

황산으로 개질된 TiO_2 촉매의 특성

배영일* · 박만영 · 이준희 · 손종락

경북대학교 공과대학 공업화학과

*울산대학교 자연과학대학 화학과

(1991년 5월 9일 접수, 1991년 12월 13일 채택)

Characterization of TiO_2 Catalyst Modified with H_2SO_4

Young-Il Pae*, Man-Young Park, Joon-Hee Lee and Jong-Rack Sohn

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

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

(Received May 9, 1991; accepted December 13, 1991)

요 약: $TiCl_4$ -HCl 혼합용액으로부터 침전법으로 TiO_2 를 만들고 이를 황산으로 개질하여 TiO_2/SO_4^{2-} 촉매를 제조하였으며 제조된 촉매의 특성을 IR, XPS, XRD 및 DT-TGA로 조사하였다. 개질된 촉매의 산의 세기는 적어도 $H_0 \leq -14.52$ 로 초강산 성질을 나타내었으며 이 성질은 TiO_2 와 황산이온에 의하여 형성된 착물의 S=O 결합성질에 기인하였다. TiO_2/SO_4^{2-} 의 IR spectra를 조사한 결과 황산이온은 TiO_2 표면에 2자리 ligand로 배위하였다. TiO_2/SO_4^{2-} 는 황산으로 개질하지 아니한 순수한 TiO_2 에 비하여 표면적이 상당히 컸으며 또한 무정형에서 anatase상으로 되는 전이온도도 높았다.

Abstract: TiO_2/SO_4^{2-} was prepared by precipitation from the mixed solution of titanium chloride and hydrochloric acid followed by modification with sulfuric acid. The characterization of prepared catalyst was performed by using IR, XPS, XRD and DT-TGA. Infrared spectra of TiO_2/SO_4^{2-} showed bidentate sulfate ion coordinated to the surface of TiO_2 . The acid strength of modified catalyst was at least $H_0 \leq -14.52$, showing the superacidic properties which are attributed to the double bond nature of S=O of the complex formed by the interaction of TiO_2 with sulfate ion. For TiO_2/SO_4^{2-} , the specific surface area increased and the transition from the amorphous to anatase phase occurred at a higher temperature, as compared with pure TiO_2 .

1. 서 론

TiO_2 는 촉매 또는 촉매 담체로 많이 이용되고 있기 때문에 많은 연구자들의 연구의 대상이 되고 있다. Pt를 담지한 TiO_2 촉매는 H_2O 의 분해 및 유기화합물의 수용액 중에서의 탈수소 반응에 광촉매활성이 큰 것으로 알려져 있다[1-

3]. 또한 TiO_2 는 탄화수소의 선택적 산화촉매로도 사용되며[4], TiO_2 에 담지된 금속촉매는 CO의 수소화에 유효한 것으로 알려져 있다[5]. 그리고 TiO_2 는 ZnO , SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 등과 같은 산화물과 혼합되면 산성질이 나타나서 산촉매로 많이 이용되고 있다[6-12].

