



〈연구논문〉

## 대기압 마이크로웨이브 플라즈마를 이용한 다양한 크기의 ZnO tetrapod 합성 및 광촉매 특성 평가

허성규, 정구환\*

강원대학교 대학원 신소재공학과

### Synthesis of size-controlled ZnO tetrapods sizes using atmospheric microwave plasma system and evaluation of its photocatalytic property

Sung-Gyu Heo and Goo-Hwan Jeong\*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Graduate School of Kangwon National University, Chuncheon 24341, Republic of Korea

(Received 23 December, 2021 ; revised 25 December, 2021 ; accepted 28 December, 2021)

#### Abstract

Among various metal oxide semiconductors, ZnO has an excellent electrical, optical properties with a wide bandgap of 3.3 eV. It can be applied as a photocatalytic material due to its high absorption rate along with physical and chemical stability to UV light. In addition, it is important to control the morphology of ZnO because the size and shape of the ZnO make difference in physical properties. In this paper, we demonstrate synthesis of size-controlled ZnO tetrapods using an atmospheric pressure plasma system. A micro-sized Zn spherical powder was continuously introduced in the plume of the atmospheric plasma jet ignited with mixture of oxygen and nitrogen. The effect of plasma power and collection sites on ZnO nanostructure was investigated. After the plasma discharge for 10 min, the produced materials deposited inside the 60-cm-long quartz tube were obtained with respect to the distance from the plume. According to the SEM analysis, all the synthesized nanoparticles were found to be ZnO tetrapods ranging from 100 to 600-nm-diameter depending on both applied power and collection site. The photocatalytic efficiency was evaluated by color change of methylene blue solution using UV-Vis spectroscopy. The photocatalytic activity increased with the increase of (101) and (100) plane in ZnO tetrapods, which is caused by enhanced chemical effects of plasma process.

*Keywords* : Atmospheric microwave plasma, ZnO tetrapod, Size-controlled synthesis, Methylene blue solution, Photocatalytic performance

## 1. 서 론

ZnO는 wurtzite 구조로 이루어져 있으며 n형 반도체

성으로 자외선 영역에서 3.3 eV의 넓은 직접 밴드갭을 가진다. 자외선에 대한 물리적, 화학적 안정성과 함께 높은 흡수율을 갖고 있으며 exciton binding energy가 GaN (25 meV), ZnSe (19 meV)에 비해 60 meV로 우수한 광학적 특성을 나타낸다. 따라서 광전 소자나 에너지 수확 소자, 센서나 촉매 등 다양한 분야에서

\*Corresponding Author: : Goo-Hwan Jeong  
Department of Advanced Materials Science and Engineering, Kangwon National University  
Tel: +82-33-250-6268 ; Fax: +82-33-259-5548  
E-mail: ghjeong@kangwon.ac.kr

의 응용이 가능하다[1-3].

ZnO의 합성을 위해서는 다양한 방법이 존재한다. 고상 합성법은 비교적 단순한 top-down 공정으로서 분쇄 공정 중 불순물 혼입과 나노분말의 불균일한 응집이 발생한다는 단점이 있다. 수열합성법은 가장 많이 이용되고 있으나 입자의 응집 현상이 크고 공정 중 유해환경 부산물의 형성이 단점으로 지적되고 있다. 기상 합성법은 반응 속도가 빠르고 고순도의 ZnO를 합성할 수 있지만 고온 유지와 연속 공정을 위한 큰 에너지의 소모는 극복해야 할 점으로 인식되고 있다[4-7]. 한편, 플라즈마를 이용한 합성법은 상기의 문제점들을 해결할 수 있는 가능성이 있어 새로운 방법으로 주목을 받아왔다[8-10]. 특히 대기압 플라즈마의 경우 진공을 위한 고가의 장치 없이도 고온의 플라즈마를 발생시킬 수 있으며 비교적 간단한 공정을 통하여 다양한 형태의 원료를 새로운 기능성 재료로 단시간에 합성이 가능하다는 이점이 있다[10-12].

촉매는 화학반응에서 자신은 변화하지 않고 반응을 개시하거나 반응속도를 변화시키는 역할을 하는 물질이다. 광촉매(Photocatalyst)란 촉매의 한 종류로서 촉매작용이 빛 에너지를 받아 일어나는 물질, 즉 빛을 에너지원으로 촉매 반응(산화, 환원 반응)을 일으켜 각종 세균 및 오염 물질을 분해시켜주는 반도체 물질을 일컫는다[13]. 예를 들면, 반도체 소재에 그 밴드갭 이상의 빛 에너지를 조사(Irradiation)하면 음의 전하를 갖는 전자와 양의 전하를 갖는 정공이 생성되고 이것의 산화 및 환원반응에 의해 다양한 부가반응을 일으키게 된다. 광촉매에 사용할 수 있는 물질로는 ZnO, TiO<sub>2</sub>, CdS, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> 등이 있다. 일반적으로 광촉매의 전자 구조적 조건은 산화, 환원 시키고자

하는 물질의 산화, 환원 에너지 전위가 밴드갭 영역 내에 존재해야 한다는 것과 장시간 광반응 중에도 안정해야 한다고 알려졌다. 또한 광촉매 특성을 더욱 향상시키기 위한 선행연구로는 큰 비표면적과 종횡비 (Aspect ratio)를 갖는 저차원(Low-dimension) 나노구조체의 제어합성 및 높은 활성을 갖는 특정 결정면의 선택적합성 등이 보고되고 있다. 105~110° 범위로 중심 코어를 통해 서로 연결되어 4개의 nanowire로 구성되어 있는 테트라포드(Tetrapod) 형태의 ZnO는 1차원 나노구조체인 nanowire의 물리적 및 화학적 특징을 가지며, 추가로 비표면적 측면에서 큰 이점을 얻을 수 있다고 보고되고 있다[14-18].

