

고비표면적 지르코늄 산화물의 제조 및 특성 분석: pH 영향

정예슬 · 신재호[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2018년 12월 23일 접수, 2019년 1월 4일 수정본 접수, 2019년 1월 9일 채택)

Synthesis and Characterization of High Surface Area of Zirconia: Effect of pH

Ye-Seul Jeong and Chae-Ho Shin[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju-si,
Chungcheongbuk-do, 28644, Korea

(Received 23 December 2018; Received in revised form 4 January 2019; accepted 9 January 2019)

요 약

침전법으로 환류방법 또는 수열합성법을 이용하여 산-염기점을 갖는 고비표면적 지르코니아를 합성하였다. 제조된 지르코니아는 침전제로 수산화암모늄 수용액을 사용하여 Zr 용액의 pH를 2에서 10 범위 내에서 조절하였으며 질소흡착분석, X-선 회절분석(XRD), 이소프로판올 승온탈착법(IPA-TPD), 주사전자현미경 분석, X-선 광전자분광분석, 산-염기점 분석을 통해 IPA 분해반응의 촉매활성과 관련하여 특성분석을 수행하였다. 환류방법을 사용할 시, tetragonal 상이 높은 지르코니아를 얻기 위해서는 Zr 용액의 pH가 높아야 하며, pH 9 이상에서는 순수한 tetragonal 상의 지르코니아 합성이 가능하였다. 또한, 비표면적이 큰 지르코니아를 얻기 위해서는 높은 pH가 요구되었으며, pH 10에서 합성한 경우에는 600 °C에서 소성 후에도 260 m² g⁻¹의 높은 비표면적이 얻어졌다. 하지만 같은 조건 하에서 고압이 수반되는 수열합성에는 40 m² g⁻¹ 이하의 매우 낮은 비표면적을 보였으며, monoclinic 상의 지르코니아가 합성되었다. 고 비표면적 tetragonal 상의 지르코니아를 얻기 위해서는 용액의 pH가 가장 큰 영향을 미쳤으며, 용액의 pH와 무관하게 높은 압력이 필요한 수열합성에서는 monoclinic 지르코니아가 생성되었으며 상대적으로 비표면적이 낮게 나타났다. 높은 비표면적과 tetragonal 상을 갖는 지르코니아는 염기점에 비해 산점이 우세하여 IPA 분해반응에서 선택적 탈수반응만 진행되는 프로필렌만 생성되었다.

Abstract – High specific surface area zirconia with acid-basic property was synthesized by precipitation using reflux method or hydrothermal synthesis method using ammonium hydroxide solution as precipitant in the range of pH of Zr solution from 2 to 10. The prepared zirconia was characterized by the nitrogen adsorption, X-ray diffraction (XRD), isopropanol temperature programmed desorption (IPA-TPD), scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, and the catalytic activity in the IPA decomposition reaction was correlated with the acid-basic properties. When using reflux method, high pH of Zr solution was required to obtain high fraction of tetragonal zirconia, and pure tetragonal zirconia was possible at pH 9 or higher. High pH was required to obtain high specific surface area zirconia, and the hydrous zirconia synthesized at pH 10 had high specific surface area zirconia of 260 m² g⁻¹ even after calcination at 600 °C. However, hydrothermal synthesis with high pressure under the same conditions resulted in very low specific surface area below 40 m² g⁻¹ and monoclinic phase zirconia was synthesized. High pH of the solution was required to obtain high specific surface area tetragonal phase zirconia. In hydrothermal synthesis requiring high pressure, monoclinic zirconia was produced irrespective of the pH of the solution, and the specific surface area was relatively low. Zirconia with high specific surface area and tetragonal phase was predominantly acidic compared to basicity and only propylene, which was observed as selective dehydration reaction in IPA decomposition reaction, was produced.

Key words: Zirconia, PH effect, High specific surface area, Acidity, IPA decomposition

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chshin@chungbuk.ac.kr

*이 논문은 충남대학교 강용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

지르코늄 산화물(ZrO_2)은 높은 열저항성, 이온전도성 등의 성질을 함유하고 있어 고온 요업재료, 페인트, 첨가제, 연료전지에서 고체 electrolyte, 촉매 담체 등 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다[1-3]. 지르코니아는 합성조건 및 처리조건에 따라 알루미나, 실리카와 유사하게 입방정계(cubic), 정방정계(tetragonal), 단사정계(monoclinic), 사방정계(orthorhombic) 상태로 다양한 결정상을 간직할 수 있다[4]. 촉매 담체 또는 촉매로서의 널리 사용되는 실리카, 알루미나 및 실리카-알루미나와는 달리 지르코니아는 산-염기 성질을 동시에 함유하고 있으며, 산화성, 염기성 등의 독특한 성질로 인해 다양한 화학반응에 널리 사용되고 있다[3-7]. 지르코니아를 담체 또는 직접적인 촉매로 사용한 반응으로 이소부텐/이소부탄 합성을 위한 CO 수소화반응[8], HCFC-22 분해반응[9], 메탄산화반응[10-13], CS_2 를 H_2S 로의 수화분해반응[14] 등이 있으며, 이와 같은 다양한 반응에서 지르코니아는 독특한 반응 결과를 보여주고 있다.

지르코니아 합성에 있어서는 일반적인 분말 제조 방법으로는 지르코늄 질산염, 염화물 등의 전구체를 수용액으로 NH_4OH , $NaOH$, KOH , $NaHCO_3$, Na_2CO_3 등의 염기성 수용액 물질을 침전제로 사용하여 수화물로 침전시켜 제조하는 침전법[15-17]과 지르코늄 부톡사이드 또는 프로폭사이드의 수화분해반응을 이용하는 솔-겔 방법 등이 있다[12,18]. 이러한 합성 방법에 따라 지르코니아의 특성을 크게 변화시킬 수 있다. 예를 들어, NH_4OH 를 침전제로 사용하여 제조된 수화 지르코니아의 비표면적은 $100^\circ C$ 에서 건조 후 $400\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 의 높은 비표면적을 간직하였으며, $500^\circ C$ 에서 소성 후에도 $300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 이상의 비표면적을 유지할 수 있음을 보고된 바 있다[16-19]. 또한, 지르코늄 알콕사이드의 수화분해반응을 이용하여 초임계 건조방법으로 제조한 에어로젤 지르코니아는 $200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 정도의 비표면적을 유지할 수 있었으며[18], 비이온성 폴리에틸렌 계면활성제 존재 하에 일정한 중기공을 가지면서 비표면적 $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 총 기공부피 $3\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ 이상의 물성치를 갖는 지르코니아 합성도 가능하였다[19].

지르코니아의 비표면적 향상을 위한 다른 시도로는 결정상 입자를 작게 만들기 위한 시도로 간단한 실험변수라 할 수 있는 속성 시간 변화[20,21], 농도 변화[21], 속성온도[22] 등으로 조절 가능하였다. 하지만 속성시간이 경과함에 따라 비표면적이 감소하는 경향을 보여주었으며 $500^\circ C$ 에서 소성 후에도 수화 지르코니아와 비교하여 비표면적의 감소를 보여주었으나 큰 차이를 보이지는 않는다고 보고된 바 있다[17]. 또한, 지르코니아는 알루미나와는 달리 고온 열저항성이 다소 약한 상태로 보고되고 있으나 이러한 약점을 보완하기 위하여 지르코니아를 근간으로 다른 원소를 첨가하여 다양한 혼합산화물을 제조하여 독특한 물리화학적 성질을 변화시켜 사용하고 있다. 특히 지르코니아에 세리움을 첨가하여 독특한 Ce-Zr 산화물을 합성할 수 있으며 이는 산소저장능력(Oxygen Storage Capacity)을 향상시켜 환경정화촉매의 담체로 널리 사용되고 있다[23-25]. 이외에 Y[8,26], Ca와 Mg[27], Ba[28], Sn[29] 및 3가 이온을 갖는 Ga, Fe, Y, Gd 첨가[30], 4가 이온을 갖는 Ce와 Ge[31], Si[32,33] 첨가에 따른 지르코니아의 안정성에 대한 다양한 특성분석 및 안정성에 대한 연구가 보고된 바 있다.

