

V₂O₅-ZrO₂ 및 황산으로 개질된 V₂O₅-ZrO₂의 특성

손종락 · 배영일* · 조성국

경북대학교 공과대학 공업화학과
*울산대학교 자연과학대학 화학과
(1993년 7월 18일 접수, 1993년 9월 6일 채택)

Characterization of V₂O₅-ZrO₂ and V₂O₅-ZrO₂ Modified with H₂SO₄

Jong Rack Sohn, Young Il Pae* and Sung Guk Cho

Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Dept. of Chemistry, Natural Science College, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received 18 July 1993; accepted 6 September 1993)

요 약

Zr(OH)₄ 분말을 NH₄VO₃ 수용액에 함침시킨 후 공기중에 소성하여 V₂O₅-ZrO₂ 촉매를 제조하였으며 또한 NH₄VO₃로 함침된 Zr(OH)₄ 분말을 황산으로 개질한 후 소성하여 V₂O₅-ZrO₂/SO₄²⁻ 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매의 특성을 FTIR, DSC-TGA, XRD 및 표면적 측정에 의하여 연구하였다. ZrO₂에 V₂O₅를 첨가하거나 황산으로 개질하면 상호작용으로 말미암아 ZrO₂의 무정형에서 tetragonal phase 및 tetragonal phase에서 monoclinic phase로 되는 상전이 온도가 높은 온도쪽으로 이동되었다. 그리고 V₂O₅ 함량이 10 mol%까지는 V₂O₅가 ZrO₂ 표면에 잘 분산되어 900°C의 소성온도에서도 V₂O₅의 결정이 XRD pattern상에 나타나지 아니하였으나 V₂O₅ 함량이 15 mol%에서는 700°C의 소성온도부터 V₂O₅ 결정이 나타났다.

Abstract—V₂O₅-ZrO₂ catalysts were prepared by dry impregnation of powdered Zr(OH)₄ with an aqueous solution of NH₄VO₃ followed by calcining in air, and V₂O₅-ZrO₂/SO₄²⁻ catalysts were prepared by modifying impregnated Zr(OH)₄ with H₂SO₄ followed by calcining in air. The characterization of prepared catalysts was performed by using FTIR, DSC-TGA, and XRD, and by the measurement of surface area. The addition of V₂O₅ to ZrO₂ and modification with H₂SO₄ shifted the phase transition of ZrO₂ from amorphous to tetragonal and from tetragonal to monoclinic to higher temperatures due to the interaction between ZrO₂ and V₂O₅ (or H₂SO₄). Since V₂O₅ was dispersed on the surface of ZrO₂ up to 10 mol% of V₂O₅, any crystal phase of V₂O₅, even at the calcination temperature of 900°C was not observed on the XRD patterns. However, in the case of sample containing 15 mol% of V₂O₅, V₂O₅ crystal phase appeared on XRD pattern from the calcination temperature of 700°C.

1. 서 론

담지된 금속산화물 촉매는 담체의 종류, 활성성분의 함량 및 제조방법에 따라 다른 촉매성질을 나타낸다[1, 2]. 특히, 여러 조촉매와 혼합된 산화바나듐 촉매는 탄

화수소의 산화반응[3, 4], aromatic 및 methylaromatic 의 ammoxidation 반응[5], NH₃에 의한 NO_x의 환원반응 [6], methanol의 methylformate로의 산화반응[7, 8] 등에 널리 사용된다. 지금까지 촉매활성점의 성질, 촉매의 표면구조, 사용된 조촉매의 역할 등을 알기 위하여 IR,

XRD, ESR 및 Raman분광법을 이용하여 많은 연구가 이루어져 왔다[8-11].

한편 탄화수소의 산화반응에 있어서 표면산성질이 촉매활성에 중요한 역할을 한다는 것이 보고되어 있다[12, 13]. TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃, SnO₂의 산화물을 황산으로 처리하면 고체 초강산이 되며, 이들 촉매는 2-propanol의 탈수반응, butane의 골격이성화반응, hexane의 dehydrocyclization반응, toluene의 acylation 반응, cyclopropane의 이성화 반응, 2-butanol의 탈수반응, toluene의 alkylation반응 등에 활성이 있음이 보고되었다[14-25]. 최근 본 연구실에서는 ZrO₂, ZrO₂-SiO₂, NiO-ZrO₂ 및 NiO-TiO₂을 황산으로 처리하여 표면을 변화시킨 후 이들 시료의 특성과 산촉매반응, ethylene의 dimerization 및 n-butene의 isomerization반응에 대한 촉매활성을 보고하였다[26-31].

본 연구에서는 계속적인 연구의 일환으로 V₂O₅-ZrO₂ 및 황산으로 개질된 V₂O₅-ZrO₂ 촉매를 제조하여 이들 촉매의 특성을 IR, XRD 및 DT-TGA기기의 사용과 표면적 측정 및 산성질 연구 등으로 조사하였다.

