

단 신

ZrO₂ 표면에서의 V₂O₅의 분산

孫宗洛* · 趙盛國 · 裴永一†

경북대학교 공과대학 공업화학과

†울산대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 4. 1 접수)

Dispersion of V₂O₅ on the Surface of ZrO₂

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

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

†Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received April 1, 1994)

담지된 금속산화물 촉매는 담체의 종류, 활성성분의 함량 및 제조방법에 따라 촉매성질이 달라진다^{1,2}. 특히, 여러 조촉매와 혼합된 산화바나듐 촉매는 탄화수소의 산화반응, aromatic 및 methylaromatic의 ammoxidation 반응, NH₃에 의한 NO_x의 환원반응, methanol의 methyl formate로의 산화반응 등에 널리 사용된다³⁻⁶. 지금까지 촉매활성점의 성질, 촉매의 표면구조, 사용된 조촉매의 역할 등이 IR, XRD, ESR 및 Raman 분광법으로 많이 연구되었다⁸⁻¹¹.

본 연구는 ZrO₂ 표면에 V₂O₅ 성분을 담지시켜 제조된 V₂O₅-ZrO₂ 촉매를 IR, XRD 및 DT-TGA로 연구하여 ZrO₂ 표면에 분산되는 V₂O₅의 특성에 관한 연구결과를 정리한 것이다.

Zr(OH)₄ 침전물은 zirconium oxychloride 수용액에 암모니아수를 pH가 약 8이될 때까지 서서히 가하여 제조하였다. 얻어진 침전물을 염소 이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척한 후 실온에서 건조하고 분쇄하여 100 mesh 이하로 하였다^{12,13}. NH₄VO₃ 수용액에 건조된 Zr(OH)₄를 넣어 함침시켜 400~900°C에서 공기중에 1.5시간 소성하여 V₂O₅-ZrO₂계 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 V₂O₅의 mole%에 따라 표시하였다. 즉 2-V₂O₅-ZrO₂는 V₂O₅ 함량이 2 mole%인 촉매를 의미한다.

여러 온도에서 소성된 시료에 KBr을 혼합하여 얇은 wafer를 만들어 실온에서 IR 스펙트럼을 측정

하였다. 사용된 기기는 Mattson model GL 6030E FTIR spectrometer이며 측정범위는 4000~400 cm⁻¹였다. Jeol Model JDX-88 회절기로 800 cps와 30 kV에서 니켈 filter와 구리 target를 사용하여 X-선 회절 pattern을 얻었다. 시료의 열분석은 PL-STA model 1500H 열분석기로 공기중에서 행하였으며 승온속도는 분당 5°C였다.

400°C에서 소성된 V₂O₅ 함량이 다른 몇 가지 촉매의 IR spectra를 Fig. 1에 나타내었다. V₂O₅ 함량이 작은 5-V₂O₅-ZrO₂ 및 10-V₂O₅-ZrO₂에서는 결정의 V₂O₅에 의한 흡수 band를 관찰할 수 없으나 15-V₂O₅-ZrO₂, 20-V₂O₅-ZrO₂ 및 순수한 V₂O₅의 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 assign된다¹⁴. V₂O₅의 함량이 15 mole%보다 적은 시료에서 V₂O₅ 결정에 의한 이들 흡수 band가 나타나지 않은 것은 V₂O₅가 ZrO₂ 표면과 강한 결합으로 무정형으로 존재하기 때문이며 무정형으로 존재하는 V=O 결합은 약화되어 위의 흡수 범위에 흡수 band가 나타나지 아니한다¹⁵. 따라서 V₂O₅의 함량이 15 mole%보다 적은 시료에서는 V₂O₅가 ZrO₂ 표면에 잘 분산되어 있음을 알 수 있다.

