

<연구논문(기술)>

## 실리카졸의 표면 전하 밀도와 염료 흡착과의 상관성

조경숙 · 이동현 · 임형미 · 김대성 · 이승호<sup>†</sup>

한국세라믹기술원 에너지환경소재본부

### Relationship between the Adsorption of Dye and the Surface Charge Density of Silica Sol

Gyeong Sook Cho, Dong-Hyun Lee, Hyung Mi Lim, Dae Sung Kim and Seung-Ho Lee<sup>†</sup>

Energy Environment Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology(KICET), Seoul, Korea

(Received: November 12, 2014 / Revised: December 10, 2014 / Accepted: December 23, 2014)

**Abstract:** In this study, we investigated the relationship between the adsorption property of Methyl violet or Tartrazine dye onto silica sol surface and surface charge density of the sol. The adsorption ratio of Methyl violet dye on silica sol decreased to 74% and 92% for the 68nm and 94nm silica sol, respectively, at dye concentration of 175 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ . However, the adsorption ratio of Tartrazine dye on 68nm and 94nm silica sol was about 0% for both of them. The surface charge density is  $-0.40\text{C}/\text{m}^2$ ,  $-0.26\text{C}/\text{m}^2$  for 68nm and 94nm silica sol, respectively. The amount of Methyl violet dye adsorbed on silica sol increased with an increase of surface charge density of particle at the same concentration of the dye. The adsorbed amount of the silica having high surface charge density is larger at high pH domain. But adsorbed amount of the silica having low surface charge density is larger at low pH domain.

**Keywords:** silica sol, methyl violet, tartrazine, adsorption, surface charge density

## 1. 서 론

최근 합성염료는 섬유산업, 염색가공업, 전기도금 산업, 제지산업, 식품산업 등 많은 산업분야에서 사용되고 있다. 현재 염료 제조 산업의 성장과 함께 폐수의 양이 매우 증가하였으며 폐수 배출량은 전체 폐수배출업소의 10.9%에 해당된다<sup>1)</sup>. 염료 폐수는 사용 후 공업 폐수에 잔류되고, 적은 양으로도 높은 색도를 나타내어 불쾌감을 유발하며 난분해성 물질이 다량 함유되어 있어 폐수처리의 어려움을 가중시키고 있다. 또한, 수생동물의 돌연변이를 유발하는 독성 화학성분을 함유할 뿐 아니라, 인간에게 건강장애를 일으키며 중추 신경계에도 심각한 피해를 준다. 이러한 염료 폐수의 특성 및 폐수 발생량 면에서 염료 폐수는 환경오염의 원인이 되고 있으며, 염료 제조 산업은 대표적인 오염산업으로 분류되어 있다<sup>1,2)</sup>.

따라서 염색폐수의 안정적인 처리의 중요성이 대두되고 있으며, 보다 엄격한 기준을 만족하는 고도처리기술에 대한 연구가 광범위하게 진행되고 있다. 현재 합성염료를 제거하기 위한 연구로는 다양한 흡착제를 사용한 합성염료의 흡착<sup>3,4)</sup>, 산화, 광분해에 의한 화학적 분해<sup>5,6)</sup>, 생물학적 처리<sup>7)</sup>, 과산화효소 처리<sup>8)</sup> 등이 있다.

흡착제에 합성염료를 흡착시켜 제거하는 방법은 다른 제거 방법에 비해 간단하고 경제적이기 때문에 다양한 흡착제가 사용되어 연구되고 있다. 흡착제로써 활성탄, 산화 망간, 플라이 애시, 카울린, 실리카, 알루미늄, 마이카, 아나타제, 페라이트 등이 있다. 이 중, 실리카는 흡착제로써 경제적이면서 높은 흡착 용량을 갖기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다.

Scurtu 등은 실리카졸에 Methyl violet을 비롯한 5 종류의 합성염료를 사용하여 염료 종류에 따른 제거율 및 염료 흡착이 평형에 도달하는 시간을 연구하였다<sup>9)</sup>.

<sup>†</sup> Corresponding author: Seung-Ho Lee (shlee@kicet.re.kr)

Tel.: +82-2-3282-2446 Fax.: +82-2-3282-7773

©2014 KSDF 1229-0033/2014-12/297-304

이 결과에 의하면 염료의 제거율은 양 전하를 띠는 Methyl violet이 가장 높고 음 전하를 띠는 Tartrazine이 가장 낮게 나타난다고 기술하고 있으며 모든 염료는 흡착 반응 5hr 이후 평형에 도달하였다고 보고하고 있다. 또한 Krysztalkiewicz 등은 2 종류의 아민 계열 실란 커플링제를 사용하여 표면 개질한 실리카에 4 종류의 유기 염료를 흡착하여 흡착특성을 관찰하였다<sup>10)</sup>.

