

질산으로 표면 처리한 알루미나의 표면 물성

홍영호 · 함영민

단국대학교 공과대학 화학공학과

(1995년 7월 22일 접수)

Surface Properties of Nitric Acid-treated Alumina

Young-Ho Hong and Yeong-Min Hahm

Dept. of Chem. Eng., Dankook Univ.

(Received July 22, 1995)

요 약

본 연구는 낮은 활성으로 활용성이 제한된 γ -알루미나의 유용성을 높이고자 질산으로 표면을 처리한 알루미나의 계면전기적 특성과 표면활성간의 상관성을 규명하기 위하여 행하여졌다. 질산알루미늄을 출발 물질로 하고 암모니아수를 침전제로 사용하여 제조한 알루미나와 질산으로 표면 처리한 알루미나를 사용하여 알루미나의 영접전하점을 site-binding 이론을 이용하여 구하였다. BET, FT-IR을 사용하여 알루미나의 표면특성과 구조적 분석을 하였으며, 지시약방법과 amine titration 방법에 의하여 표면 활성점을 측정하였다. 전해질에 분산된 알루미나의 계면특성은 전위차적정방법에 의하여 측정된 표면전하밀도값을 이용하여 분석하였다. 표면전하밀도와 산량의 결과를 이용하여 γ -알루미나의 표면특성과 계면전기적 특성의 상관성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다. 표면처리한 알루미나는 표면을 처리하는데 사용한 음이온의 농도가 증가하면 산적인 특성은 증가하며, 표면이온화상수는 감소한다. γ -알루미나의 산성도는 site-binding 이론에 의하면 일반적으로 γ -알루미나가 수용성전해질에 분산되어 있을 때 표면의 영접전하점과 상관성을 갖는 것으로 나타났다. 표면처리한 알루미나의 표면전하밀도와 산량은 $H_0 \geq +4.8$ 인 조건에서 다음과 같은 상관관계를 갖는다.

$$Q_A = -0.024\sigma - 0.0189$$

ABSTRACT

The surface of γ -alumina, which has limited uses due to its low surface activity, was treated with nitric acid, and the effects of surface activity on the surface electrical characteristics were investigated. The γ -alumina was prepared by the precipitation of aluminum nitrate [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] using ammonia water as a precipitator. After chemical treatment with acid, the interfacial electrical phenomena and the acid-base characteristics were experimentally determined. The acidity of a γ -alumina is linearly dependent on the point of zero charge when the γ -alumina was dispersed in aqueous electrolyte solution. The surface and the morphological properties of the acid-treated γ -alumina were analysed by BET and FT-IR, and the surface activities were measured by the Hammett indicator and amine titration methods. The interfacial properties of the γ -alumina dispersed in electrolyte solution were estimated by the surface charge density which was measured by the potentiometric titration method. Based on the relation between surface charge density and the acid amount, the following results were drawn for the surface characteristics and interfacial electrical properties; The acidity of surface-treated alumina is linearly dependent on the point of zero charge when the γ -alumina was dispersed in aqueous electrolyte solution. The acidic properties increase and the surface ionization constants decrease with increasing anion load on alumina surface. Acid amount of surface treated alumina can be correlated with surface charge density at the condition of $H_0 \geq +4.8$ as follows; $Q_A = -0.024\sigma - 0.0189$

Key words: Surface acidity, Surface charge density, Zeta potential, Point of zero charge

1. 서 론

미세화된 분말에서 입자 표면은 화학 결합이 절단된 곳이므로 높은 에너지 상태에 존재한다. 이온 결합의 표면에서 양이온과 음이온은 모두 전하가 과잉 상태이므로, 이것을 중화 하기 위하여 이온의 분극에 의한 제 배치가 일어나게 된다.

그러나 알루미늄은 알루미늄 이온(Al^{3+})은 소형의 양 이온으로 전하도 높고, 결합 에너지도 큰 특성을 지니며, 산소이온(O^{2-})은 강하게 분극되어 이동하기 어려우므로 표면 에너지도 매우 높게 된다. 이와 같은 활성 표면의 에너지를 낮추는 공정으로서 흡착성이나 촉매 작용이 나타난다. 이러한 알루미늄중에서 비교적 낮은 온도에서 얻어지는 γ -알루미늄은 스피넬형 결합 구조로서 대단히 불안정하며, 단독으로는 활성이 별로 크지 않기 때문에, 전조제, 흡착제 및 촉매 담체외에는 그 이용이 극히 제한적이라 할 수 있다¹⁾.

