

졸 합성시 숙성이 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 표면특성에 미치는 영향

유승준 · 곽동희 · 김형기* · 황운연* · 박형상* · 윤호성** · 장희동***†

서남대학교 환경화학공학부
590-711 전북 남원시 광치동 720
*서강대학교 화공생명공학과
121-742 서울시 마포구 신수동 1번지
**한국지질자원연구원 자원활용소재연구부
305-350 대전광역시 유성구 과학로 92
(2008년 2월 1일 접수, 2008년 4월 3일 채택)

Effects of Surface Characterization of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Particles by Aging in the Sol Preparation

Seung-Joon Yoo, Dong-Heui Kwak, Un-Yeon Hwang*, Hyung-Sang Park*, Ho-Sung Yoon** and Hee Dong Jang***†

Faculty of Environmental and Chemical Engineering, Seonam University, 720 Gwangchi-dong, Namwon-city, Chonbuk-province, Korea

*Division of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, C.P.O. Box 1142, Seoul 100-611, Korea

**Division of Minerals Utilization and Materials, Korea Institute of Geology Mining & Materials,

Gwahang-no 92, Yuseong-gu, Daejeon 305-350 Korea

(Received 1 February 2008; accepted 3 April 2008)

요 약

$\gamma\text{-AlO(OH)}$ 졸 입자 뿐만 아니라 소성처리된 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 표면특성을 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 졸 제조시 숙성단계에 의하여 조절하였다. 연구결과, $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 졸 입자의 등전점은 숙성 증가에 따라 pH 9.25에서 pH 8.70까지 감소하였으며 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 경우는 pH 9.90에서 pH 8.86까지 감소하였다. 숙성에 따른 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 산, 염기 특성을 고찰한 결과, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 산량은 숙성시간의 증가에 따라 0.1367 mmol/g에서 0.0783 mmol/g까지 감소하였으며, Hammett 산성도함수 H_0 는 4.8 이상의 산세기를 보였다. 한편 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 염기량은 숙성시간의 증가에 따라 0.4399 mmol/g에서 0.3074 mmol/g 까지 감소하였다. 따라서 졸-겔법에 의한 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 제조시 숙성공정이 산, 염기점의 양을 포함한 표면특성을 조절할 수 있는 중요 공정변수임을 제시하였다.

Abstract – The surface characteristics of calcined $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles as well as $\gamma\text{-AlO(OH)}$ sol particles were controlled by aging in the boehmite sol preparation. As a result of the study, the IEPs of $\gamma\text{-AlO(OH)}$ particles were decreased from pH 9.25 to pH 8.70 and those of the calcined $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles were decreased from pH 9.90 to pH 8.86 by the increase of the aging times. As a result of the acidic and basic characterization of the calcined $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles by the aging, the amount of acid sites was decreased from 0.1367 mmol/g to 0.0783 mmol/g by the increase of the aging times and Hammett acidity, H_0 was showed the acidic strength of 4.8 or above. On the other hand, the amount of basic sites was decreased from 0.4399 mmol/g to 0.3074 mmol/g by the increase of the aging times. Based on these results, we proposed the fact that the aging step in the sol-gel process was an important step to control the surface characterization of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles including acidity and basicity.

Key words: $\gamma\text{-AlO(OH)}$, Aging, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Surface Characterization, Acidity

1. 서 론

알루미나는 화학식으로 Al_2O_3 로 간단히 표현되지만 소성온도에 따라 결정수의 함량이 달라져 γ -, δ -, θ -, α -, η -, χ -, κ - Al_2O_3 와 같은 여러 가지 전이 알루미나가 나타난다. 여러 전이 알루미나들이 존

재하지만 알루미나는 다른 금속산화물에 비해 일반적으로 고온에서 안정하고 용점이 높고 전기절연성, 기계적 강도, 경도 등의 물리적 성질도 탁월할 뿐만 아니라, 촉매의 성질도 지니고 있기 때문에 여러 산업분야에서 광범위하게 두루 사용되고 있다. 여러 전이 알루미나 가운데 460~900 °C의 넓은 온도 범위에서 안정한 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 특히 고온에 안정한 지지체로 폭넓게 이용되는 물질이다. 본 연구에서는 이 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자를 연구대상으로 하였으며 특히 여러 제조 방법 가운데 고순도로 제조가 가능한 졸-겔법에 의하여 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hdjang@kigam.re.kr

