

SO₄²⁻/Al₂O₃의 표면전하밀도와 산적특성

함영민 · 홍영호 · 장윤호*

단국대학교 공과대학 화학공학과

*인하대학교 공과대학 화학공학과

(1993년 7월 24일 접수)

Surface Charge Density and Acidic Characteristics of SO₄²⁻/Al₂O₃

Yeong-min Hahm, Young-ho Hong and Yoon-ho Chang*

Dept. of Chem. Eng., Dankook Univ.

*Dept. of Chem. Eng., In-Ha Univ.

(Received July 24, 1993)

요 약

공침법으로 합성한 알루미나의 표면을 음이온인 황산이온[SO₄²⁻]을 이용하여 표면을 처리한후 BET, XRD, FT-IR을 사용하여 구조분석과 성분분석을 하고 알루미나/전해질 계면에서 알루미나의 표면전하밀도를 측정하여 표면처리에 따른 알루미나 표면물성의 변화와 표면전하밀도에 대한 연구를 하였다. 그 결과 알루미나를 황산이온으로 표면 처리하였을 경우 알루미나의 구조변화없이 표면에 황산이온이 이온교환되어 존재하는것으로 나타났으며, 알루미나의 표면적과 산세기(acid strength)는 변하지 않았다. 그러나 이온교환된 황산의 양에 비례하여 산량(acid amount)은 증가하며 알루미나/KCl 전해질 계면에서의 표면전하밀도는 산량과 비례관계를 나타낸다.

ABSTRACT

SO₄²⁻/Al₂O₃ powder was prepared by the coprecipitation method from the Al(NO₃)₃·9H₂O and NH₄OH and followed by being treated with various concentrations of sulfuric acid. The characterization of these powders was performed with XRD, BET and FT-IR. The surface charge density at alumina/KCl_(aq) interface was measured by potentiometric titration method.

From the experimental data it was shown that acid strength, specific surface area, and structure of surface treated alumina were independent on the amount of exchanged SO₄²⁻. However, the acid amounts of alumina were increased with the amounts of SO₄²⁻ formed on alumina surface. The relation between the acid amount of SO₄²⁻ ion exchanged alumina surface and the surface charge density for SO₄²⁻/Al₂O₃/KCl_(aq) interface was investigated.

1. 서 론

알루미나는 산과 알칼리에 대한 저항성이 우수하고, 비표면적이 크며, 약한산점을 나타내는 산화물로서 촉매반응에 관여하기도 한다. 또한 금속의 분산성이 다른 산화물에 비하여 우수하며, 담체로서의 가져야할 물리적, 화학적, 기계적 성질이 우수하여 공업적으로 열분해(cracking), 개질(reforming)과 같은 석유화학공정에서 촉매 담체(support)¹⁾와 메탄올의 탈수반응(dehydration)에 사용되며²⁾, 흡착제, 연마제 및 이온전도성 성질 때문에 고체

전해질 등으로 널리 사용되는 재료로서, 양쪽성 특성을 가진 대표적인 고체 산화물이라 할 수 있다. 이러한 특성을 지니는 고체 산화물인 알루미나를 이용하여 액체가 가지는 높은 활성과 조작의 편리성이라는 장점을 살리면서 동시에 분리의 어려움이라는 단점을 보완하고자 액체를 고체에 담지시켜 고체표면을 개질시키고자하는 연구가 활발하게 진행되고 있다³⁾. 산화물에 특정 지지체를 화학적인 방법으로 처리하여 지지체와 금속 산화물사이의 산점 또는 염기점의 상호작용에 의하여 산화물표면의 활성을 증대시키고자 하는 측면에서 알루미나

표면을 염소나 황산이온과 같이 산성기를 가진 음이온을 사용하여 개질하여야 한다.

염소를 이용하여 염소화시킬 경우에는 높은 반응 온도, 긴반응시간 및 수용성 상태에서 산화물의 표면에 존재하는 음이온인 염소이온이 물에 용해한다는 단점을 가진다⁹⁾. 따라서 산화물과 물성이나 구조는 서로 다르나 유사한 화학작용을 하며, 수용성 상태에서 물에 대한 용해성이 비교적 작은 음이온인 황산기를 사용하여 상온 상압하에서 표면을 처리하여 산성의 성질을 가진 알루미늄으로 개질하여 사용할 필요가 있다.

