

**$^{51}\text{V}$  NMR 및 XRD에 의한  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ 의 표면특성**

손종락, 배영일\*  
경북대학교 공업화학과, 울산대학교 화학과\*

**Surface Characterization of  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$  by  $^{51}\text{V}$  NMR and XRD**

Jong Rack Sohn and Young Il Pae\*  
Dept. of Industrial Chem. Kyungpook National University,  
Dept. of Chemistry, University of Ulsan\*

**서론**

담지된 금속산화물 촉매는 담체의 종류, 활성성분의 함량 및 제조방법에 따라 촉매성질이 달라진다. 특히 여러 조촉매와 혼합된 산화바나듐 촉매는 탄화수소의 산화반응, aromatic 및 methylaromatic의 ammoxidation 반응,  $\text{NH}_3$ 에 의한  $\text{NO}_x$ 의 환원반응, methanol의 methyl formate로의 산화반응 등에 널리 사용된다 [1,2]. 지금까지 촉매활성점의 성질, 촉매의 표면구조, 사용된 조촉매의 역할 등이 IR, XRD, ESR 및 Raman 분광법으로 많이 연구되었다[3-5].

본 연구에서는  $\text{ZrO}_2$  표면에  $\text{V}_2\text{O}_5$  성분을 담지시켜 제조된  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$  촉매를  $^{51}\text{V}$  NMR, IR, XRD 및 DSC로  $\text{ZrO}_2$  표면에 분산되는  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 특징을 연구하였다.

**실험**

$\text{Zr}(\text{OH})_4$  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 100mesh 이하로 하였다.  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  수용액에 건조된  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 를 넣어 합침시켜  $400\sim 900^\circ\text{C}$ 에서 공기중에 1.5시간 소성하여  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ 계 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 mole%에 따라 표시하였다. 즉 2- $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ 는  $\text{V}_2\text{O}_5$  함량이 2mole%인 촉매를 의미한다.

$^{51}\text{V}$  NMR spectra는 9.4T 자장 세기를 가진 Bruker MSL400 spectrometer를 사용하여 얻었다. 여러 온도에서 소성된 시료에 KBr을 혼합하여 얇은 wafer를 만들어 실온에서 IR 스펙트럼을 측정하였다. 사용된 기기는 Mattson model GL 6030E FTIR spectrometer이며 측정범위는  $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 였다. Joel Model JDX-88 회절기로 800cps와 30kV에서 니켈 filter와 구리 target를 사용하여 X-선 회절 pattern을 얻었다. 시료의 열분석은 PL-STA model 1500H 열분석기로 공기중에서 행하였으며 승온속도는 분당  $5^\circ\text{C}$ 였다.

**결과 및 고찰**

$400^\circ\text{C}$ 에서 소성된  $\text{V}_2\text{O}_5$  함량이 다른 몇 가지 촉매의 IR spectra를 조사하여 보았다.  $\text{V}_2\text{O}_5$  함량이 적은 5- $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$  및 9- $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ 에서는 결정의  $\text{V}_2\text{O}_5$ 에 의한 흡수 band를 관찰할 수 없으나 15- $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ , 20- $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$  및 순수한  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 시료에서는  $1019$  및  $818\text{cm}^{-1}$ 에 흡수 band를 볼 수 있다.  $1019\text{cm}^{-1}$ 에 나타나는 band는  $\text{V}=\text{O}$  신축진동으로 assign되며  $818\text{cm}^{-1}$ 에 나타난 band는  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$  신축진동으로 assign된다[6].  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 함량이 15mole% 보다 적은 시료에서  $\text{V}_2\text{O}_5$  결정에 의한 이들 흡수 band가 나타나지 않은 것은  $\text{V}_2\text{O}_5$ 가  $\text{ZrO}_2$  표면과의 강한 결합으로 무정형으로 존재하기 때문이며 무정형으로 존재하는  $\text{V}=\text{O}$  결합은 약화

되어 위의 흡수 범위에 흡수 band가 나타나지 아니한다. 따라서  $V_2O_5$ 의 함량이 15mole%보다 적은 시료에서는  $V_2O_5$ 가  $ZrO_2$  표면에 잘 분산되어 있음을 알 수 있다.

소성온도와  $V_2O_5$  함량에 따른 촉매의 결정구조 변화를 알아보기 위해 순수한  $ZrO_2$  및  $V_2O_5$  함량이 각각 2, 5, 9 그리고 15mole%인 시료를 공기 중 여러 온도에서 1.5시간 소성한 다음 X-선 회절 pattern을 얻었다.  $ZrO_2$ 는 300°C까지는 무정형으로 존재하였으며, 350~600°C에서는 tetragonal phase와 monoclinic phase가 공존하였으나 소성온도가 높을수록 monoclinic phase가 증가하였다. 그리고 700°C에서는 monoclinic phase만이 관찰되었다.

