

Synthesis of zinc oxide nanoparticles via aqueous solution routes

Jin Heui Koo, Jun Seok Yang, Soo Jin Cho and Byeong Woo Lee[†]

Department of Marine Equipments Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

(Received September 27, 2016)

(Revised October 5, 2016)

(Accepted October 7, 2016)

Abstract ZnO nanoparticles were synthesized by aqueous preparation routes of a precipitation and a hydrothermal process. In the processes, the powders were formed by mixing aqueous solutions of Zn-nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) with NaOH aqueous solution under controlled reaction conditions such as Zn precursor concentration, reaction pH and temperature. Single ZnO phase has been obtained under low Zn precursor concentration, high reaction pH and high temperature. The synthesized particles exhibited flakes (plates), multipods or rods morphologies and the crystallite sizes and shapes would be efficiently controllable by changing the processing parameters. The hydrothermal method showed advantageous features over the precipitation process, allowing the precipitates of single ZnO phase with higher crystallinity at relatively low temperatures below 100°C under a wider pH range for the Zn precursor concentration of 0.1~1 M.

Key words ZnO, Precipitation, Hydrothermal synthesis, Nano-particle, Powder morphology

수용액 합성법에 의한 ZnO 나노분말의 합성

구진희, 양준석, 조수진, 이병우[†]

한국해양대학교 조선기자재공학과, 부산, 49112

(2016년 9월 27일 접수)

(2016년 10월 5일 심사완료)

(2016년 10월 7일 게재확정)

요약 본 연구에서는 수용액 상에서 침전법과 수열합성법을 이용하여 나노크기의 ZnO 분말을 합성하였다. 두 합성방법 모두 출발원료로는 Zn-nitrate hexahydrate($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)와 NaOH 수용액을 사용하였고, 이들의 혼합용액에 합성조건 즉 반응 pH, 온도 및 Zn precursor의 몰 농도를 달리하여 ZnO 분말을 얻을 수 있었다. 두 합성법 모두에서 단일 상 ZnO는 낮은 Zn 농도 높은 pH 및 높은 온도 조건에서 합성되기 쉬웠다. 합성된 분말의 형상은 flake(plate), multipod 및 rod 형태로 합성 조건에 따라 그 형태의 조절이 가능하였다. 침전법에 비해 수열합성법은 100°C 이하인 비교적 낮은 합성온도에서도, 본 연구의 Zn 농도 전 구간(0.1~1 M)과 넓은 pH 범위에서 결정성이 우수한 ZnO 단일 상을 합성할 수 있는 장점을 보여주었다.

1. 서론

최근 물질의 분자 및 원자 수준까지 제어 및 조작이 가능한 나노 기술을 활용한 나노 소재는 전자, 전기, 바이오, 환경, 화학 및 에너지 등 여러 분야에 걸쳐 사용되고 있다. ZnO는 wurtzite 구조를 가지며 II-VI족 화합물 반도체로서 상온에서 3.37 eV의 넓은 에너지 밴드갭을 가지고 있어 자외선 광소자의 응용성이 높으며, 엑시톤 결합에너지가 60 meV로 GaN(~25 meV) 등의 화

합물 반도체보다 커 상온에서 높은 효율의 광소자 재료로 사용될 수 있을 것으로 기대되고 있다[1-3]. 이외에도 열적, 화학적으로 안정하고, 전기·광학적 특성이 우수하기 때문에 현재 varistor, 태양전지 및 display의 투광성 전극, 압전 transducers, 가스센서 등에서도 활용되고 있어 많은 연구개발이 진행되고 있다[4].

ZnO는 합성 및 성장조건에 따라 다양한 모양의 나노 결정을 형성시킬 수 있는 장점이 있어 rod, wire, tube, belt, sheet 등 다양한 형태로 성장이 가능하며 그 응용이 기대되고 있다[5-8]. 특히 1차원의 나노 rod(또는 wire)는 표면적이 박막보다 넓어 반응성이 좋아 광(촉매) 화학 및 나노광학적인 응용도 기대되고 있어 활발한 연

[†]Corresponding author
E-mail: bwlee@kmou.ac.kr

구가 이루어지고 있다.