본 연구에서는 대기압 마이크로웨이브 플라즈마를 이용하여 ZnO를 합성하는 경우, 플라즈마 인가전력과 생성물의 포집 위치에 따른 ZnO 나노입자의 형상 변화 및 결정학적 특성을 분석하고, 이에 따른 광촉매 특성의 변화를 면밀히 조사하였다. 주요 결과로는 합성된 ZnO는 모두 나노크기의 테트라포드 형상을 하고 있었으며, 공정변수에 따라 크기 및 결정성의 변화를 확인하였다. 끝으로, 각 조건에 따라 합성된 ZnO 테트라포드를 이용하여 메틸렌블루(Methylene blue) 용액의 분해 정도를 비교 분석함으로써, 우수한 광촉매 특성을 갖는 ZnO 테트라포드의 합성 조건을 도출하였고, 광촉매 특성과 비표면적 및 결정학적 연관성에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험방법

그림 1은 ZnO 나노입자를 합성하기 위해 이용한 대기압 마이크로웨이브 플라즈마 장치의 모식도이다

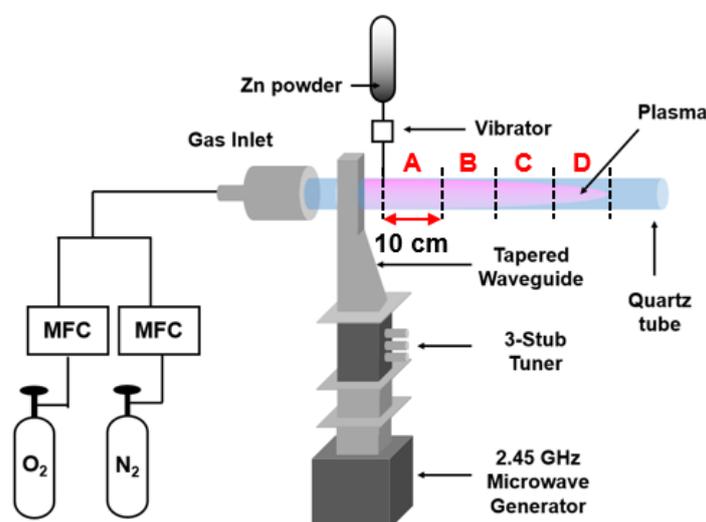


Fig. 1. Schematic diagram of atmospheric pressure microwave plasma system

[19]. 2.45 GHz의 마이크로웨이브 파를 도파관 (Waveguide)를 통하여 내경 28 mm의 튜브형 켈츠 (quartz) 반응기로 주입하였다. 플라즈마 발생 가스로는 산소와 질소의 혼합 가스 (50/50 vol.%)를 이용하였고, 가스 유량은 총 10 lpm으로 고정하였다. Quartz tube에 직경 10  $\mu\text{m}$ 을 갖는 구형의 Zn 분말(Sigma aldrich, 순도 95%)을 연속적으로 공급하였다. 플라즈마와 반응 후 반응기의 내벽 및 내부에 존재하는 합성물을 채취하였다. 플라즈마 방전 시 주요변수인 인가전력 (Applied power)은 500-1200 W로 달리하였고, 합성물은 Zn 분말 주입구로부터 10 cm 간격으로 A(0-10 cm), B(10-20 cm), C(20-30 cm), D(30-40 cm) 영역으로 나누어 포집하였다.

분석은 강원대학교 공동실험실습관의 장비를 이용하였다. 우선 합성된 ZnO 나노입자의 형상 확인을 위해서는 고분해능 주사전자현미경(High resolution scanning electron microscope, HRSEM, Hitachi S-4800), 전계방사형 투과전자현미경(Field emission transmission electron microscope, FETEM, JEM-2100F)을 이용하여 분석하였고, 결정의 구조와 결정성을 파악하기 위해 X-선 회절장치(X-ray diffractometer, XRD, X'pert-pro)를 이용하였다. 또한, ZnO 나노입자의 표면 화학 결합 구조 변화를

확인하기 위해 X-선 광전자 분석(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Thermo Scientific K Alpha)을 실시하였다. 합성된 ZnO 테트라포드의 광촉매 특성을 확인하기 위해서는 1 mg의 합성물을 10 ppm 농도의 메틸렌블루 용액에 분산하였고 암실에서 UV lamp(60 W)에 70분 간 노출시킨 후 메틸렌블루의 색 변화를 통해 정량적으로 비교 분석하였다. 광촉매 효율은 자외선-가시광선 분광법(UV-vis spectroscopy, Libra S80)을 통해 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 대기압 마이크로웨이브 플라즈마 장치를 이용하여 합성된 ZnO의 SEM 이미지이다. 합성된 ZnO는 모두 테트라포드 형상을 하고 있으며 구조의 모식도는 그림 3(a)에 나타내었다. 마이크로웨이브 플라즈마의 인가전력이 500 W에서 1200 W로 증가함에 따라 테트라포드의 길이와 직경이 증가하였으며, 포집위치가 A 영역에서 D 영역으로 멀어질수록 길이는 증가하였으나 직경은 감소하는 것을 확인하였다. 공정 변수에 따른 길이의 변화를 명확하게 비교하기 위해 합성된 ZnO의 입자 크기를 테트라포드 한쪽 팔

