

광촉매 성능 강화를 위한 미세유체공정 기반 Ag-ZnO 나노복합체 합성

고재락, 전호영, 최창호*

경상국립대학교 화학공학과
52828 경상남도 진주시 진주대로 501

(2021년 11월 22일 접수; 2021년 12월 9일 수정본 접수; 2021년 12월 12일 채택)

Microfluidic Assisted Synthesis of Ag-ZnO Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic Activity

Jae-Rak Ko, Ho Young Jun, and Chang-Ho Choi*

Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University
501, Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongsangnam-do, 52828 Korea

(Received for review November 22, 2021; Revision received December 9, 2021; Accepted December 12, 2021)

요 약

물에 잔존하는 유기오염물질이 인체 및 환경에 미치는 악영향을 해결하기 위한 방법으로 오염물질을 친환경적으로 분해할 수 있는 광촉매 기술이 대두되고 있다. 대표적인 광촉매 물질로 TiO_2 입자가 사용되고 있지만 비싼 가격으로 인해 이를 대체하고자 하는 노력이 지속적으로 수행되었다. 본 연구에서는 이러한 노력의 일환으로 미세유체공정을 사용하여 보다 가격경쟁력이 우수한 ZnO 입자를 합성하였다. ZnO의 넓은 밴드갭으로 인해 촉매활성이 제한되는 단점을 해결하고자 동일 공정을 사용하여 은(Ag) 나노입자를 ZnO 표면에 증착하여 Ag-ZnO 나노복합체를 생산하였다. 다양한 분석법을 사용하여 나노복합체의 형상, 구조, 및 성분 분석을 진행한 결과 고품질의 Ag-ZnO 나노복합체가 합성됨을 확인했으며, 메틸렌블루 분해 실험을 통해서 광촉매 활성을 측정하였다. Ag-ZnO 나노복합체의 플라즈몬 효과와 광반응에 의해 생성된 전자와 정공의 분리 효과에 의해 광촉매 활성 효율이 순수한 ZnO 입자와 비교하여 향상되었음을 확인하였다. Microreactor-assisted nanomaterials (MAN) 공정 기반의 나노복합체는 가격경쟁력이 우수하고 공정이 용이하다는 장점이 있기에 나노복합체 광촉매를 대량 생산하기 위한 잠재력이 우수하다고 사료된다.

주제어 : 광촉매, 미세유체공정, Ag-ZnO 나노복합체, MB용액 분해

Abstract : Recently, there has been increasing demand for advancing photocatalytic techniques that are capable of the efficient removal of organic pollutants in water. TiO_2 , a representative photocatalytic material, has been commonly used as an effective photocatalyst, but it is rather expensive and an alternative is required that will fulfill the requirements of both high performing photocatalytic activities and cost-effectiveness. In this work, ZnO, which is more cost effective than TiO_2 , was synthesized by using a microreactor-assisted nanomaterials (MAN) process. The process enabled a continuous production of ZnO nanoparticles (NPs) with a flower-like structure with high uniformity. In order to resolve the limited light absorption of ZnO arising from its large band gap, Ag NPs were uniformly decorated on the flower-like ZnO surface by using the MAN process. The plasmonic effect of Ag NPs led to a broadening of the absorption range toward visible wavelengths. Ag NPs also helped inhibit the electron-hole recombination by drawing electrons generated from the light absorption of the flower-like ZnO NPs. As a result, the Ag-ZnO nanocomposites showed improved photocatalytic activities compared with the flower-like ZnO NPs. The photocatalytic activities were evaluated through the degradation of methylene blue (MB) solution. Scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD), and energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) confirmed the successful synthesis of Ag-ZnO nanocomposites with high uniformity. Ag-ZnO nanocomposites synthesized via the MAN process offer the potential for cost-effective and scalable production of next-generation photocatalytic materials.

