

고려화학연구원 학술지, 화학공학회지, 한국화학공학회지, 한국화학공학회지, 한국화학공학회지, 한국화학공학회지, 한국화학공학회지, 한국화학공학회지, 한국화학공학회지, 한국화학공학회지

인산 또는 붕산으로 변화시킨 ZrO_2 촉매의 특성

손종락 · 김해원 · 배영일*

경북대학교 공과대학 공업화학과

*울산대학교 자연대학 화학과

(1989년 1월 25일 접수, 1989년 3월 30일 채택)

Characterization of ZrO_2 Catalyst Modified with Phosphoric Acid or Boric Acid

Jong Rack Sohn, Hae Won Kim, and Young Il Pae*

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701 Korea

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

(Received 25 January 1989; accepted 30 March 1989)

요 약

$ZrOCl_2$ 용액으로부터 $Zr(OH)_4$ 침전물을 만들고 이어서 인산이나 붕산으로 표면을 변화시켜 ZrO_2/PO_4^{3-} 및 ZrO_2/BO_3^{3-} 촉매를 각각 제조하였다. 이들 촉매의 특성을 적외선 spectra, X-선 회절 및 시차열분석으로 조사하였다. 그 결과 순수한 ZrO_2 에 비하여 산으로 표면이 변화된 ZrO_2 촉매는 무정형에서 tetragonal phase로 전이되는 온도가 150-200°C 정도 높았으며 비표면적도 약 40-50 m²/g 정도 증가하였다. 그리고 산의 세기도 Ho scale로 2, 6-5, 2단위 증가하였다.

Abstract— ZrO_2/PO_4^{3-} and ZrO_2/BO_3^{3-} catalysts were prepared by precipitation from the solution of zirconium oxychloride followed by modification with phosphoric acid and boric acid, respectively. The characterization of prepared catalysts was examined by infrared spectra, X-ray diffraction and differential thermal analysis. On the basis of the results obtained from X-ray diffraction and DTA for ZrO_2 modified with acids, the transition temperature from amorphous to tetragonal phase was high by 150-200°C and the specific surface area increased by about 40-50 m²/g, as compared with pure ZrO_2 . The acid strength of modified catalysts increased by 2.6-5.2 unit as Ho scale.

1. 서 론

촉매활성은 촉매의 제조방법이나 처리조건에 의하여 많은 영향을 받는다는 것이 알려져 있다[1-3]. 이것은 촉매의 물리적 또는 화학적인 구조가 촉매의 제조방법에 따라 다를 뿐만 아니라 촉매 표면에 흡착된 화학종이 촉매활성에 많은 영향을 주기 때문이다. Alumina를 붕산으로 처리하면 Brönsted 산이 많이 생성되며 toluene의 불균일화 반응이 Brönsted 산에 의하여

carbonium ion mechanism을 따라 진행한다고 보고되어 있다[4]. Okazaki 등은 TiO_2 를 육플루오르화 아세톤으로 처리한 결과 1-butene의 이성화 활성이 크게 증가되었음과 TiO_2 표면과 육플루오르화 아세톤과의 상호작용에 의하여 생성된 Brönsted 산이 활성점임을 밝혔다[5].

Tanabe 등은 여러가지 산화물의 표면을 SbF_5 , NH_4F , FSO_3H , $SbCl_5$ 및 FSO_3H-SbF_5 로 처리하여 고체초강산을 만들었으며 이들 촉매를 butane과

pentane의 골격이성화반응에 사용한 결과 선택성 및 활성이 크게 증가함을 보고하였다[6-8]. Stöcker는 ZrO_2 를 H_2SO_4 와 SbF_5 로 처리하여 만든 촉매가 n-butene을 isobutene으로 만드는데 유효함을 보고하였다[9]. 최근 TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 의 산화물을 황산으로 처리하면 고체초강산이 되며, 이들 촉매는 2-propanol의 탈수반응, butane의 골격이성화반응, hexane의 dehydrocyclization 반응, toluene의 acylation 반응, cyclopropane의 이성화반응 2-butanol의 탈수반응, toluene의 alkylation 반응 등에 활성이 있음이 보고되었다[10-21]. Choi 등은 ZrO_2 계의 전기전도도를 산소압력과 온도의 함수로 측정하여 전기전도 메커니즘과 이 계의 결함구조가 금속공위임을 밝혔다[22, 23]. 일반적으로 촉매활성은 이러한 결함구조와 관계가 있다.

