J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 34, No. 1. March, 2017. 50~57
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2017.34.1.50

계면활성제 첨가에 의한 산화아연의 수열합성과 광촉매 특성

현혜현 · 이동규†

충북대학교 공과대학 공업화학과
(2017년 2월 1일 접수: 2017년 2월 27일 수정: 2017년 3월 21일 채택)

Effect of Surfactants on ZnO Synthesis by Hydrothermal Method and Photocatalytic Properties

Hye-Hyeon Hyeon · Dong-Kyu Lee†

Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju-si, 28644, Korea
(Received February 1, 2017; Revised February 27, 2017; Accepted March 21, 2017)

요 약 : 금속산화물 반도체 중 하나인 산화아연은 인체에 무해하고 친환경적이며, 우수한 화학적, 열적 안정성의 특성을 지니며 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지와 60 meV의 높은 엑시톤 바인딩 에너지로 인해 태양전지, 염료폐기물의 분해, 가스센서 등 다양한 분야에 응용이 가능한 물질이다. 산화아연은 입자 형상 및 결정성의 변화에 따라 광촉매 활성이 변하게 된다. 따라서, 다양한 실험변수와 첨가제를 사용하여 입자를 합성하는 것이 매우 중요하다.

본 논문에서는 마이크로파 수열합성법을 사용하여 산화아연을 합성하였다. 전구체로는 질산아연을 사용하였고, 수산화나트륨을 사용하여 용액의 pH를 11로 조정하였다. 첨가제로는 계면활성제인 에탄올아민, 세틸트리메틸암모늄브로마이드, 소듐도데실설페이트, 솔비탄모노올레이트를 첨가하였다. 합성된 입자는 별모양, 원추형, 씨드형태, 박막형태의 구형의 형상을 보였다. 합성된 산화아연의 물리 · 화학적 특성은 XRD, SEM, TGA을 통하여 확인하였고, 광학적 특성은 UV-vis spectroscopy, PL spectroscopy, Raman spectroscopy으로 확인하였다.

주제어 : ZnO, 계면활정제, 첨가제, 입자 모양, 탈색 효율

Abstract : Zinc oxide is ,one of metal oxide semiconductor, harmless to human and environment-friendly. It has excellent chemical and thermal stability properties. Wurtzite-zinc oxide is a large band gap energy of 3.37 eV and high exciton binding energy of 60 meV. It can be applied to various fields, such as solar cells, degradation of the dye waste, the gas sensor.

The photocatalytic activity of zinc oxide is varied according to the particle shape and change of crystallinity. Therefore, It is very important to specify the additives and the experimental variables.

In this study, the zinc oxide were synthesized by using a microwave assisted hydrothermal synthesis. The precursor was used as the zinc nitrate, the pH value was controlled as 11 by NaOH. Surfactants are the ethanolamine, cetyltrimethylammonium bromide, sodium dodecyl sulfate,

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

sorbitan monooleate was added by changing the concentration. The composite particles had the shape of a star-like, curcular cone, seed shape, flake-sphere.

Physical and chemical properties of the obtained zinc oxide was characterized using x-ray diffractometer, field emission scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and optical properties was characterized using UV-visible spectroscopy, photoluminescence and raman spectroscopy.

Keywords : ZnO, Surfactnats additives, Particle shapes, Decolorization efficiency

1. 서 론

지속적인 경제 성장과 국제 사회의 급속한 산업 발전으로 인한 유기물 오염은 가장 심각한 환경 문제 중 하나인데 이 문제를 해결하기 위하여 친환경적이고 지속 가능한 에너지 기술의 연구가 주목을 받고 있다. 환경오염 문제를 해결할 가장 유효한 방법은 태양 에너지의 이용이며, 광촉매는 물질변환을 통해 이것을 실현 가능하게 하는 물질이다[1,2]. 반도체 특성을 갖는 광촉매 기술은 유기오염물과 화학적 독성물질을 효과적으로 분해하여 제거할 수 있다. 따라서 많은 반도체성 광촉매 물질은 환경 개선을 위하여 크게 활용되고 있다. 그 중 산화아연은 전도성 산화물로서 밴드갭 에너지가 3.37 eV이고, 이온화된 격자 간 원자에 의해 발생한 전자 때문에 전도대로부터 0.05 eV 아래에 donor 준위가 존재하는 n형 반도체이다. 산화아연은 큰 엑시톤 결합 에너지를 갖는 직접형 밴드갭 반도체이기도 하며, 이온결합에 의한 넓은 밴드갭 에너지에 의해 가시광선 영역의 빛은 투과하는 특성을 갖는다[3-5].