전조한 알루미늄은 전기적으로 중성으로 총괄 표면전위와 표면전하는 존재하지 않으나, 수용액상으로 구성된 물질에서 반응에 관여하는 경우에는 수분에 존재하는 수산이온과 수소이온들이 산화물 표면에 부착되어 표면의 전기화학적 물성이 변화하여 알루미늄과 수용성 물질간에 전기 이중층을 형성하여 표면전하가 발생하게 된다. 표면전하는 금속산화물 표면에서 발생하는 전기화학적 현상을 이해하는데 매우 중요한 특성으로, Schwarz 등⁴⁾은 양쪽성 산화물(Amphoter Oxide)의 표면 전하와 pH와의 관계에 관한 연구를 수행하여 수용성 전해질에 분산된 γ -알루미늄의 표면전하에 관한 연구 결과를 발표하는 등 산화물과 전해질계면에서 표면전하에 미치는 영향 등에 대한 연구 등이 많은 진전을 거듭하고 있다고 할 수 있다⁹⁾.

그러나 지금까지의 연구들은 산화물을 화학적으로 처리하여 산화물의 산적특성을 향상시켜 산화물 표면의 화학적 활성을 높이고자 하는 연구와 산화물과 전해질계면에서 표면전하에 관한 개별적인 연구들은 진행되었으나 산화물 표면에 존재하는 산량(Acid amount)과 표면전하밀도(surface charge density)와의 상호관계에 대한 연구는 미진하다고 할 수 있다. 따라서 알루미늄을 음이온인 황산을 사용하여 표면처리하면 나타나는 산적 특성인 산량의 증가와 표면전하밀도의 변화 결과를 이용하여 알루미늄 표면의 음전하의 변화에 따른 내마모성 향상에 따른 기계적 성질의 변화와 알루미늄을 함유한 복합산화물 제조시 분산성 향상에¹⁰⁾ 의한 우수한 고밀도 알루미늄 소결체 제조에 대한 기초적 자료로서 사용하고자 한다.

이러한 이유로 본연구에서는 표면이 화학적으로 처리된 산화물과 전해질 계면에서의 전기화학적 현상을 규명하기 위하여 공침법으로 합성한 γ -알루미늄의 표면을 황산이온(SO_4^{2-})으로 처리하여 산화물의 산적특성을 측정하고, 전해질의 농도변화에 따른 물전도도의 변화가 크지않은 KCl 용액에 γ -알루미늄을 분산시켜 표면전하

밀도를 측정하여, γ -알루미늄과 전해질 계면에서의 현상을 전기이중층 모델에 적용하여 산화물과 액상계면사이의 전기화학적 특성인 표면전하밀도(Surface charge density)와 산적 특성(Acidity)과의 관계를 규명하고자 한다.

2. 실험방법

황산이온을 사용하여 표면을 처리한 γ -알루미늄의 산적성질과 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 행한 실험 과정은 Fig. 1에서 보는 바와 같다. 720 K에서 3시간 동안 소성하여 생성한 알루미늄의 구조변화와 표면특성을 파악하기 위하여 X선 회절분석을 하고, BET법으로 표면적을 측정하며, FT-IR를 이용하여 특성분석을 하였다. 표면을 처리한 γ -알루미늄과 처리하지않은 γ -알루미늄의 표면의 전기적 특성을 파악하기 위하여 KCl 수용액으로 전기이중층을 형성하여 표면전하밀도가 전해질의 pH와 농도에 따라 변화하는 값을 측정하였다.

2.1. 고체산화물의 처리

고체산화물인 알루미늄을 공침법으로 합성하기 위하여 25°C의 온도에서 98% 질산알루미늄[$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Kanto Chem., Japan] 일정량을 초순수수에 용해시킨 후 28%의 암모니아[NH_4OH , DukSan Pharm., Korea]를 pH=9인 조건까지 서서히 교반하면서 가하여 주면 백색의 침전물이 생성되는데, 이 침전물을 초순수수로 씻어낸 뒤 100°C에서 24시간 동안 건조하여 수산화알루