ZnO 나노구조는 크게 기상합성법[9, 10]과 용액법으로 제조할 수 있다. 기상합성법은 대형의 증착 장비, 고가의 조절장치와 나노분말 합성에 장시간이 필요하나 용액법을 이용할 경우엔 빠른 시간에 분말을 합성할 수 있고, 생성물의 조성과 분말입도의 조절도 쉬우며, 비교적 저온에서 나노구조를 얻을 수 있는 등의 장점이 있다. 이 액상법 중 수용액을 이용하는 침전법 및 수열합성법은 같은 조성의 원료를 이용할 수 있는 간단한 방법들로, 수용액의 pH 및 온도에 따른 용해도 차이를 이용하여 침전을 얻는 침전법[3, 11, 12] 및 같은 조성을 열-수압장치(autoclave)를 이용한 수열조건에서 반응 pH 및 합성온도에 따른 재 용해 및 침전을 이용하여 합성하는 수열합성법[3, 13, 14]으로 구분된다. ZnO 나노구조 합성에 여러 수용액합성법들이 발표 되었으나 아직 반응 pH 및 합성 온도와 전구체(precursor)의 농도에 따른 분말의 형상 및 크기 조절에 대한 명확한 연구결과를 찾기는 힘들어 이에 대한 체계적인 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 수용액상에서 기본적으로 핵심적인 ZnO 합성반응을 관찰하기 위해 합성 시 분말의 형태에 영향을 미치는 분산제, capping agent 등 부가 첨가제들을 전혀 사용하지 않고 분말합성을 수행하였다.

본 연구에서는 Zn-nitrate hexahydrate($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)를 Zn의 출발원료로 사용하였고 NaOH 수용액으로 pH를 조절한 침전법과 수열합성법을 이용하여 ZnO 나노분말을 합성하였다. 반응 pH 및 온도, Zn 전구체(precursor)의 몰농도(이하 Zn 농도)를 달리하여 ZnO의 형상 및 크기를 조절하였으며, 두 합성방법 및 합성된 분말들의 물성에 대한 비교연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1. 침전법에 의한 ZnO 분말 제조

출발물질인 Zn-원(source)으로 Zn-nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)를 사용하였으며 상온에서 증류수에 용해시켜 각각 0.1, 0.3, 0.5 및 1.0 M의 수용액을 만들었다. 이때 Zn-nitrate hexahydrate의 최대 용해도가 1.0 M 부근이었고, 0.1 M 아래의 농도에선 침전물의 수율이 낮아 분석이 어려워져 본 연구에서 농도 범위를 0.1~1 M로 정하였다. 이렇게 준비된 용액에 1.2 M NaOH 수용액을 천천히 넣어 pH를 7에서 11 사이로 조절 한 후 이 혼합용액을 상온에서 100°C까지 각 온도에서 1시간 동안 가열하였다. 이렇게 합성된 분말은 증류수를 이용한 여과와 세척과정을 거친 후 상온에서 진공 건조하여 분말을 제조하였다.

2.2. 수열합성법에 의한 ZnO 분말 제조

침전법에서와 같이 출발물질로 Zn-원으로 Zn-nitrate hexahydrate를 사용하였으며 상온에서 증류수에 용해시켜 각각 0.1, 0.3, 0.5 및 1.0 M의 수용액을 만들었다. 농도 조절된 Zn-전구체 수용액에 1.2 M NaOH 수용액을 천천히 넣어 pH를 7에서 11 사이로 조절 한 후 용액을 수열합성 용기(autoclave)에 넣고 밀봉하여 50~120°C로 가열하여 1시간 동안 수열처리 하였다. 이렇게 제조된 분말은 증류수를 이용한 여과와 세척과정을 거친 후 상온에서 진공 건조하여 분말을 제조하였다.