지르코니아의 물성 변화를 위해 제조 시 조절할 수 있는 변수로는 지르코늄 염 또는 알콕사이드의 종류, 용액 농도[21], 염기성 침

전제의 종류[17], 용액 pH, 계면활성제 사용 유무, 제조 후 소성온도, 합성 시 환류 온도 및 시간 등 다양한 실험 변수가 존재한다. 본 연구에서는 지르코늄 질산화물의 수용액으로부터 수산화암모늄 용액을 침전제로 하여 pH를 변화시켜 환류방법과 수열합성방법으로 제조하여 건조된 수화 지르코니아와 소성 후 지르코니아의 특성 분석 및 촉매활성을 이소프로필 알코올(iso-propyl alcohol, IPA) 분해 반응에 적용하여 살펴보고자 한다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조방법

침전법으로 지르코니아를 제조하기 위해 0.25 M 지르코늄 산화질산화염(Zirconium oxynitrate dihydrate, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, Sigma-Aldrich)을 사용하여 14.7 M NH_4OH (ammonium hydroxide, 14.7 M NH_4OH , Samchun)을 침전제로 상온에서 원하는 pH에 도달하기까지 침전제의 양을 조절하였다. 여기서 변수로 사용한 pH는 2-10 범위 내에서 조절하였다. 원하는 pH에 도달한 후 환류가 가능한 둥근 플라스크로 옮긴 후 Zr^{4+} 이온이 함유된 용액을 $100^\circ C$ 까지 가열 후 환류방법(reflux method)으로 48 시간 동안 숙성하였다. 숙성된 산화물은 여과를 위하여 5000 rpm 을 유지할 수 있는 원심분리 방법을 사용하여 회수하였다. 회수된 분말은 $60^\circ C$ 에서 48 시간 건조 후, 원하는 온도에서 6시간 공기 흐름 중에서 소성 처리하였다. 환류방법으로 제조한 지르코니아와의 특성 비교를 위하여 수열방법(hydrothermal method)을 사용하였다. 수열방법으로 지르코니아 제조를 위해서는 100 mL 고압 오토클레이브 파크 반응기를 사용하였으며, 초기 pH 8과 10을 설정하여 100 rpm 으로 $100^\circ C$ 온도로 48시간 숙성하였다. 이렇게 제조한 지르코니아는 반응 온도 증가에 따른 자체 압력 증가(autogeneous pressure elevation)를 초래함으로써 압력 변화에 따른 상대 비교를 가능하게 하였다. 제조된 시료의 구분을 위하여 시료명 RF(또는 HT)xPyCal에서 RF는 공침 환류방법, HT는 수열방법을 의미하며 x는 Zr^{4+} 수용액의 초기 pH를 의미하며, y는 소성 온도($^\circ C$)를 의미한다. 예를 들어, RF2P600Cal은 공침 환류방법을 사용하였으며 Zr^{4+} 수용액의 초기 pH는 2이며, 건조된 수화 지르코니아를 공기 흐름 중에서 $600^\circ C$ 에서 6시간 소성된 시료를 의미한다.

2-2. 특성분석

결정성을 살펴보기 위해 Bruker AXS사의 D8 Discover with GADDS기기를 사용하여 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 하였다. 이 때 사용한 전압과 전류는 40 mA , 40 kV 이고, $0.4\text{ degree min}^{-1}$ 의 주사 속도로 $2\theta = 10\sim 80^\circ$ 의 범위에서 측정하였다. 결정상은 ZrO_2 의 JCPDS 회절 파일(단사정계: 37-1484, 정방정계: 50-1089)로 확인하였다. 각 결정상의 입자크기는 Scherrer 식 (Eq. (1))을 이용하여 측정하였다.

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos\theta} \cdot \frac{180}{\pi} \quad (1)$$

D_{hkl} 은 결정 크기(nm), λ 는 입사 X-선의 파장(0.15418 nm), β_{hkl} 는 반치 폭(degree), 그리고 θ 는 최대 피크에서의 회절 각을 의미한다. tetragonal 상의 부피 분율은 다음의 식 (Eqs. (2)-(4))에 의해 계산되었다.

$$V_M = 1.311X_M/(1+0.311X_M) \quad (2)$$

$$X_M = [I_M(111) + I_M(-111)] / [I_M(111) + I_M(-111) + I_T(011)] \quad (3)$$

$$V_T = 1 - V_T \quad (4)$$

여기서 V_M 은 monoclinic 상의 분율 이고 I_M 과 I_T 는 monoclinic과 tetragonal상 각각의 피크 세기를 나타낸다[34].

제조된 지르코니아 촉매의 비표면적 및 총 기공 부피를 알아보기 위해 Micromeritics사의 ASAP2020을 사용하여 분석하였다. 액체 질소 온도 하에서 질소 흡착법으로 분석하였고 $P/P_0 = 0.05 \sim 0.2$ 범위 내에서 측정된 값으로 비표면적을 구하였다. 총 기공 부피는 $P/P_0 = 0.995$ 에서의 흡착량으로 계산하였다. X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 통해, 합성된 촉매 표면의 원소 구성비와 결합에너지 변화를 통해 존재하는 원소의 산화수 변화를 알아보았다. 이 때 사용한 기기는 PHI Quantera II (Al K α = 1486.6 eV)를 이용하였고 C1s = 284.6 eV를 기준으로 결합에너지를 보정하였다. 분말형태의 촉매를 얇은 판 형태로 압축시켜 분석 시료를 제작하였으며, 10^{-10} Torr 이하의 압력을 유지한 상태에서 분석하였다. 제조된 각각 촉매의 미세구조와 입자 형상을 관찰하기 위하여 전계 방사형 주사 전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, Carl Zeiss, 이하 SEM)을 사용하였다.

이소프로판올(*iso*-C₃H₇OH, Sigma-Aldrich, 이하 IPA) 승온탈착법(IPA-Temperature Programmed Desorption, 이하 IPA-TPD) 실험에서 탈착된 가스는 질량분석기인 Balzers QMS200을 사용하여 분석하였다. 0.1 g의 시료를 충전시킨 후 10 °C min⁻¹의 승온 속도로 상온에서 300 °C까지 승온 시킨 후 아르곤 흐름 하에 1시간 동안 전처리하였다. 전처리 후 온도를 상온으로 내린 다음 포화기를 사용하여 아르곤 흐름 하에서 이소프로판올을 증기화하여 3.0 kPa의 압력을 유지하고 30분 동안 총 유량은 30 cm³ min⁻¹을 유지하며 흘려주었다. 물리흡착된 이소프로판올을 제거하기 위해 아르곤을 흘려 30분 동안 유지해 안정화 시킨 후 상온에서 600 °C까지 10 °C min⁻¹의 승온속도로 분석하였다. 이소프로판올의 탈착에 따른 QMS분석 시 산점 관찰을 위하여 $\cdot C_3H_5$ ($m/z = 41$)의 fragment와 염기점 관찰을 위하여 $\cdot CH_3CO$ ($m/z = 43$)의 fragment로 탈착 거동을 확인하였다.

