

수열합성법에 의한 산화아연의 제조와 광분해 특성

정상구* · 나석은* · 김시영** · 주창식*†

*부경대학교 화학공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산 100번지
**부경대학교 기계시스템공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산 100번지
(2012년 6월 4일 접수, 2012년 7월 12일 채택)

Preparation of Zinc Oxide by Hydrothermal Precipitation Method and their Photocatalytic Characterization

Sang-Gu Jeong*, Seok-Eun Na*, 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

(Received 4 June 2012; accepted 12 July 2012)

요 약

수열합성법을 이용하여 zinc acetate와 암모니아수를 80 °C의 고온에서 침전 반응시켜 광촉매용 산화아연 입자를 제조하였다. 암모니아수의 pH, 전구체인 zinc acetate의 농도 변화가 산화아연 입자의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 암모니아수 pH 11, zinc acetate의 농도 1.0 M, 침전반응온도 80 °C의 조건에서 제조된 산화아연이 평균 입경 3 μm로 가장 작았으며, SEM과 XRD 분석을 통하여 육방정계의 봉상 막대형, Anatase 형태의 산화아연이 제조됨을 확인할 수 있었다. DRS와 PL 분석을 통하여 제조된 산화아연이 200~400 nm의 자외선 영역에서 활성을 나타냄을 확인하였고, 자외선 조사 하에서 광분해 실험을 수행한 결과 산화아연은 3시간 동안 식용색소인 Brilliant blue FCF를 57%까지 분해할 수 있었다.

Abstract – Photocatalytic zinc oxide powders were prepared from precursor zinc acetate and ammonia solution at elevated temperature, 80 °C, by hydrothermal precipitation method. The effect of operating parameters, pH of ammonia solution and concentration of zinc acetate solution, on the characteristics of zinc oxide powders were experimentally examined. Zinc oxide powders prepared at the conditions of pH 11, zinc acetate concentration of 1.0 M, precipitation temperature of 80 °C, showed smallest average particle diameter of 3 μm. SEM and XRD analysis confirmed that prepared zinc oxide has hexagonal rods structure, and Anatase type crystallinity. In addition, DRS and PL analysis showed that the zinc oxide has activity at the range of 200~400 nm of UV light. And the zinc oxide decomposed 57% of a food-color stamp Brilliant blue FCF for 3 hours under the UV radiation.

Key words: Zinc Oxide, Hydrothermal Precipitation Method, Photoluminescence Brilliant blue FCF

1. 서 론

나노구조 물질은 크기효과와 양자구속효과로 인하여 독특한 전기적, 광학적, 자기적 특성을 나타내므로 반도체 소자에 응용하기 위한 폭넓은 연구가 진행되고 있다. 그 중에서도 산화아연은 2~4족 화합물 반도체로 6방정계의 결정구조를 가지며, 비저항이 결정성장 조건에 따라 폭넓게 변하는 전형적인 n-type형 반도체이다. 그리고 넓은 밴드갭(3.37 eV)에너지와 60 meV의 높은 여기자 에너지(excitation binding energy) 때문에 자외선 영역에서 발광특성을 나타

내며[1,2], 반도체 저항소자, LED, 촉매, 가스센서 등 많은 부분에서 사용되고 있다. 이러한 특성으로 인하여 이를 합성하기 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[3-5].

나노 구조체는 열증착법(thermal evaporation method)[6], 기상-액상-고상법(vapor-liquid-solid method)[7], 기상이송법(vapor transport method) [8], 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition method) [9], 화학기상증착법(chemical vapor deposition method)[10], 유기 금속 기체 성장법(metalorganic vapor-phase epitaxial growth method) [11], 수열합성법(hydrothermal method) [12] 등 다양한 방법으로 합성되고 있다. 이런 다양한 합성법 중에서 수열합성법은 비교적 저온에서 간단하고 쉽게 1차원 나노구조체를 합성할 수 있기 때문에

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

산업에서의 응용 가능성이 매우 높아 나노 구조체의 합성에 많이 활용된다[13].

Brilliant blue FCF (Hilton Davis 사)는 청색 1호 색소로서 $C_{37}H_{31}O_9N_2S_3Na_2$ 의 화학식을 가지며 술포산계 음이온 구조를 가지는 화합물로서, 분자량 792.87인 식용 청색 1호인 색소이다. 금속광택이 있는 붉은색을 띤 가루로서 냄새가 없으며 물에 용해되어 푸른색을 나타낸다. 또한 내열성, 내산성, 내광성, 내염성, 내알칼리성, 내환원성이 매우 우수하며 타르타르산, 시트르산에도 안정하여 다른 색소에 비해 안정한 색소이다. 다만 그 수용액은 금속염에 의해서 서서히 침전을 생성하므로 식품에 사용할 때는 금속염을 많이 함유하고 있는 식품을 제외하고 많은 식품에 사용이 가능하다.

Brilliant blue FCF를 함유한 폐수의 처리에는 응집이나 흡착 등의 물리적 방법이 사용되고 있는데, 이 방법은 2차 오염을 유발할 수 있다. 최근 들어 brilliant blue FCF를 함유한 폐수의 효과적인 처리 방법으로 유기색소를 함유하거나 난분해성 물질의 처리에 효과적인 자외선과 광촉매에 의한 광촉매 분해 반응이 적용되고 있다.