Keywords : Photocatalyst, Microfluidics Process, Nanocomposite, Methylene Blue degradation

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ch_choi@gnu.ac.kr; Tel: +82-55-772-1781; Fax: +82-55-772-1789

doi: 10.7464/ksct.2021.27.4.291 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

오늘날 공기와 하천 폐수에 버려지는 유기오염물질은 심각한 수질오염과 환경파괴를 유발하고 있으며 이를 해결하기 위해 친환경적이면서 높은 효율로 유기오염물질을 분해할 수 있는 기술 개발이 늘어나고 있다[1-3]. 대표적인 방법으로 광촉매를 들 수 있으며 특히 TiO_2 , ZnO , ZrO_2 와 같은 금속 산화물 반도체는 높은 광촉매 활성성과 안정성, 무독성의 장점이 있어 친환경 광촉매로 많이 사용되고 있다[4-8]. 그중에서도 TiO_2 입자는 다른 금속 산화물에 비하여 높은 화학적 안정성과 광촉매 효율로 많은 곳에서 활용되고 있다[9]. 그러나 가격이 비싼 TiO_2 입자는 생산 및 확장성의 제한이 있어 보다 경제성이 우수한 물질 개발이 요구되고 있다. ZnO 입자는 생산 단가가 상대적으로 저렴하고 밴드갭이 3.3 eV로 TiO_2 의 밴드갭과 (3.2 eV) 매우 흡사하여 TiO_2 를 대체할 물질로 각광받고 있다. 그러나 넓은 밴드갭으로 인해 ZnO 은 주로 자외선 영역에서 활성화되고 표면에서 생성된 전자와 정공의 빠른 재결합으로 인해 낮은 양자 효율을 보이는 단점이 있다[10]. 이러한 단점을 보완하기 위해 ZnO 표면에 여러 금속 물질을 증착하는 다양한 방법들이 보고되었다[11-13]. 특히, ZnO 표면에 은(Ag) 나노입자를 성장시키는 경우는 나노입자 내 자유 전자의 플라즈몬 공명이 발생되고 이로 인해 ZnO 가 가시광선 영역에서도 강한 상호작용을 할 수 있게 된다[14]. 또한 은 나노입자와 ZnO 계면에서 쇼트키 장벽이 형성되어 전자-정공 쌍의 재결합을 완화하는 효과가 있어 광촉매 효율을 높인다[15].

화학적 용액 증착법(chemical solution deposition, CSD)은 비용 대비 높은 품질의 Ag-ZnO 나노복합체를 합성할 수 있는 장점이 있어 활발히 이용되고 있다[16]. 일반적인 CSD 공정에서는 Zn 전구체와 Ag 전구체 용액을 회분식 반응기에 동시에 담지 하여 반응을 진행시키기에 ZnO 와 은 나노입자를 동일 시·공간에서 성장 시킨다[17]. 따라서 일반적인 CSD 공정에서는 ZnO 입자와 은 나노입자의 성장 속도를 조절하기가 불가능하며 균일한 나노입자를 형성하기 매우 어렵다. 광촉매 성능이 우수한 Ag-ZnO 나노복합체 설계하기 위해서는 균일한 입자들을 합성 하는 게 매우 중요하다[18]. 따라서 기존의 회분식 공정에서는 ZnO 를 먼저 합성하고 광환원 처리 방법을 통해 은 나노입자를 ZnO 표면에 성장시켜 균일한 나노복합체를 합성하였다[15]. 이와 같은 방법으로 균일한 Ag-ZnO 나노복합체를 합성할 수 있지만, 공정이 복잡하고 시간이 많이 소모되어 높은 생산성을 확보하기에는 여전히 어려움이 있다. 따라서 균일하면서 고품질의 Ag-ZnO 나노복합체를 합성할 수 있는 단일 공정 개발이 필요하다.

본 연구에서는 microreactor-assisted nanomaterials (MAN)공정을 기반으로 Ag-ZnO 나노복합체를 단일공정에서 합성하였고 나노복합체의 광촉매 성능을 분석하였다. 단일 미세반응기에서 ZnO 입자 합성을 진행하였고 또 다른 미세반응기에서 독립적으로 은 나노입자를 성장시켰다(Figure 1). 위 두 미세반응기에서 합성된 ZnO 와 은 나노입자 용액은 또 다른 모세관 및 미세반응기내에서 균일하게 혼합되어 Ag-ZnO 나노복합체를