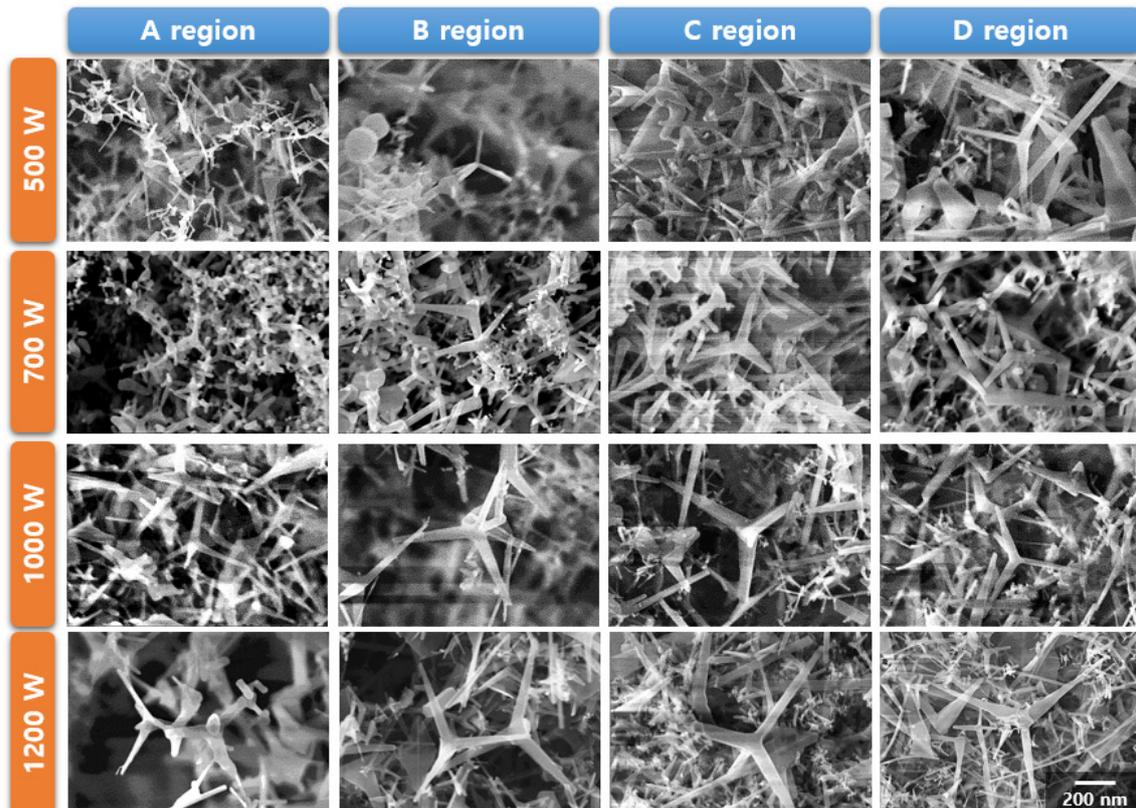


Fig. 2. SEM images of ZnO tetrapods with respect to the applied power and collection sites.

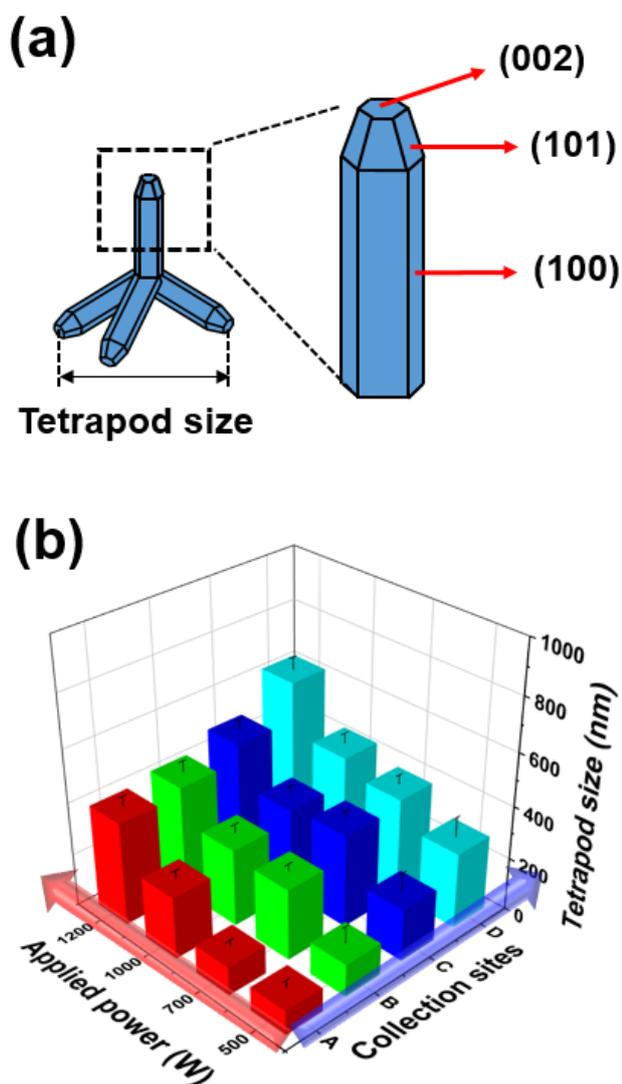


Fig. 3. (a) Schematic illustration showing crystallographic planes of ZnO tetrapod and (b) size distribution of ZnO tetrapod by synthesis conditions.

