

산처리한 γ -알루미나의 표면 산량과 표면 전하밀도

홍영호 · 이창우* · 함영민*

혜전전문대학 공업화학과, *단국대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 1월 5일 접수, 1998년 3월 7일 채택)

A Study on the Surface Acid Amount and Surface Charge Density of Acid Treated γ -Alumina

Young-Ho Hong, Chang-Woo Lee*, and Yeong-Min Hahm*

Dept. of Ind. & Eng. Chem., Hye Jeon Junior College, Hongsung 350-800, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

(Received January 5, 1998, Accepted March 7, 1998)

요약 : 본 연구는 낮은 활성으로 활용성이 제한된 γ -알루미나의 이용을 높이기 위하여 표면을 처리한 알루미나의 계면전기적 특성과 표면활성간의 상관성을 규명하기 위하여 수행되었다. 질산알루미늄을 출발 물질로 하고 암모니아수를 침전제로 사용하여 제조한 알루미나와 황산, 질산, 염산으로 표면 처리한 알루미나를 질량이동법과 site-binding theory를 이용하여 영점전하점을 측정하였다. Amine Titration법과 Hammett 지시약법으로 표면활성점을 구하였다. 전해질에 분산된 알루미나의 계면특성은 전위차적정방법에 의하여 측정된 표면 전하밀도값을 이용하여 분석하였다. 표면전하밀도와 산량의 결과를 이용하여 얻은 γ -알루미나의 표면특성과 계면전기적 특성의 상관성은 다음과 같다. 표면을 처리하지 않은 알루미나는 $H_0 \leq +9.3$ 인 조건에서 소성온도가 증가함에 따라 산도는 감소한다. 표면처리한 알루미나는 표면을 처리하는데 사용한 음이온의 농도가 증가하면 표면 이온화상수와 영점전하점은 감소한다. 표면을 처리한 알루미나의 표면 전하밀도와 산량은 $H_0 \leq +4.8$ 인 조건에서 다음과 같은 상관관계를 갖는다.

$$SO_4^{2-} / Al_2O_3 : Q_A = -0.172 \ln(0.0418 \sigma + 1.448)$$

$$NO_3^- / Al_2O_3 : Q_A = -0.024 \sigma - 0.0189$$

$$Cl^- / Al_2O_3 : Q_A = -0.01 \sigma - 0.2006$$

Abstract : This study was carried out to investigate the relation between surface acidity and interfacial electrical characteristics of surface-treated γ -alumina whose surface activity was increased. The points of zero charge (P. Z. C.) of γ -alumina whose surface is treated with the sulfuric, nitric and hydro-chloric acid of various concentration were measured from the site-binding theory and mass transport method. The surface active sites were measured by amine titration method and Hammett indicator method. The interfacial properties at alumina/KCl(aq) interface were measured by potentiometric titration. From the experimental results, the following results were obtained. Pure γ -alumina surface acidity decreases with the increase of calcination temperature at strength $H_0 \leq +9.3$. Surface-treated alumina acidic properties increase with the anion loading on alumina surface. The surface ionization constants decrease with anion loading on alumina surface, then P. Z. C. decreases with acid amount on alumina surface. Acid amount of surface treated alumina can be correlated with surface charge density at strength $H_0 \leq +4.8$ as follows.

$$SO_4^{2-} / Al_2O_3 : Q_A = -0.172 \ln(0.0418 \sigma + 1.448)$$

$$NO_3^- / Al_2O_3 : Q_A = -0.024 \sigma - 0.0189$$

$$Cl^- / Al_2O_3 : Q_A = -0.01 \sigma - 0.2006$$

1. 서론

건조된 알루미나는 전기적으로 중성으로 총괄표면전위와 표면전하는 존재하지 않는다. 이러한 알루미나가 수용액 중에서 반응에 관여하는 경우에는 수분에 존재하는 수산이온과 수소이온들이 산화물표면에 부착되어 표면의 전기화학적 물성이 변화하여 알루미나와 수용성 물질간에 전기이중층을 형성하기 때문에 표면전하가 발생하게 된다. 표면전하는 금속산화물 표면에서 발생하는 전기화학적 현상을 이해하는데 매우 중요한 특성으로, 양쪽성 산화물(amphoteric oxide)의 표면전하와 pH와의 관계에 관한 연구가 수행되었으며[1, 2], 알루미나를 널리 활용하기 위하여 액체가 가지는 높은 활성과 조작의 편리성이라는 장점을 살리면서 분리의 어려움이라는 단점을 보완하고자 액체를 고체에 담지시켜 고체표면을 개질 시키고자 하는 연구가 진행되고 있다[3].