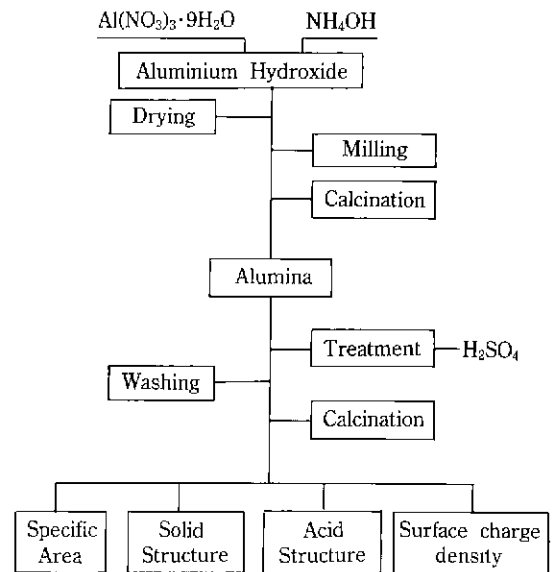


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

미늄[Al(OH)₃]을 얻었다. 이렇게 얻은 수산화 알루미늄을 불필을 사용하여 분쇄한 후 체를 사용하여 70 μm 이하의 시료를 720 K에서 3시간 동안 소성하여 표면을 처리하지 않은 γ-알루미나 시료로 하였으며, 알루미나시료 일정량을 여과지에 놓은 후 서로 다른 농도를 가진 황산용액에 합침시키는 방법으로 알루미나표면을 황산으로 처리한 후 표면에 부착된 황산이온중 가용성성분을 제거하기 위하여 초순수로 세정한 후 여액중에 존재하는 황산이온의 농도를 측정하여 표면에 이온교환된 황산의 양을 측정한다. 12시간 동안 자연건조시킨 후 이를 400 K의 온도에서 6시간 동안 건조하여 잔존수분을 제거하여 표면을 황산이온으로 처리한 시료 SO₄²⁻/γ-알루미나로 하였다.

2.2. 분석 기기

2.2.1. 적외선 분광분석(FT-IR)

황산기로 표면을 처리한 알루미나의 황산 부착을 확인하기 위하여 Bomem사의 FT-IR spectrometer를 사용하여 KBr 제법에 따라 파수(wave number) 500~5050 cm⁻¹의 범위에서 측정하였다.

2.2.2. 고체의 표면적 측정

시료를 0.5 g 정도 정확히 무게를 달아 시료 플라스크에 넣고 400°C, 10⁻⁵ torr 에서 2시간 동안 진공 탈기한 뒤 질소기체를 흡착시켜 흡착등온선을 얻는 BET 방법을 사용하여 비표면적을 측정하였다.

2.2.3. X선 회절분석

소성과 황산이온의 처리에 따른 결정전이와 특성을 규명하기 위해 720 K에서 소성한 분말을 X선 회절 분석을 하였다. 사용한 X선 회절 장치는 Inel Instrumentation Technique사(Dutch)이며 측정조건은 다음과 같다.

- Target : Cu
- Filter : Ni
- Load : 30 kV, 15 mA
- Start angle : 10°
- End angle : 70°
- Scanning speed : 5 DEG/min

2.3. 산량 및 산세기의 측정

고체산화물표면에 존재하는 산점의 범위를 결정하기 위하여 시험관에 측정하고자하는 산화물 0.2 g 정도를 넣고 에틸알콜에 용해시킨 지시약 용액 2 ml 정도를 가하여 가볍게 흔들며 주면서 지시약이 고체산화물에 흡착되어 산세기(Acid Strength)에 따라서 나타나는 색의 변화를 측정하여 산세기를 측정하였다. 이와같이 지시

약을 사용하여 측정된 고체산화물의 산세기는 흡착된 지시약이 산성에서의 색깔을 보이면 고체산화물은 지시약에 대하여 산으로 작용하였으므로 지시약의 해리상수보다 강한 산세기를 가지며, 산세기를 나타내는 Hammet 상수값은 지시약의 해리상수와 같거나 작은값을 나타낸다. 한편 산량을 측정하기 위하여는 산점의 종류를 구별하여 정량하는 여러가지 방법들이 있으나, 본 연구에서는 이온교환법에 의해 SO₄²⁻ 이온으로 표면을 처리한 SO₄²⁻/γ-알루미나와 표면을 처리하지 않은 γ-알루미나를 일정량 평량하여 이를 벤젠용액에 분산시킨후 n-Butylamine[CH₃(CH₂)₃NH₂, 東京 化成]을 사용하는 Amine titration method에 의하여 산화물 표면에 존재하는 산량을 측정하였다.

2.4. 표면전하밀도의 측정

산화물 입자 분산액에 대해 산화물 단위 질량당 입자 표면의 수소이온의 당량을 입자의 비표면적(specific surface area)으로 나누고, Avogadro 상수를 도입하면 입자 표면적에 대한 총 표면 전하 그룹수가 계산된다. 본 실험에서 사용한 전위차 적정(potentiometric titration)방법에 의해 구한 총괄 표면 전하 밀도는 0.001~0.1 mole-KCl 수용액 100 ml에 표면을 처리한 알루미나 0.1 g을 분산시킨 후 24시간 동안 숙성시킨 후 HCl과 KOH를 사용하여 pH 변화를 pH meter(Orion, model-520A)를 사용하여 측정한 후 다음과 같이 구하였다⁶⁾.

