

Effect of ethylene glycol on the nano-sized ZnO nanoparticles using polyol process

Dae-Hwan Jang, Bo-Ram Kim* and Dae-Weon Kim†

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

*Recycle Research Lab, SAMSUNG SDI Co., Ltd, Suwon 16678, Korea

(Received July 1, 2024)

(Revised July 15, 2024)

(Accepted July 18, 2024)

Abstract Zinc oxide nanoparticles were synthesized using the polyol method with ethylene glycol containing hydroxyl groups (-OH). It was confirmed that the zinc compounds prepared by the polyol method were a mixture of zinc carbonate hydroxide ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) and zinc oxide (ZnO) crystalline structures. Calcination at 400°C, 600°C and 800°C was performed to examine the effects of calcination temperature on the particle size, morphology and crystallinity of zinc oxide. ZnO powders of calcination at 800°C was evaluated to particle size analysis from ethylene glycol containing precursor solution compared with distilled water based solution. The zinc oxide particles obtained from the former had a particle size of approximately 404 ± 51 nm, whereas those from the latter exhibited a more uniform nanoparticles morphology with a particle size of approximately 109 ± 29 nm. This demonstrates that the addition of ethylene glycol can control the influence of water molecules, enabling the direct synthesis of zinc oxide in the form of uniform nanoparticles.

Key words Zinc oxide, Nanoparticles, Ethylene glycol, Polyol, Particle size

폴리올 공정을 이용한 에틸렌 글리콜이 나노 크기의 산화아연 나노입자에 미치는 영향

장대환, 김보람*, 김대원†

고등기술연구원 신소재공정센터, 용인, 17180

*삼성SDI 리사이클연구소, 수원, 16678

(2024년 7월 1일 접수)

(2024년 7월 15일 심사완료)

(2024년 7월 18일 게재확정)

요약 산화아연 나노입자는 수산기(-OH)가 포함된 에틸렌 글리콜을 이용하여 폴리올 방법으로 제조하였다. 폴리올 방법으로 생성된 아연 화합물은 하이드록시탄산아연(Zinc carbonate hydroxide, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$)과 산화아연(ZnO) 결정구조가 혼재함을 확인하였다. 400°C, 600°C 및 800°C에서 하소하여, 하소 온도 조건에 따른 산화아연 입자 크기, 형상 및 결정성 영향을 확인하였다. 증류수를 이용한 황산 아연 전구체 용액과 에틸렌 글리콜이 첨가된 혼합 용액으로 제조된 황산 아연 전구체 용액을 각각 800°C에서 하소하여 제조된 산화아연 분말을 입도 분석하였다. 전자의 경우 약 404 ± 51 nm의 입자 크기를 갖는 반면, 후자의 경우 약 109 ± 29 nm로 보다 균일한 나노 입자 형태의 산화아연 제조가 가능하였다. 에틸렌 글리콜을 통해 물 분자 영향을 제어하여 직접적인 산화아연 제조 및 나노 입자 크기 형태로 제조가 가능함을 제시하였다.

1. 서론

반도체, 바이오, 이차전지 등 다양한 분야의 국가 산업이 빠르게 성장하고 있는데, 이는 원천 기술 등을 기반

으로 한 과학기술의 지대한 영향으로 꾸준히 성장에 이바지하고 있다. 특히, 소량화, 경량화 등의 목적으로 한 소재부품 개발 적용은 재료 개발이 필수 핵심적이고, 이와 관련하여 나노 입자 기반 기술과 나노 물질에 대한 연구가 각광받고 있다. 나노란 10억분의 1 미터로 머리 카락 두께의 약 1000분의 1 정도의 극미세 크기로, 작은 입자이기 때문에 이전에 설명하기 어려웠던 많은 현

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

상들을 원자현미경, 주사전자현미경, 투과전자현미경 등의 기기를 통해 측정, 분석으로 다양한 소재 분야에 활용되고 있다.

나노입자 크기의 산화아연 분말은 그 소재가 가지고 있는 물성으로 인해 다양한 산업에 적용되고 있다[1-8]. 보건·미용 산업에서는 향균제나 화장품의 원료로 활용되고, 발광 특성을 가지는 반도체는 첨단 세라믹 제품군이나 태양전지 산업에 사용되고 있다. 그 이외에도 광촉매를 기반한 환경 정화 분야에 활용하여 고부가가치 소재로 각광 받고 있다. 상기의 다양한 분야에 적용 가능한 산화아연 분말은 로드(rod), 구(sphere), 와이어(wire) 및 시트(sheet) 등 다양한 형상으로 제조되는데[9-14], 대표적으로 액상에서 화학적인 반응을 이용한 침전법(precipitation), 졸-겔법(sol-gel), 수열합성법(hydrothermal), 폴리올법(polyol) 등으로 가능하다[15-18].

