

Synthesis of Ag-Pd Alloy Nanoparticles by Chemical Reduction Method

Won Sik Seo, Yun Do Kim, Il Yeop Choung, Ho Seok Lee, and Ki Chang Song[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, Chungnam 320-711, Korea

(Received January 24, 2006; Accepted April 18, 2006)

화학환원법을 이용한 Ag-Pd 합금 나노분말의 합성

서원식 · 김윤도 · 정일엽 · 이호석 · 송기창[†]

건양대학교 화공생명학과

(2006년 1월 24일 접수; 2006년 4월 18일 승인)

ABSTRACT

Ag-Pd alloy nanoparticles were prepared by a chemical reduction method using hydrazine (N_2H_4) as a reductant in $AgNO_3$ and $Pd(NO_3)_2$ aqueous solutions. Characterization of these particles by X-ray powder diffraction revealed a bimetallic and crystalline silver-palladium alloy. The average size of the particles was influenced not by the reductant (N_2H_4) concentration, but the concentration of the starting materials ($AgNO_3$ and $Pd(NO_3)_2$).

Key words : Ag-Pd, Hydrazine, Chemical reduction, Nanoparticle

1. 서 론

Silver-Palladium(Ag-Pd) 합금 분말은 전자산업에서 널리 사용되고 있으며, 특히 적층 세라믹 콘덴서(Multi-Layer Ceramic Capacitors, MLCC)의 내부 전극 재료로서 크게 주목받고 있다.¹⁻³⁾ MLCC 공정에서 Ag-Pd 합금 분말은 Pd의 높은 용융점(1550°C)에 기인된 우수한 열적 성능과 수분 및 전기장의 존재 하에서 Ag 원자의 이동을 지연시키는 특성 때문에 순수한 Ag 분말보다 선호되고 있다.^{4,5)} MLCC 공정에서 Ag와 Pd의 질량비가 7:3인 합금 분말이 가장 선호되는데 이는 이 조성이 가격과 물성의 두 측면에서 가장 최적의 조성이기 때문이다.⁴⁾ MLCC 전극의 특성을 좌우하는 것은 그 구성의 대부분을 차지하는 분말의 특성으로 전극이 좋은 특성을 갖기 위해서는 분말의 크기 분포가 균일하여야 하며, 또한 분말의 분산성을 높이기 위하여 구형의 형상을 가져야 한다.^{6,7)}

Ag-Pd 합금 분말의 제조법은 기상을 이용한 제조법, 액상을 이용한 제조법과 기계적 제조법으로 나눌 수 있다. 기상을 이용한 대표적인 제조법은 가스증발-응축법과 기상환원법 등으로 나누어지며, 액상을 이용한 제조법에는 화학환원법과 분무건조법 등이 있으며, 또한 기계적인 힘을 이용한 기계적 분쇄법이 있다.⁸⁾ 일반적으로 액상을 이

용한 제조법은 기상을 이용한 제조법보다 균일한 분말을 생산할 수 있고, 또한 저가의 장치비로 분말을 제조할 수 있는 장점을 가지고 있지만 개개 입자의 응집경향이 매우 강하며, 입자형상이 다소 불규칙하다는 단점이 있다. 한편 기계적 제조법은 제조공정상에서 발생하는 불순물의 혼입에 문제점이 있고 응집화 현상이 심한 반면 여러 성분을 쉽게 혼합할 수 있는 장점이 있다. 반면에 기상반응을 통한 제조법은 제조분말의 입자크기의 균일성이 좋고 고순도의 입자를 제조할 수 있으며 입자의 응집 현상을 방지할 수 있으나, 실험 장치비가 비싸다는 단점이 있다.⁸⁾

본 실험에서는 액상합성법의 일종인 화학환원법을 이용하여 Ag-Pd 합금 분말을 제조하려고 한다. 화학환원법은 금속염의 출발물질을 환원제를 사용하여 강력한 환원 반응에 의해서 금속분말을 생성하는 방법이다.⁹⁾ 여기에 쓰이는 환원제로는 γ -radiation,¹⁰⁾ hydrazine,¹¹⁾ sodium borohydride¹²⁾가 주로 사용되고 있다. 지금까지 여러 연구자들에 의해 화학환원법에 의해 Ag-Pd 합금 분말이 제조되었지만, 이 과정 중 환원제의 첨가량 변화와 출발물질의 농도 변화가 생성된 분말의 특성에 미치는 영향에 관해서는 거의 연구되지 않았다.

