

## 황산이온으로 표면처리된 $ZrO_2$ 와 $NiO-ZrO_2$ 의 특성

손종락\* · 김해원 · 김종택

경북대학교 공과대학 공업화학과  
(1986년 8월 23일 접수, 1986년 10월 4일 채택)

## Properties of $ZrO_2$ and $NiO-ZrO_2$ Modified with Sulfate Ion

Jong Rack Sohn\*, Hae Won Kim and Jong Taik Kim

Department of Industrial Chemistry, Engineering College,  
Kyungpook National University, Taegu 635, Korea  
(Received 23 August 1986; accepted 4 October 1986)

### 요 약

침전물을 황산으로 처리함으로  $ZrO_2/SO_4^{2-}$ 와  $NiO-ZrO_2/SO_4^{2-}$ 를 제조하였다.  $Zr(OH)_4$  표면에 흡착된 황산이온의 적외선 스펙트럼을 관찰한 결과, 황산이온은 표면수산기를 치환하여 결합을 형성하였으며  $C_{2v}$  대칭을 이루었다. X-선 회절과 DTA 결과에 의하면 황산이온으로 처리된  $ZrO_2$ 는 무정형에서 tetragonal phase로 되는 전이온도가 순수한  $ZrO_2$ 에 비하여  $200^\circ C$  정도 높았다. 그리고  $NiO-ZrO_2$  경우에는  $NiO$ 가  $ZrO_2$ 에 용해됨으로 말미암아 역시  $ZrO_2$ 의 상전이온도가 높은 온도 쪽으로 이동하였다. 결합된 황산이온은  $NiO$ 의 함량에 따라 다르게  $700-840^\circ C$ 에서 분해되어  $SO_3$ 로 방출되었다.

**Abstract**— $ZrO_2/SO_4^{2-}$  and  $NiO-ZrO_2/SO_4^{2-}$  were prepared by precipitation followed by modification with  $H_2SO_4$ . Infrared spectra of sulfate adsorbed on  $Zr(OH)_4$  showed replacement of surface hydroxyls and the formation of adsorbed sulfate groups with  $C_{2v}$  symmetry. On the basis of the results obtained from X-ray diffraction and DTA for  $ZrO_2$  modified with sulfate ion, the transition temperature from amorphous to tetragonal phase was as high as  $200^\circ C$ , as compared with pure  $ZrO_2$ . For  $NiO-ZrO_2$ , the phase transition temperature shifted to higher temperature due to the solubility of  $NiO$  in the  $ZrO_2$ . The sulfate ion adsorbed on the surface was decomposed to release  $SO_3$  at  $700-840^\circ C$  differently depending on the  $NiO$  content.

### 1. 서 론

Zirconia는 촉매, 촉매담체 및 ceramics의 중요한 원료로서 많이 연구되고 있다[1-4].  $NiO-Al_2O_3$

를  $850^\circ C$  이상에서 소성하면 금속과 담체간 강한 상호작용(SMSI)이 일어나나,  $NiO-ZrO_2$ 의 경우에는 SMSI 현상이 일어나지 않는다고 보고하였다[5]. 많은 연구가들은  $NiO-ZrO_2$  촉매를 제조하여 탄화

\*To whom all correspondence should be addressed.

수소의 산화반응과 Fisher-Tropsch 반응에 응용하여 흥미있는 결과를 보고하였다[6-8].

한편 Onishi 등[9-10]은  $ZrO_2$  상에 수소의 흡착과  $H_2$ -CO 혼합기체의 반응을 적외선으로 연구하여 수소의 흡착된 종( $ZrH$ ,  $ZrOH$ ,  $ZrHZr$ )과  $CHO$ ,  $(CH_2O)_n$ ,  $CH_3O$ 의 흡착종이 생성됨을 보고하였다.

최근 본 연구실에서는  $NiO$ - $ZrO_2$ 와  $NiO$ - $TiO_2$ 의 복합산화물을 황산이온으로 처리하여 표면을 변화시킨 후 이들 시료를 촉매로 사용하면 실온에서도 ethylene의 이량화반응이 잘 일어남을 보고하였다.[11-12]. 본 연구에서는  $ZrO_2$ 와  $NiO$ - $ZrO_2$ 를 sulfate ion으로 처리하여 표면을 변화시키고 이들의 특성을 산세기의 측정과, 적외선 스펙트라, X-선 회절, 열분석 및 BET 장치를 이용하여 조사하였다.