P. Sharma 등과 P. Basnet 등의 산화아연에 대한 연구에 따르면 다양한 반응 방법 및 조건 등을 조절하여 산화아연의 크기, 모양, 그리고 분포에 대하여 보고하였는데[8,19], 액상에서 출발하는 습식공정으로 얻어진 산화아연 분말은 높은 표면에너지로 인하여 입자가 응집되는 현상을 나타내었다. R. Hong 등에서는 상기의 원인을 물 분자의 존재로 인한 나노 입자 사이의 Zn-O-Zn 결합이 응집체를 형성한다고 기술하였다[20]. 나노 입자 간의 응집체는 오스왈드 라이프닝(Ostwald ripening)에 의해 상대적으로 작은 입자는 계속 작아지고 큰 입자는 점점 커지게 된다. Table 1에서 보는 바와 같이, 산화아연 분말의 응집을 개선하고 균일한 나노 입자를 제조하

기 위해 물 분자 영향을 제어하거나 수산기(-OH)가 포함된 유기 용매를 사용하여 산화아연 크기와 형상을 제어하는 연구가 진행되고 있다.

염화 아연 전구체를 기반으로 나트륨계 알칼리 침전제인 수산화나트륨, 탄산나트륨, 수산화나트륨/탄산수소나트륨 혼합물을 각각 반응시켜 산화아연 제조, 알칼리 침전제에 따른 입자 크기 변화를 보고하였다[28]. 본 연구에서는 보다 균일하고 나노급 산화아연 분말 제조에 체계적이고, 지속적인 연구의 목적으로, 수산기(-OH)가 포함된 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol)을 첨가하여 황산아연 전구체를 용해하고 산화아연 분말을 제조하였다. 얻어진 산화아연 나노 분말을 입도 분포화하여 에틸렌 글리콜의 첨가 여부에 따라 입자의 형상, 크기 및 균일성에 대해 비교 제시하고 차이점을 고찰하였다.

2. 실험 방법

나노급 산화아연을 제조하고자 에틸렌 글리콜(E.G., Ethylene glycol, 99.5 %, SAMCHUN, Korea)을 이용한 폴리올(Polyol) 법으로 수행하였다. 필요한 시약으로는 아연 전구체인 황산아연($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 98 %, SAMCHUN, Korea), 알칼리 침전제 역할을 하는 수산화나트륨(NaOH pellet GR, DUKSAN, Korea), 탄산수소나트륨($NaHCO_3$, Fujifilm Wako Pure Chemical, Japan)을 사용하였다.

아연 물질이 첨가된 황산아연 전구체 용액은 1 M의 농도로 각각 증류수, 에틸렌 글리콜/증류수 혼합용액(ratio

Table 1
Synthesis of ZnO nanoparticles using a various solvents with hydroxyl group

| Solvent | Results | Ref. |
|--|--|------------------------------|
| Ethylene glycol (EG) | <ul style="list-style-type: none"> hexagonal wurtzite ZnO crystallite size of 12 nm surface area 54.2 g/m² sphere shape | 2020_Biron et al. [21] |
| Diethylene glycol (DEG) Triethylene glycol (TEG) | <ul style="list-style-type: none"> hexagonal wurtzite ZnO 15 nm in DEG for 3 hr oval or rod shape | 2019_Mahamuni et al. [22] |
| 1,4-Butanediol | <ul style="list-style-type: none"> particle size 15~20 nm rod shape | 2018_Soren et al. [23] |
| Ethylene glycol (EG) | <ul style="list-style-type: none"> particle size 25~50 nm spherical shape | 2016_Wojnarowicz et al. [24] |
| Glycerol | <ul style="list-style-type: none"> various morphologies microrod with high aspect microstructure flowerlike | 2014_Dong et al. [25] |
| Ethylene glycol (EG) Diethylene glycol (DEG) Tetraethylene glycol (TTEG) | <ul style="list-style-type: none"> spherical, 20 nm (EG) spherical & rod 39 nm (DEG) diamond-, 69 nm (TTEG) | 2012_Chieng et al. [26] |
| Diethylene glycol (DEG) | <ul style="list-style-type: none"> rod shape, 114 nm length | 2008_Lee et al. [27] |

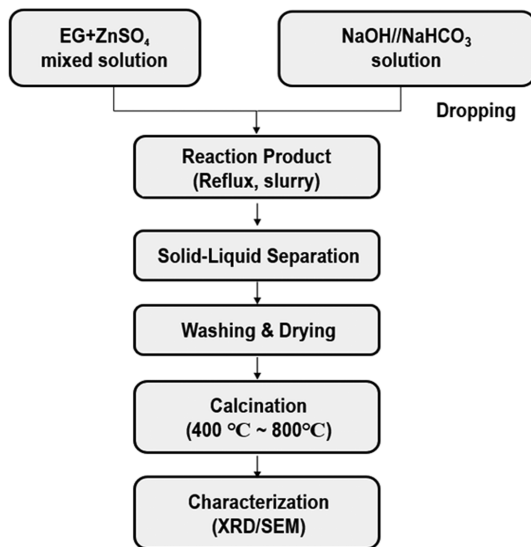


Fig. 1. Experimental procedure of synthesis of ZnO from the contained Zn-sulfate in E.G. mixture solution.