본 연구에서는 제조단가가 싸고 대량생산이 가능한 화학환원법을 사용하여 Ag-Pd 합금 분말을 제조 시 환원제인 hydrazine첨가량 변화가 분말의 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 출발물질인 $AgNO_3$ 와 $Pd(NO_3)_2$ 수용액의 농도 변화가 생성된 입자의 크기와 형상에 미치는 영향을 조사하였다.

[†]Corresponding author : Ki Chang Song

E-mail : songkc@konyang.ac.kr

Tel : +82-41-730-5193 Fax : +82-41-736-4078

2. 실험 방법

2.1. 화학환원법에 의한 Ag-Pd 합금 분말의 제조

본 실험에서는 출발물질로 AgNO₃(Junsei Chemical, 99.5%)와 Pd(NO₃)₂·nH₂O(Kojima Chemical, 99%)를 사용하였고 환원제로서 hydrazine(N₂H₄, Aldrich 98%)을 사용하였다. 일정한 양의 AgNO₃와 Pd(NO₃)₂·nH₂O에 증류수를 가하여 혼합 수용액 20 ml를 제조하였다. 이때 Ag와 Pd의 질량비가 7:3이 되도록 용액중의 금속의 양분 비를 조절하였다. 이렇게 제조된 AgNO₃와 Pd(NO₃)₂·nH₂O 혼합 수용액에 다양한 농도의(0.26 M, 0.52 M, 0.86 M, 1.72 M) hydrazine 수용액 10 ml씩을 20°C로 유지된 항온조 내에서 서서히 첨가시키면 수용액 내에서 환원반응이 진행되면서 Ag-Pd 입자가 생성되며, 제조된 수용액은 colloid상태가 된다. 1 h 동안 반응시켜 얻어진 Ag-Pd 수용액을 증류수로 세척한 후 7,500 rpm에서 30 min 동안 원심분리시켜 Ag-Pd 침전물을 얻었으며, 이 침전물을 100°C의 건조 오븐에서 1 day 동안 건조시킨 후 막자사발로 분쇄하여 미분말을 제조하였다.

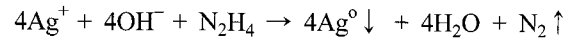
2.2. 분말특성 분석

얻어진 분말의 결정상은 X-선회절 분석기(D/Max-, Rigaku)를 사용하여 회절각 30-80° 범위에서 X-선회절 분석을 행하였다. 분말의 모양, 크기 및 분포상태는 주사전자현미경(XL30SFEG, Philips)과 투과전자현미경(CM20, Philips)을 이용하여 관찰하였다. 또한 생성분말 중의 Ag와 Pd의 질량비가 7:3이 되는지는 EDS(535M, Philips)를 통하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 환원제 첨가량이 Ag-Pd 합금 분말의 특성에 미치는 영향

AgNO₃와 Pd(NO₃)₂를 출발물질로 하여 환원제로 hydrazine(N₂H₄)을 사용 시 다음과 같은 반응에 의해 Ag-Pd 합금 분말이 형성되는 것으로 알려져 있다.²⁾



본 연구에서는 AgNO₃와 Pd(NO₃)₂가 각각 0.18 M, 0.08 M의 농도로 조절되어 용해되어 있는 pH 1.60의 혼합 수용액 20 ml에 다양한 농도의(0.26 M, 0.52 M, 0.86 M, 1.72 M) hydrazine 수용액 10 ml를 첨가해 위의 반응에 의해 Ag-Pd 합금 분말을 제조하였다.

본 실험에서 생성된 분말들이 Ag 분말과 Pd 분말의 단순한 혼합물인지 또는 목표로 하였던 Ag-Pd의 합금분말인지의 여부를 확인하기 위해 XRD 분석을 행하였다. Fig. 1은 AgNO₃와 Pd(NO₃)₂가 각각 0.18 M, 0.08 M의 농도로 조절되어 용해되어 있는 혼합 수용액 20 ml에 각각 0.26 M, 0.52 M, 0.86 M, 1.72 M로 다양하게 농도가 조절된 hydrazine 수용액 10 ml를 첨가해 생성된 분말들을 100°C에서 건조하여 회절각 30-80° 범위에서 측정된 XRD 패턴이다. 분석결과 환원제 첨가량에 상관없이 모든 조성에서 제조된 분말들은 Ag나 Pd의 단일 금속의 결정피크를 나타내지 않았다. 이때 얻어진 Ag-Pd 합금 분말은 화합물 형태로서 Ag나 Pd 순수 분말의 결정 피크와는 약간 다른 것을 알 수 있는데,^{13,14)} 이것은 분말이 각각의 상으로 존재하는 것이 아니고 합금된 형태로 존재하는 것을