소성온도와 V₂O₅ 함량에 따른 촉매의 결정구조 변화를 알아보기 위해 순수한 ZrO₂ 및 V₂O₅ 함량이

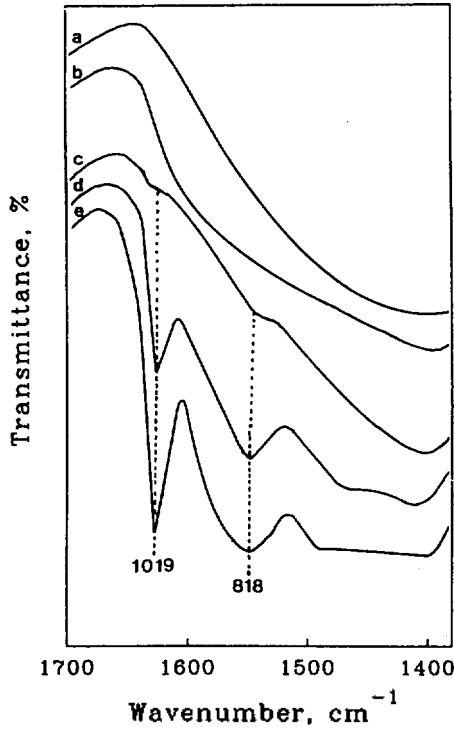


Fig. 1. Infrared spectra of (a) 5-V₂O₅-ZrO₂, (b) 10-V₂O₅-ZrO₂, (c) 15-V₂O₅-ZrO₂, (d) 20-V₂O₅-ZrO₂, and (e) V₂O₅.

각각 2, 5, 10 그리고 15 mole%인 시료를 공기 중 여러 온도에서 1.5시간 소성한 다음 X-선 회절 pattern을 얻었다. Fig. 2에 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 결정구조에서는 tetragonal형, monoclinic형 및 cubic형이 있는 것으로 보고되어 있다¹⁶.

V₂O₅ 함량이 2%인 촉매의 경우 350°C까지는 거의 무정형으로 존재하다가 400°C부터 결정화가 시작되었으며 낮은 소성온도에서는 ZrO₂가 대부분 tetragonal phase로 존재하고 온도가 높아짐에 따라 monoclinic phase의 비율이 많아져서 800°C에서는 거의 monoclinic 형태로 존재하였다. 또한 Fig. 3에서도 보는 바와 같이 V₂O₅ 함량이 5%인 촉매의 경우에도

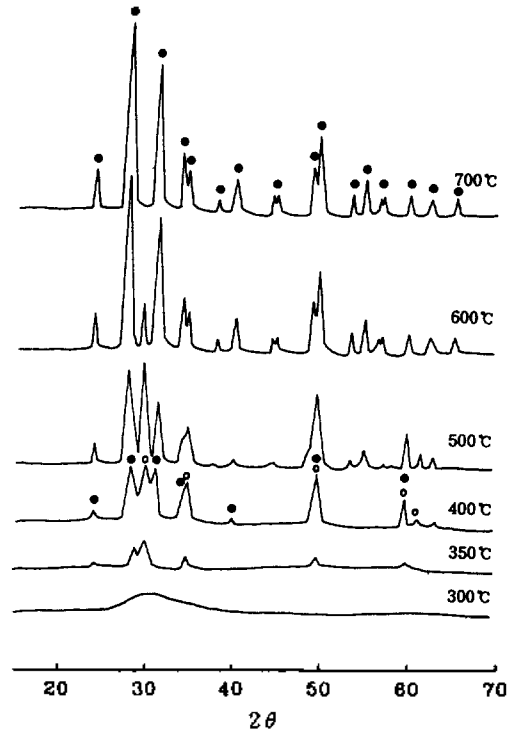


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ZrO₂ calcined at different temperatures for 1.5 hr. ○: tetragonal phase ZrO₂, ●: monoclinic phase ZrO₂.

2-V₂O₅-ZrO₂와 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 10-V₂O₅-ZrO₂와 Fig. 4의 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, 2 mole% 시료에서는 500°C, 5 및 10 mole% 시료에서는 600°C, 15 mole% 시료에서는 700°C로 나타났다. 이 결과는 V₂O₅가 ZrO₂ 표면에 결합을 형성하여 ZrO₂의 결정화를 억제시키기 때문으로 생각된다¹⁷.

한편 V₂O₅ phase는 V₂O₅ 함량이 10 mole%까지는 어떤 소성온도에서도 관찰되지 아니하였다. 이것은 ZrO₂ 표면에 V₂O₅가 상호작용으로 잘 분산되어 있

