

<연구논문>

## 액상환원법과 알코올환원법으로 제조한 은나노입자특성 비교에 관한 연구

손은종<sup>†</sup> · 황영구<sup>1</sup> · 신유식<sup>2</sup> · 정성훈<sup>3</sup>

부천대학교 섬유비즈니스과, <sup>1</sup>덕산엔터프라이즈(주), <sup>2</sup>한국섬유소재연구소, <sup>3</sup>한양대학교 응용화학생명공학부

### Comparison Study of the Synthesized Silver Nano-particles using Liquid Phase Reduction Method and Alcohol Reduction Process

Eun-Jong Son<sup>†</sup>, Young-Gu Hwang<sup>1</sup>, Yu-Shik Shin<sup>2</sup> and Sung-Hoon Jeong<sup>3</sup>

Department of Textile Business, Bucheon University, Bucheon, Korea

<sup>1</sup>Duck San Enterprise Co. Ltd, Seoul, Korea

<sup>2</sup>Korea High Tech Textile Research Institute, Gyeonggi, Korea

<sup>3</sup>Division of Chemical and Bio. Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

(Received: March 4, 2011/Revised: March 29, 2011/Accepted: March 31, 2011)

**Abstract**— Silver nano-particles have been synthesized by liquid phase reduction method and alcohol reduction process. Silver nano-particles of the size 30 ~ 40 nm were formed successfully by alcohol reduction process. The formation, structure, morphology and size of silver nano-particles have been studied using FE-SEM, TEM, XRD, UV-visible spectroscopy. In particular high dispersion stability of the synthesized silver nano-particles could be obtained by PVP binding. Antibacterial activity of Ag/PET master batch sample made from its nano-silver particles showed excellent antibacterial activity against *S. aureus* and *E. coli*.

**Keywords:** silver nano-particles, liquid phase reduction, alcohol reduction, antibacterial activity, Ag/PET master batch

## 1. 서 론

10 억분의 1 ( $10^9$ ) 미터 수준의 물질 혹은 소자를 다루는 기술인 나노 기술을 재료적인 관점에서 보면 수 내지 수백 개의 원자 혹은 분자로 이루어진 소재를 다루는 기술에 해당되며, 이와 같은 나노 소재 기술은 기존 소재로는 얻을 수 없는 새로운 기능 및 특성들을 나타낼 수 있어 다양한 분야 및 산업에 적용할 수 있는 현대 과학의 최첨단 집적기술이라 할 수 있다. 본 연구에서 고감성, 극세형 PET Filament를 제조하기 위하여 나노미터 크기의 은(silver) 입자 합성이 필요로 한다. 금속 물질을 나노미터 크기의 입자로 제조하기 위해서는 Fig. 1 (LaMer's diagram)에서와 같이 핵생성 단계 (nucleation step)와 성장 단계 (growth step)를 거친다<sup>1)</sup>. Fig. 1에서와 같이 핵생성과 성장 단계를 거쳐 생성되는 금속

입자의 생성 과정은 다음과 같다.

먼저 Pre-nucleation 단계에서는 Pre-nuclears의 농도가 증가하게 되어 첫번째 포화 농도 (saturation concentration)에 도달하게 되고 그 후 임계 과포화 단계에 도달하게 된다. 임계 과포화 단계에 도달한 nuclears 들은 자발적으로 nucleation을 시작하게 되는데 여기서 입자가 천천히 생성하게 된다. nucleation 속도가 충분히 빠르면 순간적인 핵생성이 이루어져 농도는 self nucleation 단계보다 낮아지게 되는데, 이 조건 하에서 nucleation 단계가 매우 짧아지게 되고 입자가 느리게 생성되는 것처럼 입자로의 성장이 일어난다. 입자의 성장은 단계별로 첨가되는 단분산 입자들이 Ostwald ripening에 의해 입자간의 결합이 일어나거나 primary 입자 간의 coagulation에 의해 성장하게 되어 secondary 입자를 생성하게 된다. 전자의 경우 입자의 모든

<sup>†</sup>Corresponding author. Tel.: +82-32-610-3328; Fax.: +82-32-610-3225; e-mail: eunjong@bc.ac.kr

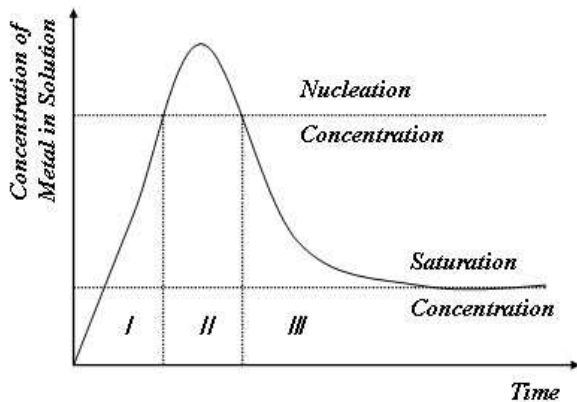


Fig. 1. Formation process of metal particle through nucleation step and growth step( I : pre-nucleation period, II : nucleation step, III : growth step).