= 6:4)에 용해하여 제조하였고, 알칼리 침전제인 수산화나트륨, 탄산수소나트륨을 각각 1 M의 농도로 제조하여 각각의 황산아연 전구체 용액에 뷰렛을 이용하여 첨가하였다. 이 때, 에틸렌 글리콜이 포함된 반응 용액은 약 80°C에서 각각 2시간 동안 300 rpm 교반속도로 반응시켰다. 수산기(hydroxyl group, -OH)를 가지는 에틸렌 글리콜을 이용한 폴리올 반응으로 알칼리 침전제와 혼합용액의 반응으로 아연 성분의 슬러리 형태의 분말이 생성하였다. 슬러리 형태의 분말은 증류수로 3회 수세 과정을 거쳐 고액 분리하여 약 80°C에서 건조하였고, 백색 분말 형태의 아연 화합물을 제조하였다.

제조된 아연 화합물에서 산화아연 결정화를 위해 대기 분위기에서 분당 5°C의 속도로 열중량 분석(Thermo-gravimetric analysis, TGA, NETZSCH)을 실시하였고, 이를 바탕으로 400°C, 600°C 및 800°C 하소 온도를 선정하여 1시간 동안 각각 하소한 후 결정상의 변화를 X선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, SHIMADZU)로 확인하였다. 하소 온도에 따라 에틸렌 글리콜이 포함된 폴리올법으로 제조된 산화아연 분말은 전계 방출 주사 현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, TESCAN)을 이용하여 미세조직을 관찰하였고, 약 150개 이상의 산화아연 입자를 선택하여 에틸렌 글리콜 영향에 따른 산화아연 입자 크기를 비교하였다. Figure 1은 상기의 서술한 실험과정을 도식화 한 것이다.

3. 결과 및 고찰

아연 전구체인 황산아연 수용액, 알칼리 침전제인 수

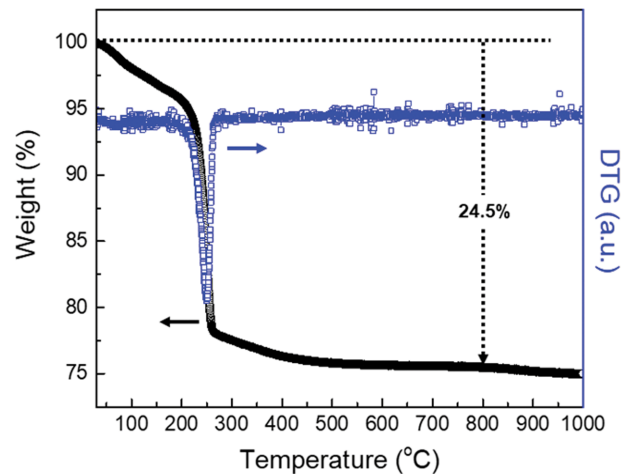
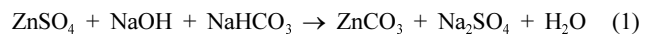


Fig. 2. Thermo-gravimetric analysis result of the synthesized Zn component compound by E.G. solution.

산화나트륨, 탄산수소나트륨과의 반응은 다음의 식(1)과 (2)의 반응[18,28]으로 일어난다.



일반적으로 수산화나트륨, 탄산수소나트륨을 이용한 침전법으로 생성된 아연 화합물은 직접적으로 산화아연 형태의 분말로 얻어지지 않고, 아연 중간생성물을 거쳐 하소에 의해 산화아연 결정이 일어난다[29-31]. 상기의 식(1)과 (2)를 토대로 아연 전구체 용액 제조시, 수산기를 가지고 있는 에틸렌 글리콜을 첨가하여 폴리올법으로 직접적인 산화아연 제조를 유도하였다. 산화아연을 제조하기 위해 생성된 아연 화합물에 대해 열중량 변화를 확인하고 하소 온도 조건을 결정하였다.