산화물에 특정 지지체를 화학적인 방법으로 처리함으로써 지지체와 금속산화물 사이의 산점 또는 염기점의 상호작용에 기인하는 산화물표면의 활성을 증대시키기 위하여 알루미나표면을 처리하는데, 양이온을 사용하여 표면을 처리하는 경우에는 산화물의 구조변화를 초래한다[4]. 따라서 알루미나의 구조변화에 큰 영향을 주지 않는 방법으로 개질하기 위하여 상온, 상압에서 쉽게 사용할 수 있는 액상물질에 산화물을 함침시켜 액상물질내에 존재하는 음이온의 이온교환과 알루미늄과의 화학결합에 의하여 산화물을 처리한다. 이렇게 하여 처리된 산화물의 표면특성과 산화물/수용성 전해질 계면에서 연구결과는 내마모성의 향상과, 알루미나를 함유한 복합산화물 제조시 분산성 향상에[5] 의한 우수한 고밀도 알루미나 소결체 제조와 화학공정의 촉매와 환경분야에서 수처리 단계에서의 응집과 같은 여러 연구분야에 있어서 매우 중요한 자료가 될 수 있다.

γ -알루미나는 수중에서 수화되면 표면에 화학결합된 히드록시기가 생성되며, 600°C 정도로 소성 하여도 알루미나 표면 nm^2 당 8-12개의 히드록시기가 존재하는[6] 산화물로서 브린스테드형태의 산점을 지니기 때문에 활성이 다소 떨어져 그 용용이 제한되어 수용성액체와 혼합의 형태로 반응에 관여하는 경우는 매우 드물다. 이는 양쪽성 성질을 지니는 알루미나와 수용성액체로 구성된 혼합의 형태에서 발생하는 흡착, 침투 그리고 부착에 의하여 알루미나/수용액 계면에서 발생하는 표면전하가 매우 중요한 역할을 하기 때문이라 할 수 있다. 계면에서 발생하는 표면전하를 규명하기 위하여 전위차적정에 의한 표면전하밀도(surface charge density)의 측정과 표면이온화상수(surface ionization constant), 또는 산도상수(acidity constant)라 불리는 표면이온화반응의 평형상수를 결정하는 연구들이 선행되어야 한다.

지금까지의 연구들은 산화물을 화학적으로 처리하여 산화물의 산적특성을 향상시켜 산화물표면의 화학적 활성을 높이고자 하는 연구[13]와 몇몇 산화물과 전해질 계면에서의 표면전하에 관한 개별적인 연구들과 전기이중층에서 산도(acidity quotient)와 표면이온화상수 또는 표면착화물상수에 관한 연구들이 주종을 이루어 진행되어 왔다[14]. 그러나 동일한 산화물의 표면처리 조건에 따른 산점(acid site)과 산량(acid amount)의 변화에 따른 산화물의 특성 변화와 산화물과 전해액 계면에서 발생하는 표면전하밀도와 표면이온화상수, 그리고 표면착화물상수와 같은 전기화학적 특성과의 상관성에 관한 연구는 매우 미진하다고 할 수 있다.

이러한 이유들로 본 연구에서는 질산알루미늄으로부터 침전법으로 제조된 γ -알루미나의 활용성을 개선하기 위하여 표면의 결정 구조 변화 없이 활성을 높이기 위하여 강산성 음이온 중에서 대표적인 비금속성 이온인 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 를 함유한 산으로 표면을 처리하였다.

표면처리하여 γ -알루미나의 활성점을 브린스테드형태에서 루이스 형태로 변환시켰으며, 처리조건에 따른 알루미나의 산·염기적 특성을 amine titration method에 의하여 측정하고, 전해질의 농도변화에 따른 물전도도의 변화가 크지 않은 KCl 용액에 알루미나를 분산시켜 전위차적정법으로 표면전하밀도를 측정하였다. 또한 알루미나와 전해질 계면에서의 현상을 전기이중층 모델과 site-binding model에 적용하여 알루미나의 영점전하점을 구하였으며, 계면동전현상으로부터 산화물과 전해질 계면 사이의 전기적 특성과 산·염기적 특성을 규명하고 이들 사이의 정성적 관계를 해석하기 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

질산알루미늄을 출발물질로 하여 침전법으로 합성한 수산화알루미늄을 450-650°C에서 3시간 동안 소성하여 생성한 알루미나와 음이온을 사용하여 표면을 처리한 알루미나의 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. 산·염기량의 측정

음이온으로 표면을 처리한 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cl}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 표면을 처리하지 않은 알루미나를 일정량 평량하여 이를 벤젠(C_6H_6 , 東京 化成)용액에 분산시킨 후 지시약을 가하여 24시간 동안 정치하였다. 지시약이 알루미나표면에 완전히 흡착되도록 하고 n-butylamine [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, 東京 化成]을 사용하여 산량을, 벤조산 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, Shimakyu pure Chem., Japan]을 사용하여

염기량을 측정하는 amine titration method에 의하여 알루미나의 표면에 존재하는 산과 염기량을 측정하였다[7].