산화아연의 대표적인 합성 방법인 수열 합성법은 액상에서 수산화기(-OH)를 포함한 수산화 화합물을 합성한 후, 이를 고온에서 소성하여 산화아연 입자를 얻는 방법[14]인데, 이 방법으로는 두 단계의 공정이 필요하다. 그러나 본 연구에서는 공정을 단축하기 위하여, 고온에서 침전반응을 진행시켜 직접 산화물을 합성하였다. 산화아연 전구체인 zinc acetate 용액의 농도와 석출매체인 암모니아 수용액의 pH를 조절하여 고온에서 직접 산화아연을 제조하고, 이들 변수들이 산화아연 입자의 결정화도, 평균 입자 크기 및 형상, 분광학적 특성, 광촉매 분해 특성에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다.

2. 실험

2-1. 산화아연의 제조

광촉매용 산화아연 입자의 제조를 위한 출발 물질로는 zinc acetate (Sigma Aldrich) 수용액과, 암모니아수(Junsei)를 사용하였다. 먼저 암모니아 수용액의 pH를 고정시킨 후 일정량을 반응기에 넣고 80 °C까지 가열한 후 농도를 조절한 zinc acetate 수용액을 반응기 내로 분무 주입하였다.

암모니아수의 pH는 원액에 증류수를 첨가하여 pH를 11~12까지 조절하여 반응기에 300 mL의 양을 주입하였다. 여기에 1.0 M의 zinc acetate 수용액 100 mL를 여러 차례에 나누어 분무하여 침전물을 얻음으로써 pH 변화에 따른 제조특성을 관찰하였다.

Zinc acetate 농도에 따른 변화를 관찰하기 위하여 암모니아 수용액을 pH 11.2로 고정된 후, 전구체인 zinc acetate의 농도를 0.4~1.0 M로 변화시키면서 실험하였다.

실험장치로는 이전 연구[15]에서와 동일하게 분리형 사구 플라스크와 heating 맨틀을 주 반응장치로 사용하였고, 용액의 균일한 혼합을 위해 교반기를, 고온에서 암모니아 수용액의 기화를 막기 위해 콘덴서를 각각 설치하였다. Zinc acetate 수용액을 분무하여 산화아연을 직접 제조하였으며, 실험 중 온도변화를 측정하였다. 합성된 산화아연 침전물은 진공펌프를 연결한 분리형 진공여과장치에 0.45 μ m 셀룰로오스 멤브레인 필터(세공크기 0.45 μ m)로 여과 후 진공건조기에서 24시간 건조 후 산화아연 입자를 얻었다.

제조된 산화아연 입자의 크기와 형상을 입도분포측정기(Laser

Diffraction Particle Size Analyzer, Beckman Coulter (USA), LS 13320)와 주사현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi (Japan), S-2700)을 통해 관찰하였고, 산화아연 침전물의 결정성을 X-선 회절분석기(X-ray Diffractometer, Rigaku (Japan), D/MAX 2500)로 확인하였다

2-2. 산화아연의 광분해 특성

제조된 산화아연 입자의 흡광도는 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) (Varian Cary 100, USA)를 이용하여 측정하였다. 흡광도 측정용 시편은 일정량의 산화아연 입자를 에탄올에 혼합하여 초음파로 24시간 분산시킨 후, 2.5 mm×7.5 mm의 슬라이드 글라스 표면에 같은 두께로 코팅하여 제조하였다.

제조된 산화아연 입자의 분광학적 특성의 측정에는 Photoluminescence spectrophotometer (PL, Hitachi F-4500, Japan)를 사용하였다. PL은 일정 세기의 광원 하에서 빛을 받은 전자가 바닥상태에서 여기상태로 이동한 후 다시 바닥상태로 돌아갈 때 방출하는 빛 에너지를 흡수함으로써 전하 운반체의 포집효율 및 촉매 입자 내부에서 생기는 전자/전공쌍의 거동을 분석하는 방법이다. 산화아연 입자에 대하여 광의 파장은 300 nm로 조사하였으며, 입자가 방출하는 발광 에너지는 300~500 nm 범위에서 측정하였다.

또한, 광분해 특성을 파악한 후 광촉매로서의 분해능을 파악하기 위하여 Brilliant blue FCF 수용액의 광분해 실험을 실시하였다.

Brilliant blue FCF의 광분해 실험에도 이전 연구[15]에서와 동일한 장치를 사용하였다. 용량 1 l 크기의 원통형 유리 반응기와 주파장 254 nm, 출력 4W인 침지형 램프(Philips, UV-C형) 및 자석식 교반기 등 세 부분으로 구성된 장치를 자외선의 외부 유출과 외부광의 유입을 방지하기 위해 밀폐된 스티로폼 용기 내에 설치하여 제조된 산화아연의 색소 분해능을 실험하였다.

20 ppm의 Brilliant blue FCF 용액 1 l를 반응기 내에 주입하고, 격렬하게 교반하면서 제조된 산화아연 분말 1 g을 투입하였다. 현탁 상태에서 UV 광원으로부터 자외선을 조사하여 광분해를 시도하였다[16,17]. 광분해 반응 중 일정 시간 간격으로 램프 전원을 끄고 반응기 중앙에서 현탁액 시료를 신속히 채취하고, 원심분리기(한일, MF-80)로 2,500 rpm에서 1시간 동안 원심 분리한 후 상등액을 취하여 UV분광기(Jasco, V-570)를 사용하여 파장 408 nm에서 Brilliant blue FCF의 잔류농도를 측정하였다. 시료를 채취한 후에는 즉시 램프의 전원을 켜 반응의 연속성을 유지하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 산화아연의 제조

Fig. 1은 80 °C에서 제조한 산화아연 입자의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1을 보면 각 peak들이 김의 연구[18]에서 확인한 JCPDS 상의 산화아연 표준시료의 peak들과 일치하고 있어, 본 연구에서 제조한 입자들이 수산화아연이 아니라 산화물 형태인 산화아연 입자임을 확인할 수 있다. 이는 침전물의 제조 후 소성공정을 거치는 2단계 합성이 아닌 고온의 액상에서 수열합성법으로 1단계로 산화아연 분말을 합성할 수 있다는 것을 보여준다.