## 2. 실험

$Zr(OH)_4$  침전물은 zirconium oxychloride 수용액에 pH가 약 8이 될때까지 암모니아수를 서서히 가하여 제조되었다. 그리고  $Ni(OH)_2$ - $Zr(OH)_4$  공침전물은 염화니켈-zirconium oxychloride 혼합수용액에 암모니아수를 가하여 위와 같은 방법으로 제조되었다. 이들 침전물을 염소이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 수세한 후 실온에서 건조하고 분쇄하여 100 mesh 이하로 하였다. 분쇄된 시료 2g을 여과지 위에 놓은 후 1N  $H_2SO_4$  30 ml를 부어 공기 중에 건조하고 400-1000°C에서 1.5시간 동안 소성함으로  $ZrO_2$ 와  $NiO$ - $ZrO_2$ 를 황산이온으로 표면처리 하였다. 이들 시료는  $NiO$ 의 mole %에 따라 표시하였다. 즉 25- $Ni(OH)_2$ - $Zr(OH)_4/SO_4^{2-}$ 는  $NiO$ 가 25 mole %인  $Ni(OH)_2$ - $Zr(OH)_4$ 를 1N  $H_2SO_4$ 로 표면처리한 시료를 의미하고, 25- $NiO$ - $ZrO_2/SO_4^{2-}$ 는 위의 시료를 소성한 것을 의미한다.  $Zr(OH)_4/SO_4^{2-}$ 는  $Zr(OH)_4$ 를 1N  $H_2SO_4$ 로 표면처리한 시료를 의미하며 소성한 시료는  $ZrO_2/SO_4^{2-}$ 로 표시하였다.

각 시료의 산의 세기는 일련의 Hammett 지시약을 사용하여 정성적으로 측정되었다. 즉, 시료를 유리관에 넣은 후 400°C에서 1.5시간 동안 진공한 후 실온까지 냉각시킨다. 이들 시료에 건조된 질소 기류하에서 무수벤젠용액에 용해된 지시약을 떨어 뜨려 흡착된 지시약의 변색을 관찰함으로 산의 세기를 측정하였다.

적외선 spectrum은 시료를 얇은 wafer로 만들어 가열용 기체 cell 속에 넣어 진공 가열한 후 실온에서 측정되었다. 사용한 기기는 JASCO IR-2 spectrometer이며 측정범위는 4000-400  $cm^{-1}$ 이다. X-선 회절 pattern은 Jeol 모델 JDX-88 회절기로 800 CPS와 30 KV에서 얻었으며, 니켈 filter와 구리 target를 사용하였다.

시료의 열분석은 Rigaku Thermoflex로 공기중에 행하였으며 승온속도는 1분당 5°C였다. 시료의 표면적은 -196°C에서 질소를 흡착시켜 BET식을 이용하여 구하였다. 시료중의 황의 정량은 한국공업규격(KS D 1830)에 따라 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 적외선 spectra

$Zr(OH)_4/SO_4^{2-}$ 와 25- $Ni(OH)_2$ - $Zr(OH)_4/SO_4^{2-}$ 의 적외선 spectra를 Fig. 1에 나타내었다. 황산이온에 의한 4개의 흡수 band가 1216-1230, 1130-1140, 1050-1060, 990  $cm^{-1}$ 에 나타났다. 400°C에서 1.5시간 동안 진공한 후에도 강한 흡수 band가 남

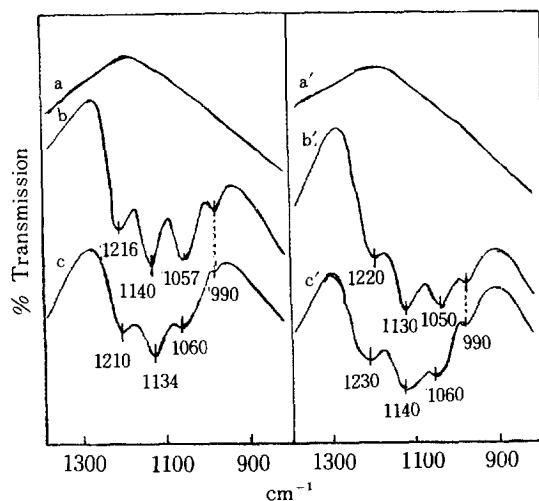


Fig. 1. Infrared spectra of samples modified with  $H_2SO_4$ : (a)  $Zr(OH)_4$ , (b)  $Zr(OH)_4$  modified with 1N  $H_2SO_4$ , (c) b sample followed by evacuating at 400°C for 1.5 hr, (d) 25- $Ni(OH)_2$ - $Zr(OH)_4$ , (b') 25- $Ni(OH)_2$ - $Zr(OH)_4$  modified with 1N  $H_2SO_4$ , (c') b' sample followed by evacuating at 400°C for 1.5 hr.

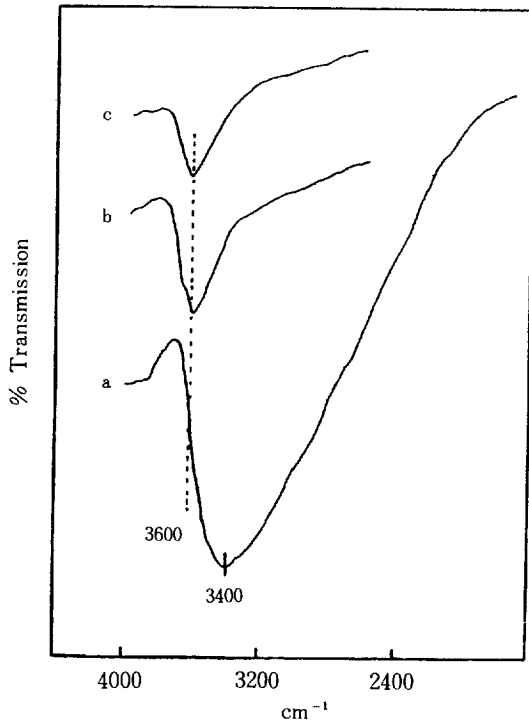


Fig. 2. Infrared spectra of hydroxyl groups: (a)  $\text{Zr(OH)}_4$  evacuated at room temperature, (b)  $\text{Zr(OH)}_4$  evacuated at  $150^\circ\text{C}$  for 1 hr, (c)  $\text{Zr(OH)}_4/\text{SO}_4^{2-}$  evacuated at  $150^\circ\text{C}$  for 1 hr.

