

## γ-알루미나/KCl 수용액의 전기 이중층에서 계면 물성

홍영호 · 함영민 · 장윤호\*

단국대학교 공과대학 화학공학과

\*인하대학교 공과대학 화학공학과

(1994년 4월 7일 접수)

### Interfacial Properties of γ-Alumina/KCl<sub>(aq)</sub> Electrical Double Layer

Young-Ho Hong, Yeong-Min Hahm and Yoon-Ho Chang\*

Dept. of Chem. Eng., Dankook Univ.

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

(Received April 7, 1994)

#### 요 약

전기적으로 중성인 건조 알루미나의 경우 총괄 표면전위와 표면전하가 존재하지 않으나, 수용액상으로 구성된 물질에서 반응에 관여하는 경우에는 수분에 존재하는 수산이온과 수소이온들이 산화물 표면에 부착되어 표면의 전기화학적 물성이 변화하여 알루미나와 수용성 물질간에 전기 이중층을 형성하여 표면전하가 발생하게 된다. 본 연구에서는 이러한 특성을 지닌 알루미나와 수용성 전해질 계면에서 전기화학적 특성치인 표면이온화상수와 표면착물화상수를 site-binding model을 사용하여 조사하였고, 알루미나 표면의 산, 염기적 특성을 amine titration method로 측정하여 비교 검토하였다. 그 결과 암모니아를 침전제로 사용하여 얻은 시료를 450~650°C 온도범위에서 소성하여 제조한 알루미나의 경우 브뢴스테드 산질을 가지며, 소성온도가 변화함에 따라 알루미나의 표면 산도는 변화하여 산재기강  $H_0 \leq +9.3$ 인 조건에서는 소성온도가 증가함에 따라 산도는 감소하였다. 또한 알루미나/KCl 계면에서 표면전하밀도는 전해질의 농도와 소성온도가 증가함에 따라 증가하는 결과를 보였다.

#### ABSTRACT

The surface of alumina is capable of acquiring a charge when it is in an aqueous solution. This surface charge will have a strong influence on the surrounding ions, particularly those of opposite charge known as the counter ions. A site-binding model of the γ-alumina/KCl<sub>(aq)</sub> interface was used to calculate theoretical surface ionization constants and P.Z.C.(Point of zero charge) of γ-alumina. This paper was carried out to investigate the effect of calcination temperature on the acidic and electrical properties of pure γ-alumina prepared by the precipitation method from the Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub>OH. From the experimental data it was shown that γ-alumina have a mainly Brønsted acid site. However, the acidity of γ-alumina decreased with increasing calcination temperature at strength  $H_0 \leq +9.3$ . The surface charge density of γ-alumina was increased with electrolyte ionic strength and calcination temperature.

#### 1. 서 론

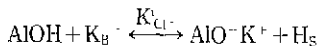
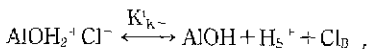
금속 산화물의 물성에 관한 연구는 일반적으로 고체 표면의 산소의 화학적 특성에 관한 연구로부터 시작되었으나 오늘날 콜로이드 화학에 관한 관심의 증대로 인하여 금속 산화물과 수용액의 상태를 콜로이드 화학

적인 측면에서 유명하고자 하는 연구가 급증하고 있다고 할 수 있다. 금속 산화물 표면에 대한 명확한 이해는 고체상 반응에 의한 무기 재료의 합성 및 기계적 재료로서의 활용<sup>1)</sup>과 분자층간 화합물의 합성 등에 있어서 매우 중요한 문제이며, 고체 물성론을 바탕으로 고체상 (Solid phase) 소재의 기능을 예측하고 그 응용을 더욱

원활하게 할 수 있을 뿐만 아니라, 표면 전하의 변화에 따른 내마모성의 향상에 의한 기계적 성질의 변화와 알루미나 함유 복합산화물 제조시 분산성 향상에<sup>23)</sup> 의한 고밀도 세라믹 소결체 제조와 같이 신소재 개발분야에서 금속 산화물 표면의 특성에 관한 연구가 지속적으로 이루어져야 한다.

