

## 균일침전법에 의한 산화아연 미세 입자의 생성

주창식<sup>†</sup> · 이회근 · 정용옥 · 천재기 · 황덕기

부산공업대학교 화학공학과  
(1994년 9월 14일 접수, 1995년 4월 20일 채택)

## The Preparation of Zinc Oxide Fine Particles by Homogeneous Precipitation Method

Chang Sik Ju<sup>†</sup>, Hwae Gyon Lee, Yong Ok Jeong, Jae Ki Chun and Duk Ki Hwang

Department of Chemical Engineering, Pusan National University of Technology, Pusan 608-739, Korea  
(Received 14 September 1994; accepted 20 April 1995)

### 요 약

Hexamethylenetetramine(HMTA) 존재 하에서 질산아연 수용액으로부터 균일침전법으로 산화아연 미세입자를 제조하였다. 전화를 증가속도와 평형전화율은 R 값과 반응온도가 증가할수록, 용액의 초기 pH가 감소할수록 증가했으나, 아연의 초기 농도에는 거의 영향을 받지 않았다. 질산아연과 HMTA의 농도, 반응온도, 반응액의 초기 pH 그리고 반응시간과 같은 침전조건에 따라 여러 형태의 산화아연 입자들이 얻어졌다. 초기의 미세 결정입자는 평균 직경이 대략 1  $\mu\text{m}$  전후이고 구형에 가깝지만, 성장하면서 서로 결합하여 embryonic particle을 형성한 후 성장해 갔다. 아연의 초기농도와 R값이 모두 높을 때 비교적 입도분포가 좁은 구형 입자들이 생성되었다.

**Abstract**— Zinc oxide fine particles were prepared from aqueous solutions of zinc nitrate in the presence of hexamethylenetetramine by homogeneous precipitation method. The rate of conversion change and the equilibrium conversion of zinc increased with the increase in R values and temperature, and with the decrease in initial pH of the solutions but initial concentration of zinc had only minor effect on them. Various shapes of zinc oxide fine particles were formed in relation to the precipitation conditions such as, concentrations of zinc nitrate and hexamethylenetetramine, temperature, pH of initial solution and aging time. The initial microcrystalline particles are approximately spherical with an average size of 1  $\mu\text{m}$ , but they formed embryonic particles by coupling together and grew up. Spherical particles with a relatively narrow size distribution could be obtained when the concentration of zinc ion and R value were both high.

### 1. 서 론

산화아연은 여러 가지 독특한 물성을 지닌 백색 분체로서, 안료 및 paint 공업, 신요업, 촉매, 의약품 및 고무산업 등 여러 분야에 광범위하게 사용되고 있다[1]. 이들 응용분야 중에는, 특히 신요업 분야의 경우, 입자가

매우 작고(가능하면 마이크로론 이하) 입도분포가 좁으며 구형의 입자를 요구하는 경우가 있다. 그러나, 산화아연은 용액 중에서 침상형 또는 막대형 결정을 형성하려는 경향이 강해서 미세한 구형 산화아연을 얻기는 매우 어렵다.

기상반응을 이용하여 미세한 산화아연 입자를 얻으

려는 연구로는 아연중기의 기상산화[2, 3] 및 수증기와 zinc acetylacetonate complex와의 기상반응[4] 등이 행해져 왔다. 그리고 Liu 등[5]은 단분산 산화아연을 제조하려는 목적으로 먼저 아연용액의 구형 액적을 만들고 이 액적을 분무열분해(spray pyrolysis)하여 구형 산화아연을 제조하였으나, 이 방법은 응집체를 만드는 경향이 강하고 제조비용이 많이 소요되는 것으로 평가되고 있다[6].

용액 중에서 침전법으로 직접 산화아연을 제조하는 방법은 제한되어 있었고, 대부분 아연염을 열분해하는 추가 공정을 필요로 하였다. 용액 중에서의 산화아연 침전법은 주로 아연염 용액에 알칼리를 첨가하여 얻은 수산화아연을 여러 시간 가열하는 것이었다. 그러나, 이 공정에서 생성되는 산화아연은 입자의 크기나 형태가 재현성이 없는 것으로 알려져 있다.

근래에 용액 중에서 단분산 금속산화물들을 얻으려는 연구[7, 8]가 매우 활발해지면서 조성과 물성의 재현성이 뛰어난 균일용액침전법이 많은 관심을 모으고 있다.

Haile 등[9]은 zinc hydroxy salt를 선구물질(precursor)로 하는 2단계 용액침전법으로 균일한 크기의 구형 산화아연을 제조하고 이를 varistor의 제조에 사용한 실험결과를 보고하였고, Tsuchida[10]는 황산아연과 질산아연 용액을 urea 존재하에서 고온 가수분해하여 단분산의 hexagonal prismatic 및 spindle 형태의 산화아연을 얻었다.