아 있음은 황산이온과  $\text{ZrO}_2$  및  $\text{NiO-ZrO}_2$  사이에 강한 인력이 작용하고 있음을 알 수 있다. 다음 절에서 논의되는 바와 같이 황산이온으로 처리된 시료의 열분석 결과 흡착된 황산이온은  $700^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 분해되어  $\text{SO}_3$ 로 방출되어 없어졌다.  $\nu_1$ 과  $\nu_3$  범위 ( $900-1400\text{ cm}^{-1}$ )에서 4 개의 SO 흡수 band가 존재하는 것은 흡착된 황산이온이 두개의 산소를 통하여 두자리 ligand로 결합하여  $\text{C}_2\nu$  대칭을 하고 있음을 말하여 준다[13-14]. 이들 4 개의 band는  $\nu_1$ 과 3 중으로 중첩된  $\nu_3$  진동의 splitting에 기인한다. NiO의 함량이 다른 시료에 대한 적외선 spectra도 Fig. 1과 유사하게 나타났다.

Fig. 2는  $\text{Zr(OH)}_4$ 와  $\text{Zr(OH)}_4/\text{SO}_4^{2-}$ 의 표면 수산기의 적외선 spectra를 나타낸다.  $\text{Zr(OH)}_4$ 를 실온에서 진공한 경우에는 흡착된 물의 수소결합에 의한 흡수 band가  $3400\text{ cm}^{-1}$  중심으로 넓게 나타났다. 같은 시료를  $150^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 진공한 후에는

흡착된 물에 의한 흡수 피크는 거의 없어지고  $3600\text{ cm}^{-1}$ 에  $\text{Zr(OH)}_4$ 의 수산기에 의한 피크만 나타났다. 그러나  $\text{Zr(OH)}_4/\text{SO}_4^{2-}$ 를  $150^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 진공한 후에는  $3600\text{ cm}^{-1}$  피크의 강도가  $\text{Zr(OH)}_4$ 의 것과 비교하여 많이 감소되었다. 이 사실은 황산이온이 Fig. 9에서 보는 것처럼  $\text{Zr(OH)}_4$ 의 수산기의 일부를 치환하여 결합하고 있음을 말하여 준다.

### 3-2. X-선 회절

$\text{Zr(OH)}_4$ 와  $\text{Zr(OH)}_4/\text{SO}_4^{2-}$ 의 X-선 회절 pattern을 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 황산이온으로 표면처리 되지 않은  $\text{ZrO}_2$ 는  $400^\circ\text{C}$ 의 소성온도까지는 무정형으로 존재하였으나  $450^\circ\text{C}$ 에서 tetragonal phase로 변하였다. 그러나 소성온도가 증가함에 따라 tetragonal phase는 다시 monoclinic phase로 변하기 시작하여  $600-700^\circ\text{C}$ 에서는 두가지 phase가 공존하였으며,  $800^\circ\text{C}$ 에서는 완전히 monoclinic phase만이

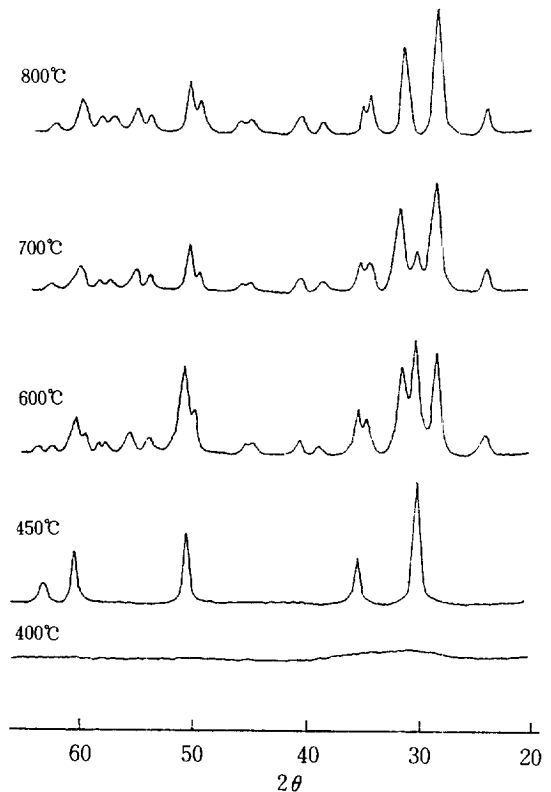


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $\text{Zr(OH)}_4$  decomposed at various temperatures.