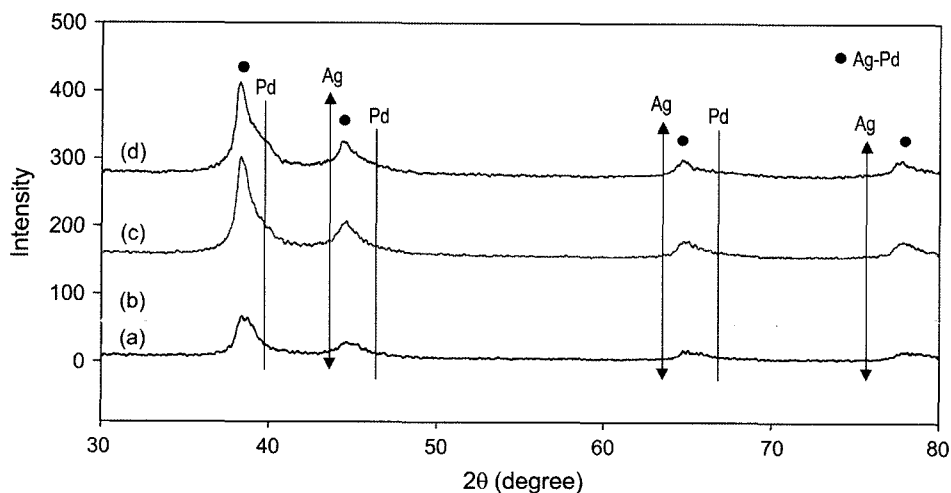


Fig. 1. XRD patterns of Ag-Pd alloy powders prepared with 10 ml of different N₂H₄ aqueous solutions; (a) 0.26 M, (b) 0.52 M, (c) 0.86 M, and (d) 1.72 M.

의미한다. 한편 Goia 등¹⁵⁾에 의하면 두 성분의 금속염이 환원제에 의해 복합 금속분말을 형성 시 합성조건에 따라 불균일한 상 혹은 균일 상의 복합분말이 형성되게 된다. 즉, 두 금속이온의 산화환원 전위가 큰 차이가 날 경우, 먼저 큰 산화환원 전위를 갖는 금속종이 침전이 되어 복합분말의 중심부를 형성하며, 작은 산화환원 전위를 갖는 금속종은 나중에 침전되어 복합분말의 주위를 형성하여 불균일한 이성분의 복합분말이 얻어진다. 반면에 두 금속이온의 산화환원 전위가 비슷할 경우에는 두 금속이온이 비슷한 속도로 침전이 되어 균일한 복합분말을 형성하게 된다. 본 연구에서의 Ag^+ , Pd^{2+} 금속이온은 비슷한 산화환원 전위를 가지므로¹⁵⁾ Fig. 1에서처럼 균일한 Ag-Pd의 합금분말을 형성한다고 판단된다. 또한 이 그림에서 모든 분말들은 비교적 넓은 폭을 가진 약한 강도의 결정 피크를 나타내어 결정 크기가 나노입자의 크기임을 예측할 수 있다.¹⁶⁾

Fig. 2는 $AgNO_3$ 와 $Pd(NO_3)_2$ 가 각각 0.18 M, 0.08 M의 농도로 조절되어 용해되어 있는 혼합 수용액 20 ml에 각각 0.26 M, 0.52 M, 0.86 M, 1.72 M로 다양하게 농도가 조절된 hydrazine 수용액 10 ml를 첨가해 제조된 분말의 SEM 관찰결과로 환원제의 첨가량에 상관없이 입자의 크기는 15–25 nm로 크게 변화하지 않았으며, 입자들이 심하게 응집되어 있음을 관찰할 수 있었다. 본 연구에서 hydrazine 첨가량에 상관없이 입자의 크기가 크게 변하지 않음은 기