수열합성법에 의한 산화아연의 생성은 다음 식에서와 같이 zinc acetate와 암모니아수로부터 Zn^{2+} 이온이 OH⁻와 직접 반응하여 수화물이 생성되고, 고온의 분위기에 의해서 산화아연이 생성되는 것

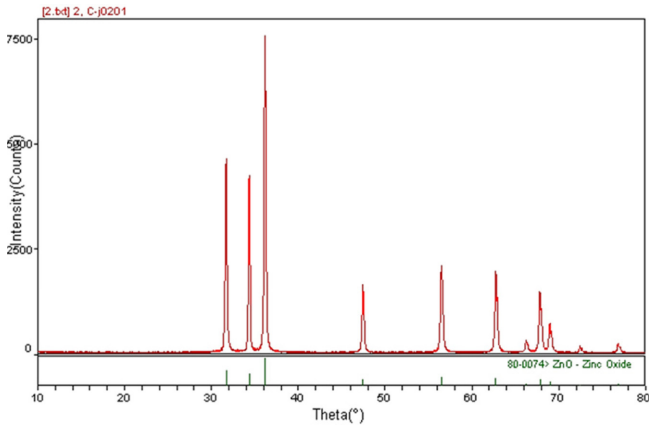


Fig. 1. XRD pattern of ZnO powder at 80 °C.

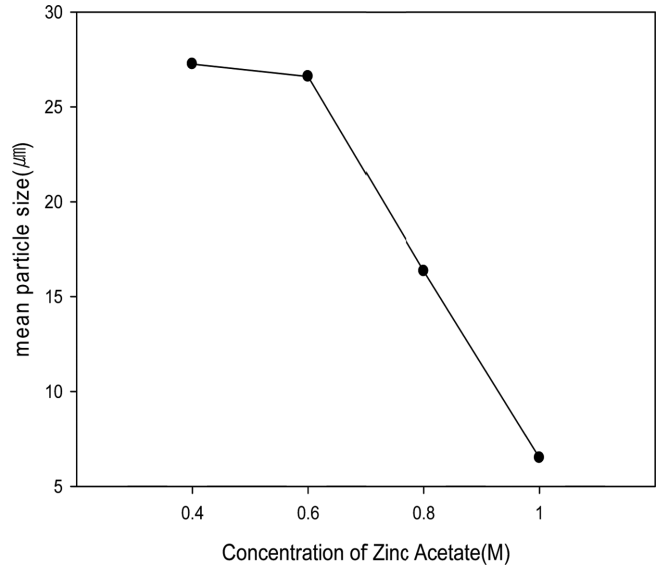


Fig. 3. Effect of concentration of zinc acetate on the mean particle size (pH of ammonia solution=11.2, Temperature=80 °C).

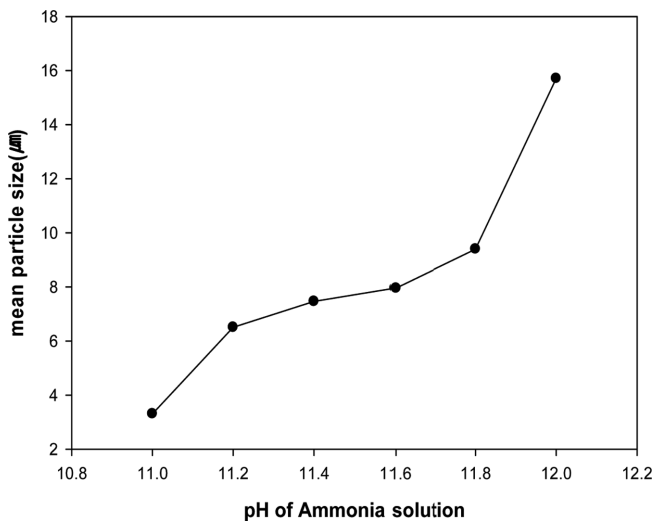


Fig. 2. Effect of pH on the mean particle size (Concentration of zinc acetate=1.0 M, Temperature=80 °C)

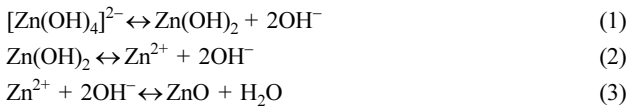
도가 증가할수록 주어진 pH에서 침전반응의 과포화도가 증가하여 핵의 형성 반응이 촉진되었기 때문인 것으로 해석된다.

3-1-2. 결정성

pH 변화에 따른 산화아연 입자의 결정성을 확인하기 위하여 XRD 분석을 행하여 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 산화아연의 특성피크는 (100), (002) 및 (101)에서 나타났으며, pH가 증가할수록 (101)피크의 크기가 감소하는 것을 알 수 있다. 입자의 결정성은 XRD peak의 크기가 증가할수록 커지므로, 이러한 결과로부터 pH가 증가하면 생성되는 산화아연 입자의 결정성이 감소한다는 것을 알 수 있었다.

