

표면처리한 알루미나의 표면물성과 계면전위분포

홍영호 · 함영민*

혜전전문대학 공업화학과

*단국대학교 공과대학 화학공학과

(1996년 4월 24일 접수)

Surface Properties and Interfacial Potential Distribution of Surface Treated-Alumina

Young-Ho Hong and Yeong-Min Hahm*

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

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

(Received April 24, 1996)

요 약

본 연구는 낮은 활성으로 활용성이 제한된 γ -알루미나의 이용을 높이기 위하여 황산, 질산, 염산으로 표면을 처리한 알루미나의 계면전기적 특성과 표면활성간의 상관성을 규명하기 위하여 행하여졌다. XRD, BET를 사용하여 알루미나의 표면특성과 구조적 분석을 하였으며, 지시약방법과 amine titration 방법에 의하여 표면활성점을 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. 질산알루미늄을 출발물질로 하고 암모니아수를 침전제로 사용하여 제조한 알루미나와 황산, 질산, 염산으로 표면처리한 알루미나를 사용하여 알루미나의 영점전하점을 site-binding 이론을 이용하여 구한 결과에 의하면 γ -알루미나의 산성도는 일반적으로 γ -알루미나가 수용성전해질에 분산되어 있을 때 표면의 영점전하점과 상관성을 갖는 것으로 나타났다.

ABSTRACT

Due to the intrinsic low surface activation of γ -alumina, it has been used limitedly in practice. Accordingly, forward enhancing its utility, γ -alumina surface was treated with sulfuric acid, nitric acid and chloric acid respectively. Subsequently, the effects of surface activity on the surface electrical characteristics were investigated. The γ -alumina was prepared by the precipitation of aluminium nitrate [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] using ammonia water as a precipitator and it was chemically treated with such acids mentioned above. The surface and morphology of the acid-treated γ -alumina were analysed by XRD, BET and the surface activities were measured by the amine titration methods. The interfacial properties of the γ -alumina dispersed in electrolyte solution were estimated by the surface charge density measured using potentiometric titration. Based on the relation between surface charge density and the acid amount, the following results were drawn for the surface and interfacial electrical properties; Acidic properties of surface-treated alumina increase with anion load on alumina surface. P. Z. C. decreases with acid amount on alumina surface. The surface charge densities were apart from electrolyte ionic strength. The acidity of a γ -alumina is linearly dependent on the P. Z. C. when the γ -alumina was dispersed in aqueous electrolyte solution.

Key words: Surface treatment, Surface activity, Electric potential, Ionization constants

1. 서 론

금속산화물중에서 알루미늄과 산소의 배열로 이루어진 알루미늄중 비교적 낮은 소성온도에서 생성되는 γ -알루미나는 내산성과 내알칼리성이 우수하고¹⁾, 비표면적이 크며, 약한 산점을 나타내는 산화물로서 촉매반응에 관여하기도 한다. 또한 다른 금속산화물에 비하여 금속의 분산성이 우수하며, 담체로서 가져야 할 물리적, 화학적, 기계적 성질이 우수하여 공업적으로 열분해(Cracking), 개질(Reforming)과 같은 석유화학공정에서 촉매의 담체(Support)²⁾와 메탄올의 탈수반응(Dehydration)에 사용되며³⁾, 흡착제, 연마제 및 이온전도성 성질 때문에 고체 전해질 등으로 널리 사용되는 재료로서, 산-염기의 양쪽성특성을 가진 대표적인 고체산화물로 알려져 있다.

γ -알루미나는 수중에서 수화되어 표면에 화학결합된 히드록시기가 생성되며, 600°C 정도로 소성하여도 알루미늄아염화물 nm² 당 8~12개의 히드록시기가 존재하는⁴⁾ 산화물로서 브뤼넬스테드형태의 산점을 지니기 때문에 활성이 떨어져 그 응용이 제한되어 수용성액체와 혼합의 형태로 반응에 관여하는 경우는 매우 드물다. 이는 양쪽성 성질을 지니는 알루미늄과 수용성액체로 구성된 혼합물에서 알루미늄/수용액 계면에서 발생하는 표면전하가 매우 중요한 역할을 하기 때문이라 할 수 있다.

건조된 알루미늄은 전기적으로 중성으로 총괄표면전위와 표면전하는 존재하지 않으나, 수용액중에서 수산이온과 수소이온들이 산화물표면에 부착되어 표면의 전기화학적 물성이 변화하여 알루미늄과 수용성 물질간에 전기이중층을 형성하기 때문에 표면전하가 발생하게 된다. 표면전하는 산화물과 수용성전해질 계면에서 발생하는 전기화학적 현상을 이해하는데 매우 중요한 특성이다.

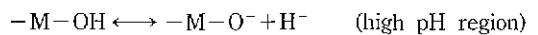
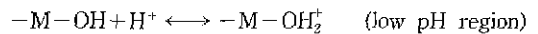
계면에서 발생하는 표면전하를 규명하기 위하여 전위차적정에 의한 표면전하밀도(Surface charge density)의 측정과 표면이온화상수(Surface ionization constant) 또는 산도상수(Acidity constant)라 불리는 표면이온화반응의 평형상수를 결정하는 연구들이 진행되어 왔다.

