

## Heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of fine cobalt particles

Dong Jin Kim<sup>†</sup>, Hun Saeng Chung, Sang Duck Woo, Jae Jang Lee\* and Jong Gwan Ahn

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

\*Department of Geosystem Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

(Received November 6, 2002)

**Abstract** The polyol process which applies to cobalt, nickel, copper and precious metals is a interesting and unexpected example of such a method for preparing uniform metal powders. The reaction proceeds via dissolution, and the polyol acts simultaneously as a solvent, a reducing agent, and to some extent a protective agent. Submicrometer uniform cobalt particles can be obtained by seeding the reactive medium ( $\text{AgNO}_3$ ) to achieve a complete substitution of homogeneous by heterogeneous nucleation. By varying the number of nuclei it is possible to control to some extent the average particle size in the submicrometer ( $0.5 \mu\text{m}$ ) range.

**Key words** Polyol process, Heterogeneous nucleation, Cobalt powders, Solvent, PVP, Ethylene glycol, Diethylene glycol, Precursor,  $\text{AgNO}_3$

## 미립 코발트분말 합성을 위한 polyol 공정에서 비균질계 핵생성 반응

김동진<sup>†</sup>, 정현생, 이상덕, 이재장\*, 안종관

한국지질자원연구원, 대전, 305-350

\*강원대학교 지구시스템공학과, 춘천, 200-701

(2001년 11월 6일 접수)

**요 약** 코발트, 니켈, 구리 그리고 귀금속분말에 적용할 수 있는 polyol법은 균질한 크기와 형상을 갖는 금속분말합성에 매우 효과적인 공정이다. 이 때 polyol은 용매, 환원제 그리고 보호제의 역할을 한다.  $\text{AgNO}_3$ 를 촉매제로 첨가하여 비균질계 핵생성 반응을 야기할 경우 서브마이크론 크기( $0.5 \mu\text{m}$ )의 코발트 분말을 합성할 수 있었다. 또한 촉매제인 Ag 핵의 수를 변화시키므로써 코발트 분말의 입도를 제어할 수 있음을 확인하였다.

### 1. 서 론

재료분야의 최근 기술개발 추세는 기존 제품의 특성을 제어, 향상시키므로써 특별한 용도를 갖는 첨단기술에 적용하는 것이며 이를 위하여 금속분말의 경우 균질한 크기와 형상을 보유하고 분산성이 우수한 미립 입자에 대한 수요가 급증하고 있다. 구형의 균질한 입도분포를 갖는 미립의 금속분말은 혼성미세회로의 전도성 회로망이나 다층 세라믹 커패시터의 내부 전극과 같은 전자부품을 생산하기 위한 후막처리( $\sim 10 \mu\text{m}$  이하의 두께)용 전도성 잉크, 페이스트 그리고 페인트 등으로 널리 사용되고 있다[1, 2].

후막필름의 주성분으로는 대부분 Ag, Au, Pd, Pt와

같은 귀금속분말이 사용되고 있으나 최근에는 이들의 혼합물 또는 합금, 그리고 일부는 보다 저렴한 Cu, Ni과 같은 금속분말로 대체되고 있는 실정이다[3, 4].

후막 필름용 금속분말은 대부분 수용액 또는 유기용매에서 화학환원법을 이용하여 합성하고 있다. 이때 출발 물질인 금속화합물과 환원제의 종류 및 농도, 반응온도, 용매의 점도, 첨가제 또는 계면활성제의 첨가 등 여러 반응변수를 변화시키므로써 분말의 크기와 응집현상을 제어하게 된다[5].

Au 콜로이드 입자에 대한 Zsigmondy 등의 연구결과[6]에 의하면 자발적인 핵생성반응이 일어나기 전에 환원이 용이한 Ag, Pd, Pt 등을 첨가하여 종자분말(seed particles)을 형성할 경우 비균질계 핵생성반응을 일으켜 생성 단계와 성장 단계를 분리할 수 있으며 따라서 보다 미세한 금속분말을 합성할 수 있다.

분말합성시 촉매제로 금속 핵을 첨가하면 촉매가 존재

<sup>†</sup>Corresponding author  
Tel: +82-42-868-3592  
Fax: +82-42-861-0850  
E-mail: djkim@kigam.re.kr

하지 않을 때보다는 활성화 에너지가 작은 속도조절단계 를 포함한 새로운 반응경로를 형성하기 때문에 반응시간 이 단축되고 단분산성의 코발트나 니켈분말을 합성하는 데 매우 효과적인 것으로 알려져 있다. 즉 polyol법에서 균질계 핵생성반응에 의하여 합성한 금속분말의 평균 입 도는 대부분 1~10 μm 범위이나 비균질계 핵생성반응을 유도할 경우 1 μm 이하의 미립 금속분말을 얻을 수 있다.

코발트분말 합성시 촉매제로 첨가하는 Ag와 Pd는 다 른 금속에 비하여 환원되는 온도가 낮기 때문에 코발트 가 환원되기 전에 Ag와 Pd의 핵 생성이 일어나고 이로 인하여 속도조절단계인 에너지 장벽의 결정화 에너지가 낮아지기 때문에 코발트의 핵생성이 촉진되면서 전체 반 응시간은 단축된다.