2.3. ZnO 물성 측정

합성된 ZnO 분말을 분석하기 위해 분말 형태는 전계 방출주사전자현미경(FE-SEM, Mira3, Tescan)에 의해 분석하였고 합성 분말 상(phase)은 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer(XRD), Rigaku D-Max-2200, Cu-K α)를 이용하여 분석하였다. 또한 전자현미경으로 확인이 어려운 미세한 합성분말의 입자 크기는 회절 각(2 θ)에 따른 XRD 피크 폭으로 계산하는 Scherrer 식($D_{cal}(\text{입경}) = 0.9 \lambda / (B \cos\theta)$: 여기서 λ 는 X-선의 파장이고 B는 라디안으로 계산된 반가폭(FWHM: Full width at half maximum)임)으로 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

침전법에 의해 상온(RT) pH 7 및 11에서 얻어진 분말들에 대해 측정된 X-선회절(XRD) 결과를 Fig. 1에 나타내었다. pH 7에서 합성된 분말의 경우 Zn 농도가 높은 경우 주 결정상은 원하지 않는 $Zn(OH)_2$ 였으며 농도 감소에 따라 ZnO의 결정상이 나타나긴 하나 $Zn(OH)_2$ 상이 섞여 있었다(Fig. 1(a)). 반면에 pH 11에서 합성된 분말의 경우 Zn 농도에 관계없이 단일 상의 ZnO를 얻을 수 있었다(Fig. 1(b)).

Fig. 2는 Zn 농도 0.3 및 1 M 수용액에 대해 pH 7에서 침전법 및 수열합성법을 통해 얻어진 ZnO 분말들의 반응온도에 따른 XRD 결과를 보여주고 있다. 0.3 M에서 1 M로 농도가 증가함에 따라 두 합성법 모두에서 ZnO 상을 합성하는 온도가 높아짐을 확인할 수 있었다. 침전법에 비해 강염기 하 고온 고압에서 침전물의 재 용해 및 석출과정이 필요한 수열합성법의 경우 0.3 M의 Zn 농도의 경우 중성의 pH 7에선 침전법에 비해 ZnO 합성온도가 높아짐을 확인할 수 있었으며(Fig. 2(a), (b)), Zn 농도 1 M의 경우 침전법을 통해서도 수용액 가열 한 계온도인 100°C까지 가열하여도 ZnO 단일 상을 합성할

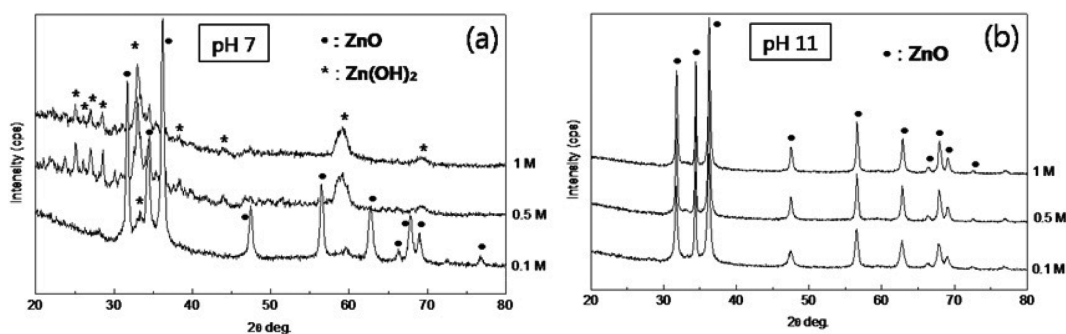


Fig. 1. XRD patterns of ZnO particles prepared via simple precipitation process at room temperature, pH 7 (a) and 11 (b) under different Zn-precursor concentrations of 0.1, 0.5 and 1 M.