2. 실험

Zr(OH)₄ 침전물은 zirconium oxychloride 수용액에 암모니아수를 pH가 약 8이 될 때까지 서서히 가하여 제조하였다. 얻어진 침전물을 염소 이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척한 후 실온에서 건조하고 분쇄하여 100 mesh 이하로 하였다[30, 31]. V₂O₅-ZrO₂계 촉매는 NH₄VO₃수용액에 건조된 Zr(OH)₄를 넣어 함침시켜 400-900°C에서 공기중에서 1.5시간 소성하여 제조되었다. 황산으로 개질된 촉매는 NH₄VO₃로 함침된 Zr(OH)₄분말 4g을 여과지 위에 넣은 후 1N H₂SO₄ 30ml를 가하여 건조시킨 후 공기중에서 400°C 이상의 온도에서 1.5시간 소성시켜 제조되었다. 400°C에서 소성시킨 후 촉매중의 황의 양은 TGA로 실험한 결과 SO₃로 계산하여 3-4 wt%였다. 제조된 촉매는 V₂O₅의 mole%에 따라 표시하였다. 즉 2-V₂O₅-ZrO₂는 V₂O₅ 함량이 2 mole %인 촉매를 의미하며, 이 촉매를 H₂SO₄로 개질한 촉매는 2-V₂O₅-ZrO₂-SO₄²⁻로 표시하였다.

그리고 시료의 산의 세기는 일련의 Hammett지시약을 사용하여 정성적으로 측정되었다[27-30, 32]. 즉 시료를 유리관에 넣은 후 400°C에서 1.5시간 진공한 후 실온까지 냉각시킨다. 건조된 질소기류하에서 이들 시료에 무수 벤젠용액에 용해된 지시약을 떨어뜨려 흡착된 지시약의 변색을 관찰함으로써 산의 세기를 측정하였다.

IR 스펙트럼은 여러 온도에서 소성된 시료에 KBr을 혼합하여 얇은 wafer를 만들어 실온에서 측정되었다.

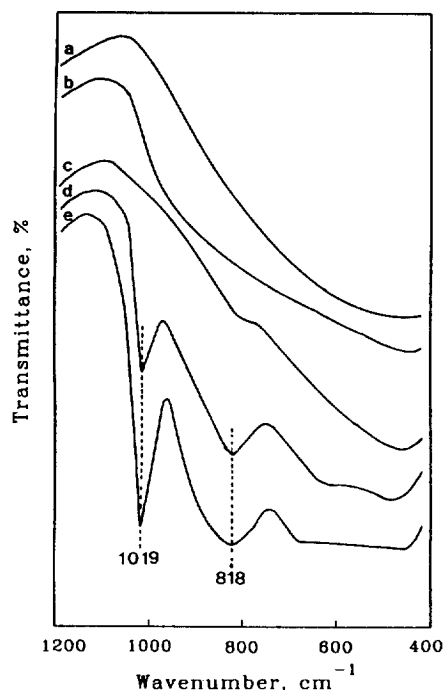


Fig. 1. Infrared spectra of (a) 5-V₂O₅-ZrO₂, (b) 10-V₂O₅-ZrO₂, (c) 15-V₂O₅-ZrO₂, (d) 20-V₂O₅-ZrO₂, and (e) V₂O₅.

촉매상에 흡착된 pyridine의 IR 스펙트럼은 석영으로 만든 가열용 기체 cell속에서 기록되었다. 사용된 기기는 Mattson model GL 6030E FTIR spectrometer이며 측정범위는 4000-400 cm⁻¹이었다. X-선 회절 pattern은 Jeol Model JDX-88 회절기로 800 cps와 30 kV에서 니켈 filter와 구리 target를 사용하여 얻어졌다. 시료의 열분석은 PL-STA model 1500H 열분석기로 공기중에서 행하였으며 승온속도는 1분당 5°C였다. 시료의 표면적은 -196°C에서 질소를 흡착시켜 BET식을 이용하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. IR 스펙트라

400°C에서 소성된 V₂O₅ 함량이 다른 몇 가지 촉매의 IR spectra를 Fig. 1에 나타내었다. 순수한 V₂O₅ 및 20-V₂O₅-ZrO₂의 시료에서는 1019 및 818 cm⁻¹에 흡수 band를 볼 수 있다. 1019 cm⁻¹에 나타나는 band는 V=O 신축진동으로 assign되며 818 cm⁻¹에 나타난 band는 V-O-V 신축진동으로 assign된다[33]. 그러나 V₂O₅의 함량이 20 mole% 이하일 경우에는 Fig. 1에서 보는 바와

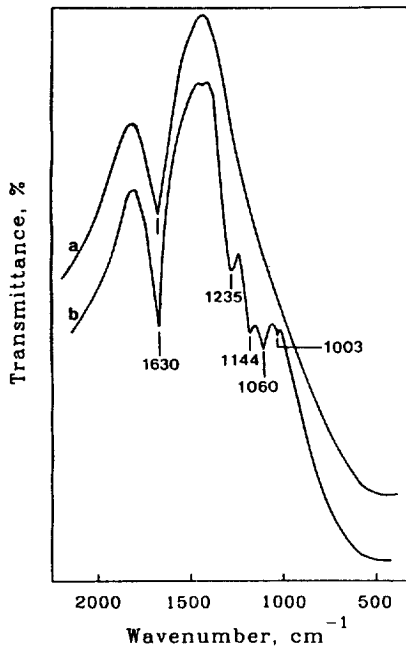
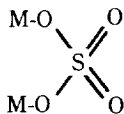


Fig. 2. Infrared spectra of (a) 1-V₂O₅-ZrO₂, and (b) 1-V₂O₅-ZrO₂/SO₄²⁻.

