

아민첨가제를 사용하여 합성된 ZnO의 입자형상 및 광학적 특성

현혜현 · 현미호 · 이동규[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과
(2016년 2월 23일 접수; 2016년 3월 4일 수정; 2016년 3월 7일 채택)

Particle Shapes and Optical Property of Synthesized ZnO with Amine Additives

Hye-Hyeon Hyeon · Mi-Ho Hyun · Dong-Kyu Lee[†]

*Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju-si, 28644, Korea
(Received February 23, 2016; Revised March 4, 2016; Accepted March 7, 2016)*

요약 : 육방정계 우르자이크형의 산화아연은 n형 반도체로서 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지와 60 meV의 큰 엑시톤 바인딩 에너지를 가진 물질이다. 가스센서, 발광 다이오드, 염료 감응 태양 전지, 염료오염의 분해 등의 넓은 범위에서 활용이 가능하다. 합성 시 마이크로파 수열합성법을 사용하게 되면 높은 수율, 빠른 반응속도, 에너지 절약의 장점이 있다. 아민첨가제는 수산이온 생성 및 킬레이트 효과로 인해 산화아연 입자 형상을 조정하는 역할을 한다. 본 논문에서는 전구체로는 질산아연육수화물을 사용하였고, 형상조정제로는 에탄올아민, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 헥사메틸렌테트라민을 사용하였다. 수산화소듐을 사용하여 용액을 pH 11로 조정하였다. 합성된 산화아연은 별모양, 막대형, 꽃모양, 원추형의 다양한 형상을 확인할 수 있었다. 아민첨가제에 의한 물리·화학적 특성과 광학적 특성을 분석하기 위해 XRD, SEM, EDS, FT-IR, UV-vis 스펙트럼, PL 스펙트럼을 사용하였다.

Abstract : Zinc oxide of hexagonal wurzite, is known as n-type semiconductor. It has a wide band gap energy of 3.37 eV and large exciton binding energy of 60 meV. It can be widely applied to gas sensors, laser diodes, dye-sensitized solar cells and degradation of dye waste. The use of microwave hydrothermal synthesis brings a rapid reaction rate, high yield, and energy saving. Amine additives control the different particle shapes because of the chelate effect and formation of hydroxide ion. In this study, zinc nitrate hexahydrate was used as zinc precursor. In addition, ethanolamine, ethylenediamine, diethylenetriamine, and hexamethylenetetramine are used as shape control agent. The pH value was controlled as 11 by NaOH. The shapes of zinc oxide are star-like, rod, flower-like, and circular cone. In order to analyze physical, chemical, and optical properties of ZnO with diverse amine additives, we used XRD, SEM, EDS, FT-IR, UV-Vis spectroscopy, and PL spectroscopy.

Keywords : Particle shapes, Optical property, ZnO, Amine additives.

[†]Corresponding author (E-mail : dklee@chungbuk.ac.kr)

1. 서론

산화아연(ZnO)은 이산화타이타늄과 함께 가장 대표적인 광촉매로서 우수한 열적 안정성, 독특한 화학적 특성, 무독성 및 압전성을 가져 광범위한 응용성을 가진 물질이다. 또한, 넓은 밴드갭 에너지(3.37 eV)를 가지고 있어 UV 영역에서 우수한 투과성을 보이며 이에 발광다이오드에 응용이 가능하다. 높은 엑시톤 바인딩 에너지(60 meV)의 특성으로는 열적 안정성이 높아 태양전지, 가스센서 등에 투명전극으로 사용할 수 있다. 이외에 유기염료의 분해, 화장품, 안료, 페인트 등의 산업 전반에 널리 활용되고 있다[1,2]. 대표적인 산화아연의 결정구조는 육방정계 우르자이트형이 있고, 아연층과 산소층이 교대로 이온결합과 공유결합을 통해 결합하고 있는 형태이다[3]. 산화아연의 광촉매 활성은 자외선 영역에서 확인되는 방출로 관찰되며, 이는 밴드갭 에너지 차이에 의해서 나타나게 된다. 또한, 가시광선 영역에서도 넓은 범위의 피크가 검출이 되며 이는 산화아연 표면의 결합에 의해 생성되는 것이다. 산소 공공(V_o), 산소 원자 결합(O_{zn})이 주된 결합 원인이며, 아연 침입(Zn_i), 아연 원자 결합(V_{zn})등에 의해서도 나타나게 된다[4].

