

은을 코팅한 Nano-Colloidal Silica의 합성

이주현[†] · 임윤희 · 함재용*

대구대학교 환경공학과, *대구대학교 화학공학과
(2007년 8월 27일 접수, 2007년 12월 12일 채택)

Synthesis of Nano-Colloidal Silica Coated with Silver

Joo-Heon Lee[†], Yoon-Hee Lim, and Jae-Yong Ham*

Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyungbuk 712-714, Korea

*Department of Chemical Engineering, Daegu University, Gyungbuk 712-714, Korea

(Received August 27, 2007; accepted December 12, 2007)

본 연구에서는 나노 콜로이드 실리카에 은을 코팅하기 위하여 직접 은을 코팅하는 방법과 실리카입자 표면개질 후 은을 코팅하는 방법 등의 2가지 방법이 시도되었다. 실리카에 대한 은의 질량비율과 환원제 주입량 등이 은의 코팅에 미치는 영향을 조사하였다. 콜로이드 실리카에 직접 은을 코팅한 경우보다 MPTS (3-Mercaptopropyl trimethoxysilane)와 APTS (3-Aminopropyl trimethoxysilane)로 표면개질한 후 은을 코팅한 경우가 높은 은(Ag) 코팅율과 우수한 항균효과를 나타내는 것이 관찰되었다.

The self assembled silver process and silver coating process after surface reforming for silica particle, were investigated to coat the silver to colloidal silica. The effects of silver amounts and reductant amounts on silver coating efficiencies were investigated. The silver coating process after surface reforming for silica particle using MPTS (3-Mercaptopropyl trimethoxysilane) and APTS (3-Aminopropyl trimethoxysilane), showed the higher coating efficiency and better antibacterial effect than the self assembled silver process.

Keywords: colloidal silica, silver, surface reforming, antibacterial effect

1. 서 론

나노기술은 모든 산업분야에 적용이 가능한 광범위한 핵심기술이며, 매우 다양한 영역에서 활용이 가능하고 특화된 나노기술의 개발은 무궁한 시장 잠재력을 가진 분야이다. 미래 첨단소재로 각광받고 있는 나노입자는 벌크입자와는 다른 독특한 자기적, 전기적, 촉매적 특성으로 인하여 촉매, 센서, CMP (Chemical Mechanical Polishing) 연마제, 페인트, 잉크, 등 다양한 산업분야에서 응용되고 있다[1].

최근 생활수준 및 생활환경의 향상과 더불어 청결과 쾌적을 의미하는 웰빙이 사회적으로 추구하고 있다. 따라서 이러한 사회적 요구에 발맞추어 항균기능이 부여된 제품이 많이 개발되고 있음에도 불구하고 항균제품의 주 기능 역할을 하는 항균제는 국내에서는 개발이 초기단계에 머무르고 있는 실정이다. 현재 가장 대표적인 항균제로 각광받고 있는 은(Ag) 나노입자는 단세포균의 신진대사기능을 하는 효소에 작용을 하여 이를 무력화시킴으로써 균을 사멸하는 강력한 멸균제로 알려져 있다[2]. 또한 은은 예로부터 동서양을 막론하고 장신구, 식기 등으로 사용될 뿐 아니라 식품에도 첨가될 수 있는 항균성을 가진 물질로 알려져 왔고, 최근에는 인체에 무해하고 휘발 또는 분해가 일어나지 않는 등 안정성이 뛰어나 광범위하게 응용될 수 있다는 장점을 지

닌 무기계 항균물질로 각광을 받고 있다. 그러나 은 나노입자는 가격이 상대적으로 높아 그의 응용과 사용량이 제한될 수밖에 없다.

나노 콜로이드 실리카(Nano-Colloidal Silica)는 높은 접착성, 안정성, 내부식성, 내마모성 등의 장점을 가지고 있어 현재 반도체, 코팅, 등의 다양한 분야에서 활용되고 있다. 따라서 만약 콜로이드 실리카에 은을 코팅하여 항균제로 개발한다면 높은 안정성 및 내마모성/내부식성을 나타낼 것으로 판단되며 콜로이드 실리카의 탁월한 접착성으로 인하여 다양한 분야에 적용이 가능하리라고 판단된다. 또한 은이 코팅된 콜로이드 실리카는 기존의 은 나노입자보다 가격절감이 가능하여 경제성 있는 항균제로 사용이 가능하리라고 판단된다.