한편 최근에는 산화물을 화합물로 처리하여

산화물 표면을 개질하여 새로운 촉매를 개발하는 연구가 많이 보고되고 있다. Okazaki 등은 TiO₂를 육플루오르화아세톤으로 처리한 결과 1-butene의 이성화 활성이 크게 증가되었음을 보고하였고 TiO₂ 표면과 육플루오르화아세톤과의 상호작용에 의하여 생성된 Brönsted산이 활성점임을 밝혔다[13]. Tanabe 등은 여러가지 산화물의 표면을 SbF₅, NH₄F, FSO₃H, SbCl₅, 및 FSO₃H-SbF₅로 처리하여 고체초강산을 만들었으며, 이들 촉매를 n-butane과 n-pentane의 골격이성화 반응에 사용한 결과 촉매활성 및 선택성이 크게 향상됨을 보고하였다[14-16]. 손 등은 ZrO₂, NiO-ZrO₂ 및 NiO-TiO₂등을 황산으로 처리하여 표면을 개질하여 제조된 촉매의 특성과 이들 촉매상에 ethylene의 이량화 및 n-butene의 이성화활성을 연구하여 보고하였다[17-20]. 본 연구실에서는 공침전법으로 제조된 TiO₂-SiO₂복합산화물과 황산으로 개질된 TiO₂-SiO₂의 촉매특성과 산성질에 관하여 연구한 결과를 보고한 바 있다[21]. 그 연구에서 촉매활성에 미치는 황산의 개질효과는 TiO₂의 함량에 비례하였다. 따라서 본 연구에서는 황산의 개질효과가 좋은 TiO₂만을 황산으로 처리하여 TiO₂ 표면을 개질하여 촉매를 제조하였으며 제조된 촉매의 특성을 XPS, IR, DT-TGA, XRD 및 BET법 등으로 조사 및 검토하였다.

2. 실험

사염화티타늄과 진한 염산 혼합용액에 pH가 8이 될 때까지 암모니아수를 서서히 가하여 Ti(OH)₄ 침전물을 제조하였다. 이때 사용한 사염화티타늄, 염산(37%), 및 암모니아수(30%)는 일본 Hayashi Pure Chem. Ind.의 시약 1급이었다. 제조된 침전물을 염소 이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 씻은 후 100℃에서 건조한 후 100mesh 이하로 분쇄하였다. 분쇄된 시료 2g을 여과지 위에 놓은후 1N H₂SO₄ 수용액 30ml를 부어 공기중에서 건조한 후 400℃ 이상의 온도에서 1.5시간 소성하여 TiO₂ 표면을 개질하였으며, 황산으로 개질된 TiO₂ 촉매를 TiO₂/SO₄²⁻로 표시하였다. 400℃에서 소성된 후 시료중에 남아 있는 황의 양은 SO₃로 약 4wt%였다.

시료의 산의 세기는 일련의 Hammett지시약을 사용하여 정성적으로 측정되었으며 산의 양은 비가역적인 NH₃가스의 화학흡착량으로 계산되었다[22]. 적외선스펙트럼(spectrum)은 시료에 KBr를 혼합하여 wafer를 만들어 실온에서 측정하였으며 촉매에 흡착된 pyridine의 적외선스펙트럼은 석영으로 만들어진 heatable gas cell속에 wafer를 장치한 후 pyridine을 흡착시킨 후 250℃에서 1시간 탈기시킨 후 얻었다. 촉매의 열적 성질분석은 Dupont 2100 열분석기를 이용하였으며 시료의 양은 30-50mg이었으며 승온속도는 분당 5℃였다. X-선 회절 pattern은 Jeol Model JDX-8030 회절기를 800cps와 30kV에서 니켈 filter와 구리 target를 사용하여 얻어졌다. 촉매의 XPS spectrum은 VG scientific Ltd의 Model ESCALAB MK-11로 얻었으며 결합에너지는 C_{1s}의 결합에너지 285.0 eV를 기준으로 계산하였다. 촉매의 표면적은 -196℃에서 질소를 흡착시켜 BET식을 이용하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 촉매의 열적 성질

염화티타늄을 암모니아수로 침전시켜 만든 Ti(OH)₄의 Thermal gravimetric analysis (TGA) 및 Differential thermal analysis (DTA)곡선을 Fig. 1에 나타내었다. TGA곡선을 보면 30-300℃에서 중량 감소가 있으며 그 이상의 온도에서는 평탄한 직선을 보이고 있다. 이 중량 감소는 DTA곡선에 나타나는 흡열 peak와 관계가 있으며 함수성분의 탈착에 의한 것으로 생각된다. 이때의 중량 감소는 16%였다. 그리고 280℃ 및 360℃ 부근에서 두 개의 발열 peak가 나타났으며 이들 peak는 나중 X-선 회절 pattern에서 보듯이 무정형의 시료가 anatase형의 TiO₂ 결정으로 전이됨으로 말미암은 것으로 생각된다. 황산으로 처리된 시료도 위와 비슷한 결과를 나타내었으나 Fig. 2에서 보는 바와 같이 단지 무정형에서 anatase형 결정으로 되는 발열 peak가 미처리 시료보다 약 100℃ 정도가 더 높은 460℃ 부근에 나타났다. 이것은 황산기가 TiO₂ 표면에 강하게 결합함으