산화아연은 여러 가지 방법으로 합성되며 제조에 사용되는 합성 방법은 주로 졸-겔법, 연소합성, 열분해, 열 증착법, 화학증착법 및 수열합성법 등이 있다. 이 중 수열합성법은 저비용, 낮은 온도, 높은 수율을 통해 산화아연 마이크로 구조를 제조할 수 있다[5].

수열합성법의 기존 방법은 반응 용기와 반응물 사이의 물리적 접촉이 있어야 하지만, 마이크로파를 이용하는 경우 반응 용기를 관통하는 전기장이 극성용매를 진동시켜 온도상승을 일으키므로 전체 용액의 온도 분포가 균일하게 된다. 이를 통해 마이크로파 수열합성법은 빠른 시간 내에 반응이 종결되고 명확한 형상을 얻을 수 있다[6].

고유한 특성으로 인해 산화아연이 과학과 공학 응용 분야에서 주목받기 시작하면서 크기, 모양, 분포 그리고 형상을 제어하기 위한 다양한 기술들이 개발되었다. 최근에는 반응 조건을 다양하게 조절하여 기둥모양, 아령모양, 직육면체, 구형 등 여러 가지 형태의 산화아연 나노구조가 합성되고 있다. 활용 분야에 따른 최적 형상과 특성을 가진 산화아연의 생성 분야가 활발히 연구되고 있으며, 입자의 결정영역 방향과 크기, 모양을 제어

하는 합성을 개발하는 것은 중요한 연구과제이다 [7].

산화아연의 형상은 형상조절제를 사용함으로써 조절이 가능한데, 합성 시 매질의 성질을 조절하는 시약으로 주로 생성되는 입자의 결정영역 방향과 크기, 형상, 입도분포 등을 조절한다. 산화아연의 형상은 수용액에서 Zn^{2+} 이온의 화학상태와 NH_4^+ 이온에 의해 산화아연 입자의 형태와 크기가 제어된다. 기존의 논문은 Zn^{2+} 이온의 화학상태에 따른 산화아연의 형상제어에 관한 내용의 연구가 진행되어 왔다[8,9].

기존의 논문에서 Hamedani[10]등은 구아니딘류카보네이트용액($(H_2NC(NH)NH_2)_2H_2CO_3$)을 형상조절제로 사용하였고, Ma[11]등은 에탄올아민($HO(CH_2)_2NH_2$)을 첨가하여 입자의 형상을 조절하였다. 이 외의 산화아연의 형상을 변화시키는 경우는 용액의 pH를 조절하는 것으로 Thongtem[12]등은 수산화소듐(NaOH)으로 pH 변화에 따른 산화아연의 형상을 연구하였고, Kiomarsipourn[13]등은 수산화칼륨(KOH), Zhoun[14]등은 암모니아수(NH_4OH)로 pH를 조절하였다.

본 연구에서는 마이크로파 수열합성법을 이용하여 산화아연을 합성하였다. 형상조절제로 아민첨가제를 넣어 아미노기의 종류와 몰농도에 의한 형상 변화의 영향을 확인하였다. 전구체로 질산아연 육수화물을 사용하였고, 수산화소듐(NaOH)을 이용해 pH를 조절하였다. 아민첨가제는 에탄올아민, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 헥사메틸렌테트라아민을 사용하였고, 각 아미노기에 따른 형상 변화 및 그에 의한 광촉매 활성 평가를 통해 최적의 촉매성능을 나타내는 형상과 조건을 연구하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료

아민첨가제를 이용한 산화아연 합성 실험에 사용된 시약은 다음과 같다. 아연 전구체로 질산아연 육수화물(Zinc nitrate hexahydrate, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98%, Samchun Chemicals. Co., Ltd., Korea)을 사용하였고, pH 조절제로는 수산화소듐(NaOH, 98%, Samchun Chemicals. Co., Ltd., Korea)을 사용하였다. 형상조절제로 아미노기의 개수에 따라 에탄올아민(EA,