존의 핵생성-성장이론¹⁷⁾에 의해 설명이 가능하다. 환원제인 hydrazine의 첨가에 의해 생성된 Ag-Pd 금속 핵은 출발물질 중의 Ag^+ 와 Pd^{2+} 이온이 이미 생성된 핵에 계속적으로 응집되는 성장 반응에 의해 입자가 성장하게 된다. 그러나 본 연구에서 첨가된 hydrazine의 양은 출발물질의 농도에 비해 비교적 과량이므로, Ag^+ 와 Pd^{2+} 이온이 핵생성 반응에 의해 이미 거의 소모되어 성장 반응에 참여하지 못하므로 hydrazine의 양 변화에도 불구하고 최종 입자의 크기에는 큰 변화가 없다고 사료된다. 한편 이 분말의 크기는 Delarue 등³⁾이 $AgNO_3$ 와 $Pd(NO_3)_2$ 수용액의 화학환원에 의해 얻은 분말의 크기 300–400 nm 보다 적은데, 이는 Delarue 등의 실험에서 보다 본 연구에서의 출발물질의 농도가 적기 때문이다.

3.2. 출발물질의 농도 변화가 생성된 Ag-Pd 합금 분말의 특성에 미치는 영향

Fig. 3은 출발물질인 $AgNO_3$ 와 $Pd(NO_3)_2$ 농도를 변화시킨 다양한 수용액 20 ml에 일정조건인 0.86 M hydrazine 수용액 10 ml를 첨가하여 제조된 분말을 100°C에서 건조하여 회절각 30–80° 범위에서 XRD분석을 행한 결과이다. 분석결과 각 조성에서 제조된 분말은 Ag나 Pd의 단일 금속 성분의 결정피크 없이 Ag-Pd 합금 분말의 고유의 결정 피크를 나타냄을 알 수 있다. 이것은 출발물질의 농도 변화에 의해 얻어진 모든 분말이 Ag나 Pd의 단일

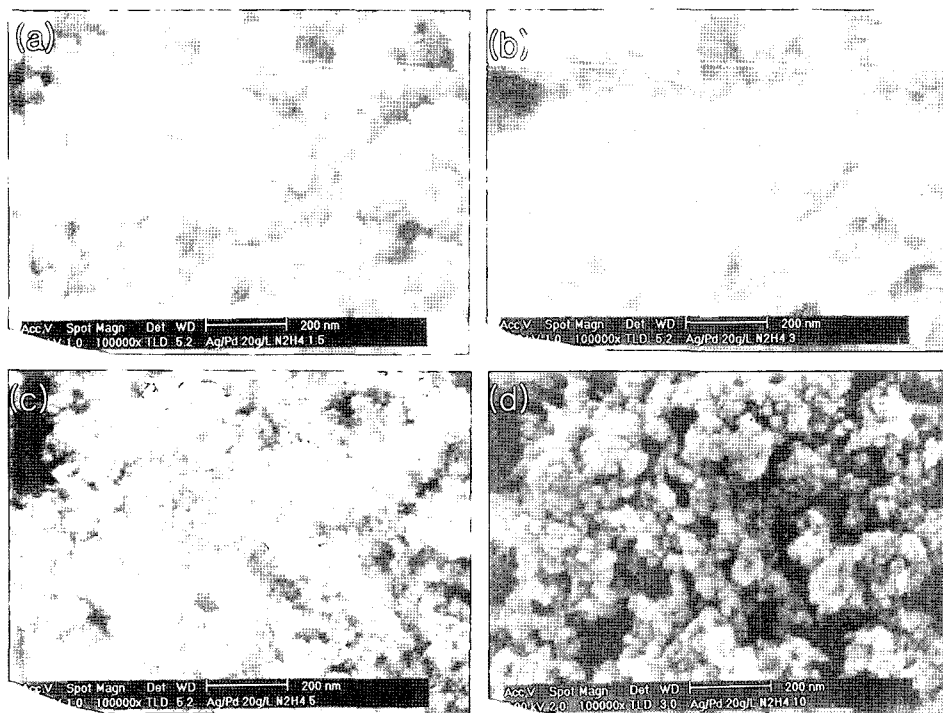


Fig. 2. SEM images of Ag-Pd alloy powders prepared with 10 ml of different N_2H_4 aqueous solutions; (a) 0.26 M, (b) 0.52 M, (c) 0.86 M, and (d) 1.72 M.

