

Preparations and characteristics of the ceramic balls for heavy metals absorption and antibacterial activities in the drinking water

Chun-Won Park[†], Ra-Young Park and Sun-Min Park*

Department of Gemological Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

*Processing Tech. Lab., KICET, Seoul 153-801, Korea

(Received September 30, 2005)

(Accepted October 21, 2005)

Abstract The ceramic balls impregnated with 20~40 nm sized Ag colloid were examined for heavy metals absorption and antibacterial activities in the drinking water. The preparation conditions of ceramic ball that the porosity was excellent were as follows: starting material: 85 wt% $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, binder: 5 wt% PVA and 15 wt% $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, heating temperature: 1000°C, duration: 3 hrs. The ceramic balls obtained under these conditions showed specific surface area of 110 m²/g, pore size of 120 μm and porosity of 80 %. Also, as the results of a performance test on a rate of adsorbing and removing heavy metals in the drinking water by using the AAS, heavy metals such as Zn, Mn, Fe and Cu were removed to the extent that their content became 0.03 mg/l or lower after 1 day and they showed an excellent bactericidal activity that all coliforms were killed after 3 hrs.

Key words Ag colloid, Porous ceramic ball, Heavy metal adsorption, Antibacterial activity, Drinking water

음용수중의 중금속흡착과 항균성용 세라믹 볼의 제조 및 특성평가

박춘원[†], 박라영, 박선민*

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

*요업기술원 공정기술팀, 서울, 153-801

(2005년 9월 30일 접수)

(2005년 10월 21일 심사완료)

요약 20~40 nm 크기의 Ag 콜로이드가 첨가된 세라믹 볼을 이용하여 음용수중의 중금속 흡착 및 항균성에 대한 특성을 평가하였다. 다공성이 우수한 세라믹 볼을 제조하기 위한 조건은 다음과 같다. 즉, 출발원료: 85 wt%의 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 바인더: 5 wt%의 PVA 및 15 wt%의 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 열처리온도: 1000°C, 반응시간: 3시간 이었다. 이와 같은 조건에서 얻어진 세라믹 볼은 비표면적이 110 m²/g 이었으며, 120 μm의 기공크기와 80 %의 기공율을 나타내었다. 그리고 AAS를 이용하여 음용수중의 중금속 흡착 제거율에 대한 성능시험을 행한 결과, Zn, Mn, Cu, Fe와 같은 중금속이 담지 1일 후 0.03 mg/l 이하로 제거 되었으며, 침적시간 3시간 후에는 대장균이 모두 멸균되는 우수한 살균력을 나타내었다.

1. 서론

현재, 사용되고 있는 대부분의 음용수는 정제시킨 담수와 지하수를 사용하고 있지만 근년에 들어 산업의 발전과 더불어 원수에 대한 수질오염 상태가 심각하다는 문제점이 대두되고 있다. 일반적으로 원수 또는 유입수에는 부유물, 중금속 등이 함유되어 있기 때문에 정수장에서는 침전법, 이온교환법, 역삼투압법 등을 이용하고

있다[1]. 여기에 있어서 침전법은 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 응집제로 사용하여 중금속을 침전시킨 뒤 이를 고형화 시키는 것인데, 이 제조법은 원료의 가격이 저렴하다는 이점이 있는 반면에 침전반응시 최적의 pH 범위를 벗어날 경우 중금속들이 다시 음용수중으로 용해가 될 뿐만 아니라 고형물을 매립 또는 해양투기 하여야 하는 등의 문제점이 있다. 이온교환법은 단일성분 및 특정성분을 제거하는데 있어서 그 효과가 떨어지며, 역삼투압은 중금속의 제거에는 효과를 나타내지만 처리과정에서 미량의 불순물이 존재하게 되면 산성화된 음용수가 얻어질 뿐만 아니라 고가의 처리비용이 소요되기 때문에 응용상에 문제가 야기되는 단점이 있다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-330-3241

