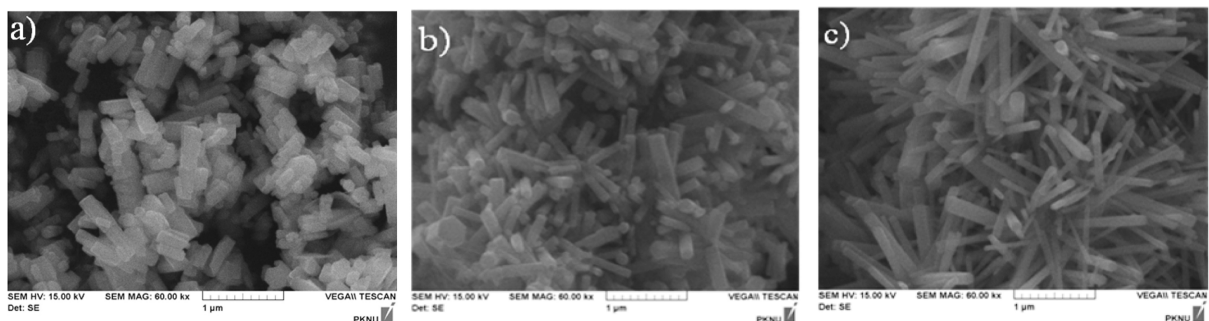


Fig. 4. SEM photos of ZnO synthesized at different pH (Conc. of zinc acetate=1.0 M, Temp. 80 °C). (a) pH=11.2, (b) pH=11.4, (c) pH=11.6.

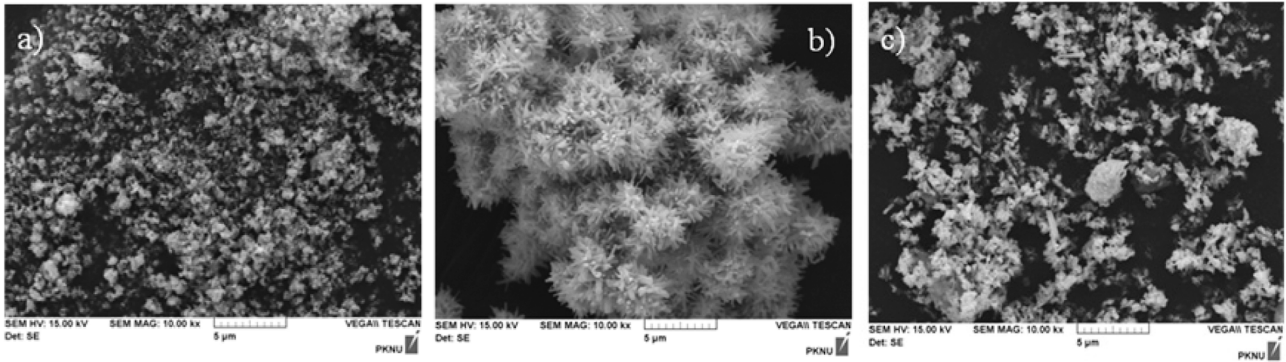


Fig. 6. SEM photos of ZnO synthesized at various zinc acetate concentration (pH=11.2 Temp=80 °C, (a) 0.6 M, (b) 0.8 M, (c) 1.0 M).

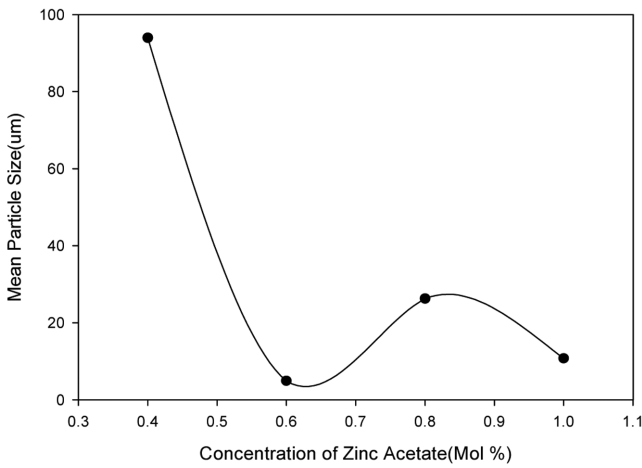


Fig. 7. Effect of zinc acetate concentration on the mean particle size of ZnO.

