

마이크로 액적/기포 유동반응기에서 ZnO 입자의 연속제조 특성

이승호 · 양시우 · 임대호 · 유동준 · 이찬기* · 강경민** · 강 용†

충남대학교 화학공학과
34134 대전시 유성구 대학로 99
*고등기술연구원, Advanced Materials & Processing Center
17180 경기도 용인시 처인구
**젠텍
34017 대전시 유성구 관평동 1318
(2015년 4월 20일 접수, 2015년 5월 6일 수정본 접수, 2015년 5월 19일 채택)

Characteristics of Continuous Preparation of ZnO Powder in a Micro Drop/bubble Fluidized Reactor

Seung Ho Lee, Si Woo Yang, Dae Ho Lim, Dong Jun Yoo, Chan Ki Lee*, Gyung Min Kang** and Yong Kang†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea
*Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 17180, Korea
**Zentec, Daejeon 34017, Korea

(Received 20 April 2015; Received in revised form 6 May 2015; accepted 19 May 2015)

요 약

직경이 0.03 m이고 높이가 1.5 m인 마이크로 액적/기포 유동반응기에서 ZnO 입자의 연속제조 특성을 검토하였다. 마이크로 액적을 운반하는 기체의 속도는 6.0 L/min, 전구체 중 Zn이온의 농도는 0.4 mol/L로 유지하였다. ZnO 입자의 합성을 위한 반응의 온도(973 K~1,273 K)와 마이크로 기포의 유속 (0~0.4 L/min)이 합성된 ZnO 입자의 기공 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 본 연구의 실험범위에서 ZnO 입자의 합성온도는 1,073 K가 합성된 ZnO 입자의 기공을 극대화하는데 최적이었다. 또한, 반응기에서 연속 제조되는 ZnO 입자의 평균크기는 반응온도가 증가함에 따라 감소하였으며 입자의 표면은 점점 매끄럽게 단순화되었다. 반응기 내부에 마이크로 기포를 유입함으로써 유입하지 않는 경우와 비교하여 합성된 ZnO 입자 내부에 기공을 효과적으로 형성시킬 수 있었으며, 평균 BET면적을 58%까지 증가시킬 수 있었다. 마이크로 액적/기포 유동반응기를 사용하여 연속 합성한 ZnO 입자의 평균입도는 반응온도에 따라 1.25~1.75 μm 이었다.

Abstract – Characteristics of continuous preparation of ZnO powder were investigated in a micro drop/bubble fluidized reactor of which diameter and height were 0.03 m and 1.5 m, respectively. The flow rate of carrier gas for transportation of precursors to the reactor was 6.0 L/min and the concentration of Zn ion in the precursor solutions was 0.4 mol/L, respectively. Effects of reaction temperature (973 K~1,273 K) and flow rate of micro bubbles (0~0.4 L/min) on the pore characteristics of prepared ZnO powder were examined. The optimum reaction temperature for the maximum porosity in the ZnO powder was 1,073 K within this experimental condition. The mean size of ZnO powder prepared continuously in the reactor decreased but the surface of the powder became smooth, with increasing reaction temperature. The injection of micro bubbles into the reactor could enhance the formation of pores in the powder effectively, and thus the mean BET surface area could be increased by up to 58%. The mean size of prepared ZnO powder was in the range of 1.25~1.75 μm depending on the reaction temperature.

Key words: Micro drop, Fluidized reactor, ZnO, BET, Particle Size, Pore Size

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kangyong@cnu.ac.kr

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. 서 론

아연산화물(ZnO)은 II-VI족에 속하는 반도체 산화물로 전자띠(band gap)포텐셜 차가 3.3 eV로 넓고, 안정성이 높고, 활성화 에너지가 크기 때문에 광학장치나 기체센서 또는 투명전극의 소재 등으로 응용범위가 매우 빠르게 확산되고 있다[1-7]. ZnO는 그 용도나 특성의 적용방법에 따라 입자의 형태나 지지판 위에 얇은 필름의 형태로 합성되고 있는데 그 제조방법들은 침전방법, 기상합성방법, Sol-Gel 방법, 수열합성방법 그리고 반응물질의 폭발을 이용하는 MGNP(Modified Glycine-Nitrate process) 등으로 분류된다[8-15]. 또한, ZnO 입자는 합성되는 형태나 표면특성 그리고 성상 등이 합성방법과 조건에 따라 매우 다양하게 생성되는 것으로 보고되고 있다[10-18]. 이들 합성방법 중에서 ZnO의 합성에 분무열분해(spray pyrolysis) 방법을 효과적으로 적용할 수 있는데, 분무열분해 방법은 합성입자의 크기를 매우 작게 만들 수 있으며, 합성입자의 크기와 성분을 균일하게 할 수 있을 뿐 아니라 다양한 방법에 의해 생성입자의 표면을 처리할 수 있다는 등의 많은 장점을 가지고 있기 때문이다[19-23]. 그러나 분무열분해에 의한 합성방법은 반응시간이 매우 짧기 때문에 반응조건들을 조절하기가 매우 어려워서 다양한 특성을 나타내는 입자의 합성이나 합성입자의 제조속도(production rate)를 증대시키기 위해서는 해결하여야 할 제한점이 있어왔다.