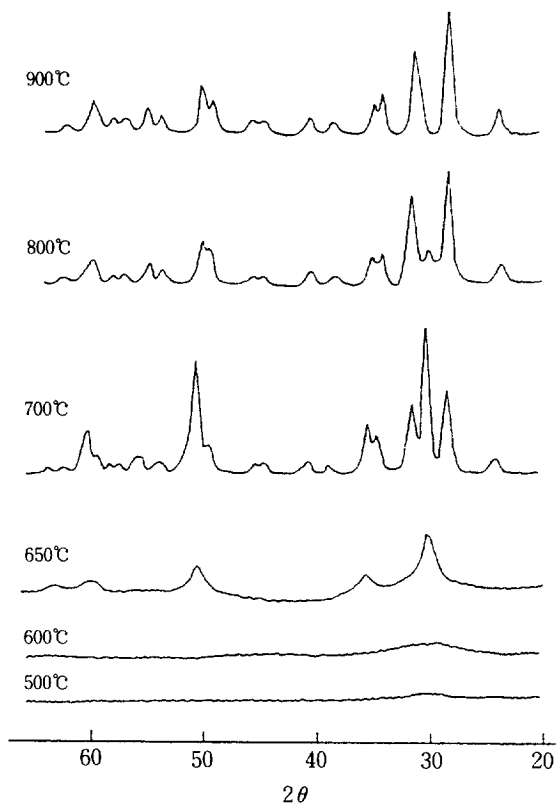


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of  $\text{Zr(OH)}_4 / \text{SO}_4^{2-}$  decomposed at various temperatures.

관찰되었다. 한편  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  경우에는 순수한  $\text{ZrO}_2$  경우와는 많이 다르게 나타났다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 황산이온으로 처리한 경우에는 600°C까지 무정형으로 존재하였으며 650°C에서 tetragonal phase가 나타나기 시작하였다. 그리고 700°C에서는 monoclinic phase가 나타나기 시작하여 700–800°C에서는 두가지 phase가 공존하였으며, 900°C에서는 완전히 monoclinic phase만이 관찰되었다.  $\text{ZrO}_2$ 의 결정구조에는 tetragonal 형, monoclinic 형 및 cubic 형이 있음이 보고되어 있다[15, 16]. 황산이온으로  $\text{ZrO}_2$ 의 표면을 변화시키므로  $\text{ZrO}_2$ 의 결정화되는 온도가 순수한  $\text{ZrO}_2$ 보다 약 200°C 높아지는 것은 흥미있는 일이다. 결정화되는 온도가 높아지는 것은 황산이온이  $\text{ZrO}_2$ 의 표면과 강하게 결합되어 있으므로  $\text{ZrO}_2$ 가 쉽게 결정화되는 것을 억제하기 때문이라고 생각된다.

공침전물인  $25\text{-Ni(OH)}_2\text{-Zr(OH)}_4$ 의 소성온도에

따른 X-선 회절 pattern을 Fig. 5에 나타내었다. 황산이온으로 처리되지 않은 시료인 경우에는 500°C 이하에서는 무정형으로 존재하였으며 550°C에서 tetragonal phase가 나타나 700°C까지 존재하였다. 800°C에서 monoclinic phase가 생성되기 시작하여 900°C까지 두 phase가 공존하였다. 1000°C에서는 완전히 monoclinic phase만 존재하였다. NiO가 존재하므로  $\text{ZrO}_2$ 의 결정화 온도가 약 100°C 높다. Livage 등[17]은  $\text{Mg(OH)}_2\text{-Zr(OH)}_4$  공침전물의 시차열 연구에서 순수한  $\text{Zr(OH)}_4$ 만이 있을 때보다 MgO가 존재할때  $\text{ZrO}_2$ 의 상전이온도가 높은 온도로 이동함을 보고하였다. 이와 같이 상전이온도가 높은 온도로 이동하는 것은  $\text{Mg(OH)}_2\text{-Zr(OH)}_4$ 의 경우와 마찬가지로 NiO가  $\text{ZrO}_2$ 에 어느정도 용해되어 고용체를 형성하고 이것이 다시 분해하여 tetragonal phase의  $\text{ZrO}_2$ 로 되기 때문이라고 생각된다.

한편 황산으로 처리한 경우에는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 600°C까지 무정형으로 존재하였으며 650°C에서 tetragonal phase가 나타나기 시작하여 700

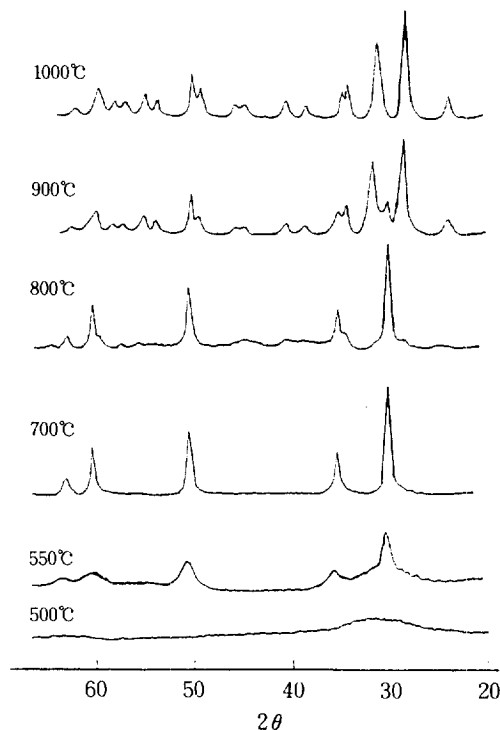


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of  $25\text{-Ni(OH)}_2 \cdot \text{Zr(OH)}_4$  decomposed at various temperatures.