본 연구에서는 AgNO<sub>3</sub>를 촉매제로 첨가한 비균질계 polyol 공정에 의한 코발트 분말 합성시 반응시간, 환원 속도, 입자의 크기 및 형상과 촉매제와의 상관관계를 규 명하고자 하였다.

2. 실험 방법

비균질계 반응에 의한 미립 코발트 분말합성시 사용한 실험장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 heating mantle, 4구 플라스크, 열전대, 응축기, 온도계 및 조절기 등으로 구성되어 있다. 또한 반응온도는 열전 대에 연결된 온도 조절기를 사용하여 ±1°C 범위에서 제어하였고 반응 중 교반속도는 속도계가 부착된 교반기 를 사용하여 조절하였다.

코발트 분말제조시 전구체로 Co(OH)<sub>2</sub>, 환원제 및 용매 역할을 하는 polyol로는 E.G.(ethylene glycol) + DiE.G.

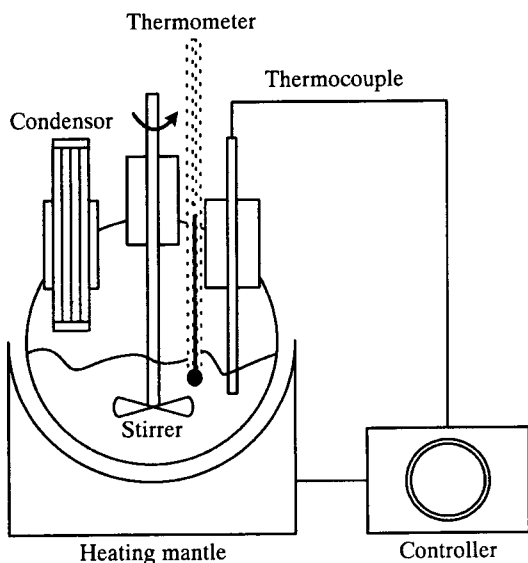


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

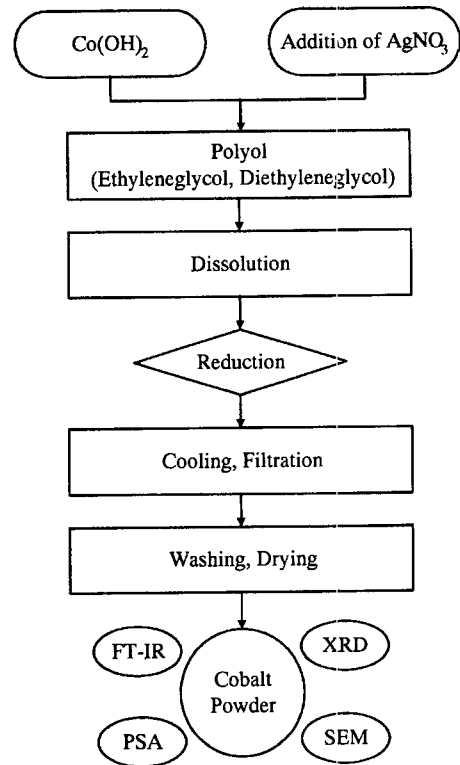


Fig. 2. Experimental procedure.

(diethylene glycol), 그리고 촉매제로는 AgNO<sub>3</sub>를 사용 하였다. 개략적인 실험공정도는 Fig. 2에 나타내었다.

E.G./DiE.G.의 부피 비가 1:4인 polyol과 전구체 {Co(OH)<sub>2</sub>} 및 촉매제(AgNO<sub>3</sub>)를 용해시킨 용액을 혼합한 후 500 ml 반응기에 장입하여 heating mantle에 설치 한다. 반응온도에 도달한 시점을 반응시작 시간으로 하였 고 반응 종료 후 상온까지 냉각시킨다. 아세톤과 에탄올 으로 반응산물을 세척, 여과하였으며 50°C에서 24시간 이상 건조한 후 반응산물의 무게를 칭량하였다. 촉매제의

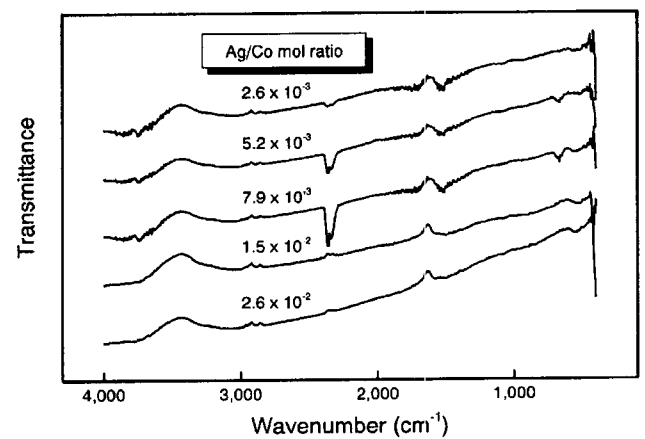


Fig. 3. FT-IR spectra of reaction products obtained at different Ag/Co molar ratios.