Fujita는 hexamethylenetetramine(HMTA)을 침전제로 사용하여 산화아연을 제조한 여러 연구 결과를 보고하였다. 그는 아연염을 구성하는 음이온의 종류, 각 반응물의 농도 그리고 용액의 pH에 따라 산화아연이 생성되는 영역이 존재한다는 것을 알았고[11, 12], 산화아연의 생성이 염화아연의 농도, HMTA/염화아연의 mole 비에 영향을 받으며, 두 가지 경로, 즉 직접 생성되는 경로와 중간체  $Zn_5Cl_2(OH)_8$ 을 거치는 경로를 통해서 생성된다고 결론지었다[13, 14].

Verges[15]도 침전제로 HMTA를 사용하여 질산아연과 염화아연을 가수분해하여 산화아연의 미소입자를 얻고, 이를 XRD, SEM, IR 등으로 조사하여 prism형 또는 침상형의 생성은 주로 생성속도에 관계하며, 저온(80°C 이하)에서는 prism형의 생성이 촉진된다고 보고하였다.

Chou[16]는 침전제로 HMTA를 사용하여 산화아연의 균일용액침전에 관한 조사를 하여, 침전조건에 따라 여러 형태의 침전이 얻어지는 것을 알았다. 그는 초기 pH, 반응온도, alcohol의 첨가 여부가 입자의 형태에 큰 영향을 미치지 않지만, 충분한 반응시간이 경과한 후에는 모

든 침전이 막대형 결정으로 변화한다고 결론지었다.

본 연구에서는 균일용액침전법으로 구형의 단분산 산화아연을 얻는 목적으로, 침전조건들(반응물의 농도, 초기 pH, 온도, 반응시간)이 산화아연의 생성속도와 결정 크기 및 형태에 미치는 영향을 조사하고, 산화아연 결정이 성장해 가는 과정 등을 추적하고자 한다. HMTA와 질산아연을 반응물로 사용하였으며, 다른 연구자들보다 비교적 낮은 온도와 중성에 가까운 pH에서 산화아연을 생성시키고, 결정들이 완전히 성장하기 이전의 단계를 중심으로 하여 결정의 성장과정에 관한 조사를 하였다.

## 2. 실험

HMTA를 침전제로 사용하여 회분반응기 속에서 질산아연 용액으로부터 산화아연 침전을 생성시키는 실험을 행하였다. 질산아연의 농도는 0.01-0.15 mol/l, HMTA와 질산아연의 mol비(R)는 0.5-16이 되도록 반응액을 제조한 후, 질산을 사용하여 초기 pH를 5.5-6.7로 조절하였다. HMTA와 질산아연 용액을 혼합할 때 두 반응물 사이의 착물화에 의한 일시적 침전[17, 18]이 생기지 않도록 유의하였다. 제조된 질산아연과 HMTA의 혼합용액은 0.22  $\mu$ m Millipore 여과지로 여과하여 부유물을 제거한 후에 사용하였다.

위와 같이 하여 준비된 반응액 1l를 항온수 순환용 jacket이 달린 1.5l 유리반응기에 넣고 자석교반기로 일정조건 하에서 충분히 교반하면서 침전반응을 진행시켰다. 반응기 상부에는 증발방지용 냉각기와 pH meter 전극 그리고 온도계를 부착하였다. 반응은 75-95°C에서 진행시키고, 액이 현탁되기 시작하는 순간을 기점으로 하여 적당한 시간 간격으로 시료를 채취하였다. 시료는 채취 후 즉시 상온으로 급냉시킨 다음, 0.22  $\mu$ m Millipore 여과지로 여과하여 침전을 증류수로 4-5회 세척하고 실온에서 건조하였다. 침전반응이 진행되는 동안 반응액의 pH 변화도 정밀히 측정하였다. 침전된 산화아연의 양은 여액의 아연농도를 chelatometry로 분석하여 결정하였다. 반응개시 직후부터 침전이 생기기 시작하는 시점까지의 용액 중 아연농도 변화도 아울러 측정하였다.

생성된 결정의 결정구조와 크기 및 형태를 XRD와 SEM으로 각각 조사하였다.

SEM으로 결정을 관찰하기 위해서 미량의 결정에 methanol을 가하고 초음파를 이용하여 1분간 분산시킨 후, 분산액 1-2 방울을 아스테이지 위에 떨어뜨리고 methanol을 증발시켜 시편을 만들었다.