그 결과 염료의 흡착량은 개질에 사용된 실란 커플링제의 종류에 상관없으며 실란 커플링제를 많이 첨가할수록 증가한다고 기술하였다. 이와 같이 염료의 종류, 개질제 종류에 따른 실리카 표면의 흡착 연구 결과는 많으나<sup>11)</sup>, 실리카 자체의 고유 표면 전하 특성에 따른 염료의 흡착 특성에 대한 연구는 미미한 실정이다. 하지만 이전의 연구에서 우리는 실리카졸의 전구체, 제조 방법 등에 따라 표면 전하 밀도, 제타 전위, 순도, 형상 등이 다르다는 것을 조사하였고<sup>12)</sup>, 염료의 흡착 특성은 흡착제의 표면 전하에 따라 다르게 나타나기 때문에 실리카졸의 종류에 따라 염료의 흡착 특성은 다르게 나타날 것으로 예상한다. 또한 흡착제로서 높은 표면 전하 및 많은 흡착 사이트를 갖는 실리카 졸은 이온성 염료의 흡착 특성을 평가하는데 도움이 될 것으로 판단되고 있다.

따라서 본 연구에서는 실리카졸의 표면 전하 특성에 따른 양이온성 Methyl violet과 음이온성 Tartrazine의 흡착 특성을 연구하였다. 실험 변수로서 Sodium silicate로부터 제조된 90nm 및 70nm 실리카졸을 사용하여 Methyl violet 및 Tartrazine의 농도, pH에 따른 염료 흡착량을 구하였다. 또한 산-염기 적정 방법을 통해 각 입자의 표면 전하 밀도를 계산하고 Methyl violet과 Tartrazine 흡착량과의 상관성을 연구하였다.

Table 1. Properties of the silica sol

Sample	pH	Ds (sites/nm <sup>2</sup> )	BET		Ion conductivity (mS/cm)	Product code	Supplier
			S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>BET</sub> <sup>*</sup> (nm)			
A-70	9.65	0.852	39.88	68	0.59	Ace 80	Ace nanochem
C-90	9.99	1.056	29.05	94	3.71	Compol 80	Fujimi

\*D<sub>BET</sub> was calculated from D<sub>BET</sub> = 6000/(ρ<sub>p</sub>·S<sub>BET</sub>), ρ<sub>p</sub>=2.2g/cm<sup>3</sup>

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

#### 2.1.1 시료

실리카졸은 Sodium silicate로부터 제조된 Ace 80(Ace nanochem) 및 Compol80(Fujimi)이 사용되었다. 이 실리카졸은 물유리 내의 나트륨 이온을 양이온 교환 수지를 통해 제거하여 활성 silicic acid를 제조하고, silicic acid의 축합 및 성장을 통해 제조된 것이다. 각 시료의 pH, 표면자리밀도(Ds), 비표면적(S<sub>BET</sub>) 및 비표면적으로부터 계산된 BET 입경(D<sub>BET</sub>), 이온 전도도 등과 같은 물성은 Table 1에 나타내었다. 또한 각 시료의 형상은 Figure 1에 나타내었다.

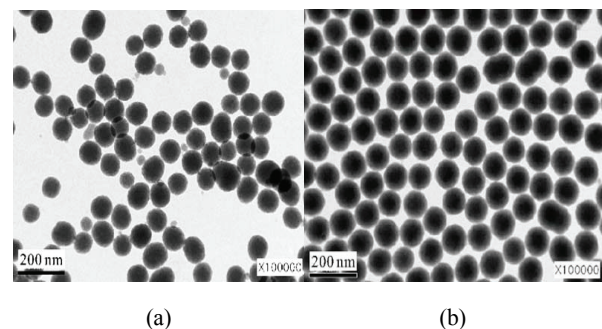


Figure 1. TEM images of (a) A-70, (b) C-90.

#### 2.1.2 염료

실험에 사용된 염료는 Sigma Aldrich사의 Methyl violet 및 Tartrazine을 사용하였으며 Figure 2에 화학적 구조를 나타내었다.