2-3. 이소프로판올 탈수반응

촉매 0.1 g을 아르곤 흐름(50 cm³ min⁻¹) 하에서 2 °C min⁻¹의 승온속도로 400 °C까지 온도를 상승시키고 1시간 동안 전처리 후 270 °C의 온도에서 탈수반응을 수행하였다. 아르곤을 희석가스로 사용하여 IPA가 채워져 있는 포화기를 통하여 3.0 kPa의 IPA 분압을 고정화하여 반응기에 공급하였다. 이 때 총유량은 50 cm³ min⁻¹으로 고정하였다. 반응기를 통과한 가스를 가스크로마토그래피(Gas Chromatograph, GC, Varian CP3800)로 분석하였다. 전환율과 선택도는 다음 식과 같이 정의하여 계산하였다.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{F_{IPA}^{\text{reacted}}}{F_{IPA}^{\text{fed}}} \times 100\%$$

$$i \text{ Component selectivity (\%)} = \frac{F_i C_i}{\sum F_i C_i} \times 100\%$$

여기서, F_{IPA} 와 F_i 는 IPA와 i 생성물의 몰 유속(mol/min)이며, i 생성물은 프로필렌, 아세톤과 다이이소프로필 에테르(diisopropyl ether, DIPE)이며, C_i 는 i 생성물의 탄소 수이다. 반응 시 운송 기체인 아르곤은 MFC (Mass flow controller, Brooks 5820 E MFC)로 유량을 조

절하여 주입하였다. 또한 비례적분미분 제어 온도조절기(PID temperature controller)를 사용하여 온도를 조절하였고 반응 후 생성물의 농도는 FID (Flame Ionization Detector)가 장착된 GC (Chrompack 9002)를 이용하여 분석하였다. GC 칼럼은 CP-Volamine (60 m × 0.32 mm ID)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 지르코늄 수산화물 제조를 위한 적정 pH를 결정하기 위하여 0.25 M의 Zr⁴⁺이온을 함유하고 있는 150 mL의 용액에 침전제로 14.7 M의 NH₄OH 수용액을 사용하여 적정하였을 때의 pH 변화를 나타냈다. 암모늄이온이 포함되어 있는 용액을 20 mL 첨가하였을 때 용액 pH 변화에 있어 미분값이 최대를 보이는 pH 5 부근에서 당량점에 도달하였으며 당량점을 전 후로 pH를 2에서 10까지 변화시켜 침전물인 지르코늄 수산화물을 제조하였다.

Table 1에 수산화 지르코늄 제조 시 용액의 pH 변화와 물리적 특성 측정을 위해 질소 흡착법을 사용하여, 제조된 Zr 수산화물 및 소성 후의 지르코니아의, 총 기공부피, 평균 기공크기의 변화값을 정리하였으며 XRD 분석을 사용한 결정크기 변화, tetragonal, monoclinic 성분 분석결과를 정리하였다.

여기서 'Init'은 지르코늄 수산화물에 적당한 양의 NH₄OH 수용액으로 침전시킨 후의 pH를 나타낸다. 'Final'은 원하는 pH로 조절하여 환류방법 또는 수열방법을 통해 100 °C에서 48 시간 동안 숙성한 후에 상온으로 온도를 낮추어 측정된 pH를 나타낸다. 침전법으로 수화 지르코니아 합성 시 Zr염 수용액의 초기 pH가 8 이하인 경우에 있어서는 환류 중에 있어 용액의 pH가 안정성을 보이지 못했으며 환류시간 48 시간 후에 초기에 설정하였던 pH보다 낮은 수치를 나타냈다. 하지만 pH가 9 이상인 경우에 있어서는 환류시간 48 시간 후에도 초기 수치를 유지하고 있었다. 이는 Zr(OH)_x 입자 형성을 결정하는 용액에서의 OH⁻ 이온의 안정성을 의미하는 것이라 할 수 있으며 높은 pH에서 OH⁻ 이온의 적정량이 공급될 수 있으므로 적절한 환류시간 경과 후에도 초기 Zr염 수용액의 pH가 안정성을 나타냈다고 볼 수 있다. 당량점 5 이하에서는 OH⁻ 이온의 절대적 부족으로 인해 전체적으로 Zr(OH)_x 화합물이 형성되기 어려운 상태이므로 수화지르코늄의 수율이 50% 이상을 초과하지 못

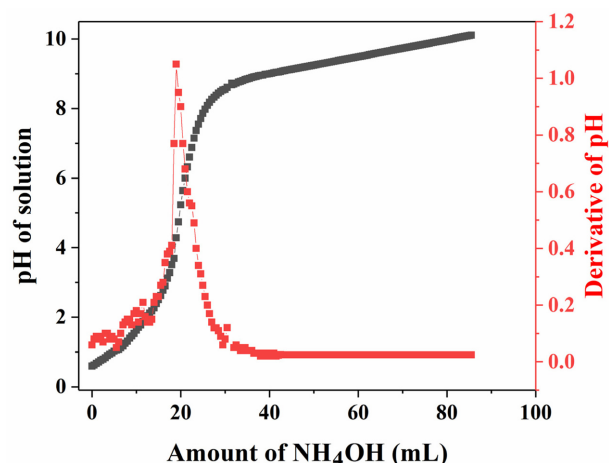


Fig. 1. Titration curve of 0.25 M zirconium oxynitrate solution with 14.7 M NH₄OH solution.

Table 1. Textural and crystalline properties of hydrous and calcined zirconia prepared by precipitation using reflux or hydrothermal method of zirconium oxynitrate solution adjusted with pH values

Designation of sample	pH		N ₂ -sorption Dried 60 °C for 24 h			N ₂ -sorption Cal. 600 °C for 6 h			XRD		Tetra. Volume (vol%)
	Init.	Final	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (nm)	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (nm)	Crystal size (nm)		
									Tetra. (2θ = 30.3°)	Mono. (2θ = 28.2°)	
RF2P600Cal	2.0	0.4	24	0.020	21.0	29	0.201	25.0	-	14.0	-
RF4P600Cal	4.1	1.3	22	0.006	18.0	36	0.205	21.1	-	15.0	-
RF6P600Cal	6.3	3.6	33	0.029	3.5	19	0.039	8.3	14.7	16.1	44
RF8P600Cal	8.0	7.1	225	0.263	4.7	75	0.177	9.5	10.9	141.4	89
RF9P600Cal	9.0	8.9	285	0.433	6.1	171	0.312	7.3	6.2	-	100
RF10P600Cal	10.0	9.9	308	0.556	7.2	259	0.475	7.3	1.4	-	100
RF10P700Cal	10.0	9.9	-	-	-	186	0.363	7.8	4.8	-	100
RF10P800Cal	10.0	9.9	-	-	-	134	0.302	9.0	5.8	-	100
RF10P900Cal	10.0	9.9	-	-	-	11	0.046	17.2	14.0	-	100
HT8P600Cal	8.0	7.7	-	-	-	29	0.141	19.4	-	14.4	-
HT10P600Cal	10.0	10.1	-	-	-	34	0.199	23.6	-	14.7	-

했다. 하지만 pH 9 이상에서는 이론적 수율에 근접하게 $Zr(OH)_x$ 를 회수할 수 있었다.

pH 8 이하의 비교적 낮은 조건에서 제조 후 소성한 지르코니아의 비표면적은 100 m² g⁻¹ 이하의 낮은 비표면적 값을 보여주고 있다. 하지만 pH 8 이상에서 제조된 수화 지르코니아의 비표면적은 220 m² g⁻¹의 높은 수치를 보여 주었다. pH 8에서 제조 후 600 °C에서 소성한 지르코니아는 225에서 75 m² g⁻¹의 소결에 의한 급격한 비표면적 감소를 보여 주었지만, 그 이상의 pH에서는 큰 영향을 미치지 않았다. 특히 pH 10에서 제조한 경우에 있어서는 소성 후에 비표면적이 감소하였지만 259 m² g⁻¹의 높은 비표면적을 보여주었다. 800 °C에서 소성 후 비표면적은 134 m² g⁻¹이었지만, 900 °C에서 소성한 후에는 급격한 비표면적 감소를 나타냈다. 환류방법으로 제조한 지르코니아는 높은 비표면적을 유지한 반면에 수열방법으로 제조한 지르코니아는 상대적으로 높은 pH 10 조건 임에도 불구하고 34 m² g⁻¹의 낮은 비표면적을 나타냈다. 따라서, 고비표면적 tetragonal 지르코니아를 얻기 위해서는 수열합성방법보다는 높은 pH 조건 하에서 환류방법을 사용하면 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 향후 높은 비표면적 monoclinic 지르코니아 합성을 위한 다양한 시도가 이루어 질 수 있을 것이다.

