

Synthesis of Zn-intermediate from alkali agents and its transformation to ZnO crystallinity

Dae-Hwan Jang, Bo-Ram Kim and Dae-Weon Kim[†]

Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Korea

(Received October 14, 2021)

(Revised October 29, 2021)

(Accepted November 4, 2021)

Abstract ZnO was synthesized according to the transformation behavior and crystallization conditions of Zn-intermediate obtained by zinc sulfate as a precursor and NaOH, Na₂CO₃ as a alkali agents. For ZnO crystallization, Zn₄(OH)₆SO₄·H₂O and Zn₃(OH)₆(CO₃)₂·H₂O as a Zn-intermediate were calcined at 400°C and 800°C for 1 h, respectively, based on decomposition temperature from TGA. Zn₄(OH)₆SO₄·H₂O was confirmed to have mixed Zn₄(OH)₆SO₄·H₂O and ZnO at 400°C, and was completely thermally decomposed at 800°C to form ZnO phase. The prepared Zn₃(OH)₆(CO₃)₂·H₂O as a Zn-intermediate by the reaction with Na₂CO₃ was transformed to a complete ZnO crystallization over 400°C. Nano-sized ZnO can be synthesized at a relatively lower calcination temperature through the reaction with Na₂CO₃.

Key words Zn-intermediate, Alkali agent, ZnO, Crystallinity, Phase transformation

알칼리 침전제에 의해 제조된 아연 중간생성물 및 산화아연 결정화

장대환, 김보람, 김대원[†]

고등기술연구원 신소재공정센터, 용인, 17180

(2021년 10월 14일 접수)

(2021년 10월 29일 심사완료)

(2021년 11월 4일 게재확정)

요약 ZnO는 출발물질인 황산아연과 알칼리 침전제인 NaOH와 Na₂CO₃에 의해 생성된 아연 중간생성물의 변이 거동과 결정화 조건에 따라 제조하였다. ZnO 결정화를 위해 아연 중간생성물인 Zn₄(OH)₆SO₄·H₂O, Zn₃(OH)₆(CO₃)₂·H₂O를 각각 400°C, 800°C에서 1시간 하소하였고, 하소 온도는 열중량 분석을 기반으로 하였다. 아연 중간생성물인 Zn₄(OH)₆SO₄·H₂O은 400°C에서 Zn₄(OH)₆SO₄·H₂O, ZnO 결정상이 혼재됨을 확인하였고, 800°C에서 완전히 열분해되어 순수한 ZnO만 형성되었다. Na₂CO₃와 반응하여 생성된 아연 중간생성물인 Zn₃(OH)₆(CO₃)₂·H₂O는 400°C 이상에서 완전한 ZnO의 결정상을 확인하였다. Na₂CO₃와 반응을 통해 상대적으로 낮은 하소 온도에서 나노 입자의 ZnO를 합성할 수 있었다.

1. 서론

기술의 발전은 과거에서부터 현재까지 사용되고 있는 재료를 활용하여 다양한 산업군 또는 분야에 유용하게 활용될 수 있는 재료 개발 응용에 좌우된다. 특히, 나노 입자 기반 기술은 나노 입자의 물리적, 화학적, 기계적 등 특성 제어를 통해 자연 상태로 존재하는 순수한 상태인 원자 수준까지 제어, 조작이 가능하여 광범위하게 적용할 수 있다[1-4]. 나노 소재의 독특한 물성으로 인해

나노 구조물의 형상에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만, 나노 소재의 특성 및 물성 제어 기술, 고순도화 기술, 연속 대량 합성 제약 등의 문제로 산업화에 큰 걸림돌이 되고 있는 상황에서 금속 산화물 소재는 미세조직과 형상으로부터 재료의 물성 이해, 새로운 재료 개발 및 응용에 있어서 중요한 인자이다[5].