HO(CH₂)₂NH₂, 99%, Aldrich Chemical Company, Inc., USA), 에틸렌디아민(ED, C₂H₄(NH₂)₂, 99%, Aldrich Chemical Company, Inc., USA), 디에틸렌트리아민(DET, (NH₂CH₂CH₂)₂NH, 98%, Junsei Chemical Co., Ltd., Japan) 그리고 헥사메틸렌테트라민(HMT, (CH₂)₆N₄, 99%, Junsei Chemical Co., Ltd., Japan)을 사용하였다. 광촉매 활성 평가를 확인하기 위해 염료로 메틸렌블루 (Methylene Blue, C₁₆H₁₈ClN₃S·3H₂O, 95%, Samchun Chemicals Co., Ltd., Korea)를 사용하였다.

2.2 실험방법

형상조절제로서 아민첨가제를 사용한 산화아연의 합성 방법은 질산아연 육수화물 0.005 mol의 50 mL의 용액과 아민첨가제 0.0025 ~ 0.025 mol의 50 mL 용액을 만들고, 전구체 용액과 아민첨가제 용액을 혼합하여 30분간 상온에서 교반한다. 제조된 혼합 용액에 1 M의 수산화소듐 수용액을 사용하여 pH를 11로 조절한다. 이 후 마이크로파 장치(Microwave Oven, Model MWO-1000S, Tokyo Rikakikai Co., Ltd., Japan)에 넣고 150 W의 전력으로 95°C에서, 30 분 동안 반응을 진행하였다. 생성물을 에탄올과 증류수로 수 회 수세하고 원심분리 한 뒤, 80°C에서 24시간 동안 건조하면 백색의 산화아연 입자를 얻을 수 있었다.

광촉매 활성을 알아보기 위해서 10 ppm의 메틸렌블루 염료용액 400 mL에 합성된 산화아연 입자 0.5 g을 넣어준 후 암흑에서 30분 동안 교반시킨다. 안정된 용액에 자외선을 조사해 10분 간격으로 60분 동안 흡광도를 측정해 분해성능을 확인한다.

2.3 분석

아민 첨가제에 따른 산화아연 입자형상을 확인하기 위해 전계방사형 주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, ULTRAPLUS, Carl Zeiss NTS GmbH, Germany)을 사용하였다. 합성된 물질의 결정성은 X선 회절분석기 (X-Ray Diffractometer, Model D8 Discover with GADDS, Bruker AXS., USA)로 분석하였고 그 결과는 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드를 이용하여 확인하였다. 합성물의 구성 원소를 확인하기 위해 원소분석기

(Energy Dispersive Spectroscopy, IXRF Analyzer Model 550i, Germany)를 이용하였다. 또한, 광 흡수 특성을 확인하기 위해 자외선 가시광선 분광기 (UV-vis Spectrophotometer, PDA UV 3100, SCINCO, Korea)를 사용하여 각각의 흡수 파장과 흡광도를 측정하였다. 발광 특성을 알아보기 위해 광루미네선스 (Optical Spectrum Analyzer, Fluoro Mate FS-2, SCINCO, Korea)를 통해 분석을 실시하였다. 광 활성을 확인하기 위하여 염료용액으로 메틸렌블루를 사용하였으며 자외선 가시광선 분광기 (UV-vis Spectrophotometer, PDA UV 3100, Scinco, Korea)로 시간에 따른 분해와 광촉매 활성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 아민첨가제에 따른 형상 변화