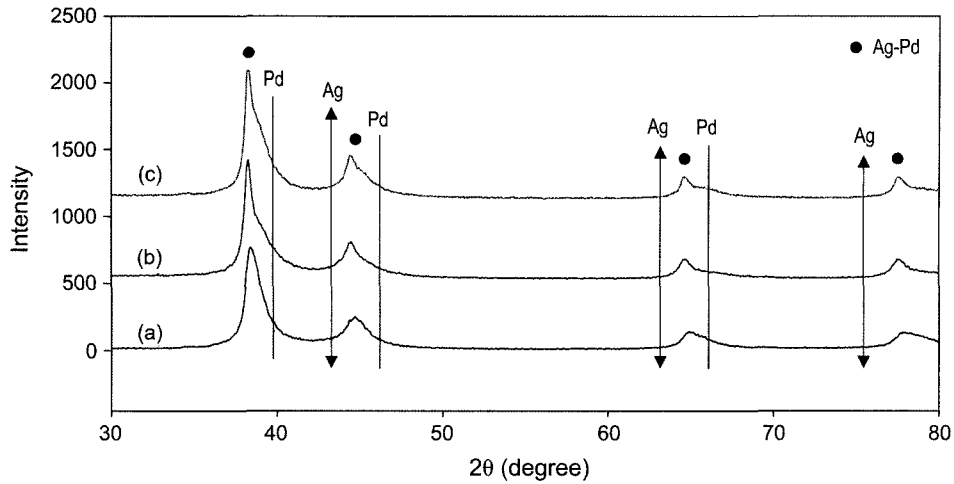


Fig. 3. XRD patterns of Ag-Pd alloy powders prepared with different concentrations of starting materials; (a) $\text{AgNO}_3 = 0.09 \text{ M}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 0.04 \text{ M}$, (b) $\text{AgNO}_3 = 0.45 \text{ M}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 0.20 \text{ M}$, and (c) $\text{AgNO}_3 = 0.90 \text{ M}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 0.40 \text{ M}$.

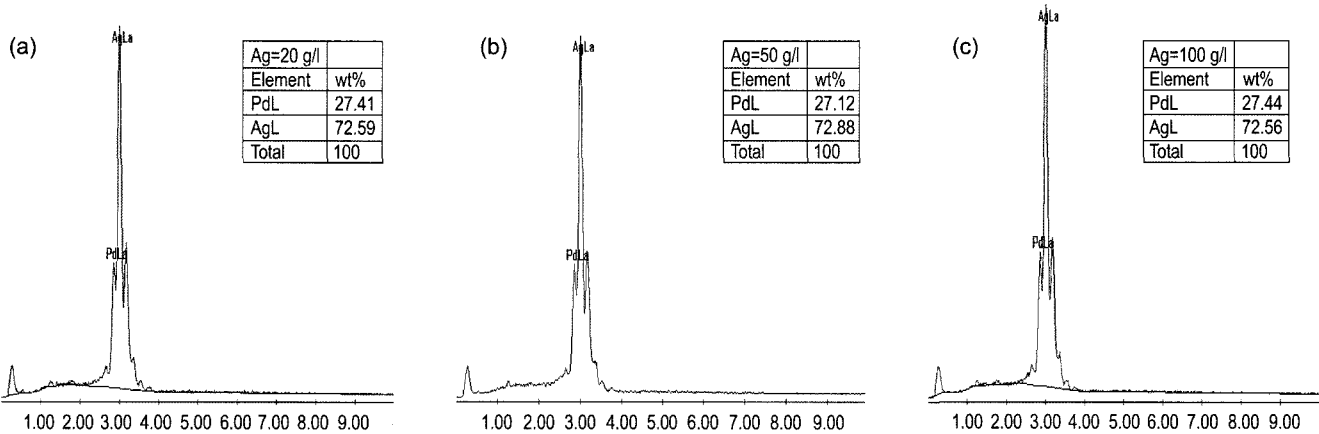


Fig. 4. EDS images of Ag-Pd alloy powders prepared with different concentrations of starting materials; (a) $\text{AgNO}_3 = 0.18 \text{ M}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 0.08 \text{ M}$, (b) $\text{AgNO}_3 = 0.45 \text{ M}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 0.20 \text{ M}$, and (c) $\text{AgNO}_3 = 0.90 \text{ M}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 0.40 \text{ M}$.

성분의 혼합물이 아니라 Ag-Pd의 합금형태로 되어 있음을 의미한다.