(arm) 끝 부분에서 다른 팔의 끝까지의 길이로 정의하였다, 그림 3(b)는 공정 변수에 따른 ZnO의 입자 크기의 변화를 보여준다. 결과적으로 인가전력과 포집위치가 각각 500 W, A 영역일 때 합성된 ZnO는 90.1 nm의 크기를 1200 W, D 영역에서 합성된 ZnO는 617.8 nm의 크기를 갖는 것을 확인하였다.

ZnO 테트라포드는 <111> 방향을 따라 결정학적 극성을 갖는 zinc blend 구조를 나타내며, 전구체 물질인 Zn의 높은 표면에너지를 갖는 면에서 수직인 방향으로 성장하는 것으로 알려져 있다[20]. 본 연구에서 플라즈마의 인가전력이 증가함에 따라 높은 전기장에서 이온과 전자의 에너지 및 밀도가 증가한다. 따라서 생성되는 활성종의 농도가 증가하고, 전자의 운동에너지 및 플라즈마의 온도도 증가할 것으로 사료된다.[21] 이는 동일 포집위치에서 인가전력이 증가할수록 ZnO

테트라포드의 합성에 필요한 활성종 및 에너지의 공급량이 충분하여 테트라포드의 크기가 90.1 nm에서 391.2 nm로 증가한 것으로 사료된다. 한편, 동일한 인가전력에서 포집위치가 멀어질수록 크기가 90.1 nm에서 285.4 nm로 증가하는 것은 플라즈마 발생부(Plume)의 전면에서 생성된 테트라포드의 성장 시간이 증가했기 때문으로 사료된다.

그림 4(a)는 동일 포집위치(A 영역)에서 플라즈마의 인가전력을 변화시켰을 경우 합성물의 XRD 분석 결과이고, 그림 4(b)는 동일 인가전력(500 W)에서 포집위치에 따른 A-D 영역인 경우에 합성된 ZnO 테트라포드의 XRD 분석 결과이다. 모든 조건에서 전형적인 ZnO의 피크가 확인되었으며, 500 W, A 영역에서는 Zn의 피크가 일부 관찰되었다. 이는 주입부에서 낙하하는 Zn가 낮은 인가전력 및 짧은 반응시간에 의해 일부 미 반응되어 나타난 결과로 사료된다. XRD의

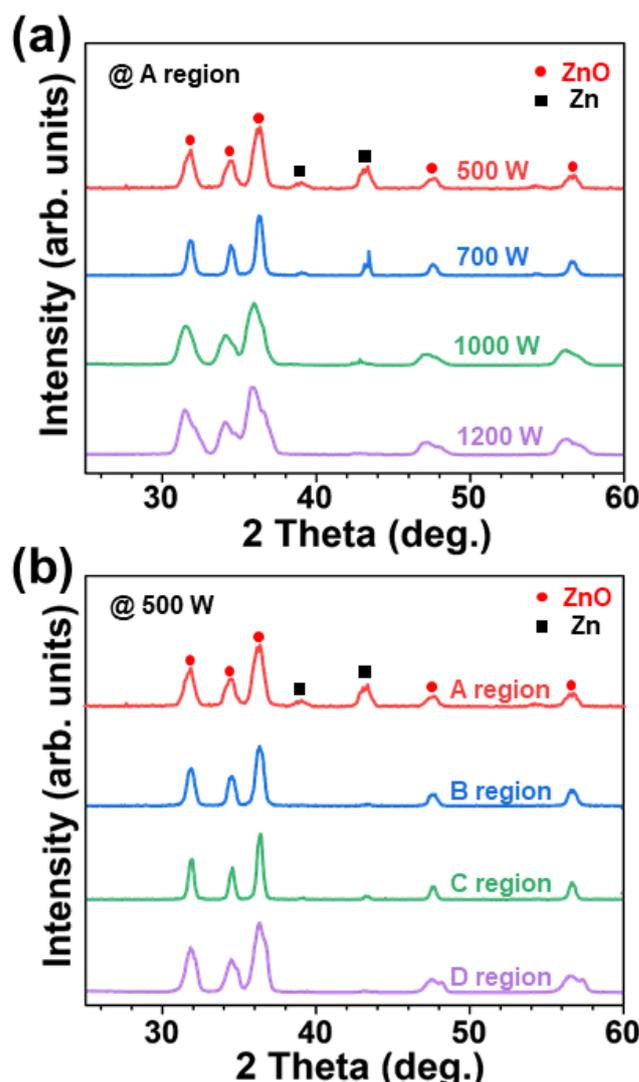


Fig. 4. XRD spectra from ZnO tetrapods (a) collected at A region with different applied powers and (b) synthesized using 500 W at different regions.