2.2. 표면전하밀도의 측정

산화물입자 분산액에 대해 산화물 단위질량당 입자표면의 수소이온의 당량을 입자의 비표면적으로 나누고, Avogadro 상수를 도입하면 입자표면적에 대한 총 표면전하 그룹수가 계산된다. 본 실험에서 사용한 전위차적정방법에 의해 구한 총괄표면전하밀도는 0.001-0.1 mole KCl 수용액 100 ml에 표면을 처리한 알루미나 0.1 g을 분산시킨 후 24시간 동안 숙성시킨 다음 25°C에서 HCl과 KOH를 사용하여 적정할 때 변화하는 pH 변화를 pH meter(Orion, Model-520A)로 측정하여 다음과 같이 구하였다[8].

$$q = C_A - C_B - [H^+] + [OH^-] \quad (1)$$

$$\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-} = \frac{q}{AC} = \frac{C_A - C_B - [H^+] + [OH^-]}{AC} \quad (2)$$

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

2.3. 제타전위의 측정

알루미나/KCl 전해질 계면에서 발생하는 계면동전현상인 제타전위를 측정하기 위하여 Micromeritics사의 zeta potential analyzer를 사용하였다.

KCl 전해질에 알루미나를 충분히 분산시킨 후 KOH와 HCl을 사용하여 pH를 조절하였다. 이렇게 하여 얻어진 알루미나/KCl 분산액을 chamber에 넣은 후 전류의 흐름에 의해 발생하는 chamber내의 질량변화에 의해서 제타전위를 측정하는 질량이동법[9, 10]으로 제타전위를 측정하였다. 이 측정에서 제타전위값이 0이 될 때의 pH를 영점전하점(P. Z. C.: point of zero charge)으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산처리한 γ -알루미나의 표면특성

공기 중에서 수분과 접촉하거나 수용성물질과 접촉에 의하여 고체산화물 표면에 존재하고 있는 수산기가 양성자를 제공하거나 받아들이는 능력을 보이면 브린스테드형태의 산·염기적 특성을 나타낸다. 고체산화물 표면에 노출된 원자주위에 전자가 채워져 있지 않아 비공유 전자쌍을 받거나 제공할 수 있으면 루이스 형태의 산·염기적 특성을 나타낸다. 알루미나의 경우 열을 가하면 고체표면에 존재하는 수산기가 양성자와 함께 물로서 제거되어 루이스 형태의 산점이 생성되며, 알루미나를 수용액에 분산시키면 브린스테드형태의 산점으로 전환된다. 이와 같은 루이스나 브린스테드형태의 산점이 나타내는 산세기는 얼마나 쉽게 양성자를 제공할 수 있는가 또는 얼마나 쉽게 전자쌍을 받아들일 수 있는가 하는 정도를 나타내는 것이다. 산세기는 이온의 결합세기와 관련이 있으므로 구성원자의 실제 전하밀도와 상관관계를 가지고 있다고 할 수 있다.

이러한 특성을 가지는 고체산화물의 표면에 존재하는 수산기가 강한 브린스테드산점으로 작용하려면 산소-수소의 결합세기보다 금속-산소의 결합세기가 강하여 양성자가 쉽게 떨어질 수 있어야 한다. 산소-수소의 결합이 강하여 양성자가 떨어지지 않으면, 고체표면에 수산기가 존재하여도 브린스테드형태의 산성을 보이지 않는다.

소성온도조건에 따른 알루미나의 표면에 존재하는 산·염기점은 pK_A 가 +4.8의 값을 갖는 메틸레드를 알루미나표면에 흡착시킨 후 염기량을 측정하고 pK_A 가 +9.3의 값을 갖는 페놀프탈레인을 흡착시켜 산량을 측정하는 amine titration method에 의하여 구한

Table 1. Surface Acid and Base Amount of Calcined Alumina

Site amount	Calcination Temp.		
	450°C	550°C	650°C
Base amount [mmole/g] pK _A = + 4.8	0.14038	0.43966	0.3887
Acid amount [mmole/g] pK _A = + 9.3	0.1078	0.0872	0.08572

결과를 Table 1에 나타내었다.