침전법을 사용하여 환류방법, 수열방법으로 제조한 수화지르코니움, 지르코니아의 XRD 패턴 변화에 대한 결과를 Fig. 2에 도식화하였다. 환류방법으로 제조한 수화 지르코니아는 건조 후에는 pH 6 이상에서 XRD 분석으로는 모두 비정형을 나타냈고, pH 4 이하에서 제조한 후 건조된 암모늄 질산염의 XRD 피크는 생성된 입자가 매우 작기 때문에 원심분리로 회수함에 따라 용액 속에 잔존해 있던 암모늄 이온과 질산염물의 반응으로 생성되어 잔존해 있던 암모늄질산염에 의한 것으로 여겨진다(Fig. 2(a)). pH 2와 4에서 제조한 시료에서 60 °C의 낮은 온도에서 건조 후에 결정성이 미약하지만 일부분 monoclinic 상이 관찰되었다. 이것으로 보아 monoclinic 결정상은 높은 온도의 소성과는 상관없이 낮은 pH에서 우선적으로 생성될 수 있음을 확인하였다. Fig. 2(b)에서 볼 수 있듯이 600 °C에서 소성한 지르코니아는 pH 4 이하에서는 모두 monoclinic 상만 관찰되었으며 pH 9까지는 tetragonal 상과의 혼합상이 관찰되었다. pH가 높아짐에 따라 tetragonal 상 비율이 계속 증가하였으며 pH

10에서는 monoclinic 상이 관찰되지 않은 순수한 tetragonal 상만 확인되었다. pH 10에서 제조하여 600 °C에서 소성한 시료의 XRD 상은 생성된 입자 크기의 미세함으로 인해 비정형을 나타냈지만, 700 °C 이상에서는 tetragonal 상만 관찰되었으며, 소성온도 증가에 있어 소결 현상으로 인해 결정 크기가 900 °C 소성 후에는 14 nm까지 증가하였다(Fig. 2(c)). 환류방법으로 제조한 지르코니아와의 결정상 비교를 위해 수열합성법으로 pH 8과 10에서 제조 후 600 °C에서 소성한 지르코니아는 monoclinic 상만 존재함을 확인할 수 있었다. 이렇게 지르코니아의 결정상을 구분할 수 있는 실험 변수는 용액의 pH, 자체적으로 발생할 수 있는 압력의 영향이 가장 크게 작용함을 확인하였다. 순수한 tetragonal 지르코니아를 합성하기 위해서는 Zr⁴⁺ 이온을 함유하고 있는 수용액의 당량점 pH 5를 넘어서는 10 근처의 값을 유지하여 침전 환류방법이 필요함을 알 수 있었다.

일반적인 산-염기점의 특성 분석을 위해 가장 널리 사용되는 방법은 산점 측정을 위해서는 NH₃-TPD, 염기점 측정을 위해서는 CO₂-TPD 분석 방법이 널리 사용되고 있다[20,35]. 특히 산점 분석에 있어 브룬스테드산과 루이스 산을 구분하기 위해서는 피리딘 흡착 후 IR 분석 방법이 널리 사용되고 있다. 하지만 산화물 상에 있어서는 산점 및 염기점의 불균일성에 따라 NH₃/CO₂-TPD 피크가 매우 넓게 분포되어 나타나므로 상대적인 비교를 어렵게 하는 경향이 있다[20]. 다음 Scheme 1에 IPA-TPD 분석 방법으로 산-염기점 분석을 위한 대표적인 예를 도식화하여 나타냈다. IPA 분해반응에 있어서 탈수반응은 산점에서 형성되며, 염기점 또는 금속 등의 활성상에서는 탈수소화반응이 우선적으로 진행된다. 탈수반응의 생성물로는 물 1분자를 배출하며 프로필렌이 생성되며, QMS 분석의 대표적인 대상 물질은 ·C₃H₅ fragment ($m/z = 41$)이라 할 수 있다. 탈수소화반응의 생성물은 아세톤으로 QMS 분석상에서 ·CH₃CO fragment ($m/z = 43$)과 ·CH₃ fragment ($m/z = 15$)라 할 수 있다. 이러한 fragment를 탈착 온도 함수로 경향성을 검토하면 산-염기점의 대한 반응성 검토가 가능할 것으로 사료된다.

pH를 2에서 10 범위 내에서 제조하여 600 °C에서 소성한 지르코니아의 산-염기점 특성분석을 위한 IPA-TPD 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 100 °C 부근과 200 °C 이상의 탈착 온도에서 2 종류의 탈착 피크가 관찰되는데 100 °C 부근에 관찰되는 피크는 물리 흡착으로

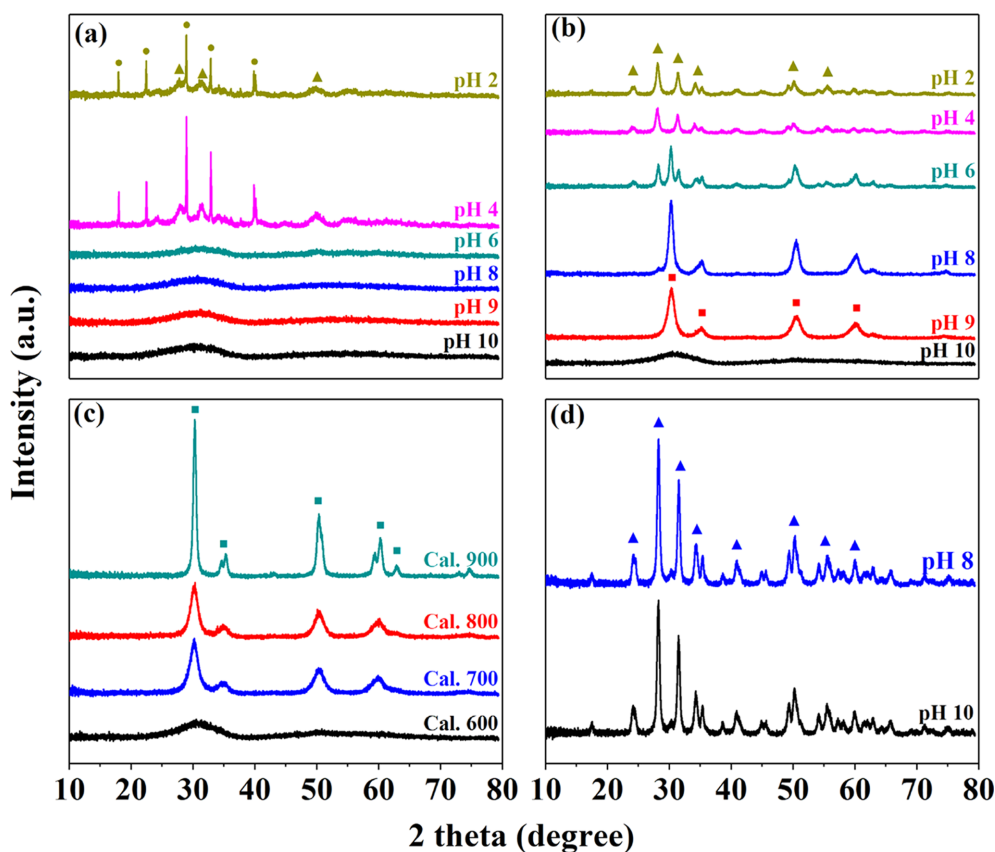
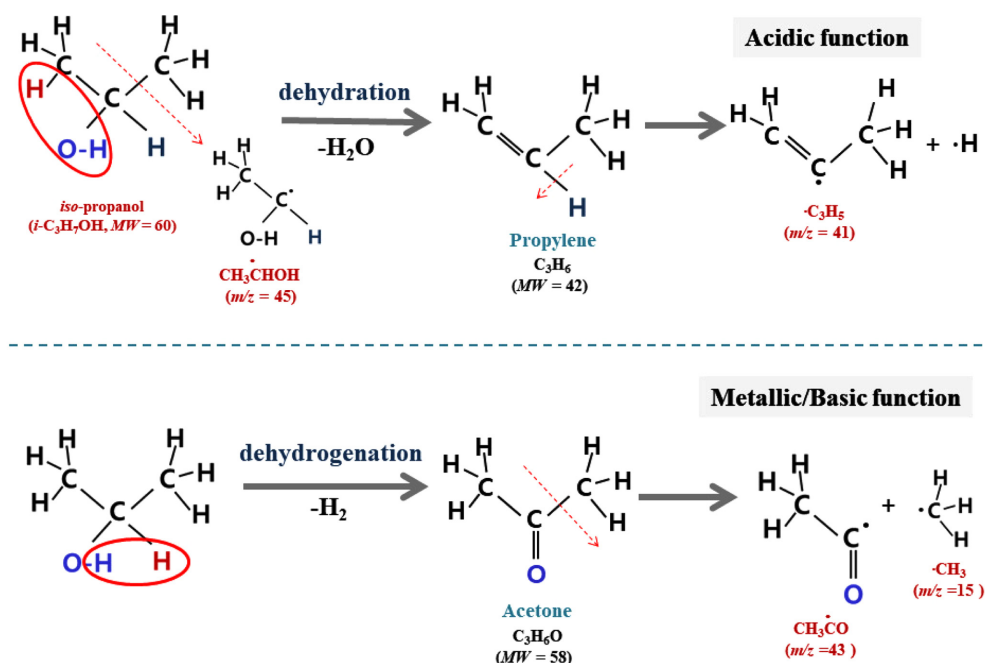