따라서 본 연구에서는 앞서 진행된 알루미늄의 표면물성 및 수용성계면에서의 특성에 관한 연구의 연속으로⁵⁾ 산화물/전해질 계면에서 산화물의 표면 물리적 특성과 계면전위사이의 상관 관계에 관한 연구를 수행하기 위하여 알루미늄을 수용성 강산성 음이온인 황산, 질산, 염산을 사용하여 알루미늄의 표면을 처리하여 알루미늄의 표면물성을 변화시킨 후 이를 전해질인 KCl에 분산시켜 전해질과 산화물이 계면을 형성하고 있을 때 발

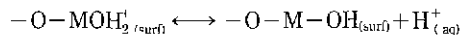
생하는 표면전하밀도와 전위(electric potential, ϕ_0)를 분석하여 산화물/전해질 계면에서의 산화물표면의 표면산적인 특성과 전해질 구성 성분의 계면현상에 관한 연구를 수행하였다.

2. 알루미늄/전해질 계면에서 전하의 발생

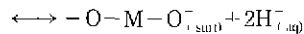
산화물 미립자가 수용액에 분산되어 극성용매와 접촉하면 이온화, 이온흡착 그리고 이온용해에 의해 산화물표면에 전하가 발생되는데⁷⁾, 이와 같이 산화물 입자에 표면전하가 발생하는 것은 산화물 계면에 존재하는 -OH기 때문이며, 분산된 현탁액(suspension)의 수소이온 농도에 따라 다음과 같은 계면반응이 일어나 표면전하가 발생한다고 할 수 있다⁸⁾.



이와 같이 수화된 표면의 해리에 의해 하전된 표면은 다음과 같이 산화물의 산적헤리 또는 염기적헤리에 의하여 음으로 하전되거나 양으로 하전된다.



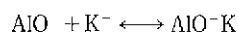
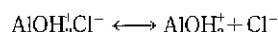
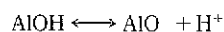
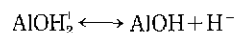
Positive charge ← Zero point of charge



→ Negative charge

양쪽성 산화물과 용액계면에서 전하의 발생은 표면에 존재하는 금속수산기의 산, 염기성 헤리에 의한 것으로 볼 수 있다. 산화물표면에 전하가 발생하게 되면 전해질 수용액과 접하고 있는 산화물 계면 영역 주위에서 전기적 중성의 조건을 만족하여야 하므로 표면전하와 반대되는 부호를 가진 이온들이 계면 주위에 농축하게 된다.

알루미늄표면에 전해질인 KCl(aq)에 존재하는 음이온(Cl⁻)과 양이온(K⁺)이 선택적으로 표면과 평형을 이룰 때, 전해질용액은 알루미늄표면에 흡착되거나 침전을 형성하는 용존착물과 평형을 이룬다.



알루미늄표면의 이온화와 표면착물화 반응에 의해 측

정된 표면전하밀도는 양쪽성형태의 AlOH site에 의해 제공된 과잉의 양성자의 양이기 때문에 AlOH_2^+ 와 AlOH_2^- Cl^- 는 과잉의 양성자를 가지고 있는 이온종이며, AlO^- 와 $\text{AlO}^- \text{K}^-$ 는 양성자가 결핍된 이온종이라고 할 수 있다.

전위결정이온들과 산화물표면 사이의 평형관계인 표면이온화 단계에서 산화물과 용액의 평형은 산화물이 전해질용액과 접할 때 표면수산기들의 해리상수에 의해 결정되며, 산화물의 매우 느린 용해반응이 발생하면 전해질용액에서 용존된 화물의 해리상수에 의해 표면착물화를 결정할 수 있다.

Gouy-Chapman의 이론에 따르면 계면에서 용액에만 이온의 분포가 존재하므로 산화물/물 계면에서 확산층에 의한 단순이중층 모델로부터 산화물표면에서의 전위를 ϕ_0 , 전해질용액 속에서 표면으로부터 거리 x 만큼 떨어진 곳의 전위가 ϕ 일 때 산화물표면이 양으로 하전되어 있을 때 Boltzmann 분포식을 적용하면⁷⁾

$$n_+ = n_0 \exp\left[\frac{-Ze\phi}{kT}\right] \quad (1)$$

$$n_- = n_0 \exp\left[\frac{+Ze\phi}{kT}\right] \quad (2)$$

여기서 n_+ 와 n_- 는 각각 전위 ϕ 인 점(여기서 전기적 포텐셜에너지는 각각 $+Ze\phi$ 과 $-Ze\phi$ 이다)에서 단위부피당 양이온 및 음이온의 수이며, n_0 는 각 이온종의 용액속의 농도이다.

따라서 전위가 ϕ 인 점에서의 실효부피 전하밀도 ρ 는 다음 식으로 주어진다.

$$\begin{aligned} \rho &= Ze(n_+ - n_-) \\ &= Ze n_0 \left(\exp\left[\frac{-Ze\phi}{kT}\right] - \exp\left[\frac{+Ze\phi}{kT}\right] \right) \\ &= -2Ze n_0 \sinh\left(\frac{Ze\phi}{kT}\right) \end{aligned} \quad (3)$$

ρ 는 ϕ 와 Poisson의 식으로 관련지어지고 확산이중층에 대하여는 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (4)$$

식 (3)과 (4)로 부터 표면으로부터의 거리와 전위사이의 상관식을 구할 수 있다.