최근 Sohn 등은 ZrO_2 , $NiO-ZrO_2$ 및 $NiO-TiO_2$ 를 황산으로 처리하여 표면을 변화시킨 후 이들 시료의 특성과 ethylene의 dimerization 및 n-butene의 isomerization 반응에 대한 촉매활성을 연구하여 보고하였다[24-28]. 본 연구에서는 계속적인 연구의 일환으로 ZrO_2 를 인산 및 붕산으로 처리하여 표면을 변화시키고 이들 촉매의 특성을 산세기의 측정, 적외선 스펙트라, X-선 회절 및 열분석 등으로 조사하였다.

2. 실험

$Zr(OH)_4$ 침전물은 zirconium oxychloride 수용액에 암모니아수를 pH가 약 8이 될 때까지 서서히 가하여 제조되었다. 얻어진 침전물을 염소 이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척한 후 실온에서 건조하고 분쇄하여 100 mesh 이하로 하였다. 분쇄된 시료 2g을 여과지 위에 놓은 후 농도 1N의 인산 및 붕산 30ml를 각각 부어 공기중에 건조한 후 400-900°C에서 1.5시간 소성함으로 ZrO_2 의 표면을 산으로 변화시켰다. $Zr(OH)_4$ 침전물을 H_3PO_4 및 H_3BO_3 용액으로 처리한 시료를 $Zr(OH)_4/PO_4^{-3}$ 및 $Zr(OH)_4/BO_3^{-3}$ 로 각각 표시하였고, 이들을 다시 소성한 시료를 ZrO_2/PO_4^{-3} 및 ZrO_2/BO_3^{-3} 로 각각 표시하였다.

각 시료의 산의 세기는 일련의 Hammett 지시약을 사용하여 정성적으로 측정되었다. 즉 시료를 유리관에 넣은 후 400°C에서 1.5시간 진공한 후 실온까지 냉각시킨다. 건조된 질소기류하에서 이들 시료에 무수 벤젠 용액에 용해된 지시약을 떨어뜨려 흡착된 지시약의 변

색을 관찰함으로 산의 세기를 측정하였다.

적외선 스펙트럼은 여러 온도에서 소성된 시료에 KBr을 혼합하여 얇은 wafer를 만들어 실온에서 측정되었다. 사용한 기기는 Bruker FTIR spectrometer이며 측정범위는 4000-400 cm^{-1} 였다. X-선 회절 pattern은 Jeol Model JDX-88 회절기로 800 cps와 30 kV에서 니켈 filter와 구리 target를 사용하여 얻어졌다. 시료의 열분석은 Rigaku Thermoflex로 공기중에서 행하였으며 승온속도는 1분당 5°C였다. 시료의 표면적은 -196°C에서 질소를 흡착시켜 BET 식을 이용하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 적외선 spectra

ZrO_2 를 인산으로 처리하여 표면을 변화시켰다. 그 결과의 적외선 spectra를 Fig.1에 나타내었다.

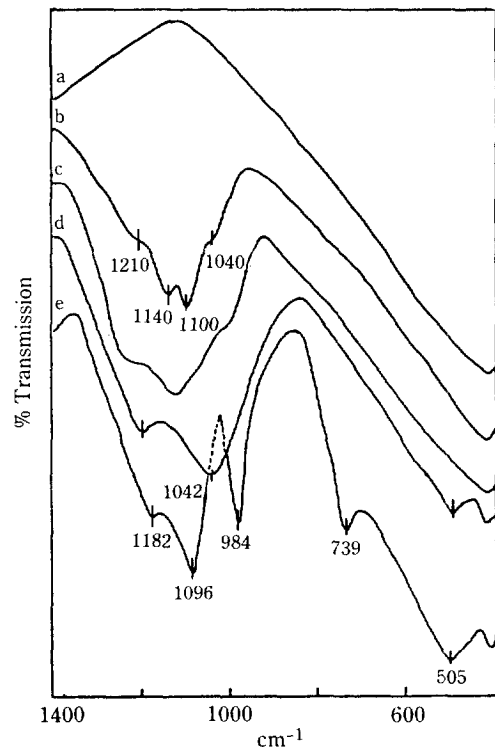
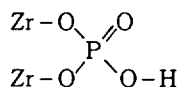


