

Preparation of Mono-Disperse Ni Powder for Multilayer Ceramic Capacitor by Solution-Reduction Method

Kang-Min Kim, Jong-Heun Lee,[†] Seon-Mi Yoon,* Yong-Kyun Lee,* Hyun-Chul Lee,* and Jae-Young Choi*

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Materials and Devices Laboratory, Samsung Advanced Institute of Technology, Suwon 440-600, Korea

(Received July 5, 2005; Accepted September 14, 2005)

용액환원법에 의한 MLCC용 단분산 니켈 미분말의 합성

김강민 · 이종훈[†] · 윤선미* · 이용균* · 이현철* · 최재영*

고려대학교 신소재공학부

*삼성종합기술원

(2005년 7월 5일 접수; 2005년 9월 14일 승인)

ABSTRACT

A mono-disperse Ni powders for multilayer ceramic capacitors were prepared in a large scale by solution reduction method using NiSO₄, N₂H₄, and NaOH. The exothermic reactions such as Ni-complex formation between highly concentrated NiSO₄ and N₂H₄ and the reduction of Ni²⁺ into Ni provided thermal energy sufficient for spontaneous solution-reduction reaction. Because well-defined Ni particles could be prepared without external heating, the present method was named as 'auto-thermal method'. The formation of Ni-complex, the precipitation of Ni(OH)₂ gel triggered by NaOH addition, and its reduction into Ni by dissolution-recrystallization route were the reaction mechanism. The preparation of mono-disperse and spherical Ni powder was attributed to uniform distribution of reducing agent (N₂H₄) within Ni(OH)₂ gel due to the decomposition of NiSO₄-N₂H₄ complex.

Key words : Ni powder, Exothermic reduction, Ni-Complex, Mono-disperse powder, Solution reduction

1. 서 론

나노 크기의 니켈 분말은 전기전자, 촉매, 자성, SOFC 용 음극 재료 등으로 이용되기 위해 활발히 연구되고 있다.¹⁻⁴⁾ 특히 100 - 300 nm 크기의 Ni 분말은 MLCC용 내부 전극 재료로 많은 관심을 끌고 있다. 컴퓨터, 이동통신기기 등의 전자기기 소형화에 따라서 MLCC는 고용량화, 고집적화가 진행되고 있으므로,⁵⁻⁸⁾ 니켈 분말의 크기 조절에 의한 MLCC 내부의 금속 전극층 두께 조절이 매우 중요하다.^{5,9,10)}

지금까지 보고된 니켈분말 합성법은 기상합성법,¹¹⁾ Spray pyrolysis,^{12,13)} Solution combustion method,¹⁴⁾ Polyol process,^{15,16)} 용액환원법¹⁷⁻²¹⁾ 등이 있다. 용액환원법은 Ni 염, N₂H₄, NaOH를 이용하여 용액의 상태에서 Ni 미분말을 합성하는 방법으로, 입자의 크기 조절이 용이하고 고순도의 미분말을 경제적인 비용으로 제조할 수 있다는 장점이 있다. 지금까지 보고된 용액환원법의 경우 저농도의

니켈염 수용액을 원료물질로 이용하여 대량생산에 적합하지 않고, 니켈·착물의 분해 및 환원반응을 위해 용액을 외부에서 가열해야 하는 단점이 있다. 본 연구자 등은 고농도의 NiCl₂를 N₂H₄와 반응시켜 착물을 형성하고, 이후에 NaOH를 첨가하여 단분산의 Ni 미분말을 대량으로 생산할 수 있는 방법을 제시한 바 있다.²²⁾ 고농도의 원료물질이 착물(NiCl₂-N₂H₄)을 형성하거나, 환원(Ni²⁺→Ni)될 때 발생하는 반응열을 이용하여 외부로부터 용액을 가열하지 않은 상태에서 자발적으로 Ni 분말이 합성되므로, Ni 미분말의 대량생산에 유리하다.