성장 과정은 단분산 되어 있는 입자의 고체 표면으로의 확산, 또는 고체 표면에서 빠르게 진행되는 surface nucleation에 의해 결정되며, 입자의 성장 단계는 입자의 크기분포 (size distribution)를 좁게 하는 것과 연관이 있다. 또한 다양한 방법에 의해서 은나노입자의 제조가 보고되고 있다.

초임계이산화탄소(supercritical carbon dioxide)와 다가알코올(polyol process) 공정을 이용하여 은나노입자 합성에 관한 연구가 보고되고 있는데, polyvinyl pyrrolidone (PVP)을 안정제로, 에틸렌글리콜(ethylene glycol)을 환원제로 사용하여 분산성이 매우 안정적인 은나노입자제조가 가능하다<sup>2)</sup>. 글루코스 산화공정에 의해서 글루콘산(gluconic acid)이 발생하고, 글루콘산이 은나노입자의 표면을 캐핑함으로 40~80 nm 크기의 은나노입자를 합성하였다<sup>3)</sup>. Tri-sodium citrate와 sodium formaldehyde sulfoxylate(SFS)을 환원제로 사용하여 50nm 은나노입자를 대량으로 생산하는 방법에 관해 연구 보고되고 있다. 시트로산염이온(citrate ion)은 친수성캐핑(hydrophilic capping)을 만들어 영가은(zero-valent silver)제조가 가능하고, PVA와 PVP을 사용하여 부분적으로 재분산이 가능한 은나노입자 형성이 가능하다<sup>4)</sup>. 다구찌실험법을 기초로 물농도(AgNO<sub>3</sub>/환원제), 분산제(sodium dodecyle sulfate)농도, 반응물의 공급속도를 주요 파라미터로 실험한 결과 은나노입자제조에서 가장 큰 영향을 주는 것은 반응물의 공급속도인 것으로 알려지고 있다<sup>5)</sup>. 전해연마법(electrochemical polishing method)을 후처리하는 방법의 열분해제조로 실리콘이 코팅

된 은나노입자제조를 제조할 수 있다. 실리콘 구조(p-type, n-type)에 따른 은나노입자의 구조에 차이가 있으며, 다공성이 많은 p-type의 실리콘처리가 은나노입자제조에 유리하다는 연구 보고가 있다<sup>6)</sup>. PVP를 함유하는 TBT(tributyl phosphate)용액에서의 은질산염을 화학적환원법으로 소수성의 은나노입자/TBT/PVP 콜로이드를 제조할 수 있으며, 상전이공정을 통해 친수성 은나노콜로이드도 얻을 수 있다<sup>7)</sup>. Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB)을 사용해서 입체장애효과에 의해 입자의 응집을 막고 화학적 환원법에 의해 30 nm 크기의 은나노입자를 만들 수 있다<sup>8)</sup>. Sodium borohydride을 환원제로 사용하고, di-octyl sodium sulfosuccinate을 계면활성제로 사용한 마이크로에멀전용액에서의 은질산염의 화학적산화에 의한 은나노입자의 제조가 가능한데, 은나노입자의 특징은 단분산형태이고 나노입자이하이다<sup>9)</sup>. 헬륨, 질소, 아르곤하에서 ELV-6 전자선가속기 증착에 의한 나노크기의 은입자를 제조하였다<sup>10)</sup>. 하지만 액상환원법과 알코올환원법에 의해 기능성 섬유방사에 적용가능한 은나노입자특성비교에 관한 연구보고는 보고되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서 은나노입자의 크기와 크기 분포를 제어하기 위하여 액상환원법과 알코올환원법을 이용하여 환원제의 종류와 농도 변화 그리고 고분자 물질의 분자량과 농도변화를 통하여 은나노입자의 형성 유무를 관찰·비교하였다. 또한 제조된 은나노입자를 이용하여 Ag/PET 마스터배치를 제조하여 항균성능 등의 특징도 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험방법

#### 2.1.1 액상 환원법을 이용한 은(silver) 나노입자의 제조

은(silver) source인 silver nitrate, silver iodide, silver sulfate, silver acetate(Kojima Chemicals, 시약급)를 수용액에 녹인 다음 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지시킨다(용액 1). FeSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 용액과 Sodium citrate 용액을 각각 제조하고 이를 서로 혼합한다(용액 2). 용액 2에 용액 1을 천천히 부으면서 반응을 진행시킨다. 반응 완결 후 미반응의 이온들을 제거하기 위하여 액

을 원심 분리하여 상등액을 버린 다음 순수를 가하여 얻어진 케익(cake)을 재분산 시키고 다시 Sodium citrate 용액을 가하여 침전시킨다.