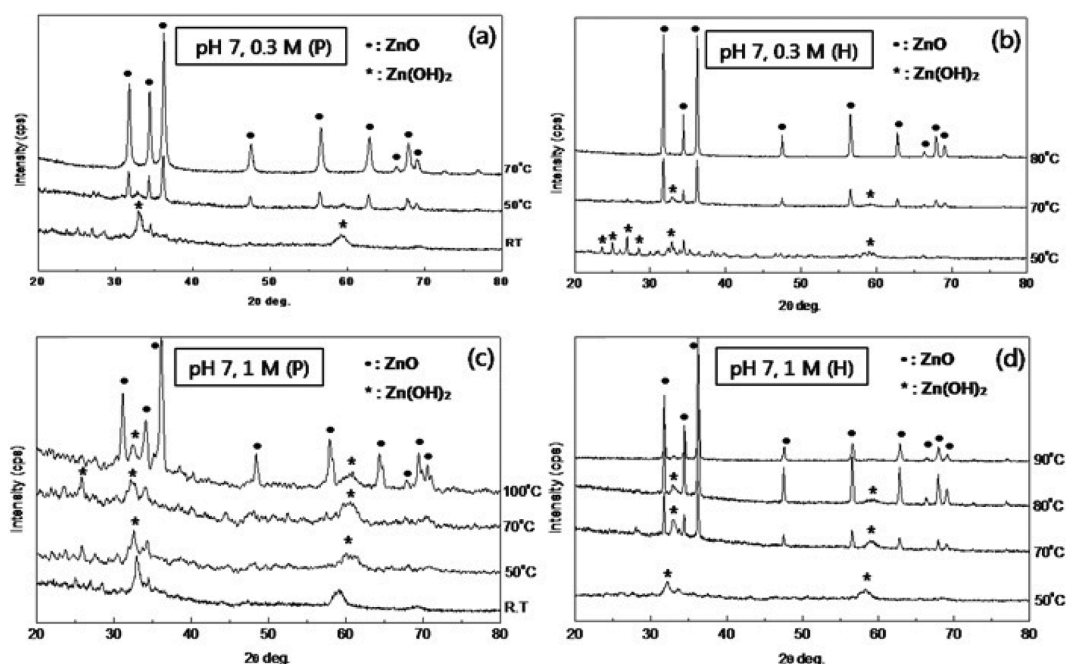


Fig. 2. XRD patterns of ZnO particles prepared by the precipitation (P) and hydrothermal (H) process at pH 7 and different temperatures, with different Zn-precursor concentrations: (a) 0.3 M (P), (b) 0.3 M (H), (c) 1 M (P), and (d) 1 M (H).

수 없었으나, 고압을 이용하는 수열합성법에서는 100°C 이하에서 단일 상의 ZnO를 합성할 수 있었다(Fig. 2(c), (d)). 즉 침전법에선 낮은 Zn 농도에선 상온에서도 7 정도의 낮은 pH에서 ZnO 단일상의 합성이 가능하나 농도가 높을 경우 100°C로 가열하여도 단일 상의 ZnO를 얻기가 어려웠다. 반면에 수열합성법의 경우 충분한 압력을 얻기 어려운 저온에서는 단일 상의 ZnO를 얻기가 힘들으나 80°C 이상의 온도에서는 모든 Zn 농도에서 단일 상의 ZnO를 손쉽게 얻을 수 있었다.

수용액에서의 Zn²⁺의 상온거동은 비교적 잘 알려져 있으나 수용액 온도 변화나 수열합성 조건에서의 거동에 대해서는 아직 밝혀지지 않은 내용이 많다. 참고문헌[15, 16]을 통한 Zn²⁺의 수용액 상 이온거동 및 본 연구의 XRD 결과를 통해 얻어진 ZnO 단일 상이 형성되는 영역을 Fig. 3에 나타내었다.

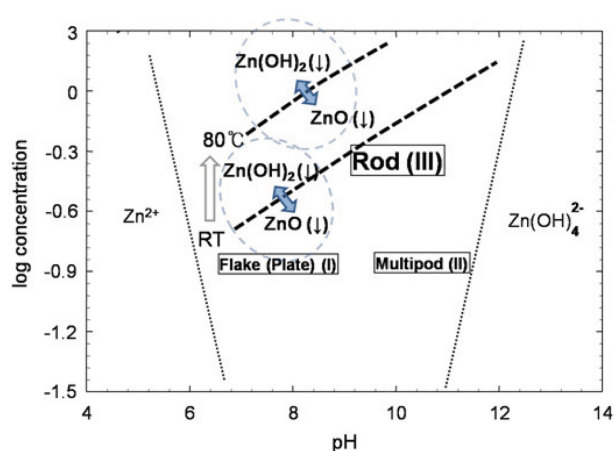


Fig. 3. Phase formation and Zn²⁺ solution chemistry for the simple precipitation process as a function of Zn-precursor concentration and reaction pH at room temperature and 80°C (↓: precipitation).