Fax: +82-61-330-3251

E-mail: cw9007@hanmail.net

한편, 음용수를 포함한 정수 및 하수에 존재하고 있는 대장균을 살균시키기 위한 방법은 염소를 이용한 화학적 처리, 오존처리, 자외선처리 등을 기본으로 하고 여기에 생물학적 공법을 추가하는 방법이 주류를 이루고 있는데 이들 방법은 고비용과 효율면에 있어서 수명이 짧은다는 문제점을 나타내고 있다. 따라서 약 650여종의 유해 세균과 곰팡이류에 대한 강한 살균력을 나타내는 Ag 입자를 활성탄 등의 성분에 첨가시켜 항균성을 부여하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[2, 3]. 그러나 여기에 사용되는 지지체는 유기물들이 일반적이기 때문에 내열성이 약할 뿐만 아니라 강도가 낮아 내마모성이 떨어진다. 그리고 Ag 입자의 첨가시 산성의 $AgNO_3$ 수용액을 이용하기 때문에 성형체로의 제조가 어려우며, 응집된 100~200 nm 크기의 Ag 입자들로 인하여 항균성이 떨어지는 문제점이 발생한다[4, 5]. 이와 같은 배경으로 인하여 음용수중의 중금속 및 유해 세균을 효과적으로 제거하기 위해서는 내열, 내식성, 내화학성이 우수한 세라믹 성형체에 초미립의 분산성이 우수한 Ag 입자를 첨가시키는 기술이 필요시 되고 있다. 이에 본 연구에서는 금속이온과 양이온 교환반응이 우수할 뿐만 아니라 환경친화성이 우수한 생체재료의 대표적인 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 에 나노크기로 단분산된 Ag 콜로이드를 첨가시켜 음용수중의 중금속을 흡착함과 동시에 항균성의 기능을 나타내는 다공성 세라믹 불을 제조하고 이에 대한 특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

수용액중에 단분산된 Ag 콜로이드를 제조하기 위하여 본 연구에서는 $AgNO_3$ (99.9%, Kojima chemical)를 출발원료로 사용하였으며, 분산안정제로서 PVP($(C_6H_9NO)_n$, M.W. 58000, Acros organics)를 이용하였다. 그리고 Ag 콜로이드의 수율을 향상시키기 위하여 2×10^{-3} M의 NaOH(98%, Merck)를 이용하였으며, 환원제로서 $NaBH_4$ (96%, Kanto chemical)를 사용하여 수용액의 pH가 중성이 되도록 조절하였다. 여기에서 얻어진 Ag 콜로이드는 UV-VIS(Hitachi, U-3501)을 이용하여 정성적인 분석을 행하였으며, TEM(Hitachi, U-7100)을 이용하여 Ag 입자의 분포 및 형상 등을 관찰하였다. 그리고 전기영동 광산란법(Matec, ESA-9800)을 이용하여 Ag 콜로이드의 입도 변화가 밀접한 관계를 나타내는 것으로 알려진 제타전위를 측정하였다.

한편, 다공성 세라믹 불의 제조는 환경친화적이면서 생체친화성(bio-compatibility)이 매우 우수한 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 를 주원료로 이용하고 PVA($(CH_2CH(OH))_n$, M.W. 15000, Daejung chemical)와 $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$ 를 바인더로 사용하였

다. 그리고 혼합물이 최적의 성형체가 될 수 있는 가소성(plasticity)을 나타낼 때까지 C_2H_5OH (99.5%, Junsei)와 물을 첨가한 다음 약 10 mm의 직경을 가지는 구형으로 제조하였다. 성형체는 나노크기의 Ag 콜로이드 수용액에 5시간 동안 침적시킨 후 80°C의 온도에서 24시간 동안 건조를 하였으며, 급격한 온도변화로 인한 균열을 방지하기 위해 승온속도를 3°C/min로 조절하여 1000°C에서 3시간 동안 열처리를 행하였다.