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{2Ze n_0}{\epsilon} \sinh\left(\frac{Ze\phi}{kT}\right) \quad (5)$$

$x=0$ 일 때 $\phi=\phi_0$ 이고, $x=\infty$ 일 때 $\phi=0$ 이므로, $d\phi/dx=0$ 이면 전위값은 다음과 같은 식으로 얻을 수 있다.

$$\phi = \frac{2kT}{Ze} \ln\left(\frac{1+\gamma \exp[-\kappa x]}{1-\gamma \exp[-\kappa x]}\right) \quad (6)$$

여기서

$$\gamma = \frac{\exp[Ze\phi_0/2kT]-1}{\exp[Ze\phi_0/2kT]+1} \quad (7)$$

그리고

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 n_0 Z^2}{\epsilon kT}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2e^2 N_A c Z^2}{\epsilon kT}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

만일 $Ze\phi_0/2kT \ll 1$ [$kT/e = 25.6 \text{ mV}(25^\circ\text{C})$]이라고 가정하면

$$\exp\left[\frac{Ze\phi_0}{2kT}\right] \approx 1 + \frac{Ze\phi_0}{2kT} \quad (9)$$

이므로, 식 (6)은 다음과 같이 된다.

$$\phi = \phi_0 \exp[-\kappa x] \quad (6-1)$$

전기이중층에 관한 Gouy-Chapman 이론에 의하면 표면전하밀도와 표면에서의 전위는 앞서 살펴본 바와 같이 다음과 같은 상관성을 갖는다. 표면전하는 이중층 확산부분의 점전하와는 같다고 가정하고 Poisson-Boltzmann의 분포식을 이에 적용하면 전위 ϕ_0 는 표면에서 전하밀도 σ_0 와 관련 지을 수 있다. 표면에서 단위면적당 전하는 $\sigma_0 = -\int_0^\infty \rho dx$ 이므로 여기에 식 (4)를 대입하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\sigma_0 = -\int_0^\infty \frac{d^2\phi}{dx^2} dx = -\epsilon \left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=0} \quad (10)$$

따라서 대칭 전해질 계면에서 단위면적당 전하는 식 (11)과 같이 표시된다.

$$\sigma_0 = \sqrt{8RT\epsilon'\epsilon_0 C \times 10^3} \sinh\left[\frac{ZF\phi_0}{2RT}\right] \quad (11)$$

3. 실험 방법

황산, 질산, 염산을 사용하여 표면을 처리한 알루미늄의 표면산적인 성질과 계면에서의 물리적 특성과의 관

제를 규명하기 위하여 행한 실험과정은 다음과 같다.

고체산화물인 알루미늄을 침전법으로 합성하기 위하여 25°C의 온도에서 98% 질산알루미늄[Al(NO₃)₃·9H₂O, Kanto Chem., Japan]을 평량하여 일정량을 반응기에 넣고 초순수수에 용해시킨 후 28%의 암모니아[NH₄OH, DukSan Pharm., Korea]를 pH=9인 조건까지 서서히 교반하면서 가하여 주었다. 이때 백색의 침전물이 생성되는데, 이 침전물을 여과장치로 옮기어서 초순수를 서서히 가하여 주는 방법으로 침전물에 존재하는 암모니아이온과 질산이온을 제거하였다. 이 침전물을 120°C로 온도가 유지되는 건조장치에서 36시간 동안 건조하여 수산화알루미늄을 제조하였다.

수산화알루미늄을 불밀에 분쇄한 후 체분석 하여 70 μm 이하를 시료로 하였다. 시료를 450~650°C의 온도에서 3시간 동안 소성하여 로의 온도가 120°C가 되면 시료를 꺼내 데시케이터에 보관하여 상온까지 냉각시킨 후 밀봉하여 보관하였다. 이러한 방법으로 제조한 알루미늄을 0.874~3.496 wt%의 농도를 지닌 황산, 질산, 염산용액에서 1시간 동안 교반하여 반응시키는 방법으로 표면을 처리하였다.

표면처리한 알루미늄의 구조변화와 표면특성을 파악하기 위하여 X-선 회절 분석 및 BET 분석을 하였다. 또한 알루미늄표면의 산-염기적 특성을 분석한 후 KCl 수용액으로 전기이중층을 형성하여 표면전하밀도 및 표면전위에 전해질의 pH와 농도가 미치는 영향을 분석하였으며, 알루미늄/KCl 전해질 계면에서 발생하는 계면동전현상인 제타전위를 측정하였다.

3.1. 알루미늄의 표면처리

알루미늄의 표면처리를 위하여 사용된 황산, 질산, 염산용액은 사용하기 24시간 전에 제조하여 충분히 안정화시킨 후 표면처리에 사용하였다. 알루미늄시료 10 g을 반응기에 넣은 후 0.874~3.496 wt%의 농도를 가진 용액 100 ml를 넣고 온도를 25°C 혹은 90°C로 유지하면서 교반하여 일정 시간 동안 표면 처리하였다. 표면처리가 끝난 후 여과장치에서 고-액 분리 하고, 알루미늄표면 처리한 후 표면에 존재하는 이온중 가용성성분을 제거하기 위하여 초고순도 증류수로 세정하였다. 고-액 분리에 의하여 얻어진 여액과 세정 단계에서 얻어진 여액에 존재하는 이온의 농도를 적정방법으로 정량하여 알루미늄표면에 존재하는 황산이온의 양을 측정하였다. 이렇게 얻어진 표면처리된 시료를 데시케이터에서 12시간 동안 자연건조시킨 후 125°C에서 6시간 동안 건조시켜 잔존수분을 제거하여 표면을 처리한 시료 SO₄²⁻/Al₂O₃,

NO₃⁻/Al₂O₃, Cl⁻/Al₂O₃를 제조하였다.

3.2. 제타전위의 측정

알루미늄/KCl 전해질 계면에서 발생하는 계면동전현상인 제타전위를 측정하기 위하여 Micromeritics사의 Zeta Potential Analyzer를 사용하였다.