이러한 이유로 비표면적은 매우 크지만 활성이 낮은 금속 산화물인 γ -알루미늄을 널리 활용하기 위하여 표면을 물리화학적 방법으로 개질하여 산화물 표면 활성을 향상시켜야 한다.

알루미늄표면의 활성 및 수용성 물질과 계면을 형성 하였을 때 발생하는 전기 이중층에서의 물리적인 특성에 관한 연구는 신소재의 개발이라는 관점에서 지대한 관심을 갖고 있는 분야로서 내마모성의 향상과 알루미늄을 함유한 복합 산화물 제조시 분산성 향상에 의한 우수한 고밀도 알루미늄 소결체의 제조를 비롯한 고상반응에 의한 무기재료의 합성 및 화학공정에서의 촉매와 환경 분야에서 수처리 단계에서의 응집과 같은 여러 연구분야에 널리 활용될 수 있으며²⁻⁴⁾, 계면의 조성과 구조 분석은 국내 정밀공업 분야 기술의 자립화에 큰 기여를 할 것으로 기대된다.

화학적으로 안정하며, 물리적 성질이 우수한 알루미늄의 표면활성을 이용하여 흡착제나 촉매담체에 사용되는 등 여러 산업 분야에서 광범위하게 사용하기 위하여는 알루미늄 제조시 제조 방법과 소성온도에 의존하는 표면 활성등 물리적 특성을 향상시켜야 한다. 이러한 측면에서 천연 원료와 합성 원료를 정제하며 분석 하는 기술분야에 관한 관심은 날로 증대하는 경향에 있다.

그러나 국내에서는 아직도 원료특성에 관한 연구나 표면 물성의 변화에 관한 체계적인 연구가 미진하여 아직도 교부가 가치의 제품을 제조 하는데는 기술적인 열세에 있다. 따라서 전반적인 알루미늄 프로세싱의 확립을 위해 화학, 무기공업 분야에서 기술 향상을 위한

연구가 진행되어야 한다. 이러한 목적으로 이미 황산으로 표면 처리한 알루미늄의 물성에 관한 연구⁵⁾ 및 γ -알루미늄과 전해질 수용액 계면 물성에 관한 연구가 진행된 바 있다⁶⁾. 본 연구는 이러한 일련의 알루미늄 물성의 연구과정에서 진행된 강산성 음이온인 질산이온으로 표면 처리한 알루미늄의 활성 변화가 계면 물성에 미치는 영향에 관하여 수행한 연구이다.

2. 실험방법

음이온(NO_3^-)을 사용하여 표면을 처리한 알루미늄의 산-염기적 성질과 계면에서의 물리적 특성을 해석하기 위하여 행한 실험과정은 다음과 같다. 진보와 같이⁶⁾ 질산알루미늄을 출발물질로 하여 25°C의 온도에서 암모니아수를 pH가 9인 조건까지 서서히 가하여 침전법으로 합성한 산산화알루미늄을 450~650°C에서 3시간동안 소성하여 생성한 γ -알루미늄과 질산이온을 사용하여 표면을 처리한 알루미늄의 구조변화와 표면특성을 파악하기 위하여 BET분석 및 FT-IR 분석을 하였다. 또한 알루미늄표면의 산-염기적 특성을 분석한 후 KCl 수용액으로 전기이중층을 형성하여 표면전하밀도, 등전점 및 표면전위에 전해질의 pH와 농도가 미치는 영향과 제타전위 그리고 영점전하점등의 전기적 계면특성을 측정하였다.

2.1. 알루미늄의 표면처리

알루미늄의 표면처리를 위하여 사용된 질산수용액은 사용하기 24시간전에 제조하여 충분히 안정화 시킨후 표면처리에 사용하였다. 알루미늄시료 10 g을 반응기에 넣은후 0.874~3.496 wt%의 농도를 가진 질산용액 100 ml를 넣고 온도를 25°C 혹은 90°C로 유지하면서 교반을 하여 일정시간동안 표면을 처리하였다. 표면처리가 끝난후 이를 여과장치에서 고-액 분리를 하고, 표면에 존재하는 질산이온중 가용성 성분을 제거하기 위하여 초순수를 서서히 가하여서 세정하였다. 고-액 분리에 의하여 얻어진 여액과 세정단계에서 얻어진 여액에 존재하는 질산이온의 농도를 적정방법으로 정량하여 알루미늄표면에 존재하는 질산이온의 양을 측정하였다. 이렇게 얻어진 표면처리된 시료를 데시게이터에서 12시간 동안 자연건조시킨후 125°C로 유지된 건조기에서 6시간 동안 건조하여 잔존수분을 제거하여 소성한후 표면을 처리한 시료 NO_3^-/Al_2O_3 를 제조 하였다.