같이 이들 흡수 band가 나타나지 아니하였다. 이는 V₂O₅가 ZrO₂ 표면에 잘 분산되어 있음을 말하여 주며 V₂O₅가 20 mole%인 촉매에서는 결정의 V₂O₅가 존재함을 알 수 있다[34]. 그러나 15-V₂O₅-ZrO₂의 경우에도 소성온도가 600°C 이상인 경우에는 결정의 V₂O₅에 의한 IR 흡수 band가 나타났다.

1-V₂O₅-ZrO₂와 1-V₂O₅-ZrO₂를 황산으로 개질한 1-V₂O₅-ZrO₂/SO₄²⁻ 시료의 IR 스펙트라를 Fig. 2에 나타내었다. 1630 cm⁻¹ 부근의 흡수 band는 흡착된 물에 의한 것이다. 1-V₂O₅-ZrO₂/SO₄²⁻ 시료에는 1235, 1144, 1060 및 1003 cm⁻¹에서 V₂O₅-ZrO₂ 표면에 결합된 황산기에 의한 흡수 band들을 볼 수 있다. 이들 4개의 band는 ν₁과 3중으로 중첩된 ν₃ 진동의 splitting에 기인한다. 이들 band들은 Zr⁺⁴나 V⁺⁵의 금속이온에 다음과 같이 두자리로 배위되어 C_{2v} 대칭을 하고 있음을 볼 수 있다[28, 29].



400°C의 소성온도에서도 흡수 band가 상당히 남아있는 것으로 보아 황산 이온이 V₂O₅-ZrO₂ 촉매표면에 강하게 결합하고 있음을 제시하여 준다. V₂O₅ 함량이 다른 촉

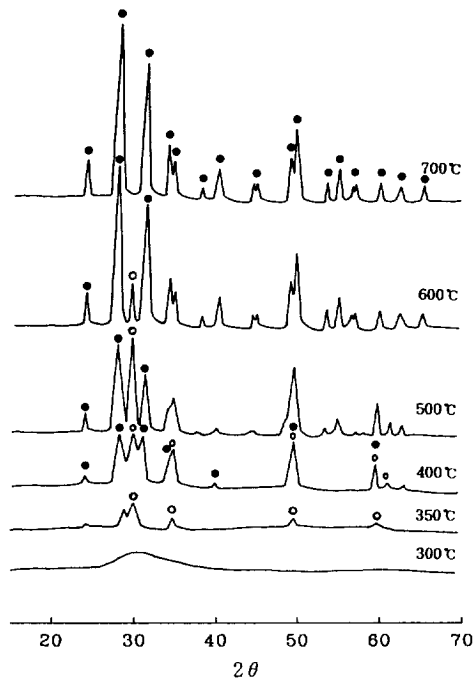


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ZrO₂ calcined at different temperature for 1.5 hr.

○: tetragonal phase ZrO₂, ●: monoclinic phase ZrO₂

매에서도 비슷한 IR 결과를 나타내었다. 3-3절의 열적 성질에서 논의되는 바와 같이 Fig. 8과 10의 TGA 결과에서 보면 산화물 표면에 결합된 황산기는 750°C 이상의 온도에서 SO₃로 분해되어 없어진다.

3-2. X선 회절

소성온도와 V₂O₅ 함량에 따른 촉매의 결정구조변화를 알아보기 위해 순수한 ZrO₂ 및 V₂O₅ 함량이 각각 2, 5, 10 그리고 15 mole%인 시료를 공기중 여러 온도에서 1.5시간 소성한 다음 X-선 회절 pattern을 얻어 Fig. 3에서 7까지 나타내었다. Fig. 3에 여러 온도에서 소성한 ZrO₂의 X-선 회절 pattern을 나타내었다. ZrO₂는 300°C까지는 무정형으로 존재하였으며, 350-600°C에서는 tetragonal phase와 monoclinic phase가 공존하였으나 소성온도가 높을수록 monoclinic phase가 증가하였다. 그리고 700°C에서는 monoclinic phase만이 관찰되었다. ZrO₂의 결정구조에는 tetragonal형, monoclinic형 및 cubic형이 있는 것으로 보고되어 있다[35].

Fig. 4에 나타난 바와 같이 V₂O₅ 함량이 2%인 촉매의 경우 350°C까지는 거의 무정형으로 존재하다가 400°C부터 결정화가 시작되었으며 낮은 소성온도에서는 ZrO₂

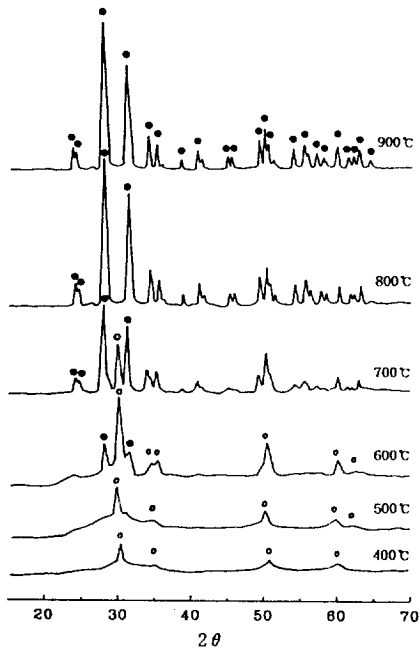


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of 2-V₂O₅-ZrO₂ calcined at different temperature for 1.5 hr.