금속 산화물 소재 중 산화아연(zinc oxide, ZnO)은 3.37 eV의 넓은 밴드 갭(band gap)과 실온에서의 결합에너지가 60 meV로서 열에너지(26 meV)보다 큰 소재로, 높은 물리적, 화학적 안정성과 낮은 독성을 갖는 장점이 있다. 이를 활용하여 압전체, 화장품, 백색 안료 등에 사용되어 광범위한 시장을 형성하고 있고[6-8], 낮은 가격으로 광

[†]Corresponding author
E-mail: mdsimul@iae.re.kr

촉매 기반 환경 정화 분야에 적합하여 고부가가치 소재로 주목받고 있다[9]. 최근에는 코로나19(COVID-19), 미세먼지 등의 외부환경적인 영향으로 인해 금속 산화물 소재를 활용한 멤브레인(membrane), 필터(filter), 항공필름 등이 각광받고 있다[9,10].

산화아연을 합성하기 위해서는 다양한 방법들이 제시되어왔다. 일반적으로 산화아연 제조는 아연 피상에서부터 용융 증발하여 생성된 아연 증기를 공기로 산화시키는 방식으로 진행되어왔으나, 에너지 소모가 크고 얻어지는 산화아연의 물성 조절이 용이하지 않다는 한계가 있다[11]. 효과적으로 산화아연을 합성하기 위한 조건으로는 공정의 단순화에 의한 대량 합성 생산이 가능하고 낮은 온도에서 성장하며 구조 제어를 위한 변수가 최소화되어야 한다. 대표적인 방법으로는 액상에서 산화아연을 얻는 방식으로, 침전법(precipitation), 졸-겔법(sol-gel) 및 수열합성법(hydrothermal)이 해당되며 반응의 관찰 및 제어가 용이하여 균일하고 높은 순도를 갖는 분말을 제조할 수 있다는 장점이 있다[12]. 특히, 침전법(precipitation)은 아연염의 수용액에 알칼리 침전제를 첨가하여 상온에서 산화아연을 합성할 수 있으므로 공정 변수를 최소화할 수 있다. 또한, 침전법에 의해 생성되는 입자의 크기와 모양은 반응 침전제, 용액의 용해도, 과포화도에 결정된다[13]. 기존 연구에서는 아연염으로부터 아연 이온(Zn^{2+})의 화학상태에 의해 산화아연 입자 크기 및 형상 제어 연구가 보고[14,15]되었으나, 알칼리 침전제에 따라 아연 이온과의 반응에 의해 생성된 아연 중간생성물 및 이를 활용한 산화아연 결정화, 입자 제어와 관련된 연구는 충분히 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 전술한 알칼리 침전제에 따라 생성된 아연 중간생성물의 하소를 통해 나노 입자 형태의 산화아연을 제조하였다. 나노 입자의 산화아연을 제조하기 위해 생성된 아연 중간생성물은 수산화 이온(OH^-)이나 탄산 이온(CO_3^{2-})과의 전구체인 황산아연의 반응으로부터 Gibbs free energy에 의한 자발적인 반응으로 형성되었으며, 하소 온도 차이를 통해 산화아연의 제조과정을 열중량 분석 및 산화아연 결정화를 통해 확인하였다. 알칼리 침전제 영향으로 산화아연 제조에 있어 일어나는 열역학적 반응과 아연 중간생성물에 따른 산화아연 입자 크기, 형상 및 결정성의 차이점을 고찰하였다.