산화아연은 고유한 특성으로 인해 과학과 공학 분야에서 주목받기 시작하면서 크기, 모양, 분포 그리고 형상제어를 위한 다양한 기술들이 개발되었다[6]. 최근에는 반응 조건을 다양하게 조절하여 기둥모양, 브러쉬 모양, 아령모양, 삼각형, 직육면체 등 여러 형태의 산화아연 나노구조체가 합성되었다[7]. 활용 분야에 따른 최적 형상과 특성을 갖는 산화아연이 활발히 연구되며, 입자의 결정영역 방향과 크기, 모양을 제어하는 것은 중요한 것이다.

형상조절제는 합성 시 매질의 성질을 조절하는 시약으로 주로 생성되는 입자의 결정형성 방향과 크기, 형상, 입도분포 등을 조절한다. 산화아연의 형상은 수용액에서 Zn^{2+} 이온의 화학상태와 OH^- 이온에 따른 영향으로 입자형태와 크기가 제어된다. 기존의 논문에서는 Zn^{2+} 이온의 화학상태에 따른 산화아연의 형상제어에 관한 연구가 진행되었다[8,9]. 산화아연의 형상을 변화시키기 위해 이온성 계면활성제를 사용할 수 있고, Z. Zhu[10] 등은 소듐도데실설페이트(SDS : $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$)를 형상조절제로 사용하였고, Q. Li[11]등은 Tween 80을 첨가하여 입자의 형상을 조절하였다.

마이크로파를 이용한 수열합성의 경우 반응 용기를 관통할 수 있는 전기장이 만들어지며 생성된 전기장은 분자, 이온으로 구성된 혼합물을 진동시키고 온도상승을 일으키기 때문에 열이 극성용매로 전달되어 전체 용액에서 혼합물의 온도 분포가 균일하게 된다. 그러므로 마이크로파 수열합성법은 빠른 시간 내에 반응이 종결되고 명확한 형상을 얻을 수 있으며, 에너지 소비를 줄이고, 생성물의 수율을 높일 수 있다[12].

본 연구에서는 마이크로파 수열합성법으로 질산염 아연전구체와 알칼리원을 사용하여 산화아연을 합성하였다. 첨가제로 계면활성제를 사용하여 형상 변화의 영향을 확인하였으며, 그에 따른 광촉매 특성을 분석하였다. 전구체로 질산아연 육수화물($Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$)을 사용하였고, 수산화나트륨을 이용하여 입자의 형상 및 크기가 가장 균일했던 pH 11을 최적조건으로 선정하였다. 계면활성제로는 에탄올아민[EA : $HO(CH_2)_2NH_2$], 세틸트리메틸암모늄브로마이드[CTAB : $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$], 소듐도데실설페이트[SDS : $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$], 솔비탄모노올레이트(Span 80 : $C_{24}H_{44}O_6$)를 사용하였다. 합성된 입자의 물리·화학적 특성을 확인하기 위하여 XRD, SEM, TGA를 사용하였고, 광학적 특성은 Raman microscope, Photoluminescence spectroscopy, UV-vis spectroscopy를 통해 분석하였다.