따라서 본 연구에서는 항균제로서의 은 나노입자를 콜로이드 실리카에 은을 코팅한 형태로 개발하고자 한다. 높은 접착성, 응집성, 안정성, 내부식성, 내마모성 등의 특성을 나타내는 나노 콜로이드 실리카의 표면에 은 나노입자를 코팅시킴으로써 순수 은 나노입자와 비교하여 접착성이 높고, 상대적으로 가격이 낮은 항균제를 개발하고자 한다.

2. 실험

은의 전구물질로는 AgNO₃를 선택하여 사용하였고, AgNO₃에서 해리되는 Ag⁺ 이온을 환원시키기 위한 환원제로서는 NaBH₄를 선택하였

[†] 교신저자(e-mail: joolee@daegu.ac.kr)

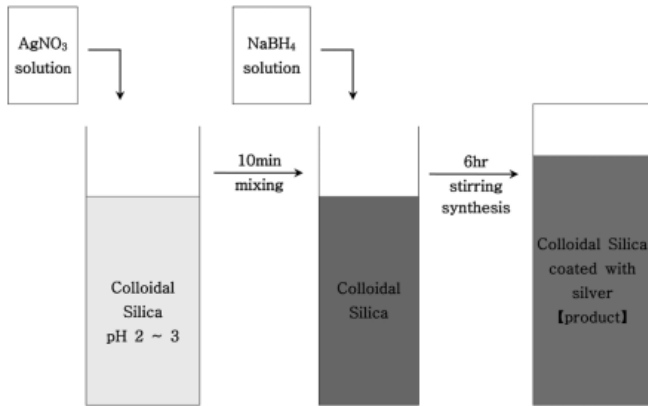


Figure 1. Self assembled silver process on nano-colloidal silica.

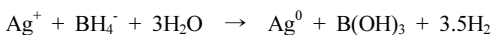
다. 또한 나노 콜로이드 실리카의 표면개질을 위하여 MPTS (3-Mercaptopropyl trimethoxysilane)와 APTS (3-Aminopropyl trimethoxysilane)를 사용하였고, 졸 안정제로 PVP (Polyvinyl Pyrrolidone)를 사용하였다. 사용된 AgNO₃, NaBH₄, MPTS, APTS 등은 일본 Junsei Chemical Co. Ltd.의 제품으로 일급시약이었고, 순도는 98% 이상이였다. 합성된 콜로이드 실리카는 TEM (Transmission Electron Microscope, JEOL (일본), JEM-2010))을 통하여 은의 코팅과 크기 및 형상을 관찰하였다.

2.1. 산성 콜로이드 실리카의 제조

pH 10~12 정도를 나타내는 50~120 nm 크기의 나노 콜로이드 실리카용액(에이스하이텍(주), 20 wt%)을 양이온교환수지(SK1B, 삼양사)를 통과시켜 pH 2~3 정도를 나타내는 산성 졸을 제조하였다. 제조된 산성 졸은 장시간 방치하면 pH의 변화가 일어날 수 있어 양이온 교환 수지 통과 후 바로 실험에 사용하였다.

2.2. 나노 콜로이드 실리카에 은(Ag)의 직접 코팅

Figure 1은 콜로이드 실리카에 은을 직접 코팅하는 공정을 나타낸다. 양이온교환수지를 통과한 콜로이드 실리카용액 500 g을 교반장치와 적하장치가 설치되어 있는 4구 분리 플라스크에 주입하고 실리카에 대한 질량비(Ag와 실리카의 질량비)로 0.15~1%의 질산은(AgNO₃)을 첨가하여 은 코팅을 시도하였다. Ag⁺의 환원제로 NaBH₄를 사용하였다. Ag⁺은 아래의 반응과 같이 BH₄⁻에 의해 영가의 은으로 환원된다[3,4].



은과 환원제의 몰 비가 1:1에서는 환원이 충분히 일어나지 않은 은 이온(Ag⁺)이 존재하기 때문에 합성반응을 촉진하고 은(Ag)결정의 고른 성장을 위해 은에 대한 NaBH₄의 mole비를 3~6배로 변화시켜 사용하였고, 실온에서 장시간(hr) 반응시켰다.