2. 실험 방법

산화아연을 제조하기 위한 시약으로는 아연 전구체로 황산아연($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 98%, SAMCHUN, Korea)과 알칼리 침전제인 수산화나트륨(NaOH pellet GR, DUKSAN, Korea), 탄산나트륨(Na_2CO_3 , anhydrous, JUNSEI, Japan)

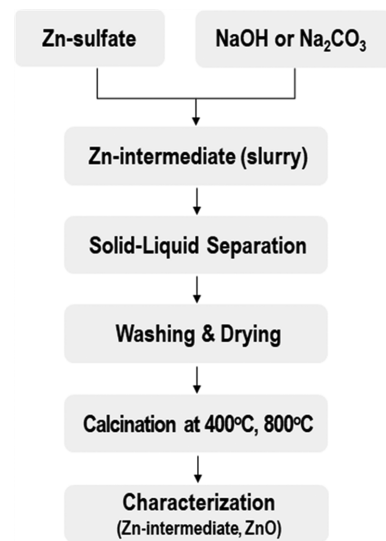


Fig. 1. Experimental procedure of synthesis of ZnO from Zn-intermediate related with alkali precipitation.

을 사용하였다. 1 M의 황산아연 수용액에 뷰렛을 이용하여 알칼리 침전제를 각각 1 M의 농도로 첨가하였고, 300 rpm의 교반속도로 상온에서 pH 5.5로 적정시켰다. 알칼리 침전제와 황산아연의 반응으로 적정시킨 물질은 슬러리 형태의 아연 중간생성물(intermediate)을 제조하였고, 에탄올과 증류수로 고액분리, 수세 및 80°C에서 건조하여 분말 형태의 백색의 아연 중간생성물을 회수하였다.

알칼리 침전제를 통해 제조된 아연 중간생성물로부터 산화아연 결정화를 유도하기 위해 대기분위기에서 분당 5°C로 설정하여 400°C, 800°C 온도에서 각각 1시간 동안 하소를 실시하였고, 아연 중간생성물의 영향을 확인하였다. 알칼리 침전제에 따라 제조된 중간생성물로부터 산화아연 결정화를 위해 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA, DTG-60H, SHIMADZU)을 실시하였고, 하소 온도 조건에 의해 합성된 산화아연 분말은 전계 방출 주사 현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, MIRA3, TESCAN)을 이용하여 형상을 비교 분석하였다. 제조된 산화아연의 결정구조는 X선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, XRD-6100, SHIMADZU)를 통해 결정상을 확인하였다. Figure 1은 산화아연을 제조하기 위한 공정 흐름도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 침전법은 금속염의 수용액에 침전제를 첨가하여 금속산화물 형태의 분말로 제조하며, 침전법으로 생성된 입자 크기와 모양은 반응 침전제, 용액의 용해도, 과포화도에 의해 좌우된다. 알칼리 침전제인 NaOH 및

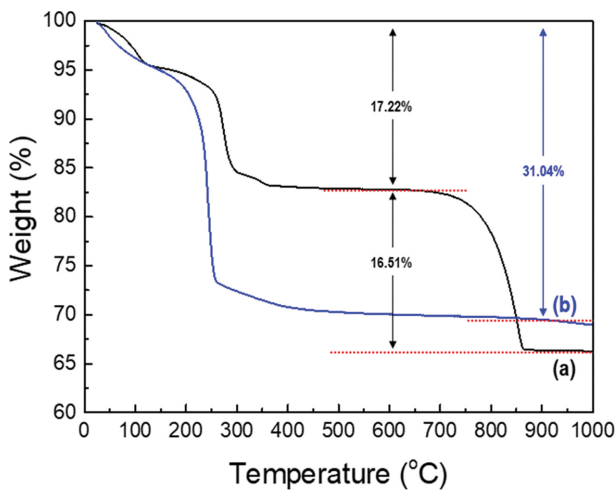


Fig. 2. Thermal behavior of degradation on intermediate as a function of (a) NaOH, and (b) Na₂CO₃ alkali agents.