전구체로 질산아연과 아민첨가제를 사용하고, 1 M의 수산화소듐을 이용하여 pH를 11로 조절 한 가운데 합성된 산화아연 입자의 SEM 결과를 Fig. 1에 나타내었다. (a),(b)는 에탄올아민, (c),(d)는 에틸렌디아민, (e),(f)는 디에틸렌트리아민, (g),(h)는 헥사메틸렌테트라민을 사용한 결과이다. 아민첨가제의 몰농도가 고르지 않은 것은 형상변화가 잘 나타나는 몰농도의 분석결과에 중점을 두었기 때문이다. SEM 사진의 왼쪽에서 오른쪽으로 갈수록 아민첨가제의 양을 증가하였다. 에탄올아민을 사용하여 합성한 (a)는 크기 0.3 ~ 0.4 μm의 불규칙한 모양의 입자를 형성하였고, 첨가량을 증가시켜 반응한 (b)는 별모양으로 성장하였으며 뚜렷한 분산성을 보였다. 입자의 크기는 0.6 ~ 0.8 μm로 확인되었다. 이는 에탄올아민의 첨가량이 늘어날 경우 물에 용해되어 더 많은 양의 수산이온(OH⁻)을 생성하고, 응집되어 있던 겔 상태의 Zn(OH)₂와 반응해 모든 방향으로 성장하게 되면서 나타나는 결과이다.

에틸렌디아민을 첨가한 (c)에서는 크기 약 2 ~ 2.5 μm인 로드 형태의 입자가 확인되었다. 아민첨가제의 몰농도를 증가시켜 첨가한 (d)는 육각 펜슬형태가 나타났고, 입자크기는 3.5 ~ 4 μm로 성장하는 것을 볼 수 있다. 에틸렌디아민의 몰농도가 증가함에 따라 수산이온(OH⁻)의 양이 많아지고, 결과적으로 일부 Zn(OH)₂가 [Zn(OH)₄]²⁻로 전환되어 동시에 존재하는 상태가

된다. 용액을 가열하게 되면 겔 상태의 $Zn(OH)_2$ 와 이온 상태인 $[Zn(OH)_4^{2-}]$ 가 함께 반응하게 되어 입자 형상이 기존 로드형에서 양 끝의 모양이 다른 육각펜슬형으로 변하게 되는 것이다.

디에틸렌트리아민이 사용된 (e)는 1 ~ 1.5 μm 의 크기를 갖는 균일한 꽃모양이 형성된 것을 알 수 있고, (f)의 경우 꽃모양이 뚜렷하며 입자의 크기가 1.5 ~ 2 μm 로 (e)보다 약 1.5배 커진 것을 확인 할 수 있다. 앞선 에탄올아민, 에틸렌디아민에 비해 산화아연 합성과정에서 낮은 몰농도에서도 뚜렷한 꽃형상을 띄게 되는데, 이는 디에틸렌트리아민이 물에 용해되어 NH_3 를 생성하게 되고, NH_3 는 물과 반응하여 NH_4^+ 을 형성한다. 용액 내에 이온의 양이 증가하게 되면서 반응 속도가 빨라지게 되고 그에 따라 입자 형성 또한 낮은 몰농도에서 가능함에 따라 나타나는 결과이다.

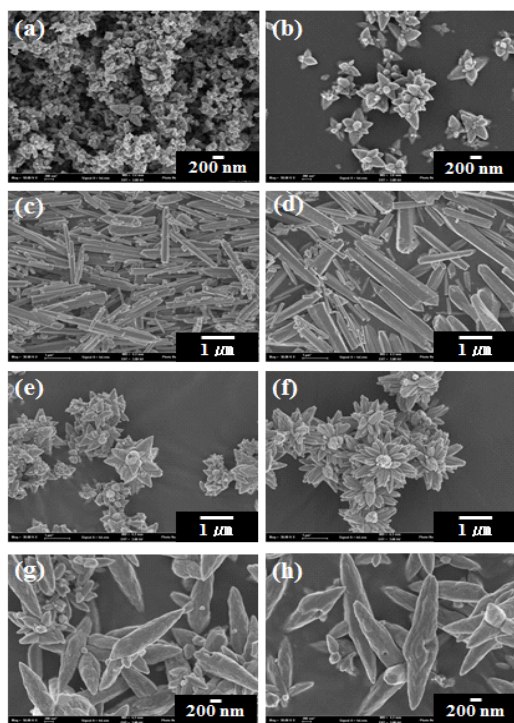


Fig. 1. SEM images of ZnO with different amine additives and concentration: (a),(b) : EA, (c),(d) : ED, (e),(f) : DET, (g),(f) : HMT (0.0025 mol : (e), 0.005 mol : (a),(f),(g), 0.01 mol : (b),(c),(h) , 0.015 mol : (d)).