2.3. 나노 콜로이드 실리카의 표면개질 후 은 코팅

나노 콜로이드 실리카에 적당한 양의 은을 코팅하기 위하여 콜로이드 실리카에 은을 직접 코팅하는 방법 이외에 콜로이드 실리카 입자의 표면을 개질시킨 후 은을 코팅하는 방법도 시도되었다. Figure 2는 MPTS와 APTS를 이용한 콜로이드 실리카의 표면개질 공정을 나타낸다. MPTS와 APTS는 금 나노입자를 실리카입자 표면에 부착시키려는

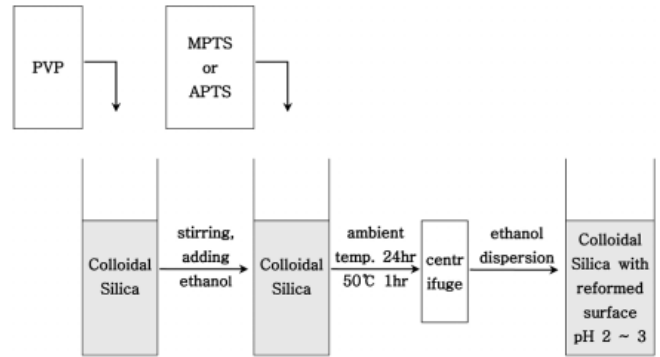


Figure 2. Surface reforming process of nano-colloidal silica.

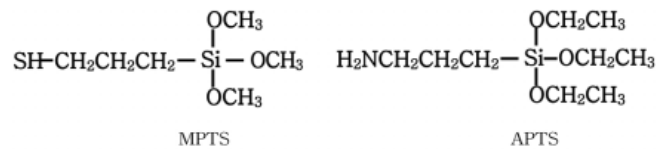


Figure 3. Chemical structures of 3-mercaptopropyl trimethoxy silane (MPTS) and 3-aminopropyl trimethoxy silane (APTS).

이전의 연구에서 실리카 표면개질을 위하여 이용된바 있다[5-7].

산성 콜로이드 실리카용액 500 g을 교반장치와 적하장치가 설치되어 있는 4구 분리 플라스크에 주입하고 졸 안정제로 PVP를 주입하였다. 실리카 표면개질을 위하여 MPTS와 APTS의 용해성을 높여 균일한 반응을 유도하기 위해 에탄올 200 g을 졸 안정성을 유지하여 현탁이 생기지 않게 교반을 하면서 천천히 투입하였다. MPTS 또는 APTS를 주입한 후, 실온에서 24 h 반응시키고 50 °C에서 1 h 종결반응을 시킨 후 원심분리기(ALC (Italy), PK121R)에서 3000 rpm으로 15 min 원심분리하고 에탄올에 재분산하여 미 반응 실란(MPTS 또는 APTS)을 제거하였다. Figure 3은 MPTS와 APTS의 화학구조를 각각 나타낸다.

표면 개질된 나노 콜로이드 실리카 500 g을 4구 분리 플라스크에 주입하고 자기회합 및 가수분해반응을 고려하여 과량(1.0~10.0%)의 AgNO₃를 첨가하고, AgNO₃의 환원제로 NaBH₄를 사용하였다. 은이 과량으로 많이 주입되었으므로, 모든 은 이온을 환원시키고 은(Ag)결정의 고른 성장을 위하여 NaBH₄의 몰 비를 은(Ag)의 3~6배로 적용하고 실온에서 장시간(hr) 반응시켰다.

2.4. 항균효과 시험

세균에 대한 항균시험을 위하여 대장균으로 *E. coli* (*Escherichia coli*)와 포도상 구균으로 *S. aureus* (*Staphylococcus aureus* subsp. *aureus*)를 선정하여 순수한 균을 한국생명공학연구원 유전자은행실에서 분양받았다.

액체 영양배지를 제조하여 2개의 플라스크에 각각 100 mL씩 넣어 멸균하고, 멸균된 배지에 분양받은 세균을 첨가한 후 24 h 동안 배양하였다. 배양된 세균액을 10⁵ CFU/mL (CFU: Colony Forming Unit)이 되도록 멸균 생리 식염수로 희석한 후, 고체 영양배지를 제조하여 petri-dish에 놓고 희석된 세균액을 접종하였다. 실험은 희석된 세균액만 접종한 경우, 고체배지에 제조한 은이 코팅된 나노 콜로이드 실리카를 코팅하고 세균액을 접종한 경우, 곰팡이 등의 첨가여부를 확인하기 위해 멸균 생리 식염수만을 접종한 경우, 등의 3가지 경우로 나누어 수행하였다. 배양실험은 35 °C 진탕 배양기에서 2 h, 24 h 배양하