Na₂CO₃에 의해 반응한 황산아연은 아연 중간생성물을 생성하고, 생성된 중간생성물을 Fig. 2에서 보여주듯이 열중량 분석하여 산화아연 제조를 위한 하소 온도 조건을 선정하였다. Figure 2(a)에서는 NaOH와 반응하여 250°C 부근에서 1차로 약 17.22 % 감소하였고, 700°C 이후에는 2차로 약 16.51 % 급격히 감소하여 안정화를 이루는 반면에, Fig. 2(b)는 Na₂CO₃와 반응하여 생성된 아연 중간생성물이 1 step으로 약 31.04 %의 열분해가 일어남을 확인하였다. 이는 120°C 이하에서 탈수화(dehydration) 반응이 일어나고, 생성된 중간생성물이 열분해를 거쳐 산화아연으로 형성되는 과정을 단계별로 진행되는 것임을 보여준다[15]. 또한, NaOH 및 Na₂CO₃와 각각 반응하여

생성된 아연 중간생성물이 각각 약 31.82 %, 28.21 %의 열분해에 따른 이론치 감소율[16]을 비교하였을 시, 상대적으로 열분해가 더 진행되었음을 확인하였다. 이는 고액분리, 수세 및 건조 과정으로 생성된 아연 중간생성물 내 잔여수화물의 영향인 것으로 판단된다.

Figure 3은 알칼리 침전제인 NaOH 및 Na₂CO₃와 반응한 황산아연으로부터 생성된 아연 중간생성물을 열중량 분석을 기반으로 하여 산화아연 결정화를 위해 400°C 및 800°C에서 하소하여 제조된 분말의 FE-SEM 분석결과이다. NaOH와 반응한 아연 중간생성물은 1~2 μm 불규칙한 판상 시트(plate-sheet) 형상으로 확인하였고, 400°C에서 하소된 분말은 아연 중간생성물이 하소로 인해 판상이 응집된 타원(ellipsoidal) 형상을 나타내었으며, 800°C에서는 100~500 nm 입자 크기의 다각형(polygonal)의 판상 형상임을 확인하였다. 그에 반해, Na₂CO₃와 반응한 아연 중간생성물은 시트와 입자가 혼재된 형상을 나타내었고, 400°C에서 열분해를 거쳐 800°C에서는 1 μm 이하의 직경을 갖는 로드(rod) 형상을 확인하였다.

알칼리 침전제인 NaOH 및 Na₂CO₃ 영향에 따라 하소 온도 조건에 의한 산화아연 결정화를 X선 회절 분석을 통해 Fig. 4와 Fig. 5에서 나타내었다. Figure 4는 NaOH와 반응한 아연 중간생성물, 400°C, 800°C에서 하소한 결과이며, 아연 중간생성물은 Zn₄(OH)₆SO₄·H₂O 결정구조임을 Fig. 4(a)에서 나타내었다. 아연 중간생성물의 400°C 하소를 통해 산화아연 결정구조와 Zn₄(OH)₆SO₄ 결정구조를 갖는 아연 중간생성물이 혼재됨을 Fig. 4(b)에서 확인하였다. 이는 아연 중간생성물의 열분해로 산화아연이 형성되는 과정을 보여준다. 800°C에서 하소한 결과에