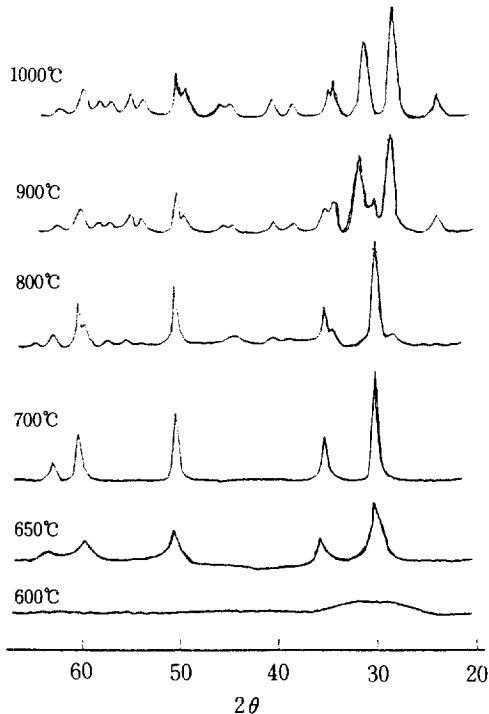


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of 25- $\text{Ni(OH)}_2$ - $\text{Zr(OH)}_4/\text{SO}_4^{2-}$  decomposed at various temperatures.

℃까지 존재하였다. 이 시료에서도 황산이온으로 처리하지 않은 시료에 비하여 무정형에서 tetragonal phase로 전이하는 온도가 100℃ 높다. 800℃에서 monoclinic phase가 나타나기 시작하여 tetragonal phase와 monoclinic phase가 900℃까지 공존하였고, 1000℃에서는 monoclinic phase만이 관찰되었다.  $\text{NiO}$ 의 함량이 30 mole %보다 작은 공침전물에서는  $\text{Ni(OH)}_2$ 의 hexagonal phase와  $\text{NiO}$ 의 cubic phase가 관찰되지 아니하였다. 그러나 니켈함량이 많은 60- $\text{Ni(OH)}_2$ - $\text{Zr(OH)}_4$ 에서는 시료가 분해되기 전에는  $\text{Ni(OH)}_2$ 의 hexagonal phase가 나타났으며 조성된 시료에서는  $\text{NiO}$ 의 cubic phase가 나타났다.

### 3-3. 열적 성질

여러가지 시료의 DTA 곡선을 Fig. 7에 나타내었다.  $\text{Zr(OH)}_4$ 의 경우에는 흡착된 물과 수화된 물의 탈수에 의한 흡열피크가 30-180℃에서 나타났으며 430-470℃ 사이에서 무정형에서 tetragonal phase로의 상전이에 의한 발열피크가 나타났다. 이것은

Livage[17]의 보고와 잘 일치한다. 그러나  $\text{Zr(OH)}_4/\text{SO}_4^{2-}$ 의 경우에는 무정형에서 tetragonal phase로의 상전이에 의한 발열피크가 순수한  $\text{Zr(OH)}_4$ 에 비하여 약 200℃ 높은 600-670℃ 사이에 나타났으며, 이 결과는 X-선 회절실험의 결과와 잘 일치한다. 그리고 700-740℃에서 결합된 황산이온의 분해로 인하여  $\text{SO}_2$  기체가 방출되었으며 이로 인한 흡열피크가 나타났다. 이 사실은 Jin 등[18]이 황산이온으로 처리한 산화철의 열적 연구에서 얻은 결과와 아주 유사하다. 이 사실로부터 황산이온으로 처리한 시료는 700℃ 이하의 온도에서는 황산이온이 분해되지 않고 결합된 상태로 존재함을 알 수 있다.

한편 25- $\text{Ni(OH)}_2$ - $\text{Zr(OH)}_4$ 의 경우에는 탈수에 의한 흡열피크 외에 240-330℃에서  $\text{Ni(OH)}_2$ 의 분해에 의한 흡열피크가 나타났다.  $\text{Ni(OH)}_2$ 의 분해는 230℃에서 시작된다고 보고되어 있다[19]. 본 연구에서도 Fig. 7에서 보는 바와 같이 230-330℃에서 순수한  $\text{Ni(OH)}_2$ 의 분해에 의한 흡열피크가 나타났다. 그리고  $\text{ZrO}_2$ 가 무정형에서 tetragonal phase로의 전이로 말미암은 발열피크는 순수한  $\text{ZrO}_2$ 보다 약 100℃ 높은 520-580℃에서 나타났다. 이와