염기량을 비교한 결과 550°C로 소성 하였을 때 염기량이 가장 큰 값을 보였다. pK_A가 +9.3인 페놀프탈레인을 벤젠에 분산된 알루미나에 흡착시킨 후 n-butyl amine을 사용하여 적정한 알루미나 표면의 산량은 450°C에서 소성한 알루미나가 가장 큰 값을 지닌다. 본 연구의 소성범위에서는 소성온도가 증가함에 따라 산량이 약간씩 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 다른 연구자들 [11]의 연구를 통하여 확인된 바와 같다. 따라서 본 연구의 실험조건에서 질산알루미늄을 출발물질로 하여 제조한 알루미나는 산·염기적 특성을 지니는 양쪽성 산화물이라고 할 수 있다. 450°C-650°C에서 소성한 후 25°C와 90°C로 표면을 처리한 알루미나의 산·염기 특성을 분석하기 위하여 지시약을 사용하는 방법으로 산세기를 측정하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

표에서 사용된 + 기호는 산적인 특성을, - 기호는 염기적인 특성을 나타내며 ± 기호는 변색 되었으나 그 정도가 약함을 의미한다. 표면을 처리하지 않은 알루미나의 경우 pK_A가 +9.3인 조건에서는 산의 형태를 나타내며, pK_A가 +4.8인 조건에서는 염기의 형태를 나타낸다.

90°C에서 음이온을 사용하여 표면을 처리한 알루미나의 경우에는 산의 형태로 알루미나의 표면특성이 변화하여 표면을 처리한 알루미나의 산세기는 증가하였다고 할 수 있다.

표면처리온도가 25°C일 때와 90°C의 경우를 비교하여 보면 90°C로 표면을 처리한 알루미나의 경우에는 25°C로 표면을 처리한 경우와는 달리 pK_A가 +4.8일 때 산의 형태를 나타낸다. 이는 표면처리 온도에 따라 알루미나표면에 존재하는 음이온의 양이 다르기 때문에 나타나는 현상이다. 이러한 결과는 질산수용액과 염산수용액을 사용하여 알루미나를 표면처리한 경우에도 유사한 결과를 나타내었다. 이와 같이 산세기를 측정한 결과 표면을 처리한 알루미나의 경우 처리조건에 따라 Hammett 함수값 $H_o \leq +4.8$ 에서 90°C로 표면처리하였을 경우 산적성질을 나타내며, 25°C에서 표면을 처리하였을 경우에 550°C와 650°C로 소성한 알루미나는 염기적성질을 나타낸다고 할 수 있다. 이는 25°C로 표면처리한 알루미나의 경우에는 90°C로 표면처리한 알루미나에 비하여 상대적으로 알루미나표면에 존재하는 음이온의 양이 적어 electron pair acceptor로서의 작용을 하지 못하기 때문에 염기적성질을 나타내는 것으로

Table 2. Acid and Base Strength of Surface Treated Alumina (pK_A = +4.8)

Condition	Sample	SO ₄ ²⁻ /Al ₂ O ₃						Cl ⁻ /Al ₂ O ₃						NO ₃ ⁻ /Al ₂ O ₃					
		450/25	450/90	550/25	550/90	650/25	650/90	450/25	450/90	550/25	550/90	650/25	650/90	450/25	450/90	550/25	550/90	650/25	650/90
Anion concentration (wt.%)	0.874	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	-	+	-	+	-	-
	1.748	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	-
	2.622	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	+	-	+	-	+	-	+
	3.496	+	+	-	+	±	+	-	+	-	+	+	+	-	+	-	+	-	+

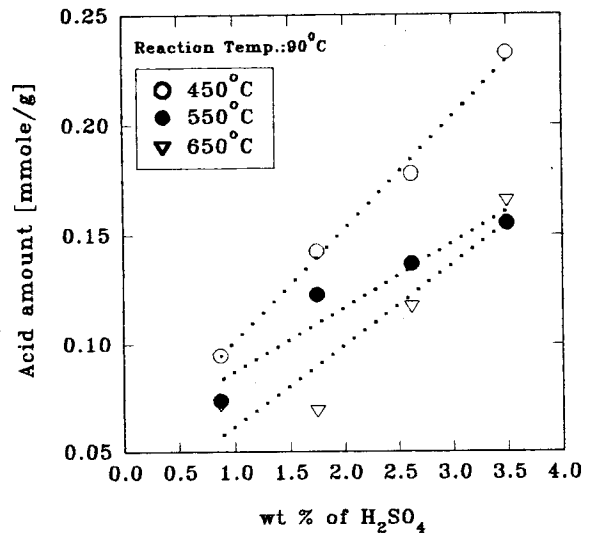


Fig. 1. Variation of acid amount with the concentration of sulfuric acid.