Fig. 2. XRD patterns of dried hydrous and calcined zirconia prepared with different pH condition by precipitation method; (a) Dried at 60 °C for 6 h, (b) calcined at 600 °C for 6 h (c) varied calcination temperature in the range of 600-900 °C for zirconia prepared at pH 10 and (d) hydrothermal method at pH 8 and 10 and calcined at 600 °C for 6 h (•: NH_4NO_3 , ▲: Monoclinic ZrO_2 , ■: Tetragonal ZrO_2).



Scheme 1. Typical representation of IPA-TPD to determine acidic-basic properties of zirconia.

약하게 흡착된 분자가 탈착되는 것으로 볼 수 있으며, 실질적인 산-염기점 특성은 높은 온도에서 관찰되는 피크의 탈착온도 변화에 기인한다고 할 수 있다. Scheme 1에 도식화 하였듯이 산점 특성을 나

타내는 C_3H_5 fragment ($m/z=41$) 변화는 높은 pH에서 제조한 지르코니아에 대해서 상대적으로 낮은 탈착온도가 관찰되었다. 실질적으로 pH 8, 9, 10에서 제조한 시료에 있어 최대점을 나타내는 탈

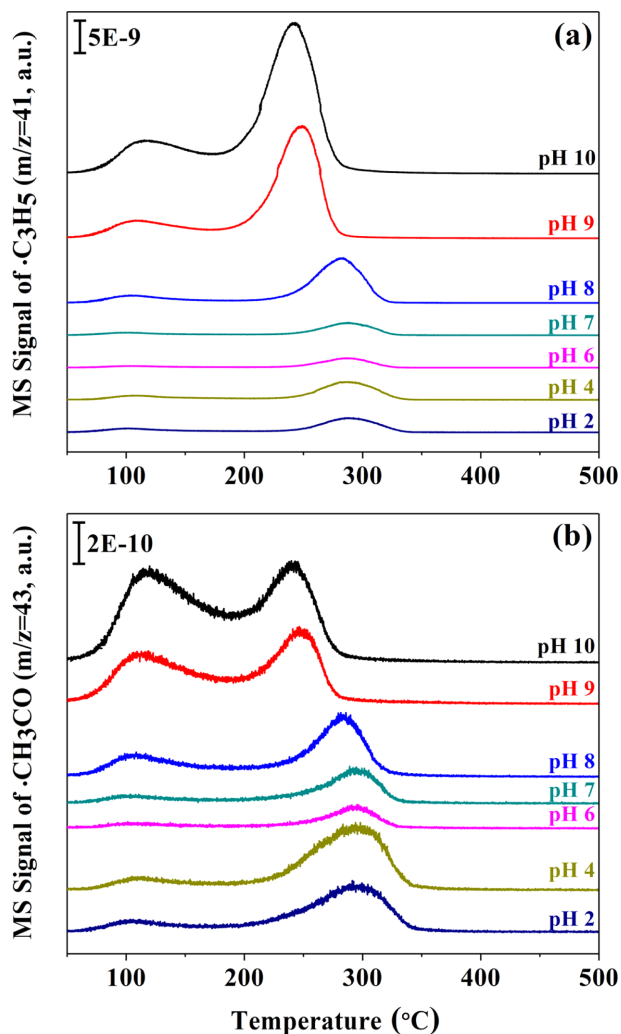


Fig. 3. IPA-TPD of zirconia synthesized by precipitation using reflux method as a function of pH value of zirconium oxynitrate solution. The solution was refluxed at 100 °C for 48 h; (a) The mass signal of $m/z = 41$ ($\cdot\text{C}_3\text{H}_5$) from the dehydration fragment of IPA and (b) $m/z = 43$ ($\cdot\text{CH}_3\text{CO}$) from the dehydrogenation fragment of IPA.

착 피크의 온도는 각각 281, 249, 243 °C로 높은 pH에서 제조한 시료에 있어 IPA의 원활한 탈착이 관찰되었다. 이러한 경향은 염기점 특성을 나타낼 때 관찰되는 $\cdot\text{CH}_3\text{CO}$ fragment ($m/z = 43$) 변화에 있어서도 유사한 탈착온도 경향을 보여주었다. 상대적인 탈착피크의 면적은 BET 비표면적과 거의 직선적인 상관관계를 나타냈다. pH 10에서 제조 후 소성한 시료의 IPA-TPD에서 산점을 나타낼 수 있는 $m/z = 41$ 피크의 세기는 염기점을 나타내는 $m/z = 43$ 피크보다 약 46배 차이를 보여주었다. 이러한 상대적 차이는 제조된 지르코니아에 있어 염기성보다는 산성이 매우 우세함을 판단할 수 있었다. pH 4 이하에서 제조된 낮은 비표면적 monoclinic 상의 지르코니아에서는 상대적으로 염기점을 나타내는 피크가 산점 피크보다 더 크게 나타났다. 이것은 monoclinic 지르코니아가 tetragonal 지르코니아 보다 상대적으로 염기성이 더 우세한 성질을 갖는 것으로 볼 수 있을 것이다.

Fig. 4는 pH를 2에서 10의 범위 내에서 제조 후 600 °C에서 6 시간 소성한 지르코니아의 형상 비교를 나타낸 SEM 결과를 보여주고 있다. SEM으로 확인 하기에는 매우 작은 등근 입자 모양을 하고 있으며 pH가 증가함에 따라 수 nm 이하의 작은 입자가 모여 있는 것을 알 수 있었다. pH 10에서 제조하여 비표면적이 가장 높았던 지르코니아는 다른 시료보다도 더 작은 입자가 형성되었을 것으로 예측하였지만 SEM으로 분간하기 어려운 작은 입자가 묻쳐 있어 분간이 어려웠다. 정확한 입자 크기 분포를 위해서는 좀 더 고배율의 입자 측정이 필요할 것이다.