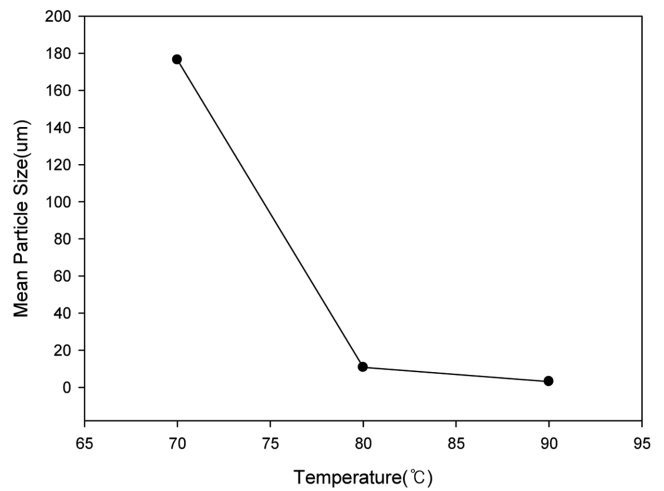


Fig. 8. Effect of temperature on the ZnO average particle size. pH=11.2 Temp=80 °C.

었다. 이는 Kim 등[17]이 저전압용 형광체로서의 ZnO 분체 합성시 pH 11.8에서 zinc acetate 농도 0.6~0.8 M 범위에서 응집에 의해 이차입자상으로 관찰된 것과 동일한 결과였다.

Zinc acetate의 농도에 따른 ZnO 입자의 입도분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 농도 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0 M에서 얻어진 입자의 평균크기는 93.94, 4.928, 26.26 및 10.78 μm로 얻어졌다. 농도 0.4 M에서는 반응물의 함유량이 너무 작아 합성이 원만하지 못하여 평균입도가 큰 것으로 사료된다. 0.6, 0.8, 1.0 M의 농도 범위에서 평균입도는 30 μm 미만으로 나타났다. 0.6 M에서는 최소 크기 1.75 μm로부터 최대 크기 5.91 μm의 범위를 나타내었고, 농도 1.0 M에서는 10.78 μm로 얻어졌으나, zinc acetate 농도 0.8 M에서는 26.26 μm로 얻어졌다. 이는 앞서 Fig. 6의 결과에서와 같이 반응 도중 입자간 응집으로 인하여 큰 분포를 가진 것으로 생각된다.

3-2-3. 반응온도의 영향

암모니아수 용액의 pH를 11.2로 고정하고, 1 M의 zinc acetate 농도하에 반응온도 70, 80, 및 90 °C의 범위에서 합성하여 온도변화에 따른 입도변화를 측정된 결과 Fig. 8과 같이 도시되었다.

반응온도 70 °C에서는 ZnO 입자의 평균크기가 176.4 μm로 상당히 크게 나타났으며, 80, 90 °C에서의 평균 크기는 각각 10.78 및 3.133 μm였다. 이들 합성물의 SEM 측정 결과를 Fig. 9에 70 °C와 90 °C의 결과를 나타내었다. 반응온도 90 °C인 b)에서는 비교적 고른 분포를 보이고 있음을 알 수 있으나 70 °C의 결과인 그림의 a)에서는 입자 크기가 큰 것을 확인할 수 있다.

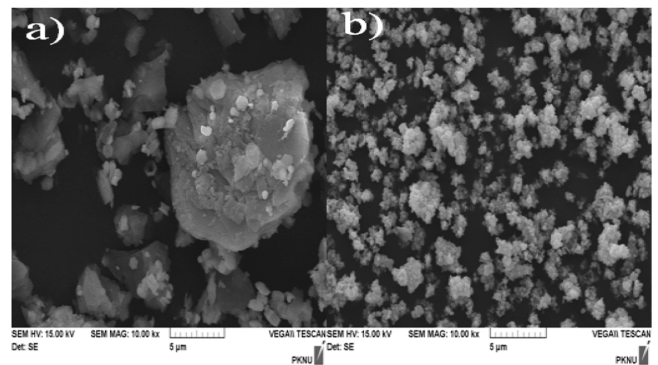


Fig. 9. SEM photos of ZnO synthesized with reaction temperature (pH=11.2, zinc acetate conc.=1 M, Reaction Temp.=a) 70 °C, b) 90 °C).