본 연구에서는 분무열분해의 방법과 같이 전구체 액체의 분무방법을 이용하되 이들 마이크로 액적을 마이크로 기포에 의해 유동화시키면서 연속적으로 반응을 수행하는 마이크로 액적/기포 유동반응기(Micro Drop/Bubble Fluidized Reactor)를 사용하여 ZnO를 합성하고자 하였다. 본 연구의 실험범위에서 마이크로 기포의 유속과 반응온도를 실험변수로 선택하였으며 이들 변수가 생성되는 ZnO 입자의 크기와 기공의 특성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실 험

2-1. 실험장치 및 방법

ZnO 입자의 합성을 위한 전구체는 Zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(ACROS ORGANICS)을 증류수에 녹여 0.4 mol/L의 전구체 용액을 제조하여 사용하였다. ZnO 입자의 합성은 Fig. 1에서 보는 바와 같은 마이크로 액적/기포 유동반응기를 제작하여 사용하였다. 실험 장치는 전구체 용액의 마이크로 액적화 및 반응기로의 이송부분, 마이크로 기포의 발생 및 반응기로의 이송부분, 마이크로 액적과 기포의 접촉 및 반응부분 그리고 생성된 ZnO 입자의 포집부분 등의 네 부분으로 구성되어있다. 전구체 용액의 마이크로 액적화는 진동수가 1.7 MHz인 초음파분무기(ultrasonic atomizer, Htech Green Tech.)를 이용하였으며, 생성된 전구체 용액의 마이크로 액적은 운반기체에 의해 반응기의 상부로 이송되어 반응기에 투입되었다. 운반기체로는 조절기와 필터를 통과한 압축공기를 사용하였다. 마이크로 액적의 크기에 대한 고찰은 별도의 연구가 필요하며, 본 연구에서는 초음파 분무장치를 이용하여 일반적인 분무형태의 액적을 형성하여 사용하였다. 마이크로 기포 발생장치를 통해 생성된 일정량의 200 μm 이하 크기의 마이크로 기포는 증류수의 마이크로 액적과 함께 반응기의 하부에서 반응기에 투입되었다. 마이크로 기포는 질량 유량제어기(Mass Flow Controller, MFC)와 마이크로 기포 발생장치(micro bubble generating system)를 이용하여 투입량

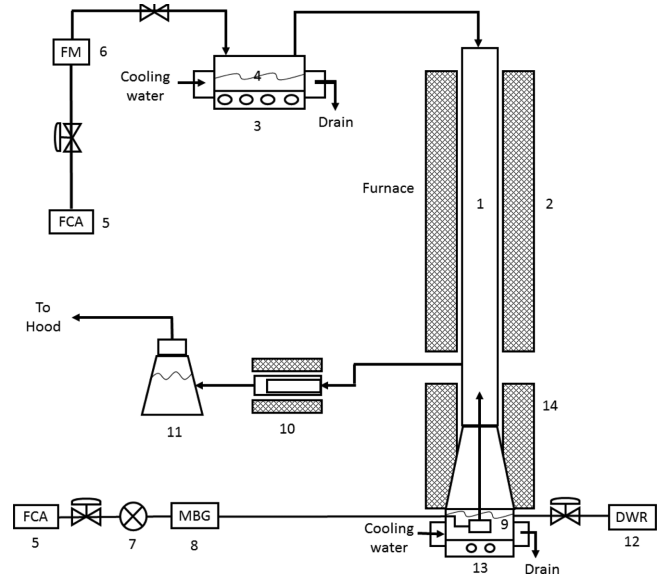


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| 1. Reactor | 2. Furnace |
| 3. Ultrasonic atomizer | 4. Precursor solution |
| 5. Filtered & compressed air | 6. Flow meter |
| 7. Regulator & controller | 8. Micro bubble generator |
| 9. Microbubble port | 10. Filter & collector |
| 11. Separator | 12. Distilled water reservoir |
| 13. Liquid foam generator | 14. Calming section |

을 제어하였다.

반응부분은 지름과 높이가 각각 0.03 m와 1.20 m인 석영관(quartz tube)을 사용하였고 반응기의 온도는 수직로(vertical furnace)의 온도조절기를 사용하여 973 K~1,273 K의 범위로 제어하였다. 반응기의 하반부에 연결된 생성입자의 포집부분은 원통과 퍼지(thimble filter, ADVANTEC)와 분진제거장치, 진공펌프, 그리고 후드로 구성되어있으며 이 부분에서 합성된 ZnO 분말을 포집하였다. 진공펌프는 포집부분에서 포집되는 입자의 원활한 포집을 위해서 사용하였다.