2.2. 기기분석

2.2.1. X-선 회절 분석

Table 1. Measurement Conditions of X-ray Analysis.

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

알루미나의 소성온도와 처리조건에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 x-ray diffractogram을 얻었다. 본 연구에서 사용한 X-선 회절 장치는 Rigaku(Japan)사의 Geiger flex Model-3A이며 측정조건은 다음과 같다.

2.2.2. 고체의 비표면적 측정

알루미나의 비표면적은 Micromeritics Co.의 ASAP 2400을 사용하여 BET법으로 측정하였다. 시료 0.155 g 정도의 무게를 달아 플라스크에 넣고 350°C, 10⁻² mmHg에서 24시간 동안 고체표면에 존재하는 표면결정수와 휘발성 성분을 제거하고 플라스크에 헬륨가스를 충전하여 다시 기체를 제거하는 전처리를 한 후 760 mmHg 상태에서 질소기체(N₂)를 흡착시켜 흡착등온선을 얻었다. 이때 비교압력(relative pressure)이 0.198인 조건에서 흡착등온선을 구하여 single point법으로 비표면적을 측정하였다.

2.2.3. 적외선 분광분석(FT-IR)

침전법으로 얻은 시료를 소성하여 알루미나를 제조할 때 소성온도에 따른 알루미나표면의 관능기의 분포와 질산이온으로 표면을 처리한 알루미나표면과 질산과의 반응성을 확인하고 피리딘을 사용하여 알루미나표면에 존재하는 활성점의 형태를 규명하기 위하여 Bomem사의 FT-IR spectrometer를 사용하여 시료와 KBr의 혼합비를 1 : 250으로 하여 마노 유발을 이용하여 혼합한후 pellet을 제조한후 500~5050 cm⁻¹ 파수(wave number)의 범위에서 적외선 분광분석을 하였다.

2.2.4. 제타전위의 측정

알루미나/KCl 전해질 계면에서 발생하는 계면동전현상인 제타전위를 측정하기 위하여 Micromeritics사의 Zeta Potential Analyzer를 사용하였다. KCl 전해질에 알루미나를 충분히 분산시킨후 KOH와 HCl을 사용하여 pH를 조절하였다. 이렇게 하여 얻어진 알루미나/KCl 분산액을 chamber에 넣은후 전류의 흐름에 의해 발생하는 chamber내의 질량변화에 의해서 제타 전위를 측정하는 질량이동법(mass transport method)^{7,8)}으로 제타전위를 측정하였다. 이렇게 측정된 제타전위값이 0이 될 때의 pH를 영점전하점(P.Z.C.)으로 하였다.

2.3. 산-염기량의 측정

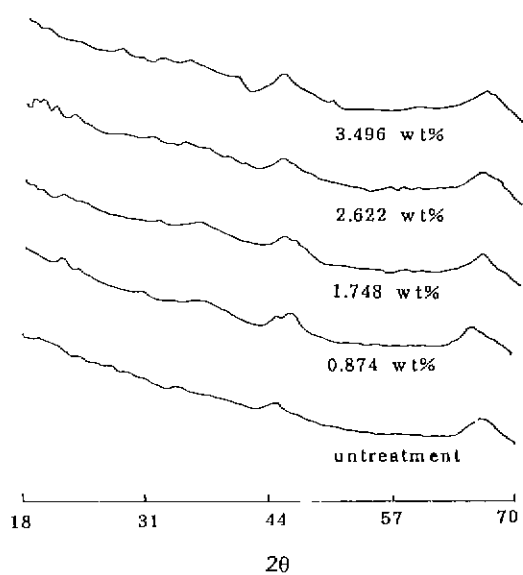


Fig. 1. XRD patterns of NO₃/alumina calcined at 550°C for 3 hr. (Acid Treatment Temperature: 90°C, 1 hr)