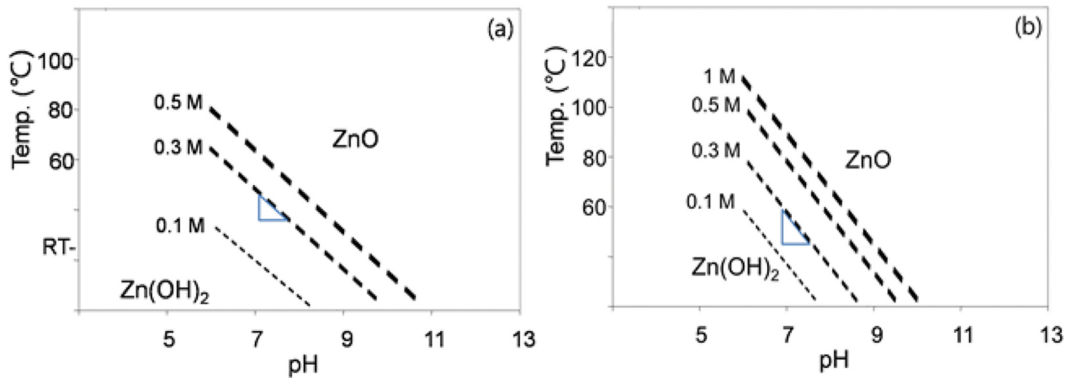


Fig. 4. Phase formation as a function of reaction pH and temperature relevant to the Zn-precursor concentrations: (a) precipitation and (b) hydrothermal process.

Zn는 산과 강염기에 이온화 되는 양쪽성 원소로 잘 알려져 있으며 ZnO 분말은 일반적으로 $7 \leq \text{pH} \leq 11$ 의 범위에서 합성될 수 있다고 알려져 있다[15, 16]. 하지만 Zn 농도와 온도에 따른 합성범위 변화는 이제까지 잘 알려져 있지 않았었다. Zn 농도가 0.1 M로 낮은 경우 상온에서도 $7 \leq \text{pH} \leq 11$ 의 범위에서 ZnO의 침전을 얻을 수 있으나 농도가 증가함에 따라 Zn(OH)₂ 침전이 생성되어 ZnO 단일 상을 형성할 수 있는 pH는 높아지게 된다. 0.3 및 0.5 M의 농도를 가지는 Zn의 경우 각각 pH 8.3과 9.3을 경계로 그 보다 높은 pH에서는 ZnO 단일 상으로 침전하고 낮은 pH의 경우 Zn(OH)₂ 침전이 섞이게 된다. 이러한 ZnO 단일 상을 형성할 수 있는 범위는 Fig. 3에 도시하였듯이 온도 증가에 따라 왼쪽 모서리 부분으로 이동하여 넓어지게 된다. 즉 수용액 침전법의 경우 반응온도가 80°C에 이르면, 본 연구에서 가장 높은 Zn 농도인 1 M을 제외한 0.1, 0.3, 및 0.5 M의 경우 $7 \leq \text{pH} \leq 11$ 의 영역에서 단일 상의 ZnO 침전을 얻을 수 있었다.