첨가량, 반응온도, 반응시간 등을 변화시켜 코발트 분말의 입자 크기 및 형상에 미치는 영향을 조사하였으며 입도, X선 회절분석(XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) 및 Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR)분석을 실시하여 코발트 분말에 대한 물리·화학적 특성을 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. AgNO<sub>3</sub> 첨가량 변화

먼저 자발적인 외부핵을 생성하기 위하여 AgNO<sub>3</sub>를 촉매제로 첨가하였을 때 AgNO<sub>3</sub> 첨가량 변화가 코발트 분

말의 환원반응에 미치는 영향을 조사하였다. Co(OH)<sub>2</sub>/polyol 몰 비 0.32, 반응온도 210°C, 반응시간 2.0 hr, 교반속도 300 rpm, EG/DiEG 부피 비 1 : 4인 실험조건에서 Ag/Co 몰 비( $2.6 \times 10^{-3}$ ~ $2.6 \times 10^{-2}$ )를 변화시켰다.

Fig. 3은 Ag/Co 몰 비 변화에 따른 반응산물에 대한 FT-IR 분석결과이다. 그림에서 보듯이 Ag/Co 몰 비 변화에 관계없이 모든 실험조건에서 산화물/유기물 피크( $3600 \text{ cm}^{-1}$  : O-H,  $2850 \text{ cm}^{-1}$  : C-H,  $1080 \text{ cm}^{-1}$  : C-O)는 전혀 나타나지 않고 있다. 따라서 촉매제를 첨가하여 비균질계 반응을 야기한 본 실험조건에서는 AgNO<sub>3</sub> 첨가량에 관계없이 대부분 코발트 분말로 환원되었음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 AgNO<sub>3</sub>의 첨가량 변화시 반응산물인 코발트 분말에 대한 SEM 사진을 나타낸 것으로 코발트 분말의

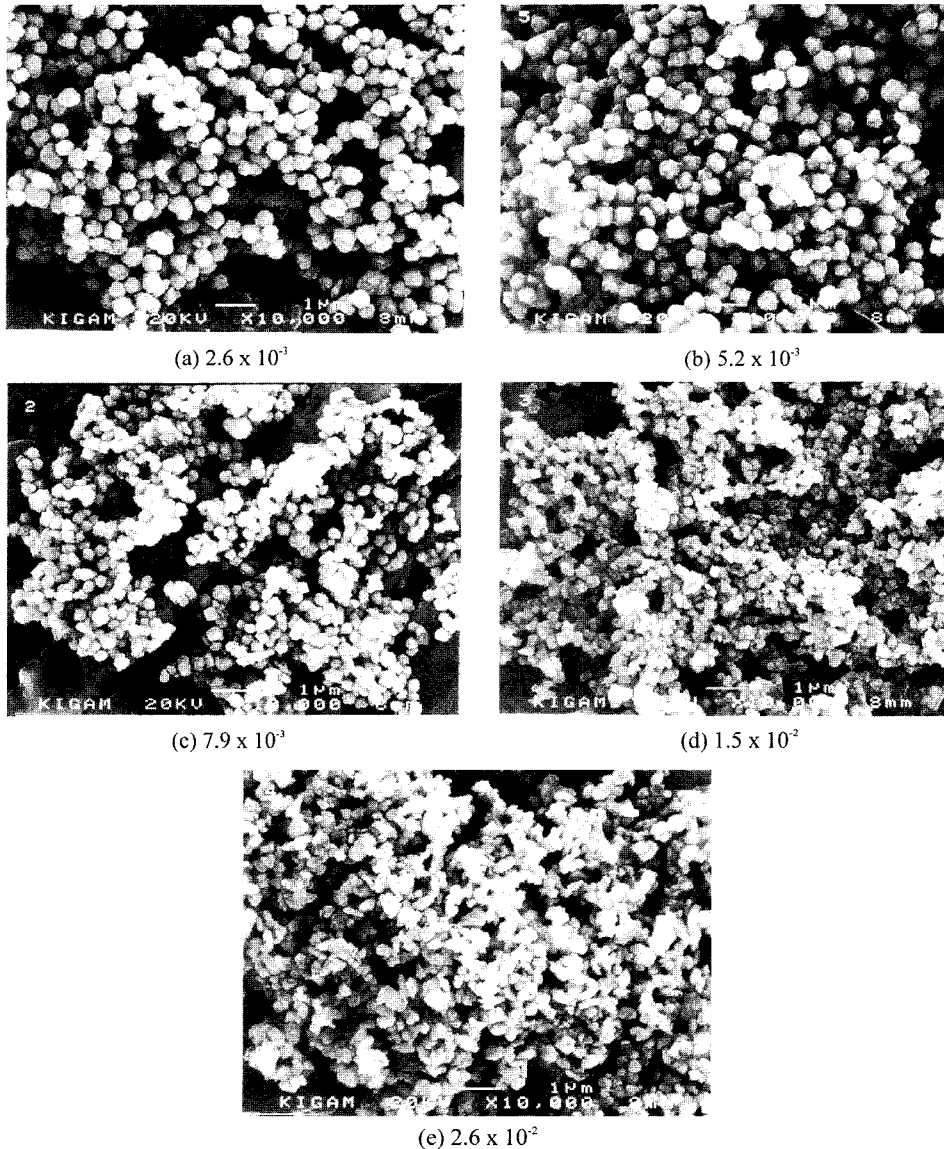


Fig. 4. SEM micrographs of Co powders obtained at different Ag/Co molar ratios.