고체산화물의 산-염기량은 일반적으로 고체의 무게 또는 단위표면적당 acid-base site의 수 또는 m-mole로 나타내며 고체 산-염기에 작용하는 염기 또는 산의 양에 의해 구해진다. 산-염기량을 측정하기 위하여는 산-염기점의 종류를 구별하여 정량하는 여러가지 방법들이 있으나, 본 연구에서는 음이온으로 표면을 처리한 NO₃/Al₂O₃와 표면을 처리하지 않은 알루미나를 일정량 평량하여 이를 벤젠[C₆H₆, 東京 化成]용액에 분산시킨후 지시약을 가하여 24시간 동안 방치하여 지시약이 알루미나 표면에 완전히 흡착되도록 하고 n-Butylamine [CH₃(CH₂)₃NH₂, 東京 化成]을 사용하여 산량을 벤조산[C₆H₅COOH, Shimakyu pure Chem., Japan]을 사용하여 염기량을 측정하는 Amine titration method에 의하여 알루미나의 표면에 존재하는 산과 염기량을 측정하였다⁹⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산처리한 알루미나의 구조적 특성

3.1.1. X-선 회절 분석

550°C에서 3시간 동안 소성하여 생성된 γ-알루미나¹⁰⁾ 0.874~3.496 wt%의 질산용액으로 처리하여 생성한 NO₃/Al₂O₃를 X-선 회절 분석하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 알루미나의 표면처리에 사용된 질산용액의 농도가 변화하여도 표면을 처리하지

Table 2. Specific Surface Area of Treated Alumina.

NO ₃ [wt%]	0	0.874	1.748	2.622	3.496
Specific Surface Area [m ² /g]	192.43	191.09	188.478	194.02	201.59

많은 알루미나와 마찬가지로 20값이 45.8°, 67°에서 피크가 나타남을 알 수 있었다. 이러한 사실로부터 0.874~3.496 wt%의 질산용액을 사용하여 알루미나표면을 처리한 NO₃/Al₂O₃의 결정구조는 표면을 처리하지 않은 알루미나와 같은 구조를 갖는다는 사실을 확인할 수 있었다.

3.1.2. 비표면적의 측정

알루미나의 표면처리에 사용된 음이온이 알루미나의 비표면적에 주는 영향을 확인하기 위하여 550°C로 소성하여 형성된 알루미나를 25°C에서 질산이온을 사용하여 표면을 처리한 알루미나의 비표면적을 측정하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 표에서 살펴보면 표면을 처리하는데 사용된 음이온인 질산의 농도가 변화 하여도 비표면적은 큰 변화를 보이지 않는 결과를 나타내었다. 이러한 사실로부터 앞서의 연구 결과와 같이⁹⁾ 음이온을 사용하여 알루미나의 표면을 처리하여도 표면처리에 사용된 음이온의 농도 변화가 비표면적에는 거의 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다.

3.1.3. 적외선 분광분석(FT-IR)

알루미나표면을 처리하는데 사용된 질산이온이 산화물표면에 존재하는 형태와 표면과의 결합구조 및 알루미나의 소성조건에 따라 알루미나표면에 존재하는 수산기와 음이온이 알루미나의 산, 염기적 특성에 주는 영향을 확인하기 위하여 적외선 분광분석을 하였다. 550°C로 소성한 알루미나를 25°C와 90°C에서 0.874~3.496 wt%의 질산수용액을 사용하여 표면처리한후 적외선 분광분석을 하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 nitric ion은 1350~1425 cm⁻¹에서 nitro 기의 대칭 신축(symmetric stretch)과 1550 cm⁻¹ 부근에서 비대칭 신축(asymmetric stretch)이 존재함을 알 수 있다. 그림에서 살펴보면 질산으로 처리한 알루미나의 경우 표면에 존재하는 nitro 기가 비대칭 신축의 형태로 알루미나표면에 존재하여 NO₃/Al₂O₃의 표면특성에 영향을 준다고 할 수 있다.