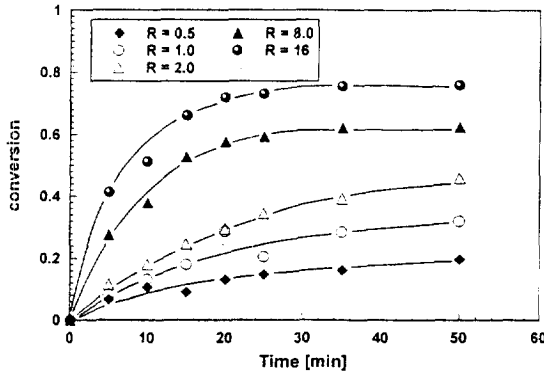


Fig. 1. The effect of R on the conversions.  
initial pH=6.0, T=85°C, C<sub>zn</sub>=0.02 mol/l

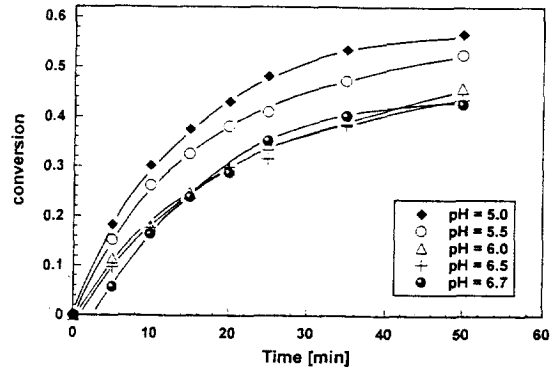


Fig. 3. The effect of initial pH on the conversions.  
R=2.0, T=85°C, C<sub>zn</sub>=0.02 mol/l

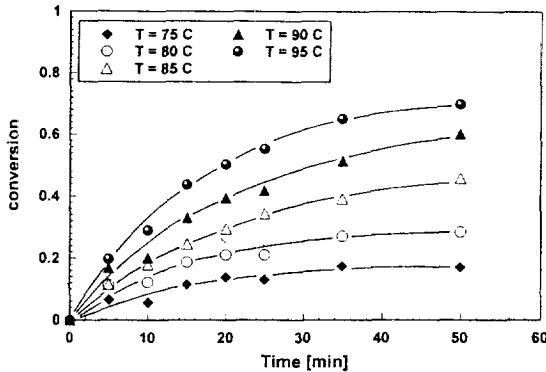


Fig. 2. The effect of temperature on the conversions.  
initial pH=6.0, R=2.0, C<sub>zn</sub>=0.02 mol/l

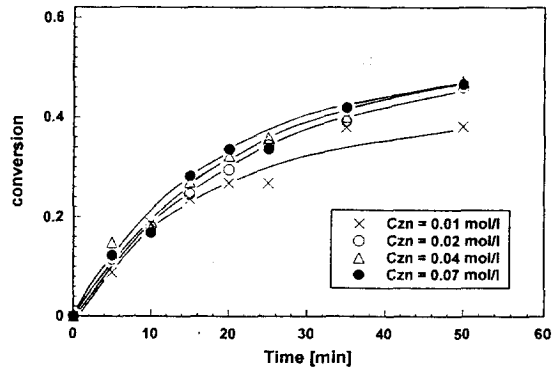
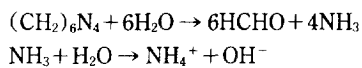


Fig. 4. The effect of initial concentration of zinc ion on the conversions.  
initial pH=6.0, R=2.0, T=85°C

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 산화아연 침전의 생성속도 및 수율

질산아연과 HMTA로부터 균일침전법으로 회분반응기 속에서 산화아연 침전을 생성, 성장시키는 실험을 행한 결과, 반응액은 반응조건에 따라 다소 차이는 있었으나 대체로 반응 개시 후 2-7분부터 반응액의 상층부부터 흐려지기 시작하여 점차로 반응기 전체가 흐려졌다. 이러한 현상은 비슷한 계를 사용한 많은 다른 연구자들에 의해서도 관찰된 것으로 HMTA를 침전제로 사용하는 균일액상반응은 다음과 같은 HMTA의 가수분해에 의한 hydroxyl ion의 점진적 방출에 의해 먼저 Zn(OH)<sub>2</sub>가 생성된 후, 높은 반응온도 때문에 산화아연으로 바뀌기 때문인 것으로 알려져 있다[17, 18].



따라서 이러한 결과는 HMTA가 가수분해하여 침전을 생성시키기에 충분한 hydroxyl ion을 만드는데 다소 시간이 걸리기 때문이라 생각된다.