2-2. 분석방법

본 연구에서 합성된 ZnO 입자는 X선 회절분석기(Rigaku International Corporation (Japan), MAX-2200 Ultima)를 이용하여 입자의 결정성과 결정종류, 결정크기를 분석하였으며, 장방출 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, Hitachi, S-4800)을 사용하여 ZnO 입자의 표면형태를 분석하였다. BET 비표면적 측정장치(BET, Micromeritics, TriStar™II 3020)로 ZnO 입자의 비표면적, 기공의 부피와 크기를 분석하였다. 또한, 레이저회절입도분석기(Laser Scattering particle Size Analyser, HELOS/RODOS, Sympatec)를 이용하여 합성된 ZnO 입자의 입도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

마이크로 액적/기포 유동반응기에서 반응온도를 변화시키면서 ZnO 입자를 합성하였으며 합성된 입자의 결정성을 분석하기 위하여 X선 회절(X-ray diffraction)분석을 하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 반응온도가 973 K 이상에서 합성된 입자들은 모두 순수한 ZnO의 결정성을 나타내었으며, 불순물에 의한 peak는 나타나지 않았다[24].

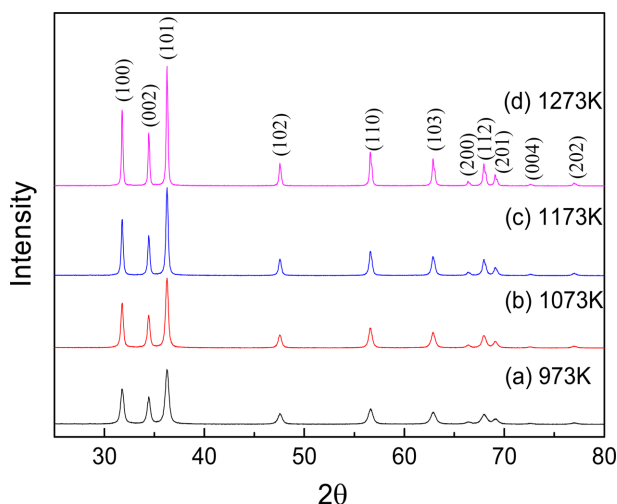


Fig. 2. XRD patterns of ZnO powder prepared in the micro drop/bubble fluidized reactor ($U_C=6.0$ L/min, $U_{MB}=0.2$ L/min, $C_{Zn}=0.4$ mol/L).

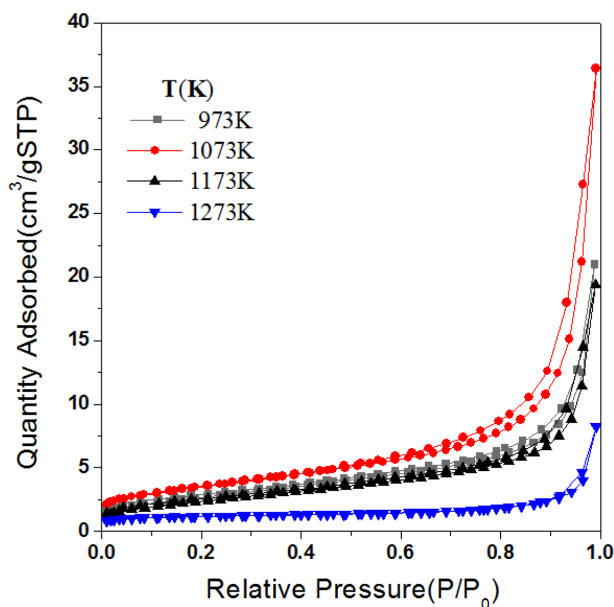


Fig. 3. Nitrogen adsorption isotherm of ZnO powder prepared in the micro drop/bubble fluidized reactor ($U_C=6.0$ L/min, $U_{MB}=0.2$ L/min, $C_{Zn}=0.4$ mol/L).

합성된 ZnO 입자의 기공특성을 분석하기 위하여 각 입자들의 N_2 등온흡착분석을 하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 마이크로 액적/기포 유동반응기의 반응온도가 973~1,273 K의 범위에서 합성된 입자의 N_2 등온흡착-탈착 곡선은 IUPAC의 전형적인 Type IV에 해당하는 곡선[25,26]의 형태를 나타내었다. 이는 합성된 ZnO 입자들이 다공성 입자들이기 때문으로 해석할 수 있다. Fig. 3에서, ZnO 입자들의 N_2 등온흡착-탈착 곡선은 입자의 합성온도에 영향을 받는 것으로 나타났다[27]. 즉, ZnO 입자의 합성온도를 973 K에서 1,073 K로 증가시킬 경우 합성된 ZnO 입자에 흡착되는 N_2 의 흡착량은 증가하였으나, 입자의 합성온도를 1,173 K 및 1,273 K로 더 증가시킨 반응조건에서 합성된 ZnO 입자에 N_2 의 흡착량은 1,073 K의 온도에서 합성된 ZnO 입자에 N_2 의 흡착량보다 감소하였다. 합성된 ZnO 입자의 흡착량 변화는 합성입자 내부에 생성된 기

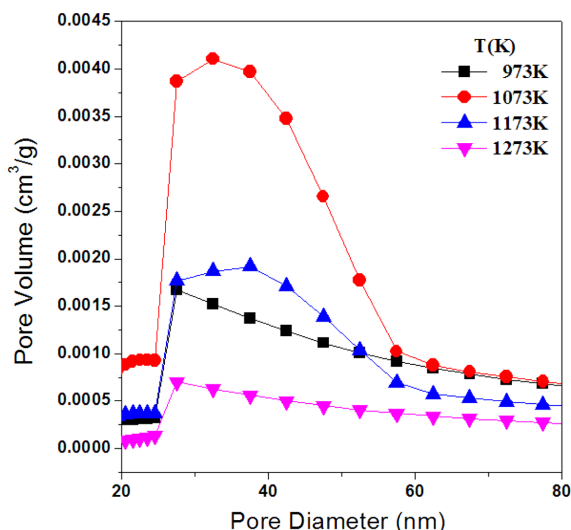


Fig. 4. Effects of reaction temperature on the pore volume and diameter of ZnO powder prepared in the micro drop/bubble fluidized reactor ($U_C=6.0$ L/min, $U_{MB}=0.2$ L/min, $C_{Zn}=0.4$ mol/L).