사료된다.

한편 450°C에서 소성한 후 25°C 온도에서 황산으로 표면처리한 알루미나의 경우는 다른 음이온으로 표면을 처리한 경우와는 달리 산적특성을 나타낸다. 따라서 본 연구에서는 양쪽성 산화물인 알루미나의 산·염기적 특성을 동시에 고려하기 위하여 산·염기의 양은 Hammett함수값 $H_o \leq +4.8$ 인 조건에서 분석하였다.

Fig. 1은 Hammett함수 $H_o \leq +4.8$ 인 조건에서 음이온을 사용하여 표면처리한 알루미나의 표면특성이 산의 성질을 지니는 조건인 90°C에서 표면처리한 알루미나의 산량과 표면을 처리하는데 사용된 음이온 (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻)의 양 사이의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 알루미나를 0.874-3.496 wt%의 황산수용액을 사용하여 표면을 처리할 경우 표면처리에 사용된 황산이온의 양이 증가함에 따라 SO₄²⁻/Al₂O₃의 산량은 증가하는 결과를 나타낸다. 알루미나가 수용액에 분산되면 Al-hydroxide가 형성되며, 황산 용액을 이용하여 처리할 경우 황산수용액에 존재하는 수소이온(H⁺)의 영향으로 알루미나가 AlOH의 형태에서 과잉의 양성자를 가지는 AlOH₂⁺의 형태로 전이되어 산의 형태를 나타내기 때문이라고 할 수 있다. 이러한 결과는 알루미나를 표면처리하기 위하여 음이온으로 질산과 염산을 사용하여도 유사한 결과를 나타내었다.

표면처리에 사용된 음이온의 종류에 따라 표면처리후 알루미나 표면에 존재하는 산량의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1과 2의

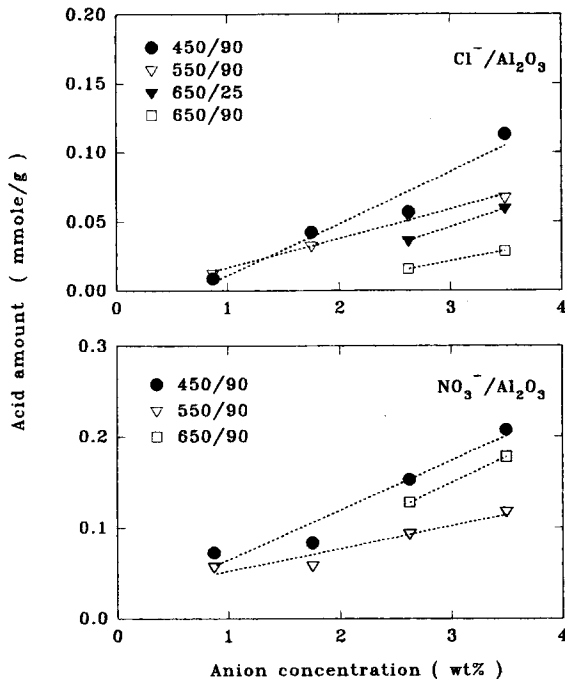


Fig. 2. Acid amount of various surface treated alumina ($pK_A = +4.8$).

결과로부터 본 실험조건에서는 450°C로 소성한 알루미늄을 황산으로 표면처리 하였을 때 표면산량이 가장 큰 값을 나타내었다.

알루미늄의 생성온도조건 및 표면처리에 따른 알루미늄 비표면적의 변화를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 알루미늄의 표면처리에 사용된 음이온이 알루미늄의 비표면적에 주는 영향을 확인하기 위하여 알루미늄을 25°C의 반응온도에서 0.874-3.496 wt%의 농도를 가진 황산수용액에 1시간 동안 분산시켜 표면처리한 SO_4^{2-}/Al_2O_3 의 비표면적을 소성온도와 표면처리에 사용된 황산용액의 농도변화의 관계로 비교하여 나타내었다. Fig. 3-A로부터 표면을 처리하지 않은 알루미늄과 황산이온을 사용하여 표면을 처리한 알루미늄을 비교하여 보면 비표면적이 약간 변화되는 결과를 보이기는 하나, 표면을 처리하는데 사용된 음이온인 황산의 농도가 1.748-3.496 wt%의 범위에서는 황산이온의 농도가 증가하여도 비표면적은 큰 변화를 보이지 않는 결과를 나타내었다. 한편 550°C로 소성한 알루미늄을 서로 다른 이온으로 표면을 처리하여 이온의 종류와 이온의 농도에 따른 비표면적을 분석하여 Fig. 3-B에 나타내었다. 그림의 결과로부터 표면처리에 사용된 이온의 종류에 따라 비표면적은 큰 변화를 보이지 않는다는 사실을 확인하였다. 이상의 결과로부터 알루미늄에 비하여 음이온을 이용하여 처리한 알루미늄의 비표면적은 표면처리에 사용된 음이온의 농도변화와 음이온의 종류에 따라 크게 변화하지 않음을 알 수 있다. 따라서 알루미늄을 음이온을 사용하여 표면처리하면 알루미늄 구조변화에는 영향을 주지 않기 때문에 음이온을 사용하여 알루미늄의 표면을 처리하여도 표면처리에 사용된 음이온의 농도 변화가 비표면적에는 거의 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다.