헥사메틸렌테트라민을 첨가하여 합성한 (g)는 크기가 1.3 ~ 1.6 μm 의 원추형 입자를 생성하고, (h)는 보다 뚜렷한 원추형 입자들이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 입자의 크기는 1.3 ~ 1.6 μm 로 확인되었다. 아민첨가제의 농도가 증가하였을 때 길이는 거의 변화하지 않았지만, 비교적 정교한 원추형 입자를 얻을 수 있었다.

헥사메틸렌테트라민이 물에 용해되어 수산이온(OH^-)을 생성하며, 아연이온과 수산이온(OH^-)이 반응하여 산화아연을 합성한다. 이 때, 4개의 양전하를 갖는 착체 이온을 형성하며, 착체 이온은 산화아연 입자의 C축 방향인 [0001]면에 흡착하게 되어 길이 성장을 억제하게 한다[15]. 따라서, 헥사메틸렌테트라민의 농도가 증가함에 따라 길이는 성장하지 못하고 중간 부분이 측면으로 커져 원추형을 띄게 되는 것이다.

3.2 입자의 결정성

질산아연 용수화물과 아민첨가제를 이용하여 합성한 산화아연 입자의 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. (a)는 에탄올아민, (b)는 에틸렌디아민, (c)는 디에틸렌트리아민, (d)는 헥사메틸렌테트라민을 첨가하였다. 다양한 아민첨가제를 사용하여 합성한 산화아연의 결과는 (100), (002), (101), (102), (110)의 주 피크가 JCPDS No.36-1451과 비교하여 모두 일치함에 따라 육방정계 우르자이트 결정구조임을 확인하였다[16].

산화아연의 우르자이트 구조는 일반적으로 c축 방향으로 성장이 이루어지게 된다. 따라서, 산화아연의 결정구조의 피크 중 (101)면의 피크가 가장 높은 강도를 갖게 된다.

에틸렌디아민을 첨가한 (b)가 전체적으로 가장 높은 강도의 피크를 나타내었는데, 일반적으로 육방정계 산화아연의 결정성은 아연 원자의 사면체 배위, 즉 아연이온과 산소이온의 비중심 대칭 구조에 의해서 결정된다[17]. 같은 pH 조건에서 에틸렌디아민의 결정성이 가장 높은 이유는 아연이온과 산소이온의 결합길이 가장 짧아 결속이 단단하기 때문이다[18]. 따라서 같은 조건에서 결정성을 높이기 위해서는 로드형의 에틸렌디아민을 사용하는 것이 보다 좋은 결과를 얻게 될 것으로 판단된다.

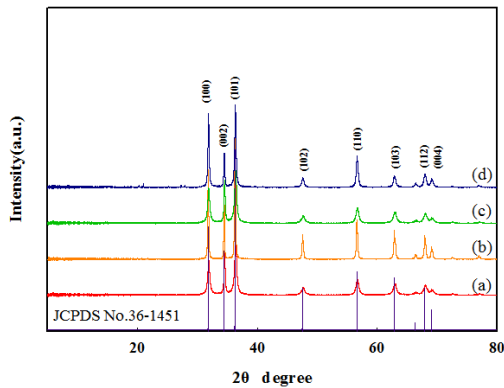


Fig. 2. XRD patterns of ZnO with different amines (a) EA (b) ED (c) DET (d) HMT.