Ag 콜로이드가 첨가된 세라믹 불을 이용한 음용수중의 중금속 흡착의 성능시험은 원수의 중금속 함량을 먼저 측정된 뒤 이 원수에 세라믹 불을 담지 시키고 1~7일 후에 각각의 검액을 채취하여 AAS(Hitachi, Z-8200)를 이용하여 중금속에 대한 흡착성을 측정하였다. 그리고 음용수중의 항균성에 대한 성능시험은 수질오염 공정시험방법에 따른 평판집락법으로 대장균 군수를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ag 콜로이드의 제조 및 특성평가

Ag 원자가 클러스터 상태로 수용액에 분산된 Ag 콜로이드를 합성하기 위하여 $AgNO_3$, $AgSO_4$, $AgCl$ 등을 검토한 결과 $AgSO_4$ 및 $AgCl$ 에 비교하여 $AgNO_3$ 는 수용성일 뿐만 아니라 pH의 제어가 용이하였기 때문에 가장 최적의 출발원료로 사용할 수 있었다. 이와 같은 $AgNO_3$ 를 출발원료로 하는 Ag 콜로이드의 제조는 다음과 같은 순서로 행하였다. 먼저, 출발원료인 $AgNO_3$ 의 농도는 세라믹 불에 대한 항균성이 효과적으로 나타날 수 있도록 하기 위하여 9×10^{-2} M로 조절하였는데 그 이유는 수용액 상태에서 Ag^+ 이온의 농도가 10,000 ppm 이상이 되어야만이 우수한 항균성이 발현되기 때문이다.

그리고 수십 nm 이하의 Ag 입자들이 상기의 수용액중에 잘 분산될 수 있도록 하기 위해 13.5×10^{-2} M의 PVP를 $AgNO_3$ 수용액에 첨가시켰다. 또한 Ag 콜로이드의 수율을 향상시키기 위하여 2×10^{-3} M의 NaOH 수용액을 투입시켜 중간화합물인 Ag_2O 를 제조하였다. 최종적으로 반응물에 대한 환원반응이 잘 일어날 수 있도록 하기 위하여 $NaBH_4$ 를 투입하여 수용액의 pH를 6~7의 중성으로 유지하였다. 여기에 있어서 Ag 콜로이드의 pH를 중성으로 유지한 이유는 수용액의 pH가 1~2일 경우에는 수용액 중에서 세라믹 불이 풀어지는 경향이 있었으며, 미반응의 질산성분에 의해서 전기료의 부식이 발생되었기 때문이다. 또한, Fig. 1에 나타난 pH에 따른 Ag 콜로이드의 제타전위 변화에서 알 수 있듯이 수용액의 pH가 약 4~5인 경우와 알칼리성에 근접할수록 Ag 입도의 크기와 밀접한 관계를 나타내는 것으로 알려진 제타

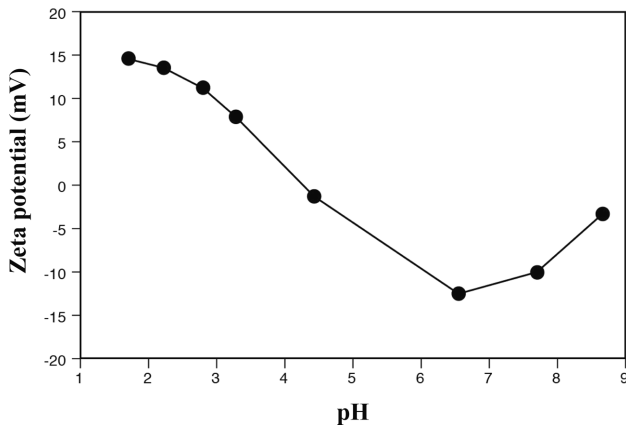


Fig. 1. Effect of pH on zeta potential of Ag colloid synthesized in a 9×10^{-2} M AgNO_3 solution.

전위 값이 등전점(isoelectric point)인 0에 근접하였기 때문이다. 이와 같은 등전점에서는 입자간의 반발력이 없어지기 때문에 입자들의 응집현상이 발생하며, 이로 인하여 Ag 입도가 현저히 커지는 것으로 보고되어 있다 [6]. 따라서 본 연구에서는 50 nm 이하의 Ag 콜로이드를 세라믹 볼에 첨가시켜 항균성을 향상시키기 위한 목적으로 수용액의 pH를 6~7의 중성으로 유지하였다.