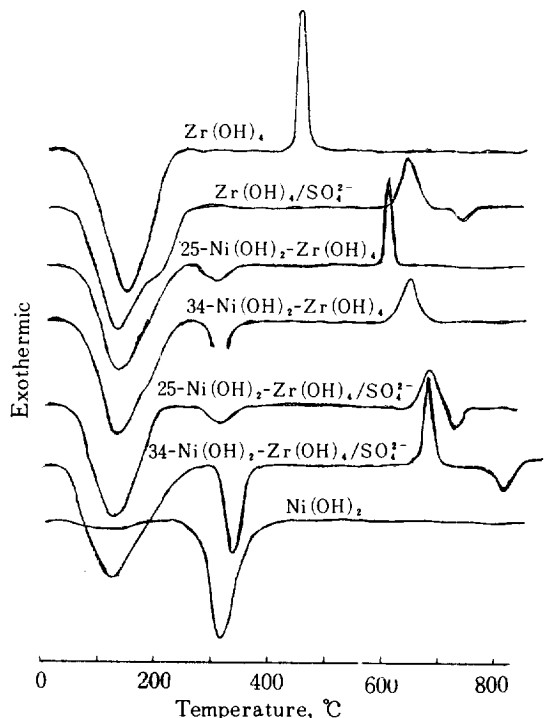


Fig. 7. DTA curves of precipitates.

같이 NiO의 성분이 존재함으로 말미암아 전이온도가 높은 온도로 이동하는 것은 X-선 회절 실험결과에서도 언급한 바와 같이 NiO가  $ZrO_2$ 에 용해되어 고용체를 형성하다가, 다시 분해되어 tetragonal phase의  $ZrO_2$ 로 되기 때문이라고 생각된다. 이를 더욱 뒷받침하는 것은 Fig. 7에서 보는 바와 같이 NiO 함량이 더 많은  $34-Ni(OH)_2-Zr(OH)_4$ 에서는 전이온도가 더 높은 온도( $600-670^\circ C$ )로 이동한 사실이다.  $Mg(OH)_2-Zr(OH)_4$ 의 경우에도 MgO의 함량이 많을수록 전이온도가 높은 온도로 이동하는 것을 보고하였다[17].

$25-Ni(OH)_2-Zr(OH)_4/SO_4^{2-}$  경우에는 황산이온을 처리하지 않은 시료에 비하여 전이온도가 약  $120^\circ C$  높은  $640-690^\circ C$ 에서 발열피크가 나타났으며 또한  $700-760^\circ C$ 에서 결합된 황산이온의 분해로 말미암은 흡열피크가 나타났다. NiO의 함량이 더 많은  $34-Ni(OH)_2-Zr(OH)_4/SO_4^{2-}$  경우에는 상전이 온도가 황산이온을 처리하지 않은 시료보다 약  $35^\circ C$  높은  $650-710^\circ C$ 에서 발열피크가 나타났다. 그러나 결합된 황산이온의 분해로 말미암은 피크는  $760-840^\circ C$ 에서 나타났다. NiO의 함량이 많을수록 결합된 황산이온의 분해온도가 약간 높다는 것은 황산이온이 NiO와 결합하는 분율이 많아지기 때문이라 생각된다. 황산니켈의 분해온도가  $840^\circ C$ 로 보고되어 있으며[20], 이것은 NiO의 함량이 클수록 결합된 황산이온의 분해온도가  $840^\circ C$ 에 가까워지는 것과 연관되는 것 같다. 황산이온으로 처리된 시료를  $400^\circ C$ 에서 1.5시간 동안 소성한 후에 황의 함량을 정량한 결과  $SO_3$ 양으로 3-4 wt %였다.

### 3-4. 산 성질

흡착된 pyridine의 적외선 spectrum에 의하여 Lewis산과 Brönsted산을 구별할 수 있음이 보고되어 있다[21].  $ZrO_2/SO_4^{2-}$ 에 흡착된 pyridine의 적외선 spectra를 Fig. 8에 나타내었다. 얇은 wafer ( $8 mg/cm^2$ )를 적외선 기체 cell 속에 넣은 다음  $300^\circ C$ 에서 1.5시간 진공시키고 실온까지 냉각시켜 pyridine 증기를 10분 동안 wafer에 접촉시켰다. 흡착되지 않고 cell 속에 남아있는 증기나 물리적으로 흡착된 pyridine을 제거하기 위하여  $200^\circ C$ 에서 1시간 동안 진공시킨 다음 실온에서 적외선 spectrum을 기록하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이  $1543 cm^{-1}$ 에

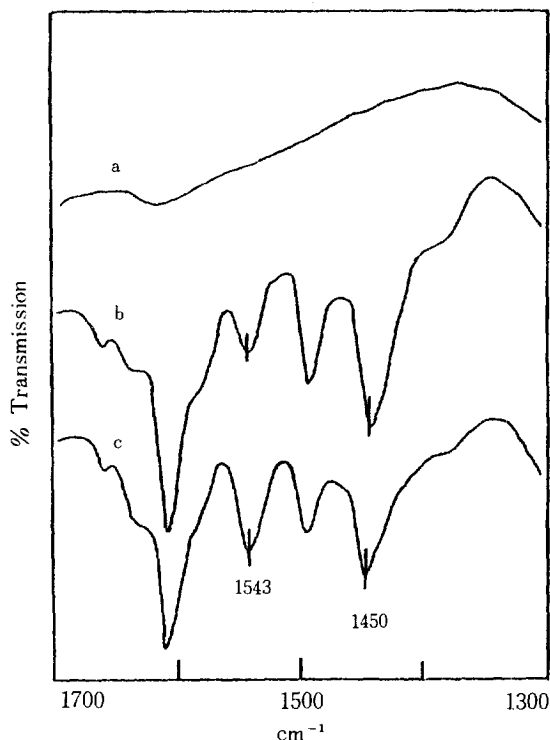
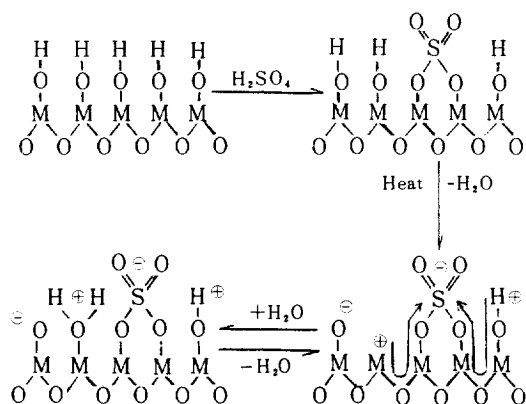