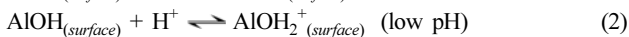
‡ 이 논문은 서강대학교 최청송 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

자 특성을 조절하고자 하였다. 과거의 연구에서 Yoo 등[1, 2]은 졸 제조시 속성이 졸의 결정도, 입자크기, 기공크기 및 비표면적 등 졸의 여러 가지 중요한 특성을 제어하는데 있어서 핵심공정 변수임을 제시하였다. 본 연구는 이러한 연구결과를 바탕으로 속성이 소성처리된 γ - Al_2O_3 입자의 표면특성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 또한 졸 입자의 표면 산염기적 특성을 고려함으로써 γ - Al_2O_3 입자 표면의 산점과 염기점의 세기와 양을 정량화하여 제조된 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸이 촉매 담지를 위한 지지체로 활용시 활성물질의 담지조건, 즉 활성물질의 염의 종류와 활성물질의 담지량을 결정하는 중요한 정보를 제공하고자 하였다. Regalbuto[3]와 Ryan[4]는 이러한 정보를 바탕으로 지지체와 활성물질의 표면특성을 고려한 활성물질 담지 최적화 방안을 제시하였다. 이러한 연구결과를 기초로 하여 본 연구는 향후 효과적인 활성물질의 담지를 위해서 반드시 고려되어야 할 중요정보라 사료된다.

2. 이 론

용액에 접하고 있는 고체 표면은 전하를 띠고 있는 경우가 많다. 콜로이드 입자의 경우, 표면전하의 역할은 대단히 중요하다. 입자의 표면 전하는 분산 안정성의 일차적인 메커니즘이 되기 때문에 표면 전하의 특성을 적절히 이용함에 따라 콜로이드 분산을 더욱 더 안정하게 또는 불안정하게 조절하여 입자 간에 작용하는 인력에 의해서도 응집을 유도할 수 있다.

금속산화물(또는 수산화물)들은 대부분이 양쪽성 성질을 갖고 있어 용액의 pH에 따라 표면이 양 또는 음의 전하를 띤다. 본 연구에서 대상이 되는 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자의 경우가 바로 이와 같으며, pH의 변화에 따라서 개략적으로 다음 (1), (2) 식과 같이 양(+) 또는 음(-)의 전하를 띤다[3].



표면전하 발생 메커니즘이 어떠한지 전위결정이온은 주로 H^+ 와 OH^- 가 된다. 용액 중에 이들 전위 결정이온 중의 농도에 따라 입자 표면 전하의 부호가 결정된다. γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 와 같이 대부분의 금속산화물 입자의 경우, pH가 낮으면 표면은 양전하를, pH가 높으면 음전하를 띠고, 특정 pH(IEP)에서 표면전하는 영(0)이 된다.

또한 고체 산의 산성도를 정량적으로 나타내거나 산촉매 반응에서 촉매의 활성과 선택성을 산성도와 관련지으려면, 산세기에 따른 산점의 양을 알아야 한다[5].

산세기를 정량적으로 나타내는 가장 보편적인 방법은 Hammett 지시약으로 측정되는 산성도 함수인 데, 중성염기 B의 공액산 BH^+ 가 해리되는 반응의 해리상수는 다음 (3) 식과 같이 쓸 수 있다.



$$K_a = a_{\text{H}^+} \cdot \frac{a_{\text{B}}}{a_{\text{BH}^+}} = a_{\text{H}^+} \cdot \frac{f_{\text{B}} \cdot C_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+} \cdot C_{\text{BH}^+}} \quad (3)$$

a 는 활동도를, f 는 활동도 계수를, C 는 농도를 나타낸다. 여기서 활동도 계수를 직접 측정하여 결정하기는 어렵지만, 해리된 농도는 측정하여 결정할 수 있으며 지시약은 해리 여부에 따라 색깔이 다

Table 1. Basic indicators for acidity measurement[6]