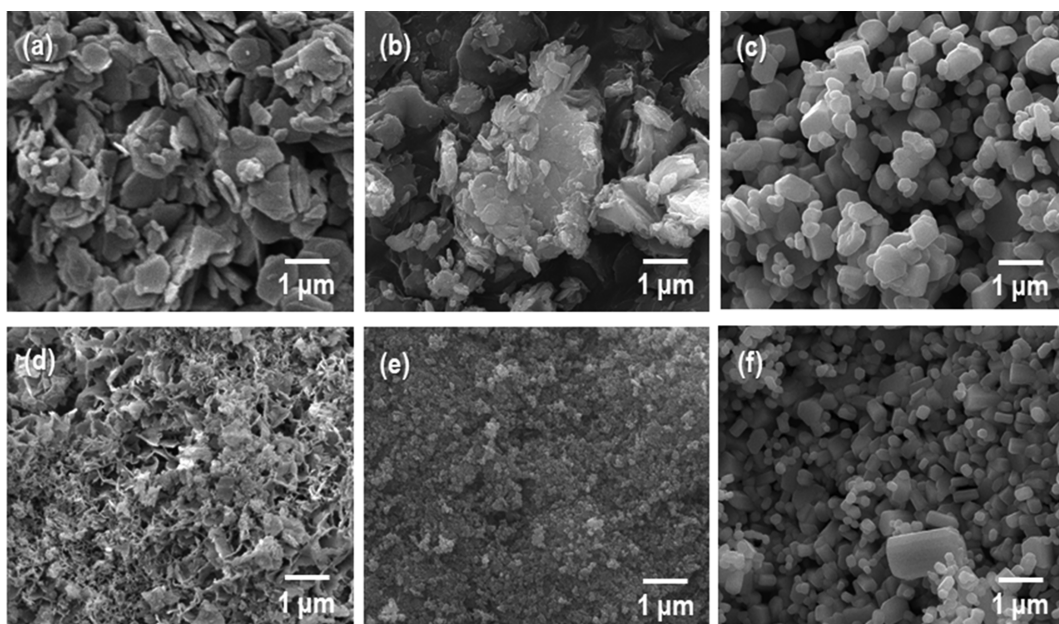


Fig. 3. SEM images of the products of reacted with NaOH (top), and Na₂CO₃ (bottom): (a, d) intermediate, (b, e) 400°C, (c, f) 800°C.

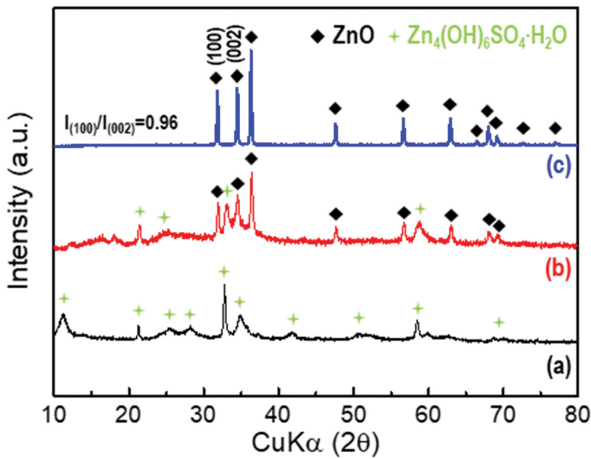


Fig. 4. X-ray diffraction of decomposition products for ZnO crystallinity from Zn-intermediate with NaOH: (a) as-prepared, (b) calcined at 400°C, and (c) calcined at 800°C.

서는 다른 불순물 피크는 관찰되지 않고, 제조된 분말이 육방정계 아연석(hexagonal wurtzite) 구조의 순수한 산화아연(JCPDS #36-1451)과 일치함을 Fig. 4(c)에서 확인하였다.

Figure 5(a)는 Na₂CO₃와 반응한 아연 중간생성물은 Zn₃(OH)₆(CO₃)₂·H₂O 결정구조이며, Fig. 5(b)에서는 NaOH와 반응한 아연 중간생성물과 다르게 400°C에서 Zn₅(OH)₆(CO₃)₂·H₂O 결정구조의 중간생성물이 완전 열분해되어 산화아연 결정구조를 갖는 것을 확인하였다. 800°C에서는 산화아연의 결정성이 증가하는 것을 나타내었고, 제조된 산화아연의 결정입자 크기는 X선 회절 패턴의 반가폭을 이용하여 식(1)의 Scherrer 식을 통해 계산하였다. 식(1)의 λ는 Cu 타겟의 파장 1.5406 Å이고, B는 주 피크의 반가폭, θ는 피크의 각도를 나타낸다. Scherrer 식을 통해 계산된 결정입자의 크기는 약 43 nm로 확인하였다.