Fig. 1. Infrared spectra of ZrO_2/PO_4^{-3} : (a) background of $Zr(OH)_4$, (b) $Zr(OH)_4$ modified with H_3PO_4 followed by calcining at 400°C, (c) 600°C, (d) 800°C, (e) 900°C for 1.5 hr, respectively.

400°C에서 1.5시간 소성시킨 후의 시료에서는 1210, 1140, 1100 및 1040 cm^{-1} 에 흡착된 인산기에 의한 흡수 band를 볼 수 있다. 1210 cm^{-1} 에 나타나는 band는 P-O-H in-plane deformation에 의한 것이며, 1140 cm^{-1} 의 band는 P=O stretching에 의한 것이다. 그리고 1100 및 1040 cm^{-1} 에 나타나는 흡수 band는 “degenerate” 된 P-O stretching에 의한 것이므로[29], 인산은 촉매표면에 다음과 같이 두 자리로 배위되어 있다고 추측된다.



그러나 위 시료를 800-1000°C에서 소성하였을 때는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 1042, 984 및 739 cm^{-1} 등에 새로운 흡수 band가 나타나는 등 많은 변화를 볼

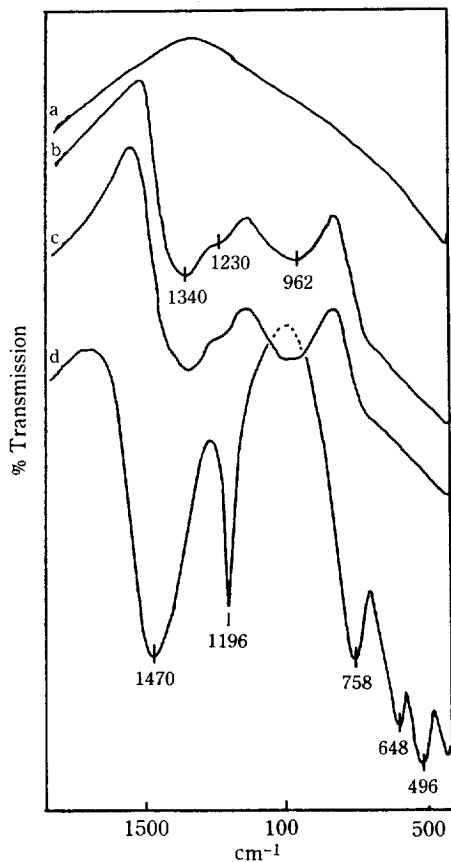


Fig. 2. Infrared spectra of ZrO_2/BO_3^{-3} : (a) background of $Zr(OH)_4$, (b) $Zr(OH)_4$ modified with H_3BO_3 followed by calcining at 400°C, (c) 600°C, (d) 900°C for 1.5 hr, respectively.

수 있다. 이는 높은 온도에서 소성됨으로 ortho 인산이 pyro 인산과 meta 인산으로 변화되기 때문이다 [30]. 이 결과는 전보[24]에서 황산으로 처리된 시료의 경우 760°C 부근에서 SO_4 로 분해되어 흡착된 황산기가 없어지는 것과는 많이 다르다.

붕산으로 표면을 변화시킨 ZrO_2 의 적외선 spectra를 Fig. 2에 나타내었다. 400°C에서 소성한 시료에서는 1500-900 cm^{-1} 사이에 넓은 흡수 band가 나타났다. 이들 band는 BO_3 단위의 B-O 신축진동에 의한 흡수 band이다[31]. 그러나 900°C에서 소성하였을 경우에는 새로운 흡수 band가 많이 나타났고 흡수 band의 모양이 많이 예리해졌고 흡수위치도 많이 다르게 나타났다. 이는 높은 온도에서 표면에 흡착된 붕산이 B_2O_3 의 산화물로 변화했기 때문이다. 758 cm^{-1} 에 나타난 흡수 band는 B-O network의 B-O-B bending 진동에 의한 것이다[31].