Indicator	Color		pK_a	$[\text{H}_2\text{SO}_4]^*$ (%)
	Basic	Acidic		
Neutral Red	Yellow	Red	+6.8	8×10^{-8}
Methyl Red	Yellow	Red	+4.8	-
Phenylazonaphthylamine	Yellow	Red	+4.0	5×10^{-5}
ρ -Dimethylainoazobenzene	Yellow	Red	+3.3	3×10^{-4}
2-Amino-5-azotoluene	Yellow	Red	+2.0	5×10^{-3}
Benzeneazodiphenylamine	Yellow	Purple	+1.5	2×10^{-2}
4-Dimethylaminoazo-1-naphthalene	Yellow	Red	+1.2	3×10^{-2}
Crystal Violet	Blue	Yellow	+0.8	0.1
ρ -Nitrobenzeneazo-(ρ -nitro)	Orange	Purple	+0.43	-
Dicinnamalacetone	Yellow	Red	-3.0	48
Benzalacetonephenone	Colorless	Yellow	-5.6	71
Anthraquinone	Colorless	Yellow	-8.2	90

*Weight fraction of sulfuric acid with respect to the pK_a value

르기 때문에 염기와 공액산의 농도를 측정하기 쉽다.

$$\text{pK}_a = -\log \left[a_{\text{H}^+} \cdot \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}} \right] - \log \left[\frac{C_{\text{B}}}{C_{\text{BH}^+}} \right] \quad (4)$$

첫째 항을 Hammett 산성도함수 H_0 로 정의하면 식 (4)은 식 (5)로 정리할 수 있다.

$$H_0 = \text{pK}_a + \log \left[\frac{C_{\text{B}}}{C_{\text{BH}^+}} \right] \quad (5)$$

사용된 지시약의 pK_a 값을 알고 있고, 지시약이 고체 표면에 흡착되어 생성된 공액산 농도를 측정하면, 식 (5)의 오른쪽 부분이 계산되므로 H_0 를 결정할 수 있다. 즉 미지의 고체산 시료에 pK_a 값을 알고 있는 염기 지시약 B를 반응시켜, B가 염기 또는 공액산으로 존재하는 비율을 결정하여 식 (5)로 산세기를 결정할 수 있다.

흡착된 지시약이 산성 색깔을 보이면 이 고체산은 지시약에 대해 산으로 작용했으므로 지시약의 해리상수보다 강한 산세기를 가지며, 산세기를 나타내는 H_0 값은 지시약의 해리상수보다 같거나 작다. 지시약의 pK_a 값을 측정할 수 있는 산세기를 나타낸다. 산세기 측정에 사용되는 지시약을 Table 1에 정리하였다. 지시약의 pK_a 값은 측정할 수 있는 산세기를 나타내며, 이러한 산세기를 나타내는 황산 수용액 농도를 옆에 보였다. H_0 가 -8.2 보다 강한 산점에 이 지시약들이 흡착되면, 모두 산성 색깔이 나타난다. 어느 지시약에서도 산성색깔이 관찰되지 않으면 산점의 산세기 H_0 는 +6.8보다 약하다고 판정할 수 있다. 산성 색깔이 관찰되지 않으면 산점의 산세기 H_0 는 +6.8 보다 약하다고 판정할 수 있다. 지시약 법으로 산량 측정을 위하여 벤젠에 현탁시킨 고체산을 n-부틸아민으로 적정하고 지시약으로 당량점을 결정하면, 산세기와 산량을 동시에 측정할 수 있다.

3. 실험

3-1. γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸 입자의 제조

졸 입자의 제조는 알루미늄 이소프로폭사이드[$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, Fluka Chemie, AG]를 출발물질로 사용하여 100 mol $\text{H}_2\text{O}/\text{mol Al}$ 의 몰비의 반응조건에서 가수분해/축중합반응, 숙성, 해교과정을 거쳐서 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸을 제조하였고, 이를 건조와 600 °C 열처리과정을 거