전구체 zinc acetate의 농도가 산화아연 입자의 결정성에 미치는

으로 알려져 있다[19].



3-1-1. 입자의 크기

pH를 변화시켜 제조한 산화아연 입자의 평균크기를 입도분포측정기를 사용하여 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 용액의 pH가 증가할수록 산화아연의 입자 크기가 증가하였다. 이러한 현상은 pH 증가에 따른 OH⁻이온 농도의 증가로 인해 Zn(OH)₄²⁻ 이온의 형성이 촉진되고, 이 때 새로운 산화아연 입자의 핵 생성 속도보다 기 형성된 입자의 성장속도가 우세하여 입자 크기가 증가한다고 보고한 이의 연구[19]와도 일치하는 결과이다. pH 11에서 제조된 산화아연 입자의 평균 크기는 3 µm였다.

제조된 산화아연 입자의 평균 크기에 미치는 전구체인 zinc acetate 농도의 영향을 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3을 보면, zinc acetate 수용액의 농도가 증가할수록 평균 입자 크기가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 전구체 zinc acetate의 농

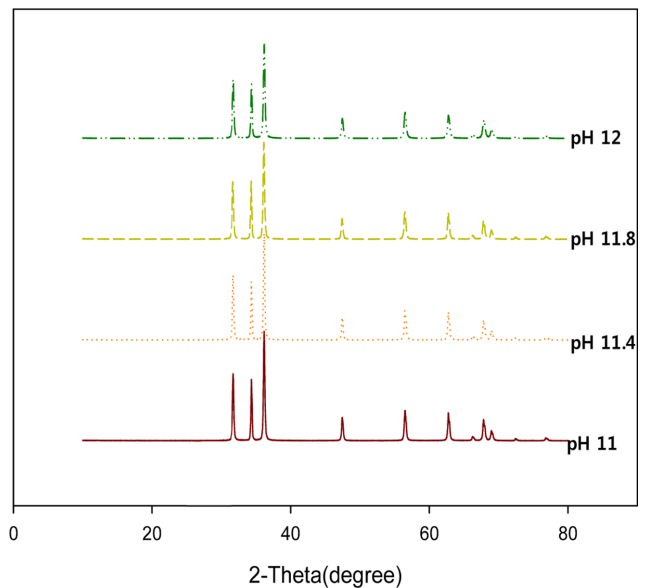


Fig. 4. XRD patterns of ZnO particles prepared at different pH (Concentration of Zinc acetate=1.0 M).

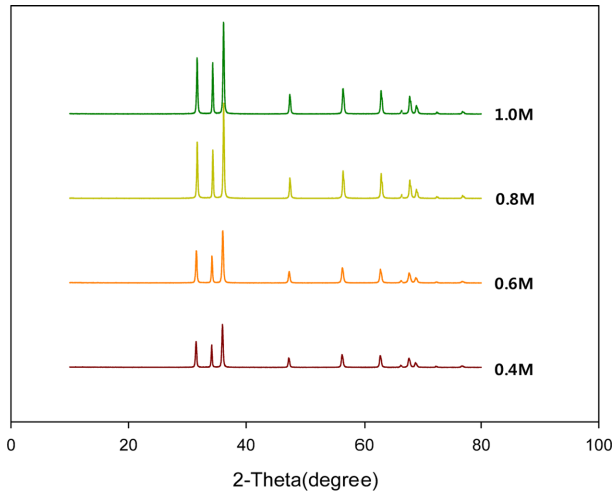


Fig. 5. XRD patterns of ZnO particles prepared at different concentration of zinc acetate (pH of ammonia solution=11.2).

영향을 나타내고 있는 XRD 분석 결과를 Fig. 5에 수록하였다.

Fig. 5를 보면, zinc acetate의 농도가 증가할수록 주요 피크들의 크기가 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 zinc acetate의 농도가 증가할수록 생성되는 산화아연 입자의 결정화도가 높아짐을 알 수 있다.

3-1-3. 입자의 형상

pH의 변화가 생성되는 산화아연 입자 형상에 미치는 영향을 조사하기 위해서, 여러 pH에서 제조된 산화아연 입자들의 SEM 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6을 보면, 제조된 산화아연 입자들은 모두 육방정계의 봉상

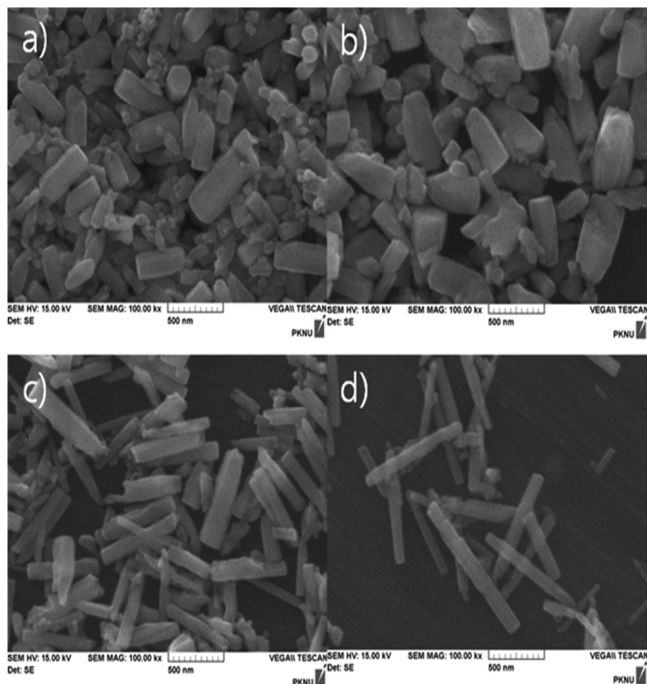


Fig. 6. SEM photos of ZnO prepared at different pH (Concentration of zinc acetate=1.0 M, Temperature=80 °C). pH=11, (b) pH=11.4, (c) pH=11.8, (d) pH=12.