침전법 및 수열합성법을 통해 얻어진 분말에 대한 XRD 상 분석 결과를 토대로 Zn 농도, 반응 pH 및 합성온도에 따른 ZnO 단일 상 형성 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 침전법을 이용한 결과(Fig. 4(a))는 Zn 농도 증가에 따라 ZnO 단일 상 형성을 위해 더 높은 온도와 더 높은 pH가 필요함을 보여주고 있다. 0.1 M의 가장 낮은 Zn 농도에서는 상온 이상에서 $7 \leq \text{pH} \leq 11$ 범위에서 단일 상이 합성됨을 잘 보여주고 있다. 수용액 침전의 경우 수용액의 특성 상 반응온도의 상한을 100°C로 정해 ZnO 단일 상을 얻기 힘든 1 M의 전구체 농도는 제외하였다.

수열합성법에서는 강염기 용액 하 침전물의 재 용해 및 석출 과정이 필요하여[13, 14], 0.3 M 이하의 Zn 농도의 경우, 낮은 pH에선 단일 상의 ZnO 합성에 침전법에 비해 고온이 필요하였으나, 염기성의 증가 즉 pH가 높아짐에 따라 그 합성온도가 급격히 감소하게 된다

(Fig. 4(b)). 단순 침전과 달리 고온 수증기압을 이용하는 이러한 수열합성법에서는 전 Zn 농도 구간에서 80°C 이상 가열 시 단일 상의 ZnO를 손쉽게 얻을 수 있었다. 침전법에서는 단일 상의 ZnO를 얻기 어려웠던 1 M의 Zn 농도에서도 pH 7, 100°C 이하 조건에서 단일 상을 합성할 수 있었다. 이러한 두 합성법의 비교 결과는 Fig. 4(a) 및 (b)에 각 Zn 농도별 온도 및 pH에 따른 상 형성(Zn(OH)₂ → ZnO)에 대한 기울기로 표시하였다. 즉 수열합성법에서 pH에 따른 조밀하고 급한 기울기는 pH가 높아짐에 따라 침전법보다 저온에서 손쉽게 ZnO 단일 상을 얻을 수 있음을 보이고 있다.

본 연구를 통해 얻은 나노분말들에 대해 주사 전자현미경으로 관찰한 형태를 Fig. 5 및 6에 나타내었다. 기본적인 분말의 형태는 Fig. 3의 (I), (II), (III) 구역에 표시한 것처럼 flake(plate), multi-pod, 및 small rod 형태를 가졌으며 합성 온도변화에 그 크기의 변화는 있어도 기본 형태는 크게 변하지 않았다. Fig. 5는 Fig. 3의 (I),

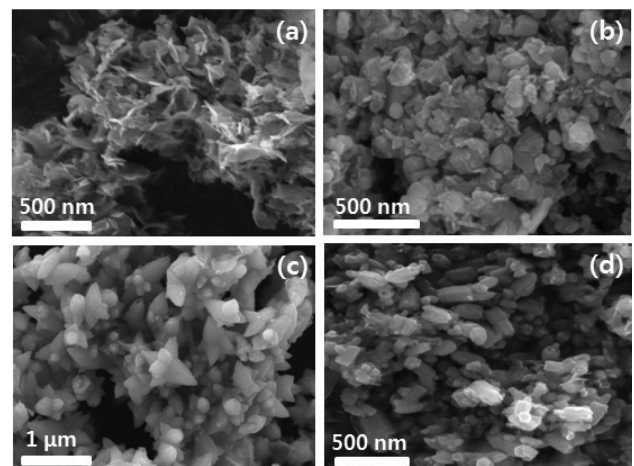


Fig. 5. SEM morphologies of ZnO particles prepared by the precipitation process, with different Zn precursor concentrations and reaction pH; (a) 0.1 M-pH 7 at RT, (b) 0.1 M-pH 7 at 50°C, (c) 0.1 M-pH 11 at RT, and (d) 0.5 M-pH 11 at RT.