금속 산화물층에서 알루미늄과 산소의 배열로 이루어진 알루미나 표면의 특성은 알루미나의 활성점(Active site)에 따라 달라지는데, 이러한 활성점은 알루미나 표면에 존재하는 전자와 양성자의 특성에 따라 브뢴스테드(Brønsted)형태와 루이스(Lewis)형태의 산, 염기로 대별된다. 즉, 알루미나 표면의 산, 염기 특성은 알루미나의 표면구조를 이해하는데 있어서 중요한 물성치로, 이온교환(ion exchange)과 불균일 촉매 분야에서 매우 중요한 것이다<sup>24)</sup>. Brønsted의 산-염기설에 의하면, 산은 양성자를 제공하는 능력을 가진 물질이며, 염기는 양성자를 받는 것으로 정의할 수 있다. 이에 대해, 현재는 더욱 광범위한 의미로서의 산-염기 정의가 쓰여지고 있다<sup>25)</sup>. 이는 반응을 일으켜 상대와 결합을 형성할 때, 전자쌍을 받는 물질을 산, 전자쌍을 주고자 하는 물질을 염기라고 하는 것으로, Lewis의 산-염기라 불린다. 이러한 Lewis의 산-염기 정의는 고체 표면의 산, 염기량<sup>26)</sup>, 고체의 활성이나 선택성이 좌우되는 화학반응에서 사용되는 촉매의 특성을 이해하는데 널리 사용되는 고체 산-염기 개념이라고 할 수 있다.

양쪽성 성질을 지니는 알루미나와 수용성 액체로 구성된 혼합물에서 발생하는 흡착, 침투 그리고 부착에 관한 연구에 있어서 알루미나/수용액 계면에서 발생하는 표면 전하는 매우 중요한 물성치라 할 수 있다. 따라서 계면에서 발생하는 표면 전하를 규명하기 위하여 전위차 적정에 의한 표면전하밀도의 측정과 이온화상수(ionization constant) 또는 산도상수(acidity constant)라 불리는 표면 이온화 반응의 평형 상수를 결정하는 연구들이 진행되어 왔다. 알루미나 표면에서 전하(charge)는 AlOH의 회합과 분해의 표면 이온화 반응 단계를 통한 평형과정  $AlOH_2^+ \xrightleftharpoons{K_{a1}} AlOH + H_3^+ +$ 와  $AlOH_2^+ \xrightleftharpoons{K_{a2}} AlO + H_3^+$ 에서 발생하며, KCl 수용액을 전해질로 사용한 분산계에서 표면 착물화 반응은 다음의 2종류로 한정되어 발생한다.



이러한 조건을 만족하면 알루미나/KCl 계면에서 전기

이중층의 site-binding model에서 표면이온화계수와 착물화계수<sup>27)</sup>는 다음과 같다.

$$p^*Q_{al} = pH + \log \frac{[AlOH_2^+]}{[AlOH]} = pK_{al} - \frac{e\phi_0}{2.3kT}$$

$$= pH + \log \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} \quad (1)$$

$$p^*Q_{k-} = pH - \log \frac{[AlO^-]}{[AlOH]} = pK_{al} - \frac{e\phi_0}{2.3kT}$$

$$= pH - \log \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} \quad (2)$$

$$p^*Q_{k+} = pH - \log \frac{[AlO^-H^-]}{[AlOH][K^+]} = p^*K_{k+} - \frac{e(\phi_0 - \phi_b)}{2.3kT} \quad (3)$$

$$p^*Q_{Cl-} = pH + \log \frac{[AlOH_2^+Cl^-]}{[AlOH][Cl^-]} = p^*K_{Cl-} - \frac{e(\phi_0 - \phi_b)}{2.3kT} \quad (4)$$

이러한 관계로부터 염점 전하점 조건에서는  $\phi_0 = 0$ 이며,  $[AlOH_2^+] = [AlO^-]$ 이므로  $pH_{pzc} = \frac{pK_{al} + pK_{al}}{2}$ 의 값을 가진다.

그러나, 표면 이온화 반응에서 산도 상수값은 표면층에서의 이온 활동도를 직접 측정할 수 없기 때문에 이 값을 실험적인 방법으로 직접 측정하는 것은 매우 어렵다. 따라서 수소이온지수의 함수로서 표면 전하를 측정할 후 고유산도상수(intrinsic acidity constant)를 측정하여 널리 사용한다. 그러나 이러한 물리적 성질들은 알루미나의 제조 방법에 따라 서로 다른 성질을 가지므로, 생성조건에 따른 알루미나 표면의 산-염기적 성질을 고려하여야 한다. 즉 알루미나의 경우에는 소성조건에 따라 알루미나 표면의 산-염기적 특성이 변화하며, 알루미나와 수용성 전해질 계면에서 표면전하밀도와 염점 전하점 등이 변화할 것이다.