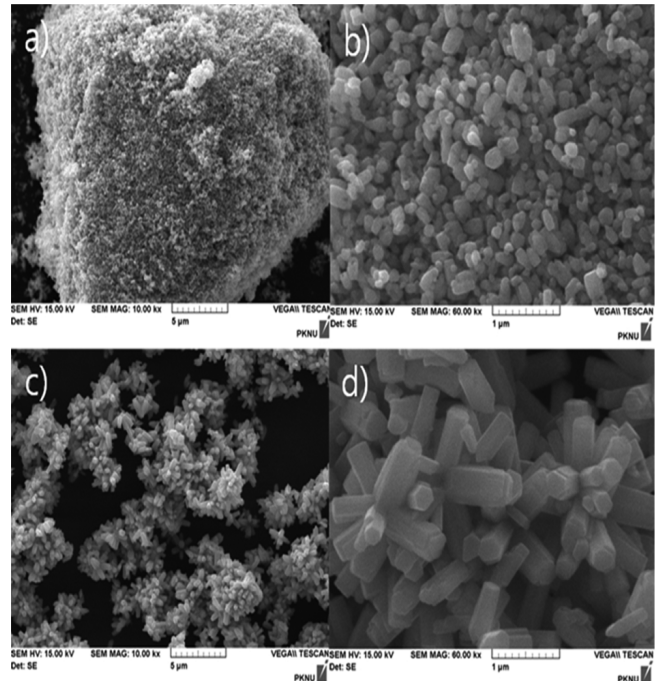


Fig. 7. SEM photos of ZnO prepared at different zinc acetate concentration (pH of ammonia solution=11.2, Temperature=8 °C). (a) 0.4 M, $\times 10000$, (b) 0.4 M, $\times 60000$, (c) 1.0 M, $\times 10000$, (d) 1.0 M, $\times 60000$.

막대형 구조로 가지고 있으며, 성장과정에서 다소 입자의 응집이 이루어졌음을 알 수 있다. 응집된 산화아연 입자의 봉상 막대형 결정은 그 크기가 100~300 nm로 측정되었다.

Fig. 7은 zinc acetate의 농도가 입자의 형상에 미치는 영향을 알아보기 위하여, zinc acetate의 농도를 달리하여 제조한 산화아연 입자들의 SEM 사진이다.

Fig. 7을 보면, 0.4 M의 zinc acetate 수용액으로 제조한 입자가 1.0 M의 수용액으로 제조한 입자보다 큰 덩어리로 응집되어 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 입도분포 분석에서 zinc acetate 수용액의 농도가 증가할수록 제조되는 산화아연 입자의 크기가 감소한다는 결과와 일치하는 것이다.

SEM 배율을 60,000배로 확대하였을 때의 사진들을 보면, 0.4 M의 zinc acetate 수용액으로 제조된 산화아연 입자들은 1.0 M의 수용액으로부터 제조된 입자들에 비하여 작은 결정들이 더욱 촘촘하게 응집되어 있다는 것을 알 수 있다.

3-2. 산화아연의 광분해 특성

3-2-1. DRS 분석

DRS는 입자 층에 입사한 빛이 입자표면에서의 산란과 입자 안으로의 투과를 되풀이한 후 다시 표면으로 확산 반사되어 나올 때의 상대확산반사율-파장곡선을 나타내어 준다.

1.0 M의 zinc acetate 수용액과 pH 11~12 범위의 암모니아수를 사용하여 조제한 산화아연 입자의 DRS 측정결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8을 보면, 본 연구에서 제조한 산화아연 입자들은 모두 자외선 영역인 400~200 nm의 파장에서 활성이 나타내고 있으며, pH의 변화에 따른 차이는 크게 나타나지 않고 있음을 알 수 있다.

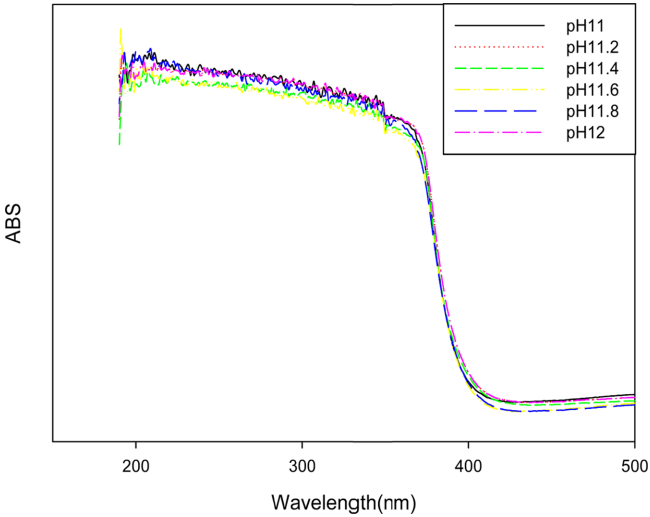


Fig. 8. DRS patterns of ZnO particles prepared at different pH (Concentration of zinc acetate=1.0 M).