$$q = C_A - C_B - [H^+] + [OH^-] \tag{1}$$

$$\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-} = q/A \times C = [C_A - C_B - [H^+] + [OH^-]]/A \times C \tag{2}$$

$$\sigma = F[\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}] \tag{3}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. X선 회절분석

소성에 따른 산화물의 결정전이와 표면을 처리하는데 사용된 황산이 산화물의 구조에 미치는 영향을 확인하기 위하여 X선 회절분석을 하여 Fig.2 에 나타내었다. 공침법에 의하여 합성한 알루미나의 2θ값이 37.6°, 45.8°에서 나타났으며 이것은 γ-알루미나 형태임을 ASTM 회절 데이터⁸⁾와 비교한 결과 확인할 수 있었다. 한편 γ-알루미나에 황산을 사용하여 표면을 처리한후 이를 400 K의 온도에서 잔존하는 수분을 제거한 후 X선 회절분석하여 나타낸 결과 그림에서 보는 바와 같이 표면처리에 사용된 황산의 이온교환량에는 관계없이 결정구조는 변

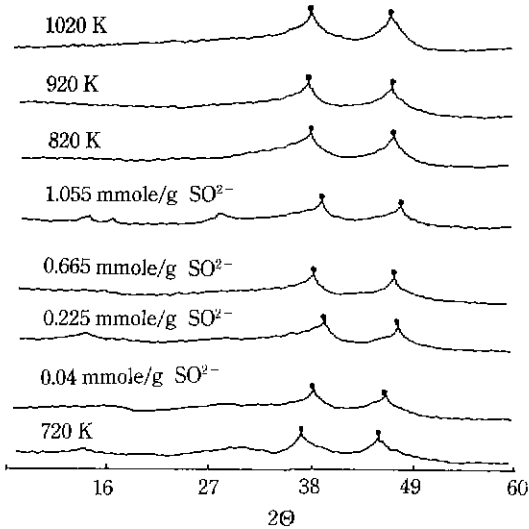


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Alumina at various conditions.

확하지 않고 피이크가 이동(shift)된다는 사실을 확인할 수 있었다. 이러한 사실로부터 황산을 이용하여 표면을 처리한 알루미나의 구조는 변화하지 않고 표면에 흡착된 황산이온의 존재로 인하여 피이크의 이동이 발생하며, 알루미나의 산적 특성과 전기적 특성은 알루미나의 구조와는 관계없이 표면에 존재하는 이온에 의하여 변화한다는 사실을 확인할 수 있었다.

3.2. 적외선 분광분석(FT-IR)

Fig. 3은 서로 다른 농도의 황산이온으로 표면을 처리한 SO_4^{2-}/γ -알루미나의 IR-Spectra로서 1210, 1134, 1060, 1000, 그리고 990 cm^{-1} 부근에서 황산기의 흡수에 의한 특성을 나타내며, 황산이온을 사용하여 표면을 처리한 알루미나의 경우는 표면을 처리하지 않은 알루미나에 비하여 3300 cm^{-1} 의 파수에서 나타나는 수소결합에 의한 수산기와 3700 cm^{-1} 의 파수에서 나타나는 수산기의 세기(intensity)가 황산이온의 몰수가 증가함에 따라 감소하는 결과를 보이는데, 이는 황산이온이 산화물에 존재하는 수산기와 치환되기 때문에 나타나는 현상이다.

Fig. 4는 표면처리에 사용된 황산의 영향을 확인하고자 $515\sim 1515\text{ cm}^{-1}$ 의 파수 범위에서의 IR Spectra로서 산화물 표면에 존재하는 황산기는 sulfoxide의 형태로 존재하는데, 그림에서 보는 바와 같이 1050 cm^{-1} 파수에서 나타나는 sulfoxide의 특성 피이크로부터 알루미나를 처리하는데 사용한 황산기는 알루미나의 표면에 SO_2 의 형태로 잔존하여 산화물 표면에 다음과 같은 결합구조로