○: tetragonal phase ZrO₂, ●: monoclinic phase ZrO₂

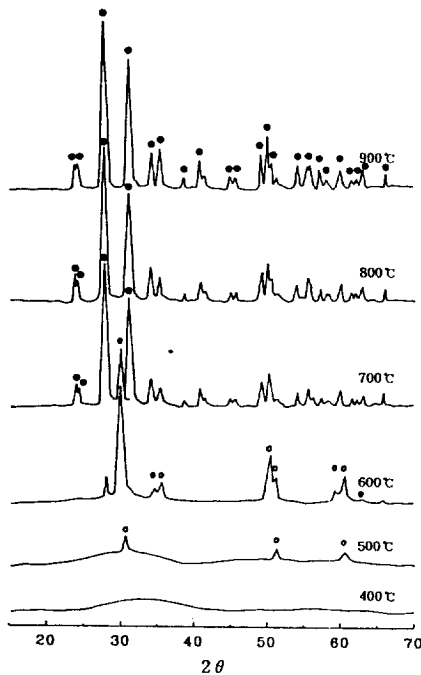


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of 5-V₂O₅-ZrO₂ calcined at different temperature for 1.5 hr.

○: tetragonal phase ZrO₂, ●: monoclinic phase ZrO₂

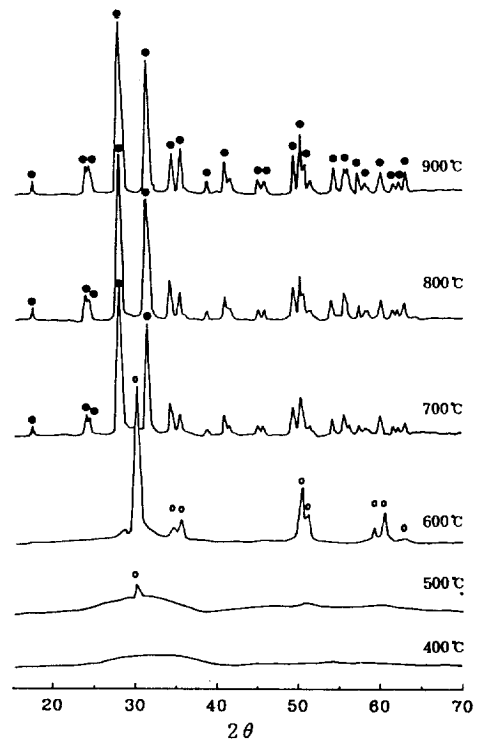


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of 10-V₂O₅-ZrO₂ calcined at different temperature for 1.5 hr.

○: tetragonal phase ZrO₂, ●: monoclinic phase ZrO₂

가 대부분 tetragonal phase로 존재하고 온도가 높아짐에 따라 monoclinic phase의 비율이 많아져서 800°C에서는 거의 monoclinic 형태로 되었다. 또한 Fig. 5에서도 보는 바와 같이 V₂O₅ 함량이 5%인 촉매의 경우에도 Fig. 4와 비슷한 X-선 회절 pattern을 나타내었으나 ZrO₂는 400°C까지 무정형으로 존재하였다. 즉 V₂O₅ 함량이 많을수록 ZrO₂의 무정형에서 tetragonal phase로 되는 전이온도가 조금씩 높아짐을 알 수 있다. 따라서 Fig. 6 및 7에서 보는 바와 같이 10-V₂O₅-ZrO₂와 15-V₂O₅-ZrO₂ 경우에 ZrO₂는 500°C까지 거의 무정형으로 존재하였다. 또한 ZrO₂의 tetragonal phase에서 monoclinic phase로 전이되는 온도도 V₂O₅ 함량의 증가와 함께 증가하는 것을 알 수 있다. 즉 ZrO₂의 monoclinic phase가 처음 나타나기 시작한 온도가 순수한 ZrO₂에서는 350°C, V₂O₅ 함량이 0.2 mole% 시료에서는 400°C, 2 mole% 시료에서는 500°C, 5 및 10 mole% 시료에서는 600°C, 15 mole% 시료에서는 700°C로 나타났다. 이 결과는 V₂O₅가 ZrO₂ 표면에 결함을 형성하여 ZrO₂의 결정화를 억제시키기 때문으로 생각된다[36].

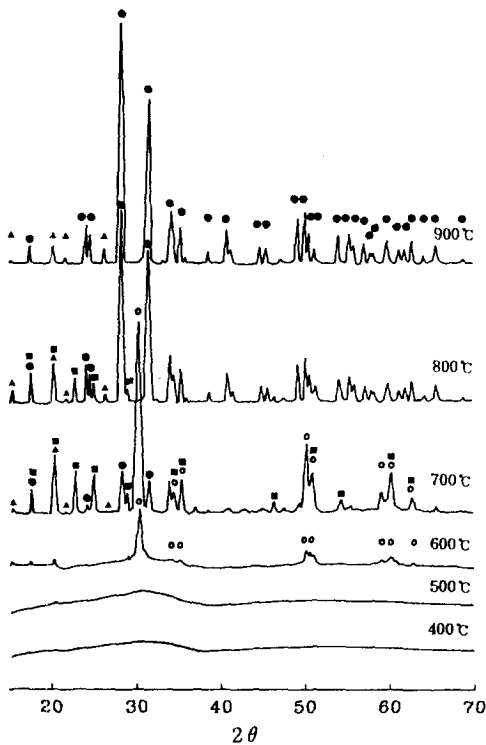


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of 15-V₂O₅-ZrO₂ calcined at different temperature for 1.5 hr.