크기나 형태에 변화가 있음을 알 수 있다. 그림에서 보듯이 Ag/Co 몰 비  $5.2 \times 10^{-3}$  이하의  $\text{AgNO}_3$ 를 첨가한 조건에서는  $0.5 \mu\text{m}$  크기를 갖는 구형의 코발트 분말이 양호하게 분산된 상태로 합성되었다. 하지만 Ag/Co 몰 비  $7.9 \times 10^{-3}$  이상의  $\text{AgNO}_3$ 를 첨가한 조건에서는 촉매제의 첨가량이 증가할수록 코발트 입자의 크기는 약간 감소하고 있으며 Ag/Co 몰 비  $2.6 \times 10^{-2}$ 에서는 입자간 응집이 일어나 형태가 불균질하게 변화하고 있다.

앞에서도 언급하였듯이 종자입자를 첨가하여 비균질계 핵 생성 반응을 야기할 경우 서브마이크론 단위의 금속입자를 합성할 수 있으며 이들 미립자의 크기는 매우 균질하다고 알려져 있다. 일반적으로 비균질계 반응에서는 외부에서 첨가된 종자로 인하여 생성된 핵의 수가 균질계 반응에서 생성된 핵의 수 보다 급격히 증가하며  $\text{AgNO}_3$ 와 같은 촉매제의 첨가량을 조절할 경우 생성된 금속 핵의 수를 제어할 수 있다.

F. Fievet[7] 등의 연구결과에 의하면 Ag/metal 몰 비  $< 10^{-4}$ 인 조건에서는 Ag 핵의 수가 너무 적어 균질계 반응을 비균질계 반응으로 전환할 수 없기 때문에 균질계 반응과 비균질계 반응이 동시에 일어나며 금속입자는 복합 다결정체(polydisperse powder)로 석출되었다. 그 반면 Ag 핵의 수가 충분한 실험조건에서는(Ag/metal 몰 비 :  $10^{-4} \sim 10^{-2}$  범위) 비균질계 핵생성 반응만 일어나게 되어 평균입도  $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$  크기의 균질한 금속분말을 합성할 수 있었다.

F. Fievet 등은 2가지 가설을 세워 금속입자의 평균입도와  $\text{AgNO}_3$  첨가량과의 상관관계를 조사하였다. 첫 번째 가설은 주어진 반응온도에서 형성된 Ag 핵의 크기는 첨가된 Ag의 양과는 무관하며 따라서 생성된 Ag 핵의 수는 직접적으로 Ag의 양(mass of silver,  $m_{\text{Ag}}$ )에 비례한다는 것이다. 두 번째 가설은 각각의 Ag 핵은 하나의 금속입자를 석출하므로 금속입자의 수는 역시 Ag의 양( $m_{\text{Ag}}$ )에 직접적으로 비례한다는 것이다.

만일 Ag의 양( $m_{\text{Ag}}$ )이 변할 때 석출된 금속의 양이 일정하다면  $d = k \cdot m_{\text{Ag}}^{-1/3}$ 인 관계식이 이론적으로 가능하다. Ethylene glycol-Diethylene glycol 혼합물에서 전구체  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 로부터 코발트 입자를 합성할 때  $m_{\text{Ag}}$ 가 너무 작거나 크지도 않은 조건에서는 위 식을 적용할 수 있다. 만일 첨가된  $\text{AgNO}_3$ 의 양이 너무 작으면 균질계 핵생성 반응과 비균질계 핵생성 반응이 동시에 일어나게 되며 첨가된  $\text{AgNO}_3$ 의 양이 너무 많으면 Ag 핵이 서로 응집하게 되는 문제점이 야기된다.

Fig. 5는 본 실험조건에서 첨가된  $\text{AgNO}_3$ 의 양과 합성된 코발트 분말의 평균입도와의 관계를 도시한 것으로 앞에서 언급된 식이 잘 성립함을 알 수 있다.

본 실험조건에서는 Ag/Co 몰 비  $2.6 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-2}$ 의  $\text{AgNO}_3$  첨가시  $0.48 \sim 0.63 \mu\text{m}$  크기의 구상형의 균질

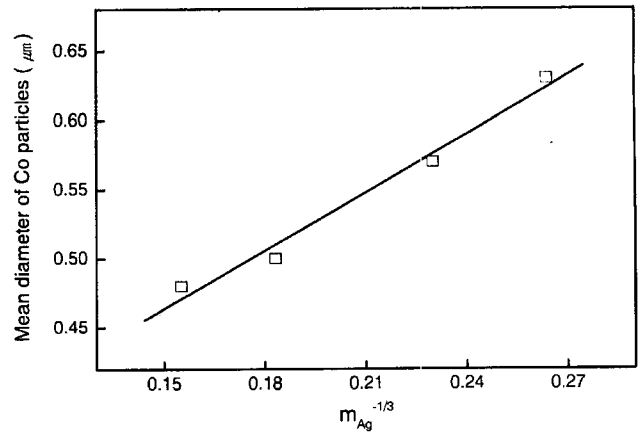


Fig. 5. Correlation between the mean diameter ( $\mu\text{m}$ ) of sub-micrometer-size cobalt particles with the number of silver nuclei ( $m_{\text{Ag}}$  in mg for preparation with  $300 \text{ cm}^3$  of polyol with molar ratio Ag/Co in the range of  $10^{-3} \sim 10^{-2}$ ).