3.2. 산처리한 γ -알루미늄의 표면전하밀도

γ -알루미늄을 KCl 전해액에 분산시킨 후 알루미늄/KCl 계면에서 등전점에 양쪽성 성질을 지니는 알루미늄의 산·염기량이 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 표면전하밀도(σ)가 0인 경우의

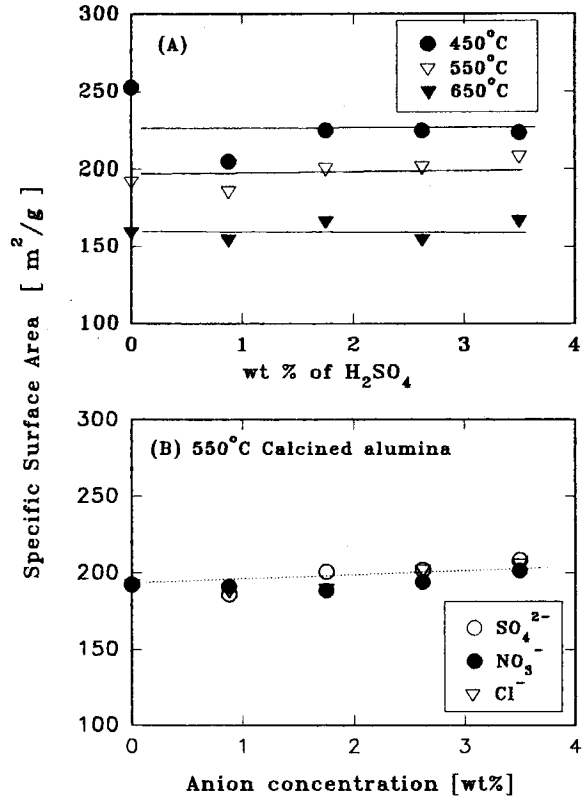


Fig. 3. Specific surface area of surface treated alumina.

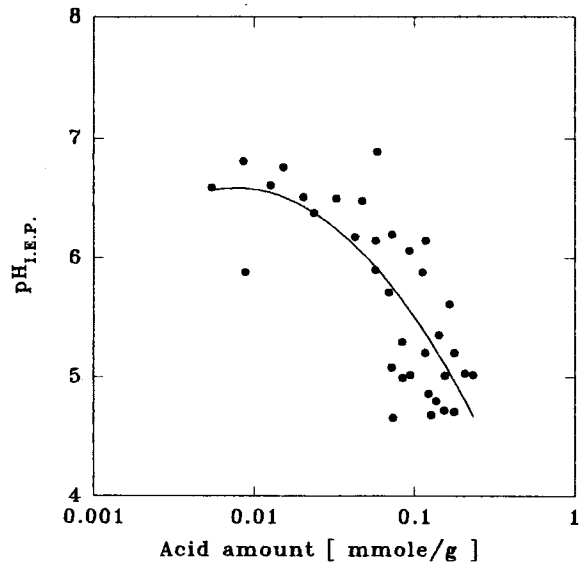


Fig. 4. Variation of acid amount with iso electric point of surface treated alumina.

pH값을 측정하여 이 값을 등전점(I. E. P. : iso electric point)이라 한다. 그림에서 나타낸 바와 같이 pK_A 가 +4.8인 지시약을 흡착시켜 amine titration method에 의하여 측정된 산의 특성에서는 산량이 증가함에 따라 등전점은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 사실로부터 브뢴스테드형태의 활성점을 가진 γ -알루미늄의 등전점은 알루미늄의 염기적성질에 비례하고 산적인 성질에는 반