2. 실 험

2.1. 실험 재료

계면활성제를 첨가한 산화아연의 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 수산화나트륨(NaOH, 98%, Samchun Chemicals. Co., Ltd., Korea)을 사용하였다. 형상조절 첨가제로 계면활성제를 사용하였으며, 이온성에 따라 에탄올아민(Ethanolamine, $HO(CH_2)_2NH_2$, 99%, Aldrich Chemical Company, Inc., USA), 세틸트리메틸암모늄브로마이드($CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$, 99%, Acros Organics, USA), 소듐도데실설페이트($CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$, 99%, Aldrich Chemical Company, Inc., USA) 그리고 솔비탄모노올레이트($C_{24}H_{44}O_6$, Samchun Chemicals. Co., Ltd., Korea)을 사용하였고, 각각 에탄올아민은 EA, 세틸트리메틸암모늄브로마이드는 CTAB, 소듐도데실설페이트는 SDS, 솔비탄모노올레이트는 Span 80으로 표기하였다.

광촉매 활성 평가를 확인하기 위해 염료로 메틸렌블루 (Methylene Blue, $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, 95%, Samchun Chemicals. Co., Ltd., Korea)를 사용하였다.

2.2 실험방법

첨가제로 계면활성제를 사용한 산화아연의 합성 방법은 먼저 증류수 50 mL에 0.1 mol의 질산아연 육수화물을 용해시키고, 계면활성제의 농도를 0.001 ~ 0.2 mol로 조절한 50 mL의 수용액을 제조한다. 전구체 수용액과 계면활성제 수용액을 혼합하여 30분간 상온에서 교반시킨다. 제조된 혼합 용액에 1 M의 알칼리 수용액을 첨가하여 pH를 11으로 조절한다. 이 후 마이크로파 장치(Microwave Oven, Model MWO- 1000S, Tokyo Rikakikai Co., Ltd., Japan)를 통해 200 W의 전력으로 95℃에서, 15분 동안 반응을 진행한다. 상온에서 30분 간 냉각시킨 생성물은 에탄올과 탈이온수를 사용하여 수 회 수세하고 원심분리 시킨다. 80℃에서 12시간 동안 건조하여 산화아연 입자를 얻는다.

광촉매 활성을 확인하기 위하여 10 ppm의 메틸렌블루 염료용액에 합성된 산화아연을 첨가하여 빛이 차단된 상태에서 30분 동안 교반시킨다. 안정된 혼합용액에 자외선을 조사하여 10분 간격으로 60분 동안 흡광도를 측정하였고, 염료용액에 대한 분해능을 확인한다.

2.3. 분석

계면활성제에 의한 산화아연 입자의 특성을 확인하기 위하여 다음과 같은 분석기기를 사용하였다. 형상을 확인하기 위해 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, ULTRAPLUS, Carl Zeiss NTS GmbH, Germany)을 사용하였다. 합성된 물질의 결정화도를 확인하기 위해 X선 회절분석기(X-ray Diffractometer, D8 Discover with GADDS, Bruker AXS, USA)를 이용하였고, 그 결과는 JCPDS(Joint Commitee on Powder Diffaction Standards)카드를 이용하여 합성여부를 확인하였다. 입자의 열적 안정성과 상변화 온도를 확인하기 위하여 열중량 분석기(Thermogravimetric Analysis/Differential Thermal Analysis, SDT2960, TA instrument, USA)를 이용하였다.

라만 분광현미경 (Raman microscope, MDXR Raman Microscope, Thermo Fisher Scientific, USA)으로 결함구조, 결합 및 광학적 특성을 확인하였고, 광발광 측정기(Optical Spectrum Analyzer, Fluoro Mate FS-2, Scinco, Korea)를 이용하여 입자의 자외선, 가시광선의 파장 측정을 통해 생성물의 광 발광 특성을 분석하였다. 생성물의 광촉매 활성을 확인하기 위하여 염료용액으로 메틸렌블루를 사용하고, 자외선 가시광선분광기(UV-vis Spectrophotometer, PDA UV 3100, Scinco, Korea)로 시간에 따른 탈색효율과 광촉매 활성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 계면활성제 종류에 따른 영향