Figure 2는 에틸렌 글리콜이 첨가된 혼합 용액에 아연 전구체인 황산 아연과 알칼리 침전제와의 반응으로 생성된 아연 화합물을 대기 중에서 분당 5°C의 승온 속도로 1,000°C까지 승온하면서 무게 감소를 측정된 열중량 분석 그래프이고, 유도 열중량법(Derivative thermo-gravimetry)으로 1차 미분 곡선화하여 열중량 변화가 큰 부분에서 열분해가 급격히 일어남을 관찰하였다. 온도에 따른 무게 감소를 살펴보면, 크게 2-스텝으로 중량 감소 경향을 나타내었다. 첫 번째로는 약 213°C까지 약 4.8% 감소하는 거동을 보이는데, 이는 에틸렌 글리콜과 알칼리 침전 반응에 기인하여 수분 및 용매 증발 영향에 의한 것으로 사료된다. 두 번째로는 약 252°C까지 급격하게 중량 감소하고, 약 400°C 이후에는 안정화하여 전체 중량 대비 약 24.5% 감소함을 확인하였다. 이는 주 반응에 관련된 것으로, 반응식(2)에서 보이는 바와 같이 카보네이트 결합이 열분해되어 산화아연 결정화를 이루는 온도

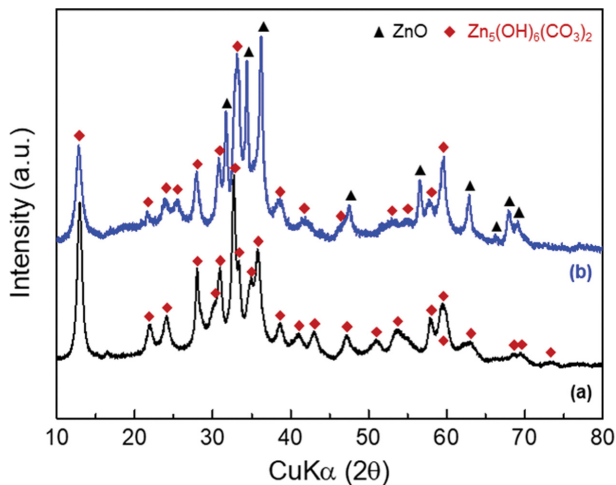
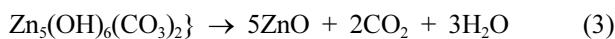


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the synthesized Zn component compound; (a) D.I. based solution, and (b) E.G./D.I. mixed solution.

범위임을 알 수 있다.

Figure 3은 황산 아연 전구체를 각각 증류수 기반 및 에틸렌 글리콜이 첨가된 혼합 용액에 의해 생성된 아연 화합물 결정구조를 보여주는 X선 회절 분석결과이다. 황산 아연 전구체 용액에 알칼리 침전제인 수산화나트륨, 탄산수소나트륨을 첨가하여 생성된 아연 화합물의 주 결정상이 하이드록시탄산아연($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) 결정구조임을 확인하였다. Figure 3(b)에서 보는 바와 같이, 에틸렌 글리콜이 첨가된 혼합 용액은 알칼리 침전제와의 반응으로 산화아연 결정구조가 혼재함을 관찰하였다. 수산기(-OH)를 가지고 있는 에틸렌 글리콜이 열매체로서 화학적 반응하여 용해된 아연 이온을 산화물 형태로 제조하였다 [32-35].

에틸렌 글리콜이 첨가된 혼합 용액으로 생성된 아연 화합물을 대기분위기에서 각각 400°C, 600°C 및 800°C에서 하소하여 산화아연 결정화도를 X선 회절 분석하여 Fig. 4에 나타내었다. 앞서 언급한 Fig. 2의 열분해 거동을 통하여, 약 400°C에서 중량 변화가 거의 없는 안정화 상태를 확인하여 이를 400°C에서부터 하소를 진행하였다. Figure 4(a)에서 보는 바와 같이, 하이드록시탄산아연($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) 결정구조와 산화아연 결정구조가 혼재하는 아연 화합물을 400°C에서 하소한 결과, 완전한 산화아연(ZnO) 구조임을 JCPDS #36-1451을 통하여 확인하였다. 하이드록시탄산아연의 열분해 반응은 다음의 식(3)의 반응으로 일어난다[36].



X선 회절 패턴 결과를 바탕으로 다음의 식(4)인 Scherrer equation을 통해 결정입자 크기를 계산하였고, 이 때, 식(4)의 λ 는 Cu 타겟의 파장인 1.5406 Å이고, B는 주 피

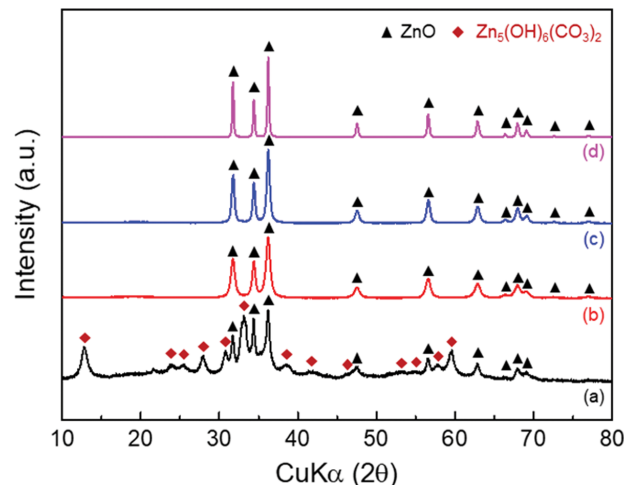


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the prepared powders as a function of calcination temperature; (a) Zn component compound, (b) 400°C, (c) 600°C, and (d) 800°C.