공의 특성과 밀접한 관계가 있으므로[25,26], 본 연구의 조건에서 ZnO 입자의 합성온도가 1,073 K일 때에 합성된 입자의 내부에 N_2 의 흡착에 필요한 유효한 기공들이 최적으로 형성되었다고 할 수 있다. 마이크로 액적/기포 유동반응기 입자의 합성반응온도가 ZnO 입자의 합성과정에서 입자의 내부에 형성된 기공의 크기와 부피에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 합성온도의 변화에 따라 ZnO 입자에 형성된 미세기공의 크기는 대부분 25~60 nm의 범위에 속하였으며, 30~40 nm 크기의 기공이 가장 많이 존재하는 것으로 나타났다. 또한, 반응온도가 1,073 K의 조건에서 합성된 ZnO 입자의 경우가 내부에 형성된 25~50 nm 크기의 기공이 다른 온도에서 합성된 ZnO 입자와 비교하여 가장 많은 것으로 나타났다. 이는 Fig. 3의 N_2 흡착-탈착 곡선의 결과와도 일치하는 것을 알 수 있다.

마이크로 액적/기포 유동반응기에서 합성된 ZnO 입자의 X-선 회절분석 결과로부터 각 반응온도의 조건에서 합성된 입자의 평균결정입도를 Eq. (1)로 표현되는 Debye-Scherrer 식을 사용하여 구하였다[24].

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Eq. (1)에서 τ 는 평균 결정 입도를 나타내며, K 는 상수인 Shape factor를 나타내는데 본 연구에서는 일반적으로 많이 사용하는 0.9의 값을 사용하였다. 또한, λ 는 X-선의 파장을 나타내며 (0.1542 nm for CuK α), β 와 θ 는 Fig. 2와 같은 X-선 회절분석 결과로 얻은 주 peak 높이의 반에 해당하는 폭과 주 peak의 각 (Bragg angle)을 각각 사용하였다. 이렇게 얻은 ZnO 입자의 결정의 크기는 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 반응기에서 합성온도가 973 K에서 1,273 K까지 증가함에 따라 36 nm에서 77 nm로 점점 증가해 가는 것을 알 수 있다. 이는 마이크로 액적/기포 유동반응기에서 합성온도가 증가함에 따라 합성되어져 가는 입자의 결정성장이 더 빠르게 진행되어 결정의 크기가 증가한다고 볼 수 있다.

마이크로 액적/기포 유동반응기에서 반응온도의 변화에 따라 합성된 ZnO 입자의 크기를 particle size Analyzer (HELOS/RODOS)로

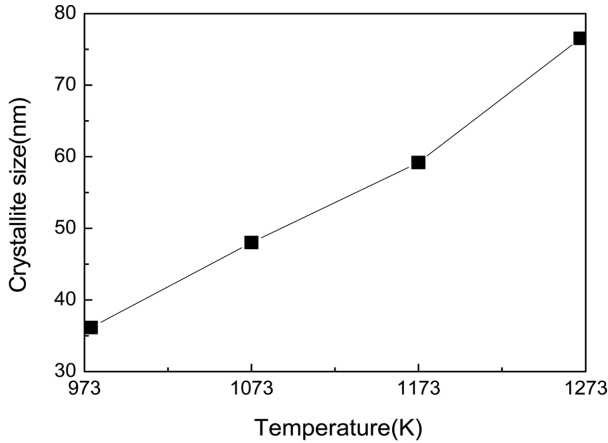


Fig. 5. Effects of reaction temperature on the crystallite size of ZnO powder prepared in the micro drop/bubble fluidized reactor ($U_C=6.0$ L/min, $U_{MB}=0.2$ L/min, $C_{Zn}=0.4$ mol/L).