다양한 계면활성제의 농도를 달리하여 첨가하고 1 M의 수산화나트륨을 이용하여 pH를 11로 조절한 가운데 합성된 산화아연 입자의 SEM 결과를 Fig. 1에 나타내었다. (a),(b)는 EA, (c),(d)는 CTAB, (e),(f)는 SDS, (g),(h)는 Span 80을 사용한 결과이다. EA가 0.01 mol의 양이 첨가된 (a)는 입자의 분산성이 우수하며 형상이 별모양으로 나타났고 크기는 0.6 ~ 0.8 ㎛로 확인되었다. 첨

가량을 증가시켜 0.2 mol로 반응한 (b)는 입자 형태는 유지되면서, 분산성이 감소되어 응집되는 것을 확인할 수 있다. 크기는 약 1.1 ~ 1.5 ㎛로 관찰되었다. EA의 경우 농도가 증가하면 아민기에 의해서 OH^-의 농도가 높아지게 되고 그에 따라 중심핵으로부터의 성장이 일어나 별형상의 입자가 합성되었다. 과반응물이 첨가된 경우 입자의 형상은 유지되나 분산성이 떨어지고 입자의 크기는 증가되었다.

첨가제로 양이온 계면활성제인 CTAB를 0.01 mol 첨가한 (c)에서는 원추형의 입자가 약 3 ㎛의 크기로 균일하게 분산되었다. 0.2 mol의 첨가량의 CTAB가 사용된 (d)에서는 500 nm의 크기를 갖는 시드형태의 입자를 확인하였다. 첨가제로 CTAB를 사용하였을 시 입자의 크기가 달라지는 이유는 산화아연과 CTAB 간의 정전기적 척력에 의한 것이다. 수용액에서 산화아연 입자는 표면에 양전하를 띠고 양이온성 계면활성제인 CTAB는 같은 전하인 양전하를 띠게 된다. 이에 따라 CTAB의 말단 작용기와 산화아연 표면 간의 정전기적 척력이 작용하게 된다[13]. 척력을 피하기 위하여 CTAB의 비극성 부분인 소수성 부분이 산화아연을 향하게 되고 약한 소수성 인력으로 인해 입자의 성장이 이루어진다. CTAB의 농도가 0.01 mol보다 초과하면 정전기적척력으로 인해 입자의 결정 성장이 방해를 받아 크기가 작아진다.

음이온 계면활성제인 SDS가 0.01 mol 사용된 (e)는 150 ~ 180 nm의 크기를 가지는 원추형 입자가 확인되며, 0.2 mol의 SDS를 첨가한 (f)에서는 28 ~ 35 nm의 매우 작은 크기의 시드형태의 입자가 확인되었다. 대표적인 음이온계면활성제인 SDS의 경우 수용액 상에서 양전하를 띠는 산화아연과는 달리 표면에 음전하를 띠게 된다[14,15]. 따라서 반대의 극성을 갖는 둘 사이 간의 강한 정전기적 인력이 작용하여 결정 성장을 억제하게 되어 입자의 크기가 작아지게 된다.

계면활성제로 비이온성 계면활성제인 Span 80을 사용하여 0.01 mol의 농도로 첨가하여 합성한 (g)의 경우 크기 1.0 ~ 1.2 ㎛의 별 형태의 입자를 확인할 수 있다. 0.2 mol의 Span 80이 사용된 (h)는 플레이크가 모여있는 구형이 제조되었고 약 1.8 ㎛의 크기를 갖는다. 비이온성 계면활성제인 Span 80의 경우 특정한 극성분자와 반응하게 되면 상황에 따라 스스로 극성이 바뀌게 된다[16]. 수용액상에서 반응하면 소수성부분이 산화아연 입자 쪽으로 향하여 입자의 성장을 보다 원활하게 한다. 또한, 극성부분이 물분자 쪽으로 향하여 또 다른 물분자 사이에서 발생하는 액적의 유착을 막아주어 입자 성장 시 진행에 무리가 없다. 그에 따라 얇은 두께의 플레이크로 자라나게 되고 핵을 중심으로 성장하여 구 형태가 된다. 비표면적이 넓어 광촉매 활성에 영향을 줄 것으로 예측된다.