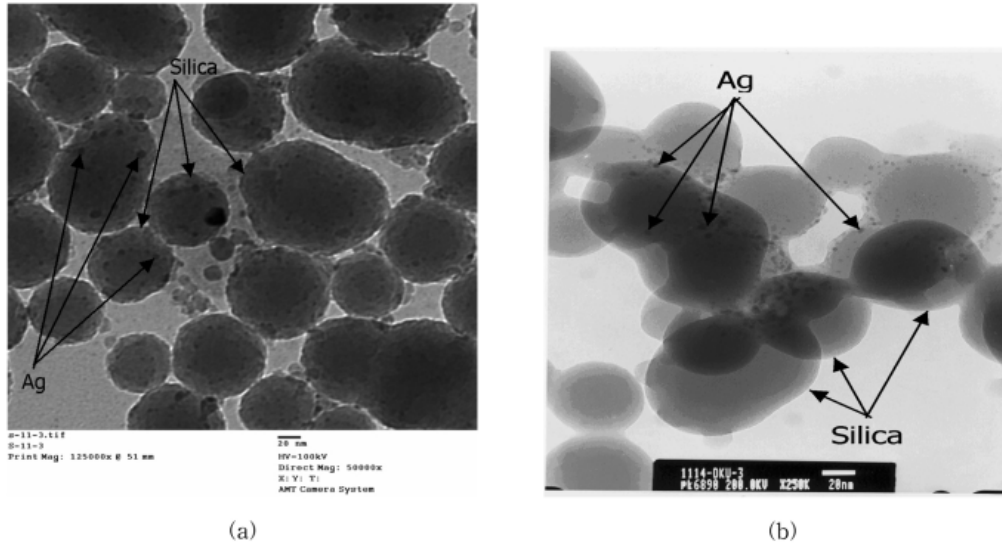


Figure 4. TEM images of colloidal silica coated with silver by self assembled silver process. (a) 50 nm, Ag (0.25%), NaBH₄ (4 times), (b) 120 nm, Ag (0.25%), NaBH₄ (4 times).

여 평균수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

AgNO₃에서 해리되는 Ag⁺이온을 환원시키기 위한 환원제로는 NaBH₄가 입자의 크기가 작고 입도분포가 가장 균일하여 은이나 철 이온의 환원제로 사용되었음이 보고되고 있어[8-10], 환원제로 NaBH₄를 선택하였다. 또한, 은 코팅 합성반응을 촉진시키고, 은 결정의 고른 성장을 위해서는 NaBH₄가 은과의 이론적인 mole비 이상으로 과량 사용되어야 한다는 이전의 연구결과[9,10]를 토대로 NaBH₄가 과량으로 사용될 필요가 있다고 판단되었다. 합성실험에서 줄 안정제로는 PVP가 분자 구조상 -OH group이 존재하기 때문에 수용액에서 분산이 매우 잘 되는 성질이 있으며, 은 입자와 친화력도 강하여 은 입자의 분산을 용이하게 하는 특성이 있어[11], PVP를 선택하였다. 나노 콜로이드 실리카의 표면개질 시 MPTS와 APTS를 사용하였다.

3.1. 콜로이드 실리카에 은의 직접 코팅

콜로이드 실리카에 은(Ag)의 직접 코팅시 실리카 입자크기, AgNO₃ 주입량, NaBH₄ 주입량 등의 반응인자들이 은 코팅에 미치는 영향을 조사하였다. Figure 4는 은이 부착된 50 nm와 120nm 크기의 콜로이드 실리카입자의 TEM 사진을 나타낸다. 실리카 입자상에 아주 작은 은(Ag) 입자가 부분적으로 일부 부착되어 있으나 거의 부착되지 않은 것이 관찰되었다. 은의 주입량이 0.25%에서 두 가지 실리카 입자의 크기가 50 nm와 120 nm로 차이가 있는데도 불구하고 두 실리카입자 모두 부분적으로 일부분에만 은 입자가 부착되었고, 또한 부착된 은 입자도 적은 것이 TEM 사진에서 관찰되었다. 따라서 실리카 입자크기는 은의 직접 코팅에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다.

AgNO₃의 주입량을 실리카에 대한 질량비(Ag와 실리카의 질량비)로 0.15~1%로 변화시키면서 은 입자의 부착에 대한 영향을 조사하였다. TEM 분석을 한 결과 은의 주입량이 0.25%보다 높은 경우에는 은이 실리카 입자에 전혀 부착되지 않고 순수한 은(Ag) 입자가 생성되는 것이 관찰되었고, 은의 주입량이 0.25% 이하에서는 Figure 4에 나타

난 바와 같이 약간의 은 입자가 부분적으로 실리카 입자에 부착되었음이 관찰되었다. 은은 상대적으로 높은 농도에서는 Ag⁺에서 환원된 영가 은(Ag⁰)이 실리카에 부착되기보다는 영가 은과의 반응에 의하여 은 입자로 응집된다고 추정되고, 은의 농도가 상대적으로 낮은 0.25% 이하에서는 영가 은의 일부가 실리카 입자에 부착되지만 그 양은 상당히 적다고 추정된다. 이러한 현상은 현재 본 연구에서 설명할 수는 없지만, 실리카 입자에 금을 부착시킨 이전의 연구[5,6]에서도 금을 잘 부착시키기 위해 실리카입자 표면을 개질한 후에 금의 부착을 시도하였고, 그 이유는 본 연구와 비슷할 것이라고 판단된다.