반응개시 후 침전이 생성되기 직전까지는 반응액 중의 아연농도 변화가 없는 것으로 나타났다. 이 기간 중에 반응액 중의 아연농도 변화가 없는 것으로 보아 이 단계에서는 HMTA의 분해반응이 진행될 뿐, 아연의 농도에 영향을 줄만한 어떤 변화도 일어나지 않는 것을 알 수 있었다.

반응액이 흐려지기 시작하는 순간을 기점(time=0)으로 한 아연의 전화율을 Fig. 1-4에 나타내었다. Fig. 1-4를 보면 침전조건에 따라 다소 차이는 있지만 대체로 15-20분까지는 침전반응이 빠르게 진행되고, 그 이후는 침전 생성속도가 점차 떨어져 약 1시간 정도가 경과하면 침전 생성이 종결되는 것을 알 수 있다. 침전반응은 HMTA과 질산아연의 mol비, 즉 R이나 반응온도가 증

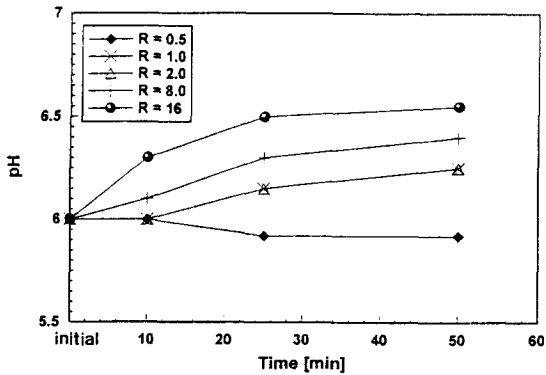


Fig. 5. The effect of R on the pH change of solutions.  
initial pH=6.0, T=85°C, Czn=0.02 mol/l

가할수록 빠르게 진행되고 평형전화율도 높게 나타나는 경향을 나타내었다(Fig. 1-2). 반응액의 초기 pH가 6.0 이상인 경우에는 반응액 pH가 침전속도나 평형전화율에 영향을 거의 미치지 않으나, 그 이하의 영역에서는 반응액의 초기 pH가 감소할수록 침전속도나 평형전화율이 증대되는 현상을 관찰할 수 있었다(Fig. 3). 본 실험의 범위 내에서는 아연이온의 초기농도가 증가하여도 전화율의 증가 속도와 평형 전화율에는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다(Fig. 4).

이러한 결과들로 미루어 보아 R값이 클수록, 반응액의 pH가 낮을수록, 그리고 반응액의 온도가 높을수록

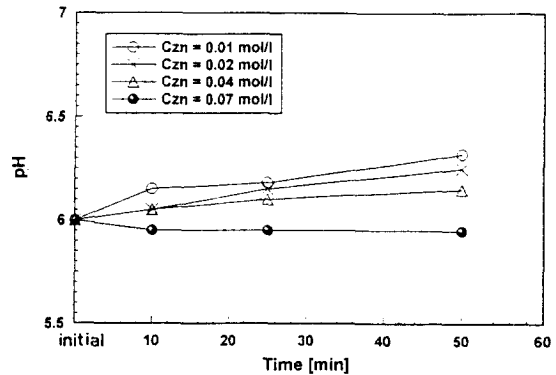


Fig. 6. The effect of initial concentration of zinc ion on the pH change of the solutions.  
initial pH=6.0, T=85°C, R=2.0

HMTA의 분해는 증대되고, HMTA의 분해시 생성되는 hydroxyl ion에 의해 진행되는 침전의 생성은 촉진된다는 것을 알 수 있었다.

### 3-2. 반응액의 pH 변화

침전반응이 진행되는 과정에서의 반응액 pH 변화를 HMTA과 아연의 농도비 R을 매개변수로 나타내고 있는 Fig. 5를 보면, R 값이 클수록 침전반응이 진행됨에 따라 용액의 pH가 많이 증가한다는 것을 알 수 있다. 그러나, R 값이 0.5인 경우 침전반응이 진행되면 용액의 pH값은