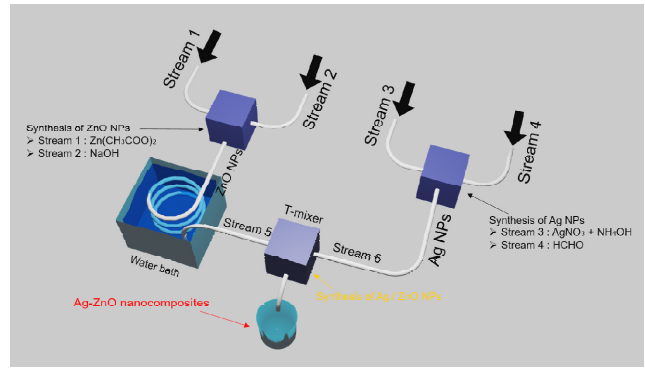


Figure 1. Scheme of the MAN process for synthesis of the Ag-ZnO nanocomposite.

형성하였다. 위와 같은 공정의 용이함을 기반으로 균일한 Ag-ZnO 나노복합체를 연속적으로 합성할 수 있었으며, 나노복합체의 형태, 구조, 성분, 및 광학 특성을 분석하였다. 또한 Ag-ZnO 나노복합체의 광촉매 특성을 평가하기 위해 태양광 스펙트럼과 유사한 파장 대에서 메틸렌블루(methylene blue, MB) 수용액을 분해하는 실험을 진행했으며, 순수한 ZnO 입자의 성능과 비교 시 광촉매 활성이 우수함을 증명하였다.

2. 실험방법

2.1. Ag-ZnO 나노복합체 제조 공정

Figure 1은 Ag-ZnO 나노복합체를 합성하기 위한 MAN 공정을 나타낸 모식도이다. MAN 공정은 용액 공급, 혼합, 입자의 성장, 수집 구역으로 나누어져 있다. 총 4개의 용액 공급 스트림으로 구성되어 있으며 ZnO 를 합성하기 위한 1, 2번 스트림과 은 나노입자를 합성하기 위한 3, 4번 스트림으로 구성되어 있다. 마이크로펌프를 사용하여 zinc acetate (0.025 M, Sigma-Aldrich)와 NaOH (0.2 M, Sigma-Aldrich)수용액을 10 mL min^{-1} 의 유속으로 미세유체반응기에 혼합시킨 후 1.3 m 길이의 타이콘 튜브(1.59 mm i.d., Saint-Gobain)모세관에 용액을 흘려보냈으며 모세관을 통과하는 동안 ZnO 입자가 형성되었다. ZnO 입자 합성을 위해 80°C 의 항온조를 사용하여 열을 가해 주었다. 은 나노입자를 합성하기 위해 3번 스트림에 silver nitrate (0.014 M, Sigma-Aldrich)수용액과 ammonium hydroxide (0.19 M, Sigma-Aldrich)수용액을 혼합한 용액을 모세관에 흘려보냈으며, 4번 스트림에 35 mL formaldehyde (36 vol%, Sigma-Aldrich)/50 mL 증류수 수용액을 흘려보냈다. ZnO 입자와 마찬가지로 위 두 용액이 미세유체반응기에서 균일하게 혼합된 후 10 cm 길이의 모세관 내에서 은 나노입자가 형성되었다. 은 나노입자 합성은 실온에서 수행되었으며, ZnO 입자 합성에서 사용되었던 동일한 부피유속(10 mL min^{-1})이 사용되었다. 성장한 ZnO 입자와 은 나노입자 용액은 마지막 미세유체반응기에서 혼합되었고 최종적으로 Ag-ZnO 나노복합체가 합성 되었다. 합성된 Ag-ZnO 나노복합체는 비커에 침전시켜 파우더 형태로 수득하였다. 총 30 min의 공정시간동안 얻어진 나노복합체 용액의 상층액을 걷어내고 여과(No. 1, Whatman)를 시킨 후 증류수

를 사용하여 5번 씻어내었다. 세척된 Ag-ZnO 나노복합체는 진공 하에서 250 °C 온도에서 5 h 동안 열처리 되었다. 순수한 ZnO 입자 합성을 위해서 위 Ag-ZnO 나노복합체 합성을 위해 사용되었던 4개의 스트립 중 스트립 1, 2만을 사용하였고, 나머지 합성, 세척 및 건조 조건은 나노복합체 합성과 동일하였다.