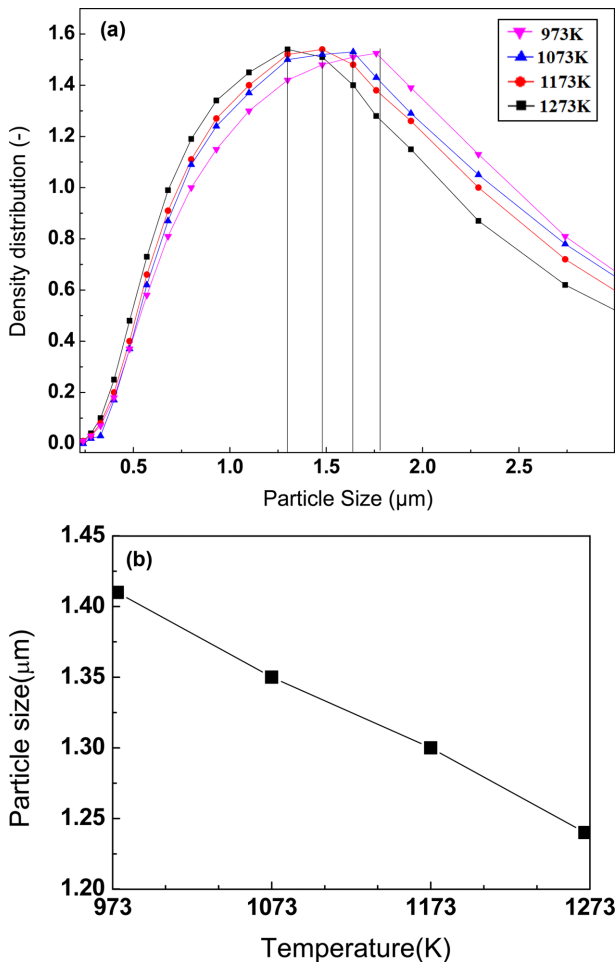


Fig. 6. (a) Effects of reaction temperature on the particle size of ZnO powder prepared in the micro drop/bubble fluidized reactor ($U_C=6.0$ L/min, $U_{MB}=0.2$ L/min, $C_{Zn}=0.4$ mol/L), (b) Effects of reaction temperature on the mean particle size of ZnO powder prepared in the micro drop/bubble fluidized reactor ($U_C=6.0$ L/min, $U_{MB}=0.2$ L/min, $C_{Zn}=0.4$ mol/L).

분석하여 그 결과를 Fig. 6(a) 또는 6(b)에 나타내었다. Fig. 6(a) 및 6(b)에서 볼 수 있듯이 ZnO 입자의 합성온도는 입자의 크기와 크기 분포에 영향을 미쳤다. 즉, ZnO 입자의 합성온도가 973 K에서

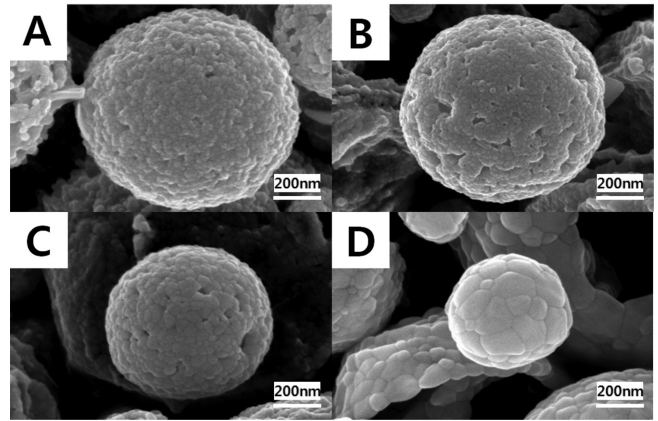


Fig. 7. Field-emission SEM images of ZnO powder prepared in the micro drop/bubble fluidized reactor ($U_C=6.0$ L/min, $U_{MB}=0.2$ L/min, $C_{Zn}=0.4$ mol/L). A: 973 K, B: 1,073 K, C: 1,173 K, D: 1,273 K.

1,273 K까지 증가됨에 따라 합성된 ZnO 입자의 평균입도는 점점 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 합성반응의 온도가 증가함에 따라 마이크로 액적으로 형성된 전구체의 반응속도가 빨라지면서 마이크로 기포에 의해 유동되는 합성과정에서 중간생성물 입자와 입자간의 충돌에 의해 합성입자 표면에서 소규모의 erosion이 일어나기 때문으로 해석할 수 있다. 또한, 반응온도의 증가는 기체유속의 증가를 가져와 반응물들의 반응기 내부에서의 체류시간을 감소시켜서 생성되는 입자의 크기가 감소하는 것으로 예견할 수 있다. 이와 같은 현상은 유동반응기에서 미세입자를 합성하는 반응에서 일어나는 현상이기도하다[28]. 이러한 경향은 Fig. 7에 나타난 바와 같은 합성입자들의 SEM image 분석을 통해서도 확인할 수 있었다. 즉, Fig. 7의 같은 배율로 나타난 SEM image에서, 마이크로 액적/기포 유동반응기에서 합성온도의 변화에 따라 합성된 ZnO 입자의 크기를 비교할 수 있는데 합성온도를 973 K에서 1,273 K까지 증가시키기에 따라 합성된 ZnO 입자의 크기는 점점 작아지며, 입자의 표면도 점점 매끄럽게 다듬어져 가는 것을 볼 수 있다. 이는 액적의 전구체로부터 ZnO 입자가 합성되는 과정에서 반응기 내부에 형성된 유동장에서 유동하게 되므로 주위의 다른 중간생성물 입자들과 충돌하면서 입자 표면에서 소규모의 erosion이 일어나 입자의 크기도 조금씩 작아지며 표면도 단순화되었음을 알 수 있다[28].