위 과정을 3회 반복하여 미반응의 이온성 물질 (불순물)을 완전히 제거한 다음 얻어진 케익에 아세톤이나 에탄올을 가하여 여분의 물을 제거하여 준다. Table 1에 액상환원법을 이용한 샘플의 조성표를 나타내었다.

### 2.1.2 알콜환원법을 이용한 은(silver) 나노 입자의 제조

은(silver) 콜로이드는 Fig. 2와 같이 alcohol reducing process를 이용하여 제조하였으며, 조성은 Table 2와 같다. 먼저 고분자 물질인 Tween 20(Daejung Chemicals & Metals, 시약급), PVP(International Specialty Products, 시약급)과 AgNO<sub>3</sub>를 용해시키고, 이 용액을 oil bath에서 가열, 환원 시킴으로써 콜로이드를 제조하였다. 가열에 의한 용매의 증발을 방지하기 위하여 응축기(condenser)를 이용해 환류(reflux)를 실시하였다.

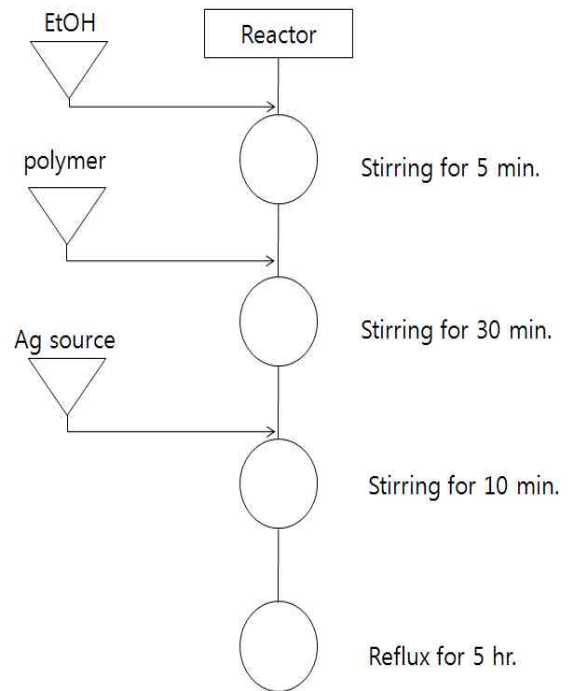


Fig. 2. Preparation process of silver nano-particles using alcohol reduction process.

Table 1. Sample specification for preparation process of silver nano-particles using liquid phase reduction method

| Sample   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> /AgNO <sub>3</sub> molar ratio [R] | FeSO <sub>4</sub> /AgNO <sub>3</sub> molar ratio [R] | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /AgNO <sub>3</sub> molar ratio [R] |
|----------|---|--|--|
| SP- # 01 | 0.1   | 1.0  | 0.75   |
| SP- # 02 | 0.3   | 1.0  | 0.75   |
| SP- # 03 | 0.5   | 1.0  | 0.75   |
| SP- # 04 | 0.1   | 0.5  | 0.75   |
| SP- # 05 | 0.1   | 2.0  | 0.75   |
| SP- # 06 | 0.1   | 3.0  | 0.75   |
| SP- # 07 | 0.3   | 0.5  | 0.75   |
| SP- # 08 | 0.3   | 2.0  | 0.75   |
| SP- # 09 | 0.3   | 3.0  | 0.75   |

Table 2. Sample specification for preparation process of silver nano-particles using alcohol reduction process

| Sample   | Polymer  |   | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /AgNO <sub>3</sub> molar ratio [R] |
|----------|----------|---|--|
|          | Species  | Polymer/AgNO <sub>3</sub> molar ratio [R] |  |
| SP- # 10 | Tween20  | 0.5                                       | 0.75   |
| SP- # 11 | Tween20  | 1.0                                       | 0.75   |
| SP- # 12 | Tween20  | 2.0                                       | 0.75   |
| SP- # 13 | PVP(K15) | 0.5                                       | 0.75   |
| SP- # 14 | PVP(K15) | 1.0                                       | 0.75   |
| SP- # 15 | PVP(K15) | 2.0                                       | 0.75   |
| SP- # 16 | PVP(K30) | 0.5                                       | 0.75   |
| SP- # 17 | PVP(K30) | 1.0                                       | 0.75   |
| SP- # 18 | PVP(K30) | 2.0                                       | 0.75   |

### 2.1.3 은나노입자함유 Ag/PET 마스터배치의 제조

제조된 은(silver) 파우더 SP - # 07, 16, 18을 이용하여 PET 칩과 약 80°C에서 진공 건조하여 수분을 완전히 제거한 다음 트윈 스크류 믹스를 이용하여 250°C에서 60rpm의 속도로 약 5분간 용융 혼합 하였다. PET 기질 내에서 은(silver) 나노 입자들의 함량은 무게비로 0.3%로 고정하였다.