한편, 상기에서 서술한 순서에 의해 얻어진 Ag 콜로이드에 대해서는 입자크기, 분포, 농도를 분석하기 위하여 UV-VIS 측정을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 나노크기의 Ag 입자는 400~450 nm 영역에서 강한 흡수피크가 나타나며, 이때의 입자크기는 약 20~30 nm 정도인 것으로 보고되고 있다[7]. 또한, 흡수피크의 밴드가 넓으면 다양한 크기의 Ag 입자들이 다분산 되어 있으며, 밴드가 협소하면 단분산 되어 있음을 의미한다. 본 연구에서 제조한 Ag 콜로이드는 400~450 nm 영역에서 강한 흡수피크와 협소한 흡수밴드

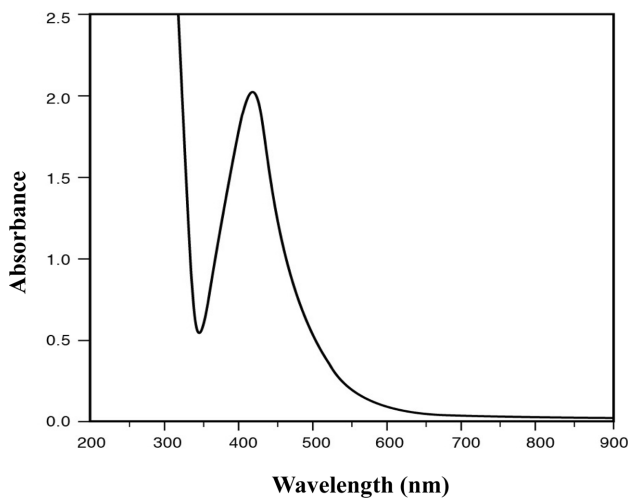


Fig. 2. UV-VIS spectrum of Ag colloid synthesized in a 9×10^{-2} M AgNO_3 solution.

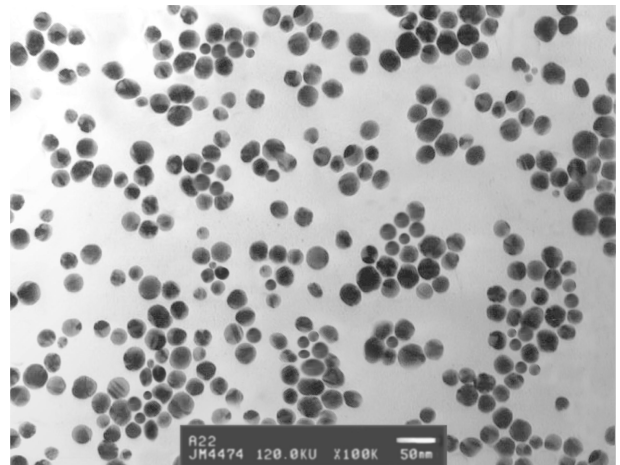


Fig. 3. TEM image of Ag colloid synthesized in a 9×10^{-2} M AgNO_3 solution.

를 나타내고 있기 때문에 Ag 입자들이 미세할 뿐만 아니라 단분산 되어 있음을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 3은 TEM을 이용하여 Ag 콜로이드의 미세관찰을 행한 결과를 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있듯이 제조된 Ag 콜로이드 입자의 크기는 약 20~40 nm 이었으며, 구형의 입자들이 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 400~450 nm 부근에서 강한 흡수피크를 나타낼 뿐만 아니라 협소한 흡수밴드의 폭을 가지는 UV-VIS 및 제타전위 값의 분석결과와 잘 일치하였다.