○: tetragonal phase ZrO₂, ●: monoclinic phase ZrO₂, ▲: orthorhombic phase V₂O₅, ■: cubic phase ZrV₂O₇

황산으로 개질된 V₂O₅-ZrO₂/SO₄²⁻ 촉매계의 X-선 회절 pattern도 V₂O₅-ZrO₂의 것과 유사하였으나 황산기가 V₂O₅-ZrO₂ 표면에 결합하므로 미개질된 촉매에 비하여 ZrO₂ 상전이 온도가 대체적으로 약간 높게 관찰되었다.

한편 V₂O₅ phase는 V₂O₅ 함량이 10 mole%까지는 어떤 소성온도에서도 관찰되지 아니하였다. 이것은 ZrO₂ 표면에 V₂O₅가 상호작용으로 잘 분산되어 있음을 의미한다. 그리고 이 결과는 Fig. 1의 IR 스펙트라의 결과와도 일치한다. 그러나 V₂O₅ 함량이 15 mole%인 촉매에서는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 700°C의 소성온도에서 V₂O₅ phase가 관찰되었다. 이것은 ZrO₂에 CrO₃를 함침하여 제조한 CrO₃/ZrO₂ 촉매의 경우 크롬함량과 소성온도가 증가할수록 α-CrO₃의 생성이 많아지는 연구결과와 유사하다[36]. 그리고 700°C의 소성온도에서 15-V₂O₅-ZrO₂의 시료에서는 V₂O₅와 ZrO₂가 결합하여 생성된 새로운 phase인 cubic형의 ZrV₂O₇이 관찰되었다. 그러나 800°C에서는 ZrV₂O₇의 phase가 분해되어 다소 감소하였으며 900°C에서는 완전히 없어지고 V₂O₅

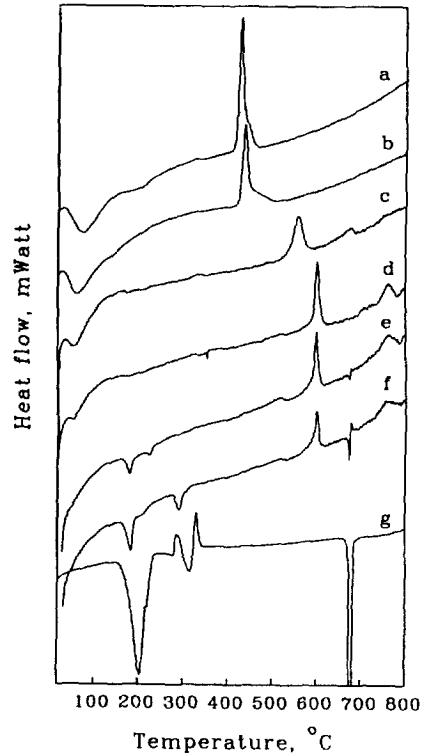


Fig. 8. DSC curves of precursors of catalysts:

(a) ZrO₂, (b) 1-V₂O₅-ZrO₂, (c) 5-V₂O₅-ZrO₂, (d) 10-V₂O₅-ZrO₂, (e) 15-V₂O₅-ZrO₂, (f) 20-V₂O₅-ZrO₂, and (g) NH₄VO₃.

phase와 monoclinic phase의 ZrO₂만이 관찰되었다.

3-3. 열적 성질

소성하기 전의 촉매 전구체의 DSC곡선을 Fig. 8에 나타내었다. 모든 시료에 있어서 100°C 이하에 나타나는 흡열 peak는 흡착된 물의 탈수에 의한 것이다. Zr(OH)₄의 경우에는 429°C에서 발열 peak가 나타났는데 이는 무정형의 ZrO₂에서 tetragonal phase로의 상전이에 의한 것이다[37]. 그러나 Fig. 8에서 보는 바와 같이 이들 발열 peak는 V₂O₅ 함량이 10 mole%까지는 V₂O₅ 함량이 증가함에 따라 더 높은 온도쪽으로 shift되었다. 이 결과는 X-선 회절의 결과와도 일치한다. 이것은 V₂O₅가 ZrO₂ 표면에 분산 결합되므로 ZrO₂의 상전이를 억제시키기 때문이다. 그러나 Fig. 8에서 보는 바와 같이 V₂O₅ 함량이 15 mole% 및 그 이상의 시료에서는 더 이상의 shift가 일어나지 아니하였다. 앞서 Fig. 1의 IR 결과에서 설명하였듯이 V₂O₅ 함량이 10 mole%까지의 촉매에서는 V₂O₅의 결정에 의한 흡수 band가 나타나지 아니하였다.

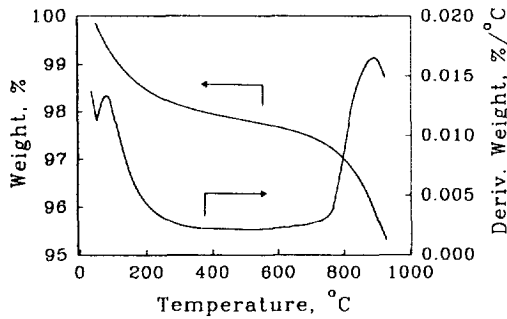


Fig. 9. TGA curve of ZrO₂/SO₄²⁻.