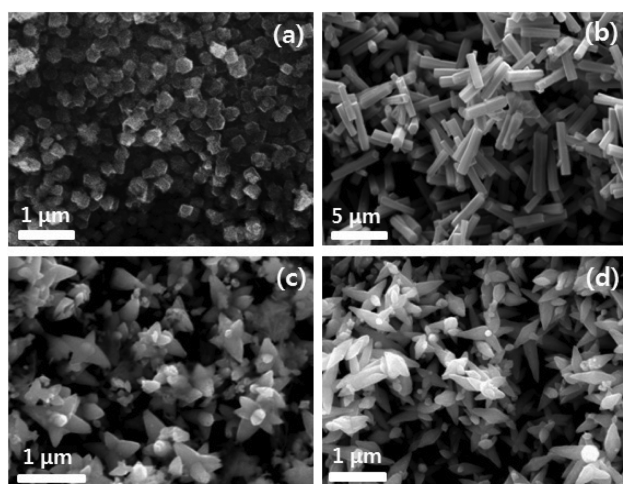


Fig. 6. SEM morphologies of ZnO particles prepared by the simple precipitation (P) and hydrothermal (H) process at 80°C, with different Zn precursor concentrations and reaction pH; (a) 0.1 M-pH 7 (H), (b) 1 M-pH 7 (H), (c) 0.1 M-pH 11 (P), and (d) 0.1 M-pH 11 (H).

(II) 및 (III) 구역에 해당하는 조건에서 얻은 단순 침전법을 통해 얻은 분말들의 형상을 보여주고 있다. 0.1 M Zn 농도와 pH 7인 (I)구역에서 얻은 분말의 경우 flake 형태(Fig. 5(a), D_{cal} : 65 nm)를 보이고 있으며 이를 50°C로 열처리 시 plate 형태(Fig. 5(b), D_{cal} : 38 nm)로 그 형태가 바뀌었다. 각각 (II) 및 (III) 구역에 해당하는 pH 11의 0.1 M과 0.5 M의 Zn 농도에서 얻은 분말(Fig. 5(c) 및 Fig. 5(d))의 경우 각각 끝이 가늘어지는 tapered-multipod 및 작은 rod 형태를 보여주고 있다.

Fig. 6에 합성온도 80°C에서 침전법과 수열합성법으로 합성한 Zn 농도 0.1 및 1 M과 pH 7 및 pH 11 조건에서 얻어진 분말의 형태를 나타내었다. 수열합성법으로 pH 7에서 얻어진 분말의 경우 Zn 농도 0.1 M에서 합성 시, 단순 침전법으로 얻어진 Fig. 5(a) 및 (b)에서와 같이 plate 형태를 보이나 결정성(crystallinity)이 증진되어 6-fold 대칭성이 두드러지게 보이고 있다(Fig. 6(a)). 침전법에서는 단일 상의 ZnO 상을 합성할 수 없는 Zn 농도 1 M, 80°C 조건에서도 수열합성에서는 ZnO 분말합성이 이루어졌으며 비교적 크게 성장한 rod 형태를 보여주고 있다(Fig. 6(b)). Fig. 6(c)와 (d)는 각각 침전법과 수열합성법으로 합성한 pH 11, Zn 농도 0.1 M에서 얻어진 분말을 보여주고 있으며 낮은 Zn 농도-높은 pH의 경우 미리 예상할 수 있듯이 tapered multipod 미세결정 형태였으며 침전법보다 수열합성법의 경우 미세결정의 성장이 더 촉진된 형태를 보여주고 있다.

낮은 Zn 농도와 높은 pH에서 보이는 이러한 tapered 결정의 생성원인으로는 ZnO의 [0001] 방향으로의 결정 성장을 촉진하는 zincate ion($Zn(OH)_4^{2-}$)이 높은 pH에서 증가하는 영향으로 설명하고 있다[11]. 즉 높은 pH에서

생성되는 zincate 이온들이 [0001] 방향으로의 결정성장을 크게 촉진함으로써 이에 수직인 방향으로의 결정성장이 상대적으로 늦어져 6각형의 rod형 결정이 아닌 뾰족한 형태의 결정이 성장하게 된다. Zn 농도가 0.1 M 정도로 충분히 낮을 경우에는 핵 성장보다 미세결정의 핵 생성 양이 적어 이미 성장하고 있는 결정에 다른 결정들이 붙어 동시에 성장함으로써 multipod 형태를 보이는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

수용액에서 침전법과 수열합성법을 사용하여 ZnO 나노분말을 합성하였다. Zn의 출발원료로 Zn-nitrate hexahydrate($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)를 사용하였고, 수용액의 pH를 조절하기 위해 NaOH를 사용하였으며 합성에 미치는 수용액 중 Zn 농도, 반응 pH 및 합성온도의 영향에 대해 연구하였다.