NaBH₄는 Ag⁺ 이온을 은 코팅을 위해 영가 은(Ag⁰)으로 환원시키기 위해서 주입되었다. 이론적으로는 1:1 몰비로 주입하면 되지만 실제로는 용액 속의 모든 은(Ag) 이온을 환원시키기 위해 과량으로 주입되었다. 몰 비로 4배부터 은 코팅이 관찰되어 은과의 몰 비로 4배 이상을 주입하는 것이 적절하다고 판단되었다. 또한, NaBH₄ 용액의 주입속도를 변화시키면서 은 코팅실험을 수행한 결과 NaBH₄ 용액을 빠르게 주입한 경우에는 은으로 추정되는 회색의 이물질이 생성됨이 관찰되었고, 같은 반응 조건하에서도 부렛으로 한 방울씩 천천히 주입하는 경우에만 은이 실리카에 코팅됨이 관찰되었다. 따라서 은 코팅을 위해서는 NaBH₄ 용액을 천천히 주입하여야 한다고 결론지을 수 있다.

Figure 4에 나타난 바와 같이, 은의 직접 코팅방법으로는 콜로이드 실리카 입자상에 아주 작은 은(Ag) 입자가 부분적으로 일부 부착되어 있는 것이 관찰되었다. 그러나 부착되어 있는 은 입자가 균일하지 않고, 부착된 양도 매우 적은 것으로 판단되어 EDAX 분석을 실시하였다. EDAX 분석결과는 Figure 5에 나타내었고, 분석결과에서 나타난 Ni peak는 Sample Grid에서 나오는 피크이다. 그러나 일부 부착된 은의 양이 너무 적어서인지 EDAX 분석에서는 은의 피크가 검출되지 않았고 질량비로 O가 26.93%, Si가 73.07%로 분석되었다. 이러한 이유는 일부 부착된 은의 양이 EDAX의 검출한계보다 낮기 때문이라고 판단된다.

따라서 위와 같은 결과로부터 콜로이드 실리카에 은을 직접 코팅하는 방법에서 0.25%로는 실리카입자에 부착되는 은의 양이 너무 적어 항균력도 거의 나타내지 않을 것을 의미한다. 그러나 은의 주입량을

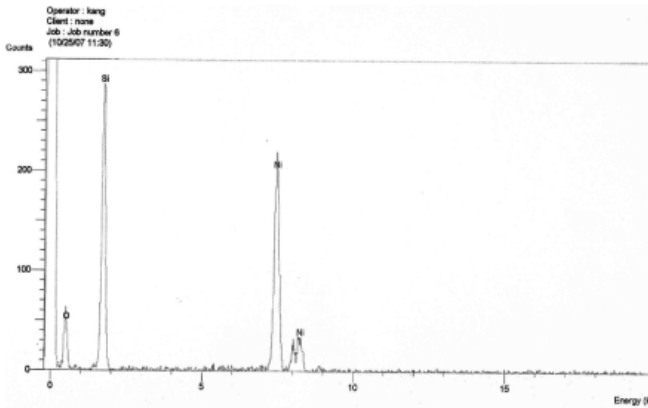


Figure 5. EDAX result for 50 nm colloidal silica by self assembled silver process (Ni peaks from Sample Grid).

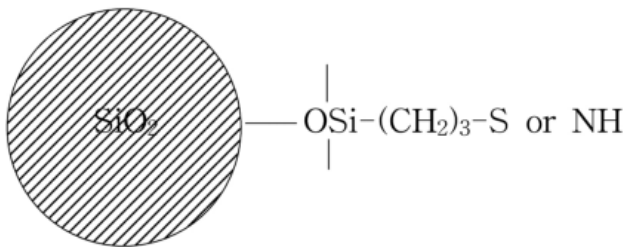


Figure 6. Silica particle by surface reforming.

0.25%보다 높은 경우에는 은 입자가 실리카 표면에 거의 부착되지 않고 순수한 은(Ag) 입자가 생성되는 현상이 관찰되었으므로 은의 부착량을 늘리기 위해 은의 주입량을 늘리는 것은 불가능하다.