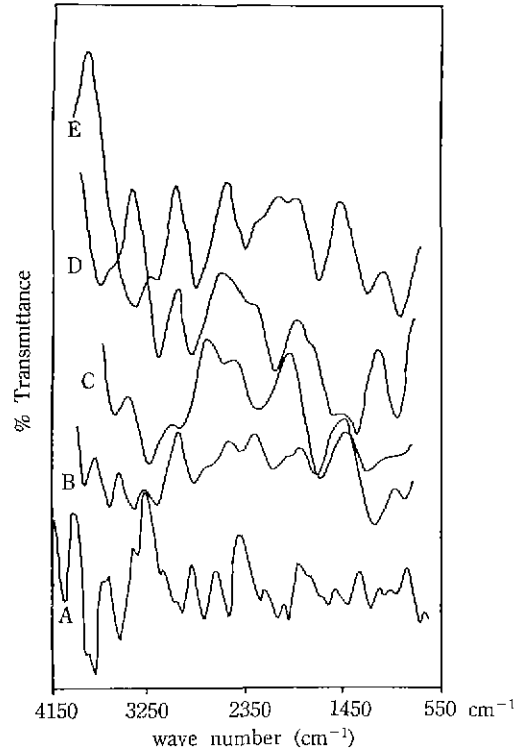


Fig. 3. Infrared spectra of Alumina treated with H_2SO_4 (Calcination at 720 K for 3 hr in air). (A) Synthesis Alumina (B) 0.04 mmole/g SO_4^{2-} (C) 0.225 mmole/g SO_4^{2-} (D) 0.665 mmole/g SO_4^{2-} (E) 1.055 mmole/g SO_4^{2-}

존재하여⁷⁾, 황산 용액을 사용한 알루미나의 표면처리하는 알루미나표면에 존재하는 수산기와 처리에 사용된 흡착이온과의 이온교환에 의한 것이라고 할 수 있다.

3.3. 고체 산화물의 산적 성질

표면을 처리한 γ -알루미나의 산적성질을 Fig. 5와 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는바와 같이 지시약을 사용하여 측정된 산화물의 산세기는 산화물 표면에 이온교환된 SO_4^{2-} 이온종의 농도가 0.225 mmole/g 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내는 결과를 보여주었다. 여기서 +는 지시약이 그 착산의 색깔로 완전히 변색되었음을 의미하고 -는 변색되지 않았음을 의미하며 ±는 변색되었으나 그 정도가 약함을 의미한다. Fig. 5는 Hammett 상수 $H_0 \leq +4.8$ 인 조건에서 표면에 이온교환된 SO_4^{2-} 의 양과 SO_4^{2-}/γ -알루미나의 산량과의 관계를 나타낸 그림으로서, 그림에서 보는 바와 같이 720 K에서 3시간동안 소성시켜 생성한 γ -알루미나를 황산이온으로

표면을 처리한 경우 표면처리에 사용된 황산이온의 양이 증가함에 따라 SO₄²⁻/γ-알루미나의 산량은 증가하는데, 이는 3.2절의 적외선 분광 광도의 고찰에서 살펴본 바와 같이 1050 cm⁻¹의 파수에서 나타나는 S=O band는 금속에 배위 결합되어 있으므로 이온교환된 황산 이온종들이 영향을 주기 때문이라고 사료된다.

3.4. 비표면적 측정

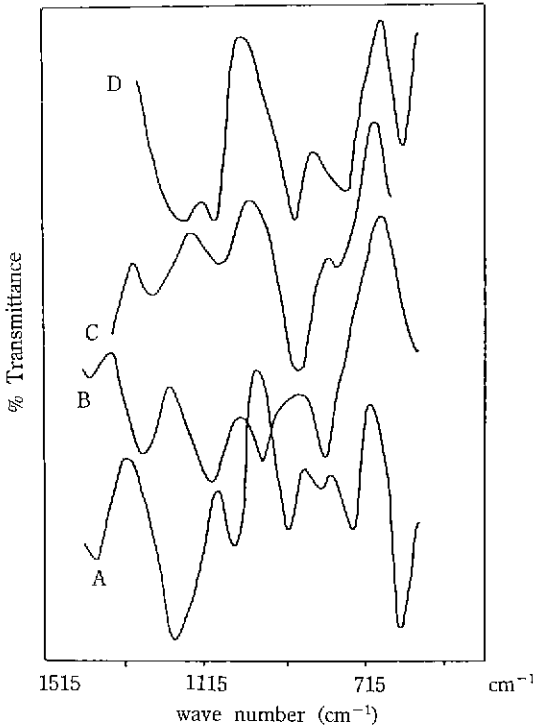


Fig. 4. Infrared spectra of Alumina treated with H₂SO₄ (Calcination at 720 K for 3 hr in air). (A) 0.04 mmole/g SO₄²⁻ (B) 0.225 mmole/g SO₄²⁻ (C) 0.665 mmole/g SO₄²⁻ (D) 1.055 mmole/g SO₄²⁻

황산기(SO₄²⁻)를 이용하여 표면을 처리한 γ-알루미나와 표면을 처리하지 않은 γ-알루미나에 질소기체를 흡착시켜 BET 방법에 의하여 측정된 비표면적의 결과는 Table 2와 같다.