한 코발트 분말을 합성할 수 있었다.

### 3.2. 반응온도 변화

Ag/Co 몰 비  $5.2 \times 10^{-3}$ 의  $\text{AgNO}_3$ 를 촉매제로 첨가하여 비균질계 반응을 야기한 조건에서 반응온도 변화가 코발트의 환원반응에 미치는 영향을 조사하였다. 이 때  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{polyol}$  몰 비 0.32, 반응시간 2.0 hr, 교반속도 300 rpm인 실험조건에서 반응온도를  $180 \sim 210^\circ\text{C}$  범위로 변화시켰으며 polyol은 E.G/DiE.G를 1:4의 부피 비로 혼합하여 사용하였다.

Fig. 6은 비균질계 반응시 반응온도 변화에 따른 반응산물의 FT-IR 분석결과이다. 그림에서 보면  $180 \sim 200^\circ\text{C}$  범위에서는  $3600 \text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수피크가 나타나는데 이것은 미반응된  $\text{Co}(\text{OH})_2$  화합물의 O-H 피크로  $180^\circ\text{C}$ 에서 가장 강한 피크강도를 나타내며 반응온도가 증가할수록 점차 감소하여  $210^\circ\text{C}$ 에서는 완전히 소멸하였음을

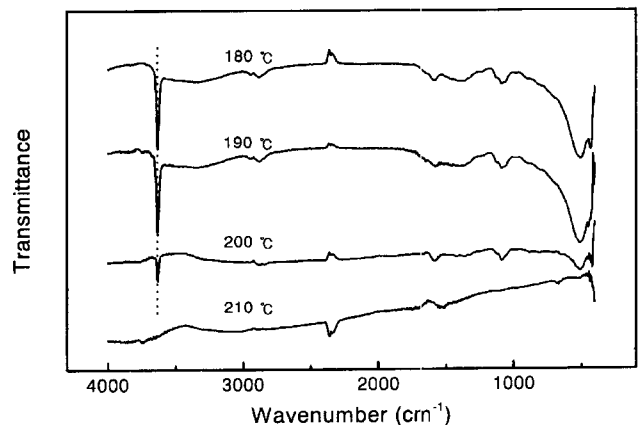


Fig. 6. FT-IR spectra of reaction products obtained at different reaction temperatures (Ag/Co molar ratio :  $5.2 \times 10^{-3}$ ).

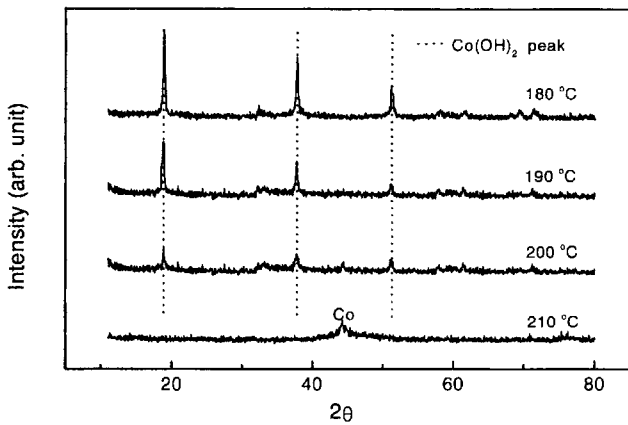


Fig. 7. XRD patterns of reaction products obtained at different reaction temperatures (Ag/Co molar ratio :  $5.2 \times 10^{-3}$ ).

볼 수 있다. 또한  $1080\text{ cm}^{-1}$  부근의 C-O 피크도  $3600\text{ cm}^{-1}$  피크와 동일한 경향을 나타내었다.

Fig. 7은  $\text{AgNO}_3$ 를 촉매로 첨가한 조건에서 반응온도 변화시 반응산물에 대한 XRD 분석결과이다.  $180^\circ\text{C}$  반응산물에서는  $2\theta$ 값  $19^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $51^\circ$  부근에서 뚜렷한  $\text{Co(OH)}_2$  피크가 나타나고 있으며 이로부터  $180^\circ\text{C}$ 에서는 코발트로 환원반응이 거의 진행되지 않았음을 알 수 있다.  $190^\circ\text{C}$ 의 반응산물에서도 피크강도는 감소하였지만 여전히  $\text{Co(OH)}_2$  피크가 관찰되었으며  $200^\circ\text{C}$ 의 반응산물에서는 미반응된  $\text{Co(OH)}_2$ 와  $2\theta$ 값  $44^\circ$ 에서 코발트 피크가 공존하고 있음을 볼 수 있다.  $210^\circ\text{C}$ 의 반응산물에서는  $\text{Co(OH)}_2$  피크는 전혀 나타나지 않고  $2\theta$ 값  $44^\circ$ 에서 순수한 코발트 피크만이 존재하고 있다.