본 연구에서는 원료물질로 고농도의 NiSO₄ 수용액을 사용하여 위에서 제시된 auto-thermal 방법이 다른 원료물질에도 적용 가능한지를 알아 보았다. 원료용액에 N₂H₄, NaOH를 첨가했을 때의 반응온도, 중간화합물의 상, 모양 등을 관찰하여 NiSO₄로부터 단분산의 Ni 미분말을 합성하는 반응기구를 고찰하였다.

2. 실험 방법

NiSO₄ · 6H₂O(98%, Aldrich), 80% N₂H₄ · H₂O(Extra Pure, Dea Jung Chemical & Metal Co. Ltd., Korea), 50% NaOH

[†]Corresponding author : Jong-Heun Lee
E-mail : jongheun@korea.ac.kr
Tel : +82-2-3290-3282 Fax : +82-2-928-3584

수용액(Chemical Pure, Dae Jung Chemical & Metal Co. Ltd., Korea)을 원료물질, 환원제, 환원보조제로 각각 사용하였다. 화학반응이 진행되는 동안 용액의 온도변화를 컴퓨터에 연결된 열전대(TLOG 1000, Carbolab Co. Ltd., Korea)로 1초 간격으로 측정하였다.

전체 반응 물질들의 몰 비율은 $\text{NiSO}_4/\text{N}_2\text{H}_4/\text{NaOH}=1/5/3$ 으로 고정하였다. 먼저 20 liter 반응기에 10% NiSO_4 수용액 375 g을 넣고 교반하면서 199.9 g의 N_2H_4 를 급격히 가했다. NiSO_4 수용액과 N_2H_4 의 니켈착물 형성에 의한 발열 반응으로 용액의 온도가 55°C 까지 증가한다. 용액이 50°C 로 냉각되었을 때 153.3 g의 50% NaOH 수용액(용액 온도 20°C)을 급격히 첨가하였다. 이후에 용액의 온도는 44°C 까지 감소한 이후 환원반응($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}$)이 진행됨에 따라 49°C 까지 자발적으로 증가했으며, 이후에 다시 상온으로 감소했다. Ni 이 합성되는 반응 종료점은 NaOH 가 첨가된 이후에 반응온도가 감소했다가 증가하여 최고점을 나타내는 지점과 일치했으며, 반응시간은 약 14분 정도 소요되었다. 합성된 니켈분말은 증류수에 6번 세척한 후에 Hood 안에서 건조시켰다. 환원 반응 동안의 중간상의 결정구조를 조사하기 위해 XRD(X'pert, Phillips, Netherlands)를 사용하였고, 니켈 분말의 크기와 표면을 분석하기 위해 SEM (Model S-4300, Hitachi, Tokyo, Japan)을 통해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 NaOH 수용액의 순차적인 투입에 따라 용액의 온도가 변화되는 과정을 나타내고 있다. 반응에서 $\text{NiSO}_4/\text{N}_2\text{H}_4/\text{NaOH}$ 의 비율을 몰비로 1/5/3으로 고정하였다. 10% NiSO_4 수용액에 80% $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 급격히 첨가했을 때, 연보라색의 침전이 형성되었다. 이는 NiSO_4 와 N_2H_4 의 착물형성 반응으로 해석된다. $\text{NiSO}_4\text{-N}_2\text{H}_4$ 착물 형성시의 발열반응에 의하여 용액의 온도가 2분 동

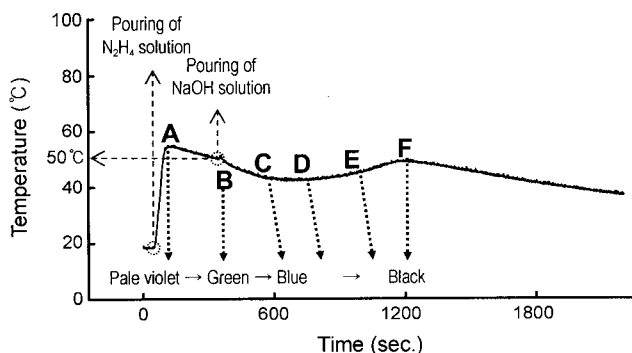


Fig. 1. The evolution of the solution temperature and solution color during the reaction for the solution with the molar ratio of $\text{NiSO}_2/\text{N}_2\text{H}_4/\text{NaOH}=1/5/3$.