순수한 γ-알루미나에 비하여 황산기를 이용하여 처리한 시료의 비표면적은 표면 처리에 사용된 황산기의 농도변화에 따라 크게 변화하지 않음을 알 수 있는데, 이러한 이유는 3.1절의 X선 회절분석에서 살펴본 바와 같이 알루미나를 황산이온으로 표면 처리하였을 경우 알루미나 구조변화에는 영향을 주지 않기 때문에 음이온인 황산기를 사용하여 알루미나의 표면을 처리하여도 비표면적에는 거의 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다.

3.5. 표면전하밀도

Fig. 6은 0.001 mole-KCl 용액을 전해질로 사용한 알

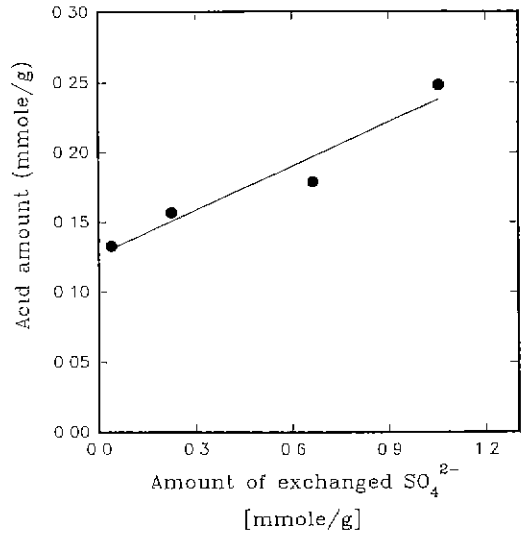


Fig. 5. Acid amount vs. amount of exchanged SO₄²⁻ on alumina (Calcination at 720 K for 3 hr).

Table 1. Acid Strength of Treated γ-Alumina

Hammett Indicator	mole No. of SO ₄ ²⁻ pK _A of Indicators	0	0.04 mmole	0.0225 mmole	0.665 mmole	1.055 mmole
Phenolphthalein	9.3	+	+	+	+	+
Methyl Red	4.8	-	±	+	+	+
Methyl Orange	3.4	-	-	-	-	±
Thymol blue	1.65	-	-	-	-	-
Crystal violet	0.8	-	-	-	-	-
Anthraquinone	-8.2	-	-	-	-	-
p-Nitrotoluen	-11.35	-	-	-	-	-

Table 2. Specific Surface Area of treated γ - Al_2O_3 (calcination at 720 K for 3 hr)

Con. of $[\text{SO}_4^{2-}]$ [mmole/g]	0	0.04	0.225	0.665	1.055
Specific Surface Area $[\text{m}^2/\text{g}]$	307	292	290	304	297

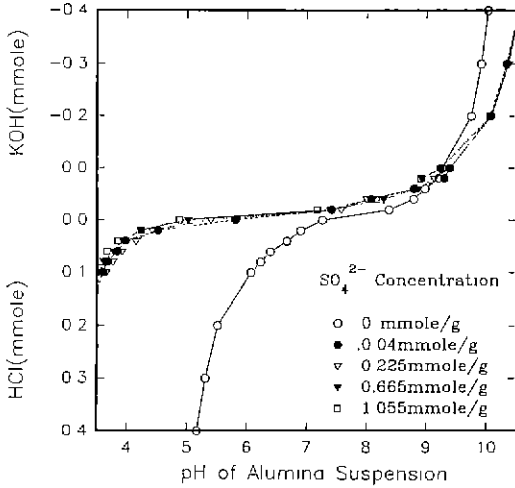


Fig. 6. Titration curves of surface-treated alumina in 0.001N-KCl electrolyte (Calcination at 720 K for 3 hr).

루미나 분산계에서 KOH 용액과 HCl 용액을 사용한 적정법에 의해 표면을 처리한 알루미나의 산량과 전해질 용액에 분산된 알루미나 분산액의 pH와의 관계를 보여주는 것으로서 황산기를 사용하여 표면을 처리한 γ -알루미나가 표면을 처리하지않은 알루미나에 비하여 염기성의 일정한 pH값에 도달하기위하여 사용된 OH^- 의 양의 변화에 비하여 산성의 일정한 pH값에 이르기 위하여 사용된 H^+ 의 양은 급격히 감소하는것을 알 수 있다. 이러한 결과는 산량이 증가한 산화물 표면에 음으로 하전된 전하량이 증가하기 때문에 나타나는 현상이라고 할 수 있다.

Fig. 7은 황산이온으로 표면이 이온교환된 알루미나/전해질 계면에서 전해질인 KCl의 농도 변화가 표면전하밀도에 미치는 영향에 대하여 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와같이 표면전하밀도는 전해질의 농도와는 관계없이 일정한값을 가짐을 알 수 있는데, 이러한 결과는 이온교환된 황산이온의 농도가 변하여도 같은 결과를 보였다.