### 2.2 실험 방법

#### 2.2.1 시료의 이온 투석

염료의 흡착 반응에서 실리카졸의 안정화 이온

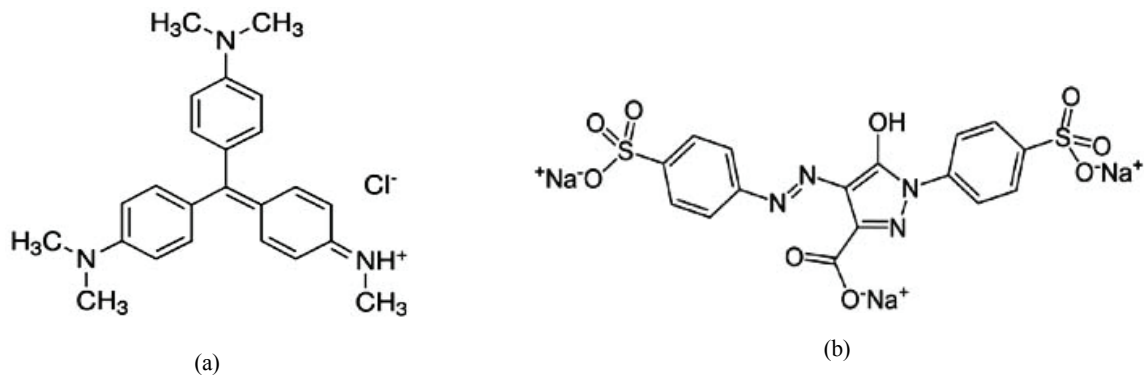


Figure 2. Chemical structure of the (a) Methyl violet, (b) Tartrazine.

에 의한 영향을 제거하기 위하여 각 시료의 안정화 이온을 제거하였다. 안정화 이온의 제거를 위해 각각의 시료를 5wt%로 희석한 후, 이온 교환 멤브레인 필름에 담아 이온 투석하였다. 이 때, 각 시료의 이온은 이온전도도가 30 $\mu$ S/cm이하로 떨어질 때까지 약 100hr 투석하여 실리카졸에 포함된 이온을 제거하였다.

### 2.2.2 염료 수용액 제조

염료 수용액 제조를 위해 500ml DI water에 0.01g의 염료를 첨가한 후, 20min 교반하고 5min 동안 초음파 처리하였다. 이 때 A-70의 BET는 C-90의 약 1.22배이므로 500ml DI water에 0.0122g의 염료를 첨가한 염료 수용액을 함께 제조하였다. 그 후 제조된 각각의 염료 수용액 내의 불용해분을 제거하기 위해 0.1 $\mu$ m 멤브레인 필터를 사용하여 염료 수용액을 감압 필터하였다. 최종적으로 여과된 각각의 염료 수용액을 2배, 10배 희석하여 Methyl violet 및 Tartrazine 농도에 따라 염료 수용액 원액, 2배 희석액, 10배 희석액 및 DI water을 준비하였다.

### 2.2.3 시료 염색

다양한 농도의 염료 수용액(염료 수용액 원액, 2배 희석액, 10배 희석액 및 DI water)을 사용하여 이온 제거된 C-90, A-70 시료를 각각 0.2wt%로 희석하였다. 또한 Methyl violet 염료 수용액 원액을 사용하여 이온 제거된 C-90, A-70 시료를 0.2wt%로 희석한 뒤, 1M HCl(Daejung) 및 1M NaOH(Daejung)를 사용하여 pH를 2, 4, 7, 8, 10으로 조절하였다. 실리카졸과 염료의 혼합액은 10hr 이상 교반하여 흡착 반응하였으며, 반응 후 각각의 액을 20000rpm에서 2hr 동안 원심 분리하여 상등액과 입자를 분리하였다<sup>10)</sup>. 그 후 분리된 상등액 내의 입자를 완

전히 제거하기 위해 0.1 $\mu$ m 멤브레인 필터를 사용하여 5회 이상 감압 필터 하였다. 이로부터 시료에 흡착되지 않은 염료 수용액을 추출하였다.

## 2.3 물성 측정

### 2.3.1 염료 흡착량 측정

염료 흡착량을 계산하기 위한 염료 상등액의 흡광도는 UV-vis spectrometer(V570, JASCO)를 사용하여 측정하였다. 흡광도 측정은 200-800nm의 파장 범위에서 수행되었으며, 측정값은 Methyl violet의 최대 흡광도( $\lambda_{max}$ )인 584nm에서의 값과 Tartrazine의 최대 흡광도( $\lambda_{max}$ )인 427nm에서의 값을 사용하였다<sup>9,13)</sup>. 입자 표면에 흡착된 염료의 양은 측정값을 사용하여 다음의 식(1)로부터 구하며, 제거율 (D.R; Degree of removal) 및 흡착율은 식(2) 및 식(3)으로부터 구하였다<sup>14)</sup>.

$$\text{Amount of adsorbed dye } (\mu\text{g}/\text{m}^2) = \frac{\text{D.R. Amount of added dye (g)}}{\text{BET-Amount of added silica sol (g)}} \dots (1)$$

$$\text{Degree of Removal (D. R.)}(\%) = \frac{A_0 - A_x}{A_0} \cdot 100 \dots (2)$$

$$\text{Adsorption ratio } (\%) = 100 - \text{D. R.} \dots (3)$$

여기서,  $A_0$ 은 염료 수용액의 초기 흡광도 값이며,  $A_x$ 는 흡착 반응 후 염료 상등액의 흡광도 값을 나타낸다.