마이크로 액적/기포 유동반응기에서 ZnO 입자 전구체 액적과 ZnO 합성 과정의 입자들을 효과적으로 유동화시키기 위해 반응기의 하반부에서 분무된 연속 액적과 함께 유입시킨 마이크로 기포는 이 반응기에서 합성된 ZnO 입자의 특성에 영향을 미쳤다. 즉, 반응기 내부에 유입된 마이크로 기포들은 반응기의 상부에서 유입된 마이크로 액적의 전구체로부터 ZnO 입자가 합성되어가는 중간과정의 물질들이 반응기 내부의 일정한 유동영역에서 유동장을 형성할 수 있게 함으로써 효과적인 합성반응을 유도할 수 있기 때문으로 해석할 수 있다. 마이크로 액적/기포 유동반응기 내부에 유동화 영역인 유동장의 형성은, 반응기 벽면을 통해 마이크로 액적과 중간 생성물에 전달되는 열을 매우 효과적으로 전달할 수 있을 뿐만 아니라 이 반응물들이 반응영역에서 유동화되며 반응하는 체류시간을 조절함으로써 중간 생성물들 간의 효과적인 표면접촉을 통해 안정한 표면의 형성에 기여할 수 있다고 사료된다.

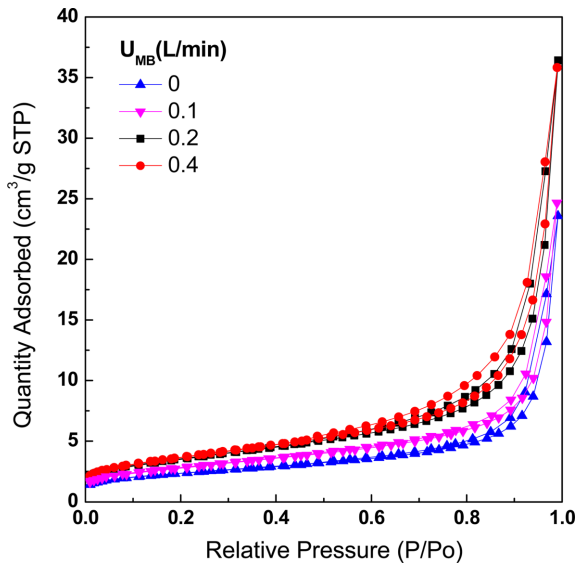


Fig. 8. Nitrogen adsorption isotherm of ZnO powder prepared in the micro drop/bubble fluidized reactor ($U_c=6.0$ L/min, $C_{Zn}=0.4$ mol/L, $T=1,073$ K).

이와 같은 마이크로 기포의 역할은 합성되는 ZnO 입자의 내부에 형성되는 기공에도 영향을 미치는 것으로 나타났다. 본 연구의 실험조건에서 마이크로 기포를 유입하지 않은 경우와 마이크로 기포를 유입한 경우, 그리고 마이크로 기포의 유속변화가 합성된 ZnO 입자의 N_2 흡착-탈착 곡선에 미치는 영향을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이, 같은 반응조건에서 마이크로 기포를 반응기 내부에 유입하여 유동영역을 형성한 경우가 마이크로 기포를 유입하지 않은 경우와 비교하여 합성된 ZnO 입자에 흡착되는 N_2 의 흡착량이 많은 것을 알 수 있다. 또한, 마이크로 기포의 유속을 0.1 L/min에서 0.4 L/min까지 증가시키기에 따라 유동영역에서 합성된 ZnO 입자에 대한 N_2 의 흡착량은 점점 증가한 것을 볼 수 있다(Fig. 8). 이는 마이크로 기포의 유입에 의해 반응기 내부에 형성된 유동영역에서 합성된 ZnO 입자에 많은 기공이 형성되어 있기 때문으로 해석할 수 있다. 이와 같은 사실은 반응기에 유입되는 마이크로 기

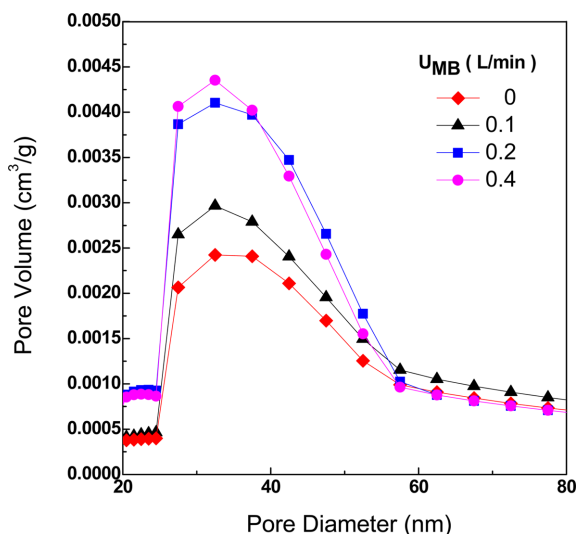


Fig. 9. Effects of micro bubble flow rate on the pore volume and diameter of ZnO powder prepared in the micro drop/bubble fluidized reactor ($U_c=6.0$ L/min, $C_{Zn}=0.4$ mol/L, $T=1,073$ K).