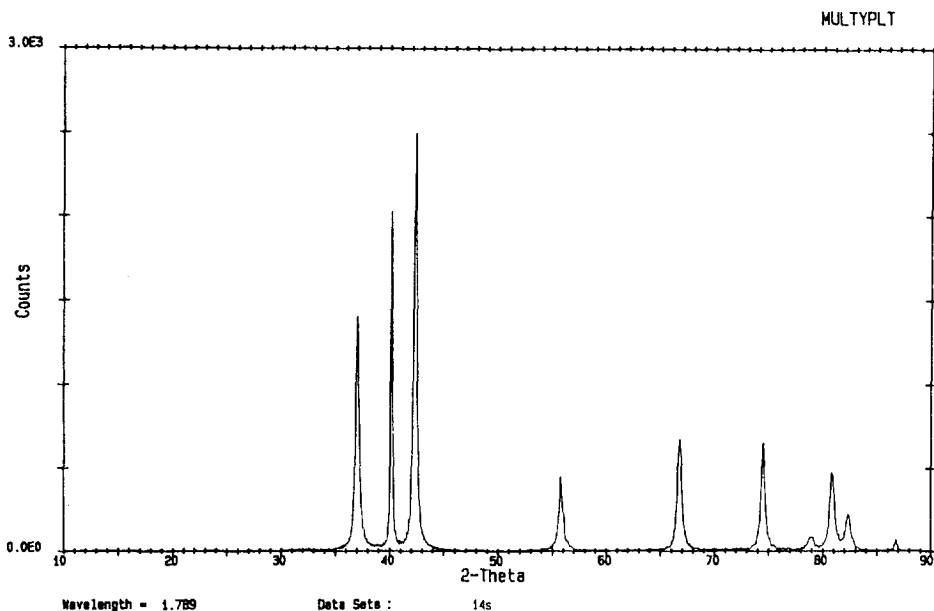


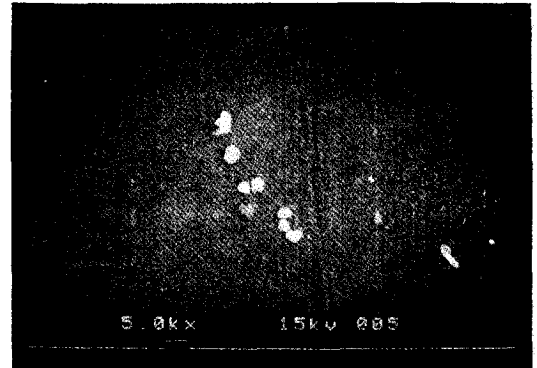
Fig. 7. Representative XRD pattern for the zinc oxide particles precipitated.

초기값인 6.0보다 오히려 약간 감소되는 것으로 나타났다. 이 경우의 침전 생성속도는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 상대적으로 매우 적으나, HMTA의 분해량이 극히 작아져서 HMTA의 분해에 의한 hydroxyl ion의 생성속도가 산화아연침전의 생성속도보다 작기 때문인 것으로 해석된다. R값이 1 이상인 경우에는 R값이 증가할수록 침전반응의 진행에 따른 용액의 pH가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 R값이 증가하면 침전반응의 속도가 증가하나(Fig. 1), 침전반응의 속도 증가는 HMTA의 분해에 의한 hydroxyl ion의 생성속도 증가에는 미치지 못한다는 것을 의미한다. R값이 일정할 때의 질산아연 초기농도 변화에 따른 침전과정의 반응액 pH 변화를 나타내는 Fig. 6도 비슷한 현상을 나타내고 있다. R값이 일정할 때( $R=2.0$ ), 질산아연의 초기농도가 증가할수록 침전반응의 진행에 따른 반응액 pH 증가 추세가 감소하여 아연의 초기 농도가  $0.07 \text{ mol/l}$ 가 되면 반응의 진행에 따른 용액의 pH는 초기값 6.0보다 오히려 작아지는 현상을 보이고 있다. 이는 R값이 일정하여 초기의 HMTA과 아연의 농도비가 일정한 상태에서 아연이온의 초기농도가 증가하면 HMTA의 분해량도 많아지고 침전의 생성속도도 증가하나(Fig. 4), 침전생성속도의 증가가 HMTA의 분해로 생기는 hydroxyl ion의 증가 속도보다 더 크기 때문이라 생각된다. 따라서 Fig. 5와 6의 현상들을 종합해 볼 때, 본 침전반응에서 침전생성속도는 HMTA의 농도보다 아연의 농도에 더 큰 영향을 받는다는 추정을 할 수 있다.