처 고온에서 안정한 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자를 제조하였다[1, 2, 7]. 초기 가수 분해/축중합 반응시간은 반응물 투입후 급격히 상승되는 반응온도가 다시 원래의 평형온도로 도달하는 데 소요되는 시간으로 실험결과 96 °C 반응온도 조건의 경우, 반응열에 의해 98 °C까지 상승하다가 다시 96 °C의 평형온도로 도달하는 데 30 min의 반응시간이 소요되었다. 따라서 본 실험에서는 30 min의 반응시간 이후에 서서히 진행되는 반응단계를 숙성으로 설정하였다. 숙성조건은 96 °C에서 숙성시간을 달리하며 입자특성의 영향을 고찰하였다. 숙성 후, 얻어진 중간생성물인 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 용액은 응집되어진 침전상태로 졸 용액내 입자의 효과적인 분산을 위해서 Al 이온과 착화합물을 형성하지 않는 강전해질인 염산(Merck, 32%)을 선택하여 해교반응을 진행시켰다. 이때 해교제의 농도는 Yoldas[8]이 제시한 겔화부피가 최소인 0.07 mol HCl/mol Al로 첨가하였다.

3-2. 제타포텐셜 및 입도, pH의 측정

제타포텐셜은 광산란(light scattering)을 이용한 제타포텐셜 측정장치(Zetasizer 3000, Malvern instrument ltd., U.K., 10 mW 단색광원의 He-Ne laser, Wavelength 633 nm, Zetapotential measurement size range 5~3,000 nm)를 이용하였으며, 분석은 0.1 N KCl 수용액에 0.1 g 가량 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 시료를 분산시킨 후, KOH와 HCl 전해질을 첨가하여 pH 를 변화시키면서 pH에 따른 제타전위를 측정하였다. 또한 숙성조건을 변화시킨 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 시료에 0.07 mol HCl/mol Al의 해교반응조건에서 해교시켜 입자간 고르게 분산된 졸 용액을 제조하였다. 용액의 pH의 측정은 pH-meter(ORION Expandable Ion Analyzer EA940)를 이용하였다.

3-3. 산, 염기량 및 산, 염기 세기 분석

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 표면의 산점의 양과 산세기는 산세기에 따라 색 변화를 보이는 지시약의 특성을 이용하여 측정하였다. 본 실험에서 이용된 지시약은 Table 2와 같으며, 지시약은 황산수용액의 농도와 비교하여 여러 영역의 산세기 측정이 가능하도록 하기 위하여 세기별로 선택하였다. 산세기 측정은 우선 일정량의 시료(0.2 g)를 벤젠(20 ml)에 분산시킨 후 지시약을 넣고 표준화를 거친 n-butylamine(0.01 N 농도) 염기 용액으로 색 변화가 일어날 때까지 적정하였다. 각 산세기에 따라서 색 변화를 보이는 지시약은 100 ml 에탄올에 0.01~0.04 g 을 용해하여 제조하였다.

산점의 경우와 마찬가지로 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 표면 위의 염기점량 분석은 Dimethyl Yellow 지시약을 이용하였다. 측정은 벤젠에 분산된 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 Dimethyl Yellow를 넣은 후 염기색을 띠게 되면 표준화를 거친 0.01 M 농도의 Benzoic Acid 용액을 이용하여 염기점의 양을 분석하였다.

Table 2. Color changes of various indicators

Methyl Yellow (Olmethyleamini-azo-benzene) -KANTO CHEM. Co.	red(2.9)	yellow(4.0)	pK _a : 3.3
Methyl Red (o-carboxybenzene-azodimethyl-1-aniline)-Merck	red(4.4)	yellow(6.2)	pK _a : 5.0
Neutral Red (Amini-dimethyl-amino-tolu-p benzazonium chloride)-ALPHA CHEM. Co.	pK _a : 6.8	red(6.8)	orange(8.0)
Phenolphthlein -YAKURI PURE CHEM. Co.	pK _a : 9.6	colorless(8.3)	red(10.0)
Indicators	pH units		