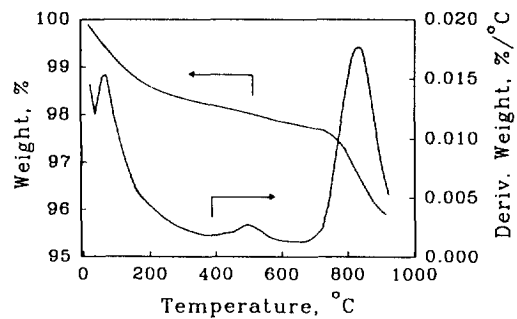


Fig. 11. TGA curve of 1-V₂O₅-ZrO₂/SO₄²⁻.

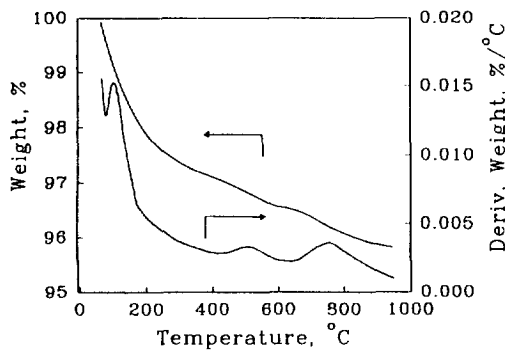


Fig. 10. TGA curve of 1-V₂O₅-ZrO₂.

Table 1. Specific surface area of V₂O₅-ZrO₂ and V₂O₅-ZrO₂/SO₄²⁻ catalysts

Catalyst	Surface area(m ² /g)	Catalyst	Surface area(m ² /g)
ZrO ₂	58.1	ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	98.0
0.2-V ₂ O ₅ -ZrO ₂	68.9	0.2-V ₂ O ₅ -ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	101.6
1-V ₂ O ₅ -ZrO ₂	84.2	1-V ₂ O ₅ -ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	109.5
2-V ₂ O ₅ -ZrO ₂	98.2	2-V ₂ O ₅ -ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	126.1
5-V ₂ O ₅ -ZrO ₂	110.2	5-V ₂ O ₅ -ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	141.0
10-V ₂ O ₅ -ZrO ₂	121.9	10-V ₂ O ₅ -ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	156.4
15-V ₂ O ₅ -ZrO ₂	123.4	15-V ₂ O ₅ -ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	159.3
20-V ₂ O ₅ -ZrO ₂	129.06	20-V ₂ O ₅ -ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	149.0

즉 V₂O₅의 함량이 monolayer를 형성하는 양보다 초과 되었을 때 V₂O₅의 결정이 잘 형성되는 것으로 생각되며 따라서 15 mole%의 V₂O₅의 촉매에서는 소성온도가 600 °C 이상에서 V₂O₅에 의한 IR band가 나타났다. 이들 결과와 XRD의 결과를 종합하여 보면 V₂O₅ 10 mole%가 ZrO₂ 표면에 monolayer를 형성하는 양이라고 생각된다. 그리고 677-755°C 사이에 나타나는 흡열 peak는 ZrO₂와 V₂O₅의 결합으로 형성된 cubic형의 새로운 화합물 ZrV₂O₇의 생성에 기인하는 것으로 생각된다. X-선 회절에서 언급한 바와 같이 700°C 에서 소성된 15-V₂O₅-ZrO₂ 시료에서 cubic형의 ZrV₂O₇ phase가 관찰되었다. 그리고 V₂O₅ 15 mole% 시료에서부터 나타나는 181°C 및 290°C 부근의 두 개의 흡열 peak는 각각 함침된 NH₄VO₃로부터 분해 방출된 NH₃ 및 H₂O에 의한 것으로 생각된다. 이것은 Fig. 8(g)에 나타난 순수한 NH₄VO₃의 DSC곡선과 비교하면 확실하다. 그리고 역시 V₂O₅ 15 mole% 시료에서부터 나타나는 674°C의 흡열 peak는 고체 V₂O₅의 녹음에 기인한다.

Zr(OH)₄를 황산으로 개질하여 400°C 에서 소성하여 만든 ZrO₂/SO₄²⁻ 촉매의 TGA 곡선을 Fig. 9에 나타내었다. 100°C 부근의 무게감소는 흡착된 물의 탈착에 의한

것이며 약 750°C 이후에서의 급격한 무게 감소는 ZrO₂ 표면에 결합된 황산기가 분해되어 SO₃ 기체로 방출함에 기인한다[27].

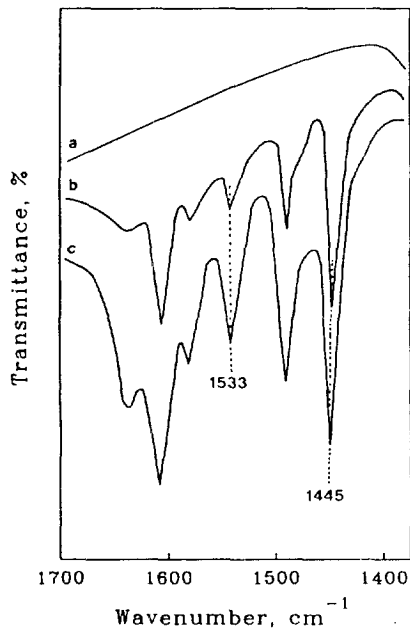
1-V₂O₅-ZrO₂의 TGA 곡선을 Fig. 10에 나타내었다. 100 °C 부근의 급격한 무게 감소는 역시 흡착된 물의 탈착에 의한 것이다. 그리고 500°C 부근과 750°C 부근에 무게의 감소를 관찰할 수 있는데 이는 각각 ZrO₂ 표면과 V₂O₅ 표면의 수산기의 탈착에 의한 것으로 추측된다. 그리고 황산으로 개질한 1-V₂O₅-ZrO₂/SO₄²⁻의 TGA 곡선을 Fig. 11에 나타내었다. 이 시료 역시 Fig. 9의 ZrO₂/SO₄²⁻ 시료와 유사하게 750°C 이후의 온도에서 황산기의 분해에 의한 무게감소가 급격하게 나타났다.