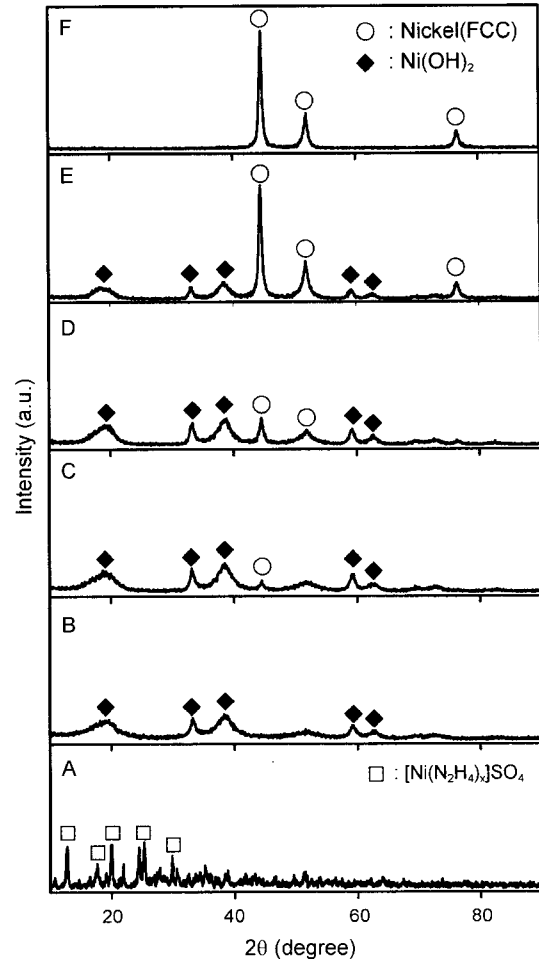
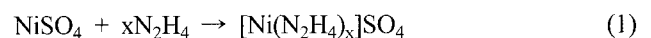


Fig. 2. The crystalline phase of the reaction intermediate during the reaction for the solution with the molar ratio of $\text{NiSO}_4/\text{N}_2\text{H}_4/\text{NaOH}=1/5/3$.

안 55°C 까지 증가했으며, 이후에는 상온의 외기에 의해 용액의 온도가 서서히 감소했다. Fig. 2의 A는 착물의 X선 회절도형을 나타낸다. 대부분의 피크는 $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_x]\text{SO}_4$ (JCPDS Card No. 20-0793)와 일치하였다. 그러나 일부 미확인은 다른 형태의 착염으로 판단된다. 따라서, 연보라 색의 침전은 두 가지 이상의 착염 상태가 혼합되어 있는 것으로 해석된다. 일반적인 착염생성 반응은 아래의 화학식으로 나타낼 수 있다.



N_2H_4 의 투입으로 $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_x]\text{SO}_4$ 이 형성될 때 발생하는 열로 용액의 온도가 55°C 까지 증가한 이후, 용액의 온도가 50°C 로 냉각되었을 때, 상온상태(온도 20°C)의 50% NaOH 를 급격히 첨가했다(Point B). 이후에 화학반응이 자발적으로 진행되면서 용액의 색깔은, 연보라 → 파랑 → 초록 → 검정 순으로 변화되는 것을 관찰할 수 있었다. Ni 염과 N_2H_4 는 착염을 형성하기 쉬우며, 착염내에 N_2H_4 의 함

량이 작을수록 착염의 색깔이 장파장 쪽으로 나타난다고 보고된 바 있다.¹²⁾ 따라서, NaOH의 첨가에 따라, 침전의 색깔이 장파장 쪽으로 변화되는 것은, $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_x]\text{SO}_4$ 착염이 Ni^{2+} 및 N_2H_4 로 분해되는 것을 의미한다. 착염분해에 의해 발생한 Ni^{2+} 이온은 OH^- 농도가 풍부한 알칼리성 용액에서 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 로 침전되는 것을 Fig. 2B의 XRD 도형으로부터 알 수 있다.