### 2.3.2 표면 전하 밀도 측정

표면 전하 밀도는 전위차 적정기기(719-S Titrimo, Metrohm)를 사용하여 측정하였다. 적정하기에 앞서 용액내의  $\text{CO}_2$ 를 제거하기 위해 각 시료를 초고순도  $\text{N}_2$  gas(99.999%)분위기에서 12hr 동안 교반하였

다. 그 후 0.1M HCl을 사용하여 pH 3까지 적정하고 다시 0.05M NaOH를 사용하여 0.5ml/min의 속도로 pH 10까지 역 적정하였다. 이 때 pH 10이상에서는 실리카졸의 용해도가 커지며, pH 3이하에서는 입자간 응집이 발생되기 때문에 시료의 적정 구간이 pH 3-10의 범위를 넘지 말아야 한다<sup>15)</sup>. 시료의 역 적정 후, 구하여진 그래프는 Cho(2001)의 연구와 같이 Gran plot으로 전환하여 총 양성자농도 (HTOT)를 구하고 이로부터 표면 전하 밀도( $\sigma H$ ) 및 표면 자리 밀도(Ds)를 계산하였다<sup>16)</sup>.

2.3.3 이온전도도 측정

이온 전도도는 이온 전도도 측정기(Orion Star A222, Thermo Fisher)를 사용하여 측정하였다.

2.3.4 입자 형상 측정

입자 형상은 TEM(JEM-2000, JEOL)을 사용하여 관찰하였다. 시료의 형상을 관찰하기 위해 각 시료를 TEM grid에 떨어뜨린 후, 60°C 오븐에서 최소 6hr 동안 건조하였다. 그 후, 100,000배에서 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염료의 첨가량에 따른 염료 흡착율 변화

실리카졸의 표면 특성에 따른 염료 흡착 특성을 연구하기 위하여 두 종의 실리카졸 A-70 및 C-90에 대해 염료의 첨가량을 달리하여 입자 표면에 흡착된 염료의 양을 구하였다.

Figure 3(a), (b)는 Methyl violet 및 Tartrazine의 첨가량에 따른 염료 흡착량을 나타낸 그래프이다.

Figure 3(a)에서는 A-70, C-90 모두 Methyl violet의 첨가량이 증가할수록 표면에 흡착되는 양은 증가하지만 입자 표면의 염료 흡착율은 낮아지는 것으로 나타난다. 이는 실리카 표면에서 Methyl violet의 농도에 따라 그 흡착 거동이 다르기 때문에 나타난 것으로 보인다.

Methyl violet의 농도가 낮을 때에는 첨가된 염료 양에 비해 실리카 표면의 흡착 사이트가 많기 때문에 첨가된 염료를 대부분 흡착할 수 있다. 하지만, Methyl violet의 농도가 높을 때에는 첨가된 염료 양에 비해 실리카 표면의 흡착 사이트가 적어지기 때문에 흡착 사이트는 포화되며, 이미 흡착된 염료가 흡착되지 않은 염료와 steric repulsion을 일으키기 때문에 염료의 흡착율이 낮아진다고 생각된다<sup>17)</sup>.

따라서 Methyl violet 첨가량이 증가할수록 흡착량은 증가하지만 흡착율은 낮아지게 된다. 하지만, 같은 농도의 Methyl violet을 첨가하더라도 실리카졸의 종류에 따라 염료 흡착율은 다르게 나타났다. 특히, A-70은 90 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ , 175 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 의 염료를 첨가할 때 염료 제거율이 각각 91.77%, 74.41%까지 떨어지며, C-90은 175 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 의 염료를 첨가할 때 89.38%까지 염료 흡착율이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이러한 염료 흡착량의 차이는 실리카졸 종류에 따라 입자 표면의 표면 전하가 다르기 때문에 나타난 것으로 보인다.