소성한 지르코니아의 산화수 상태 및 산소 배위 정도를 알아보기 위하여 XPS 분석을 수행하였으며 pH를 2-10 범위 내에서 변화시켜 제조 후 소성한 시료 및 가장 큰 비표면적 및 가장 강한 산점을 보였던 pH 10에서 제조 후 600~900 °C에서 소성한 시료에 대해 O 1s 로서 구분되는 OH^- , 격자산소, O^{2-} 의 결합에너지 변화와 상대적 양, Zr 3d 로서 구분되는 $\text{Zr}(\text{OH})_x$, ZrO_x , ZrO_2 의 결합에너지 변화 정도 및 상대적 양을 Fig. 5 및 Table 2에 정리 요약하였다. O 1s 분석을 위해 시료 표면에 존재 가능한 OH^- , 격자산소, ZrO_2 의 산소를 표시하는 O^{2-} 로 구분하여 결합에너지 및 상대적인 양을 피크 분리하여 검토하였다(Fig. 5(a)와 (c)). 지르코니아 표면에 존재하는

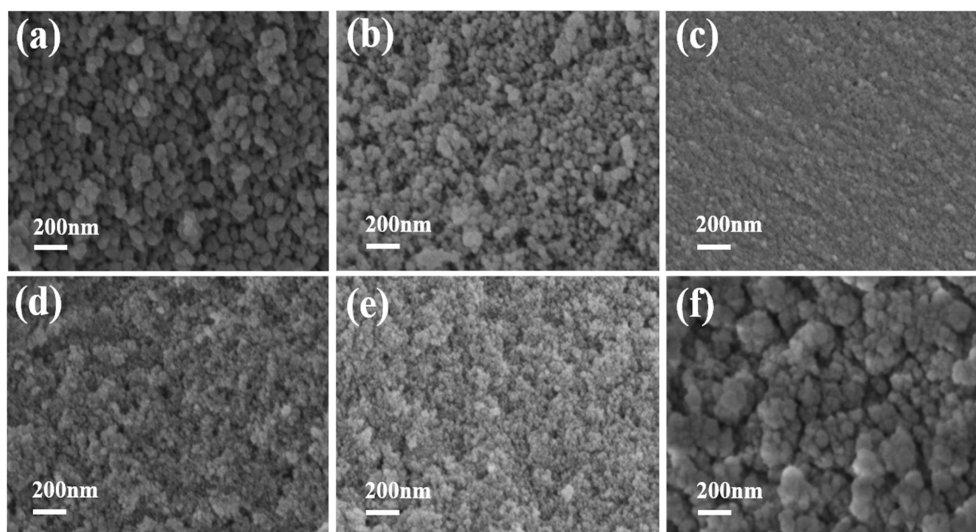


Fig. 4. SEM images of calcined zirconia prepared by reflux method with different pH values; (a) pH 2, (b) pH 4, (c) pH 6, (d) pH 8, (e) pH 9, and (f) pH 10.

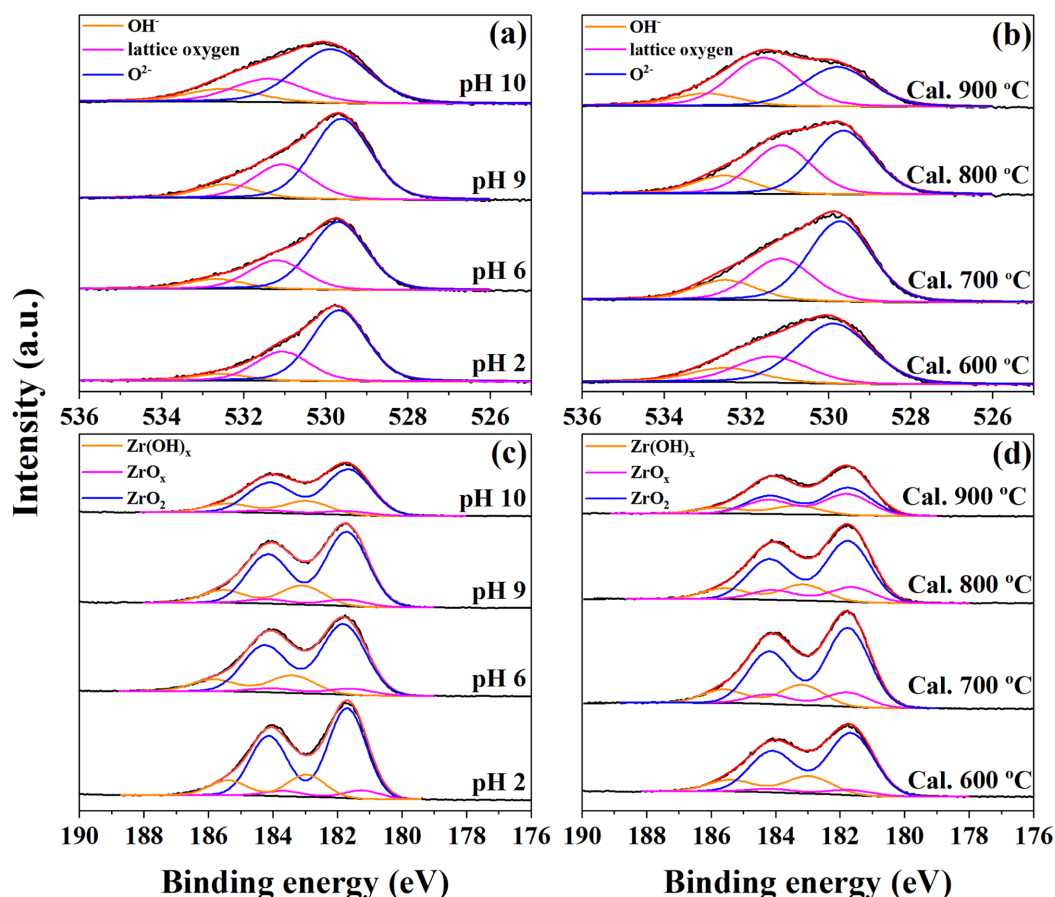


Fig. 5. XPS spectra of calcined zirconia; (a) O 1s and (c) Zr 3d for the ZrO_2 prepared by reflux method with different pH values and calcined at 600 °C for 6 h, and (b) O 1s and (d) Zr 3d for the ZrO_2 calcined at different temperatures.

Table 2. Peak position and relative proportions of the specified peak from the O 1s and Zr 3d_{5/2} spectra of ZrO_2 prepared by reflux method with different pH and calcination temperatures

Sample	O 1s					Zr 3d _{5/2}				
	Binding energy (eV)			Relative ratio	Binding energy (eV)			Relative ratio		
	(Proportion, %)				(Proportion, %)					
	OH ⁺	Lattice oxygen	O ²⁻	OH ⁺ /O ²⁻	L.O./O ²⁻	Zr(OH) _x	ZrO _x	ZrO ₂	ZrO _x /ZrO ₂	Zr(OH) _x /ZrO ₂
RF2P600Cal	532.5 (6.3)	531.1 (27.4)	529.7 (66.4)	0.094	0.413	183.0 (18.5)	181.2 (6.8)	181.7 (74.7)	0.091	0.247
RF6P600Cal	532.7 (9.2)	531.2 (27.1)	529.7 (63.7)	0.144	0.425	183.4 (18.8)	181.6 (6.6)	181.8 (74.6)	0.088	0.253
RF9P600Cal	532.4 (10.8)	531.1 (26.5)	529.6 (62.7)	0.172	0.423	183.1 (19.2)	181.7 (6.5)	181.7 (74.3)	0.087	0.259
RF10P600Cal	532.5 (14.3)	531.4 (26.0)	529.3 (59.7)	0.239	0.436	183.0 (20.6)	181.6 (6.2)	181.8 (74.2)	0.085	0.282
RF10P700Cal	532.5 (14.0)	531.2 (29.5)	529.7 (56.5)	0.249	0.522	183.2 (17.9)	181.8 (12.6)	181.8 (69.5)	0.181	0.257
RF10P800Cal	532.5 (13.9)	531.1 (37.2)	529.6 (48.8)	0.285	0.762	183.2 (17.6)	181.6 (16.1)	181.8 (66.3)	0.243	0.266
RF10P900Cal	533.0 (12.3)	531.6 (48.3)	529.8 (39.5)	0.311	1.223	183.4 (15.1)	181.8 (47.9)	181.8 (37.0)	1.295	0.407