3-2. X-선 회절 pattern

인산이나 붕산으로 처리한 시료와 처리하지 않은 시료를 비교하기 위하여 우선 처리하지 않은 $Zr(OH)_4$ 의 소성온도에 따른 X-선 회절 pattern을 Fig. 3에 나타내었다. ZrO_2 는 400°C의 소성온도까지는 무정형으로 존재하였으나 450°C에서 tetragonal phase로 변화하였

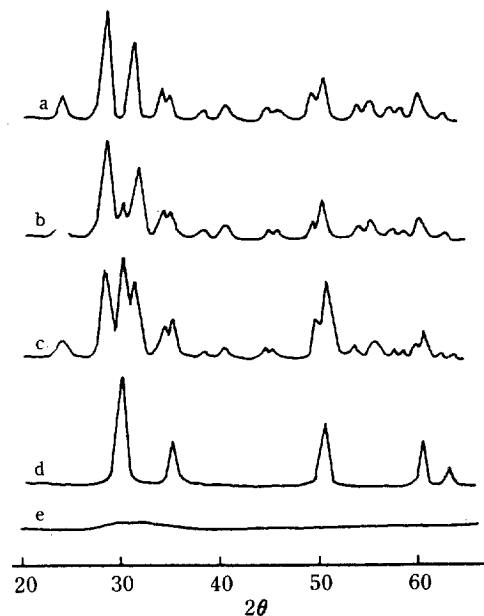


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $Zr(OH)_4$ calcined at (a) 800°C, (b) 700°C, (c) 600°C, (d) 450°C, and (e) 400°C.

다[32]. 그러나 소성온도가 증가함에 따라 tetragonal phase는 다시 monoclinic phase로 변하기 시작하여 600-700°C에서는 두가지 phase가 공존하였으며, 800°C에서는 완전히 monoclinic phase만이 존재하였다.

한편 인산으로 처리한 시료의 경우에는 순수한 ZrO_2 와는 많은 차이가 나타났으며 Fig. 4에서 보는 바와 같이 550°C까지는 무정형으로 존재하였으며 600°C에서 tetragonal phase가 소량 나타나기 시작하였다. 그리고 온도가 높을수록 tetragonal phase의 양이 증가하였으며 900°C까지 tetragonal phase만이 존재하였다. 이는 순수한 ZrO_2 나 전보[24]에서 보고한 황산으로 처리한 시료에서처럼 monoclinic phase로의 상전이는 일어나지 아니하였다. 이와 같은 차이는 황산으로 처리한 시료의 경우에는 700°C 이상에서 흡착된 황산기가 분해되어 없어지므로 700°C 이상의 온도에서 monoclinic phase로의 전이가 쉽게 일어나기 때문이고 인산으로 처리한 경우에는 Fig. 1의 적외선 spectra에서 보는 바와 같이 900°C의 높은 소성온도에서도 pyro 인산이나 meta 인산으로 존재하기 때문에 이들의 존재가 monoclinic phase로의 전이를 억제하기 때문으로 생각된다.

붕산으로 처리한 ZrO_2 의 소성온도에 따른 X-선 회절 pattern을 Fig. 5에 나타내었다. 소성온도 600°C까지는 무정형으로 존재하였으며 650-800°C 사이에는 tetragonal phase의 ZrO_2 와 소량의 monoclinic phase의 ZrO_2 가 공존하다가 소성온도가 증가함에 따

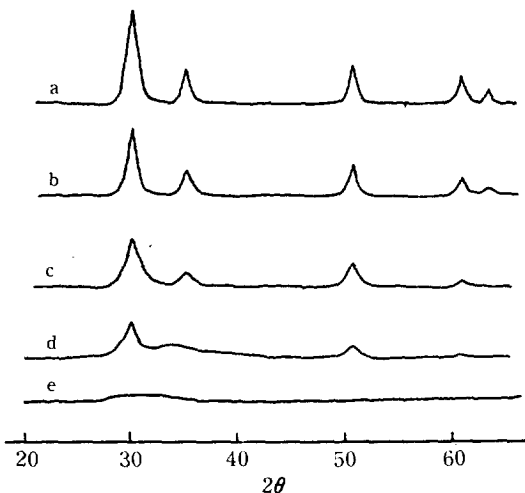


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $Zr(OH)_4$ modified with H_3PO_4 followed by calcining at (a) 900°C, (b) 800°C, (c) 700°C, (d) 600°C, and (e) 550°C.