2.2. 분석 방법

주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM JEOL (JSM-7610F))을 통해 Ag-ZnO 나노복합체 및 순수한 ZnO입자의 모양과 크기를 확인하였고 에너지 분산형 X-선 분광법(energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS)을 이용하여 조성비를 확인하였다. X-선 회절법 분석(x-ray diffractometer, XRD BRUKER (D8 Advance A25))을 통해 Ag-ZnO 나노복합체의 결정화도를 분석하였다. 자외선/가시광선 분광계(ultraviolet-visible spectrophotometer, UV-vis JASCO (V-750))를 통하여 Ag-ZnO 나노복합체 및 순수한 ZnO 입자의 광학특성을 분석했으며, MB 용액 흡광도를 분석하였다.

2.3. 광촉매 성능 평가

MAN에서 합성된 순수한 ZnO 및 Ag-ZnO 나노복합체 광촉매 성능 평가는 태양광 시뮬레이터(Xe 55 solar simulator, McScience)를 이용하여 MB 용액의 분해를 기반으로 평가하였다. 태양광 시뮬레이터는 150 W의 Xe 램프를 광원으로 사용하며 유효한 조사 범위는 55 × 55 mm²이다. 반응기는 광원으로부터 20 cm 떨어진 곳에 설치하였다. 0.1 g의 광촉매 시료를 10 mg L⁻¹ 농도의 MB 용액 100 mL에 넣었다. 광촉매 성능 평가에 앞서 광촉매의 흡착 작용으로 인한 오류를 방지하고 흡착과 탈착의 평형상태 도달을 위해 샘플을 섞은 용액을 암실에서 30 min간 교반 하였다. 샘플 용액을 빛에 조사하는 동안 계속해서 교반을 하였다. 빛이 조사되고 있는 용액으로부터 각각 다른 시간마다 측정을 위해 시료를 채취하였고 0.45 μm 실린지 필터를 이용해 용액 속 입자들을 제거하였다. 각각의 빛 조사시간에 따라 채취된 시료의 메틸렌블루 흡광도를 측정하였으며, 측정값은 광촉매 성능 분석에 활용되었다.

3. 결과 및 고찰

본 연구의 목적은 MAN 공정을 사용하여 은 나노입자를 ZnO 표면에 증착 하여 광촉매 활성 효율을 높이는 것이다. MAN 공정의 유속을 조절하여 무정형, 결정성, 나노로드, 꽃과 같은 다양한 형태의 ZnO 박막을 합성할 수 있음이 선행연구에서 증명되었다[18,19]. 그중에서도 꽃 모양의 ZnO 입자는 넓은 표면적을 가지고 있으며, 표면적은 광촉매 성능에 큰 영향을 미치기에 본 연구에서는 MAN 공정을 활용하여 꽃 모양 기반의 Ag-ZnO 나노복합체를 합성하였다. 꽃 모양 Ag-ZnO 나노복합체를 합성하기 위한 실험조건은 기존에 보고된 ZnO 박막과 Ag-ZnO 박막을 성장시키기 위한 조건을 참고하여 채택되었다[20]. MAN 공정은 미세유체반응기를 사용하여 나노입

자를 성장시키는 공정으로 공정의 유속을 조절하여 반응 시간을 조절하고 이에 따라 나노입자의 성장 상태를 정밀하게 조절할 수 있는 특징을 가지고 있다[19]. 또한 나노입자가 성장하는 과정에서 유속에 의한 vortice가 발생하여 나노입자의 거동에 영향을 미쳐 다양한 형태의 나노입자 조립체가 형성 된다[18]. 따라서 MAN 공정은 기존의 회분식 반응과 비교 시 나노입자가 형성되는 화학적인 생성기구는 동일하지만 유속을 조절하여 성장속도를 정밀하게 조절할 수 있는 기능을 가지고 있다.