크의 반가폭, θ 는 피크의 각도(radian)를 나타낸다. 에틸렌 글리콜 혼합 용액으로 생성된 아연 화합물 분말을 각각 400°C, 600°C 및 800°C에서 하소하여 계산된 결정입자 크기는 각각 약 13 nm, 약 20 nm 및 약 39 nm이며, 하소 온도가 증가할수록 산화아연 결정성이 증가함을 확인하였다.

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (4)$$

Figure 5는 황산 아연 전구체를 증류수 기반에 용액을 제조하고, 알칼리 침전제인 수산화나트륨, 탄산수소나트륨 첨가 반응에 의해 생성된 아연 화합물을 각각 400°C, 600°C 및 800°C에서 하소하여 얻은 분말을 SEM 형상 분석한 결과이다. 생성된 아연 화합물은 불규칙한 수상돌기(irregular dendrite) 형상임을 관찰하였고, 하소 온도가 증가할수록 반응식(3)에서처럼 하이드록시탄산아연($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) 결정구조가 열분해하여 산화아연 결정 화합물으로써 결정립 크기가 증가함을 확인하였다.

Figure 6은 에틸렌 글리콜과 증류수를 6:4 비율로 혼합하고 황산 아연 전구체를 용해하여 알칼리 침전제 반응으로 생성된 아연 화합물을 각각 하소하여 제조된 분말을 SEM 분석한 결과이다. 하소 전 아연 화합물은 불규칙한 수상돌기 뿐만 아니라 나노 크기의 입자가 응집된 형상임을 확인하였고, 이는 하이드록시탄산아연($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) 결정구조 및 산화아연 결정구조의 영향인 것으로 사료된다. 증류수 기반으로 생성된 아연 화합물과 동일하게 각각 400°C, 600°C 및 800°C로 하소한 결과, 400°C에서 제조된 산화아연 입자 크기는 유사함을 관찰하였다.

하소 온도가 증가할수록 온도 구배 영향으로 산화아연

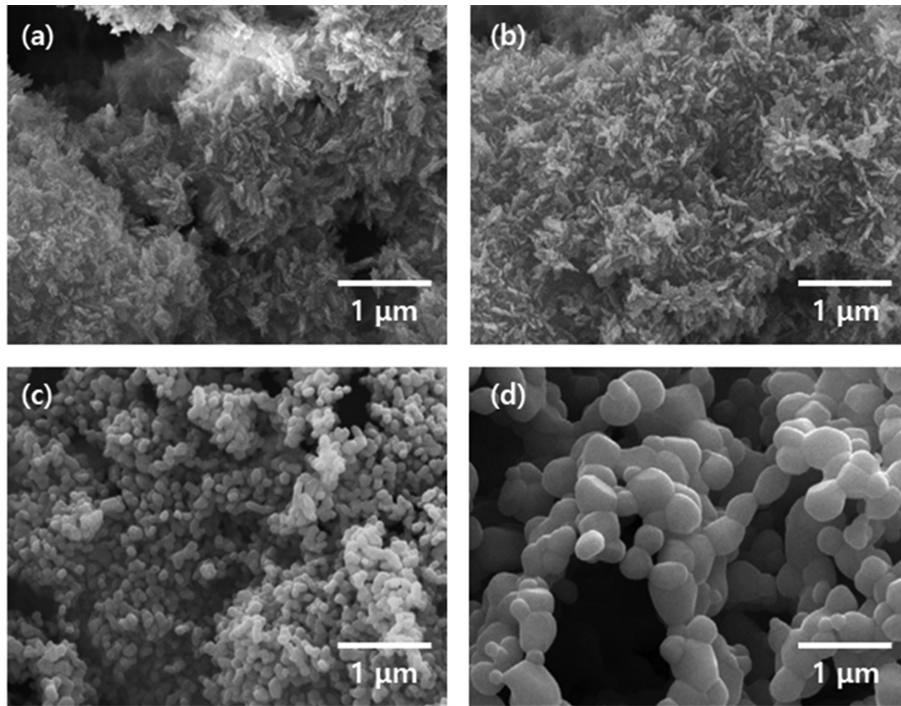


Fig. 5. SEM images of the synthesized powders with D.I. based solution as a function of calcination temperature; (a) Zn component compound, (b) 400°C, (c) 600°C, and (d) 800°C.