3.3 입자의 원소 분석

입자의 구성 원소를 알아보기 위해 측정된 EDS 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 원자비를 나타내면 에탄올아민을 사용한 (a)는 아연 45.12 wt%, 산소 54.88 wt%, 에틸렌디아민이 첨가된 (b)는 아연 49.98 wt%, 산소 50.02 wt%, (c)는 디에틸렌트리아민의 결과이며 아연 49 wt%, 산소 51 wt%, 헥사메틸렌테트라민의 (d)에서는 아연 52.39 wt%, 산소 47.61 wt%인 것을 알 수 있다. 네 가지 측정값 중 유일하게 헥사메틸렌테트라민에서 아연의 원자비가 산소보다 높은 것을 알 수 있다. 이는 아연 금속 양이온과 아미노기의 킬레이트화 반응에 의해 복소 고리 모양의 착물이 형성되어 나타나는 결과로 생각된다[19]. 헥사메틸렌테트라민을 사용하였을 때 아미노기의 수가 가장 많아 아연 금속 양이온에 대한 킬레이팅 효과가 매우 컸으며 그에 따라 아연의 원소비를 또한 가장 높은 것을 확인할 수 있었다.

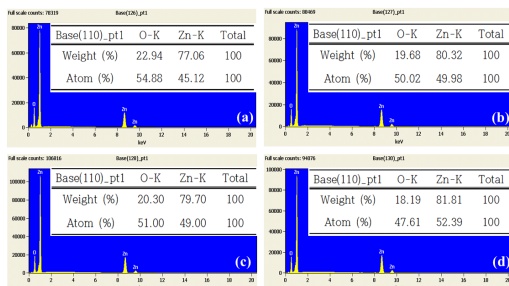


Fig. 3. EDS spectra of ZnO with different amines (a) EA (b) ED (c) DET (d) HMT.

3.4 산화아연의 광 발광 특성

산화아연 입자의 광 발광 측정 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. (a) 에탄올아민, (b) 에틸렌디아민, (c) 디에틸렌트리아민, (d) 헥사메틸렌테트라민을 사용한 결과이며 모두 두 개의 방출 스펙트럼을 갖는다. 하나는 산화아연의 밴드갭에 의해 375 ~ 385 nm부근의 자외선 영역에서 발견되며, 또 다른 방출 스펙트럼은 산소 침입 및 아연 공공 등의 결함에 의한 것으로 가시광선 영역 중 550 ~ 650 nm부근에 넓게 나타난다[20].

(a),(b),(d)는 385 nm의 자외선 영역의 방출 피크가 나타났고, 디에틸렌트리아민의 (c)는 가시광선, 390 ~ 400 nm 부근에서 방출 피크가 확인되었다. 대체적으로 자외선 영역의 피크가 높을수록 가시광선 영역의 피크가 낮아지는 경향을 보였는데, 에탄올아민이 첨가된 (a)의 경우 자외선, 가시광선 영역이 모두 가장 높은 것을 확인할 수 있다. 입자가 별모양으로 표면적이 넓어 광학적 특성에 유리하고, EDS 결과로 알 수 있듯이 성장과정에서의 산소 공공에 의한 결함으로 가시광선 영역에서의 방출 피크의 세기가 높게 나타남을 알 수 있었다.

결과적으로 산화아연 입자의 형상에 따라서 다른 광루미네선스 값이 분석되었고, 입자의 형상이 별모양에서 광 발광 특성이 높은 것을 확인할 수 있었다.

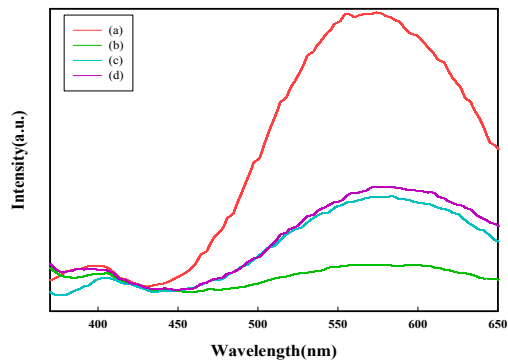


Fig. 4. PL spectra of ZnO with different amines (a) EA (b) ED (c) DET (d) HMT.

3.5 산화아연의 광촉매 활성 평가

산화아연 입자의 자외선 가시광선 분광법 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 모든 산화아연 사용 시 염료용액에 의해 비슷한 경향의 흡수 피크가

나타났고, 최대 흡수 피크 역시 가시광선 영역인 663 nm 부근에서 측정되었다. 기존의 염료용액의 흡광도와 60분 후의 흡광도를 비교해서 탈색 효율 즉, 분해 성능을 확인하였다.