Ag-ZnO 나노복합체와 광촉매 성능 비교를 위해 합성된 순수한 ZnO 입자의 표면 형태를 관찰하기 위하여 FE-SEM 분석을 수행하였다. SEM 분석을 통해 MAN 공정에서 꽃 모양의 순수한 ZnO 입자와 Ag-ZnO 나노복합체가 성공적으로 합성된 것을 관찰하였다(Figure 2). SEM 분석 결과로는 ZnO 표면에는 나노입자가 합성되었는지 판단할 수 없어 에너지 분산형 X-선 분광법을 통해 은 나노입자의 분포와 Zn, O, Ag 원소의 원자량을 분석하였다(Figure 3). 에너지 분산형 X-선 분광법 매핑 결과를 통해 은 나노입자가 7.5%의 원자 비율로 ZnO 표면에 고르게 분포되어 있음을 확인하였다. 균일한 나노복합체 생

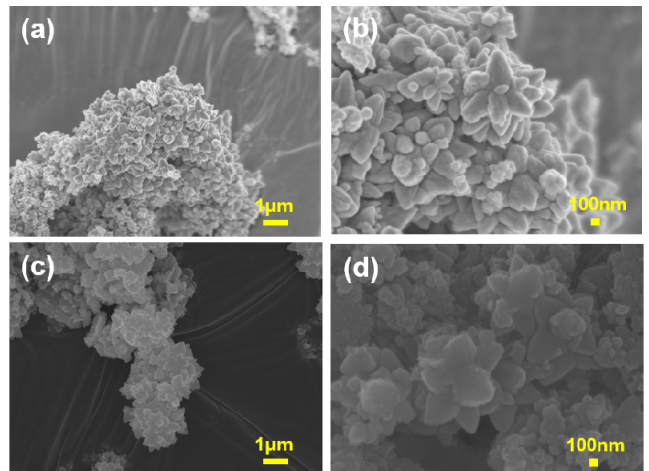


Figure 2. SEM image of the ZnO (a, b) and Ag-ZnO nanocomposite (c, d).

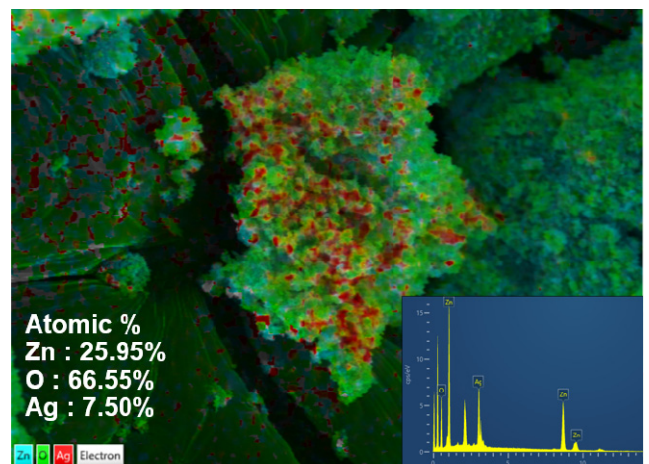


Figure 3. EDS mapping and atomic percent of the Ag-ZnO nanocomposite.

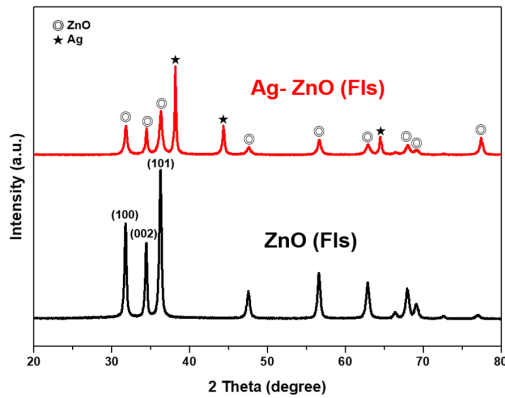


Figure 4. XRD pattern of the ZnO & Ag-ZnO synthesized by MAN process.