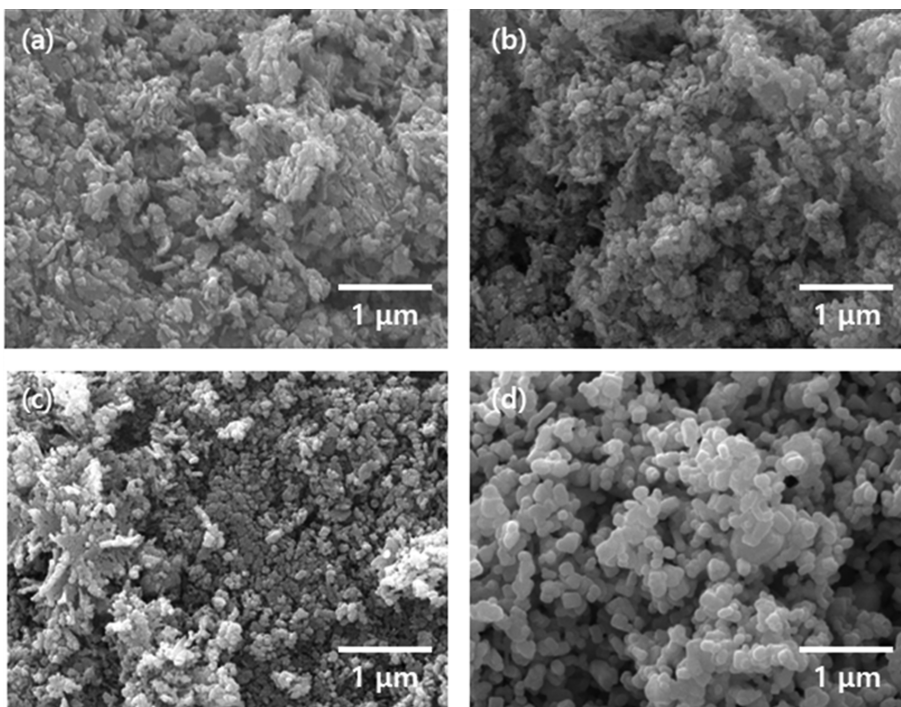


Fig. 6. SEM images of the synthesized powders with E.G./D.I. mixed solution as a function of calcination temperature; (a) Zn component compound, (b) 400°C, (c) 600°C, and (d) 800°C.

결정성이 증가하여 입자 크기가 증가함을 확인하였고, 800°C에서의 산화아연 입자 크기가 차이남을 Fig. 7을 통해 나타내었다. Figure 7은 황산 아연 전구체를 각각 증류수 기반 및 에틸렌 글리콜이 첨가된 혼합 용액에 의

해 생성된 아연 화합물을 800°C에서 하소하여 제조한 산화아연 분말의 형상이고, 이를 입도 분포화하여 비교한 결과이다. Figure 7(a)에 대해 입도 분석한 결과, 산화아연 평균 입자 크기는 약 404 nm이고, 평균 대비 약

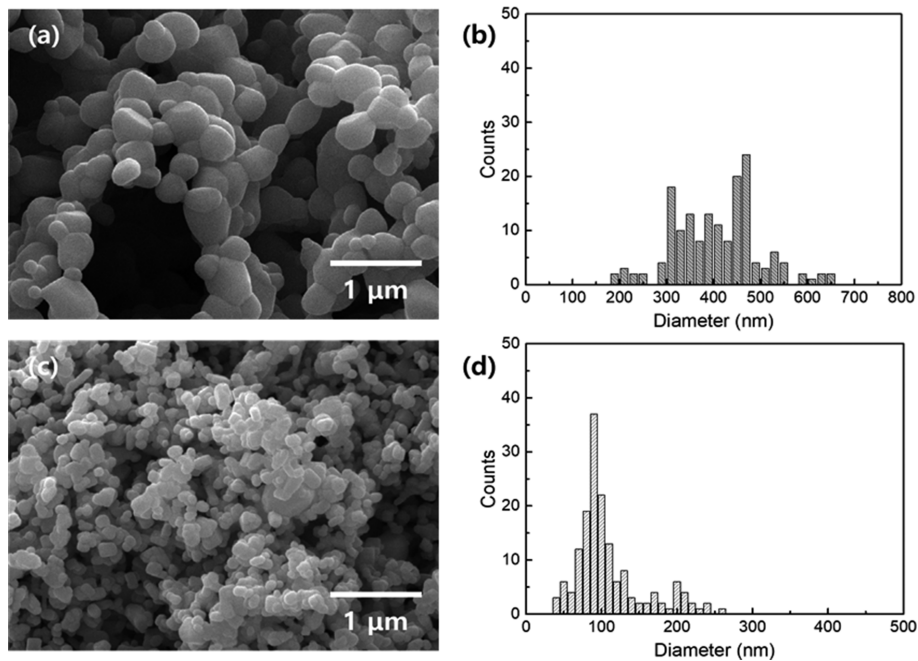


Fig. 7. SEM images and size distribution of ZnO powders calcined at 800°C; (a, b) D.I. based solution, and (c, d) E.G./D.I. mixed solution.