3-4. 표면성질

400°C 에서 소성된 V₂O₅-ZrO₂계 및 1-V₂O₅-ZrO₂/SO₄²⁻계의 표면적을 -196°C 에서 질소기체를 흡착시켜 BET 방법에 의하여 측정하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. ZrO₂에 V₂O₅를 첨가하면 표면적이 증가하나 V₂O₅의 함량이 증가할수록 표면적의 증가는 아주 완만하였다. 그리고 황산으로 개질된 촉매가 개질되지 않은 촉매에 비하여 표면적이 비교적 크게 나타났다. 이는 황

Table 2. Acid strength of catalysts

Hammet indicator	pKa value of indicator	ZrO ₂	ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	0.1-V ₂ O ₅ -ZrO ₂	0.1-V ₂ O ₅ -ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻
Dimethyl yellow	+3.3	+	+	+	+
Dicinnamal-acetone	-3.0	+	+	+	+
Benzalaceto-phenone	-5.6	+	+	+	+
Antraquinone	-8.2	-	+	+	+
p-Nitro-toluene	-11.35	-	+	+	+
Nitrobenzene	-12.4	-	+	-	+
2,4-dinitro-fluorobenzene	-14.5	-	+	-	+

Fig. 12. Infrared spectra of pyridine adsorbed on 0.3-V₂O₅-ZrO₂ and 0.3-V₂O₅-ZrO₂/SO₄²⁻.

(a) background of 0.3-V₂O₅-ZrO₂, (b) pyridine adsorbed on 0.3-V₂O₅-ZrO₂, and (c) pyridine adsorbed on 0.3-V₂O₅-ZrO₂/SO₄²⁻, gas phase was evacuated at 250°C for 1 hr after adsorption in (b) and (c).

산기가 V₂O₅-ZrO₂ 표면에 결합하므로 어느정도 소결을 방지하기 때문으로 생각된다[26-29].

촉매의 산의 세기는 pKa 값이 서로 다른 Hammet indicator를 사용하여 흡착된 지시약의 색깔의 변화를 관찰함으로써 가능하다[32]. 몇 가지 시료의 산의 세기를 Table 2에 실었다. 여기서 +기호는 지시약의 염기형 색깔이 공액산형의 색깔로 변화되었음을 뜻한다. ZrO₂에서는 H₀ = -5.6인 benzalacetophenone을 변색시켰으나 황산으로 개질한 ZrO₂/SO₄²⁻에서는 H₀ = -14.5인 2,4-dinitrofluorobenzene을 변색시켜 산의 세기가 급격하

게 증가된 것을 알 수 있다. ZrO₂에 V₂O₅를 첨가하면 산의 세기가 증가되어 0.1-V₂O₅-ZrO₂ 촉매는 H₀ = -11.35인 p-nitrotoluene을 변색시켰다. 그리고 황산으로 개질한 0.1-V₂O₅-ZrO₂/SO₄²⁻ 촉매는 H₀ = -14.5의 지시약을 변색시켜 황산으로 개질한 촉매가 고체 초강산으로 작용함을 알 수 있다. 100% 황산(H₀ = -11.93)보다 더 강한 산을 초강산이라 부르며[38] 황산이온으로 개질한 시료가 초강산으로 작용하는 것은 결합된 황산이온의 S=O 결합의 inductive effect로 인해 금속이온 주위의 전자 밀도와 표면수산기의 전자밀도를 감소시키기 때문이다[26-29].

고체표면에 흡착된 pyridine의 적외선 스펙트라를 조사함으로써 그 촉매의 산의 종류가 Lewis 산인지 혹은 Brønsted 산인지 구별할 수 있다[39]. Fig. 12에 0.3-V₂O₅-ZrO₂ 및 0.3-V₂O₅-ZrO₂/SO₄²⁻ 상에 흡착된 pyridine의 IR 스펙트라를 각각 나타내었다. 두 촉매에서 1533 cm⁻¹에서 Brønsted산에 흡착된 pyridine의 peak가 나타났으며 1445 cm⁻¹에 Lewis산에 흡착된 pyridine의 peak가 나타났다. 따라서 이들 촉매는 모두 Brønsted 산과 Lewis산을 가지고 있음을 알 수 있다. 특이한 것은 황산으로 처리된 촉매상에 흡착된 pyridine의 IR peak의 강도가 처리되지 않은 촉매상에 흡착된 peak의 강도보다 매우 크게 나타났다. 따라서 황산으로 V₂O₅-ZrO₂ 표면을 개질함으로써 촉매표면에 새로운 강한 산이 어느정도 많이 생성되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

분말 Zr(OH)₄를 NH₄VO₃ 수용액에 침침 또는 침침된 시료를 황산으로 개질후에 공기중에 소성하여 제조된 V₂O₅-ZrO₂ 및 V₂O₅-ZrO₂/SO₄²⁻ 촉매의 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