## 2.2 전자현미경 촬영

제조된 은나노입자의 형상(morphology), 입자 크기, 입자 분포도(size distribution)를 측정하기 위하여 투과전자현미경(TEM, Transmission electron microscopy, Jeol model JEM-2000EX II)와 전계 방출 주사전자현미경(FE-SEM, Field emission scanning electron microscopy, Jeol JSM-6330F)를 사용하였다. 투과전자현미경을 측정하기 위하여 각 콜로이드를 100ppm으로 희석하여 400 mesh standard carbon grid에 올려두고 30°C에서 12시간 동안 감압 건조하여 수분을 완전히 제거한 후 측정하였다.

## 2.3 XRD 측정

제조된 은나노입자의 구조 및 결정성을 살펴 보기 위하여 XRD(X-ray Diffraction, Rint-2000, Rigaku)분석을 시행하였다.

## 2.4 UV-Vis spectrophotometer 측정

나노미터 크기의 Ag 입자 형성 유·무 및 과정을 관찰하기 위하여 UV-Vis. spectrophotometer (Shimadzu, UV-1650PC double beam spectrophotometer)를 이용하였다. 각각의 콜로이드는 30 ppm으로 희석한 후 5, 10, 30, 60, 120, 180, 240 min. 간격으로 파장에 따른 흡광도를 분석하였다.

## 2.5 은함량 측정

Ag/PET 마스터배치내의 은함유량의 관찰하기 위해서 시료를 산가수분해로 전처리한 후 ICP-AES(PerkinElmer, Optima-4300DV)를 사용하여 은함유량을 정량분석하였다.

## 2.6 항균력 측정

항균성 조사는 KS K 0693 방법에 의해 균감

소율을 조사하였으며 사용된 균주는 공시균으로 그람양성세균인 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus* ATCC 6538)과 그람음성세균인 대장균(*Escherichia coli* ATCC 25922)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 액상환원법을 이용한 은(silver) 나노입자의 제조

#### 3.1.1 은나노입자의 전자현미경 분석

고농도의 콜로이드로부터 은(silver) 입자를 회수하여 파우더로 얻는 공정은 100nm 이하의 크기를 지닌 입자를 얻을 수 있다는 장점이 있으나 건조 및 분쇄의 문제가 있어 실제 공정에서 1차 입자를 얻을 수 없다는 한계를 가진다. 따라서 1차 입자의 응집을 최대한 줄여 최종적으로 1차 입자를 생성물로 얻기 위하여 액상에서의 무기계 환원제를 이용하여 직접 환원법을 통하여 Fig. 3에서와 같이 약 50~100nm 크기의 파우더를 얻었다. 환원속도를 조절하여 입자의 크기를 제어하기 위하여 hydrazine의 농도는 0.75로 고정하였으며, Na<sub>3</sub>-citrate와 황산철의 농도를 0.1~0.3과 0.5~3으로 각각 변화하였다. 결과에서와 같이 Na<sub>3</sub>-citrate의 농도를 높을수록 입자 표면의 electrostatic potential이 낮아져 입자의 크기가 줄어드는 경향을 보이며, 황산철의 농도가 높아질수록 핵생성 속도의 증가로 인하여 성장속도가 짧아지는 관계로 인하여 입자의 크기가 작아지는 결과를 얻을 수 있었다.

#### 3.1.2 은나노입자의 XRD 분석

액상 환원법에 의해 제조된 은 입자의 구조 및 결정성을 살펴보기 위하여 Fig. 4와 같이 XRD 분석을 시행하였다. 분석 결과에서와 같이 액상 환원법에 의해 제조된 입자는 주요 peak의 2 theta 값이 38.25 (111), 44.35 (200), 64.6 (220), 77.55 (311)으로 나타나 전형적인 은 패턴(pattern)을 보였으며, 은 산화물인 Ag<sub>2</sub>O나 AgO는 형성 되지 않음을 볼 수 있다.

### 3.2 알코올환원법을 이용한 은(silver) 나노입자의 제조

#### 3.2.1 은나노입자의 전자현미경이미지 관찰

Fig. 5의 SEM 분석 결과에서와 같이 은(silver)