51 nm 입자 크기 편차가 발생함을 나타내었다. 그에 반해, 에틸렌 글리콜이 첨가된 혼합 용액으로부터 제조된 산화아연인 Fig. 7(c)를 입도 분포화하여 분석한 결과, 약 109 nm 평균 입자 크기를 갖는 산화아연을 확인하였다. 산화아연 입자 간의 크기 편차가 약 29 nm로 나타난 것으로 보아, 여러 반응에 의하여 생성된 산화아연은 변형된 폴리올법 반응 즉, 에틸렌 글리콜이 첨가된 혼합 용액으로 얻어진 분말의 입자를 보다 균일하고 나노 입자 형태의 제조가 가능함을 확인하였다.

4. 결 론

균일한 나노급 산화아연 결정성 분말을 제조하기 위해 에틸렌 글리콜을 첨가된 혼합 용액에 황산 아연 전구체를 용해하고, 알칼리 침전제인 수산화나트륨, 탄산수소나트륨을 첨가하여 아연 화합물을 생성하였다. 생성된 아연 화합물은 하이드록시탄산아연(zinc carbonate hydroxide, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$)이 주된 결정구조임을 관찰하였고, 산화아연(ZnO) 결정구조가 혼재함을 확인하였다. 열중량 분석 및 유도 열중량법으로 카보네이트 결합이 열분해되어 산화아연 결정화를 이루는 온도를 각각 400°C, 600°C 및 800°C로 선정하여 하소 온도 조건에 따라 산화아연 입자 크기, 형상 및 결정성 영향을 확인하였다.

증류수 기반으로 제조된 황산 아연 전구체 용액과 에틸렌 글리콜이 첨가된 혼합 용액으로 제조된 황산 아연 전구체 용액을 동일한 하소 온도 조건에 따라 비교한 결

과, 후자가 상대적으로 산화아연 입자 크기가 작음을 확인하였다. 800°C에서 동일하게 하소하여 제조된 산화아연 분말에 대해 입도 분석한 결과, 전자의 경우 약 404 ± 51 nm의 입자 크기를 갖는 산화아연인 반면, 후자의 경우 약 109 ± 29 nm로 보다 균일하고 나노 입자 형태의 제조가 가능하였다. 본 연구를 통해 하소 온도 조건 제어를 통해 산화아연 입자 크기를 제어할 수 있을 뿐만 아니라 에틸렌 글리콜을 이용하여 직접적인 산화아연 제조 및 에틸렌 글리콜 비율 제어로 나노 입자 크기의 산화아연 제조 가능함을 제시하였다.

감사의 글

본 연구는 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(철강재도약사업 No. 20016885).