3-2-4. 혼합순서의 영향

암모니아수 용액과 zinc acetate의 혼합 방법에 따른 입자 크기의 영향을 검토하였다. 먼저 pH가 11.2로 조절된 암모니아수 용액을 반응 모액으로 하고 여기에 1.0 M의 zinc acetate를 분무 주입하여 80 °C에서 반응한 결과는 앞서와 같이 평균 크기가 10.78 μm였으나, 이에 비해 zinc acetate를 반응 모액으로 하고 여기에 암모니아수 용액을 투입한 경우에는 평균 입자 크기가 Table 1과 같이 32.97 μm로서 앞서의 10.78 μm에 비해 약 3배의 크기로 얻어졌다. 이것은 zinc acetate를 반응 모액으로 하고, 소량의 암모니아수가 주입되면 반응

Table 1. Comparison of effect of mixing method on the average particle size of ZnO

	NH ₄ OH+Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ +NH ₄ OH
Mean particle size (μm)	10.78	32.97

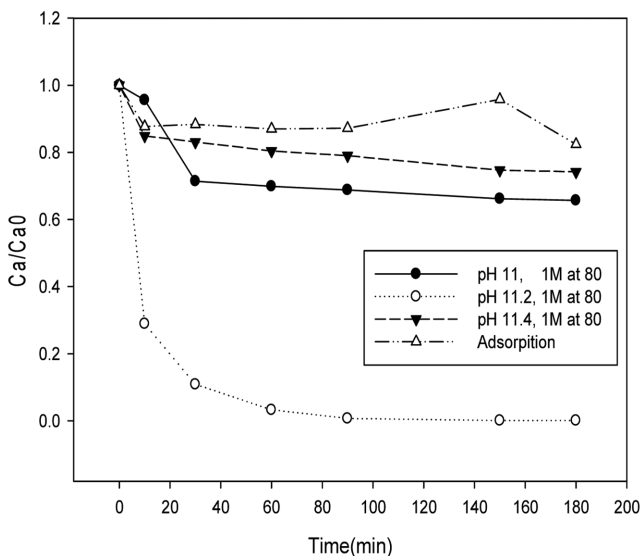
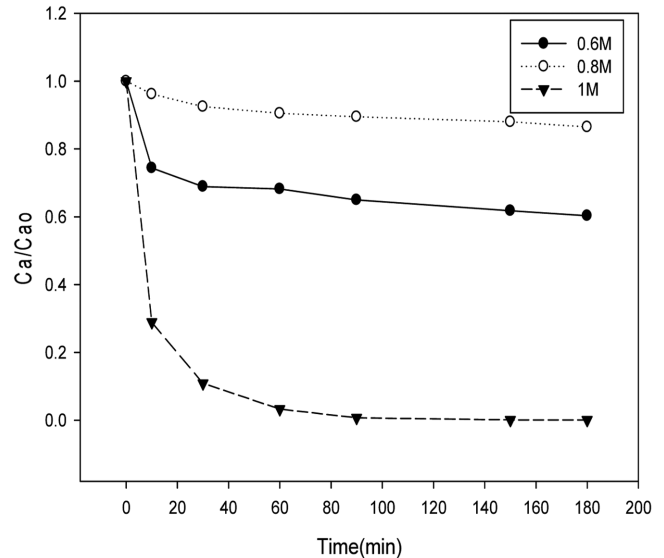
에 관여한 zinc acetate 외에 잉여의 acetate는 용매로서 작용하며 적은 양의 암모니아수에 반응한 zinc acetate에 추가로 응집되어 입자의 크기가 증가하고 용매로서의 작용이 감소하기 때문으로 생각된다.