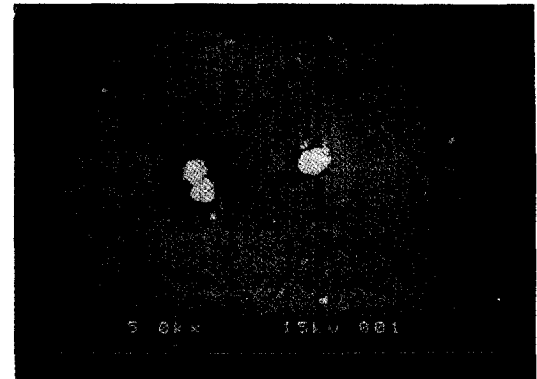
### 3-3. 산화아연 침전의 형태와 크기

생성된 침전들의 결정구조 및 형태와 크기를 XRD와 SEM으로 조사하였다. XRD 분석 결과 막대형이나 침상형으로 성장한 침전들은 반응조건과 aging 시간에 관계없이 모두 산화아연의 결정구조를 갖는 것으로 확인되었다(Fig. 7). Chou[16]는 aging에 따른 결정성의 변화를 조사하여 구형의 초기 생성물들은 비정형이거나 약한 결정성을 보이고 있고, 막대형이나 침상형으로 성장한 침전물들은 결정성 ZnO 구조를 갖는다는 결과를 보고한 바 있다. 본 연구에서는 구형 초기 생성물들의 결정성에 관한 실험적 조사는 하지 않았으나, 막대형이나 침상형으로 성장한 침전에 대한 XRD 분석 결과는 다소 다른 조건에서 행한 Chou의 결과와 일치하고 있다.

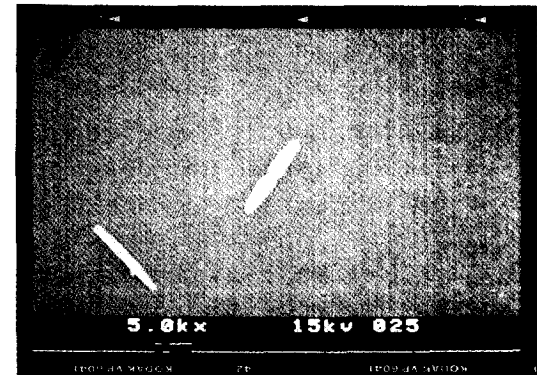
SEM으로 침전이 생성되어 성장해 가는 과정을 침전성장 시간대 별로 조사한 결과로부터 침전은 초기 약 10분까지는 직경  $0.5\text{--}1.0 \mu\text{m}$ 의 구형에 가까운 형태를 가지나, 10분 이후부터는 일정방향으로 서로 결합하여 embryonic particle[Fig. 8(b)]을 형성한 후 폭 방향의 성장은 거의 없이 길이 방향으로 성장해 가고 약 50분이



(a)



(b)

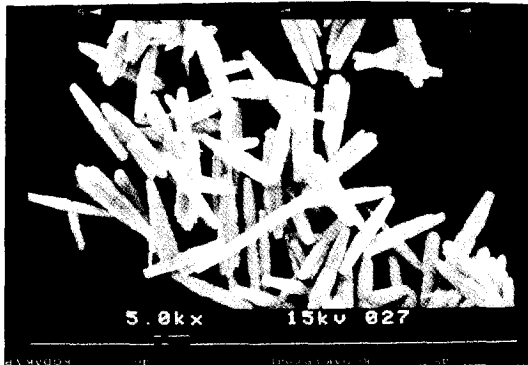


(c)

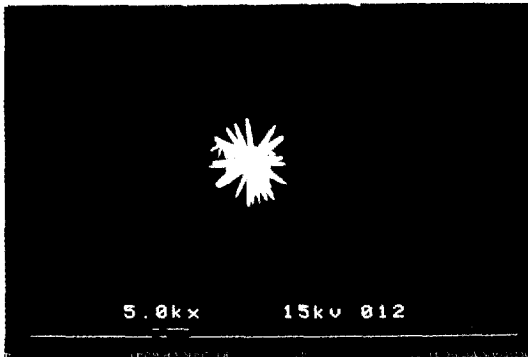
Fig. 8. SEM morphology representing the growing progress of the zinc oxide particles.

(initial pH=6.0,  $C_{zn}=0.02 \text{ mol/l}$ ,  $T=85^\circ\text{C}$ ,  $R=2.0$ ) (a) 10 min, (b) 25 min, (c) 50 min

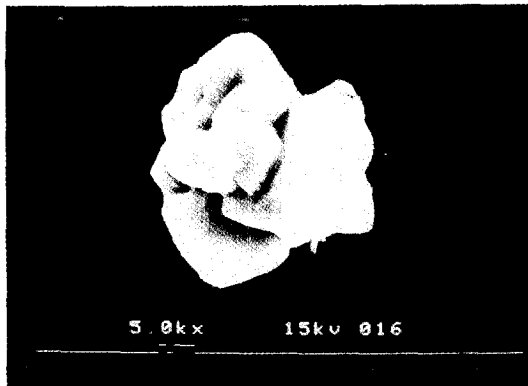
경과하면 성장이 거의 완료되는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 8a, b, c). 이를 침전생성 속도 자료(Fig. 1-4)와 종합해 보면, 핵 생성과 초기 성장단계는 비교적 빠르게



(a)



(b)