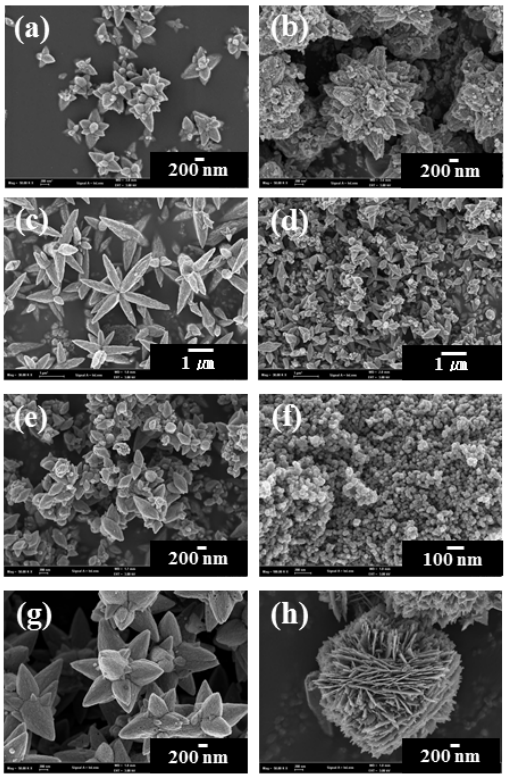

Fig. 1. SEM images of ZnO with different amine additives and concentration; (a),(b) : EA, (c),(d) : CTAB, (e),(f) : SDS, (g),(f) : Span 80 ((a), (c), (e), (g) : 0.01 mol, (b), (d), (g), (h) : 0.2 mol).

3.2. 입자의 결정성

질산아연 육수화물과 계면활성제를 이용하여 합성한 산화아연 입자의 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

(a)는 EA, (b)는 CTAB, (c)는 SDS, (d)는 Span 80를 사용하였을 때이며, JCPDS No.36-1451와 합성된 산화아연의 XRD 패턴을 비교한 결과 (100), (002), (101), (102), (110)면의 피크가 모

두 일치하며 계면활성제의 종류에 상관없이 육방정계 우르자이츠 결정구조가 형성 된 것을 확인할 수 있다[17]. 산화아연의 우르자이츠 결정구조는 c축 방향으로 성장이 이루어지며, 다른 이온간의 거리보다 c축 방향으로의 거리가 짧다. 그러므로 (101)면의 피크가 가장 높은 강도를 나타낸다[18]. 계면활성제의 종류를 변수로 하여 실험한 결과 전체적인 산화아연 피크의 강도는 차이가 났지만 결정성의 강도 순서 및 피크위치는 동일하게 일치하였다.

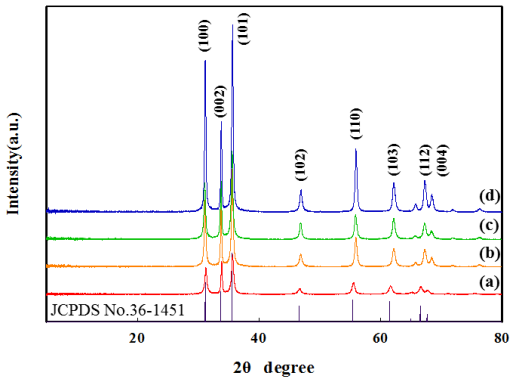

Fig. 2. XRD pattens of ZnO prepared by different surfactants (a) EA, (b) CTAB, (c) SDS and (d) Span 80.

3.3. 입자의 열 중량분석

첨가제로 계면활성제를 사용하여 합성된 산화아연 입자의 온도에 따른 중량 감소 분석을 Fig. 3에 나타냈다. 총 질량손실은 약 4.3%로 매우 적은 값이며, 따라서 열적으로 안정한 물질이 합성되었다. 180℃에서 검출되는 피크는 입자 구조 또는 표면에서 유래된 물 분자에 기인한 것이며, 300℃의 피크는 첨가된 계면활성제에 의한 것으로 판단된다.