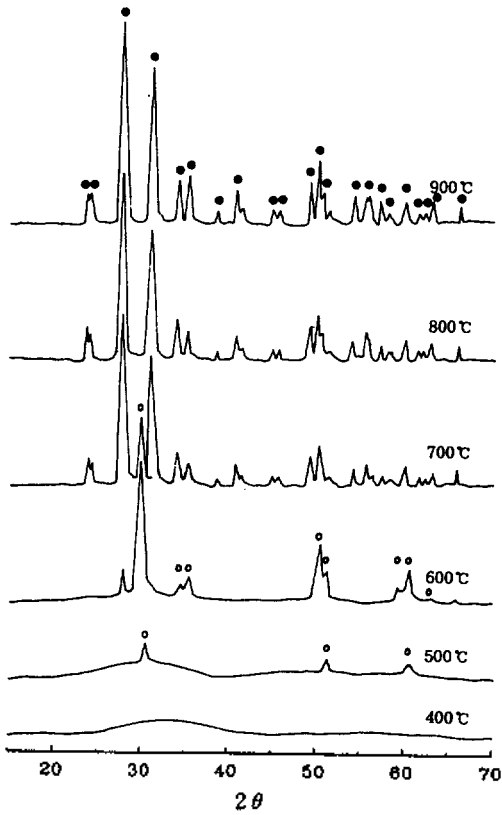


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of 5-V₂O₅-ZrO₂ calcined at different temperatures for 1.5 hr. ○: tetragonal phase ZrO₂, ●: monoclinic phase ZrO₂.

음을 의미한다. 그리고 이 결과는 Fig. 1의 IR 스펙트라의 결과와도 일치한다. 그러나 V₂O₅ 함량이 많은 15 mole%인 촉매에서는 700°C의 소성온도에서 V₂O₅ phase가 관찰되었다.

소성하기 전의 촉매 전구체의 DSC 곡선을 Fig. 5에 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 것이다¹⁸. 그러나 Fig. 5에서 보는 바와 같이 이들 발열 peak는 V₂O₅ 함량이 10 mole%까지는 V₂O₅ 함량이 증가함에 따라 더 높은 온도쪽으로 shift되어 나타났다. 이 결과는 X-선 회절의 결과와도 일치한다. 이것은 V₂O₅가 ZrO₂ 표면에 분산 결합됨으로 ZrO₂의 상전이를 억제시키기 때문이다. 그러나 Fig. 5에서 보는 바와 같이 V₂O₅ 함량이

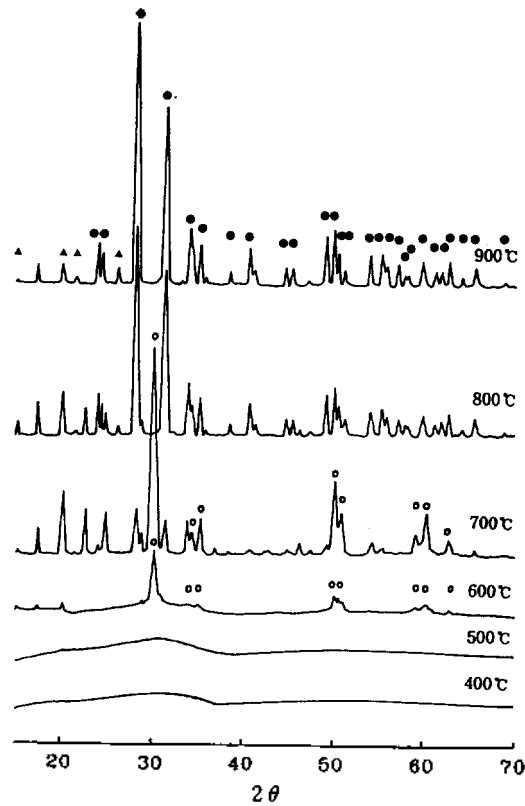


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of 15-V₂O₅-ZrO₂ calcined at different temperatures for 1.5 hr. ○: tetragonal phase ZrO₂, ●: monoclinic phase ZrO₂, ▲: orthorhombic phase V₂O₅.

15 mole% 및 그 이상의 시료에서는 더 이상의 shift가 일어나지 아니하였다. 앞서 Fig. 1의 IR 및 X-선 회절 결과에서 설명하였듯이 V₂O₅ 함량이 10 mole%까지의 촉매에서는 V₂O₅가 ZrO₂ 표면에 잘 분산되어 무정형으로 존재하므로 V₂O₅의 결정에 의한 흡수 band가 나타나지 아니하였다. 즉 V₂O₅의 함량이 monolayer를 형성하는 양보다 초과되었을 때는 초과된 V₂O₅는 ZrO₂ 표면과 상호작용을 하지 못하므로 V₂O₅의 결정이 쉽게 잘 형성되는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 15 mole%의 V₂O₅의 촉매에서는 V₂O₅에 의한 IR band가 나타났다. IR, DSC 및 XRD의 결과를 종합해 보면 V₂O₅ 약 10 mole%가 ZrO₂ 표면에 monolayer를 형성하는 양이라고 추측할 수 있다.