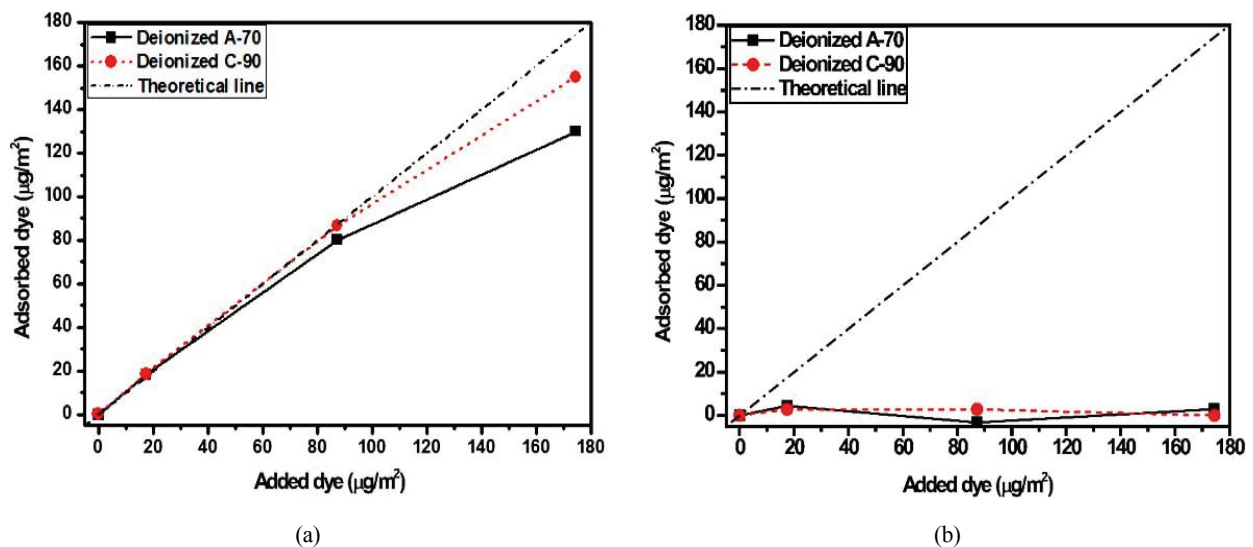


Figure 3. Adsorbed amount of dyes depending on the amount of (a) Methyl violet, (b) Tartrazine added onto silica sol.

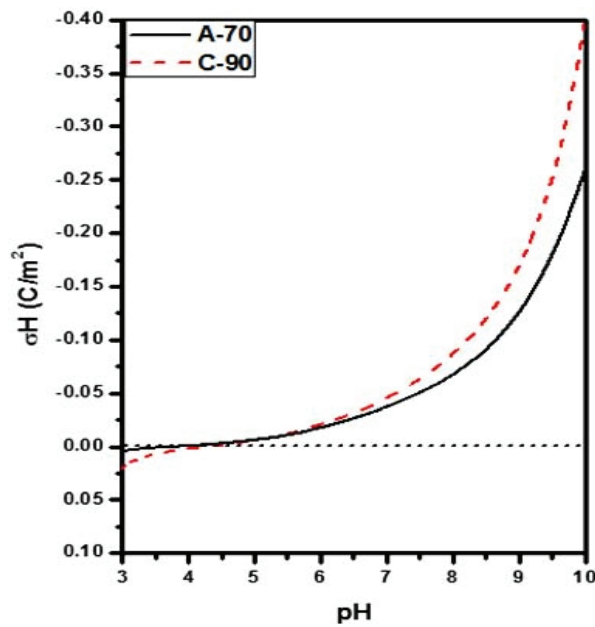


Figure 4. Surface charge density of silica sol depending on the pH.

Figure 4는 pH에 따른 A-70, C-90의 표면 전하 밀도를 나타낸 그래프로서, C-90의 표면 전하 밀도가 A-70의 표면 전하 밀도보다 높게 나타난다. 음전하를 띄는 실리카 표면에 양이온성 Methyl violet은 정전기적 인력에 의해 흡착하게 되며, 이 때문에 실리카의 음전하가 강할수록 더 많은 양의 Methyl violet이 흡착하게 된다. 따라서 C-90의 표면 전하 밀도값이 A-70보다 높기 때문에 같은 양의 염료를 첨가하더라도 C-90에 더 많은 양의 Methyl violet이 실리카 표면에 흡착된 것으로 보인다.

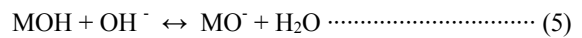
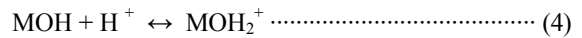
반면에 Figure 3(b)에서는 A-70, C-90 실리카졸 모두 Tartrazine의 첨가량에 상관없이 표면에 흡착되는 양과 입자 표면의 염료 흡착율은 0에 가깝게 나타난다. 이는 음전하를 띄는 실리카 입자와 음이온성 염료인 Tartrazine 사이의 정전기적 반발력 때문에 나타난 것으로 보인다.

3.2 pH에 따른 염료 흡착율 변화

두 종의 실리카졸 A-70, C-90에 염료 수용액 원액을 첨가한 후, 각각의 pH를 달리하여 입자 표면에 흡착된 염료의 양을 구하였다.

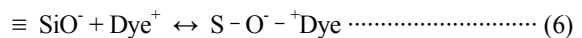
Figure 5는 pH에 따른 염료 흡착량을 나타낸 그래프이다. 그래프에서 볼 수 있듯이 두 시료 모두 pH가 증가할수록 입자 표면에 흡착된 염료의 양이 증가한다. 즉, 실리카졸의 염료 흡착 용량은 pH에

의존된다. 이는 실리카졸의 흡착 사이트가 이온화되기 때문인 것으로 보인다. 일반적으로 물에 분산된 산화물 표면은 pH에 따라 다음 식(4)와 식(5)와 같이 반응한다. 여기서, M은 Metal이다.