Fig. 4는 출발물질인 AgNO_3 와 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도를 다양하게 변화시킨 수용액 20 ml에 0.86 M, 1.72 M, 3.44 M로 각각 농도가 조절된 hydrazine 수용액 10 ml를 첨가해 제조된 분말 중의 Ag와 Pd 성분의 질량비를 알아보기 위해 EDS분석을 한 것으로 모든 조성의 분말에서 Ag와 Pd의 질량비가 약 7:3인 것을 알 수 있다. 이 결과는 출발용액에서의 Ag와 Pd의 질량비 7:3이 최종 분말에서도 그대로 유지됨을 의미한다.

Fig. 5는 Fig. 3의 출발물질의 농도변화에 따라 제조된 분말의 미세구조를 관찰한 SEM 측정결과로 출발물질의 농도가 적은 (a), (b)의 경우에는 [각각 ($\text{AgNO}_3 = 0.09 \text{ M}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 0.04 \text{ M}$), ($\text{AgNO}_3 = 0.18 \text{ M}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 0.08 \text{ M}$)] 입자의 크기가 15–25 nm로 작은 반면, 출발물질의 농도

가 큰 (c)의 경우에는 ($\text{AgNO}_3 = 0.45 \text{ M}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 0.20 \text{ M}$) 입자의 성장이 일어나 입자의 크기가 30–50 nm로 측정되었다. 또한 (d)의 출발물질이 고농도의 경우에는 ($\text{AgNO}_3 = 0.90 \text{ M}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 0.40 \text{ M}$) 생성된 입자의 크기는 40–60 nm로 비교적 큰 크기의 입자가 얻어짐을 알 수 있다. 또한 모든 농도의 분말에 있어 입자사이의 심한 응집이 관찰되었다. 이 결과는 출발물질의 농도를 조절함에 의해 Ag-Pd 합금 분말의 평균크기를 20 nm로부터 50 nm로 조절할 수 있음을 의미한다. 한편 출발물질의 농도가 커짐에 따라 생성된 분말의 크기가 커지는 현상은 앞에서 설명한 핵생성-성장이론¹⁷⁾에 의해 설명이 가능하다. 즉, 출발물질의 농도가 커질수록 환원제인 hydrazine 일정 첨가량에 의해 핵을 생성하지 못한 Ag^+ 와 Pd^{2+} 이온의 양이 많아지므로, 이 이온들이 이미 생성된 핵에 계속적으로 응집하여 성장이 일어나므로 분말의 크기가 커진다고 사