Fig. 8. Infrared spectra of pyridine adsorbed on  $ZrO_2/SO_4^{2-}$ : (a) back ground of  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  after evacuation at  $300^\circ C$  for 1.5hr, (b) pyridine adsorbed on (a), (c) after adding water vapor and then evacuated at room temperature.

Brönsted 산에 흡착된 pyridinium ion의 band와  $1450 cm^{-1}$ 에 Lewis 산에 흡착된 band가 관찰되었으므로,  $ZrO_2/SO_4^{2-}$ 는 Brönsted 산과 Lewis 산을 동시에 가지고 있음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 8의 spectrum에서 보는 바와 같이, pyridine이 흡착된 wafer에 수증기를 조금 가했더니 Lewis 산에 흡착된  $1450 cm^{-1}$ 의 band는 조금 감소하였고, 동시에 Brönsted 산에 흡착된  $1543 cm^{-1}$ 의 band는 증가하였다. 이 사실은 Fig. 9에서 볼 수 있는 바와 같이, 물을 첨가함으로 물이 Lewis 산에 흡착되어 Lewis 산이 Brönsted 산으로 전환되었음을 말하여 준다.  $25-NiO-ZrO_2/SO_4^{2-}$  시료에 pyridine을 흡착시킨 후 얻은 적외선 spectra도  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  경우와 유사한 결과를 보여 주었다.

시료의 산세기의 측정은 Hammett 지시약을 사용하여 흡착된 지시약의 색깔변화를 관찰함으로



**Fig. 9. A model of acid sites generated by the modification with sulfate ion.**

가능하다[22]. 황산이온으로 시료의 표면을 변화시킬 때 산의 세기가 어떻게 변화되는가를 Hammett 지시약을 사용하여 알아 보았다.  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  경우에는 NiO의 함량이 많으면 흡착된 지시약의 색깔의 변화를 볼 수 없으므로 NiO의 함량이 적은 5-NiO- $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 를 사용하였다. 그 결과를 Table 1에 실었다. 이 Table에서 +는 지시약의 염기형의 색깔이 공액산형의 색깔로 변화되었음을 뜻한다.

황산이온으로 처리하지 않은 순수한  $\text{ZrO}_2$ 의 산의 세기는  $H_0 \leq -3.0$ 으로 나타났으나,  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 와  $5\text{-NiO-ZrSO}_4/\text{SO}_4^{2-}$ 의 산의 세기는  $H_0 \leq -14.5$ 로 나타났다. 즉, 시료표면을 황산이온으로 처리함으로써 산의 세기가  $H_0$  scale로 약 11단위 증가되었음을 알 수 있다. 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의 산세기는  $H_0 = -11.93$ 이며 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 보다 더 센 산을 초강산이라 부른다[23].  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 와  $5\text{-NiO-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 는 분명히 고체 초강산이며 산의 세기는 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 보다  $H_0$  scale로 약 3단위 증가되었다. 황산이온으로 처리한 시료가 초강산으로 작용하는 것은 Fig. 9에서 보는 것과 같이 결합된 황산이온의  $S=0$  결합의 inductive effect에 의하여 금속이온 주위의 전자 밀도와 표면수산기의  $-O-H$  결합의 전자 밀도가 감소하기 때문이다.

### 3 - 5. 표면적

시료의 표면적은 촉매성질에 중요한 역할을 하므로 BET 방법에 의한 몇가지 시료의 비표면적을 Table 2에 실었다. 공침전법으로 만들어진 시료의 경우에는 NiO의 함량이 25%인 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>가 가장 컸으며, 그리고 황산이온으로 처리된 시료가

**Table 1. Acid strengths of samples modified with sulfate ion.**

Hammett Indicator	pK <sub>a</sub> value of Indicator	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	5-NiO-ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	ZrO <sub>2</sub>
Dicinnamalacetone	- 3.0	+	+	+
Benzalacetophenone	- 5.6	+	+	-
Anthraquinone	- 8.2	+	+	-
Nitrobenzene	- 12.4	+	+	-
2, 4-Dinitrofluorobenzene	- 14.5	+	+	-

**Table 2. Specific surface areas of some samples(m<sup>2</sup>/g).\***

Sample without $\text{SO}_4^{2-}$	Surface area	Sample with $\text{SO}_4^{2-}$	Surface area
ZrO <sub>2</sub>	94.5	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	136.8
5-NiO-ZrO <sub>2</sub>	132.4	5-NiO-ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	181.6
25-NiO-ZrO <sub>2</sub>	186.4	25-NiO-ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	230.1
60-NiO-ZrO <sub>2</sub>	95.1	60-NiO-ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	139.7
NiO	39	NiO/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	64

\*Surface area was measured after evacuation at 400°C for 1.5 hr.