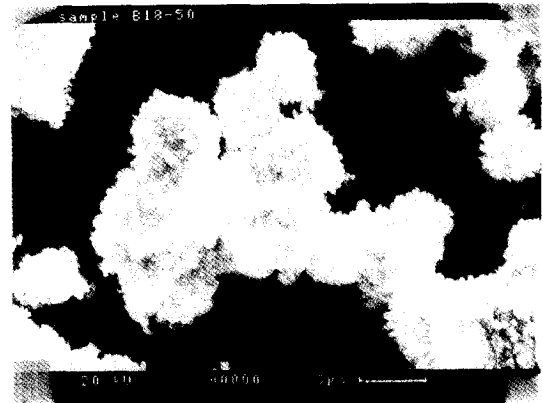
(c)

**Fig. 9. Representative SEM morphology of zinc oxide particles precipitated.**

- (a)  $T=85^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=5.5$ ,  $R=2$ ,  $C_{\text{zn}}=0.02 \text{ mol/l}$   
 (b)  $T=85^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=6.5$ ,  $R=2$ ,  $C_{\text{zn}}=0.02 \text{ mol/l}$   
 (c)  $T=85^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=6.5$ ,  $R=1$ ,  $C_{\text{zn}}=0.02 \text{ mol/l}$

진행되고 결합 이후의 후기 성장은 상대적으로 느리게 진행된다는 것을 의미한다.

결정이 완전히 성장한 후의 형태는 침상형과 막대형



**Fig. 10. SEM morphology of globular zinc oxide particles with relatively narrow particle size distribution.**

으로 대별되며, 실험조건에 따라 단일결정 상태로 존재하기도 하고 응집된 형태를 보이기도 하였다(Fig. 9a, b, c). 본 실험의 조건범위에서는 다른 조건들이 동일한 경우, 용액의 초기 pH가 6.0 이하인 경우에는 침상형의 단일 결정이 얻어지고(Fig. 9a), pH가 6.0 이상이 되면 응집된 형태의 결정들이 얻어졌다(Fig. 9b, c). 응집된 형태의 결정은 대부분이 침상형이었으나, R값이 2 이하인 경우에는 막대형의 응집된 결정이 얻어졌다. 그리고, 반응온도가 증가할수록 생성되는 결정의 길이는 증가하는 현상을 관찰할 수 있었다. 이들 결과를 종합해보면, 용액의 초기 pH가 낮은 경우에는 HMTA의 분해에 의한 hydroxyl ion의 생성이 증대되고 따라서 침전의 생성이 빨라져 침상형의 단일 결정이 얻어지고, 용액의 초기 pH가 높아지면 침전의 생성속도가 상대적으로 늦어져 응집된 형태의 결정이 생기는 것으로 생각된다. 그리고, 용액의 초기 pH가 높은 상태에서 R값까지 낮아지면 침전생성 속도는 더욱 늦어지고 침전의 형태는 막대형의 응집된 형태로 바뀌게 되는 것으로 해석된다. 따라서, 결정의 생성속도가 작을수록 (pH가 클수록, R값이 작을수록 그리고 온도가 낮을수록) 결정은 응집된 형태를 갖고 점차로 막대형으로 바뀐다는 결론을 얻을 수 있다. 이는 침전의 생성속도가 작을 경우에는 초기 구형 생성물이나 embryonic particle 단계에서 결정의 성장보다는 교반 등의 효과에 의한 응집이 우세하게 되고, 생성된 응집체도 성장이 서서히 일어나기 때문에 일정한 형태를 갖출 수 있게 되어 막대형 결정으로 성장해 나가기 때문인 것으로 추정된다. 이러한 추정은 Verges[15]가 침상형 또는 막대형 결정의 생성 여부는 주로 생성속도에 관계하며, 저온에서는 embryonic particle이 성장할 때 성장속도가 작은 경우에만 일어나는 well developed face의 형성 때문에

막대형 결정의 생성이 촉진된다고 한 연구 보고와 유사한 것이다.

그리고, R값과 아연의 초기농도가 모두 큰 경우(아연 초기농도=0.07 mol/l, R=12)에는 직경 약 3  $\mu\text{m}$  내외의 비교적 균일한 크기의 구형 산화아연 입자를 얻을 수 있었다(Fig. 10).

## 4. 결 론

HMTA를 침전제로 사용하여 균일용액침전법으로 산화아연 미세 입자를 생성시킨 본 실험에서 얻어진 결론은 다음과 같이 요약될 수 있다.

(1) 침전반응은 침전생성이 시작된 후 약 15-20분 동안은 빠르게 진행되나 그 이후는 생성속도가 감소하였으며, 아연 전화율의 증가속도와 평형 전화율은 반응온도와 R값이 증가함에 따라, 그리고 용액의 초기 pH가 감소함에 따라 증가하는 것으로 나타났다.