$V_2O_5$  함량이 2%인 촉매의 경우 350°C까지는 거의 무정형으로 존재하다가 400°C부터 결정화가 시작되었으며 낮은 소성온도에서는  $ZrO_2$ 가 대부분 tetragonal phase로 존재하고 온도가 높아짐에 따라 monoclinic phase의 비율이 많아져서 800°C에서는 거의 monoclinic 형태로 존재하였다.  $V_2O_5$  함량이 많을 수록  $ZrO_2$ 의 무정형에서 tetragonal phase로 되는 전이온도가 조금씩 높아짐을 알 수 있다. 따라서 9- $V_2O_5$ - $ZrO_2$ 와 15- $V_2O_5$ - $ZrO_2$  경우에  $ZrO_2$ 는 500°C까지 거의 무정형으로 존재하였다. 또한  $ZrO_2$ 의 tetragonal phase에서 monoclinic phase로 전이되는 온도도  $V_2O_5$  함량의 증가와 함께 증가하는 것을 알 수 있었다.

한편  $V_2O_5$  phase는  $V_2O_5$  함량이 9mole%까지는 어떤 소성온도에서도 관찰되지 아니하였다. 이것은  $ZrO_2$  표면에  $V_2O_5$ 가 상호작용으로 잘 분산되어 있음을 의미한다. 그러나  $V_2O_5$  함량이 많은 15mole%인 촉매에서는 Fig.1에서 보는 바와 같이 700°C의 소성온도에서  $V_2O_5$  phase가 관찰되었다. 그리고  $V_2O_5$ 와  $ZrO_2$ 가 결합하여 cubic형의  $ZrV_2O_7$  phase가 700°C에서 관찰되었으며 800°C에서는 분해되어 그 양이 감소하였으며 900°C에서는 완전히 분해되어  $V_2O_5$ 와 monoclinic phase의  $ZrO_2$ 만이 관찰되었다.

소성하기 전의 촉매 전구체의 DSC 곡선을 Fig.2에 나타내었다. 모든 시료에 있어서 100°C 이하에 나타나는 흡열 peak는 흡착된 물의 탈수에 의한 것이다.  $Zr(OH)_4$ 의 경우에는 429°C에서 발열 peak가 나타났는데 이는 무정형의  $ZrO_2$ 에서 tetragonal phase로의 상전이에 의한 것이다[7]. 그러나 Fig.2에서 보는 바와 같이 이들 발열 peak는  $V_2O_5$  함량이 9mole%까지는  $V_2O_5$  함량이 증가함에 따라 더 높은 온도쪽으로 shift되어 나타났다. 이 결과는 X-선 회절의 결과와도 일치

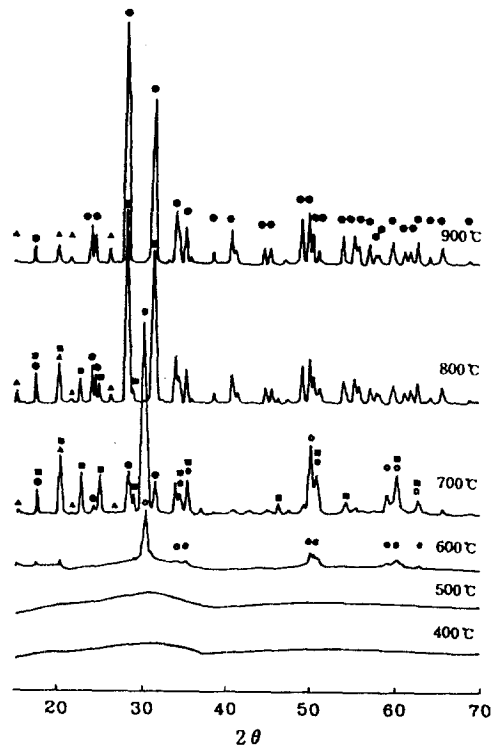


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of 15- $V_2O_5$ - $ZrO_2$  calcined at different temperature for 1.5 hr.