KCl 용액을 전해액으로 사용하여 금속 산화물 표면에 이온교환된 음이온 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 의 양이 산화물의 등전점(iso-electric point : I.E.P)에 미치는 영향을 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 등전점에서의 pH값은

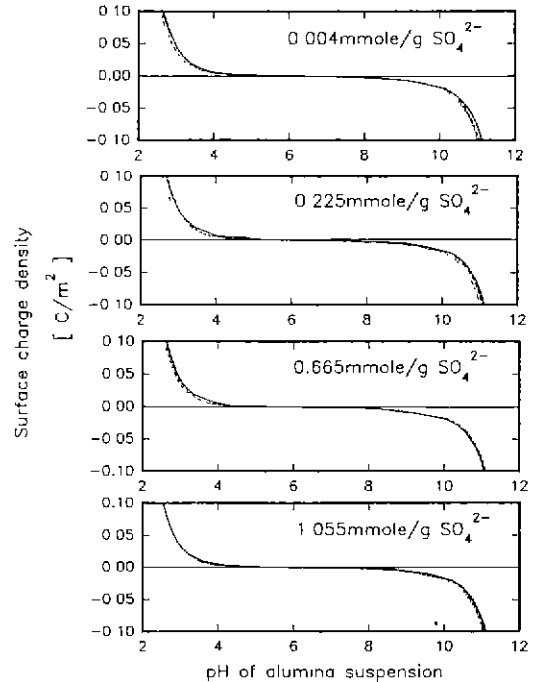


Fig. 7. Surface charge density vs. pH of surface-treated alumina.

— 0.1N-KCl, --- 0.01N-KCl, ... 0.001N-KCl

이온교환된 음이온의 양이 증가함에 따라 감소하는 결과를 보이며 전해질의 농도가 0.1 mole인 경우보다 0.001 mole인 경우에 등전점이 더욱 작은값을 나타낸다. 이는 전해질 이온의 농도가 증가하면 Debye 길이 값인 $1/\kappa$ 가 압축(compression)되어 보다 많은 전하 이온들이 집중적으로 입자 표면에 결합하므로 나타나는 현상이라고 할 수 있다.

Fig. 9는 전해질의 농도와 전해질/산화물 계면에서의 표면 전하밀도를 표면을 처리한 γ -알루미나와 처리하지 않은 γ -알루미나를 비교하여 전해질의 pH가 7인 조건에서의 표면전하밀도와 산량과의 관계를 나타낸다. 그림에서 보는바와 같이 표면의 산량이 증가함에 따라 표면전하밀도의 절댓값은 증가하는 경향을 보인다. 이는 황산이온으로 표면을 처리한 γ -알루미나의 경우는 많은 전하이온들이 집중적으로 γ -알루미나표면에 결합하므로, 표면이 안정화되며 전하이온들에 의한 차폐효과의 증대

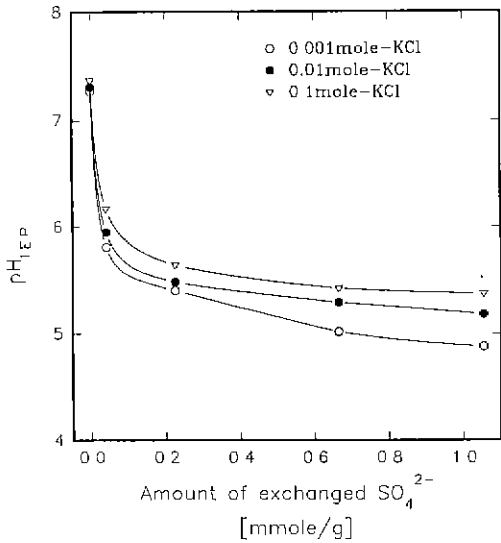


Fig. 8. I.E.P vs. amount of exchanged SO₄²⁻ on surface-treated alumina (Calcination at 720 K for 3 hr).