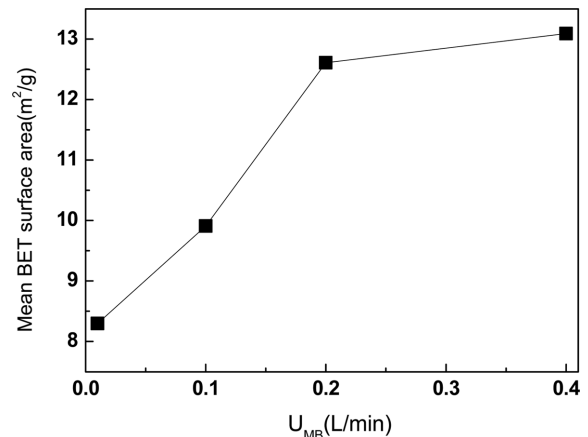


Fig. 10. Effect of micro bubble flow rate on the mean BET surface area of ZnO powder prepared in the micro drop/bubble fluidized reactor ($U_c=6.0$ L/min, $C_{Zn}=0.4$ mol/L, $T=1,073$ K).

포의 유속변화에 따라 합성된 ZnO 입자내부의 기공크기와 분포를 나타내는 Fig. 9에서도 나타났다. 즉, Fig. 9에서, 반응기에 유입되는 마이크로 기포의 유속이 증가함에 따라 합성된 ZnO 입자 내부에 형성된 25~50 nm 크기의 기공량은 점점 증가한 것을 알 수 있다. 따라서, Fig. 10에서 볼 수 있듯이 마이크로 액적/기포 반응기에 유입된 마이크로 기포의 유속이 0에서 0.4 L/min까지 증가함에 따라 합성된 ZnO 입자의 평균 BET면적은 점점 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 ZnO 입자의 합성과정에서 생성되는 중간생성물들을 마이크로 기포에 의해 유동화시킴으로써 합성되는 ZnO 입자의 내부에 효과적으로 기공을 형성하게 해줄 수 있다는 것을 입증한다고 할 수 있다.

4. 결 론

마이크로 액적/기포 유동반응기에서 ZnO 입자를 연속적이며 효과적으로 합성할 수 있었다. ZnO 입자의 합성조건중 반응기에서 합성온도와 마이크로 기포의 유속과 합성된 ZnO 입자의 기공특성에 미치는 영향을 고찰할 수 있었다. 반응온도가 973~1,273 K의 범위에서 합성된 ZnO 입자의 평균입도는 1.25~1.75 μm 이었으며 합성온도가 증가함에 따라 합성된 ZnO 입자의 평균입도는 감소하였다. ZnO 입자의 내부에 형성된 기공의 극대화를 위한 최적 합성온도는 1,073 K이었다. ZnO 합성반응이 연속적으로 진행되는 반응기 내부에 마이크로 기포의 유입은 합성되는 ZnO 입자 내부의 기공형성에 효과적 이었으며 마이크로 기포의 유속이 0.4 L/min일 때 합성된 ZnO 입자의 평균 BET면적을 58%까지 증가시킬 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국연구재단의 연구비지원(NRF-2013R1A1A2059124)으로 수행되었으며 귀 재단에 감사드립니다.

Nomenclature

C_{Zn} : the concentration of Zn ion in the precursor [mol/L]
 K : shape factor

- T : the reaction temperature [K]
 U_G : the flow rate of carrier gas [L/min]
 U_{ME} : the flow rate of micro bubble [L/min]

Greek Letters

- τ : the crystallite size [nm]
 λ : the X-ray wavelength [nm]
 β : the line broadening at half the maximum intensity [rad]
 θ : the Bragg angle [°]