$\text{AgNO}_3$  촉매첨가시 반응산물에 대한 FT-IR 및 SEM 분석결과  $200^\circ\text{C}$  이하의 반응온도에서는 코발트의 환원반응이 완전히 종료되지 않았으며 촉매제 첨가가 반응온도에는 영향이 없음을 알 수 있었다.

### 3.3. 반응시간 변화

Ag/Co 몰 비  $5.2 \times 10^{-3}$ 의  $\text{AgNO}_3$ 를 촉매제로 첨가시 코발트의 환원반응에 미치는 반응시간의 영향을 조사하기 위하여  $\text{Co(OH)}_2/\text{polyol}$  몰 비 0.32, 교반속도 300 rpm, 반응온도  $210^\circ\text{C}$ 인 조건에서 15~180분 범위로 변화시켰다. 이때 사용된 polyol은 E.G./DiE.G.를 1:4의 부피 비로 혼합하여 실험하였다.

Fig. 8은  $\text{AgNO}_3$ 를 촉매로 첨가한 조건에서 반응시간 변화에 따른 반응산물의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. 반응초기인 15~30분 조건에서는 미반응된  $\text{Co(OH)}_2$  화합물의 존재로 인하여  $3600\text{ cm}^{-1}$ 와  $1080\text{ cm}^{-1}$ 에서 O-H, C-O 피크가 관찰되고 있으나 60분 이상 반응시에는 반응산물중 유기물 피크가 전혀 나타나지 않고 있다.  $\text{AgNO}_3$ 를 첨가하지 않은 조건에서는 반응시간 2.0 hr 이

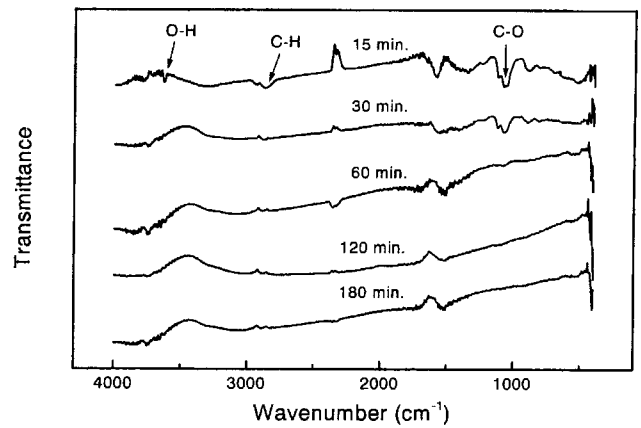


Fig. 8. FT-IR spectra of reaction products obtained at different reaction times (Ag/Co molar ratio :  $5.2 \times 10^{-3}$ ).

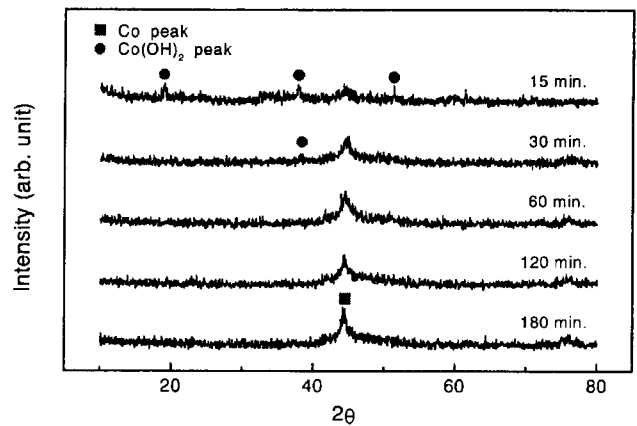


Fig. 9. XRD patterns of reaction products obtained at different reaction times (Ag/Co molar ratio :  $5.2 \times 10^{-3}$ ).

후부터 반응산물중 O-H, C-H, C-O 피크가 소멸되었으나 촉매제로  $\text{AgNO}_3$ 를 첨가한 경우 반응시간 1.0 hr에서 환원반응이 종료됨을 알 수 있었다.

Fig. 9는  $\text{AgNO}_3$ 를 촉매로 첨가한 조건에서 반응시간 변화에 따른 반응산물의 XRD 분석결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 반응시간 15분에서는 전구체가 중간상으로 전이됨으로 인하여 미약한  $\text{Co(OH)}_2$  피크가 관찰되며 반응시간 30분에서는  $2\theta$ 값  $38^\circ$ 의 미약한  $\text{Co(OH)}_2$  피크를 제외하고 나머지  $\text{Co(OH)}_2$  피크는 대부분 소멸되었다. 그 반면  $2\theta$ 값  $44^\circ$ 에서 코발트 피크가 나타나고 있으며 60분 이상 반응시 코발트 수산화물이 코발트 금속으로 대부분 환원되었기 때문에 미반응된  $\text{Co(OH)}_2$  피크는 관찰할 수 없었다.