따라서 본 연구에서는 암모니아수를 침전제로 사용하여 제조한 알루미나의 소성온도에 따른 표면 산-염기적 특성과 알루미나/KCl 수용액의 전기 이중층에서의 계면 특성에 관한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험방법

고체 산화물인 알루미나를 침전법으로 합성하기 위하여 25°C의 온도에서 98% 질산 알루미늄[Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O,

Kanto Chem., Japan]을 평량하여 일정량을 반응기에 넣고 초순수에 용해시킨 후 28%의 암모니아[NH<sub>4</sub>OH, DukSan Pharm., Korea]를 pH=9인 조건까지 서서히 교반하면서 가하여 주었다. 이때 백색의 침전물이 생성 되는데, 이 침전물을 여과 장치로 옮기어서 초순수를 서서히 가하여 주는 방법으로 침전물에 존재하는 암모니아 이온과 질산 이온을 제거하였다. 그 후 이 침전물을 120°C로 온도가 유지되는 건조 장치에서 36시간 동안 건조하였다. 이렇게 하여 얻은 물질은 수산화 알루미늄[Al(OH)<sub>3</sub>] 형태라고 할 수 있다. 이렇게 얻은 수산화 알루미늄을 불밀을 사용하여 충분히 분쇄한 후 체분석하여 70 μm 이하의 시료를 취하여 실험에 사용하였다. 시료를 전기로에서 450~650°C의 온도에서 3시간 동안 소성하여 로내에서 서냉시킨 후 로의 온도가 120°C가 되면 시료를 꺼내어 데시케이터에 보관하여 상온까지 냉각시킨 후 밀봉하여 보관하였다. 이렇게 하여 얻어진 시료의 구조 및 물성 분석은 전보<sup>9)</sup>와 동일한 방법으로 수행하였으며, 알루미늄/KCl 전해질 계면에서 발생하는 계면동전 현상인 제타전위를 측정하기 위하여 Micromeritics사의 Zeta Potential Analyzer를 사용하여 질량이 동법(mass transport method)<sup>10)</sup>으로 제타전위를 측정하였다. 이렇게 측정된 제타 전위값이 0이 될 때의 pH를 영점 전하점(P.Z.C.)으로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 기기 분석

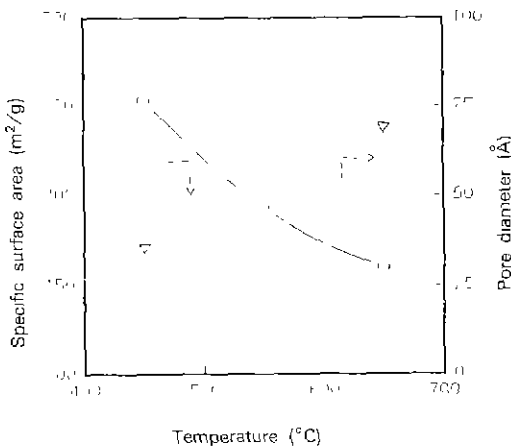


Fig. 1. Specific surface area & pore diameter of various calcined aluminas (3 hr)

○ specific surface area  
▽ pore diameter

#### 3.1.1. 비표면적

알루미나의 소성 온도에 따른 알루미나의 비표면적의 변화를 분석하기 위하여 질소 기체를 흡착시켜 BET 방법에 의하여 침전법으로 합성한 Al-hydroxide를 초순수로 세정하여 건조한 후 소성하여, 소성온도에 따른 비표면적을 Fig.1에 나타내었다. 그림에서 살펴보면 본 연구의 실험 조건인 450~650°C 범위의 소성조건에서는 소성온도가 증가할수록 다른 연구자<sup>11)</sup>의 결과와 일치하게 비표면적이 감소하는 경향을 보인다. 이러한 이유는 기공 직경(pore diameter)이 증가하며, 입자끼리의 결합과 알루미나가 지니고 있는 표면 에너지가 열에너지의 공급에 의하여 낮은 상태로 되기 위하여 비표면적이 감소하는 결과를 나타낸다고 사료된다.

#### 3.1.2. X-선 회절분석

소성온도의 변화에 따른 알루미나의 결정전이를 확인하기 위하여 공기분위기의 450~650°C의 온도 범위에서 3시간 동안 수산화알루미늄을 소성한 후 서냉하여 생성된 시료를 X-선 회절분석을 하여 그 결과를 Fig.2에 나타내었다. 암모니아를 침전제로 사용하여 합성한 알루미나의 X-선 회절분석 결과 본 연구의 소성범위인 450°C에서 650°C 사이에서는 소성온도가 증가함에 따라 특성피크의 세기(intensity)가 약간씩 증가하는 경향을 보이기는 하나 일반적으로 2θ값이 45.8과 67의 값을 가질때 특성 피크가 나타나고 있다. 이러한 결과를 ASTM 회절 데이터와 비교한 결과 γ-알루미나의 구조를 갖는 물질임을 확인하였다.