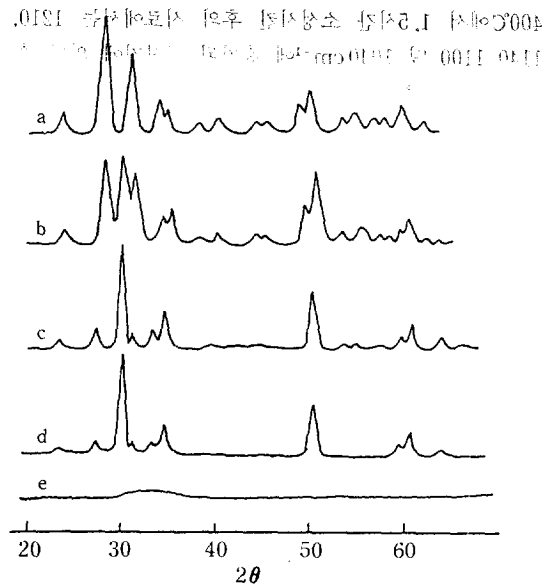


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of $Zr(OH)_4$ modified with H_3BO_3 followed by calcining at (a) 900°C, (b) 800°C, (c) 700°C, (d) 650°C, and (e) 600°C.

라 tetragonal phase의 ZrO_2 는 거의 monoclinic phase의 ZrO_2 로 전이되었다. 이 결과는 인산으로 처리한 시료의 경우와는 많은 차이가 있다. 인산으로 처리한 시료에서는 900°C의 소성온도에서도 monoclinic phase의 ZrO_2 는 관찰되지 아니하였으나 붕산으로 처리한 경우에는 650°C의 소성온도에서도 Fig. 5에서 보는 바와 같이 monoclinic phase의 ZrO_2 가 생성되었다. 즉 ZrO_2 시료속에 붕산이 존재하므로 ZrO_2 의 tetragonal phase로부터 monoclinic phase로의 전이를 촉진시킨다는 것을 알 수 있다.

3-3. 열적 성질

여러가지 시료의 DTA 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. $Zr(OH)_4$ 의 경우에는 흡착된 물과 수화된 물의 탈수에 의한 흡열 peak가 30-180°C에서 나타났으며 430-470°C 사이에 무정형에서 tetragonal phase로의 상전이에 의한 발열 peak가 나타났다. 이것은 Livage 등[33]의 보고와 잘 일치한다. 그러나 인산으로 처리된 시료에서는 무정형에서 tetragonal phase로의 상전이에 의한 발열 peak가 순수한 $Zr(OH)_4$ 에 비하여 약 150°C 높은 590-680°C 사이에 약하게 나타났으며, 이 결과는 X-선 회절실험의 결과와 잘 일치한다. 그리고 붕산으로 처리한 경우에는 630-700°C에서 무정형으로

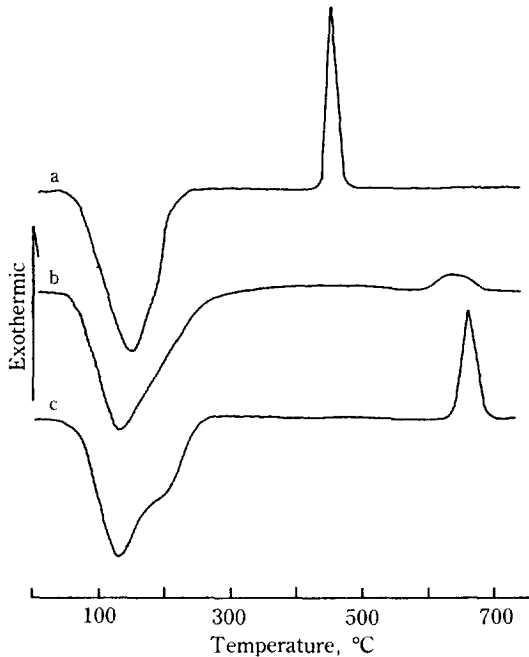


Fig. 6. DTA curves of (a) $Zr(OH)_4$, (b) $Zr(OH)_4/PO_4^{3-}$, and (c) $Zr(OH)_4/BO_3^{3-}$.