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

NaOH 및 Na₂CO₃와 반응한 중간생성물을 각각 800°C에서 하소하여 결정성을 비교한 결과, I₍₁₀₀₎/I₍₀₀₂₎ = 0.96

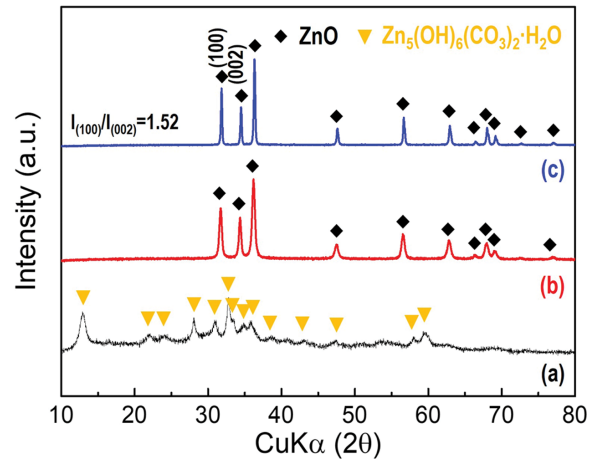
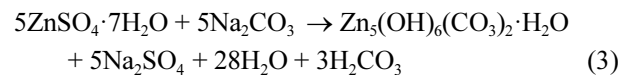
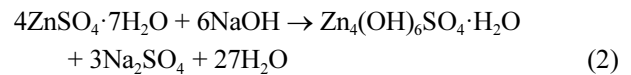


Fig. 5. X-ray diffraction of decomposition products for ZnO crystallinity from Zn-intermediate with Na₂CO₃: (a) as-prepared, (b) calcined at 400°C, and (c) calcined at 800°C.

와 1.52임을 나타내었다. 이는 제조되는 산화아연 결정성의 차이로 인하여 Fig. 3(c)와 (f)의 FE-SEM에서 보는 바와 같이 형상에 영향을 주는 것으로 확인하였다.

알칼리 침전제인 NaOH 및 Na₂CO₃의 영향에 의한 산화아연 제조 과정을 Fig. 6에서 나타내었으며, 이는 반응도에 중요한 역할이므로, 출발물질인 황산아연으로부터 알칼리 침전제에 의해 생성되는 물질에 대해 HSC chemistry 프로그램과 선행 문헌[15-17]으로부터 식(2)과 (3)로 해석하였다.



식(2)과 (3)으로부터 정반응에서의 Gibbs free energy는 각각 -401 kJ/mol, -98 kJ/mol로 ΔG < 0임을 통해 자발적인 반응이 일어남을 확인하였고, 출발물질인 황산아연과 알칼리 침전제의 반응도에 따라 생성된 아연 중간생성물이 각각 Zn₄(OH)₆SO₄·H₂O, Zn₃(OH)₆(CO₃)₂·H₂O 생성되었다. NaOH와 반응에 의한 OH⁻ 이온 증가로 전구

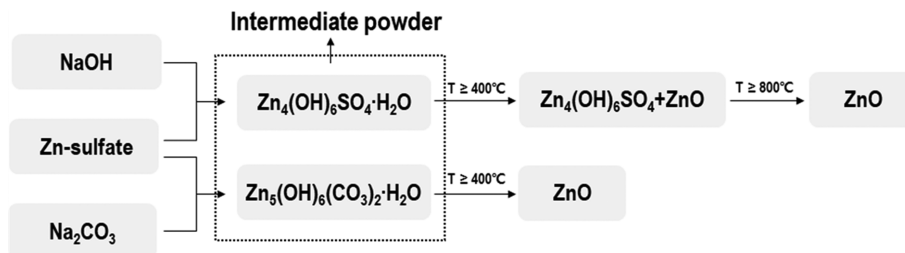


Fig. 6. Schematic of the mechanism for thermal decomposition of Zn₄(OH)₆SO₄·H₂O, and Zn₅(OH)₆(CO₃)₂·H₂O intermediate into ZnO, respectively.