이후에 Fig. 1의 C점에서 F점으로 반응이 진행됨에 따라, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 양이 점진적으로 감소하고, Ni의 피크가 커짐을 볼 수 있다(Fig. 2). 순수한 Ni 상이 나타나는 지점은 F 점으로 용액의 온도가 극대점을 나타내는 부분과 일치했다(Figs. 1, 2). 이는 Ni^{2+} 이온이 환원되면서 발생하는 반응열이 용액의 온도를 증가시키고(Fig. 1의 D→F 구간), 환원반응이 더 이상 일어나지 않는 F지점에서부터 발열반응이 일어나지 않으므로 외기에 의해 용액이 냉각되는 것으로 해석할 수 있다(Fig. 1의 F이후).

NaOH 용액을 투입하는 시점의 용액온도는 전체 반응속도를 크게 변화시켰다. 예를 들면, 니켈착염($[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_x]\text{SO}_4$)의 온도가 상온($\sim 20^\circ\text{C}$)로 냉각되었을 때 상온의 NaOH 용액을 투입하게 되면 반응종료까지 24시간 이상이 소요되었다. 그리고, NaOH 용액의 투입 시 반응온도가 증가함에 따라 전체적인 반응시간이 감소되는 경향은 반복적인 실험을 통해 확인되었다. 본 실험에서는 고농도의 NiSO_4 가 N_2H_4 와 착염을 형성할 때 발생하는 반응열로 용액온도가 50°C 이상으로 올라갈 수 있었으며, 이 조건에서 NaOH를 첨가하여 Ni^{2+} 가 Ni로 환원되는 발열반응이 반응의 온

도를 40°C 이상으로 계속해서 유지하는 것이 가능했다. 따라서, 고농도의 원료용액은 대량생산에 적합할 뿐만 아니라, 외부의 열원없이 자발적으로 열을 생성하고 반응시간을 단축시키는 구동력이 된다고 볼 수 있다.

NiCl_2 를 원료물질로 이용하고 $\text{NiCl}_2/\text{N}_2\text{H}_4/\text{NaOH}=1.35/4.35/3.6$ 인 조건에서 Ni 미분말을 제조한 지난 연구의²²⁾ 경우 NaOH를 50°C 에서 투입했으며, Ni 합성을 위해 25분의 반응시간이 소요되었다. 본 실험의 경우 NaOH를 투입한 이후 Ni 합성까지 반응시간이 15분으로 줄어들었다. 본 실험에서 원료물질이 NiSO_4 이고 $\text{NiSO}_4/\text{N}_2\text{H}_4/\text{NaOH}=1/5/3$ 이므로 반응조건이 다소 차이가 나지만, 반응시간이 줄어든 주요 이유는 NaOH 투입전의 용액온도가 55°C 로 약간 높기 때문으로 판단된다.

Fig. 3은 C, E, F점에서 추출한 반응물의 SEM 사진이다. 대부분 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 상태인 C점의 경우 나노 크기의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gel 입자들이 불규칙한 형태로 응집되어 있다(Fig. 3(a)). 이후에 Ni로 환원이 일부 진행된 E점에서 구형의 Ni 분말이 나타나고 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gel의 양은 급격히 감소되었다(Fig. 3(b)). 이것은 구형의 니켈 분말이 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gel의 소비와 더불어 생성됨을 의미한다. 마지막으로 F점의 경우는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gel이 완전히 사라지고 단분산의 Ni 분말만이 존재했다(Fig. 3(c)). X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) 분석을 통해 니켈 분말 표면에 단지 미량의 $(\text{OH})^-$ 이온만이 존재함을 확인했다.