부터 상전이에 의한 발열 peak가 다소 크게 나타났다.

3-4. 산의 세기와 표면적

시료의 산의 세기의 측정은 Hammett 지시약을 사용하여 촉매표면에 흡착된 지시약의 색깔의 변화를 관찰함으로써 가능하다[34]. 인산 및 붕산으로 시료의 표면을 변화시킬 때 산의 세기가 어떻게 변화되는가를 Hammett 지시약을 사용하여 알아 보았으며, 그 결과를 Table 1에 실었다. 이 Table에서 +는 지시약의 염기형의 색깔이 공액산형의 색깔로 변화되었음을 뜻한

Table 1. Measurement of the acid strength of ZrO_2 modified with acids

Hammett indicator	pka value of the indicator	ZrO_2/PO_4^{3-}	ZrO_2/BO_3^{3-}	ZrO_2
Dicinnamalacetone	-3.0	+	+	+
Benzalacetophenone	-5.6	+	+	-
Anthraquinone	-8.2	+	-	-
Nitrobenzene	-12.4	-	-	-
2,4-Dinitrofluorobenzene	-14.5	-	-	-

Table 2. Specific surface area of catalysts (m^2/g)

Catalyst	Surface area
ZrO_2	94.5
ZrO_2/PO_4^{3-}	142.2
ZrO_2/BO_3^{3-}	135.6

다. 산으로 처리하지 않은 순수한 ZrO_2 의 산의 세기는 $Ho \leq -3.0$ 으로 나타났으나, ZrO_2/PO_4^{3-} 와 ZrO_2/BO_3^{3-} 의 산의 세기는 각각 $Ho \leq -8.2$ 및 $Ho \leq -5.6$ 으로 나타났다. 즉 시료의 표면을 인산으로 처리함으로써 산의 세기가 Ho scale로 5.2단위 증가하였으며 붕산으로 처리하였을 경우에는 2.6단위 증가하였다.

산으로 처리한 시료와 순수한 ZrO_2 의 표면적을 $-196^\circ C$ 에서 질소기체를 흡착시켜 BET 방법에 의하여 측정하였다. 그 결과를 Table 2에 실었다. 여기서 모든 시료의 표면적은 $400^\circ C$ 에서 1.5시간 진공한 후에 측정되었다. 순수한 ZrO_2 에 비하여 산으로 처리한 시료의 표면적이 월등히 큼을 알 수 있다. 이와 같이 산을 처리함으로써 표면적이 커지는 것은 산화물 표면에 음이온이 강하게 결합하므로 표면에 새로운 결합이 형성되고 이것이 높은 소성온도에서 산화물의 소결현상을 방지하기 때문이라 생각된다[24]. ZrO_2 나 SnO_2 를 황산이나 chromate로 처리하면 처리하지 않은 시료에 비하여 표면적이 많이 증가한다는 것이 보고되어 있다 [27, 35, 36].

4. 결 론

인산이나 붕산으로 처리한 ZrO_2 는 순수한 ZrO_2 에 비하여 무정형에서 tetragonal phase로 전이되는 온도가 약 $150-200^\circ C$ 높았다. 그러나 ZrO_2/PO_4^{3-} 경우에는 소성온도 $900^\circ C$ 까지 tetragonal phase만이 존재하는 반면 ZrO_2/BO_3^{3-} 경우에는 $650^\circ C$ 의 비교적 낮은 소성온도에서도 monoclinic phase의 ZrO_2 가 존재하였다. ZrO_2/PO_4^{3-} 의 산의 세기는 $Ho \leq -8.2$ 이고 ZrO_2/BO_3^{3-} 의 산의 세기는 $Ho \leq -5.6$ 이었으며 순수한 ZrO_2 에 비하여 Ho scale로 2, 6-5, 2단위 증가하였으며 두 시료 모두 표면적이 순수한 ZrO_2 에 비하여 $40-50 m^2/g$ 증가하였다. $900^\circ C$ 의 소성온도에서 ZrO_2/PO_4^{3-} 의 표면 화학종은 pyro 인산이나 meta 인산으로 존재하였고 ZrO_2/BO_3^{3-} 의 경우에는 B_2O_3 로 존재하였다.