#### 3.1.3. 적외선 분광분석

알루미나 표면에 존재하는 site의 형태와 비교하기 위하여 알루미나에 pyridine(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, Junsei Chemical

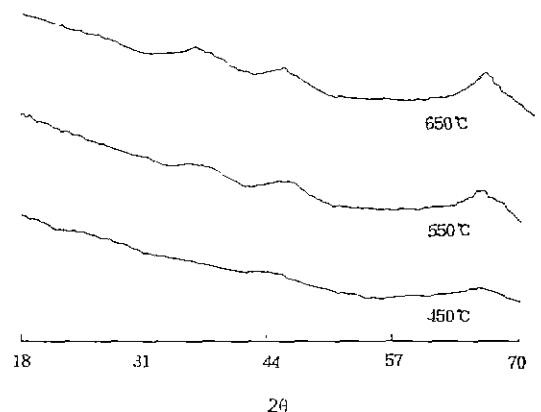


Fig. 2. XRD patterns of calcined alumina at various temperature (Calcination condition: 3 hr in air).

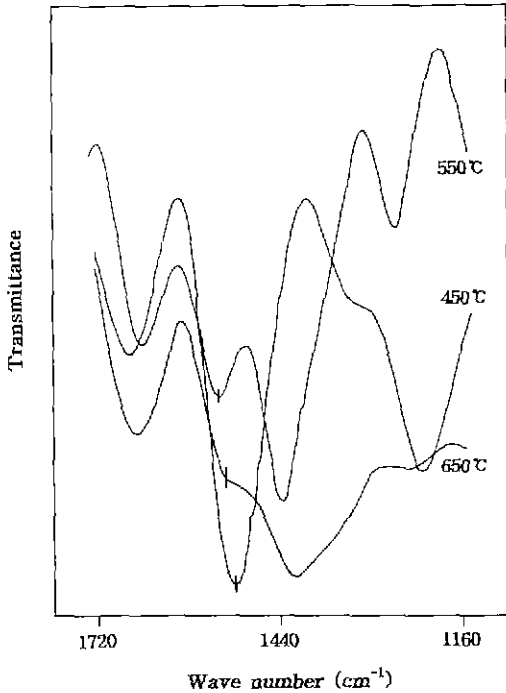


Fig. 3. Infrared spectra of pyridine on various calcined aluminas.

Co., Ltd, Japan]을 흡착시킨 후 이를 적외선 분광 분석하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 알루미나에 피리딘이 흡착될 때 브뢴스테드 형태의 산점에 흡착되면 양성자를 받아 피리디늄 이온이 되며, 루이스 산점에 전자쌍을 공여하여 흡착되면 배위 결합된 피리딘이 된다<sup>9)</sup>. 그림에서 살펴보면 450°C로 소성하여 생성된 알루미나에서는 1530 cm<sup>-1</sup>의 파수에서 존재하는 브뢴스테드 형태의 site가 강하게 존재하며, 550°C와 650°C로 소성한 경우에는 1538 cm<sup>-1</sup>와 1510 cm<sup>-1</sup> 파수 부근에서 Brønsted 형태의 site가 존재하며, 소성온도가 증가하면 1530 cm<sup>-1</sup>의 파수영역에서 존재하는 브뢴스테드 형태의 site가 점점 감소하여 650°C로 소성한 알루미나의 브뢴스테드 산점이 가장 약하게 나타나는 것을 알 수 있다.

이러한 사실로부터 450°C부터 650°C의 온도범위에서 소성한 알루미나는 브뢴스테드 site를 가지는 산화물로서, 알루미나 표면이 electron acceptor로서의 역할을 충분히 하지 못하며, proton donor의 역할을 하는 산화물이라고 할 수 있다.

3.2. 표면의 산-염기적 특성

소성온도에 따른 알루미나의 산, 염기 세기는 pK<sub>a</sub>값이 서로 다른 지시약을 사용하여 알루미나 시료표면에 흡착된 지시약의 색깔의 변화를 측정하는 방법을 사용하여 Table 1에 나타내었다.