분석결과를 정량적으로 비교하기 위해, 주요 극성면(Polar plane)인 (002)면과, 비극성면(Non-polar plane)인 (100) 및 (101)면의 면적을 구하였고 인가전력 및 포집위치에 따른 주요 피크의 면적 비율( $I_{100}/I_{002}$ ,  $I_{101}/I_{002}$ )을 구하였다. A 영역에서 인가전력이 1200 W에서 500 W로 감소할수록, 그리고 500 W에서 A 영역에서 D 영역으로 떨어질수록  $I_{100}/I_{002}$  와  $I_{101}/I_{002}$  값이 1.13에서 1.38로 1.82에서 2.18로 각각 증가하는 것을 확인하였다(그림 4). 이는 인가전력이 감소하거나 포집위치가 떨어질수록 ZnO의 극성면인 (002)면에 비하여 비극성면인 (100) 및 (101)면이 상대적으로 증가하는 것을 의미한다.

그림 5는 500 W, D 영역에서 합성한 ZnO 테트라포드의 TEM 이미지이다. 분석된 ZnO 테트라포드 하나의 팔의

직경은 대략 30 nm이고 길이는 576 nm이다. 그림 5(b)에서 c축에서의 면간거리는 0.251 nm로 관측되었으며, 이는 ZnO의 격자상수 0.518 nm [JCPDS #79-0205]의 약 절반에 해당됨을 알 수 있다.

합성된 ZnO 중 크기를 기준으로 1200 W, A 영역과 500 W, A 영역, 500 W, D 영역 조건에서 합성된 ZnO를 대표적으로 선정하여 광촉매 특성 평가를 수행하였다. 광촉매 특성을 확인하기 위해 가장 보편적으로 사용되는 메틸렌블루 수용액을 이용하였다. 메틸렌블루의 화학식은  $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$  으로, 용매에 녹이면 이온화 되어  $C_{16}H_{18}N_3S^+$ 와  $Cl^-$ 를 형성하며,  $C_{16}H_{18}N_3S^+$ 에 의해 파란색을 띤다. 파란색의 메틸렌블루 수용액은 자체적으로 빛에 의해 분해되지 않지만, 광촉매와 혼합되었을 때 메틸렌블루 이온( $C_{16}H_{18}N_3S^+$ )은 빛에 노출 시 촉매의 산화환원 반응에 의해 환원되어 무색의 리우코메틸렌블루( $C_{16}H_{19}N_3S$ )로 변하게 되는 것으로 알려져 있다. 해당 과정의 모식도를 그림 6(a)에 나타내었다. 전술한 바와 같이 크기가 다른 ZnO 테트라포드를 10 ppm 농도의 메틸렌블루 수용액에 각각 분산시킨 뒤, 암실에서 60 W의 UV 램프를 5분 간격으로 총 70분 동안 조사한 뒤 시간에 따른 분해율의 변화를 조사하였다(그림 6(b)). 그 결과 500 W, D 영역에서 합성된 ZnO 테트라포드를 분산시킨 용액이 가장 짧은 시간에 분해되었으며, 500 W, A 영역, 1200 W, A 영역에서 합성된 테트라포드의 순서로 광촉매 반응의 효율이 점차 감소하는

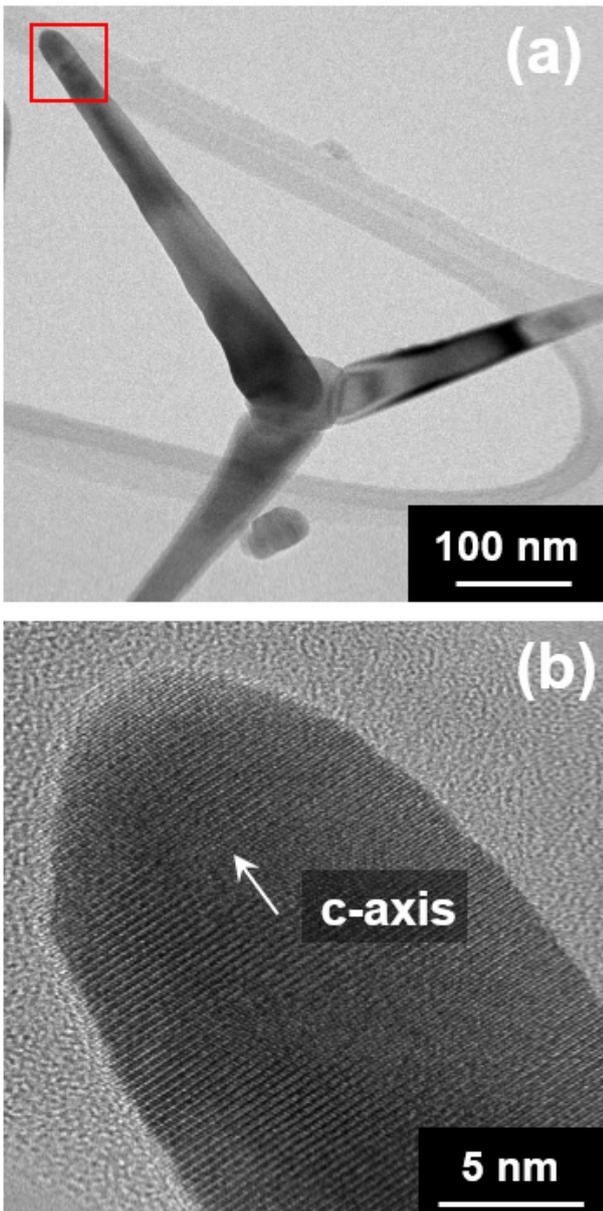


Fig. 5. (a) TEM image of representative ZnO tetrapod. (b) High magnification image showing the tetrapod arm in (a).