3.2. Ag 콜로이드가 첨가된 세라믹 볼의 제조 및 성능 시험

Ag 콜로이드가 첨가된 세라믹 볼은 Fig. 4에 나타난 제조공정에서 알 수 있는 것처럼 중금속 이온의 교환능력이 뛰어난 뿐만 아니라 환경 친화성이 우수한 생체재료의 대표적인 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$ 를 주원료로 하였다[8]. 그리고 물과 반응하는 특성이 있기 때문에 가소성과 함께 고온 소성시에 결합력이 있는 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 세라믹 볼의 성형체 제조를 위한 바인더로 사용하였으며, 세라믹 볼에 대한 다공성을 향상시키기 위하여 PVA를 이용하였다. 이들에 대한 혼합비율은 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 와 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 및 PVA를 80 : 15 : 5 wt%로 하였으며, 물과 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 를 첨가시켜 구형의 성형체로 제조한 뒤 100°C 에서 24시간 동안 건조를 하였다. 여기에 있어서 혼합물과 용매의 혼합비율은 60 : 40 wt%의 범위가 적당하였다. 용매를 40 wt% 미만으로 혼합하였을 경우에는 분말의 상태가 부분적으로 존재하였기 때문에 성형체로의 제조가 어려웠으며, 40 wt%를 초과하여 혼합할 경우에는 혼합물들이 슬러리 상태로 변화되어 성형체로의 제조가 이루어지지 않았다.

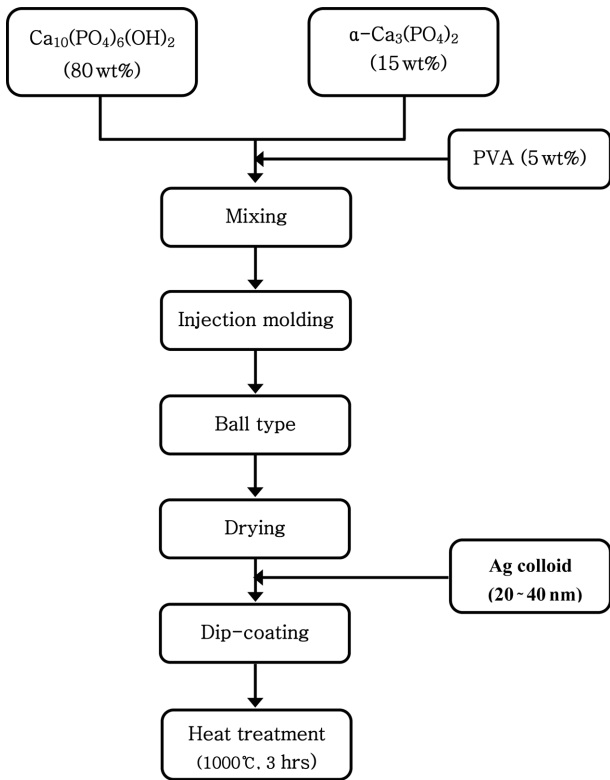


Fig. 4. Flow chart for the porous ceramic balls impregnated with Ag colloid.



Fig. 5. Photograph of the porous ceramic balls impregnated with Ag colloid.

한편, 100°C에서 건조된 세라믹 볼은 20~40 nm의 입자크기를 가지는 Ag 콜로이드에 3시간 동안 dip-coating 방법으로 담지를 시킨 후 1000°C에서 3시간 열처리하여 Fig. 5에서와 같은 직경이 약 10 mm인 세라믹 볼로 제조하였다. 그리고 이 볼에 대한 파단면의 SEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있는 바와 같이 열처리전의 세라믹 볼(Fig. 6(a))에서는 기공이 형성되지