로 반발력이 감소되므로 표면전하 밀도의 절대값은 산량과 비례관계를 가지고 증가하는 것이다. 따라서 본 연구에서 행하여진 실험조건에서 γ-알루미나 표면의 산량(Q_A, mmole/g)과 표면전하밀도(σ, C/m²) 사이의 상관관계를 가중 최소자승법을 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$Q_A = 0.1311 |\sigma|^{1.536}$$

4. 결 론

고밀도 알루미나 소결체를 제조하기 위한 기초자료로서, 공침법으로 합성한 γ-알루미나 표면을 황산기(SO₄²⁻)로 처리한 후 고체산화물의 산적특성과 표면전하밀도와 관계를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. X-선 회절분석결과 720 K에서 소성한 시료는 γ-알루미나 구조를 보이며, 황산으로 처리한 알루미나의 피이크가 이동되는 사실로부터 황산으로 알루미나를 처리하면 알루미나의 구조는 변화하지 않고 표면에 음이온인 황산기가 이온교환되어 있음을 확인하였다.
2. 질산알루미늄을 출발물질로하여 제조한 γ-알루미나에 황산 수용액으로 표면을 처리한 물질을 적외선 분광광도법으로분석한 결과 γ-알루미나의 표면에 존재하는 수산기가 황산기로 이온교환되어 γ-알루미나 표면의 물

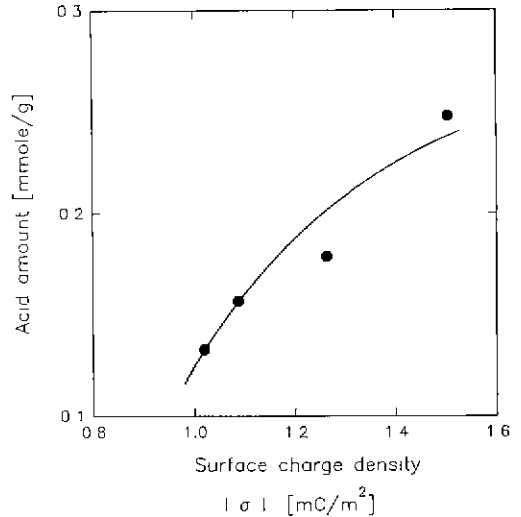


Fig. 9. Surface charge density vs. acid amount of surface-treated alumina in 0.1N-KCl solution (pH=7).

성이 변화되었음을 확인할 수 있었다.

3. 음이온으로 황산기(SO₄²⁻)를 사용하여 알루미나의 표면을 처리하였을 경우 산세기는 큰 변화를 보이지 않으나, 산량은 증가하였다.

4. 질산알루미늄을 출발물질로 하여 황산기(SO₄²⁻)로 표면이 처리된 γ-알루미나의 비표면적은 표면을 처리하는데 사용된 SO₄²⁻의 농도와 관계없이 거의 일정한 값을 가진다.

5. 황산기(SO₄²⁻)로 표면을 처리한 γ-알루미나와 KCl 전해질 계면에서의 표면전하밀도는 표면 처리에 사용된 황산이온의 농도와 비례하는 결과로부터 SO₄²⁻γ-알루미나의 pH가 7인 KCl 전해용액에서 산량은 전해질의 농도와는 거의 무관하게 산화물 표면의 표면전하밀도와 다음과 같은 상관관계를 지닌다.

$$Q_A = 0.1311 |\sigma|^{1.536}$$

Nomenclatures

- A : Oxide Specific Surface Area [m²/g].
- C : Concentration of the oxide suspension in electrolyte [g/l].
- C_A, C_B : Concentration of acid or base after addition [mole/l].
- F : Faraday constant [500 C/mole].
- H⁺ : Concentration of hydrogen ion in electrolyte after titration [mole/l].
- OH⁻ : Concentration of hydroxyl ion in electrolyte

after titration [mole/l].
 pH_{IEP} : pH of iso-electric point.
 Q_A : Acid amount of SO_4^{2-}/γ -Alumina [mmole/g].
 q : Excess acid [mole/l].
 σ : Surface charge density [C/m^2].
 Γ_{H^+} : Adsorption density of H^+ [C/g].
 Γ_{OH^-} : Adsorption density of OH^- [C/g].

REFERENCES

1. G. Bercic and J. Levec, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1035 (1992).
2. S. Malinowski, "Catalysis by Acids and Bases," P.57, Elsevier Science Publishers (1985).
3. I.M. Campbell, "Catalysis at Surfaces," Chapman and Hall Ltd. (1988).
4. J.S. Noh and J.A. Schwarz, *J. Colloid & Interface Sci.*, **139**, 139 (1990).
5. R. Sprycha, *J. Colloid and Interface Sci.*, **127**, 1 (1989).
6. R.J. Atkinson, A.M. Posner, and J.P. Quirk, *J. Phys. Chem.*, **71**, 550 (1967).
7. Y.I. Pae, M.Y. Park, J.H. Lee and J.R. Sohn, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **3**, 46 (1992).
8. ASTM card 29-1486.
9. K. Tanabe, "Acid-Base Catalysis," Kodansha (1988).
10. LeRoy D. Hart, "Alumina Chemicals Science and Technology Handbook," P.41, American Ceramic Society, Inc. (1990).