KCl 전해질에 알루미늄을 충분히 분산시킨 후 KOH와 HCl을 사용하여 pH를 조절하였다. 이렇게 하여 얻어진 알루미늄/KCl 분산액을 chamber에 넣은 후 전류의 흐름에 의해 발생하는 chamber 내의 질량변화에 의해서 제타전위를 측정하는 질량이동법(mass transport method)^{9,10}으로 제타전위를 측정하였다. 이렇게 측정된 제타전위값이 0이 될 때의 pH를 영점전하점(P. Z. C.)으로 하였다.

3.3. 산-염기량의 측정

표면을 처리한 알루미늄이나 표면을 처리하지 않은 알루미늄을 일정량 평량하여 이를 벤젠[C₆H₆, 東京 化成]용액에 분산시킨 후 지시약을 가하여 24시간 동안 방치하여 지시약이 알루미늄 표면에서 완전히 흡착되도록 하고 n-Butylamine[CH₃(CH₂)₄NH₂, 東京 化成]을 사용하여 산량을, 벤조산[C₆H₅COOH, Shimakyu pure Chem., Japan]을 사용하여 염기량을 측정하는 Amine titration method에 의하여 알루미늄의 표면에 존재하는 산과 염기량을 측정하였다¹¹.

3.4. 표면전하밀도의 측정

표면전하밀도는 0.001~0.1 mole KCl 수용액 100 ml에 표면을 처리한 알루미늄 0.1 g을 분산시킨 후 24시간 동안 숙성시켜 25°C에서 HCl과 KOH를 사용하여 적정할 때 변화하는 pH 변화를 pH meter(Orion, Model-520A)로 측정하여 다음과 같이 구하였다¹².

$$q = C_A - C_B - [H^+] + [OH^-]$$

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

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

4. 결과 및 고찰

4.1. 기기 분석

4.1.1. X-선 회절 분석

침전법으로 합성한 수산화알루미늄을 출발물질로하

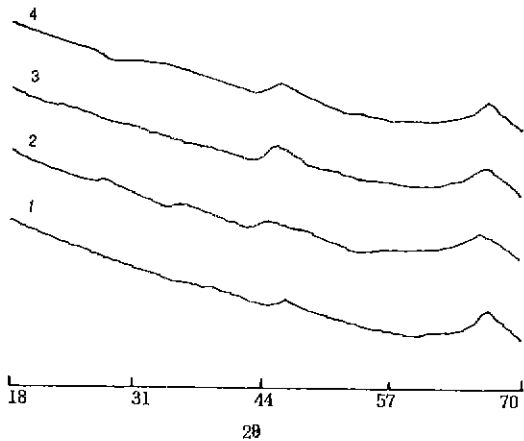


Fig. 1. XRD patterns of surface treated alumina calcined at 450°C for 3 hr. (Exchange reaction: 90°C, 1 hr)
 1. untreated, 2. 0.874 wt% H₂SO₄, 3. 0.874 wt% HNO₃, 4. 0.874 wt% HCl

Table 1. Specific Surface Area of Various Calcined Aluminas.

| Sample | 450°C | 550°C | 650°C |
|---|---------|---------|---------|
| Conditions | alumina | alumina | alumina |
| Specific surface area [m ² /g] | 252.693 | 192.43 | 159.55 |
| Pore volume [cm ³ /g] | 0.2241 | 0.2422 | 0.2759 |
| Pore diameter [Å] | 35.4795 | 50.3559 | 69.1694 |

여 450°C에서 3시간 동안 소성하여 생성된 알루미나를 0.874 wt%의 황산, 질산, 염산용액에 분산시켜 90°C에서 1시간 동안 표면을 처리하고 초순수를 사용하여 알루미나 표면에 남아 있는 용존이온을 제거하며, 이를 125°C 온도의 건조기(Dry Oven)에서 24시간 동안 건조하여 잔존하는 수분을 제거한 후 소성하여 생성한 표면처리한 알루미나와 표면처리 하지 않은 알루미나를 X-선 회절 분석하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 표면처리한 알루미나는 표면을 처리하지 않은 알루미나와 마찬가지로 2θ 값이 45.8°, 67°에서 피크가 나타남을 알 수 있었다. 이러한 사실로부터 표면을 처리한 알루미나의 결정구조는 표면을 처리하지 않은 알루미나와 같은 구조를 갖는다는 사실을 확인할 수 있었다. 즉, 표면에 처리된 알루미나의 표면산적 특성과

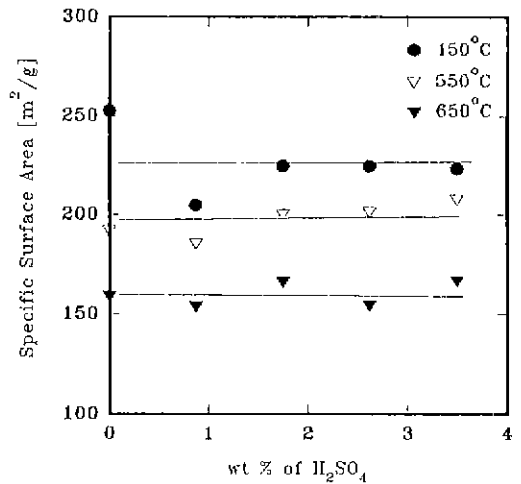


Fig. 2. Specific surface area of SO₄²⁻/Al₂O₃. (Treatment temperature: 25°C)

계면의 물리적 특성은 알루미나의 구조 변화와는 관계 없이 표면에 존재하는 이온에 의하여 영향을 받는다는 사실을 추론 할 수 있었다. X-선 회절분석에 의하면 본 연구의 실험조건에서는 알루미나의 소성온도와 표면처리에 사용된 강산성 음이온의 농도변화에 관계없이 일정한 결과를 나타내었다.