OH⁻의 분율은 Zr 수용액의 pH가 증가함에 따라 증가하였으며 OH⁻/O²⁻ 비율도 같이 증가하였다. 표면에 존재하는 수산화기의 증가는 산점과 연관이 있으며 산점 반응의 모델반응으로 쓰이는 개미산 분해반응에서 탈수반응에 따른 선택적 일산화탄소 생성, 이소프로판올의 탈수반응에 따른 프로필렌의 생성이 우세하게 작용한다고 보고한 바 있다[20,33]. 소성온도 증가는 표면의 수산화기 탈착에 의한 감소로 이어졌고 상대적인 고온 활성화로 인해 격자산소의 양이 증가함을 보여주었다. pH 10에서 제조 후 소성 온도 변화가 주어진 시료에 있어 소성 온도 증가는 격자산소의 증가로 인하여 메탄의 완전산화반응에서 활성 증가에 기여한다고 보고한바 있다[10]. O

1s 분석에 있어 pH 증가에 따라 표면의 수산화기 분율이 증가함을 관찰하였듯이 Zr 3d 분석에 있어서도 표면 수산화기에 의해 나타나는 Zr(OH)_x 분율이 미세하게 증가하였으며, 소성온도 증가는 상대적으로 감소하는 유사한 경향이 관찰되었다. 상대적인 Zr(OH)_x/ZrO₂ 분율은 900 °C에서 소성한 시료를 제외하고는 거의 일정한 수준을 보여주었다. 격자산소에 의하여 생성 가능한 ZrO_x 분율은 pH 영향을 거의 받지 않지 않을 정도의 미세한 증가를 보였지만 소성온도 증가에 있어 ZrO_x/ZrO₂ 비는 급격한 증가를 보였다. 따라서, 높은 소성 온도가 부분적으로 ZrO₂의 열적 환원에 의하여 ZrO_x 형성에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

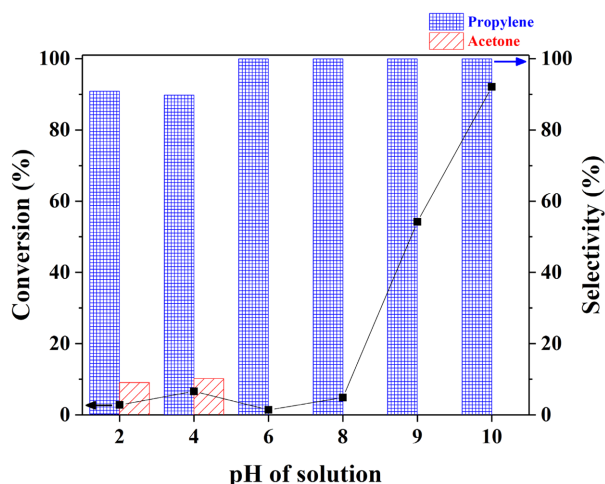


Fig. 6. Conversion and selectivity of propylene and acetone from IPA decomposition reaction over calcined zirconia prepared by precipitation using reflux method with different pH values. Reaction conditions; 3 kPa IPA diluted in argon, total flow rate = $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 270°C , and 0.1 g catalyst.

Fig. 6에 pH 2에서 10 범위로 제조 후 600°C 에서 소성 처리한 지르코니아 상에서 IPA 분해반응에 대한 결과를 도식화 하였다. 고 정충 흐름 반응기에서 반응 시간 6시간까지는 촉매의 비활성화가 관찰되지 않아 초기 전환율 및 프로필렌, 아세톤의 초기 선택도를 표시하였다. pH 8까지의 촉매 상에서 낮은 전환율은 일부는 낮은 비표면적에 기인한다고 할 수 있었지만, 상대적으로 pH 9, 10에서 제조한 촉매보다도 매우 낮은 전환율은 IPA-TPD 결과와 연관지을 수 있었다. 프로필렌과 아세톤의 선택도에 있어 매우 낮은 아세톤 선택도는 IPA-TPD에 있어 프로필렌의 선택도와 연관있는 $m/z = 41$ 피크의 세기와 아세톤 선택도를 관련지을 수 있는 $m/z = 43$ 피크의 상대적 세기가 모든 시료에 있어 $m/z = 41$ 피크가 40배 이상 크게 검출되었다. 이러한 피크 세기 차이는 아세톤 선택도가 매우 낮게 관찰되는 것과 연관지을 수 있었다. XRD 상에서 monoclinic 상이 관찰되었던 지르코니아에서 염기점에서 관찰될 수 있는 아세톤이 10% 이하의 선택도를 보여주었으며, tetragonal 상이 주로 있는 지르코니아의 산점 상에서 탈수반응으로 생성되는 프로필렌은 100% 생성물로 관찰되었다. pH 8에서 제조한 시료에 있어 비표면적이 $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 을 나타냈음에도 불구하고 IPA 전환율은 10% 이하를 보여주었다. pH 9, 10에서 제조한 각각 시료에 있어 동일 실험 조건 하에서 IPA 전환율은 54%, 91%를 보여주었다. IPA-TPD에 있어 탈착피크는 pH 8, 9, 10에서 제조한 시료에 있어 각각 281, 249, 241°C 가 관찰되었다. pH 8 이하에서 제조한 촉매에 있어 탈착온도는 모두 280°C 이상이 관찰되었다. IPA 분해반응에서 수행하였던 반응 온도 270°C 와 비교할 때 pH 8에서 제조한 시료의 탈착 온도가 281°C 와 연관시켜보면 반응 온도 270°C 는 반응물로 사용한 IPA의 원활한 탈착에 있어서는 조금 못 미치는 반응 온도라 할 수 있다. IPA-TPD 분석에 있어 탈착온도가 낮게 관찰되는 촉매에 있어 원활한 촉매활성이 유지될 수 있는 특성 분석 방법이라는 것을 확인할 수 있었다. 전반적으로 IPA의 높은 전환율은 IPA-TPD의 낮은 탈착 온도와 상관관계가 있으며, 개미산 분해반응에 있어 탈수반응에 따른 높은 일산화탄소 선택도가 브뢴스테드 산점과 연관이 있음을 보여주었다[20,22].

4. 결 론

침전법으로 환류방법 또는 수열합성법을 사용하여 Zr 용액의 pH를 2에서 10 범위 내에서 수산화암모늄 용액으로 조절하여 산-염기점을 갖는 고비표면적 지르코니아를 합성하였다. 환류방법을 사용할 시에는 pH가 증가함에 따라 tetragonal 상 분율이 증가하였으며 pH 9 이상에서는 순수한 tetragonal 상의 지르코니아 합성이 가능하였다. pH 8 이상을 유지 시 수화 지르코니아의 비표면적은 $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이상을 유지할 수 있었고, pH 10에서 합성 시에는 600°C 에서 소성 후에도 거의 동일한 비표면적 유지가 가능하였다. 하지만 같은 조건 하에서 고압이 수반되는 수열합성에는 $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이하의 매우 낮은 비표면적을 보였으며, tetragonal 상이 불순물 정도로 존재하는 monoclinic 상의 지르코니아를 합성되었다. 고 비표면적 tetragonal 상의 지르코니아를 얻기 위해서는 용액의 pH가 가장 큰 영향을 미쳤으며, monoclinic 지르코니아를 얻기 위해서는 높은 압력이 필요하였지만 상대적으로 비표면적이 낮게 나타났다. 높은 비표면적과 tetragonal 상을 갖는 지르코니아는 염기점에 비해 산점이 우세하여 IPA 분해반응에서 선택적 탈수반응만 진행되는 프로필렌만 생성되었다.

감 사

이 논문은 과학기술정보통신부 한국연구재단(NRF)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(2017R1A2B3011316).