Fig. 10은  $\text{AgNO}_3$ 를 촉매로 첨가한 조건에서 반응시간 변화에 따른 반응산물의 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타낸 것이다. 30분 반응 시까지는 수산화물 상태로 일부 존재하기 때문에 코발트 분말의 입자형상이 갖추어지지 않았지만 반응시간이 증가함에 따라 미세한 코발트 입자가 점차 증가하여 반응시간 60분에서는 대부분

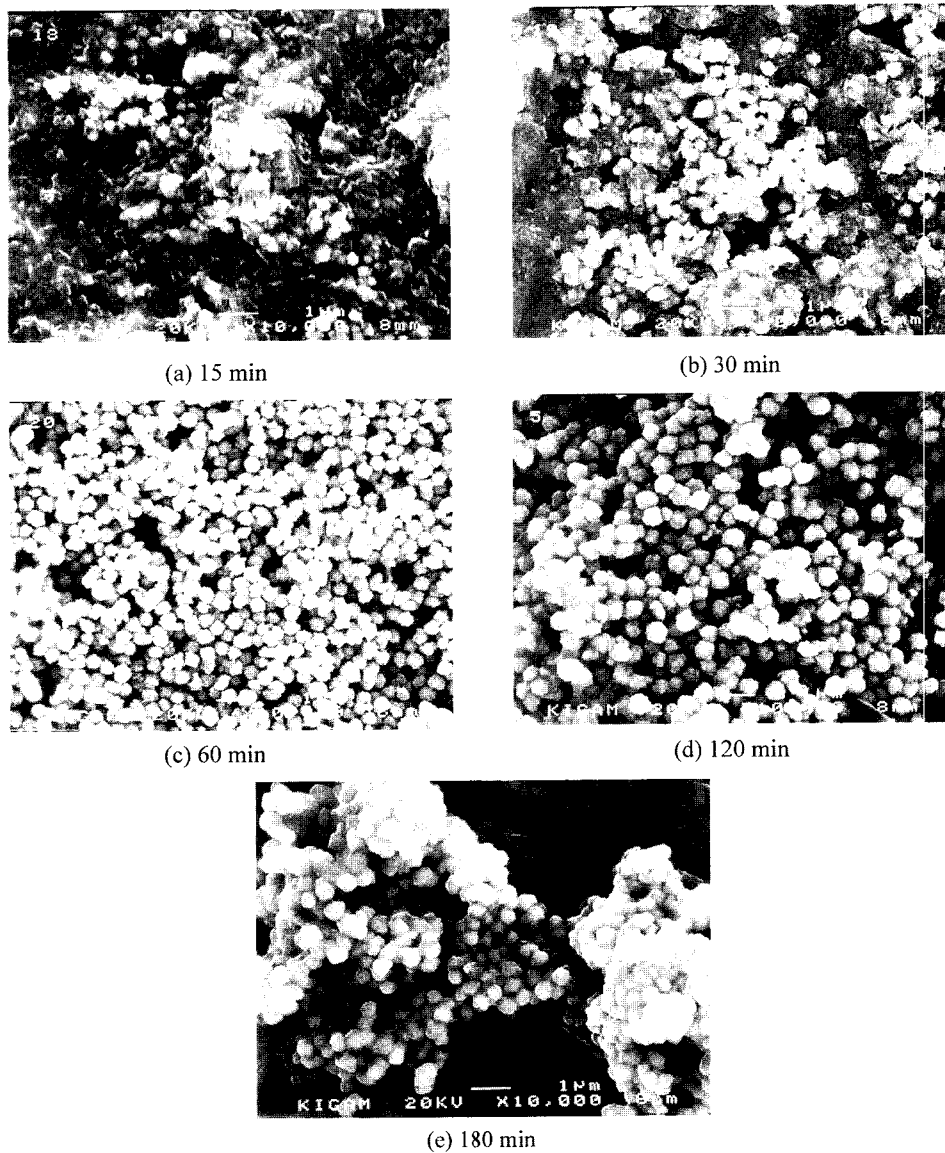


Fig. 10. SEM micrographs of reaction products obtained at different reaction times ( $\text{Ag/Co}$  molar ratio :  $5.2 \times 10^{-3}$ ).

$0.5 \mu\text{m}$  크기의 균질한 구상형 코발트분말로 환원되었음을 볼 수 있다. 반응시간 120분에서는 코발트 분말의 입자크기가 약간 증가하였으며 반응시간 180분에서는 코발트 입자의 응집현상이 일어났다.

이상의 실험결과  $\text{AgNO}_3$ 를 반응촉매제로 첨가하였을 경우 코발트의 환원반응시간이 60분으로 단축되었으며 그 이상 반응시간이 길어지면 코발트 입자간 응집현상이 일어나 평균입도가 오히려 증가함을 알 수 있었다.

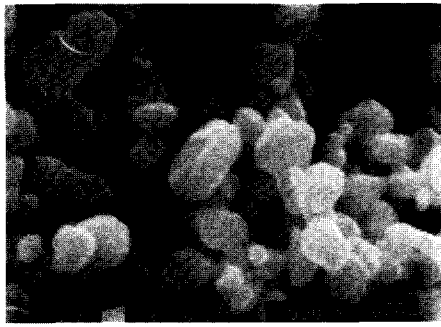
Fig. 11은 촉매제를 첨가하지 않은 균질계 반응의 표준조건과 PVP(Polyvinyl-pyrrolidinone)를 분산제로 첨가한 조건, 촉매제로  $\text{AgNO}_3$ 를 첨가한 비균질계 반응조건에서 합성한 코발트 분말에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 촉매를 첨가하지 않은 조건에서 합성한 코발트 분말은 형태가 불규칙

적이며 입자크기도 균일하지 않았으나 분산제를 첨가할 경우 전체적인 입자크기는 약간 증가하지만 형태는 완전 구상형에 근접하고 있다. 그러나 촉매제를 첨가한 조건에서는  $0.5 \mu\text{m}$  또는 그 이하의 입자크기를 갖는 균질하고 미세한 코발트 분말을 얻을 수 있었다.