이상과 같이 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 침전에서 단분산의 Ni이 효과적으로 합성되는 이유는 다음과 같이 고찰될 수 있다. NaOH

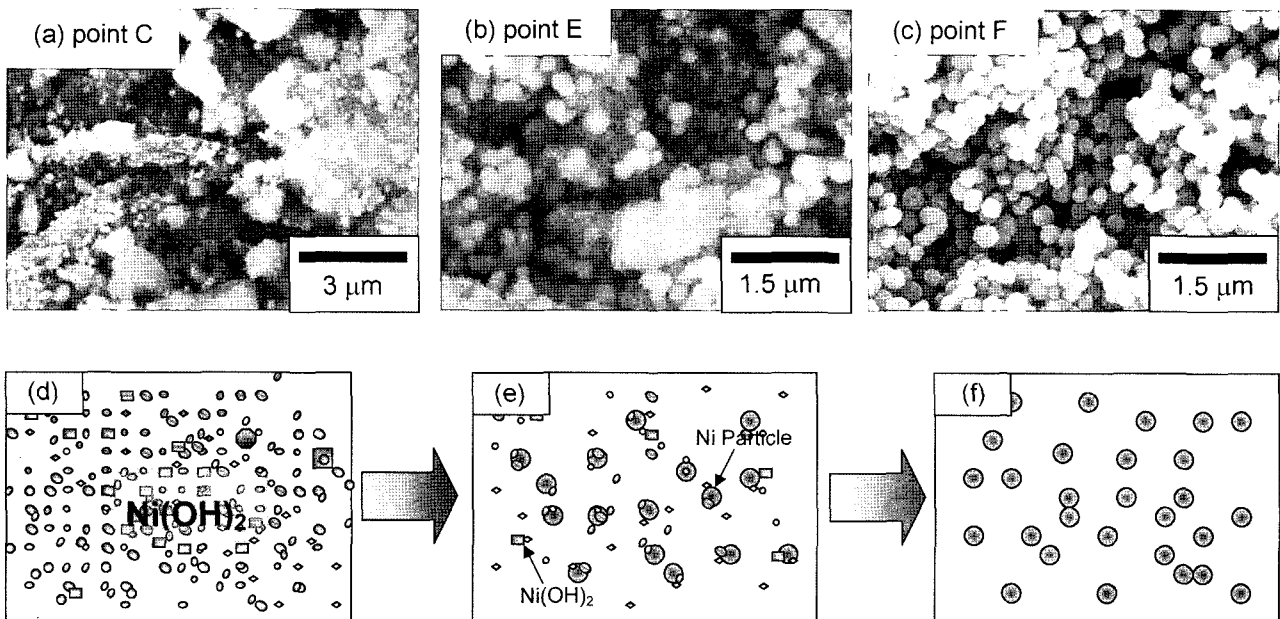
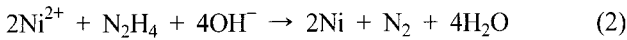


Fig. 3. Scanning electron micrographs of the reaction intermediates (a) at point C in Fig. 1, (b) at point E in Fig. 1, and (c) at point F in Fig. 1 and (d),(e),(f) their schematic diagrams illustrating the formation of spherical Ni particles from uniform nano-scale $\text{Ni}(\text{OH})_2$ precipitate.