References

- Sobana, N. and Swaminathan, "The Effect of Operational Parameters on the Photocatalytic Degradation of Acid Red 18 by ZnO," *Separation and purification Technol.*, **56**, 101-107(2007).
- Morkoc, H. and Ozgur, U., *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley, Germany(2009).
- Xu, T., Wu, G., Zhang, G. and Hao, Y., "The Compatibility of ZnO Piezoelectric Film with Micromachining Process," *Sens. Actuators A : Phys.*, **104**, 61-67(2003).
- Shibata, T., Unno, K., Makino, E., Ito, Y. and Shimada, S., "Characterization of Sputtered ZnO Thin Film as Sensor and Actuator for Diamond AFM Probe," *Sens. Actuators A : Phys.*, **102**, 106-113(2002).
- Gomey, H. and Olvera, M. L., "Ga-doped ZnO thin films: Effect of Deposition Temperature, Dopant Concentration, and Vacuum-thermal Treatment on the Electrical, Optical, Structural and Morphological Properties," *Mat. Sci. Eng., B* **134**, 20-26(2006).
- Li, D. and Haneda, H., "Morphologies of Zinc Oxide Particles and Their Effects on Photocatalysis," *Chemosphere*, **51**, 129-137(2003).
- Heo, J. H., You, M. S. and In, S. H., "A study on Formation of Vertically Aligned ZnO Nanorods Arrays on a Rough FTO Transparent Electrode by the Introduction of TiO₂ Crystalline Nano-sol Blocking Interlayer," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 774-779(2013).
- Zhang, S. C. and Li, X. G., "Preparation of ZnO Particles by Precipitation Transformation Method and Its Inherent Formation Mechanisms," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **226**, 35-44(2003).
- Wang, Y., Zhang, C., Bi, S. and Luo G., "Preparation of ZnO Nanoparticles Using the Direct Precipitation Method in a Membrane Dispersion Micro-structure Reactor," *Powder Technol.*, **202**, 130-136(2010).
- Lu, C. H. and Yeh, C. H., "Influence of Hydrothermal Conditions on the Morphology and Particle Size of Zinc Oxide Powder," *Ceramics International*, **26**, 351-357(2000).
- Music, S., Dragcevic, S. and Ivanda, M., "Precipitation of ZnO Particles and Their Properties," *Materials Letters*, **59**, 2388-2393 (2005).
- Colon, G., Hidalgo, M. C., Navio, J. A., Pulido Melian, E., Gonzalez Diaz, O. and Dona Rodriguez, J. M., "Highly Photoactive ZnO by Amine Capping-assisted Hydrothermal Treatment," *Applied Catalysis B: Environmental*, **83**, 30-38(2008).
- Lu, C. H., Lai, Y. C. and Kale, R. B., "Influence of Alkaline Sources on the Structural and Morphological Properties of Hydrothermally Derived Zinc Oxide Powders," *Journal of Alloys and Compounds*, **477**, 523-528(2009).
- Lai, Y., Meng, M., Yu, Y., Wang, X. and Ding, T., "Photoluminescence and Photocatalysis of the Flower-like Nano-ZnO Photocatalysts Prepared by a Facile Hydrothermal Method with or Without Ultrasonic Assistance," *Applied Catalysis B: Environmental*, **105**, 335-345(2011).
- Yu, J. G. and Yu, X. X., "Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Hollow Spheres," *Environmental Sci. & Technol.*, **42**, 4902-4907(2008).
- Thongrom, B., Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S. and Baltrusaitis, J., "Photocatalytic Degradation of Dye by Ag/ZnO Prepared by Reduction of Tollen's Reagent the Ecotoxicity of Degraded Products," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**, 587-592(2014).
- Chaudhari, S.P., Bodade, A.B. and Chaudhari, G.N., "Synthesis, Characterization and Recital of Nest-like Zinc Oxide Photocatalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 2001-2006(2013).
- Yang, J., Lin, Y. and Meng, Y., "Effects of Dye Etching on the Morphology and Performance of ZnO Nanorod Dye-sensitized Solar Cells," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 2026-2029(2013).
- Kang, H. W., Lim, S. N. and Park, S. B., "Effect of Tri-doping on H₂ Evolution Under Visible Light Irradiation on SrTiO₃ : Ni/Ta/La Prepared by Spray Pyrolysis from Polymeric Precursor," *Hydrogen Energy*, **37**, 10539-10548(2012).
- Jung, D. S., Park, S. B. and Kang, Y. C., "Design of Particles by Spray Pyrolysis and Recent Progress in Into Application," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**, 1621-1645(2010).
- Li, D. and Haneda, H., "Synthesis of Nitrogen-containing ZnO Powders by Spray Pyrolysis and Visible-light Photocatalysis in Gas-phase Acetaldehyde Decomposition," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **155**, 171-178(2003).
- El Hichou, A., Addou, M., Ebothe, J. and Troyon, M., "Influence of Deposition Temperature (T_d), Air Flow Rate (f) and Precursors on Cathodoluminescence Properties of ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis," *Journal of Luminescence*, **113**, 183-190(2005).
- Milosevic, O., Uskokovic, D., Karanovic, L. J., Tomasevic-canovic, M. and Tronterj, M., "Synthesis of ZnO-based Varistor Precursor Powders by Means of the Reaction Spray Process," *Journal of materials science*, **28**, 5211-5217(1993).
- Cullity, B. D., *Element of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co. Reading, MA(1978).
- Rouquerol, F., Rouquerol, J. and Sing, K., *Adsorption by Powders and Porous Solid: Principles, Methodology and Applications*, AP, San Diego(1999).
- Onsuratoom, S., Puangperch, T. and Chavadej, S., "Comparative Investigation of Hydrogen Production Over Ag-, Ni-, and Cu- Loaded Mesoporous-assembled TiO₂-ZrO₂ Mixed Oxide Nanocrystal Photocatalysts," *Chem. Eng. J.*, **173**, 667-675(2011).
- Yu, H. F. and Chou, H. Y., "Preparation and Characterization of Dispersive Carbon-coupling ZnO Photocatalysts," *Powder Technol.*, **233**, 201-207(2013).
- Kunii, D. and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, Butterworth-Henemann, Stonehorn, MA(1991).
- Serpone, N., Maruthamuthu, P., Pichat, P., Pelizzetti, E. and Hidaka, H., "Exploiting the Interparticle Electron Transfer Process in the Photocatalysed Oxidation of Phenol, 2-chlorophenol and Pentachlorophenol: Chemical Evidence for Electron and Hole Transfer Between Coupled Semiconductors," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **85**, 247-255(1995).