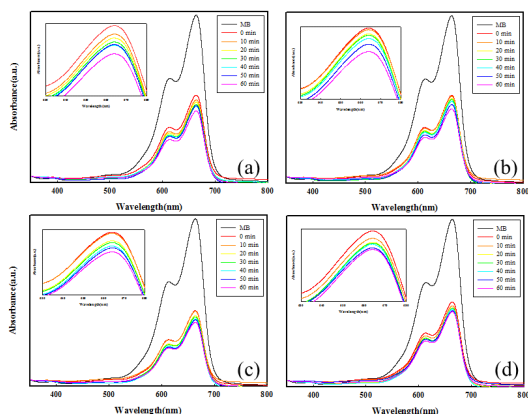


Fig. 5. UV-Vis spectra of synthesized ZnO with different amines (a) EA (b) ED (c) DET (d) HMT.

에탄올아민의 별모양 입자를 이용해 실험한 결과인 (a)는 약 38%의 분해성능을 보였고 로드형의 에틸렌디아민을 사용한 (b)에서는 약 35%, 디에틸렌트리아민을 첨가한 (c)는 꽃모양의 입자를 사용하여 실험하였으며, 분해 성능은 약 33%였다. 헥사메틸렌테트라민을 첨가한 (d)는 원추형 입자를 통해 약 34%의 분해성능결과를 얻었다. 광 발광의 측정에서 가장 높은 광특성을 보인 에탄올아민은 꽃모양 입자가 비표면적이 넓기 때문에 보다 반응이 빠르게 진행되어 가장 높은 탈색 효율을 나타낸 것으로 보인다.

4. 결론

마이크로파 수열합성법으로 아민첨가제에 의한 산화아연 입자를 합성하였다. 합성에 사용된 첨가제의 종류와 농도 변화에 따른 형상변화와 그 광촉매 활성을 평가하였고, 분석된 결과를 통해 다음과 같은 결론을 낼 수 있었다.

1. 합성한 입자의 SEM 분석 결과 아민첨가제의 종류에 따라 다양한 형상을 확인할 수 있었다. 에탄올아민은 별모양, 에틸렌디아민은 로드형,

디에틸렌트리아민은 꽃모양, 헥사메틸렌테트라민은 원추형의 입자가 생성 되었다.

2. 에틸렌디아민의 로드형 산화아연 입자는 아연과 산소사이의 결합길이가 짧아 결속이 단단해 결정성이 높으며, EDS 분석 결과 아연과 산소가 1:1의 원자비를 갖는다. 그 외의 아민첨가제의 경우에도 거의 1:1과 흡사한 원자비를 갖는다.
3. 광 발광 측정 분석 결과 380 nm부근에서 자외선 피크, 580 nm부근에서 가시광선 피크가 관찰되었고, 에탄올아민을 사용하여 합성한 산화아연 입자의 피크가 모두 높을 것을 확인할 수 있었다.
4. 자외선 가시광선 분광법 분석결과 680 nm에서 최대 흡수 피크가 확인되었고, 에탄올아민이 첨가된 산화아연 입자에서 38%의 탈색효율을 확인하였다. 다른 아민첨가제의 경우에는 33 ~ 35%의 탈색효율을 알 수 있었다.

References

1. S. Liang, L. Zhu, G. Gai, P. Zhang, Synthesis of morphology-controlled ZnO microstructures via a microwave-assisted hydrothermal method and their gas-sensing property, *Ultrason. Sonochem.*, **21**, 1335-1342 (2014).
2. Z. Zhu, D. Yang, H. Liu, Microwave-assisted hydrothermal synthesis of ZnO rod-assembled microspheres and their photocatalytic performances, *Adv. Powder Technol.*, **22**, 493-497 (2011).
3. Q. Li, H. Li, R. Wang, G. Li, H. Yang, R. Chen, Controllable microwave and ultrasonic wave combined synthesis of ZnO micro-/nanostructures in HEPES solution and their shape-dependent photocatalytic activities, *J. Alloy. Compd.*, **567**, 1-9 (2013).
4. Y. V. Kaneti, Z. Zhang, J. Yue, Q. M. D. Zakaria, C. Chen, X. Jiang, A. Yu, Crystal plane-dependent gas-sensing properties of zinc oxide nanostructures: experimental and theoretical studies, *Phys. Chem. Chem.*