결과적으로 콜로이드 실리카에 은을 직접 코팅하는 방법은 부착되는 은의 양이 너무 적기 때문에 적절하지 못한 방법이라고 결론지을 수 있다. 따라서 은의 부착량을 높이기 위해 콜로이드 입자 표면을 개질한 후에 은의 주입량을 높여 은(Ag)을 콜로이드 실리카에 부착하는 합성방법을 시도하였다.

3.2. 콜로이드 실리카의 표면개질 후 은 코팅 결과

표면개질을 위해 에탄올을 주입한 후 MPTS나 APTS를 주입하여 반응시킨 실리카 입자의 표면은 Figure 6에 나타난 바와 같이 변화한다. MPTS와 APTS같은 실란이 콜로이드 입자의 표면에 부착되어 은 입자의 실리카 표면에 대한 코팅율을 높일 수 있다.

MPTS와 APTS를 이용하여 표면개질 후 은을 과량으로 주입하여 은이 코팅된 콜로이드 실리카를 제조하였다. Figure 7은 표면개질 후 은(Ag)이 코팅된 콜로이드 실리카 입자의 TEM 사진을 나타낸다. Figure 7에 나타난 TEM 사진과 Figure 4에 나타난 TEM 사진을 비교해보면 Figure 7에 보이는 표면개질 후 콜로이드 실리카 입자의 은 부착량이 Figure 4에 보이는 표면개질을 하지 않은 콜로이드 실리카 입자의 은 부착량보다 훨씬 많음이 관찰된다. 또한, EDAX 분석결과에서도 동일한 결과가 관찰된다. 이러한 결과는 실리카 입자 표면에 실란이 연결되어 입자의 안정성이 변화하여 은 입자가 실리카 표면에 잘 부착될 수 있었을 뿐만 아니라 AgNO₃를 과량으로 투입한 결과라고 판단된다. 그러나 은을 실리카 대비 7.6%를 사용한 경우보다 3.4%를 사용한 경우가 더 높은 은(Ag) 부착량을 나타내었는데, 이는 콜로이드 실리카에 직접 은을 코팅하는 합성공정에서와 마찬가지로 은이 너무 과량으로 투입되면 오히려 은의 부착량이 감소함을 의미한다. 결

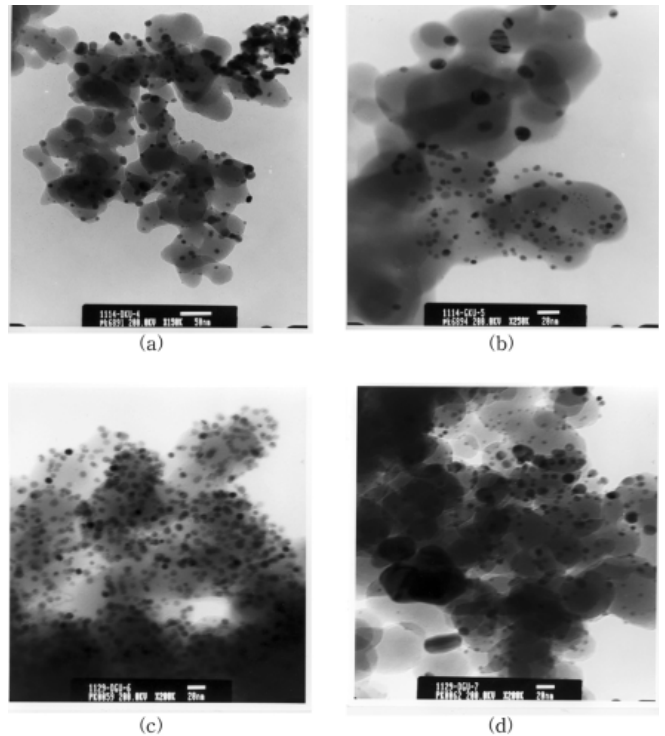


Figure 7. TEM images of colloidal silica coated with silver by surface reforming process. (a) 50 nm, MPTS (0.01 mol), Ag (7.6%), NaBH₄ (4 times), (b) 50 nm, APTS (0.01 mol), Ag (7.6%), NaBH₄ (4 times), (c) 80 nm, MPTS (0.01 mol), Ag (3.4%), NaBH₄ (4 times), (d) 80 nm, APTS (0.01 mol), Ag (3.4%), NaBH₄ (4 times).