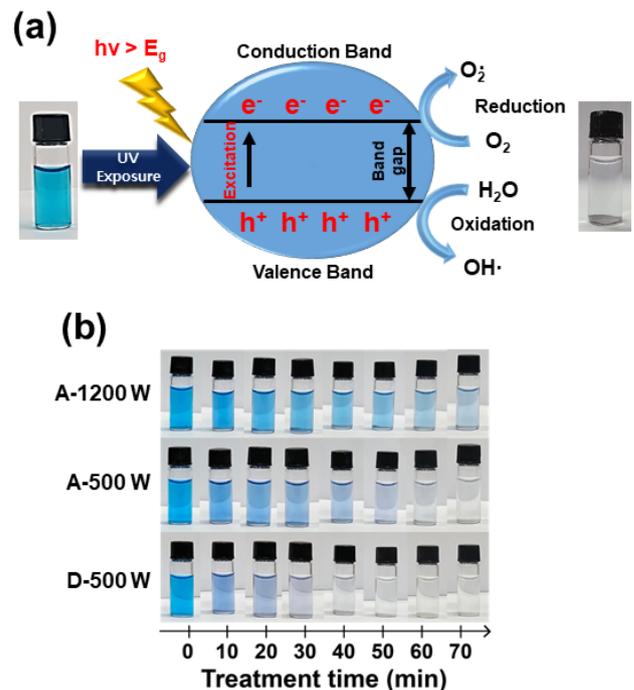


Fig. 6. (a) Schematic illustration showing photocatalytic reduction/oxidation reaction in case of methylene blue decomposition. (b) Digital photos showing methylene blue degradation using different ZnO tetrapods.

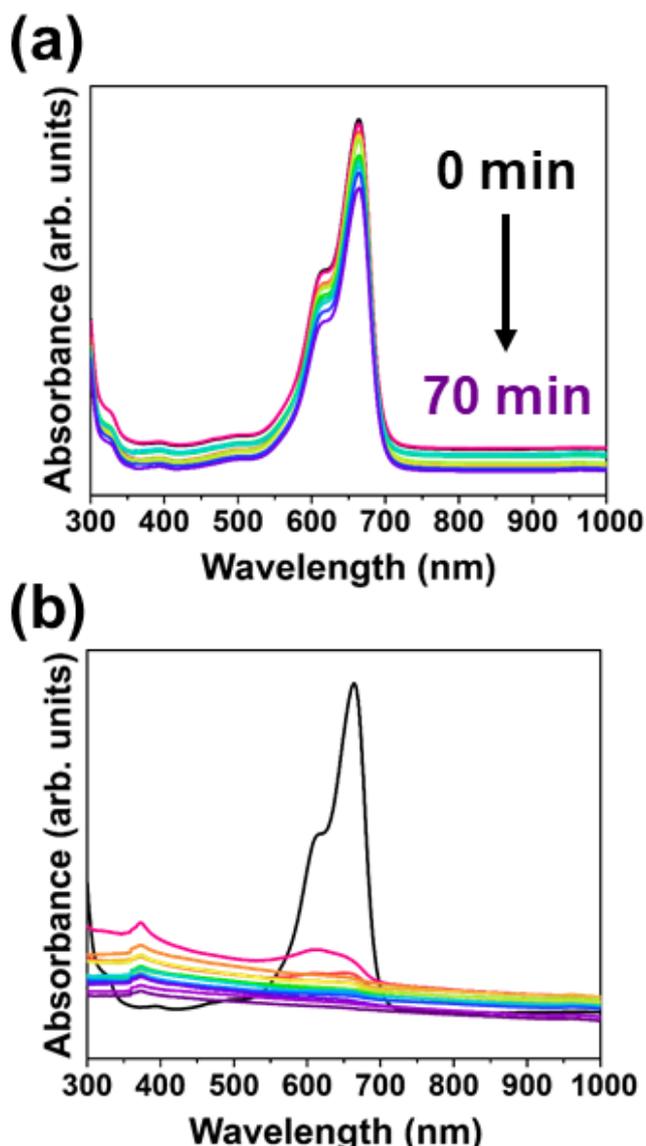


Fig. 7. Time-resolved UV-Vis spectra of methylene blue solution. (a) without ZnO and (b) ZnO tetrapod synthesized using 500 W at A region.