3-3. ZnO에 의한 tartrazine의 광분해

합성된 ZnO의 광촉매로서의 성능을 확인하기 위하여 UV 조사하에 tartrazine의 광분해를 측정하였다. Tartrazine은 식품용으로는 황색 4호로 명명되고 있지만 염화물 측정용 생화학적 흡착지시약이나 외용 의약품 및 화장품용 등으로도 사용되는 물질이며, 염색산업에서는 모직물이나 면직물용 염료, 종이나 피혁 등의 염색에 사용되는 내광성이 뛰어나고 내화학적 강하여 분해처리가 용이하지 않으며, 특히 알칼리에 의해 적색도가 증가하는 성질을 가진 물질이다. 폐수 중에 포함되어 방류될 경우 착색에 의한 차광 등의 영향으로 수중생물의 생장에 장애를 초래하는 등 생태계에 악영향이 우려되므로 효과적인 분해가 요구되는 물질이다[15,18].

Tartrazine 농도 20 ppm의 부하에서 합성한 ZnO를 1 g 주입하고, 3시간 동안 UV를 조사하며 tartrazine의 농도변화를 측정할 결과 Fig. 10 및 11과 같이 나타났다. Fig. 10은 온도 80 °C, zinc acetate 농도 1 M 하에 암모니아 수용액의 pH 변화에 따른 합성 ZnO를, 그리고 Fig. 11은 온도 80 °C, 암모니아 수용액의 pH 11.2의 조건에서 zinc acetate 농도변화에 따른 합성 ZnO를 각각 사용한 결과이다.

Fig. 10과 11에서 보는 바와 같이 합성한 ZnO는 광분해능이 있음을 알 수 있다. 특히 Fig. 10에서 pH 11.2에서 합성한 ZnO를 사용한 경우 tartrazine의 농도 감소가 급격하여 분해시간 30분과 60분에 각각 89%와 97%의 분해능을 보여 ZnO의 광촉매능이 우수하였다. 이것은 합성시 입자의 분산이 고르고 평균 입자 크기가 작아 광촉매능이 높은 것으로 생각된다. 한편 ZnO의 광촉매능 이외에 ZnO 입자 표면의 흡착에 의해 농도감소가 동반되는지 여부를 확인하기 위하여

**Fig. 10. pH effect of ammonium hydroxide in ZnO synthesis on photocatalytic degradation of tartrazine.****Fig. 11. Effect of zinc acetate concentration in ZnO synthesis on photocatalytic degradation of tartrazine.**

동일한 조건에서 UV를 조사하지 않고 ZnO 입자만에 의한 흡착실험을 한 결과 tartrazine의 농도가 약 17 ppm까지는 감소하고, 더 이상 감소하지 않는 것으로 확인되었다. 이로부터 합성한 ZnO는 흡착의 효과보다는 광분해의 효과가 아주 큰 것으로 생각된다.

Fig. 11에서 zinc acetate의 농도가 1 M인 경우의 ZnO에 의한 농도감소가 가장 급격하여 광촉매능이 우수한 것으로 확인되었다. 앞서 평균 입자크기 비교에서 zinc acetate의 농도 0.6과 1.0 M에서의 입도평균은 각각 4.928과 10.78 μm로서 0.6 M의 ZnO분말이 더 작은 입자크기를 나타내었으나, 광분해능에서는 1.0 M의 농도에서 합성한 ZnO가 더 활성화된 것이라 생각된다.

4. 결 론

암모니아수와 zinc acetate로부터 수열합성법으로 ZnO를 합성하고, 반응온도, 암모니아수의 pH와 zinc acetate의 농도 및 반응물 혼합방법에 따른 ZnO 입자 크기분포를 측정하였으며, tartrazine의 광분해 촉매로서의 성능을 확인하였다.

합성된 ZnO입자는 침상 막대형 구조로서 용액의 pH가 높을수록 ZnO입자의 평균 크기는 증가하였으며, zinc acetate의 농도가 증가할수록 그리고 반응온도가 증가할수록 입자의 크기는 감소하였고, 암모니아수 주입 후에 zinc acetate를 첨가하였을 경우 더 작은 입자를 얻을 수 있었다. 실험범위 내에서 가장 작은 크기의 ZnO 입자의 생성을 위한 최적조건은 암모니아수의 pH 11.2, zinc acetate의 농도 0.6 M, 반응온도 90 °C 였으며, 이 때의 ZnO 입자 평균크기는 3.133 μm이었다. 합성온도 80 °C, zinc acetate 농도 1 M 및 암모니아수 수용액의 pH 11.2의 조건에서 합성된 ZnO에 의한 tartrazine의 광촉매 분해는 분해시간 60분에서 약 97%의 분해율을 보임을 알 수 있었다.