이러한 특성을 알루미나표면에 존재하는 site의 형태와 비교하기 위하여 알루미나에 Pyridine[C₅H₅N, Junsei

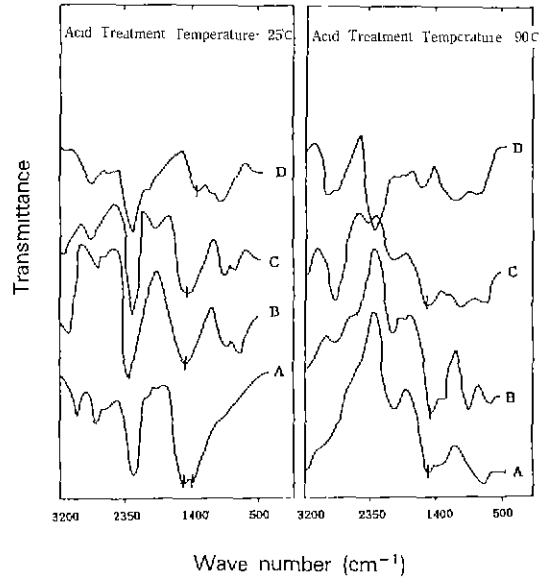


Fig. 2. Infrared spectra of alumina treated with HNO₃ calcined at 550°C.
A: 0.874 wt%, B: 1.748 wt%, C: 2.622 wt%, D: 3.496 wt%

Chemical Co., Ltd., Japan]을 흡착 시킨후 이를 적외선 분광분석하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 550°C로 소성한 알루미나와 소성후 90°C에서 질산이온을 사용하여 표면을 처리한 경우를 비교하여 보면 표면을 처리하지 않은 알루미나의 경우는 1430 cm⁻¹와 1525 cm⁻¹에서 피리딘이 브룬스테드 형태의 산점에 흡착되면 나타나는 피리디늄 이온이 존재하는 것을 확인하였고, 표면을 처리한 알루미나의 경우 1490 cm⁻¹의 파수영역에서 루이스 형태의 활성점이 존재한다는 사실을 확인하였다. 즉, 질산이온을 사용하여 알루미나의 표면을 처리하면 알루미나표면에 루이스 형태의 활성점이 생성됨을 알 수 있다. 이러한 이유는 질산이온을 사용하여 알루미나를 처리하면 질산이온이 알루미늄원에 결합되어 알루미늄원의 배위수가 줄어들게 되어 알루미늄원이 비공유 전자쌍을 받아들일 수 있는 루이스 산점이 되는 것으로 사료된다.

3.1.4. 산처리한 알루미나의 산염기적 특성

Fig. 4는 표면 처리한 알루미나의 산량과 표면을 처리하는데 사용된 NO₃의 양 사이의 관계를 규명하기 위하여 90°C에서 질산으로 표면을 처리한 NO₃/Al₂O₃을 사용하여 표면처리에 사용된 질산용액의 농도와 표면산량과의 관계를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 알루미나를 0.874~3.496 wt%의 질산수용액을 사용하여 표

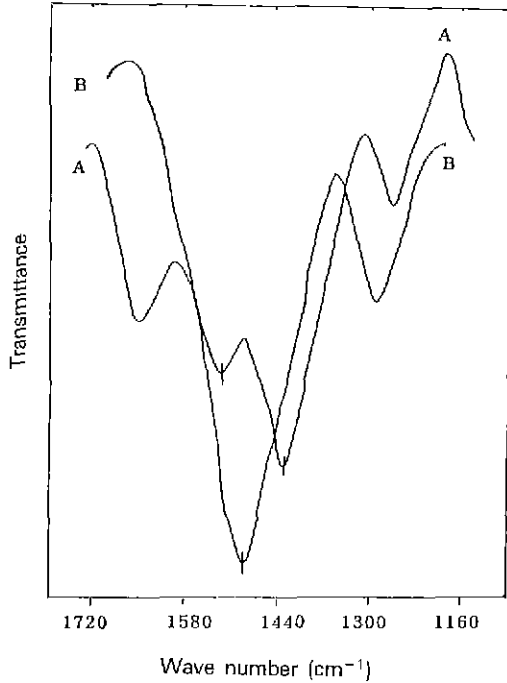


Fig. 3. Infrared spectra of pyridine on alumina calcined at 550°C.
A: untreated alumina, B: 0.874 wt% NO₃/alumina

면을 처리할 경우 표면처리에 사용된 질산이온의 양이 증가함에 따라 NO₃/Al₂O₃의 산량은 증가하는 결과를 나타낸다.

이는 γ-알루미나가 수용액에 분산되면 Al-Hydroxide가 형성되며, 질산 용액을 이용하여 처리할 경우 질산 수용액에 존재하는 수소이온(H⁺)의 영향으로 알루미나가 Al-OH의 형태에서 과잉의 양성자를 가지는 AlOH₂⁺의 형태로 전이되어 산의 형태를 나타내기 때문이라고 사료된다.