것으로 확인되었다. 메틸렌블루 수용액의 정량적인 분해효율 비교를 위해 동일 시료를 대상으로 UV-vis 분석을 수행하였으며 대표적인 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7(a)는 ZnO가 혼합되지 않은 메틸렌블루 수용액의 UV 조사 시간에 따른 UV-vis 스펙트럼으로서 665 nm의 파장에서 가장 큰 흡광도를 나타내었다. 이 경우 UV 조사 시간이 증가하여도 흡광도의 감소는 매우 작은 것을 확인하였다. 반면 500 W, A 영역에서 합성된 ZnO 테트라포드가 포함된 메틸렌블루 수용액의 경우[그림 7(b)], UV 조사 시간이 증가함에 따라 큰 폭으로 흡광도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 665 nm 파장을 기준으로 처리 전과 후의 흡광도를 이용하여 식 (1)과 같이 분해효율을 확보하였다.

$$\text{Decomposition efficiency (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서  $A_0$ 는 초기 메틸렌블루의 흡광도이고,  $A_t$ 는 시간  $t$  동안 UV에 조사된 메틸렌블루의 흡광도이다. 조사시간 40분을 기준으로 비교하였을 때 대표적으로 선정된 1200 W, A 영역과 500 W, A 영역, 500 W, D 영역에서 얻은 ZnO 테트라포드가 각각 82.2, 94.5, 98.2 %의 분해효율을 보이는 것을 확인하였다. 이런 분해효율의 차이는 언뜻 보기에 ZnO 테트라포드의 크기 감소에 따른 비표면적의 증가로 사료된다. 하지만 크기가 감소함에 따라 극성면인 (002)면에 비하여 비극성면인 (100) 및 (101)면의 상대적 증가가 더 크게 나타난 XRD의 결과[그림 4]를 감안하면, 단순히 ZnO 테트라포드의 비표면적에 의한 결과라고 단정할 수는 없을 것으로 판단된다.

따라서, 광촉매 활성도에 기여하는 ZnO의 화학적인 요인을 검토하기 위해 ZnO 테트라포드의 XPS 분석을 실시하였다. 일반적으로 ZnO의 XPS O1s 스펙트럼은 530, 531.4, 532.4 eV 등 3개의 주요 피크가 관찰된다. 530 eV에서 나타나는 피크는 ZnO에 존재하는 산소의 피크( $O_L$ ), 531.4 eV에서 나타나는 피크는 산소 공공(Vacancy)이나 결함에 의해 나타나는 피크( $O_V$ ), 532.4 eV에서 나타나는 피크는 산소의 화학적 흡탈착에 기인하는 피크( $O_C$ )이다[22]. 본 연구에서는 인가 전력 500 W 일 때 포집위치가 멀어질수록 ZnO 내 산소의 공공 및 결함 그리고 산소의 화학적 흡탈착에 기여하는 피크가 점차적으로 증가되는 것을 확인하였다[그림 8]. 즉, 비극성면으로 알려진 (100), (101) 면이 증가함에도 불구하고  $O_V$  및  $O_C$  피크가 증가하여 광촉매 특성에 기여하는 화학적 활성도를 증가시킨 것으로 예상할 수 있다. 이는 높은 에너지의 전자와 이온, 그리고 다수의

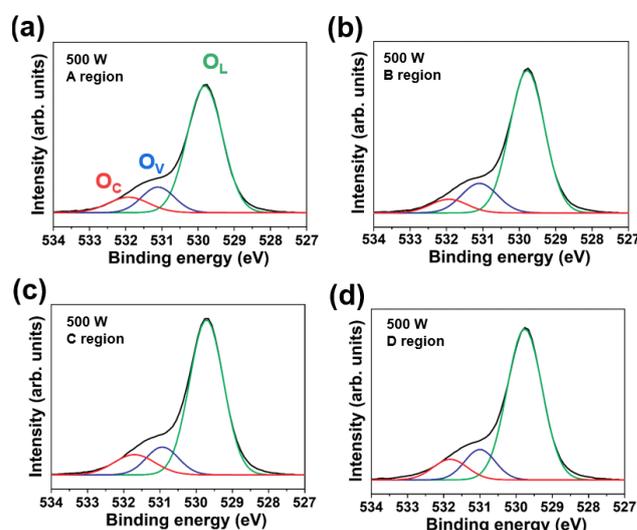


Fig. 8. XPS O1s spectra from ZnO tetrapods synthesized using 500 W at (a) A region, (b) B region, (c) C region, and (d) D region.

활성종들로 구성되어 있는 플라즈마 분위기에서 ZnO 테트라포드가 합성 및 성장하는 동안에 비극성면의 표면에서도 높은 산소 공공이나 구조적 결함과 산소종의 흡탈착 등이 발생한 것으로 생각할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 짧은 시간에 연속 공정이 가능한 대기압 마이크로웨이브 플라즈마를 이용하여 ZnO 테트라포드를 합성한 후 공정 변수에 따른 ZnO 테트라포드의 형상변화 및 광촉매 특성을 조사하였다. 합성된 ZnO 테트라포드는 동일한 포집위치에서 인가전력이 증가할수록 그리고 동일한 인가전력에서 포집위치가 멀어질수록 크기가 증가하였고, 얻어진 테트라포드의 크기는 500 W, A 영역일 때 90.1 nm의 크기를, 1200 W, D 영역에서 617.8 nm의 크기를 갖는 것으로 나타났다. 합성된 테트라포드의 크기는 합성에 필요한 활성종 및 에너지의 공급량과 플라즈마 발생부의 전면에서 생성된 테트라포드의 성장 시간에 의존하는 것으로 판단된다. 인가전력이 감소하고 포집위치가 멀어질수록, 광촉매 활성도에 기여하는 극성면 (002)보다 비극성면인 (100) 및 (101)면의 비율이 증가하였고 메틸렌블루 수용액의 분해 속도 또한 증가하는 것을 확인하였다. XPS를 이용한 표면분석 결과, ZnO 테트라포드로부터 높은 산소 공공 및 산소 종의 흡탈착과 관련한 피크의 증가를 확인하였다. 이는 플라즈마에 존재하는 높은 에너지의 전자 및 이온의 표면 충돌과 활성종의 표면 기능화 등과 같은 화학적 요인들에 의하여, 비극성면이 화학적으로 활성화 된 결과에 기인한 것으로 사료된다.