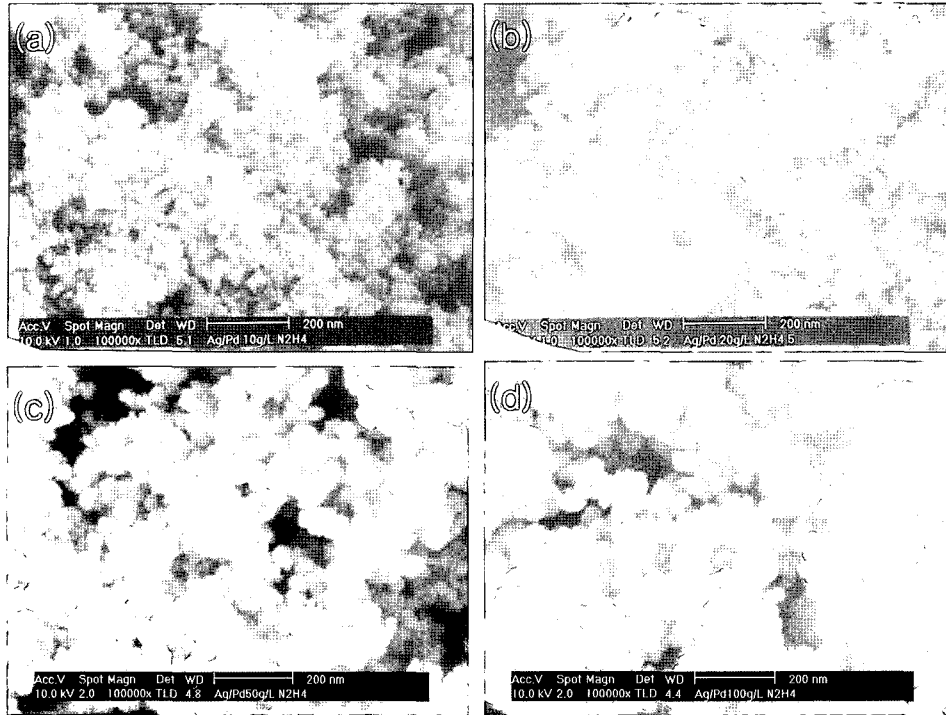


Fig. 5. SEM images of Ag-Pd alloy powders prepared with different concentrations of starting materials; (a) $\text{AgNO}_3 = 0.09 \text{ M}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 0.04 \text{ M}$, (b) $\text{AgNO}_3 = 0.18 \text{ M}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 0.08 \text{ M}$, (c) $\text{AgNO}_3 = 0.45 \text{ M}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 0.20 \text{ M}$, and (d) $\text{AgNO}_3 = 0.90 \text{ M}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 0.40 \text{ M}$.

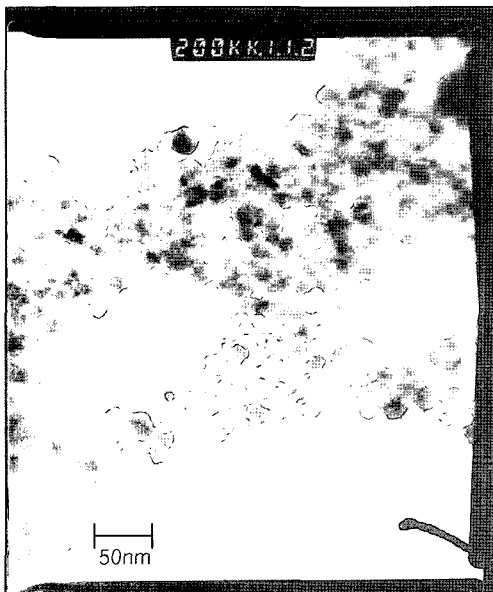


Fig. 6. TEM image of Ag-Pd alloy powders prepared by a chemical reduction method.

료된다.

Fig. 6은 AgNO_3 와 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도를 각각 0.18 M, 0.08 M로 조절한 혼합 수용액 20 ml에 0.86 M hydrazine 수용액 10 ml를 첨가해 제조된 분말의 TEM 사진으로 3-

5 nm 크기의 일차입자들과 이 일차입자들이 응집되어 생긴 15-25 nm 크기의 이차입자들이 혼재되어 있는 넓은 입자 크기 분포를 보였다. 이 결과는 Huang 등²⁾이 AgNO_3 와 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 를 출발물질로 하고, 환원제로 formaldehyde를 사용하여 얻은 Ag-Pd 합금 일차입자의 크기 6-7 nm 보다는 일차입자의 크기가 약간 작은 경향을 보였다. 또한 Silvert 등⁴⁾이 AgNO_3 와 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 를 출발물질로 하고, 환원제로 ethylene glycol을 사용 시 얻은 14 nm 크기의 균일한 단분산 분말들보다는 일차입자의 크기는 작으나, 크기 분포가 넓은 경향을 보였다. 이는 환원제 종류의 변화가 일차입자의 크기에 영향을 미치는 것으로 사료되며, 또한 Silvert 등의 연구에 비해 본 연구에서의 입자 크기 분포가 넓은 현상은 Silvert 등의 연구에서는 계면활성제로서 PVP(polyvinyl pyrrolidone)를 사용하여 생성된 일차입자의 표면에 PVP를 흡착시켜 일차입자들 사이의 응집을 억제하여 이차입자의 생성을 방지했기 때문으로 추정된다.

4. 결 론

화학환원법에 의해 AgNO_3 와 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 을 출발물질로 하여 환원제(hydrazine)의 양과 출발물질의 농도 변화에 따라 Ag-Pd 합금 분말을 제조한 결과 다음과 같은 결론을

얻을 수 있었다.

1. 출발물질인 AgNO_3 와 $\text{Pd(NO}_3)_2$ 수용액에 환원제인 hydrazine을 첨가하여 반응시켜 Ag나 Pd의 단일 금속 성분이 없는 Ag-Pd 합금 나노분말을 합성할 수 있었다.