V₂O₅와 ZrO₂ 사이의 상호작용으로 ZrO₂의 무정형에서 tetragonal phase 및 tetragonal phase에서 monoclinic phase로 되는 상전이 온도가 높은 온도쪽으로 이동되었으며 V₂O₅ 함량이 10 mole% 까지는 ZrO₂ 표면

잘 분산되어 V₂O₅의 결정이 XRD 패턴상에 나타나지 아니하였다. IR, XRD 및 DSC 결과를 종합해보면 ZrO₂ 표면에 monolayer를 형성하는 V₂O₅의 함량은 약 10 mole% 였으며 V₂O₅ 함량이 10 mole% 이상이 되면 multilayer를 형성하므로 V₂O₅의 결정이 쉽게 생성되었다. ZrO₂에 V₂O₅를 소량 첨가하면 산의 세기가 크게 증가되었으며 황산으로 개질된 촉매는 초강산의 성질을 나타내었다.

감 사

이 논문은 1991년도 교육부지원 학술진흥재단의 지방대학 육성과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Wainwright, M. S. and Foster, N. R.: *Catal. Rev.*, **19**, 211(1979).
2. Dadyburjor, D. B., Jewur, S. S. and Ruckenstein, E.: *Catal. Rev.*, **19**, 293(1979).
3. Nakagawa, Y., Ono, T., Miyata, H. and Kubokawa, Y.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 2929(1983).
4. Miyata, H., Kohno, M., Ono, T., Ohno, T. and Hatayama, F.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 3663(1989).
5. Gellings, P. J.: in Spec. Per. Rep. "Catalysis" (Bone, G.C. and Webb, G. Eds.), Vol. 7, p. 105. Royal Society of Chemistry, London, 1985.
6. Bosch, H. and Janssen, F.: *Catal. Today*, **2**, 369 (1988).
7. Forzatti, P., Tronconi, E., Busca, G. and Titarelli, P.: *Catal. Today*, **1**, 209(1987).
8. Busca, G., Elmi, A. S. and Forzatti, P.: *J. Phys. Chem.* **91**, 5263(1987).
9. Elmi, A. S., Tronconi, E., Cristiani, C., Martin, J. P. G. and Forzatti, P.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 387 (1989).
10. Miyata, H., Fujii, K., Ono, T., Kubokawa, Y., Ohno, T. and Hatayama, F.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 675(1987).
11. Cavani, F., Centi, G., Foresti, E. and Trifiro, F.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 237(1988).
12. Hatayama, F., Onno, T., Maruoka, T., Ono, T. and Miyata, H.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 2629 (1991).
13. Ai, M.: *J. Catal.*, **54**, 426(1979).
14. Kurosaki, A. and Okazaki, S.: *Nippon Kagaku Kai-shi*, 1816(1976).
15. Hino, M. and Arata, K.: *Chem. Lett.*, 477(1979).
16. Hino, M. and Arata, K.: *ibid.*, 1259(1979).
17. Hino, M. and Arata, K.: *ibid.*, 1479(1979).
18. Wang, G. W., Hattori, H. and Tanabe, K.: *ibid.*, 277 (1983).
19. Hino, M. and Arata, K.: *ibid.*, 1483(1979).
20. Hino, M. and Arata, K.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 851(1980).
21. Hino, M. and Arata, K.: *ibid.*, 1148(1979).
22. Hino, M. and Arata, K.: *ibid.*, 112(1979).
23. Hino, M., Kobayashi, S. and Arata, K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6439(1979).
24. Nagae, Y., Jin, T., Hattori, H. and Yamaguchi, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **58**, 916(1983).
25. Kayo, A., Yamaguchi, T. and Tanabe, K.: *J. Catal.*, **83**, 99(1983).
26. Sohn, J. R., Kim, H. W., Park, M. Y. and Park, E. H.: *J. Catal.*, in press(1993).
27. Sohn, J. R. and Jang, H. J.: *J. Mol. Catal.*, **64**, 349 (1991).
28. Sohn, J. R. and Kim, H. J.: *J. Catal.*, **101**, 428(1986).
29. Sohn, J. R., Kim, H. W. and Kim, J. T.: *J. Mol. Catal.*, **41**, 373(1987).
30. Sohn, J. R. and Kim, H. W.: *J. Mol. Catal.*, **52**, 361 (1989).
31. Sohn, J. R., Kim, H. W. and Kim, J. T.: *Korean J. Chem. Eng.*, **4**, 1(1987).
32. Hammett, L. D. and Deyrup, A. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 272(1932).
33. Kera, Y. and Hirota, K.: *J. Phys. Chem.*, **73**, 3973 (1964).
34. Bjoklund, R. B., Odenbrand, C. U. I. and Brandin, J. G. M.: *J. Catal.*, **119**, 187(1989).
35. Torralvo, M., Alario, M. A. and Soria, J.: *J. Catal.*, **86**, 473(1984).
36. Sohn, J. R. and Ryu, S. G.: *Langmuir*, **9**, 126(1993).
37. Livage, J., Doi, K. and Mazieres, C.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 349(1968).
38. Olah, F. G. A., Prakash, G. K. S. and Sommer, J.: *Science*, **206**, 13(1979).
39. Parry, E. P.: *J. Catal.*, **2**, 371(1963).