#### References

- [1] M. Norek, Approaches to enhance UV light emission in ZnO nanomaterials, *J. Appl. Phys.*, 19 (2019) 867-883.
- [2] B. Abebe, H. C. A. Murthy, E. Amare, Enhancing the photocatalytic efficiency of ZnO: Defects, heterojunction, and optimization, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, 14 (2020) 100336.
- [3] G. Byzynski, C. Melo, D. P. Volanti, M. M. Ferrer, A. F. Gouveia, C. Ribeiro, J. Andres, E. Longo, The interplay between morphology and photocatalytic activity in ZnO and N-doped ZnO crystals, *Mater. Des.*, 120 (2017) 363-375.
- [4] S. Yue, Z. Yan, Y. Shi, G. Ran, Synthesis of zinc oxide nanotubes within ultrathin anodic aluminum oxide membrane by sol-gel method, *Mater. Lett.* 21 (2018) 631-651.
- [5] P. Chang, Z. Fan, D. Wang, W. Tseng, W. Chiou, J. Hong, J. Lu, ZnO Nanowires synthesized by vapor trapping CVD method, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 5133-5137.
- [6] C. A. Aggelopoulos, M. Dimitropoulos, A. Govatst, L. Sygellou, C. D. Tsakiroglou, S. N. Yannopoulos, Influence of the surface-to-bulk defects ratio of ZnO and TiO<sub>2</sub> on their UV-mediated photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.*, 205 (2017) 292-301.
- [7] W. Jia, S. Dang, H. Liu, Z. Zhang, C. Yu, X. Liu, B. Xu, Evidence of the formation mechanism of ZnO in aqueous solution, *Mater. Lett.*, 82 (2012) 99-101.
- [8] V. Kumar, J. H. Kim, C. Pendyala, B. Chernomordik, M. K. Sunkara, Gas-phase, bulk production of metal oxide nanowires and nanoparticles using a microwave plasma jet reactor, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 17750-17754.
- [9] Y. C. Hong, J. H. Kim, S. C. Cho, H. S. Uhm, ZnO nanocrystals synthesized by evaporation of Zn in microwave plasma torch in terms of mixture ratio of N<sub>2</sub> to O<sub>2</sub>, *Phys. Plasmas*, 13 (2006) 063506.
- [10] K. Subannajui, Super-fast synthesis of ZnO nanowires by microwave air-plasma, *Chem. Comm.* 52 (2016) 3195-3198.
- [11] Y. C. Hong, H. S. Uhm, Synthesis of MgO nanopowder in atmospheric microwave plasma torch, *Chem. Phys. Lett.*, 422 (2006) 174-178.
- [12] S. Li, Y. C. Hong, H. S. Uhm, Z. Li, Synthesis of nanocrystalline iron oxide particles by microwave plasma jet at atmospheric pressure, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43 (2004) 7714.
- [13] O. C. Boon, L. Y. Ng, A. W. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar

- photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 81 (2018) 536-551.
- [14] E. S. Jang, J. H. Won, S. J. Hwaong, J. H. Choy, Fine tuning of the face orientation of ZnO crystals to optimize their photocatalytic activity, *Adv. Mater.*, 18 (2006) 3309-3312.
- [15] T. Zhou, M. Hu, J. He, R. Xie, C. An, C. Li, J. Luo, Enhanced catalytic performance of zinc oxide nanorods with crystal plane control, *Cryst. Eng. Comm.*, 21 (2019) 5526-5532.
- [16] Y. Chen, H. Zhao, B. Liu, H. Yang, Charge separation between wurtzite ZnO polar {001} surfaces and their enhanced photocatalytic activity, *Appl. Catal. B*, 163 (2015) 189-197.
- [17] J. H. Koo, B. W. Lee, Synthesis of aligned ZnO nanorod arrays via hydrothermal route, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 49 (2016) 5.
- [18] Y. K. Mishra, R. Adelung, ZnO tetrapod materials for functional applications, *Mater. Today*, 21 (2018) 631-651.
- [19] B. J. Lee, S. I. Jo, G. H. Jeong, Synthesis of ZnO nanomaterials using low-cost compressed air as microwave plasma gas at atmospheric pressure, *Nanomaterials*, 9 (2019) 942.
- [20] M. Shiojiri, C. Kaito, Structure and growth of ZnO smoke particles prepared by gas evaporation technique, *J. Cryst. Growth*, 52 (1981) 173-177.
- [21] B. J. Lee, S. I. Jo, S. G. Heo, W. Y. Lee, G. H. Jeong, Structure-controllable synthesis of ZnO nanowires using water vapor in an atmospheric-pressure microwave plasma system, *Curr. Appl. Phys.*, 28 (2021) 52-58.
- [22] X. Bai, B. Sun, X. Wang, T. Zhang, Q. Hao, B. Ni, R. Zong, Z. Zhang, X. Zhang, H. Li, Defective crystal plane-oriented induced lattice polarization for the photocatalytic enhancement of ZnO, *Cryst. Eng. Comm.*, 22 (2020) 2709-2717.