식 (4)와 같이 pH가 증가할수록 흡착 사이트의 이온화 반응이 진행되어 표면은 점차 강한 음전하를 띄게 된다.

Dove(2005)등의 연구에 의하면 실리카졸의 표면 전하는 pH 3이상에서 음전하를 띤다고 보고한 바가 있으며<sup>18)</sup>, 본 연구에서는 Figure 4에서 확인할 수 있듯이 pH 4-4.5이상에서 실리카졸의 표면 전하가 음전하를 띄는 것을 확인 할 수 있다. 따라서 pH 4 이상의 범위에서는 pH가 증가할수록 음전하 값이 강해지기 때문에 다음과 같은 식(6)에 의해 정전기적 인력에 의해 염료의 흡착량은 증가하게 된다<sup>19)</sup>.



반대로 pH가 낮아질수록 염료 흡착량이 급격히 감소하는데, 이는 시료 표면의 음전하 값이 낮아지고 용액 내의 H<sup>+</sup>이온이 증가하기 때문인 것으로 보인다. 시료의 음전하 값이 낮아지면 정전기적 인력이 낮아지게 되어 염료가 흡착하지 못하게 된다.

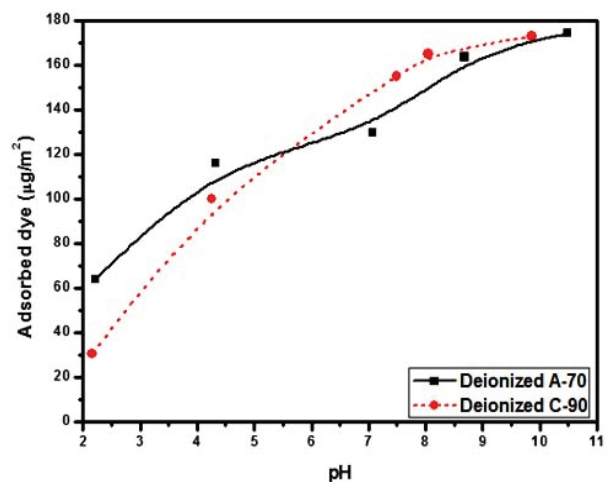


Figure 5. Adsorbed amount of Methyl violet depending on the pH.

또한, 용액 내에 H<sup>+</sup>이온이 과량으로 존재하게 되면 H<sup>+</sup>이온이 실리카졸 표면의 흡착 사이트에서 양전하를 띠는 Methyl violet의 흡착을 방해하게 된다<sup>20)</sup>.

따라서 pH가 낮아지면 염료 흡착량이 감소하고, pH가 높아지면 염료 흡착량이 증가하는 경향이 나타나는 것으로 보인다. 한편, pH 5.6이상에서는 C-90 실리카졸의 염료 흡착량이 많으며, pH 5.6이하에서는 오히려 A-70 실리카졸의 염료 흡착량이 많아진다. 이는 입자 표면의 흡착 반응 사이트수가 다르기 때문에 나타난 것으로 보인다.

Table 1에서 확인할 수 있듯이, C-90과 A-70의 Ds는 각각 1.056sites/nm<sup>2</sup>, 0.852sites/nm<sup>2</sup>으로 약 1.24배 차이 난다. 사이트 수가 많을수록 더 많은 사이트에서 이온화되기 때문에 사이트수가 적은 입자와 비교할 때 염기 영역의 영전하점(PZC) 이상에서는 더 큰 음전하를 띠게 되며, 산성 영역의 영전하점(PZC) 이하에서는 더 큰 양전하를 띠게 된다. 이러한 경향은 Figure 5에서도 확인할 수 있다.

결국 영전하점(PZC) 이상에서는 사이트수가 많은 C-90의 음전하가 더 크기 때문에 A-70보다 많은 양의 염료가 흡착하게 된다. 하지만 pH가 낮아짐에 따라 표면의 음전하는 점차 낮아지게 되어 영전하점(PZC) 부근에서 C-90과 A-70의 전하의 크기가 역전되고 C-90의 양전하 값이 더 높게 나타나기 때문에 C-90보다 양전하가 적은 A-70에 더 많은 염료가 흡착하게 된다. 또한, 전하에 의한 염료 흡착의 영향 이외에도 입자 흡착 사이트 간의 거리가

염료 흡착에 영향을 준 것으로 보인다.

일반적으로 실리카졸은 산성 영역이더라도 완벽하게 해리되지 않아 일부 Si-OH의 구조가 남게 되고 입자 표면에 Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub> 두 종류의 실란올 그룹을 가지고 있다<sup>21)</sup>.