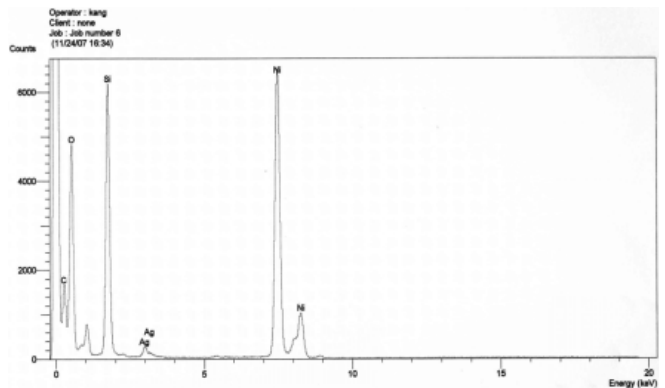


Figure 8. EDAX result for 50 nm colloidal silica by surface reforming process (MPTS, Ag: 5.0%, NaBH₄: 5 times, Ni peaks from Sample Grid).

과적으로 표면개질을 위하여 은이 너무 과량으로 투입되면 오히려 은의 부착량이 감소한다고 결론지을 수 있다.

Figure 8은 MPTS를 사용하고 은(Ag)을 실리카 대비 5%를 주입하여 은(Ag)을 부착한 실리카 입자의 EDAX 분석결과를 나타낸다. 분석결과에서 나타난 Ni peak는 Sample Grid에서 나오는 피크이고, 질량비로 O가 52.66%, Si가 43.05%, Ag가 4.29%로 각각 분석되었다. 이러한 결과로부터 주입된 은의 80% 이상이 콜로이드 실리카 입자에 부착되었음을 확인할 수 있었다.

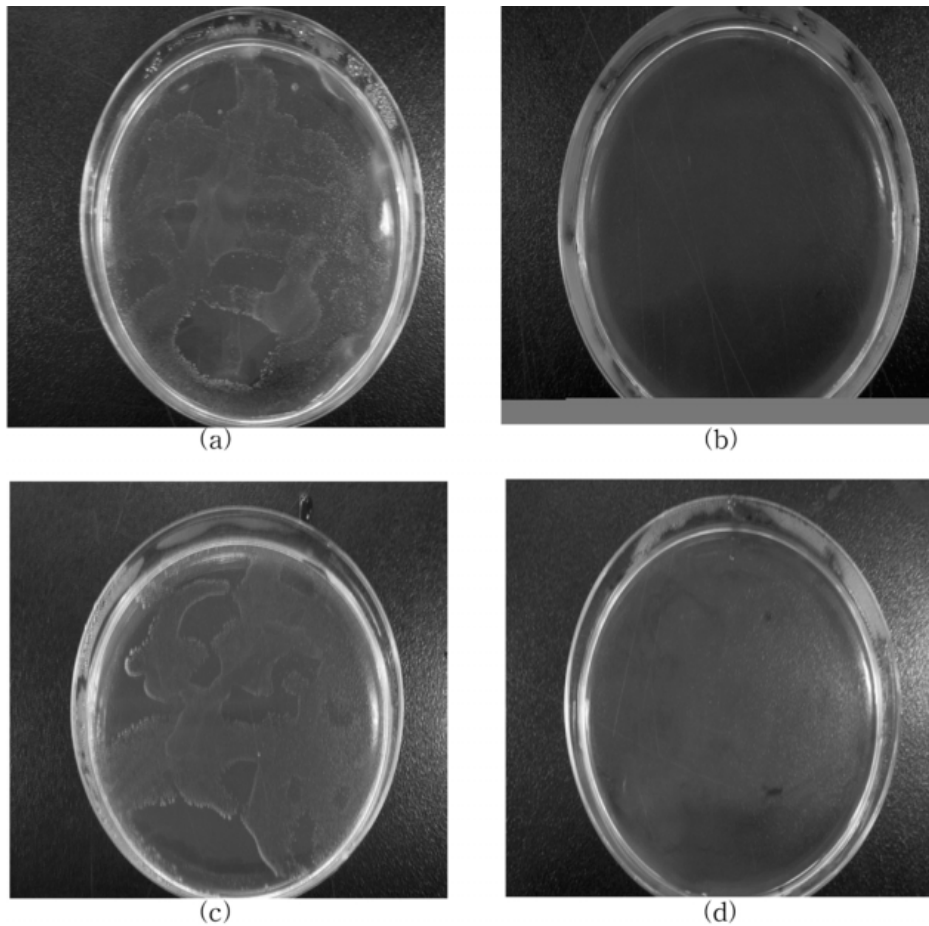
따라서 본 연구에서 시도된 두 가지 합성공정을 비교하면, 콜로이드 실리카 입자상에 직접 은을 코팅하는 합성공정은 은의 부착량이 너무