3.2. 전기 이중층에서의 물리적 특성

Fig. 5는 550°C로 소성한 알루미나를 90°C에서 0.874 wt%의 질산용액으로 1시간 동안 처리한 NO₃/Al₂O₃를 0.001~0.1 mole의 농도를 가진 KCl에 분산시킨 후, 알루미나/전해질 계면에서 전해질의 농도변화가 표면전하 밀도에 미치는 영향에 대하여 나타낸 그림이다. 그림에서 보는바와 같이 표면을 처리한 알루미나의 표면전하 밀도는 전해질의 농도에 큰 영향을 받지 않는 결과를 나타내는데, 이러한 결과는 알루미나표면에 존재하는 질산이온의 농도가 변화하여도 같은 결과를 보였다. 이는

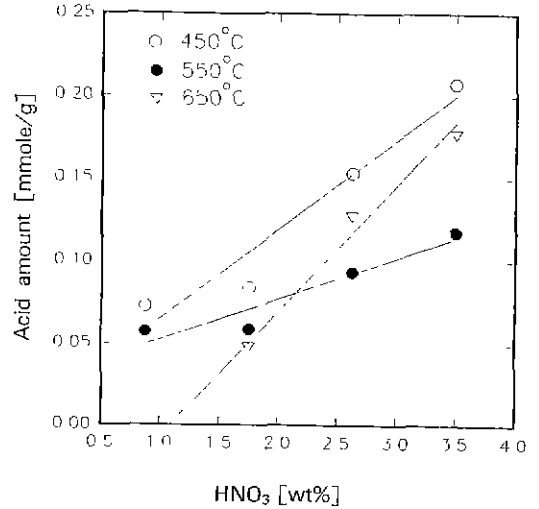


Fig. 4. Acid amount vs. nitric acid concentration on alumina surface. (acid treatment temperature: 90°C)

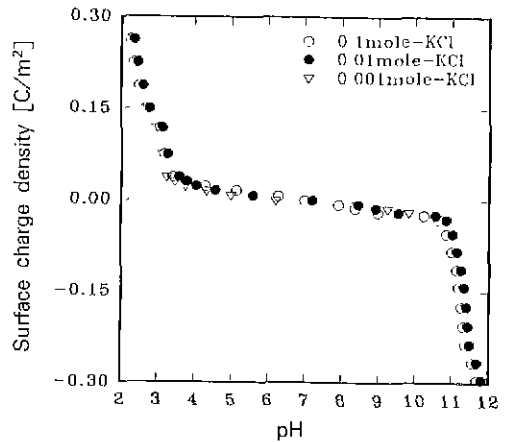


Fig. 5. Variation of surface charge density with pH of 550°C calcined 0.874 wt% NO₃/alumina. (acid treatment temperature: 90°C)

NO₃/Al₂O₃의 표면에 존재하는 질산기 때문에 표면산량이 증가하며, 루이스 형태의 산점이 생성되기 때문에 알루미나가 electron pair acceptor로서 작용을 하여 전해질의 농도변화에 따라 발생하는 전하이온에 의한 영향이 줄어들기 때문에 나타나는 현상이라 할 수 있다. 또한 표면을 처리한 알루미나에서는 전해질의 이온세기가 변화함에 따라 계면에서 생성되는 전하이온의 양이 변화함에도 불구하고 실제로 표면에 결합하는 전하이온의 양이 거의 같아지기 때문에 전해질의 농도 변화에 큰 영향을

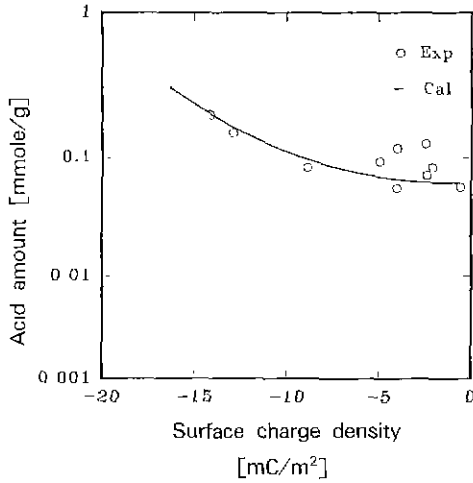


Fig. 6. Surface charge density vs. acid amount of NO_3^- /alumina.

받지 않는 것으로 사료된다.