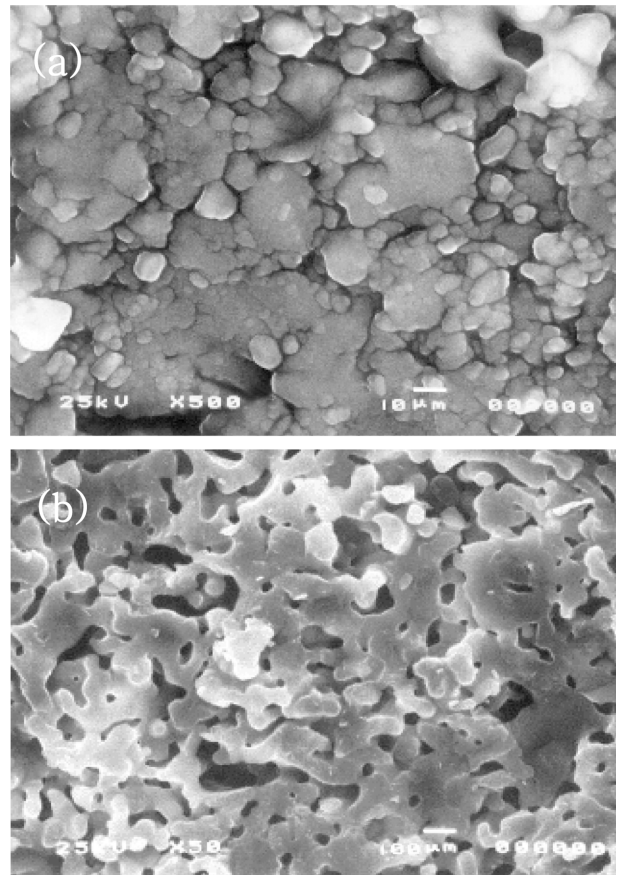


Fig. 6. SEM images of the porous ceramic balls impregnated with Ag colloid; (a) non-treated and (b) heat-treated at 1000°C for 3 hrs.

Table 1
Properties of the porous ceramic balls impregnated with Ag colloid

Main material	Hydroxyapatite
Ball size	About 10 mm
Specific surface area	110 m ² /g
Mean pore size	120 µm
Total porosity	80 %
Open porosity	75 %
Close porosity	5 %
Heavy metals absorption	0.03 mg/l
Antibacterial activities	100 %

않은 반면에 1000°C, 3시간의 조건에서 열처리한 세라믹 볼(Fig. 6(b))의 경우에는 약 120 µm의 기공을 가지는 우수한 다공체임을 알 수 있었다. 그리고 비표면적 측정기(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용한 다공성 세라믹 볼에 대한 특징을 Table 1에 나타내었다.

3.2.1. Ag 콜로이드가 첨가된 세라믹 볼에 대한 음용수 중의 중금속흡착성

음용수중에 존재하는 대표적인 중금속의 종류는 Zn,

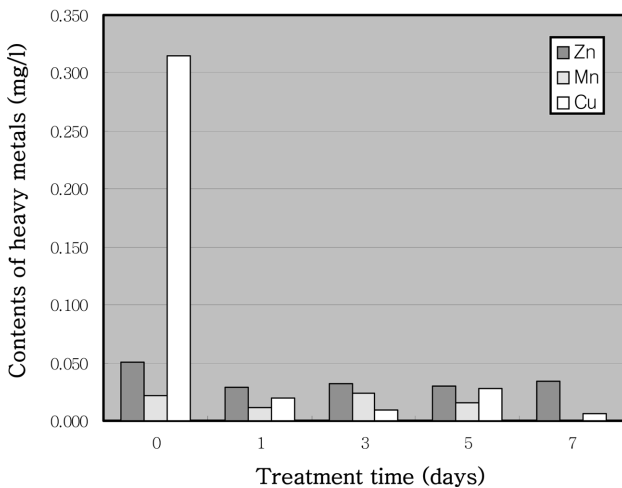


Fig. 7. Removal rate of heavy metals from the drinking water in which the porous ceramic balls impregnated with Ag colloid were deposited.