4.1.2. 비표면적

알루미나의 소성온도에 따른 알루미나의 비표면적의 변화를 분석하기 위하여 질소기체를 흡착시켜 BET 방법에 의하여 침전법으로 합성한 Al-Hydroxide를 초고순도 증류수로 세정하여 건조한 후 소성하여 소성온도에 따른 비표면적을 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 살펴보면 본 연구의 실험조건인 450~650°C 범위의 소성조건에서는 소성온도가 증가할수록 다른 연구자⁹⁾의 결과와 일치하게 비표면적이 감소하는 경향을 보인다. 이는 소성과정에서 2차 입자의 생성으로 인하여 표면적이 감소하며, 온도가 증가함에 따라 입자간 작은 기공이 소멸하고 큰 기공으로 변화하므로 비표면적이 감소하는 것이라고 할 수 있다.

한편 알루미나의 표면처리에 사용된 음이온이 알루미나의 비표면적에 주는 영향을 확인하기 위하여 알루미나를 25°C의 반응온도에서 0.874~3.496 wt%의 농도를 가진 황산용액에 1시간 동안 분산시켜 표면처리한 SO₄²⁻/Al₂O₃의 비표면적을 소성온도와 표면처리에 사용된 황산용액의 농도변화의 관계로 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 표면을 처리하지 않은 알루미나와 황산이온을 사용하여 표면을 처리한 알루미

Table 2. Surface Acid and Base Amount of Calcined Aluminas

| Temp. [°C] | 450 | 550 | 650 |
|------------------------------|---------|---------|---------|
| Amount [mmole/g] | | | |
| Base amount at $pK_A = +4.8$ | 0.14038 | 0.43966 | 0.3887 |
| Acid amount at $pK_A = +9.3$ | 0.1078 | 0.0872 | 0.08572 |

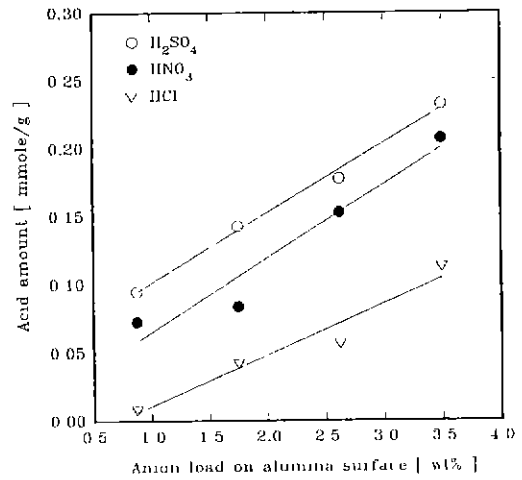
나를 비교하여 보면 비표면적이 약간 변화되는 결과를 보이기는 하나, 표면을 처리하는데 사용된 음이온인 황산의 농도가 1.748~3.496 wt%의 범위에서는 황산이온의 농도가 증가하여도 비표면적은 큰 변화를 보이지 않는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 X-회절 분석에서 나타난 바와 같이 알루미나를 음이온을 사용하여 표면 처리하였을 경우 알루미나 구조변화에는 영향을 주지 않기 때문에 음이온을 사용하여 알루미나의 표면을 처리하여도 표면처리에 사용된 음이온의 농도변화가 비표면적에는 거의 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다.

4.2. 표면의 산-염기적 특성

pK_A 가 +4.8의 값을 갖는 메틸레드를 알루미나 표면에 흡착시킨 후 Benzoic acid를 사용하여 적정하는 방법으로 측정된 염기량과 pK_A 가 +9.3인 페놀프탈레인을 알루미나에 흡착시킨 후 n-butyl amine을 사용하여 측정된 산량을 Table 2에 나타내었다.

이렇게 측정된 산-염기량을 비교한 결과 550°C로 소성하였을 때 염기량이 가장 큰 값을 보이며, pK_A 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 소성 범위에서는 소성 온도가 증가함에 따라 산량이 약간씩 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 다른 연구자들²⁰⁾의 연구를 통하여 확인된 바와 같으며, 온도에 따라 비표면적이 변화하기 때문에 나타나는 현상이라고 할 수 있다.

알루미나를 표면처리할 때 사용된 음이온의 종류와 농도에 따른 알루미나의 산도를 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 450°C의 온도로 소성한 알루미나를 90°C에서 1시간 동안 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 를 사용하여 알루미나의 표면을 처리할 경우 음이온의 농도변화와 알루미나표면의 산도를 비교하여 보면 음이온의 농도가

**Fig. 3.** Acid amount of various surface-treated aluminas.

증가함에 따라 알루미나표면의 산도가 증가함을 알 수 있다. 이는 알루미나의 표면처리에 사용된 음이온의 농도가 증가하면 H^+ 이온의 증가에 의하여 평형반응은 $Al-OH + H^+ \rightarrow AlOH_2^+$ 의 형태로 진행되어 알루미나표면과 음이온간의 반응성이 용이하게 되어 알루미나표면에 존재하는 음이온의 양이 증가하게 되는 것이라고 사료된다.

또한 본 연구의 농도 범위에서 알루미나 표면산도는 SO_4^{2-} 으로 표면처리하였을 경우 가장 큰값을 보이며, Cl^- 이온으로 처리하였을 경우에 가장 적게 존재하는 것으로 나타난다. 이러한 사실은 SO_4^{2-} 이온은 안정한 형태로 알루미나표면에 존재하며, 많은 양의 이온이 화학결합의 형태로 존재하기 때문에 나타나는 결과라고 사료된다. 이러한 결과는 알루미나의 소성온도와 표면처리온도가 변화하여도 유사한 결과를 나타내었다.