참고문헌

- Ju, C. S., Lee, M. K. and Hong, S. S., "The Effect of Precipitation Conditions on the Shapes and Size Distributions of Zinc

- Oxide Particles Prepared by Homogeneous Precipitation,” *HWAHAK KONGHAK*, **35**(5), 655-660(1997).
- Jose, J. and Abdul Khadar, M., “Impedance Spectroscopic Analysis of ac Response of Nanophase ZnO and ZnO-Al₂O₃ Nanocomposites,” *Nanostruct. Master.*, **11**(8), 1091-1099(1999).
 - Jose, J. and Abdul Khadar, M., “Role of Grain Boundaries on the Electrical Conductivity of Nanophase Zinc Oxide,” *Master. Sci. Eng. A.*, 304-306, 810-813(2001).
 - Jose, J. and Abdul Khadar, M., “Role of Grain Boundaries on the Electrical Properties of ZnO-Ag Nanocomposites: An Impedance Spectroscopic Study,” *Acta Mater.* **49**, 729-735(2001).
 - Morales, A. M. and Lieber, C. M., “A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires,” *Science*, **279**, 208(1998).
 - Han, W., Fan, S., Li, Q. and Hu, Y., “Synthesis of Gallium Nitride Nanorods Through a Carbon Nanotube-confined Reaction,” *Science*, **277**, 1287(1997).
 - Li, J. Y., Chen, X. L., Qiao, Z. Y., Cao, Y. G. and Lan, Y. C., “Formation of GaN Nanorods by a Sublimation Method,” *J. Cryst. Growth*, **213**(9), 408(2000).
 - Yang, P. and Lieber, C. M., “Nanostructured High-temperature Superconductors: Creation of Strong-pinning Columnar Defects In Nanorod/superconductor Composites,” *J. Mater. Res.*, **12**(11), 2981(1997).
 - Pan, Z. W., Dai, Z. R. and Wang, Z. L., “Nanobelt of Semiconducting Oxides,” *Science*, **291**, 1947(2001).
 - Huang, M. H., Wu, Y., Feick, H., Tran, N., Weber, E. and Yang, P., “Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport,” *Adv. Mater.*, **13**, 113(2001).
 - Yoo, B. K., Park, Y. W., Kang, C. Y., Kim, J. S. and Yoon, S. Y., “Synthesis of 3D Nanostructured Flower-like ZnO Architecture on ZnO Thin-film by Hydrothermal Process,” *J. Korean Inst. Elec. Electron. Mat. Eng.*, **22**(1), 884(2009).
 - Kim, K. B., Kim, C. I., Jeong, Y. H., Lee, Y. J. and Paik, J. H., “Growth, Structural and Optical Properties of c-axis Oriented ZnO Nanorods Array by Hydrothermal Method,” *J. Korean Inst. Elec. Electron. Mat. Eng.*, **23**(3), 222(2010).
 - Ju, C. S., Lee, H. G., Jeong, Y. O., Chun, C. H. and Hwang, D. K., “The Preparation of Zinc Oxide Fine Particles by Homogeneous Precipitation Method,” *HWAHAK KONGHAK*, **33**(4), 437-444(1995).
 - Jeong, K. S., “A study on the Decomposition of Water Soluble Dyes by UV/TiO₂,” *J. Environmental Sciences*, **12**(3), 319-324(2003).
 - Jeong, K. S., “Photodecomposition of Tar Colorant With Zinc Oxide Suspension,” *J. Environmental Sciences*, **15**(12), 1155-1161(2006).
 - Takada, T., “Effect of pH Values on the Formation and Solubility of Zinc Compounds,” *Bull. Inst. Chem. Res.*, **56**(5), (1978).
 - Kim, B. C., Park, Z. H., Shin, H. S., Lee, S. K. and Lee, B. K., “Synthesis of ZnO Powder by Precipitation Method and Its Cathodoluminescence Properties,” *J. Korean Ceramic Society.*, **35**(2), 107-114(1998).
 - Jeong, K. S., Na, S. E. and Lee, H. S., “Photocatalytic Degradation of Tartrazine using UV/TiO₂,” *Korean Soc. Coll. Edu.*, **5**(2), 183-188(2004).