3.4. 산화아연의 광학적 특성

광촉매인 산화아연은 격자 내 원자결합구조 및 결함을 확인하기 위한 것으로 라만 분석을 사용하며, 우르자이츠형 산화아연의 경우 라만스펙트럼 피크의 위치는 4군데로 A_1, E_1, E_2 및 B_1이다. A_1과 E_1 mode는 극성을 나타내어 TO와 LO로 나누어지며, TO는 파의 전파방향과 원자간 진동방향이 직교하는 경우이며, LO는 파의 전파방향과 원자간 진동방향 같은 경우를 뜻한다. E_2(high)는 산화아연 구조 내 산소의 진동에 의한 피크이며 확인하기 쉬운 피크이며 E_1(LO)는 산소결함에 의한 피크이다[19]. 계면활성제를 달리하여 합성된 산화아연의 라만 분석 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 4개의 그래프 모두 우르자이츠형 산화아연의 피크와 일치하였으며, 산소결함에 의한 피크인 584 cm^{-1}에서 EA의 산소결함도가 가장 높게 나타나게 된다.

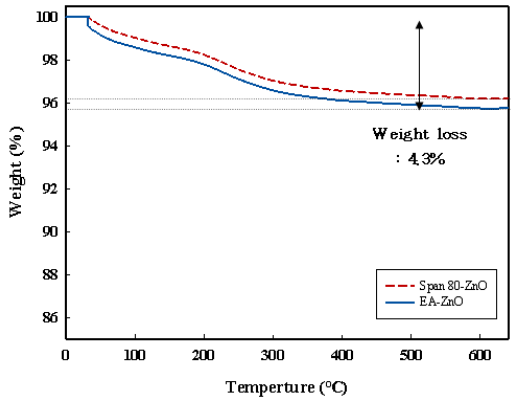

Fig. 3. TGA curves of ZnO synthesized by Span 80 and EA.

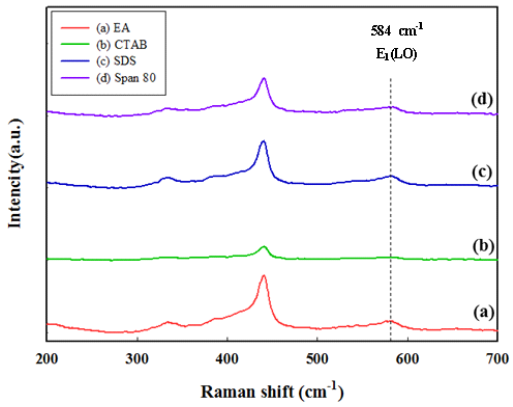

Fig. 4. Raman spectra of ZnO prepared at different surfactants. (a) EA, (b) CTAB, (c) SDS and (d) Span 80

산화아연의 발광 특성을 확인하기 위하여 광 발광 측정기를 통해 발광 영역과 그 세기를 확인한 분석 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 자외선 영역에서의 피크가 높을수록 광학적 특성이 우수하며, 가시광선 영역에서의 피크가 높을수록 산소 결함이

많게 된다. 측정된 결과로 Span 80 을 사용하여 합성한 산화아연이 자외선 영역에서 가장 높은 피크 값을 가져 광 발광 특성이 우수한 것으로 판단된다. 가시광선영역의 피크는 에탄올아민을 사용하였을 때 가장 높았으며, 앞선 라만 분석과도 일치하는 결과로 에탄올아민을 사용하여 합성한 산화아연의 표면에 산소결함이 많다는 것을 확인할 수 있다[20]. 이는 아연 농도에 비해 산소의 농도가 비교적 적을 때 나타나며, 입자의 형상이 광학적 특성에도 영향을 미치는 것을 확인 할 수 있다[21].