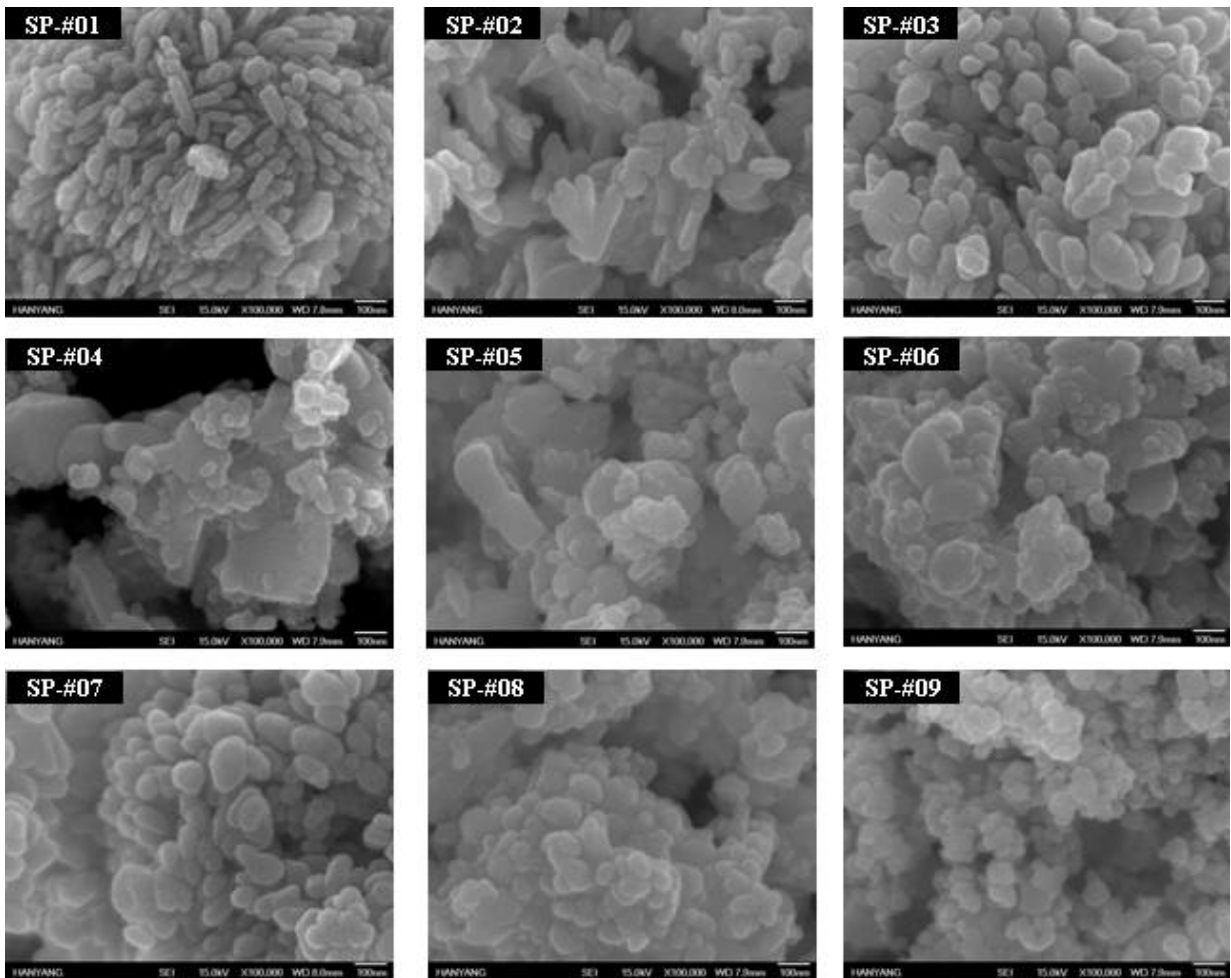


Fig. 3. SEM photographs of silver nano-particles using liquid phase reduction method.

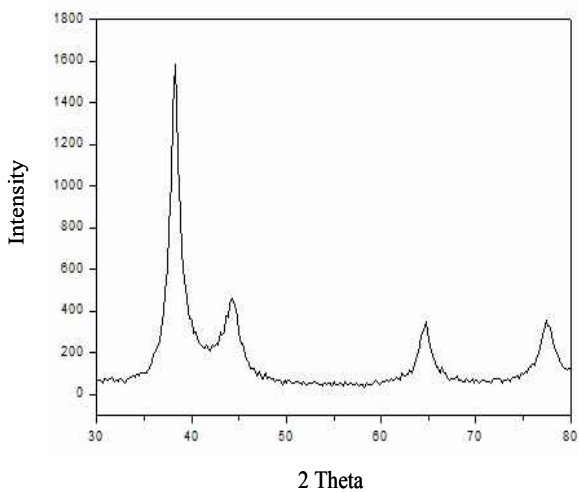


Fig. 4. XRD data of silver nano-particles using liquid phase reduction method.

입자의 크기를 제어하기 위하여 고분자 물질인 Tween 20과 구조는 같으나 분자량이 다른 PVP K15 (분자량 10,000)와 K30 (분자량 40,000)을

이용하여 입자 제조를 하였다. 결과에서 볼 수 있듯이 Tween 20에 비하여 PVP를 고분자 물질로 이용하였을 때 입자간의 분산 상태가 좋으며, 입자의 크기가 작아짐을 볼 수 있으며, 특히 분자량 40,000의 PVP를 사용하였을 때 그 크기가 현저히 줄어들음을 볼 수 있다.