성은 MAN 공정의 특성에 기인된 것으로 각각의 분리된 미세 유체반응기에서 합성된 ZnO 입자와 은 나노입자 용액이 마지막 미세유체반응기에서 균일한(homogeneous) 상태로 혼합이 이루어지고 화학적 결합이 형성되기 때문으로 사료된다[20]. 이는 MAN 공정이 일반적인 회분식 반응기의 불균일(non-homogeneous) 혼합 및 성장의 단점을 극복할 수 있는 해결책을 제시하는 공정임을 입증하고 있다. 미세유체반응기 기반 은 나노입자 생성기구는 기존 선행 연구에 잘 기술되어 있다[21]. X-선 회절 패턴 결과를 통해 꽃 모양의 ZnO 입자와 Ag-ZnO 나노복합체 입자의 높은 결정성과 순도를 확인할 수 있었다(Figure 4). MAN 공정으로 합성된 꽃 모양의 순수한 ZnO 입자는 (100), (002), (101)의 세 특성피크가 복합적으로 강하게 나타났으며, Ag-ZnO 나노복합체는 ZnO 입자 특성피크와 더불어 38°, 45°, 65°에서 은 나노입자의 결정을 나타내는 새로운 특성피크가 나타났다. 위 특성피크들은 모두 ZnO와 은(Ag) 입자에서 대표적으로 관찰되는 피크로서 합성된 입자들의 우수한 결정성과 순도를 입증하고 있으며 이는 앞서 관찰한 에너지 분산형 X-선 분광법 패핑 결과와도 일치한다[20]. 마지막으로 Ag-ZnO 나노복합체의 광학특성을 흡광도 측정을 통해 분석하였다(Figure 5). Ag-ZnO 나노복합체가 380 ~ 500 nm 가시광선 영역에서 순수 ZnO 입자 보다 더 많은 광원을 흡수하는 것을 볼 수 있다. 이는 은 나노입자와 ZnO 입자의 플라즈몬 공명현상에 기인한 것으로 은 나노입자가 ZnO 표면에 안정적으로 결합되어 있음을 나타낸다. 위와 같은 결과를 볼 때 MAN 공정이 우수한 특성의 Ag-ZnO 나노복합체를 효율적으로 생산했음을 확인할 수 있다.

MAN 공정으로 생산된 순수한 ZnO와 Ag-ZnO 나노복합체의 가시광선 파장에서의 광촉매 성능을 평가하기 위해 MB 분해 실험을 진행하였다. Figure 6은 가시광선 파장 조사 시간에 따른 Ag-ZnO 나노복합체의 MB 분해를 나타낸 UV-Vis의 흡수 스펙트럼이다. 조사 시간이 경과됨에 따라 MB 수용액의 흡광도가 점진적으로 줄어들고 120 min이 경과 했을 때 흡광도가 0에 가까워지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 MB분자가 Ag-ZnO 나노복합체에 의해 지속적으로 분해되고 있으며, 120 min에 도달했을 때 대부분의 MB 분자들이 분해되었음을 보여

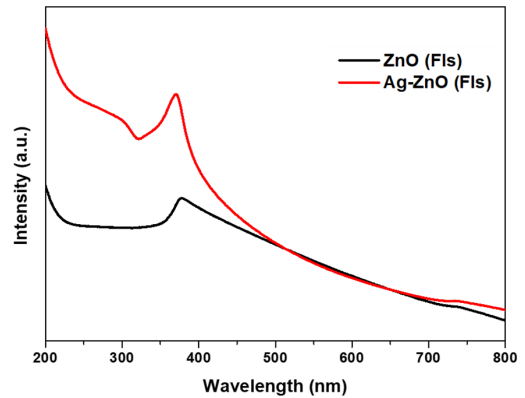


Figure 5. UV-Vis absorption spectrum of ZnO & Ag-ZnO synthesized by MAN process.

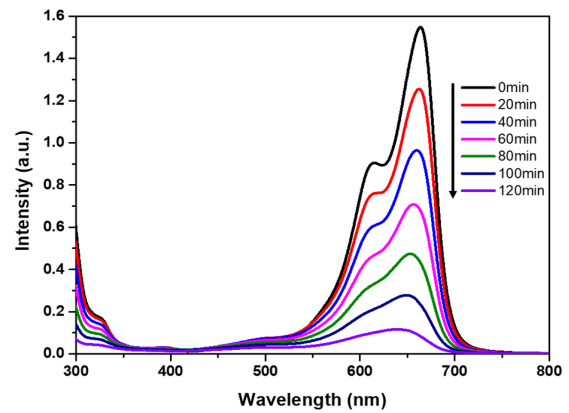


Figure 6. Absorption spectra of MB solution with different irradiation time in the presence of Ag-ZnO under solar simulator.