4. 결과 및 고찰

4-1. 제타포텐셜 분석

Fig. 1은 숙성시간에 따른 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 입자의 제타포텐셜 값의 변화를 용액내의 pH를 변화시키며 측정된 결과이고 Table 3은 이를 요약 정리한 결과이다. 여기서 숙성시간이 증가함에 따라서 등전점이 감소하고 있는 데, 이는 숙성이 진행됨에 따라 Al-OH + OH-Al → Al-O-Al + H₂O의 축중합반응에 의하여 표면 OH기양이 감소되고 그로 인해 숙성된 입자는 산성화되기 때문이다. 또한 해교후 용액의 pH는 감소하게 되는 데, 이는 숙성에 의해 입자 표면의 OH기의 양이 감소하므로 해교제로부터 해리되어 용액내에 존재하는 H⁺와 결합하여 전기이중층을 형성하게 되는 H⁺의 양도 감소하게 되고, 상대적으로 용액내 해리된 H⁺의 양은 증가하게 되므로 용액의 pH는 감소하는 것으로 보인다. 또한 Fig. 3에서 보는 바와 같이 숙성이 진행됨에 따라 입자크기가 증가하고 있는 데, 이는 숙성에 의해 입자들은 다결정상으로 응집하게 되고 그로 인해 이동도가 감소되므로 제타전위가 감소하여 나타나는 것으로 판단된다.

$\gamma\text{-AlO(OH)}$ 입자의 제타포텐셜 분석결과에서와 마찬가지로 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 입자를 600 °C로 소성시킨 후, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 제타포텐셜의 변화를 살펴보면, Table 3과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 숙성시간이 증가함에 따라서 등전점은 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 전체적인 제타포텐셜 그래프가 Fig. 1의 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 의 결과와 같은 경향을 띠는 것으로 보아 Yoo 등[1]의 결과에서와 같이 600 °C에서 소성처리한 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자까지 숙성에 큰 영향을 받는다는 결과와 일치하고 있음을 알 수 있었다.

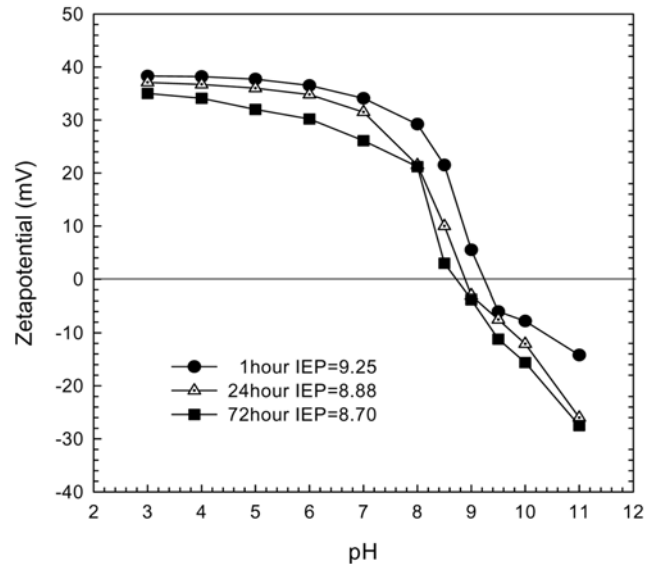


Fig. 1. Zetapotential curves of $\gamma\text{-AlO(OH)}$ particles with various aging times.

Table 3. IEPs changes of $\gamma\text{-AlO(OH)}$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles according to aging times

Aging time (hour)	pH at 25 °C before peptization	pH at 25 °C after peptization	IEP of $\gamma\text{-AlO(OH)}$ at 25 °C	IEP of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 25 °C
1	7.72	3.52	9.25	9.90
24	7.48	3.25	8.88	9.37
72	7.28	3.07	8.70	8.86