### 3.2.2 은나노입자의 자외-가시광도계 분석

이러한 은(silver) 입자의 형성 유무는 반응시 용액의 색상 변화를 통하여 관찰되며 UV- vis. 분석 결과를 통하여 알 수 있다. 은(silver)의 경우 UV-vis. 분석에서 약 400 nm 근방에서 peak가 나타나게 되는데 입자의 크기가 커질수록 오른쪽으로 이동(red-shift) 하게 되며, 강도가 높아질수록 환원 정도를 알 수 있다. Fig. 6의 UV-vis. 분석 결과에서와 같이 #17의 경우 SEM 분석에서 알 수 있듯이 약 40~50nm의 크기를 가지므로 반응이 진행됨에 따라 peak의 위치가 오른쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있으며

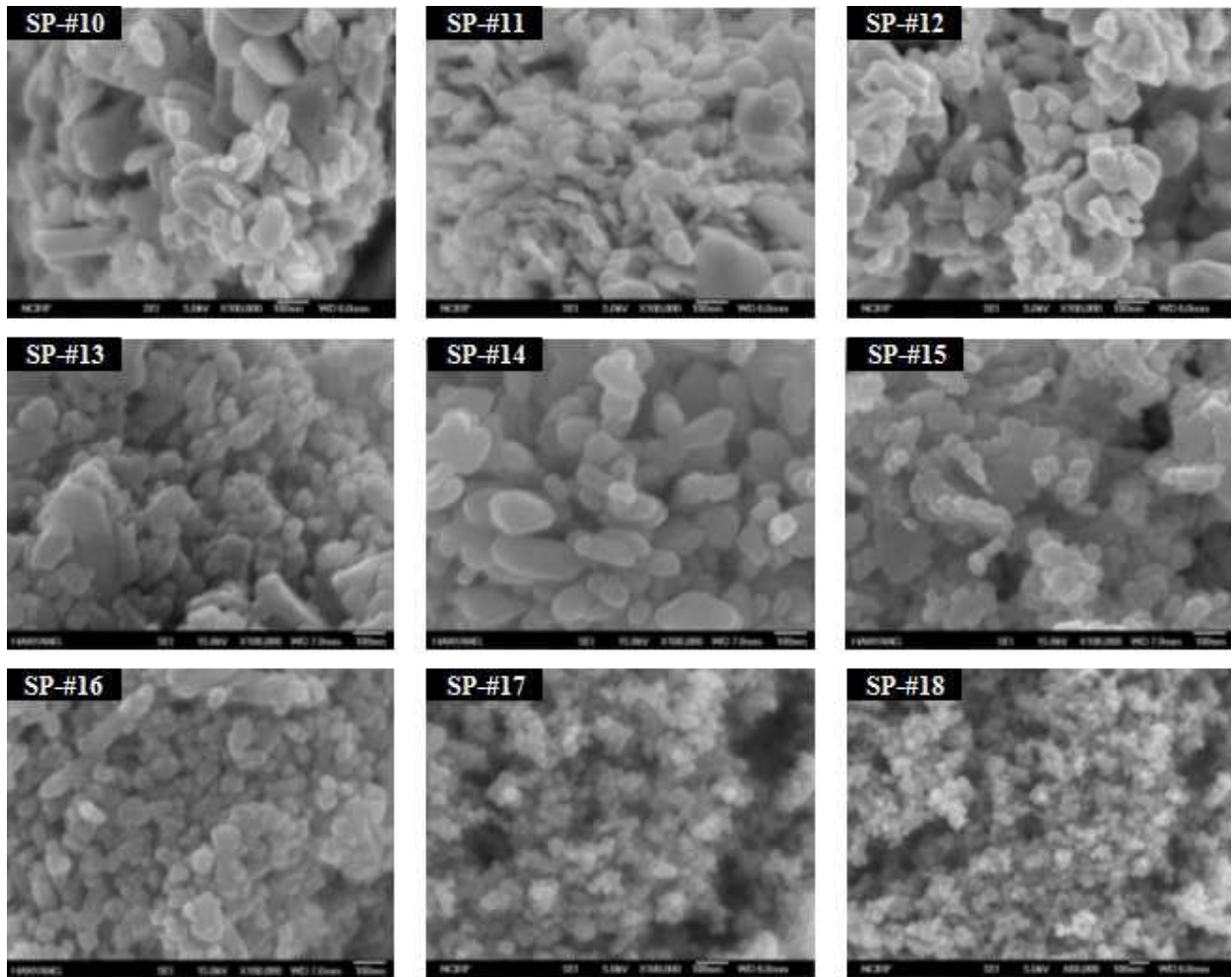


Fig. 5. SEM photographs of silver nano-particles using alcohol reduction process.