의 첨가에 의해 생성된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 침전은 아래의 반응에 의해 환원된다.^{17,23)}



환원을 위해서는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 에서 Ni^{2+} 가 용해(dissolution)되어야 되고, 이후에 N_2H_4 와 OH^- 가 공급되어야 함을 알 수 있다. 니켈착물($[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_x]\text{SO}_4$)이 분해되면서 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gel이 형성되었으므로 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gel 내부에는 N_2H_4 가 균일하게 분포하고 있다. 따라서, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 에서 일부의 Ni^{2+} 가 용해되면 균일하게 분포하고 있는 N_2H_4 , OH^- 와 반응하여 Ni로 환원되는 것으로 이해된다. 매우 높은 농도의 원료물질을 이용할 경우 일반적으로 합성된 분말이 응집하기 쉬운데, 본 연구에서는 입자의 응집이 거의 나타나지 않았다. 이는 본 auto-thermal 방법이 Sugimoto 등이^{24,25)} 제시한 gel-sol 기구와 유사한 원리로 Ni 분말을 합성하기 때문으로 판단된다. Gel-sol법은 응축된 금속수산화물 gel이 용해 및 재결정의 과정을 거쳐 단분산의 금속 또는 금속산화물 sol로 합성되는 방법이다. 전구체인 고상 gel이 network를 이루고 있는 상태에서 화학반응이 일어나므로, 고상의 network가 반응이 진행되는 동안 생성된 입자끼리의 응집을 막는 역할을 한다. 따라서, gel-sol 기구를 이용할 경우, 고농도의 원료물질을 이용하고도 분말의 응집을 효과적으로 막을 수 있다. 본 연구에서도 N_2H_4 , OH^- 가 균일하게 분포된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gel network이 골격구조를 이루고 있는 상태에서 용해-재결정 기구로 Ni 분말이 합성되기 때문에 응집에 되지 않는 구형의 분말이 합성되는 것으로 판단된다.

B점에서 첨가되는 NaOH 용액의 온도와 투입방법이 Ni 분말의 특성에 미치는 영향을 조사했다. 상온의 NaOH 용액 대신 50°C의 NaOH 용액을 첨가한 결과 니켈 분말의 크기와 형태는 변화가 없었다. 상온의 NaOH 용액을 급격히 첨가하지 않고 서서히 적하(dropping)했을 경우에는 Ni 입자의 입도분포가 넓어짐을 확인했다. 이는 NaOH의 투입에 의해 니켈착물의 분해, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gel의 합성, 용해-재결정에 의한 Ni로의 환원 등의 연속적인 반응으로 Ni 미분말이 합성되기 때문에, NaOH가 시간을 두고 투입되었을 경우 핵생성 및 성장과정이 분리되지 못하기 때문으로 해석된다. 따라서, 50°C에서 NaOH 용액을 급격히 첨가하는 것이 단분산의 Ni 미분말을 합성하는데 중요함을 알 수 있었다.

NiCl_2 를 이용한 지난 연구에서²²⁾ $\text{NiCl}_2/\text{N}_2\text{H}_4$ 비가 1/3.3, 1/4, 1/12로 증가함에 따라 입자의 크기가 203, 150, 87 nm로 감소함을 관찰했다. 이는 환원제의 역할을 하는 N_2H_4 양이 증가할수록 핵생성이 촉진되는 것으로 해석되었다. $\text{NiSO}_4/\text{N}_2\text{H}_4=1/5$ 인 본 실험의 경우 Ni 미분말의 평균입경이 262 nm로 나타났다. 환원제인 N_2H_4 양이 많음에도 불구하고 입자의 크기가 크게 나타난 것은 1) NiSO_4 를 원

료물질로 이용했을 경우 환원반응이 늦어지거나, 2) NiCl_2 원료 물질 내에 핵생성을 촉진하는(쉽게 환원되는) 극미량의 불순물이 포함되어 있기 때문으로 해석된다. 고배율의 SEM 사진 비교를 통해 NiSO_4 를 이용하여 제조된 Ni 미분말이 NiCl_2 로부터 제조된 Ni 미분말보다 매끄러운 표면을 가지는 것을 관찰하였다. 이는 NiSO_4 를 이용하여 분말특성이 우수한 Ni 미분말을 대량으로 합성할 수 있음을 보여준다.