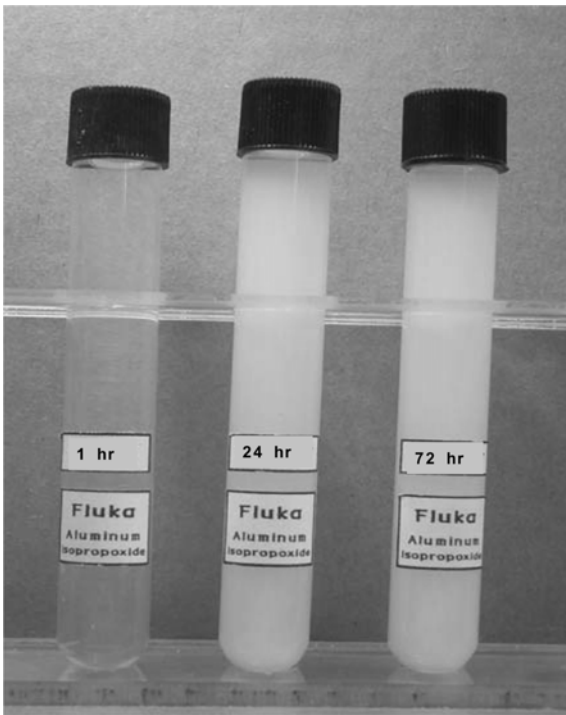


Fig. 2. Photograph of γ -AlO(OH) sol according to the aging times.

4-2. 산, 염기 세기와 양

고체산촉매의 경우, 촉매반응속도는 고체표면의 산성점과 산량에 의해 주로 결정되므로 본 연구에서는 γ -Al₂O₃ 입자의 산세기와 산점의 산세기별 산량을 고찰하였다.

Table 4에서 Al₂O₃ 표면 위의 산점의 양은 산세기에 따라 0.0783~0.1367 mmol/g로 측정되었으며, 산세기는 약 4.0 H₀ 이상에서부터 9.0 H₀까지의 영역에서의 산세기를 갖는다는 사실을 알 수 있었다. 특히 숙성시간의 증가에 따라 산량이 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이는 숙성시간에 따라서 추가적인 입자간 중합반응의 진행으로 단위 질량당 비표면적이 감소하기 때문이며, Yoo 등[1, 2]의 논문에서 제시된 BET 비표면적 분석결과와도 일치하고 있음을 알 수 있다. 특히, 1 hr과 24 hr까지의 산량의 변화가 급격한데 반하여, 24 hr에서 72 hr까지의 산량의 변화가 완만한 결과는, Yoo 등[1]이 제시한 결과와 같이 비표면적이 1 hr(253 m²/g), 24 hr(188 m²/g), 72 hr(184 m²/g)으로 감소하는 결과와 일치한다.

Table 4. Acid amount and acid strength of the γ -Al₂O₃

Titrant	Hammett Indicators	pK _a	Color		Aging time (hour)	Acid amount per unit γ -Al ₂ O ₃ (mmole/g)
			Acid type	Base type		
n-Butyl amine	Phenolphthalein	+9.3	colorless	Red	1	-
					24	-
					72	-
	Neutral red	+6.8	Red	Yellow	1	0.1367
					24	0.0911
					72	0.0783
	Methyl red	+4.8	Red	Yellow	1	-
					24	-
					72	-
	Methyl orange	+3.4	Red	Orange	1	-
					24	-
					72	-

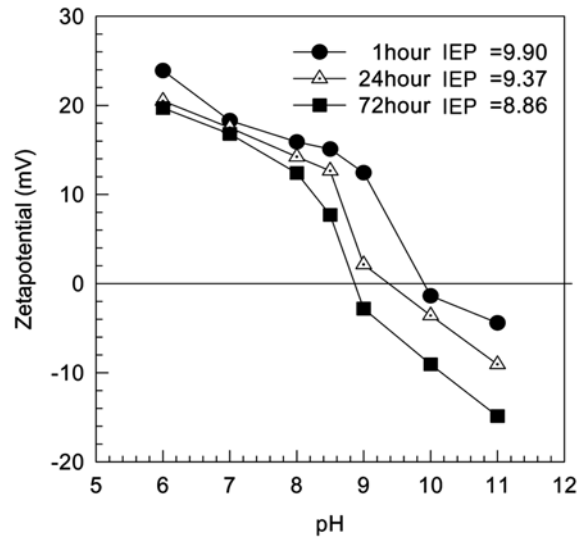


Fig. 3. Zetapotential curves of γ -Al₂O₃ particles with various aging times at 96 °C aging temp.