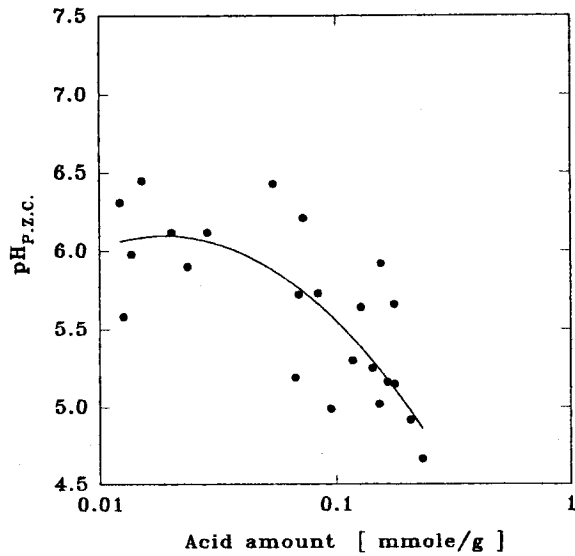


Fig. 5. Relation between acid amount and P. Z. C. of surface treated alumina.

비례한다는 사실을 알 수 있다. 한편 표면처리한 알루미나의 표면 산량이 알루미나/KCl 계면에서 등전점에 미치는 영향을 알아보기 위하여 0.001 mole KCl에 표면처리된 알루미나를 분산시킨 계면에서 측정된 결과 표면처리한 알루미나의 등전점은 산특성에 의하여 표면산량이 증가함에 따라 알루미나표면에 음으로 하전된 전하량이 증가하므로 등전점은 감소하는 결과를 나타낸다. 이러한 결과는 표면처리에 사용된 음이온의 종류에 관계없이 유사한 결과를 나타내었다.

Fig. 5는 표면처리한 알루미나를 전해질에 분산시켜 질량이동법으로 측정된 영점전하점(P. Z. C.)과 알루미나표면의 산량과의 관계를 나타낸 그림이다. 그림에서 살펴보면 영점전하점 역시 등전점과 유사하게 표면산량이 증가하면 감소하는 경향을 나타내고 있음을 확인하였다.

표면처리에 사용된 음이온의 농도변화가 표면전하밀도에 주는 영향과 알루미나와 전해질 계면에서 알루미나의 산량이 표면전하밀도에 미치는 영향을 확인하기 위하여 0.8743.496 wt%의 황산으로 표면을 처리한 SO_4^{2-}/Al_2O_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 SO_4^{2-}/Al_2O_3 의 표면의 산량이 증가함에 따라 표면전하밀도는 더욱 음의 값이 커진다. 이는 황산이온으로 표면을 처리한 γ -알루미나의 경우는 표면산량이 변화하고 γ -알루미나표면에 하전량이 증가하여 많은 전하이온들이 집중적으로 알루미나표면에 결합하므로, 표면이 안정화되며 전하이온들에 의한 차폐효과와 증대로 반발력이 감소되므로 산량이 증가하면 표면전하밀도의 절대값은 커지는 것이라고 사료된다.

질산과 염산수용액으로 표면을 처리한 알루미나의 표면전하밀도와 산량의 관계도 황산으로 표면처리한 알루미나와 유사한 경향성을 나타내었다. 이러한 결과로부터 본 연구의 실험조건에서 표면처리된 γ -알루미나의 표면산량 [Q_A , mmole/g]과 표면전하밀도 [σ , C/m²] 사이의 상관관계를 소성온도와 관계없이 Levenberg-Marquardt Algorithm을 사용하여[12] $H_o \leq +4.8$, pH=7인 조건에서 다음과 같이 구할 수 있었다. 즉, SO_4^{2-}/Al_2O_3 에서는 $Q_A = -0.172 \ln(0.0418\sigma + 1.448)$, 그리고 NO_3^-/Al_2O_3 에서는 $Q_A =$

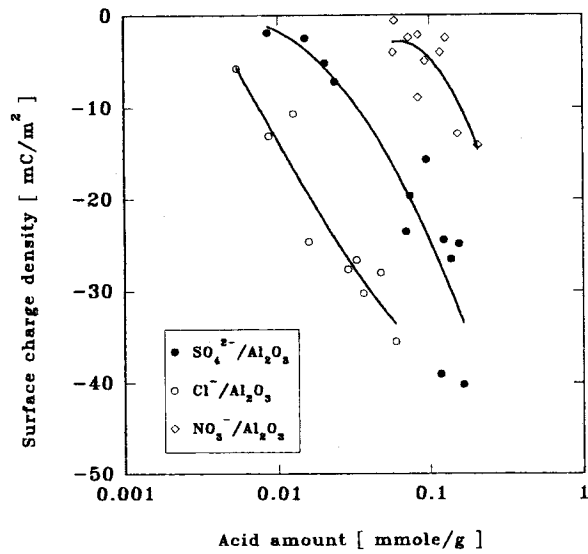


Fig. 6. Surface charge density with acid amount of various surface treated alumina [pH = 7].