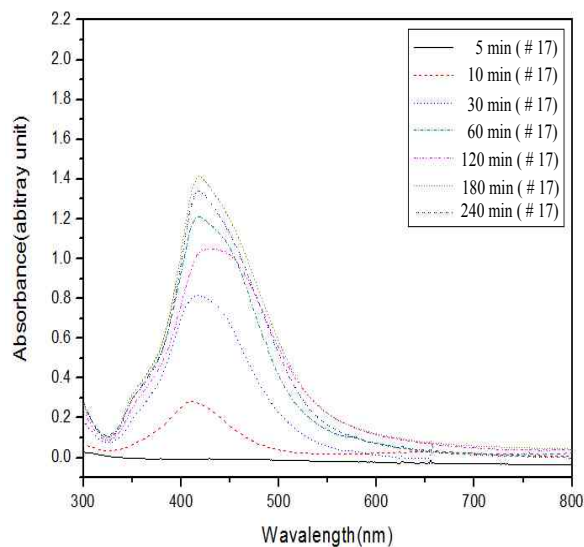


Fig. 6. UV-vis spectrum of silver nano-particles using alcohol reduction process.

peak의 폭도 넓어짐을 관찰할 수 있다.

### 3.3 은나노입자의 크기 및 형태

Table 3에 본 연구에서의 제조된 은나노입자의 입자크기와 표면형태를 나타내었다. SP-#01 ~ SP-#09은 액상환원법에 의한 시료이고 SP-#10 ~ SP-#18까지는 알코올환원법에 의해 제조된 은나노입자시료이다. 액상환원법에 의한 은나노입자의 경우 45 ~ 100nm입자를 얻을 수 있었으며,  $\text{Na}_3\text{-citrate}$ 의 농도를 높일수록, 황산철의 농도가 높아질수록 입자의 크기가 작아지는 결과를 확인할 수 있다. 입자형태는 SP-#01 ~ SP-#02 경우는 막대(rod)형태 모양이고, SP-#03, SP-#07 ~ SP-#09은 구(spherical)형태의 모양이 확인되었다. SP-#04 ~ SP-#06은 나노은입자의 여러 모양이 혼재해 있어 입자크기를 나타내지 않았다.

알코올환원법에 의한 은나노입자의 경우 30~100nm의 입자를 얻을 수 있었다. PVP를 고분

**Table 3.** The particle size and morphology of prepared silver nano-particles

| Sample    | Particle size(nm) | Morphology               |
|-----------|-------------------|--------------------------|
| SP - # 01 | 100               | Rod                      |
| SP - # 02 | 100               | Rod                      |
| SP - # 03 | 100               | Sphericla                |
| SP - # 04 | -                 | Mix plate with spherical |
| SP - # 05 | -                 | Mix rod with spherical   |
| SP - # 06 | -                 | Mix plate with spherical |
| SP - # 07 | 70 ~ 80           | Spherical                |
| SP - # 08 | 50 ~ 60           | Spherical                |
| SP - # 09 | 45 ~ 55           | Spherical                |
| SP - # 10 | -                 | Plate                    |
| SP - # 11 | 60 ~ 70           | Plate                    |
| SP - # 12 | 70 ~ 80           | Spherical                |
| SP - # 13 | 50 ~ 60           | Spherical                |
| SP - # 14 | 80 ~ 100          | Spherical                |
| SP - # 15 | 50 ~ 60           | Spherical                |
| SP - # 16 | 50                | Spherical                |
| SP - # 17 | 30 ~ 40           | Spherical                |
| SP - # 18 | 30 ~ 40           | Spherical                |

자 물질로 이용하였을 때 입자간의 분산 상태가 좋으며, 입자의 크기가 작아짐을 볼 수 있으며, 특히 분자량 40,000의 PVP를 사용하였을 때 그 크기가 현저히 줄어들음을 볼 수 있다. 입자 형태는 SP - # 10, SP - # 11은 판(plate)의 형태를 갖고 있으며, SP - # 12 ~ SP - # 18은 구(spherical) 형태의 모양이 확인되었다.

### 3.4 Ag/PET 마스터배치 제조 및 항균력 측정

#### 3.4.1 은함유량 분석

SP - # 07, 16, 18을 이용하여 Ag/PET 마스터배

**Table 4.** Silver contents of Ag/PET master batch

| Sample no.        | Silver nano particles no. | Silver contents(ppm) |
|-------------------|---------------------------|----------------------|
| Ag/PET M/B - # 01 | SP - # 07                 | 1,115                |
| Ag/PET M/B - # 02 | SP - # 16                 | 1,205                |
| Ag/PET M/B - # 03 | SP - # 18                 | 1,315                |

치를 제조하였고, 마스터배치내의 은함유량을 측정하였다. Table 4에 은함유량을 나타내었다. 시료별 1,115 ~ 1,315 ppm을 나타내었다. 알콜환원법으로 제조된 은나노입자함유 마스터배치 경우가 은나노입자함유량이 많았다. SP - # 07 (70~80nm)의 입자크기에 비해 SP - # 16 ~ SP - # 18 (30~40nm)은 1/2 크기로 입자크기에 의한 영향으로 사료된다.