체인 황산아연의 분해 속도 감소로 인해, 400°C 하소에도 산화아연 형성과 중간생성물이 혼재된 상태로 존재하였고[18-20], 열중량 분석을 기반으로 800°C 이후부터는 중간생성물이 완전 열분해하여 순수한 산화아연 결정구조임을 확인하였다. Na_2CO_3 와 반응은 전구체인 황산아연의 아연 이온(Zn^{2+})과 탄산 이온(CO_3^{2-})의 자발적인 반응에 의한 결합에너지 차이로 중간생성물인 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 생성되었다[21,22]. 알칼리 침전제 영향으로 생성된 아연 중간생성물로부터 하소 온도에 따라 산화아연 결정화의 차이를 확인하였다. 이는 상대적으로 낮은 하소 온도를 통해 에너지 소비 전력 감소와 나노 입자 형태의 산화아연 제조가 가능하다는 것을 의미한다.

4. 결 론

산화아연 결정화를 유도하기 위해 전구체인 황산아연으로부터 알칼리 침전제인 NaOH , Na_2CO_3 를 pH 5.5로 적정시켜 Gibbs free energy에 근거하여 자발적인 반응으로 아연 중간생성물인 $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 각각 합성하였고, 아연 중간생성물의 열중량 분석을 통해 400°C, 800°C에서 하소하여 산화아연을 제조하였다. 이를 통해 알칼리 침전제에 의해 아연 중간생성물의 형상, 입자 크기에 차이를 나타내었고, 하소 온도 조건에 따라 산화아연 결정성 영향을 확인하였다.

NaOH 와 반응하여 생성된 아연 중간생성물인 $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에서는 800°C에서 100~500 nm 입자크기의 다각형(polygonal) 형상의 순수한 산화아연 결정화를 나타내었고, Na_2CO_3 와 반응하여 생성된 아연 중간생성물인 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에서는 400°C에서 하소하여 약 20 nm 입자를 가지는 순수한 산화아연 결정화를 확인하였으며, 800°C에서는 산화아연 결정성 증가로 최대 1 μm 이하의 로드(rod) 형상을 나타내었다. 동일한 하소 온도 800°C에서 NaOH , Na_2CO_3 와 반응한 산화아연 결정성은 각각 $I_{(100)}/I_{(002)} = 0.96, 1.52$ 로 이는 산화아연 제조 형상 차이가 있음을 보여주었다. 본 연구를 통해 알칼리 침전제인 NaOH , Na_2CO_3 와 반응으로 아연 중간생성물을 합성하였고, 중간생성물의 하소 온도 조건으로 산화아연 입자 크기와 형상을 제어할 수 있었다. 상대적으로 낮은 에너지 소비 전력을 사용한 산화아연의 제조 가능성을 예상할 수 있었으며, 이에 대한 기초 연구 데이터를 제시하였다.

감사의 글

본 연구는 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가

관리원(KEIT) 연구비 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(철강제도약사업 No. 20016885).