4.3. 알루미나/KCl 전기이중층에서의 표면전위

0.874~3.496 wt%의 황산, 질산, 염산수용액에 알루미나를 침시켜 90°C의 반응온도에서 표면을 처리한 알루미나의 표면이온화상수를 Fig. 4와 5에 나타내었다. Fig. 4에서 살펴보면 표면처리에 사용된 황산이온의 농도가 증가하면 표면이온화상수 pK_{11} 가 감소하는 결과를 보였다. 이는 표면을 처리하는데 사용된 용액의 농도가 증가하면 표면처리한 알루미나는 표면을 처리하지 않은 알루미나에 비하여 표면산성도가 증가하며, 표면의 활성점은 루이스형태가 되어²¹⁾ 비공유전자쌍을 받아들여려고 하므로 표면처리에 사용된 음이온의 농도가 증가함에

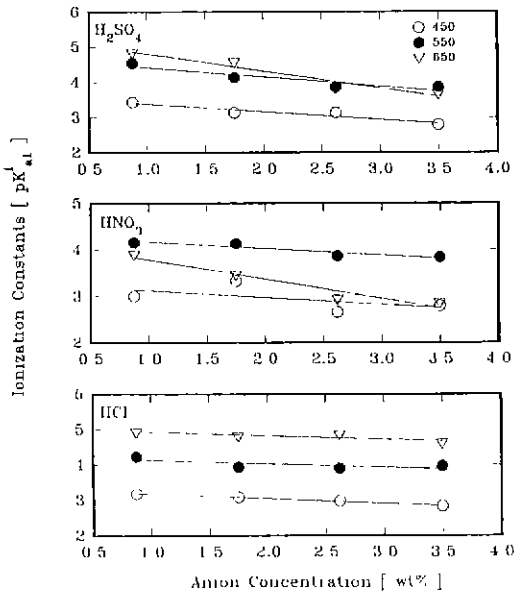


Fig. 4. Surface ionization constants pK'_{a1} of surface treated alumina. (Reaction temp.: 90°C)

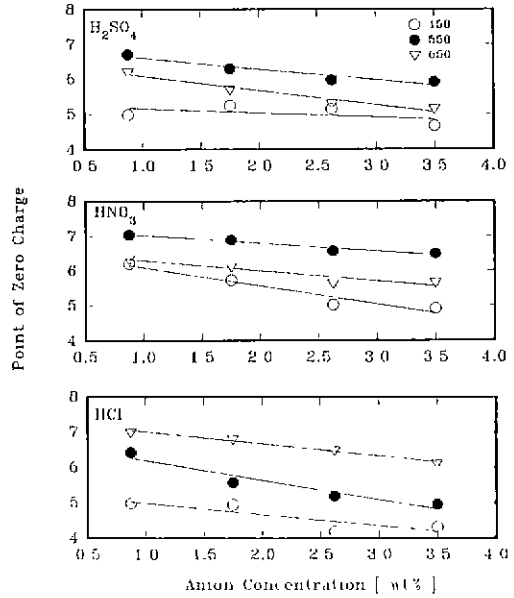


Fig. 6. Point of zero charge of surface treated alumina. (Reaction temp.: 90°C)

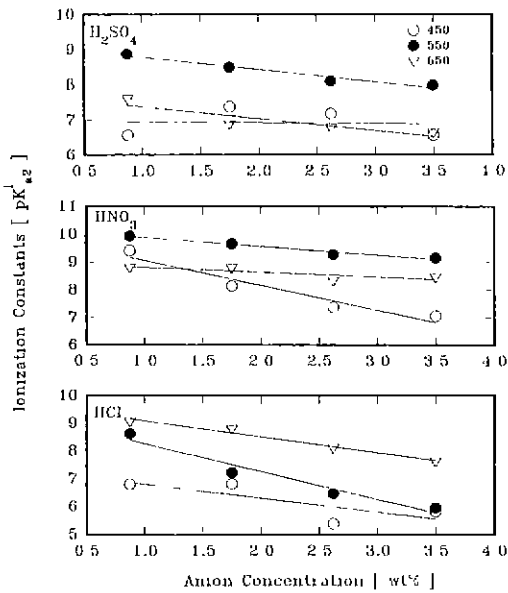


Fig. 5. Surface ionization constants pK'_{a2} of surface treated alumina. (Reaction temp.: 90°C)

따라 양쪽성 AlOH의 염기성해리에서의 평형상수가 증가하는 결과를 나타내어 염기성해리 속도가 감소되므로 표면이온화상수가 작아진다고 할 수 있다.

또한 Fig 5에서 나타난 바와 같이 pK'_{a2} 는 표면을 처

리하지 않은 알루미늄에 비하여 표면을 처리한 알루미늄이 더욱 작은 값을 보이며, 표면처리에 사용된 황산 수용액의 농도가 증가함에 따라 pK'_{a2} 는 작아진다. 즉, 산성해리에서의 표면 이온화상수가 감소하면 평형상수 K'_{a2} 는 증가하여 양쪽성 AlOH의 산으로서의 역할이 증가하므로, 알루미늄의 표면산량이 증가하면 표면이온화상수가 감소한다. 이러한 결과는 표면처리에 사용된 음이온의 종류와 관계없이 일정한 결과를 나타내었다.