$-0.024\sigma - 0.0189$ 또한 Cl^-/Al_2O_3 에서는 $Q_A = -0.01\sigma - 0.2006$ 의 일반식으로 표현할 수 있다.

4. 결 론

알루미나의 활용성을 개선하기 위하여 표면의 결정구조 변화 없이 활성을 높이기 위한 방법으로 강산성 음이온 중에서 대표적인 비금속성 이온인 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 을 함유한 산으로 표면을 처리하여 표면의 산·염기량을 amine titration method에 의하여 측정하고, 전해질의 농도변화에 따른 물전도도의 변화가 크지 않은 KCl 용액에 알루미나를 분산시켜 전위차 적정법으로 표면전하밀도를 측정하여 다음과 같은 결론을 구하였다.

- 1) 본 실험조건에서 생성한 알루미나는 $H_o \leq +4.8$ 에서는 염기성 성질을 지니고, $H_o \geq +9.3$ 에서는 산성을 나타낸다.
- 2) 염기성 성질을 지닌 알루미나는 황산, 질산, 염산으로 표면처리하면 표면산성이 증가하였으며, 450°C로 소성하여 90°C의 온도조건으로 황산으로 표면처리한 것이 가장 강한 산성을 나타냈다.
- 3) 표면처리한 알루미나의 영점전하점과 등전점은 알루미나를 표면 처리하는데 사용한 음이온의 종류와 농도에 관계없이 알루미나의 표면산량이 증가하면 감소하는 경향을 나타낸다.
- 4) 산처리한 알루미나의 표면산량 [Q_A , mmole/g]과 표면전하밀도 [σ , C/m²]의 함수관계는 $H_o \leq +4.8$ 이고, pH=7인 조건에서 다음과 같다.

$$SO_4^{2-} / Al_2O_3 : Q_A = -0.172 \ln(0.0418 \sigma + 1.448)$$

$$NO_3^- / Al_2O_3 : Q_A = -0.024 \sigma - 0.0189$$

$$Cl^- / Al_2O_3 : Q_A = -0.01 \sigma - 0.2006$$

Nomenclatures

- A : oxide surface area [m²/g].
- C : concentration of the electrolyte [mole/l].
- C_A, C_B : concentration of acid or base after addition [mole/l].
- F : Faraday constant [96500 C/mole].

- σ : charge density at the surface [C/m^2].
 Γ_{H^+} : adsorption density of H^+ .
 Γ_{OH^-} : adsorption density of OH^- .

참고 문헌

1. 홍영호, 함영민, 장윤호, "SO₄²⁻/Al₂O₃의 표면전하 밀도와 산적 특성", *J. of Kor. Cer. Soc.*, **30**, 933(1993).
2. Spryca, R., "Electrical Double Layer at Alumina/Electrolyte Interface. I.", *J. of Colloid & Interface Sci.*, **123**, 1(1989).
3. Snyder, R. L., Condrate, R. A. & Johnson, P. F., "Advances in Materials characterization", P. 189, Plenum press, New York(1984).
4. Tanabe, K., "Acid-Base Catalysis", Kodansha(1988).
5. DeRoy D. Hart, "Alumina Chemicals Science and Technology Handbook", P. 41, American Ceramic Society, Inc.(1990).
6. 전학제, "촉매개론", 한림원(1992).
7. 米田辛夫, "觸媒 基礎 測定法", P. 161, 地人書館, 東京(1967).
8. Atkinson, R. J., Posner, A. M. & Quirk, J. P., "Adsorption of Potential-Determining Ions at the Ferric Oxide-Aqueous Electrolyte Interface", *J. Phys. Chem.*, **71**, 550(1967).
9. Williams, R. A., "Colloid and Surface Engineering Application in the process industries", P. 14 Butterworth-Heinemann Ltd, London(1992).
10. Hunter, R. J., "Zeta potential in Colloid Science", Academic Press, New York(1981).
11. Tanabe, K., "Solid Acids and Bases", Kodansha Scientific Books, Tokyo(1970).
12. Chapra, S. C. & Canale, R. P., "Numerical methods for Engineers", 2nd ed., McGraw-Hill, New York(1988).
13. Mieth, J. A., Schwarz, J. A., Huang, Y. T. & Fung, S. C., "The Effect of Chloride on the Point of Zero Charge of γ -Al₂O₃", *J. of Catalysis*, **122**, 202(1990).
14. Janssen, M. J. C. & Stein, H. N., "The TiO₂/Electrolyte Solution Interface. II.", *J. Colloid & Interface Sci.*, **111**, 112(1986).