(2) 침전반응이 진행되는 동안의 반응액 pH 변화를 조사한 결과 침전생성속도는 HMTA의 농도 변화보다 아연 농도 변화에 더 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

(3) 산화아연 결정은 초기 약 10분까지는 거의 구형을 유지하나, 10분이 경과하면서부터 이 구형의 결정들이 서로 결합하여 침상형 또는 막대형 결정으로 성장해 나가는 것을 관측할 수 있었다.

(4) 침전의 생성속도가 빠른 경우에는 침상형 단일 결정이 생성되고, 상대적으로 느린 경우에는 응집된 형태의 결정들이 생성되었다. 생성속도가 더욱 낮아지면 응집된 형태의 막대형 결정이 생성되었다.

(5) 아연의 초기 농도와 R값이 모두 클 때, 지름 3  $\mu\text{m}$  전후의 비교적 균일한 구형 산화아연 입자가 생성되었다.

## 참고문헌

1. Perl, A. S.: "Zinc Oxide(Annual Ceramic Mineral Resources Review)", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(5), 919(1988).
2. Suyama, Y., Takeyama, S. and Kato, K.: "Synthesis of Ultrafine ZnO Powders by Vapor Phase Oxidation of Zn Vapor", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(2), 105 (1985).
3. Shiojiri, M. and Kaito, C.: "Structure and Growth of ZnO Smoke Particles Prepared by Gas Evaporation Technique", *J. Cryst. Growth*, **52**, 173(1981).
4. Kamato, K., Matsumoto, S. and Otsuka, N.: "ZnO Powders Prepared by the Vapor Phase Reaction Using Zinc Acetylacetonate Complex and Water Vapor", *Nippon Kagaku Kaishi*, (10), 1715 (1983).
5. Liu, T. Q., Sakurai, O., Mizutani, N. and Kato, M.: "Preparation of Spherical Fine ZnO Particles by the Spray Pyrolysis Method Using Ultrasonic Atomization Technique", *J. Mater. Sci.*, **21**, 98(1986).
6. Sproson, D. W., Messing, G. L. and Gardner, T. J.: "Powder Synthesis for Electronic Ceramics by Evaporative Decomposition of Solutions", *Cer. Inter'l*, **12**, 3(1986).
7. Matijevic, E.: "Production of Monodispersed Colloidal Particles", *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 483 (1985).
8. Sugimoto, T.: "Preparation of Monodispersed Colloidal Particles", *Advances in Colloid and Interface Science*, **28**, 65(1987).
9. Haile, S. M. and Johnson, D. W. Jr.: "Aqueous Precipitation of Spherical Zinc Oxide Powders for Varistor Applications", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(10), 2004(1989).
10. Tsuchida, T. and Kitajima, S.: "Preparation of Uniform Zinc Oxide Particles by Homogeneous Precipitation from Zinc Sulfate and Nitrate Solutions", *Chemistry Letter.*, 1769(1990).
11. Fujita, K. and Kayama, I.: "Synthesis of Zinc Oxide by the Homogeneous Precipitation Method", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**(10), 619(1980).
12. Fujita, K., Murata, K., Nakazawa, T. and Kayama, I.: "Crystal Shapes of Zinc Oxide Prepared by the Homogeneous Precipitation Method", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**(4), 227(1984).
13. Fujita, K., Akagawa, S., Kojima, M. and Kayama, I.: "Effect of Hexamethylenetetramine Concentration on the Particle Shape of Zinc Oxide Prepared by the Homogeneous Precipitation Method", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(10), 1116(1986).
14. Fujita, K., Matsuda, K. and Mitsuzawa, S.: "Formation of Zinc Oxide by Homogeneous Precipitation Method", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**(8), 2270 (1992).
15. Verges, M. A., Mifsud, A. and Serna, C. J.: "Formation of Rod-like Zinc Oxide Microcrystals in Homogeneous Solutions", *J. Chem. Soc. Faraday*

- Trans.*, **86**(6), 959(1990).
16. Chou, K. S., Chen, W. H. and Huang, C. S.: "Precipitation Studies of Hydrous Zinc Oxide Colloids", *J. Chin. I. Ch. E.*, **21**(6), 327(1990).
17. Grodzicki, Z. and Szlky, E.: "Hydrates of Zn(II)-HMTA Salts: Part II", *Polish J. Chem.*, **58**, 999 (1984).
18. Grodzicki, Z. and Szlky, E.: "Hydrates of Zn(II)-HMTA Salts : Part III", *Polish J. Chem.*, **58**, 1009 (1984).