이와 같이 하여 측정된 표면이온화상수 pK'_{a1} 와 pK'_{a2} 를 이용하여 표면을 처리한 SO_4^{2-}/Al_2O_3 , NO_3^-/Al_2O_3 그리고 Cl^-/Al_2O_3 의 영점전하점(P. Z. C.)을 구하여 Fig.6에 나타내었다. 그림에서 살펴보면 일반적으로 알루미늄의 표면 처리에 사용된 음이온의 종류에 크게 구별없이 표면처리된 알루미늄의 경우 표면산도가 증가하면 더불어 영점전하점이 약간씩 감소하는 결과를 나타내고 있다. 이는 표면산량이 증가한 알루미늄의 경우 표면에 음으로 하전된 전하량이 증가하기 때문에 영점전하점이 감소하는 것이라고 할 수 있다.

알루미늄/KCl(aq) 분산액의 pH가 등전점과 같을 때 전위결정이온인 OH^- 가 표면전위에 주는 영향을 보기 위하여 450~650°C 사이의 소성온도에서 소성하여 얻은 알루미늄과 90°C에서 황산으로 표면처리한 알루미늄을 0.001 mole KCl에 분산시킨 알루미늄/KCl 계면에서 표면전위와 등전점인 조건의 pH에서 KOH의 양을 변화

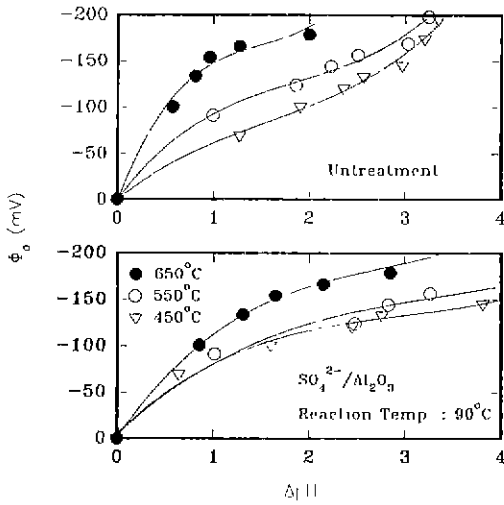


Fig. 7. Variation of surface potential with ΔpH of untreated alumina and SO_4^{2-}/Al_2O_3 .

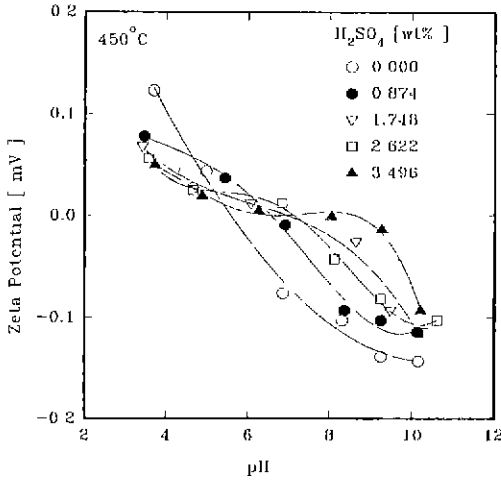


Fig. 8. Surface charge density various surface treated-aluminas. (0.001 mole-KCl_(aq) suspension)

시켰을 때의 pH값의 차이 ΔpH 에 대한 상관성을 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 살펴보면 분산액의 pH가 영점전하점보다 큰 범위에서는 알루미나의 소성온도가 증가함에 따라 일정한 표면전위에 도달하기 위하여 사용된 OH⁻기가 작아지는 것을 볼 수 있다. 이러한 이유는 알루미나의 소성온도가 증가함에 따라 양성자를 제공할 수 있는 능력을 지닌 브뢴스테드형태의 산세기가 감소하기 때문에 나타나는 현상이라고 할 수 있다⁶⁾. 이러한 사실로부터 알루미나와 KCl 전해질 계면에서 분산액의 pH가 변화할 때 표면전위는 알루미나의 표면 산, 염기적

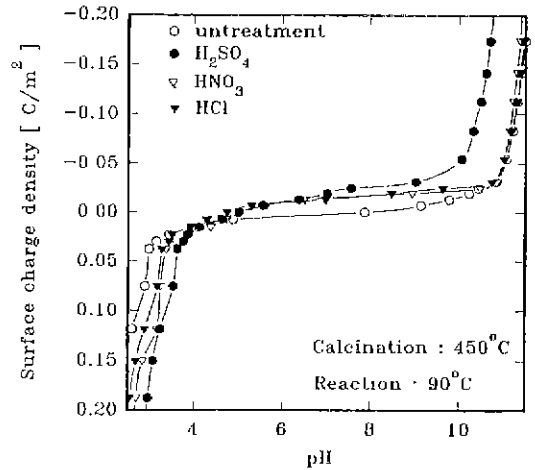


Fig. 9. Zeta potential of surface treated aluminas. (Reaction temp.: 90°C).

특성에 따라 변화한다고 할 수 있다.

Fig. 8은 450°C로 소성한 알루미나를 90°C 온도조건에서 1시간 동안 표면처리하여 0.001 mole의 농도를 가진 전해질에 분산시킨 후, 알루미나/전해질 계면에서 알루미나의 표면산량[Acid amount]이 표면전하밀도에 미치는 영향에 대하여 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 표면을 처리한 알루미나의 표면전하밀도는 표면의 산량이 증가함에 따라 표면전하밀도의 절대값이 증가하는 결과를 나타내는데, 이러한 결과는 알루미나표면에 존재하는 음이온의 영향으로 알루미나가 electron pair acceptor로서 작용을 하기 때문에 나타나는 현상이라 할 수 있다.