또한 Table 4에서 보는 바와 같이 숙성시간의 증가에 따라서 6.8 이상의 산세기를 가지는 산점의 양이 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이로써 제조된 γ -Al₂O₃는 +3.3< γ -Al₂O₃<9.3의 산세기를 가지며 특히 6.8< γ -Al₂O₃<9.3의 산세기를 갖는 산량은 숙성 증가에 따라 0.0783~0.1367 mmol/g 범위에서 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이는 γ -Al₂O₃가 Methyl orange(pK_a=+3.4)에 흡착되어 산성 색깔인 적색이 되고 Dimethyl yellow(pK_a=+3.3)에 흡착되었을 때는 염기성 색깔인 노란색을 띠었으므로 γ -Al₂O₃ 입자의 산세기는 +3.3 보다 큰 pK_a의 산세기를 가짐을 알 수 있었다. 또한 Phenolphthalein (pK_a=+9.3)에 흡착되었을 때에는 염기색을 띠므로 γ -Al₂O₃ 입자의 산세기는 +9.3보다 작음을 알 수 있었다. 숙성시간의 증가에 따라 산량의 감소는 숙성초기에는 Al-OH + OH-Al → Al-O-Al + H₂O 와 같은 빠른 축중합반응이 나타나고, 24 hr 이후 숙성에서는 입자간 느린 축중합반응으로 나타난 현상으로 이는 Yoo 등[1]등이 제시한 결과와 일치되는 결과임을 알 수 있었다.

4-3. 염기점 분석결과

산세기가 각기 다른 여러 가지 지시약을 벤젠에 분산된 γ -Al₂O₃에 넣었을 때 지시약의 색이 산색을 띠었을 때에는 γ -Al₂O₃ 산점이

Table 5. Base amount and base strength of the γ -Al₂O₃

Titrant	Hammett Indicators	pK _a	Color		Aging time (hour)	Acid amount per unit γ -Al ₂ O ₃ (mmole/g)
			Base type	Acid type		
Benzoic acid	Dimethyl yellow	+3.3	yellow	Red	1	0.4399
					24	0.3392
					72	0.3074

지시약의 산세기보다 강한 산점임을 알 수 있었고, 지시약의 색이 염기색을 띠었을 때에는 지시약이 지니는 산세기 영역과 같은 γ -Al₂O₃ 산점이 없다는 것을 알 수 있었다. 또한 이와 같은 상태에서 염기색을 띠고 있는 γ -Al₂O₃가 분산된 용액을 당량점의 색을 띠 때까지 표준화된 산 용액으로 적정하면 분산된 γ -Al₂O₃ 표면의 염기 점을 알 수 있다. 이번 적정 실험에서도 산せ기가 강한 지시약으로부터 약한 지시약의 순으로 적정을 실시한 결과, Phenolphthalein, Neutral red, Methyl Red, Methyl Orange의 순으로 산せ기가 pK_a 9.3~3.4 까지의 영역에서는 지시약이 산색을 띠며, 산せ기가 pK_a 3.3 인 Dimethyl Yellow 인 경우에는 염기색을 띠었다. 염기색을 띠 경우에 표준화된 Benzoic Acid로 적정을 통해서 γ -Al₂O₃ 표면의 염기 점의 양을 다음과 같이 알 수 있었다. 염기점 분석결과에 있어서도 산점 분석결과와 같은 경향을 보였으며, Table 5에서 보는 바와 같이 전반적으로 염기점의 양이 산량보다 많이 존재하고 있음을 알 수 있었다.

산せ기가 각기 다른 여러 가지 지시약을 벤젠에 분산된 γ -Al₂O₃ 용액에 가할 경우, 지시약의 색이 산색을 띠었을 때에는 γ -Al₂O₃ 산점이 지시약의 산세기보다 같거나 강한 산점임을 알 수 있었다. 그리고 지시약의 색이 염기색을 띠었을 때에는 지시약이 지니는 산세기 영역보다 약한 산점을 가지는 것이므로 염기색을 띠고 있는 γ -Al₂O₃가 분산된 용액을 당량점의 색을 보일 때까지 표준화된 산 용액으로 적정하면 분산된 γ -Al₂O₃ 표면이 염기점을 가지고 있음을 알 수 있었다. 따라서 적정 실험에서 산せ기가 서로 다른 지시약, 즉 Phenolphthalein, Neutral red, Methyl Red, Methyl Orange 지시약 범위인 pK_a 9.3~3.4까지의 영역에서는 지시약이 산색을 띠며, 산せ기가 pK_a 3.3인 Dimethyl Yellow인 경우에는 염기색을 띠었다. 염기색을 띠 경우에 표준화된 Benzoic Acid로 적정을 통해서 γ -Al₂O₃ 표면의 염기점의 양을 분석한 결과, Table 5에서 보는 바와 같이 산량과 마찬가지로 숙성증가에 따라 염기점의 양이 감소하였다.