2. Ag-Pd 합금 분말의 SEM 측정 결과 환원제 첨가량에 따라 입자의 크기는 크게 변화되지 않고 대략 20 nm로 크기가 일정한 것을 확인할 수 있었다. 반면 출발물질인 AgNO_3 와 $\text{Pd(NO}_3)_2$ 의 농도가 커질수록 입자의 크기는 50 nm로 성장이 일어났으며, 모든 출발물질의 농도에서 입자사이의 응집이 심하게 일어났다.

3. 출발물질의 농도변화에 의해 합성된 Ag-Pd 합금 분말의 EDS분석 결과 각각의 농도에서 합성된 분말의 Ag와 Pd의 질량비는 약 7:3으로, 출발용액에서의 Ag와 Pd의 질량비가 최종 분말에서도 유지되었다.

REFERENCES

1. J. C. Lin and W. Wu, "On the Sintering of Mixed and Alloyed Silver-Palladium Powders from Chemical Coprecipitation," *Mater. Chem. Phys.*, **40** 110-18 (1995).
2. C. Y. Huang, H. J. Chiang, J. C. Huang, and S. R. Sheen, "Synthesis of Nanocrystalline Ag-Pd Alloys by Chemical Reduction Method," *Nanostruct. Mater.*, **10** [8] 1393-400 (1998).
3. E. Delarue, M. Mostafavi, M. O. Delcourt, and D. Regnault, "Characterization of Silver-Palladium Submicronic Powders Part I. Morphology and Thermal Properties," *J. Mater. Sci.*, **30** 628-32 (1995).
4. P. Y. Silvert, V. Vijaykrishnan, P. Vibert, R. Herrera-Urbina, and K. T. Elhsissen, "Synthesis and Characterization of Nanoscale Ag-Pd Alloy Particles," *Nanostruct. Mater.*, **7** [6] 611-18 (1996).
5. K. Nagashima, T. Himeda, and A. Kato, "Properties of Conductive Films Made from Fine Spherical Silver-Palladium Alloy Particles," *J. Mater. Sci.*, **26** 2477-82 (1991).
6. C. Damle, A. Kumar, and M. Sastry, "Synthesis of Ag/Pd Nanoparticles and their Low-Temperature Alloying within Thermally Evaporated Fatty Acid Films," *J. Phys. Chem. B*, **106** 297-302 (2002).
7. F. Vala, E. Delarue, M. O. Delcourt, C. Haut, C. Severac, and C. Gratepaign, "Silver-Palladium Submicronic Powders Part II. Structural Characterization," *J. Mater. Sci.*, **30** 1203-08 (1995).
8. B. K. Kim, "Current Status of Synthesis and Application of Nanosized Metallic Powders," *Trends in Metals and Mater. Eng.*, **13** [2] 26-37 (2000).
9. K. S. Chou, "Synthesis of Nanosized Silver Particles by Chemical Reduction Method," *Mater. Chem. Phys.*, **64** 241-46 (2000).
10. Y. Zhu, Y. Qian, M. Zhang, and Z. Chen, "Preparation of Nanocrystalline Silver Powder by γ -Ray Radiation Combined with Hydrothermal Treatment," *Mater. Lett.*, **17** 314-18 (1993).
11. Z. Zhang, B. Zhao, and L. Hu, "PVP Protective Mechanism of Ultrafine Silver Powder Synthesized by Chemical Reduction Processes," *J. Solid State Chem.*, **121** 105-10 (1996).
12. K. Torigoe, Y. Nakajima, and K. Esumi, "Preparation and Characterization of Colloidal Silver-Platinum Alloys," *J. Phys. Chem.* **97** 8304-09 (1993).
13. B. A. McCool and Y. S. Lin, "Nanostructured Thin Palladium-Silver Membranes: Effects of Grain Size on Gas Permeation Properties," *J. Mater. Sci.*, **36** 3221-27 (2001).
14. T. C. Pluym, T. T. Kostas, L. M. Wang, and H. D. Glicksman, "Silver-Palladium Alloy Particle Production by Spray Pyrolysis," *J. Mater. Res.*, **10** 1661-73 (1995).
15. D. V. Goia and E. Matijevec, "Preparation of Monodispersed Metal Particles," *New J. Chem.*, **22** 1203-15 (1998).
16. W. S. Seo, T. H. Kim, J. S. Sung, and K. C. Song, "Synthesis of Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Method," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **42** [1] 78-83 (2004).
17. V. K. La Mer and R. H. Dinegar, "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols," *J. Am. Chem. Soc.*, **72** [11] 4847-54 (1950).