○: tetragonal phase  $ZrO_2$ , ●: monoclinic phase  $ZrO_2$ , ▲: orthorhombic phase  $V_2O_5$ , ■: cubic phase  $ZrV_2O_7$

한다. 이것은  $V_2O_5$ 가  $ZrO_2$  표면에 분산 결합됨으로  $ZrO_2$ 의 상전이를 억제시키기 때문이다. 그러나 Fig.2에서 보는 바와 같이  $V_2O_5$  함량이 15mole% 및 그 이상의 시료에서는 더 이상의 shift가 일어나지 아니하였다. IR, DSC 및 XRD의 결과를 종합해 보면  $V_2O_5$  약 9mole%가  $ZrO_2$  표면에 monolayer를 형성하는 양이라고 볼 수 있다. 9- $V_2O_5$ - $ZrO_2$ 의 표면적이  $150.0\text{m}^2/\text{g}$  이므로  $V_2O_5$  한 분자가  $ZrO_2$  표면을 차지하는 면적을 계산할 수 있으며  $2.3V_2O_5$  분자/ $\text{nm}^2$  값이 나왔다. 이 값은 Hatayama 등이 보고한  $2.4V_2O_5$  분자/ $\text{nm}^2$  값과 유사하다[8].

Solid state NMR 방법은  $V_2O_5$  촉매를 연구하는데 매우 유용하다.  $400^\circ\text{C}$ 에서 소성된  $V_2O_5$ - $ZrO_2$  촉매의  $^{51}\text{V}$  NMR spectra를 Fig.3에 나타내었다.  $V_2O_5$  함량에 따라 감도가 다른 세개의 signal을 볼 수 있다. 9mole%까지의  $V_2O_5$ 함량이 적은 촉매에서는 약  $-300\text{ppm}$ 에서의 shoulder와  $-500\sim-650\text{ppm}$ 에서 강한 강도의 peak를 관찰할 수 있다. 전자는 팔면체의 산소로 둘러싸인 표면 바나듐에 의한 것이며, 후자는 사면체 구조의 바나듐에 의한 것이다[9]. 그러나  $V_2O_5$  함량이 많은 15- $V_2O_5$ - $ZrO_2$  및 20- $V_2O_5$ - $ZrO_2$  촉매에서는  $-300\text{ppm}$ 에서의 크고 예리한 peak와  $-1400\text{ppm}$ 에서 broad하고 약한 peak를 볼 수 있다. 이들 peak는 결정성  $V_2O_5$ 에 의한 것이다. IR spectra에서도  $V_2O_5$  함량이 9mole% 이상의 촉매에서만 결정성  $V_2O_5$ 에 의한 peak가 나타났으며 IR 결과와 일치하고 있다.

여러 소성온도에서의 15- $V_2O_5$ - $ZrO_2$  NMR spectra를 Fig.4에 나타내었다.  $400^\circ\text{C}$ 에서는  $-300\text{ppm}$ 에서 결정성  $V_2O_5$ 에 의한 sharp한 peak와  $-613\text{ppm}$ 에서 사면체 구조의 바나듐에 의한 강한 peak를 관찰할 수 있다. 그러나  $600^\circ\text{C}$ 에서는 이들 두 peak에서  $-800\text{ppm}$ 에서 결정  $ZrV_2O_7$ 에 의한 peak가 강하게 나타났으며 이것은  $V_2O_5$ 와  $ZrO_2$  사이에 새로운 화합물 생성되었음을 의미한다.  $800^\circ\text{C}$ 에서는  $V_2O_5$  전부가  $ZrO_2$ 와 반응하여  $-800\text{ppm}$ 에서  $ZrV_2O_7$ 에 의한 한 개의 peak만 관찰되었다. 그러나 소성은  $900^\circ\text{C}$ 에서는 생성된  $ZrV_2O_7$ 가 다시  $V_2O_5$ 로 분해되어 결정성  $V_2O_5$ 에 의한 한개의 peak 만이  $-294\text{ppm}$ 에서 나타났다. 이들 결과는 XRD 결과와도 잘 일치한다.

$400^\circ\text{C}$ 에서 소성된  $V_2O_5$ - $ZrO_2$  촉매의 표면적을  $-196^\circ\text{C}$ 에서 질소기체를 흡착시켜 BET방법에 의하여 측정하여 본 결과  $ZrO_2$ 에  $V_2O_5$ 를 첨가하면 표면적이 증가하였다. 고체표면에 흡착된 Pyridine의 적외선 스펙트라를 조사함으로써 그 촉매의 산 종류가 Lewis산인지 혹은 Brönsted산인지 구별할 수 있다.  $V_2O_5$ - $ZrO_2$  계 촉매상에 흡착된 Pyridine의 IR 스펙트라를 관찰해 본 결과  $1533\text{cm}^{-1}$ 에서 Brönsted산에 흡착된 Pyridine의 peak가 나타났다.