Mn, Cu 및 Fe 이다. 여기서 Zn, Mn, Fe 성분은 정수관 내벽의 산화작용에 따른 녹물 발생, 산업 및 생활 폐수의 유입에 따른 수질오염 등으로 인한 용출물로 보여지지만, 거의 허용 한계치 범위 내에 존재하고 있다. 그러나 Cu 성분의 경우는 그 함유량이 매우 높은 편이다. 그 이유는 정수장 등에서 대량 사용되고 있는 고분자 응집제 때문인 것으로 판단된다. 일반적으로 정수장에서는 유입수를 침전시켜 부유물을 분리시키려는 목적으로 대량 사용되고 있는 고분자 응집제는 Cu 화합물을 촉매제로 하여 제조되고 있다는데 그 원인이 있다. 따라서 음용수 등에 있어서 중금속의 흡착은 Cu 성분의 제거가 가장 중요한 요소로 작용한다. 본 연구에서 다공성 세라믹 볼의 제조를 위하여 사용한 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 는 결정 구조 내에 포함되어 있는 Ca^{2+} 이온과 OH^- 이온의 작용으로 물 속에 포함되어 있는 산성 및 염기성 성분을 강하게 흡착하며, 특히 Ca^{2+} 이온의 위치에 이온 반경이 유사한 중금속 이온이 치환되어 제거되는 효과를 얻을 수 있다. Fig. 7에는 Ag 콜로이드가 첨가된 세라믹 볼에 대한 중금속 흡착 제거실험의 결과를 나타내었다. 이 결과로부터 Ag 콜로이드가 첨가된 세라믹 볼은 Cu 성분의 흡착 제거율이 탁월하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 Ag 콜로이드가 첨가된 세라믹 볼을 음용수에 담지시킨 1일 후에는 Zn, Mn, Cu 등의 모든 중금속이 0.03 mg/l 이하로 제거되는 우수한 성능을 보였기 때문에 본 연구에서 개발한 다공성 세라믹 볼은 충분히 상용화될 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

3.2.2. Ag 콜로이드가 첨가된 세라믹 볼에 대한 음용수 중의 항균성

음용수중의 항균성에 대한 성능시험을 하기 위해 먼저

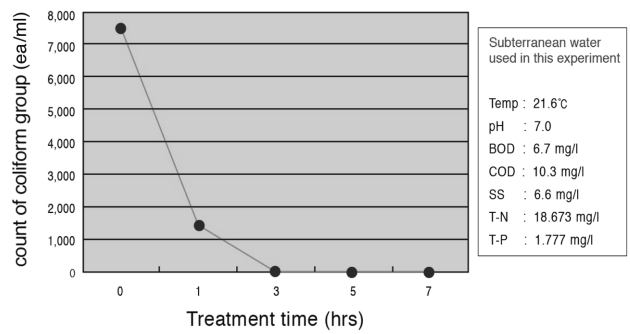


Fig. 8. Removal rate of coliforms from the drinking water in which the porous ceramic balls impregnated with Ag colloid deposited.

원수에 대한 성상을 분석하였다. 그 결과 원수는 온도: 21.6°C, pH: 7, BOD: 6.7 mg/l, COD: 10.3 mg/l, SS: 6.6 mg/l, T-N: 18.673 mg/l, T-P: 1.777 mg/l 이었으며, 여기에 존재하고 있는 대장균 군수는 7,500 개/ml 이었다. 여기서 본 성능시험은 수질환경 보전법 제 8조에 명시된 수질오염 공정시험방법에 따른 평판집락법으로 측정하였다. 이 방법은 시료를 유당이 함유된 한천 배지에 배양할 때 한 마리의 대장균이 증식하면서 산을 생산하며 하나의 집락을 형성한다. 이때 생성된 산은 지시약인 뉴트랄레드(neutral red)를 진한 적색으로 변화시켜 전형적인 대장균군 집락이 되어 식별할 수 있으므로 그 결과는 개/m의 단위로 표시된다. 이와 같은 평판집락법은 현재 정수장, 하수종말처리장 등 수자원을 취급하고 있는 모든 관련부서에서 채택하여 사용하고 있는 방법이다.

Fig. 8에는 Ag 콜로이드가 첨가된 세라믹 볼에 대한 항균성의 성능을 실험한 결과를 나타내었다. 이 결과에 의하면 원수에 존재하는 대장균 군수 7,500 개/ml는 1시간이 경과되었을 때 6,100 개/ml가 멸균되었으나 3시간이 경과되면서 모두 멸균되는 탁월한 살균력을 보였다. 이상의 결과로부터 본 연구에서 개발한 Ag 콜로이드가 첨가된 세라믹 볼은 중금속의 흡착 제거 및 항균성에 대한 우수한 성능을 보였기 때문에 음용수뿐만 아니라 다양한 수질을 개선시킬 수 있다는 점에서 Ag 콜로이드가 첨가된 세라믹 볼은 다양한 분야에서 크게 활약할 것으로 기대되며, 나아가서는 상용화에 따른 산업적, 경제적인 측면에서도 그 파급효과는 매우 클 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 환경친화적이면서 생체친화성이 우수한 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 를 주원료로 하고 PVA와 $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$ 를 바인더로 한 다공성 세라믹 볼을 제조한 뒤 분산성이 우수한 Ag 콜로이드를 첨가하여 음용수중의 중금속흡착