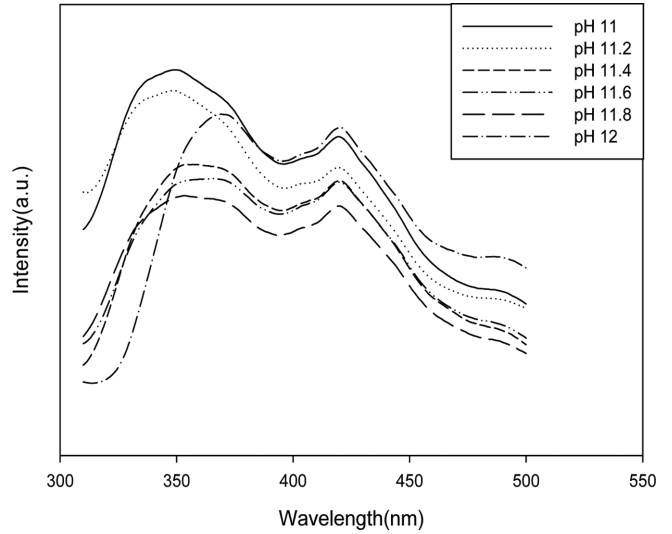


Fig. 10. PL spectra of ZnO particles prepared at different pH (Concentration of zinc acetate=1.0 M).

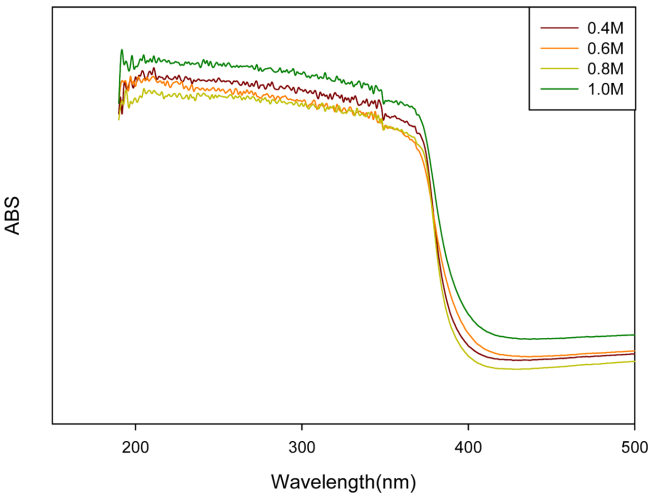


Fig. 9. DRS patterns of ZnO particles prepared at different concentrations of zinc acetate (pH of ammonia solution=11.2).

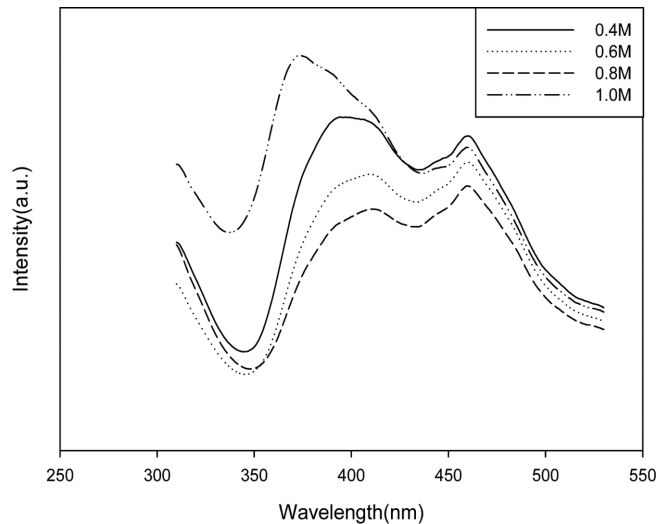


Fig. 11. PL spectra of ZnO particles prepared at different concentration of zinc acetate (pH of ammonia solution=11.2).

Fig. 9는 Zinc acetate 수용액의 농도를 변화시켜 제조한 산화아연 입자의 DRS 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 9에서도 pH 변화에 따른 결과인 Fig. 8과 같이 모두 자외선 영역인 400~200 nm에서 활성이 일어남을 알 수 있다. Fig. 9에서는 1.0 M의 zinc acetate 수용액에서 제조한 산화아연 입자가 가장 높은 활성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

이러한 결과는 Fig. 3과 7에 나타난 입자 크기와 형상에 미치는 zinc acetate 수용액의 농도 영향과 결부하여 해석할 수 있다. Zinc acetate 수용액의 농도가 증가하면 높은 과포화도로 인하여 생성되는 입자의 크기가 감소한다. 입자의 크기가 감소하면 비표면적이 증가하게 되고, 이에 따라 직접 빛을 받아 확산하는 흡광면적이 증가하여 확산반사가 촉진되기 때문인 것으로 생각된다.

흡광면적은 광촉매 활성과 깊은 관계가 있는데, 광촉매 반응에서 비표면적을 측정하는 것은 매우 어렵기 때문에, 비표면적의 단위당 반응속도보다 흡광면적을 사용하는 경우가 많다[20].

3-2-2. PL 분석

pH와 zinc acetate 수용액의 농도를 변화시키면서 제조한 산화아

연 입자들에 대한 PL을 측정하여 그 결과를 Fig. 10과 11에 각각 도시하였다.