Table에서 사용된 +기호는 지시약이 그 착산의 색깔로 완전히 변색되었음을 의미하고 -는 변색되지 않았음을 의미한다. 이렇게 하여 측정된 결과 pK<sub>a</sub>가 +9.3에서는 산형태(acid form)의 반응을 나타내며, pK<sub>a</sub>가 +4.8 이하의 값을 가질 때에는 염기 형태의 반응을 나타내었다. 이러한 조건하에서 pK<sub>a</sub>가 +4.8의 값을 갖는 니탈레드를 알루미나 표면에 흡착시킨 후 Benzoic acid를 사용하여 적정하는 방법으로 측정된 염기량과 pK<sub>a</sub>가 +9.3인 페놀프탈레인을 알루미나에 흡착시킨 후 n-butyl amine을 사용하여 측정된 산량을 Fig. 4에 나타내었다. 이렇게 측정된 산-염기량을 비교한 결과 550°C로 소성하였을 때 염기량이 가장 큰 값을 보이며, pK<sub>a</sub>가 +9.3인 페놀프탈레인을 벤젠에 분산된 알루미나에 흡착시킨 후 n-butyl amine을 사용하여 적정한 알루미나 표면의 산량은 450°C에서 소성한 알루미나가 가장 큰 값을 지니며, 본 연구의 소성범위에서는 소성온도가 증가함에 따라 산량이 약간씩 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 다른 연구자들<sup>9)</sup>의 연구를 통하여 확인된 바와 같으며, 피리딘을 흡착시킨 알루미나의 적외선 분광분석의 결과에서 살펴본 바와 같이 본 연구의 소성범위에서는 소성온도가 증가함에 따라 브뢴스테드 형태(B-type)의 산점이 감소하기 때문에 나타나는 결과라고 사료된다. 이상의 결과 본 연구의 실험 조건에서 질산 알루미늄을 출발물질로 하여 제조한 알루미나는 매우 약한 브뢴스테드의 산-염기적 특성을 지니는 양쪽성 산화물이라고

Table 1. Surface Acid and Base Strength of Calcined Aluminas

Hammett indicators	Phenol-phthalein	Methyl red	Methyl orange	Thymol blue	Crystal violet
Calcination temperature	pK <sub>A</sub> =+9.3	pK <sub>A</sub> =+4.8	pK <sub>A</sub> =+3.4	pK <sub>A</sub> =+1.65	pK <sub>A</sub> =~-0.8
450°C	+	-	-	-	-
550°C	+	-	-	-	-
650°C	+	-	-	-	-

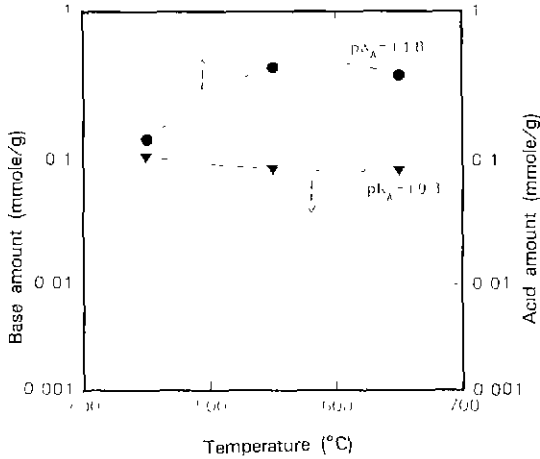


Fig. 4. Acid & base amount on alumina vs. calcination temperature.

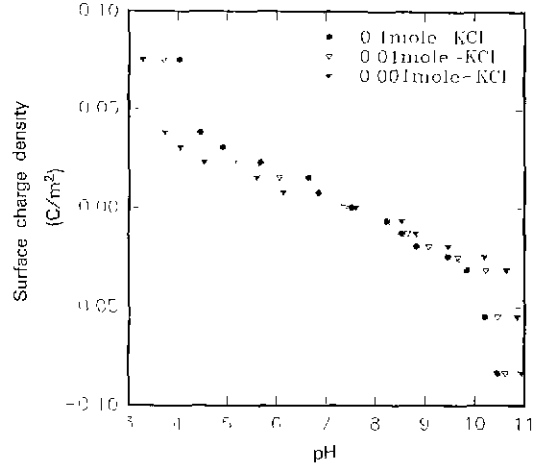


Fig. 5. Surface charge density of 450°C calcined alumina.

할 수 있다.

### 3.3. 전기이중층에서의 물리적 특성

알루미나 표면과 수용성 전해질 용액 사이의 해리와 이온화에 의한 표면 전하의 형성은 수용액에 분산된 알루미나의 계면 특성을 정량적으로 해석하는데 매우 중요한 것으로, 알루미나 분산액이 일정한 pH값을 가질 때 전해질의 이온 세기에 따라 표면 전하량과 표면 전위는 변화하는 값을 나타낸다. 이와 같은 전해질의 이온 세기에 따른 표면전하량의 변화를 살펴보기 위하여, 침전법으로 합성한 시료를 450°C의 온도 범위에서 3시간 동안 소성하여 얻은 알루미나 시료를 0.001~0.1 mole KCl 전해액과 계면을 형성한 후, 전위차 적정 방법으로 측정된 표면전하밀도값을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 전해질인 KCl(aq)의 농도가 증가함에 따라 표면전하밀도의 절대값은 큰 값을 나타낸다. 이러한 사실은 표면전하밀도( $\sigma_0$ )와 전위( $\phi_0$ ) 그리고 Debye-Hückel parameter( $\kappa$ )와의 관계  $\sigma_0 = \epsilon\phi_0\kappa$ 로부터<sup>14)</sup> 전해질의 이온 농도가 증가하면, Debye 길이값인  $1/\kappa$ 이 압축되어 보다 많은 전하 이온들이 집중적으로 입자표면에 결합하므로 표면전하밀도의 절대값이 증가하는 것이라고 할 수 있다. 이러한 현상은 소성온도가 변화하여도 유사한 결과를 나타내었다.