이상의 실험에서 고농도의 NiSO_4 의 착염생성 및 환원시에 발생하는 발열반응을 이용하여 용액의 가열없이 고순도, 단분산의 Ni 분말을 대량으로 합성할 수 있음을 관찰했다. 본 auto-thermal 방법은 고용량, 초소형의 차세대 MLCC용 Ni 미분말을 합성하는데 있어 매우 효과적인 방법이며, NiCl_2 및 NiSO_4 등의 경제적인 원료물질을 이용할 수 있는 장점이 있다.

4. 결 론

고농도의 NiSO_4 수용액에 N_2H_4 , NaOH를 인가하는 용액환원법으로 단분산의 구형 Ni 미분말을 대량으로 합성했다. 반응의 진행을 위해 용액을 가열하는 기존의 용액 환원법과 달리, Ni-착염의 생성 및 Ni^{2+} 의 환원반응에서 발생하는 반응열을 이용하여 용액의 가열없이 자발적으로 용액환원 반응이 종료되는 auto-thermal 방법을 이용했다. 반응의 진행에 따라 용액의 온도변화, 중간생성물의 결정상 및 모양을 분석했으며, 이로부터 (1) 니켈착물($[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_x]\text{SO}_4$)의 형성, (2) 착물의 분해 및 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 합성, (3) Ni^{2+} 의 용해 및 Ni로의 환원재결정 순으로 반응이 진행됨을 관찰하였다. 고농도의 원료물질을 이용했음에도 불구하고, 입자의 응집이 작고 단분산의 Ni 분말을 합성할 수 있는 이유는 니켈착물($[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_x]\text{SO}_4$) 분해에 의해 환원제인 N_2H_4 가 균일하게 분포했고, gel-sol 기구에 의해 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gel network가 Ni 입자의 응집을 방지하는 역할을 했기 때문으로 판단된다.

REFERENCES

1. C. M. Liu, W. L. Liu, S. H. Hsieh, T. K. Tsai, and W. J. Chen, "Interfacial Reaction of Electroless Nickel Thin Films on Silicon," *Appl. Surf. Sci. Phys.*, **243** 259-64 (2005).
2. D. J. Huang, T. Sambaisah, and C. H. Cheng, "Nickel-Catalysed Cocyclootrimerization of Oxa- and Azarbenzonorbornadienes with Alkynes: Reaction with Multiple Synthetic Application," *New J. Chem.*, 1147-49 (1998).
3. S. Amoroso, G. Ausanio, C. de Lisio, V. Iannotti, M. Vitiello, X. Wang, and L. Lanotte, "Synthesis Nickel Nanoparticles and Nanoparticles Magnetic Films by Femtosecond Laser Ablation in Vacuum," *Appl. Surf. Sci.*, **247** 71-5 (2005).