Fig. 10을 보면, 산화아연 입자들은 모두 350~400 nm에서 높은 발광 peak를 나타내었고, pH가 11일 때 최대 발광 peak를 나타내었다. 이러한 결과는 본 실험 조건 하에서 염기성이 낮은 조건에서 산화아연 입자의 활성이 증가되는 것을 의미한다.

Zinc acetate의 농도 변화시켜 제조한 산화아연 입자들의 PL 분석 결과를 나타내고 있는 Fig. 11에서도 산화아연 입자들은 모두 350~400 nm에서 높은 발광 peak를 나타내고 있다. 최대 PL 값은 1.0 M의 zinc acetate 수용액으로부터 제조된 산화아연 입자에서 얻을 수 있었다.

3-2-3. Brilliant blue FCF의 광분해

제조된 산화아연 입자의 광분해 성능을 조사하기 위해서 청색 1호 색소인 Brilliant blue FCF에 대한 광분해 실험을 수행하였다. 20 ppm의 Brilliant blue FCF 수용액에 제조한 산화아연 입자 1 g을 분

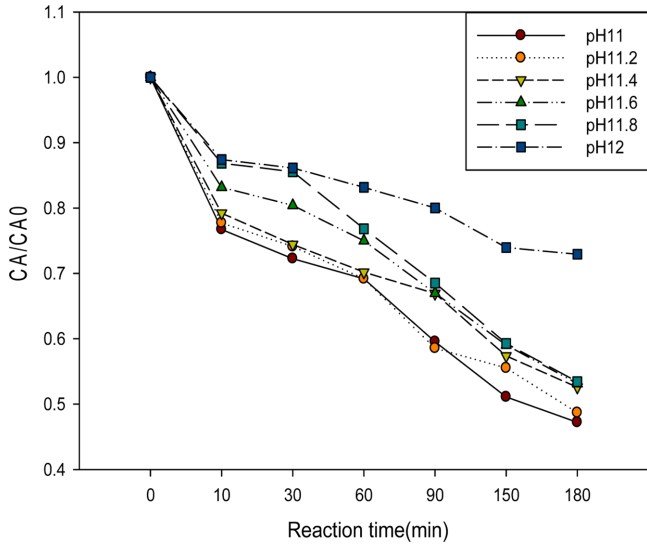


Fig. 12. Effect of pH on photocatalytic degradation of Brilliant blue FCF (Concentration of Zinc acetate=1.0 M, Temperature=80 °C).

말 상태로 주입하여 자외선 조사 하에서 광분해 실험을 진행하고, 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다.

Fig. 12를 보면, 분해시간에 따라 색소의 잔류농도가 점진적으로 감소하여 광분해가 진행됨을 확인할 수 있다. 사용된 산화아연 입자의 종류에 따라 최소 25%에서 최대 57%의 분해율을 나타내었다. pH가 11~11.2 범위에서 제조된 산화아연 입자들이 다른 조건에서 제조된 입자들에 비하여 우수한 분해능을 나타내었고, 광분해가 3 시간 동안 진행되면 분해율이 50%에 도달하는 것을 알 수 있다.

이러한 결과는 낮은 pH에서 제조된 산화아연 입자들은 크기가 작았고, 입자 크기가 작을수록 입자의 비표면적이 증가하기 때문에 광분해에 유리한 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 13은 zinc acetate의 농도를 달리하여 제조한 산화아연 분말의

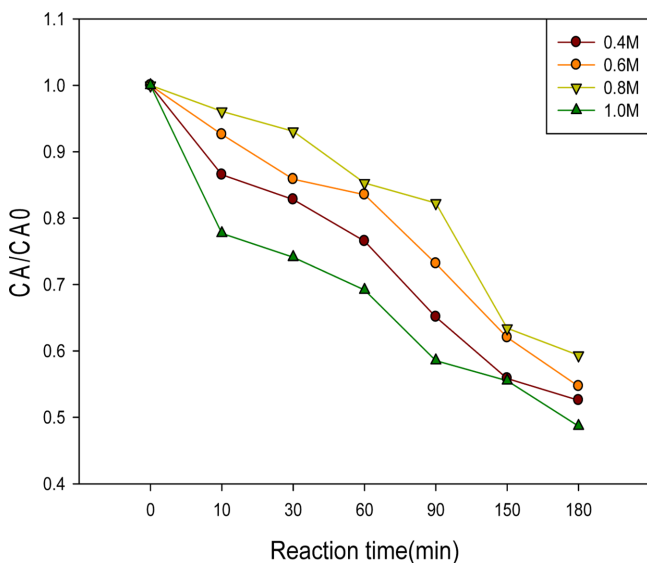


Fig. 13. Effect of zinc acetate concentration on photocatalytic degradation of Brilliant blue FCF (pH of ammonia solution=11.2, Temperature=80 °C).

광분해 실험 결과를 나타낸 것이다. Fig. 13을 보면, 산화아연 입자 1 g을 사용하여 Brilliant blue FCF에 대한 광분해를 수행하면 40~50%의 Brilliant blue FCF가 분해되는 것을 알 수 있다. 1.0 M의 zinc acetate를 사용하여 제조된 산화아연이 가장 우수한 광분해능을 나타내는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 1.0 M의 zinc acetate를 사용하여 제조된 산화아연이 DRS 분석 결과 활성점이 가장 높다는 결과와 일치하는 것이라 할 수 있다.

4. 결 론

(1) 암모니아수와 zinc acetate 수용액을 이용하여 한 단계의 수열 합성 침전법으로 Anatase 형태의 봉상막대형 산화아연 입자를 제조할 수 있었다.