References

- [1] 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.
- [2] M.J. Ji, J. Yoo and Y.I. Lee, "Diameter-controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity of electro-spun ZnO nanofibers", *Korean J. Mater. Res.* 29 (2019) 79.
- [3] 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.
- [4] H.S. Kim and D.H. Kim, “A study on the growth pattern ZnO particles in chemical solutions”, *Korean J. Mater. Res.* 15 (2005) 678.
- [5] M.S. Kim, J.U. Kim, J.Y. Yoo, and J.G. Kim, “Sonochemical synthesis and photocatalytic characterization of ZnO nanoparticles”, *J. Korean Chem. Soc.* 60 (2016) 34.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] P. Sharma, M.R. Hasan, N.K. Mehto, Deepak, A. Bishoyi and J. Narang, “92 years of zinc oxide: has been studied by the scientific community since the 1930s-An overview”, *Sensors International* 3 (2022) 100182.
- [9] A. Kathalingam, H.C. Park, S.D. Kim, H.S. Kim, S. Velumani and T. Mahalingam, “Synthesis of ZnO nanorods using different precursor solutions and their two terminal device characterization”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 5724.
- [10] A. Kathalingam, Y.S. Chae and J.K. Rhee, “Synthesis of multi-linked ZnO rods by microwave heating”, *Cryst. Res. Technol.* 46 (2011) 517.
- [11] A. Diallo, B.D. Ngom, E. Park and M. Maaza, “Green synthesis of ZnO nanoparticles by *Aspalathus linearis*: Structural & optical properties”, *J. Alloys Compound* 646 (2015) 425.
- [12] G. Sharmila, M. Thirumarimurugan and C. Muthukumar, “Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Tecoma castanifolia* leaf extract: characterization and evaluation of its antioxidant, bactericidal and anticancer activities”, *Microchemical J.* 145 (2019) 578.
- [13] N. Rathore and S.K. Sarkar, “Effect of different anions on ZnO morphology”, *Energy Procedia.* 54 (2014) 771.
- [14] K. Sahu, S. Choudhary, J. Singh, S. Kuriakose, R. Singhal and S. Mohapatra, “Facile wet chemical synthesis of ZnO nanosheets: effects of counter ions on the morphological, structural, optical and photocatalytic properties”, *Ceramics International* 44 (2018) 23094.
- [15] A. Islam, A. Sharma, R. Chaturvedi and P.K. Singh, “Synthesis and structural analysis of zinc oxide nano particle by chemical method”, *Materials Today: Proceedings* 45 (2021) 3670.
- [16] R. Singh and S. Dutta, “The role of pH and nitrate concentration in the wet chemical growth of nano-rods shaped ZnO photocatalyst”, *Nano-Structures & Nano-Objects* 18 (2019) 10025.
- [17] T. Thilagavathi and D. Geetha, “Nano ZnO structures synthesized in presence of anionic and cationic surfactant under hydrothermal process”, *Appl Nanosci* 4 (2014) 127.
- [18] D.H. Jang, B.R. Kim and D.W. Kim, “Synthesis of Zn-intermediate from alkali agents and its transformation to ZnO crystallinity”, *J. the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 31 (2021) 1.
- [19] P. Basnet and S. Chatterjee, “Structure-directing property and growth mechanism induced by capping agents in nanostructured ZnO during hydrothermal synthesis—A systematic review”, *Nano-Structures & Nano-Objects* 22 (2020) 100426.
- [20] R. Hong, T. Pan, J. Qian and H. Li, “Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles”, *Chemical Engineering Journal* 119 (2006) 71.
- [21] D.S. Biron, V. Santos and C.P. Bergmann, “Synthesis and characterization of zinc oxide obtained by combining zinc nitrate with sodium hydroxide in polyol medium”, *Materials Research* 23 (2020) 1.
- [22] P.P. Mahamunia, P.M. Patil, M.J. Dhanavade, M.V. Badiger, P.G. Shadija, A.C. Lokhande and R.A. Bohara, “Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles by using polyol chemistry for their antimicrobial and antibiofilm activity”, *Biochemistry and Biophysics Reports* 17 (2019) 71.
- [23] S. Soren, S. Kumar, S. Mishra, P.K. Jena, S.K. Verma and P. Parhi, “Evaluation of antibacterial and antioxidant potential of the zinc oxide nanoparticles synthesized by aqueous and polyol method”, *Microbial Pathogenesis* 119 (2018) 145.
- [24] J. Wojnarowicz, A. Opalinska, T. Chudoba, S. Gierlotka, R. Mukhovskiy, E. Pietrzykowska, K. Sobczak and W. Lojkowski, “Effect of water content in ethylene glycol solvent on the size of ZnO nanoparticles prepared using microwave solvothermal synthesis”, *J. of Nanomaterials.* (2016) 2789871.
- [25] X. Dong, A. Zhang and P. Yang, “Synthesis of ZnO microstructures in glycerol/water solution”, *Ceramics International* 40 (2014) 141.
- [26] B.W. Chieng and Y.Y. Loo, “Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method”, *Materials Letters* 73 (2012) 78.
- [27] S. Lee, S. Jeong, D. Kim, S. Hwang, M. Jeon and J. Moon, “ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis”, *Superlattices and Microstructures* 43 (2008) 330.
- [28] D.W. Kim, D.H. Jang and B.R. Kim, “A study on the zinc oxide crystalline powder synthesized by zinc chloride solution and sodium-based alkali precipitants”, *J. of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 33 (2023) 15.
- [29] 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.
- [30] T. Staminirova, N. Petrova and G. Kirov, “Thermal decomposition of zinc hydroxy-sulfate-hydrate minerals”, *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (2016) 85.
- [31] J. Moghaddam, S.B. Ghaffari, R.S. Mamoori and S. Mollaesmail, “The study on the crystallization conditions of $Zn_3(OH)_6(CO_3)_2$ and its effect on precipitation of ZnO nanoparticles from purified zinc ammoniacal solution”, *Taylor & Francis* 44 (2014) 895.
- [32] J.H. Lee, S.H. Kim, J.W. Kim, M.H. Lee and Y.D. Kim, “Synthesis of platinum nanoparticles by liquid phase reduction”, *J. Kor. Powd. Met. Inst.* 19 (2012) 60.

- [33] O.S. Kwon, K.H. Kang and D.K. Lee, "Synthesis of Metal doped ZnO nanoclusters by microwave assisted polyol process", *J. Korean Oil Chemists' Soc.* 31 (2014) 525.
- [34] P. Nithiya, CH.S. Chakra and CH. Ashok, "Synthesis of TiO₂ and ZnO nanoparticles by facile polyol method for the assessment of possible agents for seed germination", *Materials Today. Proceedings* 2 (2015) 4483.
- [35] T.E.P. Alves, C. Kolodziej, C. Burda and A. Franco, "Effect of particle shape and size on the morphology and optical properties of zinc oxide synthesized by the polyol method", *Materials and Design* 146 (2018) 125.
- [36] A. Moezzi, M. Cortie, A. Dowd and A. McDonagh, "On the formation of nanocrystalline active zinc oxide from zinc hydroxide carbonate", *J. Nanopart Res.* 16 (2014) 2344.