References

- [1] Z.L.S. Seow, A.S.W. Wong, V. Thavasi, R. Jose, S. Ramakrishna and G.W. Ho, "Controlled synthesis and application of ZnO nanoparticles, nanorods and nanospheres in dye-sensitized solar cells", *Nanotechnology* 20 (2009) 045604.
- [2] S.W. Bian, I.A. Mudunkotuwa, T. Rupasinghe and V.H. Grassian, "Aggregation and dissolution of 4 nm ZnO nanoparticles in aqueous environments: Influence of pH, ionic strength, size, and adsorption of humic acid", *Langmuir* 27 (2011) 6059.
- [3] B.K. Meyer, J. Stehr, A. Hofstaetter, N. Volbers, A. Zeuner and J. Sann, "On the role of group I elements in ZnO", *Appl. Phys. A* 88 (2007) 119.
- [4] J. Qiu, X. Li, F. Zhuge, X. Gan, X. Gao, W. He, S. Park, H. Kim and Y.H. Hwang, "Solution-derived 40 μm vertically aligned ZnO nanowire arrays as photoelectrodes in dye-sensitized solar cells", *Nanotechnology* 21 (2010) 195602.
- [5] X. Chen, X. Huang, C. Zheng, Y. Liu, T. Xua and J. Liu, "Preparation of different sized nano-silver loaded on functionalized graphene oxide with highly effective antibacterial properties", *J. Mater. Chem. B* 3 (2015) 7020.
- [6] J.A. Park, J.H. Moon, S.J. Lee, S.C. Lim and T. Zyung, "Fabrication and characterization of ZnO nanofibers by electro-spinning", *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) S210.
- [7] M.J. Ji, J. Yoo and Y.I. Lee, "Diameter-controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity of electrospun ZnO nanofibers", *Korean J. Mater. Res.* 29 (2019) 79.
- [8] L. Vayssieres, K. Keis, S.E. Lindquist and A. Hagfeldt, "Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO", *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3350.
- [9] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [10] M. Naseer, U. Aslam, B. Khalid and B. Chen, "Green route to synthesize zinc oxide nanoparticles using leaf extracts of cassia fistula and melia azadarach and their antibacterial potential", *Sci. Rep.* 10 (2020) 9055.
- [11] C. Yilmaz and U. Unal, "Effect of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ concentration in hydrothermal-electrochemical deposition on morphology and photoelectrochemical properties of ZnO nanorods", *Appl. Surf. Sci.* 368 (2016) 456.
- [12] J.H. Huang, V.P. Dravid, M.H. Teng, J.J. Host, B.R. Elliott, D.L. Johnson and T.O. Mason, "Magnetic properties of graphitically encapsulated nickel nanocrystals", *J. Mater. Res.* 12 (1997) 1076.
- [13] R.A. McBride, J.M. Kelly and D.E. McCormack, "Growth of well-defined ZnO microparticles by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts", *J. Mater. Chem.* 13

- (2003) 1196.
- [14] M. Ahmad and 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 (2011) 7723.
- [15] L. Xue, X. Mei, W. Zhang, L. Yuan, X. Hu, Y. Huang and K. Yanagisawa, "Synthesis and assembly of zinc hydroxide sulfate large flakes: Application in gas sensor based on a novel surface mount technology", *Sens. Actuators B* 147 (2010) 495.
- [16] T. Staminirova, N. Petrova and G. Kirov, "Thermal decomposition of zinc hydroxy-sulfate-hydrate minerals", *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (2016) 85.
- [17] J. Moghaddam, S.B. Ghaffari, R.S. Mamoory and S. Mollaesmail, "The study on the crystallization conditions of $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ and its effect on precipitation of ZnO nanoparticles from purified zinc ammoniacal solution", *Taylor & Francis* 44 (2014) 895.
- [18] A. Moezzi, M. Cortie and A. McDonagh, "Zinc hydroxide sulphate and its transformation to crystalline zinc oxide", *Dalton Trans.* 42 (2013) 14432.
- [19] A. Moezzi, M. Cortie and A. McDonagh, "Transformation of zinc hydroxide chloride monohydrate to crystalline zinc oxide", *Dalton Trans.* 45 (2016) 7385.
- [20] A. Moezzi, M. Cortie and A. McDonagh, "Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles", *Dalton Trans.* 40 (2011) 4871.
- [21] X. Wang, R. Liu, L. Ma, W. Qin and F. Jiao, "Depression mechanism of the zinc sulfate and sodium carbonate combined inhibitor on talc", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 501 (2016) 92.
- [22] F. Wagenknecht and R. Juza, "Zinc carbonate", In G. Brauer (ed.). *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2nd Ed. 2. NY, NY: Academic Press. (1963) p. 1086.