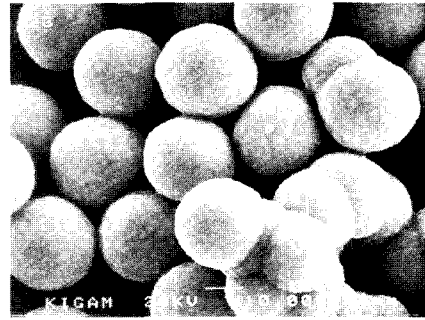
#### 4. 결 론

비균질계 반응에 의한 코발트 분말합성시 촉매제인  $\text{AgNO}_3$ 의 첨가효과와 관련한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

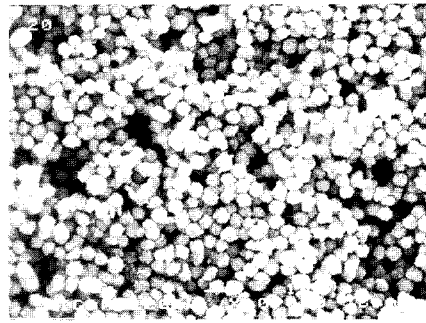
1)  $\text{Ag/Co}$  몰 비  $2.6 \times 10^{-3} \sim 2.6 \times 10^{-2}$  범위에서 촉매제로  $\text{AgNO}_3$ 를 첨가하여 비균질계 핵생성 반응을 야기하



Homogeneous nucleation



Homogeneous nucleation(PVP)



Heterogeneous nucleation(AgNO<sub>3</sub>)

Fig. 11. SEM micrographs of Co products obtained at different conditions.

결과 본 실험조건에서는 AgNO<sub>3</sub> 첨가량에 관계없이 순수한 코발트 분말이 합성되었다.

2) AgNO<sub>3</sub>를 촉매제로 첨가한 결과 코발트의 환원반응온도는 낮아지지 않았으나 반응시간은 1.0 hr로 단축되었다.

3) 분산제를 첨가한 균질계 반응시 약 2.5~3.0 μm 크기의 코발트 분말이 합성되었으나 Ag/Co 몰 비 5.2×10<sup>-3</sup> 보다 작은 양의 촉매제를 첨가한 경우 약 0.5 μm 크기의 단분산 코발트 분말을 얻을 수 있었다.

4) 본 실험조건에서 촉매제의 첨가량을 조절함으로써 코발트 분말의 입도제어가 가능하였다.

### 참 고 문 헌

- [ 1 ] H.D. Glicksman, "Production of precious metal powders", Ninth ed., Metals Handbook, Ed., Vol. 7 (Powder Metallurgy, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1984) 147.
- [ 2 ] Y. Zeniya, "Precious metals 1986", U. V. Rao, Ed. (IPMI, Allentown, PA, 1986) 409.
- [ 3 ] M. Figlarz, C. Ducamp-Sanguesa, F. Fievet and J.P. Lagier, "Preparation and characterization of monodisperse Co, Ni, Cu, and Ag metal particles of uniform shape", Powder Production and Spray Forming 179 (1992) 172.
- [ 4 ] F. Fievet, J.P. Lagier and M. Figlarz, "Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process", MRS Bulletin, Dec. (1989) 29.
- [ 5 ] M. Ocana, R.R-Clemente and C.J. Sema, "Submicrometer zinc oxide particles: elaboration in polyol medium and morphological characteristic", J. Mater. Res. 10 (1995) 77.
- [ 6 ] R. Zsigmondy and P.A. Thiessen, "Das kolloide gold" (Akad. Verlagsges, Leipzig, 1925).
- [ 7 ] F. Fievet, F. Fievet-Vincent, J.P. Lagier, B. Dumont and M. Figlarz, "Controlled nucleation and growth of micrometre-size copper particles prepared by the polyol process", J. Mater. Chem. 3 (1993) 627.
- [ 8 ] F. Fievet, J.P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin and M. Figlarz, "Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles", Solid State Ionics 32/33 (1989) 198.
- [ 9 ] T. Sugimoto, "Preparation of monodispersed colloidal particles", Adv. Coll. Inter. Sci. 28 (1987) 65.
- [ 10 ] G. Viau, F. Ravel, O. Acher, F. Fievet-Vincent and F. Fievet, "Preparation and microwave characterization of spherical and monodisperse Co<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> particles", J. Appl. Phys. 76 (1994) 6570.
- [ 11 ] Y. Shen, Z. Zhang, B. Zhao, Y. Zhu and L. Hu, "Morphological control of ultrafine nickel powder prepared by chemical reduction in aqueous solution", Fabrication and Characterization of Advanced Materials 2 (1995) 663.
- [ 12 ] Z. Zhang, B. Zhao and L. Hu, "PVP protective mechanism of ultrafine silver powder synthesized by chemical reduction processes", J. Solid State Chem. 121 (1996) 105.