4. W. Z. Zhu and S. D. Deevi, "A Review on the Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Mater. Sci. Eng. A*, **362** 228-39 (2003).
5. H. Kishi, Y. Mizuno, and H. Chaozono, "Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present, and Future Perspectives," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** 1-15 (2003).
6. Y. Sakabe and T. Reynolds, "Base-Metal Electrode Capacitors," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **81** [10] 24-6 (2001).
7. S. Sato, Y. Nakano, A. Sato, and T. Nomura, "Mechanism of Improvement of Resistance Degradation in Y-Doped BaTiO₃ Based MLCCs with Ni Electrodes under Highly Accelerated Life Testing," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19** 1061-65 (1999).
8. J. G. Pepin, W. Borland, P. O'Callaghan, and R. J. S. Young, "Electrode-Based Causes of Delaminations in Multilayer Ceramic Capacitors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [12] 2287-91 (1989).
9. J.-Y. Lee, J.-H. Lee, S.-H. Hong, Y. K. Lee, and J.-Y. Choi, "Coating BaTiO₃ Nanolayers on Spherical Ni Powders for Multilayer Ceramic Capacitor," *Adv. Mater.*, **15** 1655-57 (2003).
10. J.-Y. Lee, S.-H. Hong, J.-H. Lee, Y. K. Lee, and J.-Y. Choi, "Uniform Coating of Nanometer-Scale BaTiO₃ Layer on Spherical Ni Particles via Hydrothermal Conversion of Ti-Hydroxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [2] 303-07 (2005).
11. J.-H. Hwang, V. P. Dravid, M. H. Teng, J. J. Host, B. R. Elliott, D. L. Johnson, and T. O. Mason, "Magnetic Properties of Graphically Encapsulated Nickel Nano Crystals," *J. Mater. Res.*, **12** [4] 1076 (1997).
12. S. Stopić, J. Nedeljković, S. Rakočević, and D. Uskoković, "Influence of Additives on the Properties of Spherical Nickel Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *J. Mater. Res.*, **14** [7] 3059-65 (1999).
13. B. Xia, I. W. Lenggoro, and K. Okuyama, "The Roles of Ammonia and Ammonium Bicarbonate in the Preparation of Nickel Particles from the Nickel Chloride," *J. Mater. Res.*, **15** [10] 2157-66 (2000).
14. C.-H. Jung, S. Jalota, and S. B. Bhaduri, "Quantitative Effects of Fuel on the Synthesis of Ni/NiO Particles Using a Microwave-Induced Solution Combustion Synthesis in Air Atmosphere," *Mater. Lett.*, **59** 2426-32 (2005).
15. F. Fiévet, J. P. Lagier, and M. Figlarz, "Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer, and Submicrometer Sizes by the Polyol Process," *MRS. Bull.*, **14** 29-33 (1989).
16. V. Viau, F. Fiévet-Vincent, and F. Fiévet, "Nucleation and Growth of Bimetallic CoNi and FeNi Monodisperse Particles Prepared in Polyols," *Solid State Ionics*, **84** 259-70 (1996).
17. D.-H. Chen and S.-H. Wu, "Synthesis of Nickel Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsion," *Chem. Mater.*, **12** 1354-60 (2000).
18. Y. D. Li, C. W. Li, H. R. Wang, L. Q. Li, and Y. T. Qian, "Preparation of Nickel Ultrafine Powder and Crystalline Film by Chemical Control Reduction," *Mater. Chem. and Phys.*, **59** 88-90 (1999).
19. Z. Gui, R. Fan, W. Mo, X. Chen, L. Yang, and Y. Hu, "Synthesis and Characterization of Reduced Transition Metal Oxides and Nanophase Metals with Hydrazine in Aqueous Solution," *Mater. Res. Bull.*, **38** 169-76 (2003).
20. J. Gao, F. Guan, Y. Zhao, W. Yang, Y. Ma, X. Lu, J. Hou, and J. Kang, "Preparation of Ultrafine Nickel Powder and Its Catalytic Dehydration Activity," *Mater. Sci. Communication*, **71** 215-19 (2001).
21. R. S. Sapiieszko and E. Matijević, "Preparation of Well Defined Colloidal Particles by Thermal Decomposition of Metal Chelates: II. Cobalt and Nickel," *Corrosion-Nace*, **36** [10] 522-30 (1980).
22. J.-Y. Choi, Y.-K. Lee, S.-M. Yoon, H. C. Lee, B.-K. Kim, J. M. Kim, K.-M. Kim, and J.-H. Lee, "A Chemical Route to Large-Scale Preparation of Spherical and Mono-Disperse Ni Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, in press.
23. A.-G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, and M. M. Bettahar, "Study of Support Effects on the Reduction of Ni²⁺ Ions in Aqueous Hydrazine," *Langmuir*, **20** 208-13 (2004).
24. T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu, "Synthesis of Uniform TiO₂ Nanoparticles by Gel-Sol Method: 3. Formation Process and Size Control," *J. Colloid Interface Sci.*, **259** 43-52 (2003).
25. A. Muramatsu and T. Sugimoto, "Synthesis of Uniform Spherical Cu₂O Particles from Condensed CuO Suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, **189** 167-73 (1997).