표면처리에 사용된 음이온의 농도변화가 표면전하밀도에 주는 영향과 알루미나와 전해질 계면에서 알루미나의 산량이 표면전하밀도에 미치는 영향을 확인하기 위하여 0.874~3.496 wt%의 질산으로 표면을 처리한 $\text{NO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 0.001 mole KCl 전해질에 분산시킨 후 전해질을 KOH와 HCl을 사용하여 pH를 7로 조절하여 표면전하밀도를 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 $\text{NO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ 표면의 산량이 증가함에 따라 표면전하밀도는 더욱 음의 값이 커지는데, 이는 질산이온으로 표면을 처리한 γ -알루미나의 경우는 표면산량이 변화하고 알루미나표면에 하전량이 증가하여 많은 전하이온들이 집중적으로 γ -알루미나표면에 결합하므로, 표면이 안정화되며 전하 이온들에 의한 차폐효과로 반발력이 감소되므로 산량이 증가하면 표면전하밀도의 절대값은 커지는 것이라고 사료된다.

이러한 결과로부터 본 연구의 실험조건에서 표면처리된 $\text{NO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 표면산량[Q_A , mmole/g]과 표면전하밀도[σ , C/m²] 사이의 상관관계를 소성온도와 관계없이 Levenberg-Marquardt Algorithm을 사용하여¹⁰⁾ $H_0 \leq +4.8$ 인 조건에서 다음과 같이 구할 수 있었다. 즉 $Q_A = -0.024\sigma - 0.0189$ 의 일반식으로 표현할 수 있다.

표면처리한 알루미나가 KCl 전해액과 계면을 형성할 때 발생하는 제타전위를 0.001 mole KCl 수용액에 90°C의 온도로 표면처리한 $\text{NO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 분산시켜 질량 이동법으로 측정하여 알루미나의 산량의 변화가 제타전위에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 살펴보면

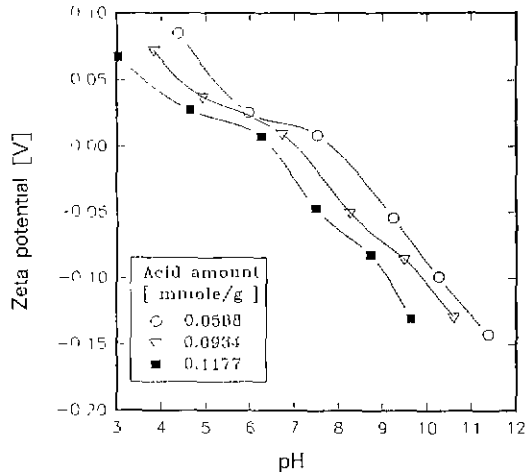


Fig. 7. Zeta potential of 550°C calcined $\text{NO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ with acid alumina.

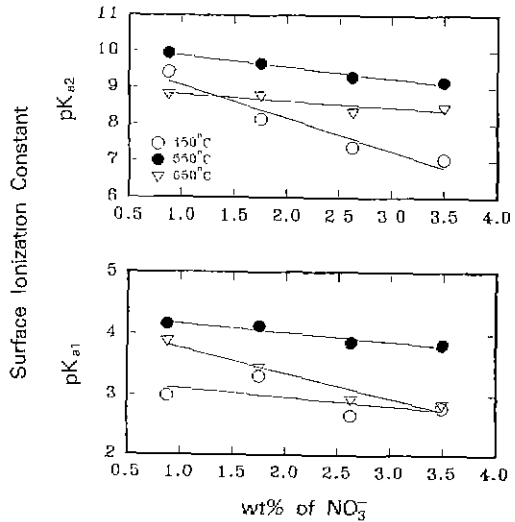


Fig. 8. Surface ionization constants of surface treated alumina vs. calcination temperature. (acid treatment temperature: 90°C)

표면의 산량이 증가함에 따라 분산액의 pH가 동일한 조건에서는 제타전위의 음의 값이 더욱 커지며, 제타전위가 0일 때의 값인 영점전하점[pH_{PZC}]이 작아지는 것을 볼 수 있는데, 이는 표면 처리에 사용된 질산이온의 양이 증가함에 따라 루이스 형태의 산점이 증가하기 때문에 나타나는 현상이라고 할 수 있으며, 이러한 현상은 소성온도가 변화하여도 유사한 결과를 나타낸다.