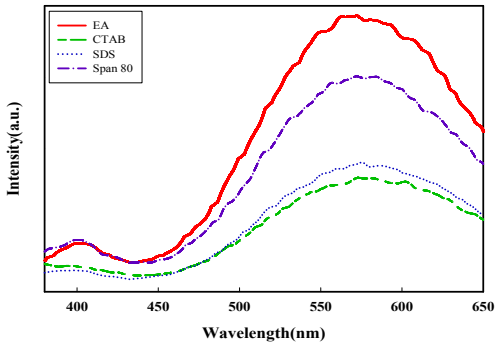

Fig. 5. Photoluminescence emission spectra of ZnO by different surfactants.

3.5. 산화아연의 광촉매 특성

유기물의 광촉매 분해 특성을 확인하기 위하여 합성된 산화아연 입자의 자외선 가시광선 분광법의 분석 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 첨가된 계면활성제의 종류와 관계없이 동일한 흡수 피크가 나타났고, 최대 흡수 피크도 가시광선 영역인 663 nm부근으로 비슷한 경향을 확인할 수 있었다. (a)는 에탄올아민을 도입하여 합성된 입자를 첨가한 경우이며 분해성능은 약 38%였다. 첨가제로 CTAB을 사용하여 합성한 산화아연 입자의 결과인 (b)는 비표면적이 넓지 않아 흡착되는 염료의 양이 적었으나 약 86.4%의 비교적 높은 분해성능을 나타냈다. SDS을 첨가하여 합성한 산화아연 입자의 결과인 (c)에서는 약 78.3%의 탈색효율을 확인하였다. (d)는 비이온계면활성제인 Span 80을 첨가한 경우이며 약 94.6%의 우수한 분해성능 결과를 확인할 수 있다. 가장 높은 분해율을 보인 Span 80을 첨가하였을 경우 합성된 입자가 플레이크-구형이며 얇은 플레이크 형태들이 겹겹이 쌓아져 있는 상태이기 때문에 활성 면적이 넓으므로 가장 우수한 탈색효율을 보인 것으로 예측된다.

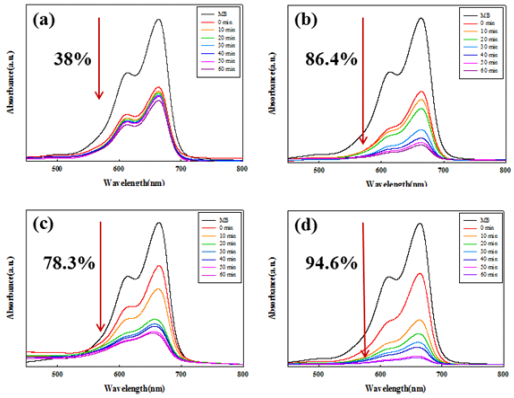

Fig. 6. UV-Vis absorption spectra of ZnO prepared by different surfactants. (a) EA, (b) CTAB, (c) SDS and (d) Span 80.

4. 결 론

마이크로파 수열합성법으로 계면활성제 첨가에 따른 산화아연 입자를 합성하였다. 합성에 사용된 첨가제의 종류와 농도 변화에 따른 형상변화와 광촉매 특성에 대하여 알아보았고, 특성 평가를 통해 다음과 같은 결론을 낼 수 있었다.

1. 산화아연 합성 시 첨가된 계면활성제의 종류에 따라 다양한 형상을 확인할 수 있었다. EA는 별모양, CTAB는 원추형, SDS는 시드형태, Span 80은 플레이크-구형의 입자가 생성되었으며 크기는 0.6 ~ 3 ㎛를 나타냈다.

2. 라만 분석과 광 발광 분석을 통해 광학적 특성을 확인할 수 있었다. 첨가제로 0.2 mol의 Span 80을 사용하였을 때 밴드갭 에너지가 가장 높아 광학적 특성이 우수하였고, 광특성은 Span 80, CTAB, EA, SDS 순으로 높았다.

3. 자외선 가시광선 분광법 분석결과 663 nm에서 최대 흡수 피크가 확인 되었고, 실험이 진행되고 60분 후에 측정한 결과에서는 보통 70 ~ 80%의 분해효율을 갖으며 Span 80을 이용해 제조한 산화아연의 경우 94.6%의 높은 탈색효

율을 확인하였다.