(2) 제조되는 산화아연 입자의 크기는 암모니아 수용액의 pH가 낮을수록, zinc acetate 수용액의 농도가 높을수록 감소하였다.

(3) 제조된 산화아연 입자들은 400~200 nm인 자외선 영역의 파장에서 활성을 나타내었으며, 제조 시 사용된 암모니아 수용액의 pH의 변화에는 큰 차이가 없지만, zinc acetate 수용액의 농도가 높을수록 우수한 활성을 나타내었다.

(4) 제조된 산화아연 입자들은 자외선 조사 하에서 식용색소인 Brilliant blue FCF를 광분해 할 수 있었으며, 제조 수용액의 pH가 낮을 때, zinc acetate 수용액의 농도가 높을 때 우수한 분해능을 나타내었다.

감 사

이 논문은 2011학년도 부경대학교의 지원을 받아 수행된 연구입니다(PK(PKS)-2011-0065).

참고문헌

- Yu, D. P., BAi, Z. G., Ding, Y., Hang, Q. L., Zhang, H. Z., Wang, J. J., Zou, Y. H., Qian, W., Xiong, G. C., Zhou, H. T. and Feng, S. Q., "Nanoscale Silicon Wires Synthesized Using Simple Physical Ecaporation," *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3458(1998).
- Zhou, J., Zhao, F., Wang, Y., Zhang, Y. and Yang, L., "Size-controlled Synthesis of ZnO Nanoparticles and Their Photoluminescence Properties," *J. Lumines.*, **122**, 195-197(2007).
- Vayssieres, L., "Growth of Arrayed Nanorods and Nano Wires of ZnO From Aqueous Solutions," *Adv. Mater.*, **15**(15), 464-466(2003).
- Liu, C., Zapien, J. A., Yao, Y., Meng, X., Lee, C. S., Fan, S., Lifshitz, Y. and Lee, S. T., "High-density, Ordered Ultraviolet Light-emitting ZnO Nanowire Arrays," *Adv. Mater.*, **15**(10), 838-841(2003).
- Guo, M., Diao, P. and Cai, S. H. M., "Hydrothermal Growth of Perpendicularly Oriented ZnO Nanorod Array Film and Its Photo Electrochemical Properties," *Appl. Surf. Sci.*, **249**(1), 71-75(2005).
- Lee, J. S., Park, K. S., Kang, M. I., Park I. W., Kim, S. W., Cho, W. K., Han, H. S. and Kim, S. S., "ZnO Nanomaterials Synthesized From Thermal Evaporation of Ball-milled ZnO Powders," *J. Cryst. Growth*, **254**(3), 423-431(2003).
- Zhao, Q. X., Klason, P. and Willander, M., "Growth of ZnO Nano-

- structures by Vapor-liquid-solid Method;" *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process*, **88**(1), 27-30(2007).
8. Yang, P., Yan, H., Mao, S., Russo, R., Johnson, J., Saykally, R., Morris, N., Pham, J., He, R. and Choi, H. J., "Controlled Growth of ZnO nanowires and Their Optical Properties;" *Adv. Funct. Mater*, **12**(5), 323-331(2002).
 9. Sun, Y., Fuge, G. M. and Ashfold, M. N. R., "Growth of Aligned ZnO Nanorod Arrays by Catalyst-free Pulsed Laser Deposition Methods;" *Chem. Phys. Lett*, **396**(1), 21-26(2004).
 10. Wu, J. and Liu, S. S., "Low-Temperature Growth of Well-Aligned ZnO Nanorods by Chemical Vapor Deposition;" *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **14**(3), 215-218(2002).
 11. Park, W. I., Kim, D. H., Jung, S. W., and Yi, G. C., "Matalorganic Vapor-phase Epitaxial Growth of Vertically Well-aligned ZnO Nanorods;" *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4232-4234(2002).
 12. Liu, B., Zeng, H. C. and Am, J., "Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm;" *Chem. Soc.*, **125**(15), 4430-4431(2003).
 13. Kim, K. B., Kim, C. I., Jeong, Y. H., Lee, Y. J. and Paik, J. H., "Growth, Sturctural and Optical Properties of c-axis Oriented ZnO nanorods Array by Hydrothermal Method;" *J. Korea Inst. Elec. Electr. Mat. Eng.*, **23**(3), 222(2010).
 14. 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;" *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **33**(4), 437-444(1995).
 15. Na, S. E., Jeong, S. G., Jeong, G. S., Kim, S. Y. and Ju, C. S., "Preparation of Zinc Oxide by Hydrothermal Precipitation And Degradation of Tartrazine;" *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **49**(6), 752-757(2011).
 16. Jeong, K. S. and Choi, S. I., "Photocatalytic Degradation of Brilliant Blue FCF with TiO₂ Suspension;" *Korean Enviromental Science Socitey*, **13**(6), 599-603(2004).
 17. Jeong, K. S., "A Study on the Decomposition of Water Soluble Dyes by UV/TiO₂;" *J. of the Environmental Sciences*, **12**(3), 319-324(2003).
 18. 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 Ceram. Soc.*, **35**(2), 107-114(1998).
 19. Lee, C. M., "Fabrication of One-dimensional ZnO Nanostructures by Hydrothermal Synthesis Method;" Master degree. Department of nanotechnology and Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul(2007).
 20. Kim, S. Y., "Preparation, Characterization and Photocatalytic Activities of Titanium Dioxide Nanoparticles;" Master degree. Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Korea(2010).