- Phys.*, **16**, 11471–11480 (2014).
5. J. Sun, S. Dong, Y. Wang, S. Sun, Preparation and photocatalytic property of a novel dumbbell-shaped ZnO microcrystal photocatalyst, *J. Hazard. Mater.*, **172**, 1520–1526 (2009).
 6. L. Liu, M. Ge, H. Liu, C. Guo, Y. Wang, Z. Zhou, Controlled synthesis of ZnO with adjustable morphologies from nanosheets to microspheres, *Colloid. Surface. A.*, **348**, 124–129 (2009).
 7. A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, Controlling morphologies and growth mechanism of hexagonal prisms with planar and pyramid tips of ZnO micro flowers by microwave radiation, *Ceram. Int.*, **40**, 9069–9076 (2014).
 8. N. Mostafa, Z. Heiba, M. Ibrahim, Structure and optical properties of ZnO produced from microwave hydrothermal hydrolysis of tris(ethylenediamine)zinc nitrate complex, *Molcul. Struc.*, **1079**, 480–485 (2015).
 9. N. Predan, M. Enculescu, I. Enculescu, Polysaccharide-assisted crystallization of ZnO micro/nanostructures, *Mater. Lett.*, **115**, 256–260 (2014).
 10. N. F. Hamedani, A. R. Mahjoub, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, Microwave assisted fast synthesis of various ZnO morphologies for selective detection of CO, CH₄ and ethanol, *Sensor. Actuator.*, **156**, 737–742 (2011).
 11. J. Ma, J. Liu, Y. Bao, Z. Zhu, X. Wang, J. Zhang, Synthesis of large-scale uniform mulberry-like ZnO particles with microwave hydrothermal method and its antibacterial property, *Ceram. Int.*, **39**, 2803–2810 (2013).
 12. T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, Characterization of nanostructured ZnO Produced by microwave irradiation, *Ceram. Int.*, **36**, 257–262 (2010).
 13. N. Kiomarsipourn, R. Fazavi, Hydrothermal synthesis of ZnO nanopigments with high UV absorption and vis/ NIR reflectance, *Ceram. Int.*, **40**, 11261–11268 (2014).
 14. Y. Zhoun, C. Liu, X. Zhong, H. Wu, M. Li, L. Wang, Simple hydrothermal preparation of new type of sea urchin-like hierarchical ZnO micro/nanostructures and their formation mechanism, *Ceram. Int.*, **40**, 10415–10421 (2014).
 15. Z. Chen, L. Gao, A facile route to ZnO nanorod arrays using wet method, *J. Cryst. Growth.*, **293**, 522–527, (2006).
 16. S. Liang, L. Zhu, G. Gai, Synthesis of morphology-controlled ZnO micro-structures via a microwave-assisted hydrothermal method and their gas-sensing property, *Ultrason. Sonochem.*, **21**, 1335–1342 (2014).
 17. R. Al-Gaashani, S. Radiman, A.R. Daud, XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods, *Ceram. Int.*, **39**, 2283–2292 (2013).
 18. Q. Sun, Y. Wang, X. Yuan, Comparative studies on the structural and luminescent properties of ZnO micro and nanostructures prepared by different hydrothermal growth, *Superlattice. Microst.*, **64**, 535–542 (2013).
 19. S. M. Lee, Ethylenediamine as a Promising and Biodegradable Chelating Agent in Growth of Plant Under Zinc Stress, *Korean. J. Enviro. Agr.*, **29**, 115–119 (2010).
 20. B. H. Yoon, Y. S. Kim, K. H. Choi, Effect of ethanolamine species on paper aging by metals, *J. Korea. TAPPI.*, **40**, No. 3 (2008).