References

1. N. F. Hamedani, A. R. Mahjoub, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, "Microwave assisted fast synthesis of various ZnO morphologies for selective detection of CO, CH_4 and ethanol", *Sensor. Actuator.*, **156**, 737-742 (2011).
2. 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).
3. 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).
4. Z. Zhu, D. Yang, H. Liu, "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of ZnO rod-assembled microspheres and their photocatalytic performances", *Adv. Powedr. Technol.*, **22**, 493-497 (2011).
5. 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).
6. S. H. Cho, S. H. Jung, "Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures", *J. Phys. Chem. C.*, **112(33)**, 12769-12776 (2008).
7. H. F. Wilson, C. Tang, "Morphology of Zinc Oxide Nanoparticles and Nanowires: Role of Surface and Edge Energies", *J. Phys. Chem. C.,* **120(17)**, 9498-9505 (2016)
8. M. Ahmad, S. Yingying, "Synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructures and their functionalization by Au nanoparticles for improved photocatalytic and high performance Li-ion battery anodes", *J. Mater. Chem.*, **21**, 7723-7729 (2011)
9. T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, "Characterization of nanostructrured ZnO produced by microwave irradiation.", *Ceram. Int.*, **36**, 257-262 (2010).
10. Z. Zhu, D. Yang, H. Liu, "Microwave-asisted hydrothermal synthesis of ZnO rod-assembled microspheres and their photocatalytic performances", *Adv. Powedr. Technol.*, **22**, 493-497 (2011).
11. 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).
12. N. Predan, M. Enculescu, I. Enculescu, "Polysaccharide-assisted crystallization of ZnO micro/nanostructures", *Mater. Lett.*, **115**, 256-260 (2014).
13. Sadia Ameen, M. Shaheer Akhtar, Hyung-Shik Shin, "Low temperature grown ZnO nanotubes as smart sensing electrode for the effective detection of ethanolamine chemical", *Matt. Letter*, **106**, 254-258 (2013).
14. D. Ramimoghadam, M. Z. Bin Hussein, "The Effect of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) on the Properties of ZnO Synthesized by Hydrothermal *Method", Int. J. Mol. Sci.*, **13**, 13275-13293 (2012).
15. H. C. Noh, T. H. Kang, S. G. Oh, "Synergy effect for performance of anionic SDS/ADS mixtures with amphoteric and nonionic surfactants", *J. Korean. Oil. Chem. Soc.*, **33(3)**, 449-458 (2016)
16. Y. K. Chung, W. K. Kang, "Preparation of ZnO Nanoparticles by Laser Ablation of Dispersed ZnO Powedr in Solution", *J. Kor. Chem. Sci.*, **50**, 440-446 (2002).

17. S. Anas, R. V. Mangalaraja, "Studies on the evolution of ZnO morphologies in a thermohydrolysis technique and evaluation of their functional properties", *J. Hazard. Mater.*, 175, 889-895 (2010).
18. Bo Li, Yu-e Shi, Jingcheng Cui, Zhen Liu,, Xiaoli Zhang, "Au-coated ZnO nanorods on stainless steel fiber for self-cleaning solid phase microextraction-surface enhanced Raman spectroscopy", *Anal. Chim. Acta.*, 923, 66-73 (2016)
19. Rajesh Kumar, Rajesh Kumar Singh, "Microwave heating time dependent synthesis of various dimensional graphene oxide supported hierarchical ZnO nanostructures and its photoluminescence studies", *MATER DESIGN.*, 111, 291-300 (2016).
20. J. Wang, Y. Dai, "Oxygen Vacancy Induced Band-Gap Narrowing and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO", *Appl. Mater. Interfaces.*, 4(8), 4024-4030 (2012).
21. Y. W. Wang, "Catalytic growth of semiconducting zinc oxide nanowires and their photoluminescence properties", *J. Cryst. Growth.*, 234, 171-175 (2002).