및 항균성에 대한 성능을 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Ag 입자들의 응집현상을 방지하기 위한 13.5×10^{-2} M의 PVP 수용액에 9×10^{-2} M로 조절된 AgNO_3 를 첨가하고 수율을 향상시키기 위한 2×10^{-3} M의 NaOH와 NaBH_4 를 환원제로 하여 수용액의 pH를 6~7의 중성으로 유지한 조건에서 분산성이 우수한 Ag 콜로이드를 얻을 수 있었다.

2) 상기의 조건에서 얻어진 Ag 콜로이드는 약 20~40 nm 크기의 구형 Ag 입자들이 균일하게 분산되어 있음을 TEM 분석결과를 통하여 알 수 있었으며, 이 결과는 400~450 nm 부근에서 강한 흡수피크와 협소한 밴드 폭을 나타내는 UV-VIS 분석결과와 잘 일치하였다.

3) Ag 콜로이드가 첨가된 다공성의 세라믹 볼을 이용하여 음용수중의 Cu, Zn, Mn 등과 같은 중금속의 흡착 제거에 대한 성능시험을 행한 결과, 함유량이 가장 높은 Cu 성분의 제거율이 탁월하였으며, 1일 후에는 모든 중금속이 0.03 mg/l 이하로 제거되는 우수한 성능을 나타내었다. 이와 같은 결과로부터 본 연구에서 개발한 Ag 콜로이드가 첨가된 다공성의 세라믹 볼은 음용수의 수질 개선용 등으로 폭넓게 활용될 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

4) Ag 콜로이드가 첨가된 다공성의 세라믹 볼을 이용하여 음용수중의 항균성에 대한 성능시험을 행한 결과, 3시간 후 모든 대장균이 멸균되는 우수한 살균력을 나타내었다. 이와 같은 결과로부터 본 연구에서 개발한 Ag 콜로이드가 첨가된 다공성의 세라믹 볼은 음용수중의 항균성용 등으로 크게 활약할 수 있다는 결론을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 에너지관리공단 에너지·자원기술 개발과제의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] J.S. Bae, C.K. Park, K.C. Sung and S.W. Lee, "A study on the adsorption of heavy metals in waste water using domestic clays", J. Korean Oil Chemists Soc. 21 (2004) 124.
- [2] S.J. Park and Y.S. Jang, "Preparation and characterization activated carbon fibers supported with silver metal for antibacterial behavior", J. Colloid Interface Sci. 261 (2003) 238.
- [3] C.Y. Li and Y.Z. Wan, "Antibacterial pitch-based activated carbon fiber supporting silver", Carbon 36 (1998) 61.
- [4] G. Cardenas-Trivino, V. Vera L and C. Munoz, "Silver colloids from nonaqueous solvents", Mater. Res. Bull. 33 (1998) 645.
- [5] W.C. Bell and M.L. Myrick, "Preparation and characterization nanoscale silver colloids by two novel synthetic routes", J. Colloid Interface Sci. 242 (2001) 300.
- [6] Y.H. Kim, "The effect of zeta-potential on the stabilization of silver nanoparticle colloid prepared by alcohol reduction method with PVP", J. Korean Ind. Eng. Chem. 14 (2003) 487.
- [7] S. Kapoor, "Preparation, characterization and surface modification of silver particles", J. Colloid Interface Sci. 14 (1998) 1021.
- [8] I.G. Lee and P.C. Kim, "A study on the preparation of phosphatic calcium compounds using the shell resources", J. Koran Crystal Growth and Crystal Tech. 10 (2000) 171.