References

- Miura, N., Sato, T., Anggraini, S. A., Ikeda, H. and Zhuiykov, S., "A Review of Mixed-Potential Type Zirconia-Based Gas Sensors," *Ionics*, **20**, 901-925(2014).
- Kouva, S., Honkala, K., Lefferts, L. and Kanervo, J., "Monoclinic Zirconia, Its Surface Sites and Their Interaction with Carbon Monoxide," *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 3473-3490(2015).
- Yamaguchi, T., "Application of ZrO_2 as a Catalyst and a Catalyst Support," *Catal. Today*, **20**, 199-217(1994).
- Kisi, E. H. and Howard, C., "Crystal Structures of Zirconia Phases and Their Inter-Relation," *Key Eng. Mater.*, **153-154**, 1-36(1998).
- Guisnet, M. R., "Model Reactions for Characterizing the Acidity of Solid Catalysts," *Acc. Chem. Res.*, **23**, 392-398(1990).
- Aramendia, M. A., Borau, V., Jimenez, C., Marinas, J. M., Marinas, A., Porras, A. and Urbano, F. J., "Synthesis and Characterization of ZrO_2 as Acid-Basic Catalysts: Reactivity of 2-Methyl-3-Butyn-2-ol," *J. Catal.*, **183**, 240-250(1999).
- Kijeński, J. and Baiker, A., "Acidic Sites on Catalyst Surfaces and Their Determination," *Catal. Today*, **5**, 1-120(1989).
- Li, Y., He, D., Zhu, Q., Zhang, X. and Xu, B., "Effects of Redox Properties and Acid-Base Properties on Isosynthesis over ZrO_2 -Based Catalysts," *J. Catal.*, **221**, 584-593(2004).
- Zhang, H., Ng, C. F. and Lai, S. Y., "Catalytic Decomposition of Chlorodifluoromethane (HCFC-22) over Platinum Supported on TiO_2 - ZrO_2 Mixed Oxides," *Appl. Catal. B: Environ.*, **55**, 301-307(2005).
- Hong, E., Kim, C., Lim, D.-H., Cho, H.-J. and Shin, C.-H., "Catalytic Methane Combustion over Pd/ ZrO_2 Catalysts: Effects of Crys-

- talline Structure and Textural Properties,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **232**, 544-552(2018).
11. Park, J.-H., Cho, J. H., Kim, Y. J., Kim, E. S., Han, H. S. and Shin, C.-H., “Hydrothermal Stability of Pd/ZrO₂ Catalysts for High Temperature Methane Combustion,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **160**, 135-143(2014).
 12. Pecchi, G., Reyes, P., Gómez, R., López, T. and Fierro, J., “Methane Combustion on Rh/ZrO₂ Catalysts,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **17**, L7-L13(1998).
 13. Guerrero, S., Araya, P. and Wolf, E. E., “Methane Oxidation on Pd Supported on High Area Zirconia Catalysts,” *Appl. Catal. A: Gen.*, **298**, 243-253(2006).
 14. Yue, Y., Zhao, X., Hua, W. and Gao, Z., “Nanosized Titania and Zirconia as Catalysts for Hydrolysis of Carbon Disulfide,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **46**, 561-572(2003).
 15. Afanasiev, P., Thiollier, A., Breyse, M. and Dubois, J., “Control of the Textural Properties of Zirconium Oxide,” *Top. Catal.*, **8**, 147-160(1999).
 16. Chuah, G., Jaenicke, S. and Pong, B., “The Preparation of High-Surface-Area Zirconia: II. Influence of Precipitating Agent and Digestion on the Morphology and Microstructure of Hydrous Zirconia,” *J. Catal.*, **175**, 80-92(1998).
 17. Chuah, G. and Jaenicke, S., “The Preparation of High Surface Area Zirconia—Influence of Precipitating Agent and Digestion,” *Appl. Catal. A: Gen.*, **163**, 261-273(1997).
 18. Stöcker, C. and Baiker, A., “Zirconia Aerogels: Effect of Acid-to-Alkoxide Ratio, Alcoholic Solvent and Supercritical Drying Method on Structural Properties,” *J. Non-Cryst. Solids*, **223**, 165-178(1998).
 19. Ren, T.-Z., Yuan, Z.-Y. and Su, B.-L., “Hierarchical Microtubular Nanoporous Zirconia with an Extremely High Surface Area and Pore Volume,” *Chem. Phys. Lett.*, **388**, 46-49(2004).
 20. Sim, H.-I., Park, J.-H., Cho, J. H., Ahn, J.-H., Choi, M.-S. and Shin, C.-H., “The Effect of the Crystalline Phase of Zirconia for the Dehydration of Iso-Propanol,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 208-213(2013).
 21. Stichert, W. and Schüth, F., “Influence of Crystallite Size on the Properties of Zirconia,” *Chem. Mater.*, **10**, 2020-2026(1998).
 22. Hong, E., Baek, S. W., Shin, M., Suh, Y.-W. and Shin, C.-H., “Effect of Aging Temperature During Refluxing on the Textural and Surface Acidic Properties of Zirconia Catalysts,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **54**, 137-145(2017).
 23. Liu, S., Wu, X., Tang, J., Cui, P., Jiang, X., Chang, C., Liu, W., Gao, Y., Li, M. and Weng, D., “An Exploration of Soot Oxidation over CeO₂-ZrO₂ Nanocubes: Do More Surface Oxygen Vacancies Benefit the Reaction?,” *Catal. Today*, **281**, 454-459(2017).
 24. Shuang, L., Xiaodong, W., Duan, W. and Rui, R., “Ceria-Based Catalysts for Soot Oxidation: A Review,” *J. Rare Earths*, **33**, 567-590(2015).
 25. Fino, D., Bensaid, S., Piumetti, M. and Russo, N., “A Review on the Catalytic Combustion of Soot in Diesel Particulate Filters for Automotive Applications: From Powder Catalysts to Structured Reactors,” *Appl. Catal. A: Gen.*, **509**, 75-96(2016).
 26. Asadikiya, M. and Zhong, Y., “Oxygen Ion Mobility and Conductivity Prediction in Cubic Yttria-Stabilized Zirconia Single Crystals,” *J. Mater. Sci.*, **53**, 1699-1709(2018).
 27. Duwez, P., Odell, F. and Brown Jr, F. H., “Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**, 107-113(1952).
 28. Liu, A., Nyavor, K., Li, Z. and Egiebor, N. O., “Effects of Composition and Calcination Temperature on Morphology and Structure of Barium Modified Zirconia Nanoparticles,” *Mater. Sci. Eng. A*, **366**, 66-73(2004).
 29. Ma, H., Kong, Y., Hou, W. and Yan, Q., “Synthesis of Ordered Hexagonal Porous Tin-Doped Zirconium Oxides with a High Surface Area,” *Microp. Mesop. Mater.*, **7**, 241-243(2005).
 30. Li, P., Chen, I. W. and Penner-Hahn, J. E., “Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—an X-Ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 118-128(1994).
 31. Li, P., Chen, I. W. and Penner-Hahn, J. E., “Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—an X-Ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1281-1288(1994).
 32. del Monte, F., Larsen, W. and Mackenzie, J. D., “Stabilization of Tetragonal ZrO₂ in ZrO₂-SiO₂ Binary Oxides,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 628-634(2000).
 33. Pyen, S., Hong, E., Shin, M., Suh, Y.-W. and Shin, C.-H., “Acidity of Co-Precipitated SiO₂-ZrO₂ Mixed Oxides in the Acid-Catalyzed Dehydrations of Iso-Propanol and Formic Acid,” *Mol. Catal.*, **448**, 71-77(2018).
 34. Jung, K. T. and Bell, A. T., “The Effects of Synthesis and Pretreatment Conditions on the Bulk Structure and Surface Properties of Zirconia,” *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **163**, 27-42(2000).
 35. Kim, T. W., Park, S., Oh, J., Shin, C.-H. and Suh, Y. W., “Hydrogenation of the LOHC Compound Monobenzyl Toluene over ZrO₂-Supported Ru Nanoparticles: A Consequence of Zirconium Hydroxide’s Surface Hydroxyl Group and Surface Area,” *ChemCatChem*, **10**, 3406-3410(2018).