REFERENCES

1. Morikawa, K., Shirasaki, T., and Okada, M.: *Advan. Catal.*, **20**, 97 (1969).
2. Morikawa, K. and Nozaki, F.: *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Section*, **64**, 898, 1562, 1568 (1961).
3. Sohn, J.R. and Ri, D.J.: *J. Korean. Inst. Chem. Eng.*, **21**, 305 (1983).
4. Izumi, Y. and Shiba, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1797 (1964).
5. Okazaki, S. and Kurosaki, A.: *Chem. Lett.*, 751 (1978).
6. Takahashi, O., Yamaguchi, T., Sakuhara, T., Hattori, H., and Tanabe, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 1807 (1980).
7. Tanabe, K. and Hattori, H.: *Chem. Lett.*, 625 (1976).
8. Hattori, H., Takahashi, O., Takagi, M., and Tanabe, K.: *J. Catal.*, **68**, 132 (1981).
9. Stöcker, M.: *J. Mol. Catal.*, **29**, 391 (1985).
10. Kurosaki, A. and Okazaki, S.: *Nippon Kagaku Kaishi*, 1816 (1976).
11. Hino, M. and Arata, K.: *Chem. Lett.*, 477 (1979).
12. Hino, M. and Arata, K.: *ibid.*, 1259 (1979).
13. Hino, M. and Arata, K.: *ibid.*, 1479 (1980).
14. Wang, G.W., Hattori, H., and Tanabe, K.: *ibid.*, 277 (1983).
15. Hino, M. and Arata, K.: *ibid.*, 1483 (1985).
16. Hino, M. and Arata, K.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 851 (1980).
17. Hino, M. and Arata, K.: *ibid.*, 1148 (1979).
18. Hino, M. and Arata, K.: *ibid.*, 112 (1985).
19. Hino, M., Kobayashi, S., and Arata, K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6439 (1979).
20. Nagae, Y., Jin, T., Hattori, H., and Yamaguchi, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **58**, 916 (1985).
21. Kayo, A., Yamaguchi, T., and Tanabe, K.: *J. Catal.*, **83**, 99 (1983).
22. Cho, E.K., Chung, W.Y., Kim, K.H., Cho, S. K., and Choi, J.S.: *J. Korean Chem. Soc.*, **31**, 498 (1987).
23. Won, H.J., Park, S.H., Kim, K.H., and Choi, J.S.: *J. Phys. Chem. Solids*, **48**, 383 (1987).
24. Sohn, J.R., Kim, H.W., and Kim, J.T.: *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **24**, 521 (1986).
25. Sohn, J.R. and Kim, H.J.: *J. Catal.*, **101**, 428 (1986).
26. Sohn, J.R., Kim, H.W., and Kim, J.T.: *J. Mol. Catal.*, **41**, 375 (1987).
27. Sohn, J.R. and Kim, H.W.: *J. Mol. Catal.*, **52**, 361 (1989).
28. Sohn, J.R., Kim, H.W., and Kim, J.T.: *Korean J. Chem. Eng.*, **4**, 1 (1987).
29. Parfitt, R.L., Russell, J.D., and Farmer, V.C.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **72**, 1082 (1986).
30. Tada, A., Yoshida, M., and Hirai, M.: *J. Chem. Soc. Japan*, 1379 (1973).
31. Kamitsoo, E.I., Karakassides, M.A., and Chrysosikis, G.D.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 4528 (1986).
32. Torralvo, M.J., Alario, M.A., and Soria, J.: *J. Catal.*, **86**, 473 (1984).
33. Livage, J., Doi, K., and Maziers, C.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **21**, 349 (1968).
34. Hammett, L.P. and Deyrup, A.J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2721 (1932).
35. Wang, G.W., Hattori, H., and Tanabe, K.: *Chem. Lett.*, 277 (1983).
36. Hino, M. and Arata, K.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1355 (1987).