Q<sub>2</sub>는 하나의 Si에 두 개의 수산화기가 표면에 나와 있는 형태로 사이트 간의 거리가 가까워 근처의 사이트 혹은 물과 수소 결합을 이루게 되며 Q<sub>3</sub>는 하나의 Si에 하나의 수산화기만이 표면에 나와 있는 형태이기 때문에 사이트 간의 거리가 멀어 근처의 사이트와 절대로 수소 결합을 이룰 수 없다.

위에 언급했듯이, C-90의 Ds는 A-70보다 크며, 이로부터 C-90의 Q<sub>2</sub>의 비율이 더 많은 것을 예상할 수 있다. 또한, A-70보다 단위 면적당 사이트수가 많아 사이트간의 거리가 짧다는 것을 알 수 있다.

사이트간의 거리가 가까우면 표면에 일부 Si-OH기가 남아 있다고 하더라도, 염료는 주변의 산성 해리기에 의해 반발을 일으키기 때문에 흡착할 수 없다. 반대로 사이트 간의 거리가 멀면 표면에 남아있는 Si-OH기는 상대적으로 노출이 잘 되기 때문에 Methyl violet 염료는 주변의 산성 해리기에 의한 어떠한 방해도 받지 않고 입자 표면에 흡착할 수 있다. 위와 같은 메커니즘은 Figure 6에 도식적으로 표현하였다.

상기에서 설명한 바와 같이 종류가 다른 실리카졸을 사용하여 pH 변화에 따른 실리카졸의 표면 전하 특성, Methyl violet 및 Tartrazine 염료의 농도 및

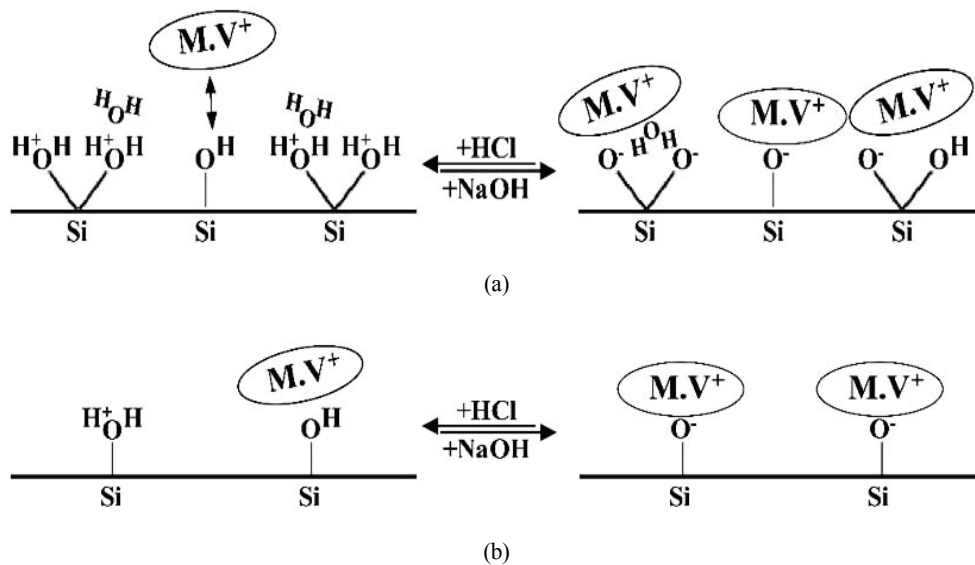


Figure 6. Schematic drawing on the adsorption of Methyl violet over the surface of (a) C-90 and (b) A-70.

pH 변화에 따라 실리카졸 입자 표면에 흡착하는 염료의 흡착 특성을 상호 비교함으로써 실리카졸의 표면구조의 특성을 좀 더 상세하게 설명할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Sodium silicate로부터 제조된 70nm, 90nm 크기의 실리카졸을 사용하여 Methyl violet 및 Tartrazine의 농도, pH 및 표면 전하 밀도에 따른 흡착 특성을 연구하였다.

그 결과 Methyl violet 첨가 시, 농도가 높을수록 두 시료의 흡착량은 증가하지만 흡착율은 점차 감소하였으며, 같은 농도에서 표면 전하 밀도가 높은 시료의 염료 흡착율이 더 높게 나타났다. 반대로 Tartrazine 첨가 시, 염료 농도에 상관없이 두 시료의 흡착량 및 흡착율은 0에 가깝게 나타났다. 한편, pH가 높을수록 두 시료의 흡착량은 점차 증가하였다. 특히 높은 pH에서는 표면 전하 밀도가 높은 시료의 흡착량이 더 높게 나타났으며, 낮은 pH에서는 오히려 표면 전하 밀도가 낮은 시료의 흡착량이 더 높게 나타났다.