400°C에서 소성된 ZrO₂의 표면적을 -196°C에서

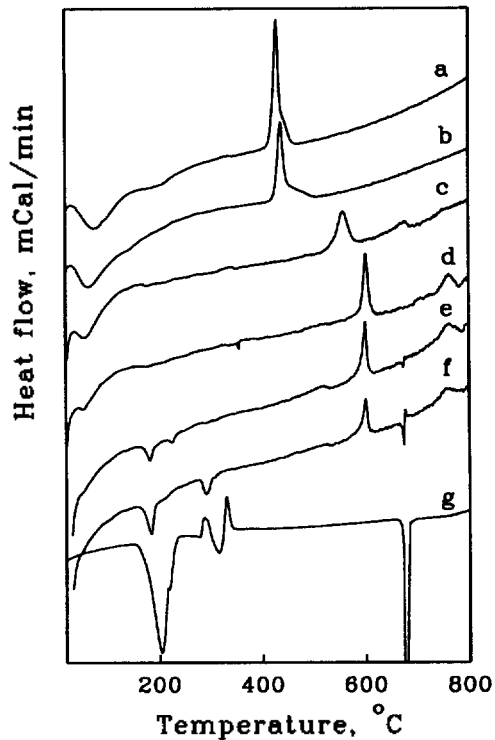


Fig. 5. DSC curves of precursors of catalysts: (a) ZrO₂, (b) 1-V₂O₅-ZrO₂, (c) 5-V₂O₅-ZrO₂, (d) 10-V₂O₅-ZrO₂, (e) 15-V₂O₅-ZrO₂, (f) 20-V₂O₅-ZrO₂, and (g) NH₄VO₃.

질소 기체를 흡착시켜 구한 결과 122 m²/g(1.22×10²² Å²/g)으로 나타났다. 위의 추론이 타당하다면 촉매 1g 중에 10 mole% V₂O₅의 양은 0.1408g이고 이 양이 ZrO₂ 표면 122 m²에 분산되므로 V₂O₅ 1개 분자가 ZrO₂ 표면을 차지하는 면적은 26.1 Å²으로 계산된다.

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°C에서 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. 5(g)에 나타난 순수한 NH₄VO₃의 DSC 곡선과 비교하면 확실하다. 그리고 역시 V₂O₅ 15 mole% 시료에서부터

나타나는 674°C의 흡열 peak는 고체 V₂O₅의 녹음에 기인한다.

이 논문은 일부 촉매기술연구센터의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Wainwright, M. S.; Foster, N. R. *Catal. Rev.* **1979**, *19*, 211.
2. Dadyburjor, D. B.; Jewur, S. S.; Ruckenstein, E. *Catal. Rev.* **1979**, *19*, 293.
3. Nakagawa, Y.; Ono, T.; Miyata, H.; Kubokawa, Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1983**, *79*, 2929.
4. Miyata, H.; Kohno, M.; Ono, T.; Ohno, T.; Hatayama, F. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1989**, *85*, 3663.
5. Gellings, P. J.; in *Spec. Per. Rep., Catalysis*; Bond, G. C.; Webb, G., Eds.; Royal Society of Chemistry, London, 1985; Vol. 7, p 105.
6. Bosch, H.; Janssen, F. *Catal. Today* **1988**, *2*, 369.
7. Forzatti, P.; Tronconi, E.; Busca, G.; Titarelli, P. *Catal. Today* **1987**, *1*, 209.
8. Busca, G.; Elmi, A. S.; Forzatti, P. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5263.
9. Elmi, A. S.; Tronconi, E.; Cristiani, C.; Martin, J. P. G.; Forzatti, P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28*, 387.
10. Miyata, H.; Fujii, K.; Ono, T.; Kubokawa, Y.; Ohno, T.; Hatayama, F. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1987**, *83*, 675.
11. Cavani, F.; Centi, G.; Foresti, E.; Trifiro, F.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1988**, *84*, 237.
12. Sohn, J. R.; Kim, H. W. *J. Mol. Catal.* **1989**, *52*, 361.
13. Sohn, J. R.; Kim, H. W. *Korean J. Chem. Eng.* **1987**, *4*, 1.
14. Kera, Y.; Hirota, K. *J. Phys. Chem.* **1964**, *73*, 3973.
15. Bjoklund, R. B.; Odenbrand, C. U. I.; Brandin, J. G. M. *J. Catal.* **1989**, *119*, 187.
16. Torralvo, M.; Alario, M. A.; Soria, J. *J. Catal.* **1984**, *86*, 473.
17. Sohn, J. R.; Ryu, S.G. *Langmuir* **1993**, *9*, 126.
18. Livage, J.; Doi, K.; Mazieres, C. *J. Am. Ceram. Soc.* **1968**, *51*, 349.