한편 전해질의 이온세기가 일정한 0.001 mole KCl에 분산시킨 알루미나 분산액에서 전위차적정에 의하여 얻어진 표면전하밀도를 구하여, 알루미나의 소성온도 변화가 알루미나/KCl 계면에서 알루미나의 표면전하밀도

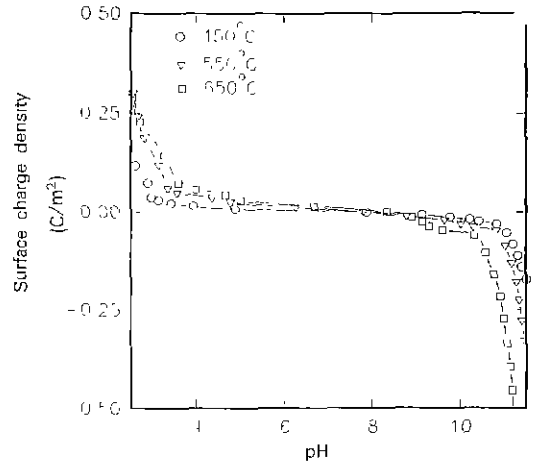


Fig. 6. Surface charge density of various calcined aluminas in 0.001 mol-KCl(aq).

에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 살펴보면 소성온도가 증가함에 따라 표면전하밀도의 절대값이 커짐을 알 수 있는데, 이는 본 연구에서 사용된 소성조건에서 알루미나의 소성온도가 증가함에 따라 알루미나 표면에서 양성자를 제공하고자 하는 능력이 감소되기 때문에 나타나는 현상이라고 사료된다.

알루미나 시료를 전해질과 초순수에 분산시킨 후 전위차 적정에 의하여 구한 표면전하밀도값을 확산 이중층과 site-binding model에 적용하여 식 (1)과 (2)의 상관관계를 이용하여 산도 계수와 전해질의 농도 그리고 표면전하밀도의 함수인 하전점(charged site)의 분율( $\alpha_+$ ,

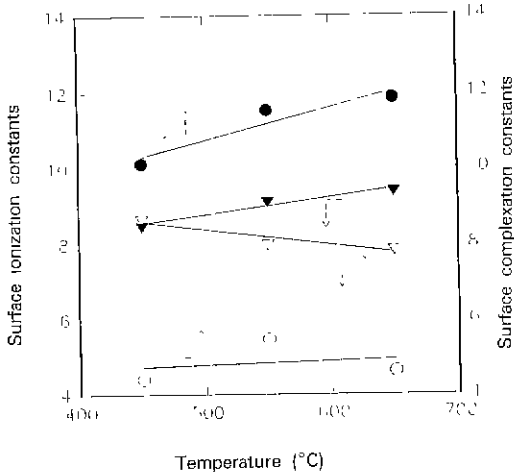


Fig. 7. Surface ionization & complexation constants of various calcined aluminas.

○ pK'<sub>al1</sub> ● pK'<sub>z2</sub> ▽ pK'<sub>k+</sub> ▼ pK'<sub>cl-</sub>

α.)과의 관계로부터 알루미나/KCl<sub>(aq)</sub> 계면에서 전해질인 KCl의 농도가 무한 희석이며, α가 0의 값을 가질 때의 산도계수인 p\*Q<sub>α</sub>값을 표면이온화상수라고 할 수 있다. 이러한 방법으로 소성온도가 450~650°C인 알루미나의 초기 표면이온화상수(initial surface ionization constant) pK'<sub>al1</sub>, pK'<sub>z2</sub>를 구하기 위하여 0.001~0.1 mole KCl 용액과 초순수에 알루미나를 분산시킨 후 구한 전위차 적정 결과를 이용하여 알루미나의 양쪽성 해리에 따른 표면 이온화상수를 구하여 Fig. 7에 나타내었다. 또한 이러한 소성온도 범위에서 소성하여 생성된 알루미나를 0.001~0.1 mole KCl 전해질에 분산시켜 식 (3)과 (4)를 이용하여 표면착물화계수(surface complexation quotient)를 구하였다. 전해질의 농도가 1의 값을 갖고, 하전점의 분율(α)이 0인 지점의 p\*Q<sub>α</sub>값을 표면착물화상수라고 할 수 있으므로, 이중외삽법(double extrapolation technique)을 이용하여 착물화상수를 구한 결과 450°C에서 소성하여 얻은 알루미나의 착물화 상수는 pK'<sub>k+</sub>=8.68, pK'<sub>cl-</sub>=8.48의 값을 보였다. 이러한 방법으로 표면착물화상수를 구하여 소성온도에 따른 표면착물화상수의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 살펴보면 질산알루미늄을 출발물질로 사용하여 암모니아를 침전제로 사용하여 합성한 알루미나시료의 표면이온화상수는 알루미나의 소성 온도에 영향을 받아 알루미나의 양쪽성 특성을 지니는 AlOH가 양성자를 제공하는 브뢴스테드 산적특성을 나타내는 해리반응에서 이온화상수값인 pK'<sub>z2</sub>는 알루미나의 소성온도가 증가하여 브뢴스테드의 세기가 감소되는 650