550°C에서 3시간 동안 소성한 알루미나를 0.874~

3.496 wt%의 질산수용액을 사용하여 90°C에서 1시간 동안 표면을 처리한 $\text{NO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 0.001~0.1 mole KCl 수용액에 분산시켜 계면을 형성하여 전기 이중층과 site-binding model에 적용하여 초기 표면이온화 상수를 구하여 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 살펴보면 표면처리에 사용된 음이온인 질산의 농도가 증가함에 따라 표면 이온화상수값 pK_a 이 작아지는 것을 볼 수 있다. 이는 표면을 처리하는데 사용된 질산수용액의 농도가 증가하면 $\text{NO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 표면 산성도가 증가하며, 표면의 활성점은 루이스 형태가 되어 비공유전자쌍을 받아들일려고 하므로 표면처리에 사용된 질산이온의 농도가 증가함에 따라 양쪽성 Al-OH의 열기성해리에서의 평형상수가 증가하는 결과를 나타내어 열기성 해리속도가 감소되므로 표면 이온화상수가 작아진다고 할 수 있다. 또한 표면처리에 사용된 질산수용액의 농도가 증가함에 따라 pK_a 도 작아진다.

4. 결 론

γ -알루미나의 활용성을 개선하고, 수용액상에 존재하는 알루미늄의 표면전하밀도와 산적인 특성과의 상관관계를 규명하기 위하여, 암모니아수를 침전제로 사용하여 얻은 침전물을 450~650°C에서 3시간 동안 소성하여 γ -알루미나를 합성한 후 알루미늄표면을 0.874~3.496 wt%의 농도를 지닌 질산이온(NO_3^-)으로 처리하여 0.001~0.1 mole KCl 수용액과 계면을 형성하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 적외선 분광광도법으로 분석한 결과 알루미늄의 표면에 존재하는 수산기가 질산이온과 이온교환되거나 화학결합의 형태로 질산이온이 알루미늄 표면에 존재하여 알루미늄표면의 물성이 변화되었음을 확인할 수 있었다.

2. 표면이 처리된 알루미늄의 비표면적은 표면을 처리하지 않은 알루미늄에 비하여 약간의 변화를 보이지만, 표면처리에 사용된 질산이온의 농도에는 큰 영향을 받지않고 일정하게 유지됨을 알 수 있었다.

3. 질산이온을 사용하여 표면을 처리한 알루미늄과

$\text{KCl}_{(aq)}$ 이 계면을 형성할 경우 표면 이온화상수는 450°C로 소성한 알루미늄을 90°C에서 질산으로 표면처리 하였을 때 가장 작은값을 나타내며, 표면처리에 사용된 질산이온의 농도가 증가함에 따라 표면 이온화상수는 작아지는 값을 보인다.

4. 질산이온으로 표면처리한 알루미늄과 전해질계면에서 표면전하밀도는 표면처리에 사용된 질산이온의 농도와 비례하는 결과로 부터 KCl전해질의 pH가 7인 조건에서 산량[Q_A]과 표면전하밀도[σ]는 $Q_A = -0.024\sigma - 0.0189$ 의 관계를 갖는다.

REFERENCES

1. Snyder, R.L., Condrate, R.A. and Johnson, P.F., "Advances in Material Characterization," Plenum press, New York (1984).
2. DeRoy D. Hart, "Alumina Chemicals Science and Technology Handbook," P. 41, American Ceramic Society, Inc. (1990).
3. Janssen, M.J.C. and Stein, H.N., "The TiO_2 /Electrolyte Solution Interface. I. Influence of Pretreatment Conditions and Impurities," *J. Colloid and Interface Sci.*, **109**, 508 (1986).
4. Shaw, D.J., "Introduction to Colloid and Surface Chemistry," P. 210 Butterworth-Heinemann Ltd., London (1992).
5. 홍영호, 함영민, 장윤호, " $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 표면전하밀도와 산적 특성," *요업학회지*, **30**(11), 933 (1993).
6. 홍영호, 함영민, 장윤호, " γ -알루미나/KCl 수용액의 전기 이중층에서 계면 물성," *요업학회지*, **31**(6), 678 (1994).
7. Williams, R.A., "Colloid and Surface Engineering Application in the Process Industries," P. 14 Butterworth-Heinemann Ltd., London (1992).
8. Hunter, R.J., "Zeta potential in Colloid Science," Academic Press, New York (1981).
9. 米田幸夫, "觸媒 基礎 測定法," P. 161, 地人書館, 東京 (1967).
10. Chapra, S.C. and Canale, R.P., "Numerical Methods for Engineers," 2nd ed., McGraw-Hill, New York (1988).