5. 결 론

알루미늄 이소프로폭사이드를 통해 γ -AlO(OH) 졸을 합성하였고, 졸 합성시 숙성이 γ -AlO(OH) 졸 및 γ -Al₂O₃ 입자의 표면특성까지 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 특히 숙성에 따라 합성한 γ -AlO(OH) 졸 입자의 등전점은 숙성에 따라 pH 8.70~9.25, γ -Al₂O₃의 경우 pH 8.86~9.90 범위에서 조절 가능하였다.

(1) 숙성시간이 증가함에 따라, γ -AlO(OH) 입자 뿐만 아니라 γ -Al₂O₃ 입자의 등전점이 감소하였고, 해교 후, 용액의 pH 또한 감소하였다. 이는 숙성이 진행됨에 따라 Al-OH + OH-Al → Al-O-Al + H₂O의 축중합반응에 의하여 표면 OH기양이 감소되고 해교제로 가한 산전해질로부터 해리된 H⁺의 양이 용액내에서 증가하므로 pH가

감소하였다. 또한 숙성이 진행됨에 따라 입자들은 다결정상으로 응집하게 되고 그로 인해 입자들의 이동도 감소가 용액의 제타전위 감소로 나타났다.

(2) γ -Al₂O₃ 입자의 산, 염기 특성을 고찰한 결과, 제조된 γ -Al₂O₃는 +3.3< γ -Al₂O₃<9.3의 산세기를 가지며 특히 6.8< γ -Al₂O₃<9.3의 산세기를 갖는 산량은 숙성 증가에 따라 0.1367 mmol/g에서 0.0783 mmol/g로 감소하고 있음을 알 수 있었다. 또한 γ -Al₂O₃ 입자의 염기특성은 숙성 증가에 따라 염기점의 양이 0.4399 mmol/g에서 0.3074 mmol/g으로 감소하였다. 따라서 숙성이 진행됨에 따라 산, 염기점의 양을 모두 감소되고 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 일반연구사업인 「광물자원에서부터 나노소재의 원료물질 제조 기술」에 관한 일련의 연구로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 평생을 후학양성과 연구에만 전념하신 최정송 교수님의 명예로운정년을 축하드리며 그간의 노고에 치하드립니다.

참고문헌

1. Yoo, S. J., Lee, J. W., Hwang, U. Y., Yoon, H. S. and Park, H. S., "Effect of Aging Among γ -AlO(OH) Sol Preparation Steps Variables to Control Microstructure of γ -Al₂O₃ Particles," *HWAHAK KONGHAK*, **35**(6), 832-837(1997).
2. Yoo, S.-J., Baek, W. S., Park, H. J., Lee J. W., Kim, S. G., Hwang U. Y., Park, H. S. and Yoon, H. S., "Synthesis of Alumina Sol from Al Metal and Effect of Surface Characterization by Aging in the Sol Preparation," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(3), 371-376 (2002).
3. Regalbuto, J. R., *Catalyst Preparation Science and Engineering*, CRC Press(2007).
4. Richards, R., *Surface and Nanomolecular Catalysis*, CRC Press (2006).
5. Zecchina, A., Lamberti, C. and Bordiga, S., "Surface Acidity and Basicity: General Concept," *Catal. Today*, **41**, 169-177(1998).
6. Chon, H. Z. and Seo, G., *Introduction of Catalyst*, 4th ed., Hanrimwon, Seoul, Korea(2002).
7. Yoo, S.-J., Lee, J. W., Hwang, U. Y., Yoon, H. S. and Park, H. S., "A Study on the Peptization Reaction Accompanied with γ -Al₂O₃ Particles Preparation by Sol-Gel Method," *HWAHAK KONGHAK*, **36**(5), 695-700(1998).
8. Yoldas, B. E., "Alumina Gels that Form Porous Transparent Al₂O₃," *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**, 803(1973).