이러한 결과는 입자 표면 전하의 크기와 표면 사이트 간의 거리가 각기 다르기 때문에 나타난 것으로 보인다. 실리카졸의 표면 전하 특성과 Methyl violet 및 Tartrazine의 흡착 특성과의 상관성 해석을 통하여 실리카졸의 표면 특성을 이해하였고, 향후 다른 방법으로 제조된 다양한 실리카졸의 표면특성에 대해서도 추가적 연구가 필요하다고 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 (주)에이스나노켄의 중소기업 기술혁신개발사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### References

1. Ministry of Environment, "Occurrence Treatment of Industrial Waste Water", Ministry of Environment, Sejong, p.235, 2014.
2. E. Forgacs, T. Cserhati, and G. Oros, Removal of Synthetic Dyes from Waste Waters: A Review, *Environment International*, **30**(7), 953(2004).
3. S. Azizian, M. Haerifar, and H. Bashiri, Adsorption of Methyl Violet onto Granular Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics and Modeling, *Chemical Engineering J.*, **146**(1), 36(2009).
4. P. Monash and G. Pugazhenth, Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution using Mesoporous Materials Synthesized at Room Temperature, *Adsorption*, **15**(4), 390(2009).
5. N. H. Ince and D. T. Gönenç, Treatability of a Textile Azo Dye by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Environmental Technology*, **18**(2), 179(1997).
6. S. Liakou, S. Pavlou, and G. Lyberatos, Ozonation of Azo Dyes, *Water Science and Technology*, **35**(4), 279(1997).
7. A. Stolz, Basic and Applied Aspects in the Microbial Degradation of Azo Dyes, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **56**(1-2), 69(2001).
8. A. Bhunia, S. Durani, and P. P. Wangikar, Horseradish Peroxidase Catalyzed Degradation of Industrially Important Dyes, *Biotechnology and Bioengineering*, **72**(5), 562(2001).
9. M. Scurtu, E. Andronescu, C. Guran, M. Sonmez, A. Grumezescu, L. Pall, A. Fical, and D. Fical, Colloidal Silica Use As Dyes Removing System, *Revista Dechimie*, **63**(10), 1013(2012).
10. A. Krysztalkiewicz, S. Binkowski, and T. Jesionowski, Adsorption of Dyes on a Silica Surface, *Applied Surface Science*, **199**(1), 31(2002).
11. E. D. Seo, Low Temperature Plasma Treatment of Linseed Oil for Immobilization of Silica as Flame-resistant Material, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **24**(4), 313(2012).
12. G. S. Cho, D. H. Lee, H. M. Lim, S. H. Lee, C. Y. Kim, and D. S. Kim, Characterization of Surface Charge and Zeta Potential of Colloidal Silica Prepared by Various Methods, *The Korean J. of Chemical Engineering*, **31**(11), 2088(2014).
13. M. Doğan and M. Alkan, Adsorption Kinetics of Methyl Violet onto Perlite, *Chemosphere*, **50**(4), 517(2003).
14. E. M. Kim, C. W. Park, and J. H. Choi, Study of Dyeing Properties by Swelling Agent on Meta-aramid Fiber with Cationic Dyes, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **24**(1), 1(2012).

15. S. K. Mlonjić, Determination of Surface Ionization and Complexation Constants at Colloidal Silica/Electrolyte Interface, *Colloids and Surfaces*, **23**(4), 301(1987).
16. H. S. Cho, E. Y. Kim and G. Y. Jeong, Surface Chemical Properties of the Youngdong Illite Ore: The pH of Zero Proton Charge and Surface Site Density, *J. of Mineralogical Society of Korea*, **14**(1), 12(2001).
17. B. H. Hameed, Equilibrium and Kinetic Studies of Methyl Violet Sorption by Agricultural Waste, *J. of Hazardous Materials*, **154**(1), 204(2008).
18. P. M. Dove and C. M. Craven, Surface Charge Density on Silica in Alkali and Alkaline Earth Chloride Electrolyte Solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**(21), 4963(2005).
19. M. Doğan and M. Alkan, Removal of Methyl Violet from Aqueous Solution by Perlite, *J. of Colloid and Interface Science*, **267**(1), 32(2003).
20. A. Azarkohan, F. Shemirani, and M. Alvand, Fast Analysis of Water Samples for Trace Amount of Crystal Violet Dye Based on Solid Phase Extraction Using Nanoporous SBA-3 Prior to Determination by Fiber Optic-Linear Array Detection Spectrophotometry, *J. of Chemistry*, **2013**(530843), 8(2013).
21. S. Ong, X. Zhao, and K. B. Eisenthal, Polarization of Water Molecules at a Charged Interface: Second Harmonic Studies of the Silica/Water Interface, *Chemical Physics Letters*, **191**(3), 327(1992).