처리되지 않은 시료에 비하여 월등히 컸다. 황산이온으로 처리하면 비표면적이 커지는 것은 지금 현재로서는 확실하지 않으나 산화물 표면에 황산이온이 Fig. 9 에서와 같이 결합하므로 표면에 새로운 결합의 형성과 황산이온의 존재로 흡착 site가 많이 증가되기 때문이라고 생각된다. Wang[24] 등은  $\text{SnO}_2$ 를 황산이온으로 처리하던 처리하지 않은 시료에 비하여 표면적이 약  $50\text{m}^2/\text{g}$  정도 증가함을 보고하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 적외선 spectra의 연구에서 황산이온은  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  및  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Zr}(\text{OH})_4$  중에 있는 표면수산기를 치환하여 결합을 형성하였다.
2. 황산이온으로 처리한  $\text{ZrO}_2$ 는 순수한  $\text{ZrO}_2$ 에 비하여 무정형에서 tetagonal phase로 되는 전이온도가 약  $200^\circ\text{C}$  높았으며, 이는 황산이온이  $\text{ZrO}_2$ 의 표면에 강하게 결합하고 있기 때문이다.
3. 공침전으로 만든  $\text{NiO-ZrO}_2$ 에서는  $\text{NiO}$ 가  $\text{ZrO}_2$ 에 용해되므로  $\text{ZrO}_2$ 의 전이온도가 높은 온도 쪽으로 이동하였으며,  $\text{NiO}$ 의 함량이 많을수록 많이 이동되었다.
4. 황산이온으로 처리된 시료는 새로운 결합의 형성과 황산이온의 존재로 말미암아 비표면적이 많이 증가되었다.
5. 결합된 황산이온은  $700^\circ\text{C}$  이하에서는 분해되지 않았으며,  $\text{NiO}$ 의 함량에 따라  $700\text{-}840^\circ\text{C}$  사이에서 분해되어  $\text{SO}_2$ 로 방출되었다.

#### REFERENCES

1. Dzisko, V.A.: Proc. Intern. Congr. Catalysis 3rd, Amsterdam, I, No. 19 (1964).
2. Lee, B.Y., Inoue, Y. and Yasumori, I.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 13 (1981).
3. Lokteva, A.A., Erivanskaya, L.A. and Lunin, V.V.: Kinet. Katal., 22, 644 (1981).
4. Livage, J., Doi, K. and Mazieres, C.: J. Am. Ceram. Soc., 51, 349 (1968).
5. Gavalas, G.R., Phichitkul, C. and Voecks, G. E.: J. Catal., 85, 54 (1984).
6. Gavalas, G.R., Phichitkul, C. and Voecks, G. E.: J. Catal., 85, 65 (1984).
7. Bruce, L. and Mathews, J.F.: Appl. Catal., 4, 353 (1982).
8. Vannice, M.A.: Catal. Rev. - Science Eng., 14, 153 (1976).
9. Onishi, T., Abe, H., Maruya, K. and Domen, K.: J. Chem. Soc. Chem. Commun., 617 (1985).
10. Onishi, T., Abe, H., Maruya, K. and Domen, K.: J. Chem. Soc. Chem. Commun., 103 (1986).
11. Sohn, J.R. and Kim, H.J.: J. Catal., 101, 428 (1986).
12. Sohn, J.R., Kim, H.W. and Kim, J.T.: to be published in Korean J. Chem. Eng.
13. Parfitt, R.L. and Smart, R. St. C.: J. Chem. Soc. Faraday I, 73, 796 (1977).
14. Nakamoto, K.: "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3rd Ed., p. 241 John Wiley & Sons, New York, (1978).
15. Torralvo, M.J., Alario, M.A. and Soria, J.: J. Catal., 86, 473 (1984).
16. Clearfield, A.: Inorg. Chem., 3, 146 (1964).
17. Livage, J., Doi, K. and Mazieres, C.: J. Am. Ceram. Soc., 51, 349 (1968).
18. Jin, T., Machida, M. and Tanabe, K.: Inorg. Chem., 23, 4396 (1984).
19. Hüttig, G.F. and Pater, A.: Z. Anorg. Chem., 189, 183 (1930).
20. 玉虫文一, et al.: "理化学辞典", 岩波書店, p. 1427 (1971).
21. Parry, E.P.: J. Catal., 2, 371 (1963).
22. Hammett, L.P. and Deyrup, A.J.: J. Am. Chem. Soc., 54, 2721 (1932).
23. Olah, F.G.A., Prakash, G.K.S. and Sommer, J.: Science, 206, 13 (1979).
24. Wang, G.W., Hattori, H. and Tanabe, K.: Chem. Lett., 277 (1983).