침전법과 수열합성법 모두 합성되는 침전물은 $Zn(OH)_2$ 와 ZnO였으며, 상대적으로 낮은 Zn 농도, 높은 반응 pH 및 높은 합성온도일수록 단일상의 ZnO가 합성되기 쉬웠고 합성된 ZnO 분말은 flake(plate), multi-pod, 및 rod 형태를 가지며 합성조건별로 분말형상의 예측 및 조절이 가능하였다. 단순 침전과 달리 고온 수증기압을 이용하여 1차 침전물의 재 용해 및 재침전을 이용하는 수열합성법에서는 80°C 이상 가열 시 모든 Zn 농도(0.1~1 M)에서 결정성이 우수한 단일 상의 ZnO를 손쉽게 얻을 수 있었다. 합성된 분말은 hexagonal wurtzite 구조의 특성상 대부분 6-fold 대칭성을 가지고 있었다. 이렇게 비교적 손쉬운 수용액 합성법들을 이용하여 합성조건의 조절을 통해 ZnO 단일 상 합성 및 형태가 조절된 나노분말의 합성이 가능하였다.

감사의 글

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

References

- [1] D.C. Look, "Recent advances in ZnO materials and devices", *Mater. Sci. Eng. B* 80 (2001) 383.
- [2] V. Srikant and D.R. Clarke, "On the optical band gap of zinc oxide", *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 5447.
- [3] A. Kołodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, "Zinc

- oxide from synthesis to application: A review”, *Materials* 7 (2014) 2833.
- [4] A. Janotti and C.G. Van de Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor”, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126501.
- [5] Z.L. Wang, “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications”, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R829.
- [6] Y.J. Xing, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, X.D. Zhang, J.H. Song, R.M. Wang, J. Xu, Y. Song, S.L. Zhang and D.P. Yu, “Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth”, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1689.
- [7] W.I. Park, G.C. Yi, M.Y. Kim and S.J. Pennycook, “ZnO nanoneedles grown vertically on Si substrates by non-catalytic vapor-phase epitaxy”, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1841.
- [8] Q. Zhang, C.S. Dandeneau, X. Zhou and G. Cao, “ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells”, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4087.
- [9] S.Y. Bang, T.V. Khai, D.K. Oh, P. Maneeratanasarn, B.G. Choi, H. Ham, K.H. Kim and K.B. Shim, “Different morphologies of three dimensional ZnO structures synthesized by thermal evaporation method without a catalyst”, *J. Korea Cryst. Growth. Cryst. Technol.* 23 (2013) 8.
- [10] S.W. Kim, “Metalorganic chemical vapor deposition of semiconducting ZnO thin films and nanostructures”, *J. Korea Cryst. Growth. Cryst. Technol.* 16 (2006) 12.
- [11] J. Liu, X. Huang, Y. Li, Q. Zhong and L. Ren, “Preparation and photoluminescence of ZnO complex structures with controlled morphology”, *Mater. Lett.* 60 (2006) 1354.
- [12] K. Nejati, Z. Rezvani and R. Pakizevand, “Synthesis of ZnO nanoparticles and investigation of the ionic template effect on their size and shape”, *Int. Nano Lett.* 1 (2011) 75.
- [13] K. Byrappa and M. Yoshimura, “Handbook of hydrothermal technology”, (Noyes Publications/William Andrew Publishing LLC, 2001) p. 1.
- [14] W.L. Suchanek and R.E. Riman, “Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders”, *Adv. Sci. Tech.* 45 (2006) 184.
- [15] W. Stumm and J. Morgan, “Aquatic chemistry” (Wiley-Interscience, New York, 1995) p. 1002.
- [16] S. Yamabi and H. Imai, “Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions”, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3773.