#### 3.4.2 항균력 측정

제조된 마스터배치의 항균성능평가를 위해 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus* ATCC 6538) 과 그람음성세균인 대장균(*Escherichia coli* ATCC 25922)을 사용하여 항균성능을 평가하였다(Table 5). 시료 모두에서 99.8 ~ 99.9% 의 항균성능을 보임을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서 은나노입자 함유 고감성, 극세형 PET Filament를 제조하기 위하여 액상환원법과 알콜환원법에 의한 은나노입자의 제조 특성을 비교 연구·관찰하였고, 이를 이용하여 Ag/PET 마스터배치를 제조하여 항균성능 등의 특징을 관찰하였다.

액상환원법에 의한 은나노입자의 경우 45 ~ 100 nm입자를 얻을 수 있었으며, Na<sub>3</sub>-citrate의 농도를 높일수록, 황산철의 농도가 높아질수록 입자의 크기가 작아지는 결과를 확인할 수 있다. 또한 알콜환원법에 의한 경우 30 ~ 100nm의 입자를 얻을 수 있었다. PVP를 고분자 물질로 이용하였을 때 입자간의 분산 상태가 좋으며, 입자의 크기가 작아짐을 관찰할 수 있었다. 이를 이용한 마스터배치의 항균성능은 황색포

**Table 5.** Antibacterial activity of the Ag/PET master batch

| No.               | Bacterial reduction ratio(%)     |                             |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|
|                   | ATCC 6538                        | ATCC 25922                  |
|                   | ( <i>Staphylococcus aureus</i> ) | ( <i>Escherichia coli</i> ) |
| Ag/PET M/B - # 01 | 99.9                             | 99.9                        |
| Ag/PET M/B - # 02 | 99.9                             | 99.9                        |
| Ag/PET M/B - # 03 | 99.8                             | 99.9                        |

도상구균과 대장균에 대해 99.8 ~ 99.9%의 항균성능을 보임을 확인할 수 있었다.

### 감사의 글

이 논문은 지식경제부지원 “2009년 섬유스트림사업”의 일부 결과임을 보고드립니다.

### 참고문헌

1. [http://www.springerimages.com/Images/Chemistry/1-10.1007\\_s00396-007-1679-8-4](http://www.springerimages.com/Images/Chemistry/1-10.1007_s00396-007-1679-8-4).
2. Y. W. Chih and W. T. Cheng, Supercritical Carbon Dioxide-assisted Synthesis of Silver Nano-particles in Polyol Process, *Materials Science and Engineering*, **145**(1-3), 67-75(2007).
3. R. Janardhanan, M. Karuppaiah, N. Hebalkar, and Tata Narsinga Rao, Synthesis and Surface Chemistry of Nano Silver Particles, *Polyhedron*, **28**(12), 2522-2530(2009).
4. P. K. Khanna, N. Singh, D. Kulkarni, S. Deshmukh, S. Charan, and P.V. Adhyapak, Water Based Simple Synthesis of Re-dispersible Silver Nano-particles, *Materials Letters*, **61**(16), 3366-3370(2007).
5. K. D. Kim, D. N. Han, and H. T. Kim, Optimization of Experimental Conditions Based on the Taguchi Robust Design for the Formation of Nano-sized Silver Particles by Chemical Reduction Method, *Chemical Engineering Journal*, **104**(1-3), 55-61(2004).
6. S. Xu, X. Fenga, L. Wanga and Z. Zhua, Silver-Coated Silicon Nano-particles Prepared by Thermal Decomposition, *J. of Materials Processing Technology*, **209**(8), 4080-4083(2009).
7. S. Wei, X. Xu, Y. Liu, and J. Yang, Preparation of Hydrophobic Nano-Silver Colloid and Aqueous Nano-silver Colloid by Phase Transfer, *Materials Chemistry and Physics*, **126**(1-2), 12-15(2011).
8. Y. Ligu and Z. Yanhua, Preparation of Nano-silver Flake by Chemical Reduction Method, *Rare Metal Materials and Engineering*, **39**(3), 401-404(2010).
9. J. N. Solankia and Z. V. P. Murthy, Highly Monodisperse and Sub-nano Silver Particles Synthesis via Microemulsion Technique, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **359**(1-3), 31-38(2010).
10. A. I. Korchagina, N. K. Kuksanova, A. V. Lavrukina, S. N. Fadeeva, R. A. Salimova, S. P. Bardakhanovb, V. B. Goncharovc, A. P. Suknevc, E. A. Paukshtisc, T. V. Larinac, V. I. Zaikovskii, S. V. Bogdanovc and B. S. Bal'zhinimaevc, Production of Silver Nano-powders by Electron Beam Evaporation, *Vacuum*, **77**(4), 485-491(2005).