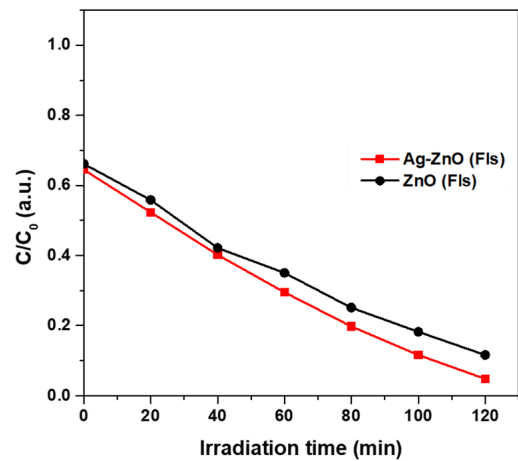


Figure 7. Photocatalytic activities under solar simulator of ZnO & Ag-ZnO synthesized by MAN process.

주고 있다. Ag-ZnO 나노복합체의 광촉매 특성을 순수한 ZnO 입자의 그것과 비교하기 위해 같은 조건에서 ZnO 입자의 MB 분해를 시행하였다. Figure 7은 두 광촉매의 조사 시간에 따른 MB 용액의 농도 변화를 그래프로 나타낸 것이다. C_0 는 흡수 평형을 이룬 초기 농도이고 C 는 가시광선 조사 시간에 따른

MB의 농도이다. 가시광선 파장 조사가 되기 전에(시간 ~ 0) C/C₀ 값이 1 보다 낮은 것은 광촉매가 분해 실험 전에 MB분자를 흡착한 것을 고려한 결과다. MAN 공정으로 제작된 순수한 ZnO 입자 또한 태양광 아래에서 광촉매 활성이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 120 min이 경과 후 MB 분자의 농도 변화를 보면 Ag-ZnO 나노복합체의 분해 효율이 순수한 ZnO 입자 보다 압도적으로 우수하지 않지만 어느 정도 향상됐음을 알 수 있었다. 이는 순수한 ZnO 입자에 은 나노입자를 증착시켜 얻을 수 있는 플라즈몬 공명효과와 광흡수에 의해 생성된 전자와 정공의 분리 효과 때문인 것으로 사료된다. 은 나노입자의 크기, 분포도 및 나노복합체의 분산 안정성에 대한 최적화 연구를 통해 Ag-ZnO 나노복합체의 분해 성능이 더욱더 향상될 수 있을 것으로 기대된다. 또한 MAN 공정의 Ag-ZnO 나노복합체 합성의 용이함을 고려할 때 다양한 금속-금속산화물 조합의 나노복합체 합성도 광촉매 효율을 높일 수 있는 방법으로 사료된다.

4. 결론

MAN 공정을 활용하여 Ag-ZnO 나노복합체를 합성 후 광촉매 특성을 연구하였다. 다양한 분석법을 통해 꽃 모양의 ZnO 입자 표면에 은 나노입자가 고르게 분산되어 있음을 확인하였고, Ag-ZnO 나노복합체의 우수한 결정성 및 순도도 확인할 수 있었다. Ag-ZnO 나노복합체의 플라즈몬 공명효과에 의해 가시광선 파장 대에서도 광촉매 활성이 일어남을 메틸렌블루 분해 실험을 통해서 증명하였다. 순수한 ZnO 입자의 광촉매 효율 비교 실험을 통해 은 나노입자가 광촉매 성능 향상에 기여함을 확인할 수 있었다. 은 나노입자의 크기, 분포도 및 나노복합체의 분산 안정성의 최적화를 통해 광촉매 활성 효율이 더 향상될 수 있을 것으로 기대되며, MAN의 나노복합체 합성을 위한 공정의 용이함을 고려할 때 다양한 조합의 금속-금속산화물 나노복합체 광촉매 생산이 가능할 것으로 기대된다.

감사

본 과제(결과물)는 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 사회맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업의 연구결과입니다.