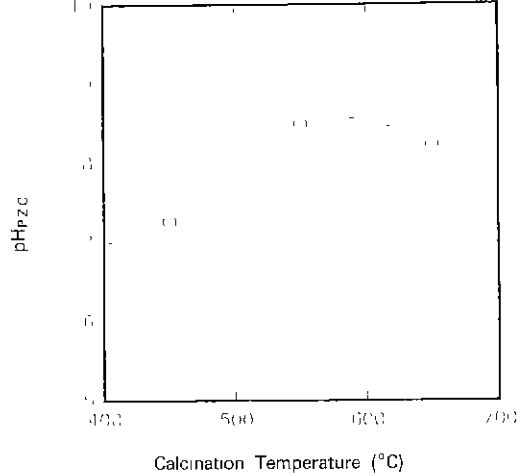


Fig. 8. P.Z.C. (Point of Zero Charge) of calcined aluminas in various temperatures.

°로 소성하였을 때 가장 큰 값을 가지는 결과를 보였다. 즉 pK'<sub>z2</sub>가 증가하면 K'<sub>z2</sub>는 작아지므로 AlOH ↔ AlO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>의 반응에서 양쪽성 AlOH이 양성자를 제공하는 능력이 감소하는 것이라고 할 수 있다 한편 표면 착물화상수를 구하여 소성온도에 따른 표면착물화상수의 변화를 살펴보면 그림 6에서 보는 바와 같이 소성온도가 증가함에 따라 pK'<sub>k+</sub>값은 감소하며, pK'<sub>cl-</sub> 값은 증가하는 결과를 나타낸다.

알루미나의 소성 조건이 계면에서의 영점전하점에 미치는 영향을 살펴보기 위하여, 표면이온화상수값을 사용하여 각각의 소성온도에서 알루미나와 수용성 전해질 계면에서 알루미나의 영점전하점을 구하여 그 결과들 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 살펴보면 시료 알루미나의 영점전하점(P.Z.C.)은 550°C로 소성한 알루미나/KCl<sub>(aq)</sub> 계면에서 영점전하점이 가장 큰 값을 나타내었다.

알루미나 표면의 전하와 전해질인 KCl 수용액의 상대적 운동에 의하여 발생하는 제타전위를 측정하기 위하여, 질량 이동(mass transport)법에 의하여 알루미나 시료를 0.001 mole KCl에 분산시켜 제타전위를 측정하여 Fig 9에 나타내었다. 650°C와 550°C에서 소성한 알루미나의 영점전하점은 서로 같은 값을 지니며, 450°C에서 소성한 경우에 영점전하점이 다른 알루미나에 비하여 작은 값을 나타내어, 본 연구의 소성범위에서 영점전하점은 8.09~8.43의 값을 지닌다고 할 수 있는데, 이러한 결과는 다른 연구자의 연구 결과인<sup>12,13</sup> 8.1~8.6의 값에 부합되는 결과라고 할 수 있다. 알루미나/KCl 계면에서

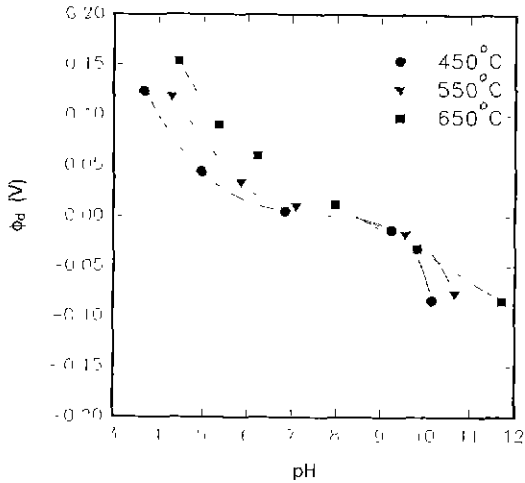


Fig. 9. Zeta potential of various calcined alumina-0.001 mole  $KCl_{(aq)}$  interface.