Table 1. Antibacterial Test Results

Sample	Unit: CFU (Colony Forming Unit)			
	<i>E. coli</i>		<i>S. aureus</i>	
	0 h	24 h	0 h	24 h
*S-A-P		3.8×10^4		7.2×10^4
**S-R-P (MPTS, Ag: 7.6%)		0		0
**S-R-P (APTS, Ag: 7.6%)		0		0
**S-R-P (MPTS, Ag: 3.4%)	1.3×10^5	0	2.6×10^5	0
**S-R-P (APTS, Ag: 3.4%)		0		0
**S-R-P (MPTS, Ag: 5.0%)		0		0

* S-A-P: Self assembled process

** S-R-P: Surface reforming process

Figure 9. Antibacterial test for colloidal silica coated with silver by surface reforming process. (a) Control (24 hr, *E. coli*), (b) Sample (24 hr, *E. coli*), (c) Control (24 hr, *S. aureus*), (d) Sample (24 hr, *S. aureus*).

적어 적합하지 못한 공정이라 판단되었고, 실리카 입자표면을 MPTS 나 APTS를 이용하여 개질한 후 은을 주입하는 합성공정은 높은 은의 부착량을 나타내었기 때문에 은을 코팅하기에 적절한 공정이라고 결론 지을 수 있다.

3.3. 세균에 대한 항균효과 시험 결과

E. coli (대장균)와 *S. aureus* (포도상 구균)에 각각 1.3×10^5 CFU 와 2.6×10^5 CFU의 세균액을 접종하여 항균효과 실험을 수행하였다. Table 1은 은(Ag)이 부착된 콜로이드 실리카 용액의 항균효과를 측정

한 결과를 나타낸다. Table 1에 나타난 바와 같이 표면개질 후 제조된 은 입자가 부착된 콜로이드 실리카는 은(Ag)의 부착량에 관계없이 모두 우수한 항균효과를 나타내는 것이 관찰되었다. 또한, Figure 9는 항균시험 결과를 사진으로 나타내었다. 이러한 우수한 항균효과가 얻어진 배경으로는 표면개질 후 은을 코팅하는 방법이 실리카 입자에 높은 은의 부착량을 가능하게 하고, 또한 부착된 은 입자는 우수한 항균효과를 나타내기 때문이라고 판단된다. 따라서 우수한 항균효과가 필요한 경우에는 표면개질 후 은을 코팅하는 방법으로 은이 코팅된 콜로이드 실리카를 합성해야 한다고 결론지을 수 있다.

4. 결 론

나노 콜로이드 실리카에 은(Ag) 코팅을 시도한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 환원제의 주입량은 은(Ag)과의 몰 비로 4배 이상으로 판단되었고, 적절한 은 코팅을 위해서는 환원제를 천천히 주입하여야 하였다.
- 2) 콜로이드 실리카에 직접 은 코팅 방법으로는 실리카 입자에 은(Ag) 입자가 균일하게 부착되지 않았고, 또한 부착된 은의 양이 너무 적어 적절하지 못한 방법이라고 결론지어졌다.
- 3) MPTS와 APTS를 사용하여 실리카 입자의 표면을 개질하면 실란이 실리카 입자의 표면에 연결되어 은의 부착량이 증가함이 관찰되었다.
- 4) 은이 너무 과량으로 투입되면 오히려 은의 부착량이 감소함이 관찰되었다.
- 5) 표면개질 후 제조된 은이 코팅된 콜로이드 실리카는 우수한 항균효과를 나타내는 것이 관찰되었다.

사 사

본 연구는 2005년 대구대학교 연구비 지원에 의하여 수행되었으며,

이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. H. Kim, I. H. Lee, H. S. Lee, and J. K. Park, *Prospectives of Ind. Chem.*, **6**, 46 (2003).
2. K. H. Cho and S. G. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 952 (2004).
3. R. Patakfalvi and I. Dekany, *Appl. Clay Sci.*, **25**, 149 (2004).
4. W. X. Zhang, *J. Nanoparticle Research*, **5**, 323 (2003).
5. S. L. Westcott, S. J. Oldenburg, T. R. Lee, and N. J. Halas, *Langmuir*, **14**, 5396 (1998).
6. L. M. Liz-Marzan, M. Giersig, and P. Mulvaney, *Langmuir*, **12**, 4329 (1996).
7. R. D. Badley, W. T. Ford, F. J. McEnroe, and R. A. Assink, *Langmuir*, **6**, 792 (1990).
8. D. B. Zhang, H. M. Cheng, and J. M. Ma, *J. Materials Sci. Letters*, **20**, 439 (2001).
9. F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, and G. Martra, *Catal. Today*, **61**, 165 (2000).
10. Y. Zhu, Y. Qian, M. Zhang, and Z. Chen, *Materials Letters*, **17**, 314 (1993).
11. Y. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 487 (2003).