References

- Garcia-Gonzales, D. A., Shonkoff, S. B. C., Hays, J., and Jerrett, M., "Hazardous Air Pollutants Associated with Upstream Oil and Natural Gas Development: A Critical Synthesis of Current Peer-Reviewed Literature," *Annu. Rev. Public Health*, **40**, 283-304 (2019).
- Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., Von Gunten, U., and Wehrli, B., "Global Water Pollution and Human Health," *Annu. Rev. Environ. Resour.*, **35**, 109-136 (2010).
- Kant, R., "Textile Dyeing Industry an Environmental Hazard," *Nat. Sci.*, **4**(1), 22-26 (2012).
- Turchi, C. S., and Ollis, D. F., "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack," *J. Catal.*, **122**(1), 178-192 (1990).
- Hong, S. K., Yu, G. Y., Lim, C. S., and Ko, W. B., "Photocatalytic Degradation of Organic Dyes with Nanomaterials," *Elastomers and Composites*, **45**(3), 206-211 (2010).
- Maeda, K., and Domen, K., "Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges," *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**(18), 2655-2661 (2010).
- Kato, H., and Kudo, A., "Visible-light-response and Photocatalytic Activities of TiO₂ and SrTiO₃ Photocatalysts Codoped with Antimony and Chromium," *J. Phys. Chem. B*, **106**(19), 5029-5034 (2002).
- Chan, S. H. S., Wu, T. Y., Juan, J. C., and Teh, C. Y., "Recent Developments of Metal Oxide Semiconductors as Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Treatment of Dye Waste-water," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **86**(9), 1130-1158 (2011).
- Nakata, K., and Fujishima, A., "TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, **13**(3), 169-189 (2012).
- Srikant, V., and Clarke, D. R., "On the Optical Band Gap of Zinc Oxide," *J. Appl. Phys.*, **83**(10), 5447-5451 (1998).
- Fageria, P., Gangopadhyay, S., and Pande, S., "Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag Nanoparticles and Their Photocatalytic Application Using UV and Visible Light," *RSC Adv.*, **4**, 24962-24972 (2014).
- Hosseini, S. M., Sarsari, I. A., Kameli, P., and Salamati, H., "Effect of Ag Doping on Structural, Optical, and Photocatalytic Properties of ZnO Nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, **640**, 408-415 (2015).
- Qi, K., Cheng, B., Yu, J., and Ho, W., "Review on the Improvement of the Photocatalytic and Antibacterial Activities of ZnO," *J. Alloys Compd.*, **727**, 792-820 (2017).
- Lin, C. A., Tsai, D. S., Chen, C. Y., and He, J. H., "Significant Enhancement of Yellow-green Light Emission of ZnO Nanorod Arrays Using Ag Island Films," *Nanoscale*, **3**, 1195-1199 (2011).
- Han, Z., Ren, L., Cui, Z., Chen, C., Pan, H., and Chen, J., "Ag/ZnO Flower Heterostructures as a Visible-light Driven Photocatalyst Via Surface Plasmon Resonance," *Appl. Catal. B*, **126**, 298-305 (2012).
- Ren, C., Yang, B., Wu, M., Xu, J., Fu, Z., Guo, T., Zhao, Y., and Zhu, C., "Synthesis of Ag/ZnO Nanorods Array with Enhanced Photocatalytic Performance," *J. Hazard. Mater.*, **182**, 123-129 (2010).
- Rani, B. J., Anusiya, A., Praveenkumar, M., Ravichandran, S., Guduru, R. K., Ravi, G., and Yuvakkumar, R., "Ag Implanted ZnO Hierarchical Nanoflowers for Photoelectrochemical Water-splitting Applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*,

- 30, 731-745 (2019).
18. Choi, C.-H., Su, Y.-W., and Chang, C.-H., "Effects of Fluid Flow on the Growth and Assembly of ZnO Nanocrystals in a Continuous Flow Microreactor," *CrystEngComm*, **15**, 3326-3333 (2013).
 19. Choi, C.-H., and Chang, C.-H., "Aqueous Synthesis of Tailored ZnO Nanocrystals, Nanocrystal Assemblies, and Nanostructured Films by Physical Means Enabled by a Continuous Flow Microreactor," *Cryst. Growth Des.*, **14**(9), 4759-4767 (2014).
 20. Jun, H. Y., Chang, C. H., Ahn, K.-S., Ryu, S. O., and Choi, C.-H., "Microfluidics-enabled Rational Design for Ag-ZnO Nanocomposite Films for Enhanced Photoelectrochemical Performance," *CrystEngComm*, **22**(4), 646-653 (2020).
 21. Choi, C.-H., Allan-Cole, E., and Chang, C.-H., "Room Temperature Fabrication and Patterning of Highly Conductive Silver Features Using in Situ Reactive Inks by Microreactor-assisted Printing," *J. Mater. Chem. C*, **3**, 7262-7266 (2015).