영점전하점에서 벗어날수록 제타전위의 절대값은 증가하며, 산성 영역에서 보다 염기성영역에서 더 크게 나타난다. 따라서 알루미늄/KCl 계면에서 전기 이중층 구조에 의한 입자간 반발력이 더 강한 염기성 영역에 있어서 알루미늄 분산계의 안정성이 보다 높아진다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

수용액상에 존재하는 금속 산화물의 표면전하밀도와 산적인 특성과의 상관관계를 규명하기 위하여, 암모니아수를 침전제로 사용하여 얻은 침전물을 450~650°C 온도에서 3시간 동안 소성하여 알루미늄을 합성한 후 알루미늄을 0.001~0.1 mole KCl 수용액과 계면을 형성하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1.  $\gamma$ -알루미늄의 산-염기적 특성 분석결과  $pK_{a1}$ 가 +9.3인 조건에서는 산의 형태를 보이며,  $pK_{a2}$ 가 +4.8인 조건에서는 염기의 형태를 지니는 양쪽성 산화물로 브룬스데드 형태의 site를 갖는 산화물이다.

2. 알루미늄의 표면전하밀도는 전해질의 농도가 증가함에 따라 큰 값을 보이며, 전해질의 농도에 관계없이 소성온도가 증가하면 표면 전하밀도의 절대값도 증가하는 결과를 보였다.

3. 알루미늄/전해질 계면에서 전위차적정 결과를 site-binding model에 적용하여 내삽법과 외삽법을 사용하여 초기 표면이온화상수를 구한 결과 알루미늄의 소성온도에 따라 큰 영향을 받지 않고  $pK'_{a1}=4.9 \pm 0.5$ ,  $pK'_{a2} =$

$11.30 \pm 0.3$ 의 값을 가지며, 전해질인 KCl의 농도가 0.001~0.1 mole의 범위에서 표면이온화상수는  $pK'_{K^+}=8.30 \pm 0.3$ ,  $pK'_{Cl^-}=9.00 \pm 0.3$ 의 값을 가진다.

4. 침전법으로 알루미늄을 합성하여 KCl 수용액과 계면을 형성하여 영점전하점을 구한 결과  $8.3 \pm 0.2$ 의 값을 보였으며, 영점전하점은 알루미늄의 염기도에 비례하는 경향을 보였다.

#### REFERENCES

1. C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science-The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," p. 617, Academic Press, Ind. (1990).
2. R.L. Snyder, R.A. Condrate and P.F. Johnson, "Advances in Materials Characterization," p. 189, Plenum press, New York (1984).
3. LeRoy D. Hart, "Alumina Chemicals Science and Technology Handbook," American Ceramic Society, Inc. (1990).
4. B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben Taarit and J.C. Vedrine, "Catalysis by Acids and Bases," Elsevier Science Publishers. (1985).
5. K. Tanabe, "Solid Acids and Bases," Kodansha Scientific Books, Tokyo, 1970.
6. Hindin. S. G. and S.W. Weller, "The Effect of Pretreatment on the Activity of  $\gamma$ -Alumina," *J. Phys. Chem.*, **60**, 1501 (1956).
7. D.E. Yates, S. Levine and T.W. Healy, "Site-binding Model of the Electrical Double Layer at the Oxide/Water Interface," *J. of Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1** **70**, 1807 (1974).
8. K.A. Wierer and B. Dobias, "Exchange Enthalpies of  $H^+$  and  $OH^-$  Adsorption on Minerals with Different Characters of Potential-Determining-Ions," *J. Colloid & Interface Sci.*, **122**, 171 (1988).
9. 함영민, 홍영호, 장윤호, " $SO_4^{2-}/Al_2O_3$ 의 표면전하밀도와 산적특성," *J of Kor Cer Soc.*, **30**(11), 933 (1993).
10. R.J. Hunter, "Zeta Potential in Colloid Science," Academic Press, New York (1981).
11. H. Pines and W.O. Haag, "Alumina: Catalyst and Support," *J. of Ame Chem. Soc.*, **82**, 2471 (1960).
12. Davis, J.A. and Leckie, J.O., "Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface," *J. Colloid & Interface Sci.*, **67**, 90 (1978).
13. Johnson, R.E., "A Thermodynamic Description of the Double Layer Surrounding Hydrated Oxides," *J. Colloid & Interface Sci.*, **100**, 540 (1984).
14. Ducan, J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry," 4th ed., Butterworth-Heinemann Ltd. (1992).