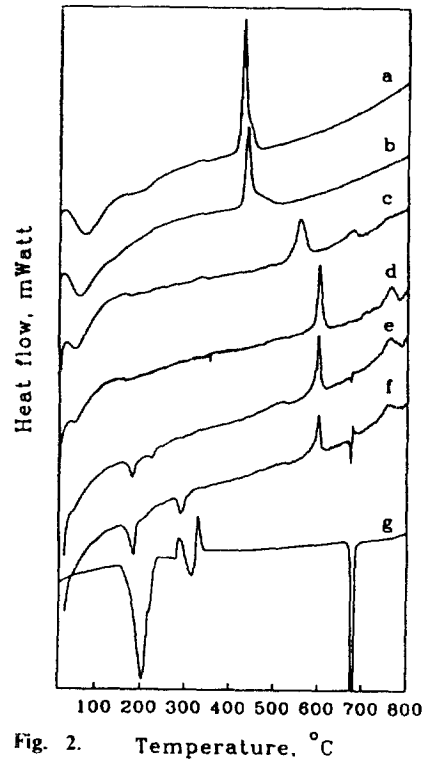


Fig. 2. Temperature,  $^\circ\text{C}$

DSC curves of precursors of catalysts:

- (a)  $ZrO_2$ , (b) 1- $V_2O_5$ - $ZrO_2$ , (c) 5- $V_2O_5$ - $ZrO_2$ , (d) 10- $V_2O_5$ - $ZrO_2$ , (e) 15- $V_2O_5$ - $ZrO_2$ , (f) 20- $V_2O_5$ - $ZrO_2$ , and (g)  $NH_4VO_3$ .

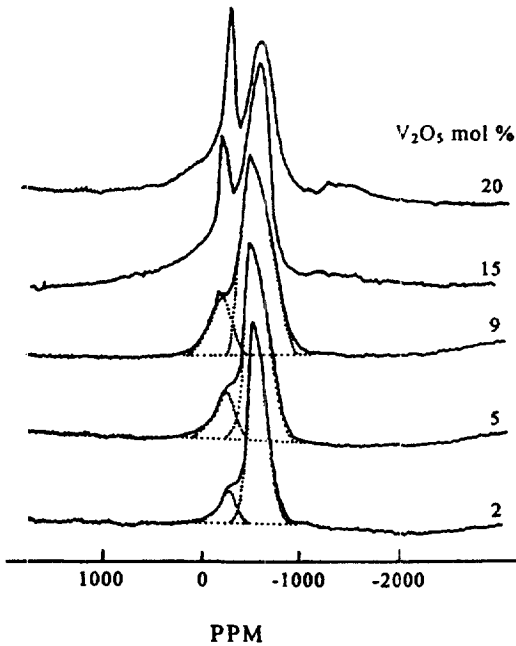


Fig.3. Solid state  $^{51}\text{V}$  NMR spectra of  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  catalysts calcined at  $400^\circ\text{C}$

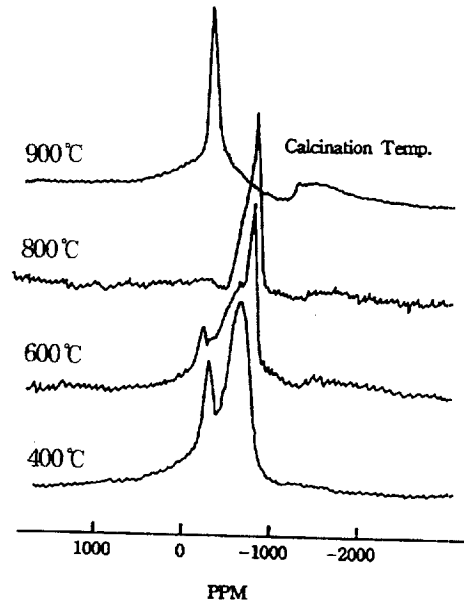


Fig.4. Solid state of  $15\text{-V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  catalysts calcined at different temperature

### 참고문헌

1. Nakagawa, Y., Ono, T., Miyata, H. and Kubokawa, Y.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 79, 2929(1983).
2. Bosch, H. and Janssen, F.: Catal. Today, 2, 369(1988).
3. Busca, G., Elmi, A. S. and Forzatti, P.: J. Phys. Chem. 91, 5263(1987).
4. Elmi, A. S., Tronconi, E., Cristiani, C., Martin, J. P. G. and Forzatti, P.: Ind. Eng. Chem. Res., 28, 387(1989).
5. Miyata, H., Fujii, K., Ono, T., Kubokawa, Y., Ohno, T. and Hatayama, F.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 83, 675(1987).
6. Kera, Y. and Hirota, K.: J. Phys. Chem., 73, 3973(1964).
7. Livage, J., Doi, K. and Mazieres, C.: J. Am. Ceram. Soc., 51, 349(1968).
8. Hatayama, F., Ohno, T., Maruoka, T. and Miyata, H.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87, 2629(1991).
9. Eckert, H. and Wachs, I. E.: J. Phys. Chem. 93, 6796(1989).