알루미나표면의 전하와 전해질인 KCl 수용액의 상대적운동에 의하여 발생하는 제타전위를 측정하기 위하여 질량이동법에 의하여 알루미나시료를 0.001 mole KCl에 분산시켜 제타전위를 측정하여 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 살펴보면 표면산도가 증가하면 더불어 제타전위의 절대값이 약간씩 감소하는 결과를 나타내고 있다. 이러한 사실로부터 표면이 처리된 알루미나는 표면에 존재하는 음이온인 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 의 영향에 의하여 수용액중에 존재하는 전위결정이온인 H^+ , OH^- 간의 수화와 결합에 의한 전하발생에 영향을 미친다고 할 수 있다.

5. 결 론

알루미나의 표면산적인 특성이 알루미나의 수용성 전

해질 계면에서의 계면전위에 미치는 영향을 분석하기 위하여 알루미늄 표면을 0.874~3.496 wt%의 황산, 질산, 염산으로 표면처리하여 이를 0.001~0.1 mole의 KCl 수용액에 분산시켜 계면동전현상을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 0.874~3.496 wt%의 황산, 질산, 염산용액을 사용하여 표면처리한 알루미늄의 결정구조는 표면을 처리하지 않은 알루미늄과 같은 구조를 지니며, 표면을 처리한 알루미늄은 비표면적이 약간 변화되는 결과를 보이지만, 표면을 처리하는데 사용된 음이온의 농도가 1.748~3.496 wt%의 범위에서는 음이온의 농도가 증가하여도 비표면적은 큰 변화를 보이지 않는 결과를 나타내었다.

2. 알루미늄을 표면처리할 때 표면처리에 사용된 음이온의 종류와 농도에 따른 알루미늄의 산도를 측정할 결과 표면처리에 사용된 음이온의 농도가 증가함에 따라 알루미늄표면의 산도가 증가하며, 황산용액을 사용하여 표면을 처리한 알루미늄이 질산과 염산을 사용하여 표면처리한 알루미늄에 비하여 표면산도가 큰 값을 나타낸다.

3. 표면처리에 사용된 음이온의 농도가 증가하면 표면이온화상수가 감소하는 결과를 보였으며, 알루미늄의 표면처리에 사용된 음이온의 종류에 관계없이 표면산도가 증가하면 더불어 영점전하점이 약간씩 감소하는 결과를 나타내고 있다.

4. 표면처리한 알루미늄의 산량이 증가함에 따라 표면전하밀도의 절대값이 증가하는 결과를 나타내며, 알루미늄/ $KCl_{(aq)}$ 계면에서 제타전위의 절대값은 알루미늄의 산량에 비례하는 결과를 나타내어 표면산량이 증가하면 제타전위의 절대값이 감소하는 결과를 보였다.

Nomenclatures

| | |
|------------|--|
| A | : oxide surface area [m^2/g]. |
| C | : concentration of the electrolyte [$mole/l$]. |
| C_A, C_B | : concentration of acid or base after addition [$mole/l$]. |
| e | : electronic charge. |
| F | : Faraday constant [$96500 C/mole$]. |
| I | : ionic strength [$mole/l$]. |
| k | : Boltzmann constant. |
| R | : ideal gas constant [$8.314 V C/mole K$]. |
| S | : solid concentration [g/l]. |
| T | : temperature [K]. |
| Z | : valence of ions in the symmetrical back- |

round electrolyte.

| | |
|-----------------|--|
| I. E. P. | : iso electric point $\sigma_0=0$. |
| P. Z. C. | : point of zero charge $\sigma_d=0$. |
| ξ | : electrokinetic potential. |
| ψ_0 | : mean potential in the plane of surface charge, σ_0 [V]. |
| ψ_d | : mean potential of the diffuse layer, σ_d [V]. |
| σ_0 | : net charge density at the surface [C/m^2]. |
| σ_d | : diffuse charge density [C/m^2]. |
| Γ_{H^+} | : adsorption density of H^+ . |
| Γ_{OH^-} | : adsorption density of OH^- . |
| ϵ | : dielectric constants of bulk solution [-]. |
| ϵ_0 | : permittivity of free space. |
| ϵ' | : relative permittivity. |
| $1/\kappa$ | : thickness of the double layer [nm]. |

REFERENCES

- Hindun, S.G. and Weller, S.W., "The Effect of Pretreatment on the Activity of γ -Alumina," *J Phys. Chem.*, **60**, 1501 (1956).
- Campbell, I.M., "Catalysis at Surfaces," Chapman and Hall Ltd. (1988).
- Bercic, G. and Levec, J., "Intrinsic and Global Reaction Rate of Methanol Dehydration over γ - Al_2O_3 Pellet," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1035 (1992).
- 전학제, "촉매 개론," 한림원 (1992).
- 홍영호, 함영민, 장운호, " SO_4^{2-}/Al_2O_3 의 표면전하 밀도와 산적 특성," *요업학회지*, **30**(11), 933 (1993).
- 홍영호, 함영민, "질산으로 표면 처리한 알루미늄의 표면물성," *요업학회지*, **32**(11), 1276 (1995).
- Shaw, D.J., "Introduction to Colloid and Surface Chemistry," 2nd ed., Butterworth, London (1970).
- Dzombak, D.A., "Surface Complexation Modeling," John Wiley and Sons, Inc. (1990).
- Williams, R.A., "Colloid and Surface Engineering Application in the Process Industries," pp. 14 Butterworth-Heinemann Ltd., London (1992).
- Hunter, R.J., "Zeta Potential in Colloid Science," Academic Press, New York (1981).
- 米田幸夫, "觸媒 基礎 測定法," pp. 161, 地人書館, 東京 (1967).
- Atkinson, R.J., Posner, A.M. and Quirk, J.P., "Adsorption of Potential-Determining Ions at the Ferric Oxide-Aqueous Electrolyte Interface," *J Phys. Chem.*, **71**, 550 (1967).