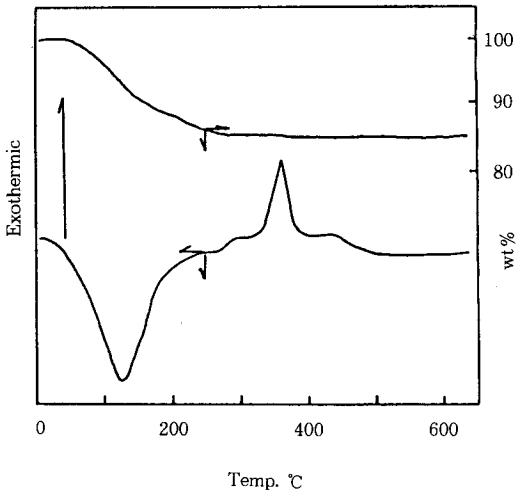


Fig. 1. DT/TGA curves of $Ti(OH)_4$.

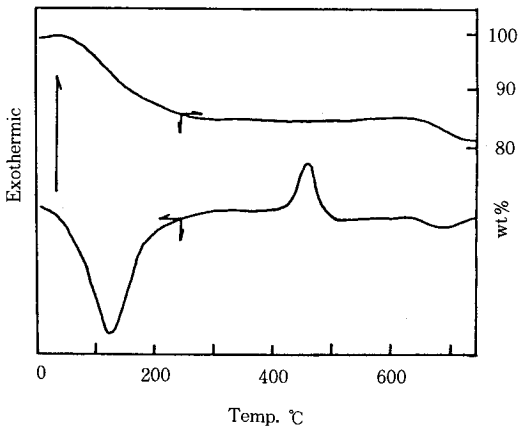


Fig. 2. DT/TGA curves of $Ti(OH)_4$ modified with H_2SO_4 .

로 TiO_2 의 결정화를 억제하기 때문이라고 생각된다. 황산으로 처리된 ZrO_2 의 경우에도 유사한 결과가 보고되었다[19]. 그리고 650-750°C에서 결합된 황산이온의 분해로 인하여 SO_3 기체가 방출되었으며 이로 인한 흡열피크가 나타났다. 이 사실은 Jin 등이 황산으로 처리된 산화철의 열적 연구에서 얻은 결과와 아주 유사하다[23].

3. 2. 적외선 spectra

황산 수용액으로 처리한 $Ti(OH)_4$ 의 적외선

스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 1220-1230, 1140, 1040 cm^{-1} 및 980 cm^{-1} 에 흡착된 SO_4^{2-} 이온에 의한 흡수띠를 볼 수 있다. ν_1 와 ν_3 범위인 1400-900 cm^{-1} 에 나타나는 이들 S=O band들은 다음과 같이 금속에 두 자리 리간드(ligand)로 배위결합하고 있으며 C_{2v} 대칭을 하고 있음을 나타낸다[24]. 이들 4개의 band는 ν_1 진동과 3중으로 중첩된 ν_3 진동의 splitting에 기인한다[25]. 400°C에서 1.5시간 진공 후에도 황산의 흡수띠가 강하게 나타나므로 황산이온이 촉매 표면에 강하게 결합되어 있음을 말하여 준다. 700°C 이상의 진공 온도에서는 황산기가 나타나지 아니하였다. 이는 700°C 이상의 온도에서 황산기가 분해되어 SO_3 로 방출되기 때문인 것으로 DTA의 결과와 잘 일치한다.

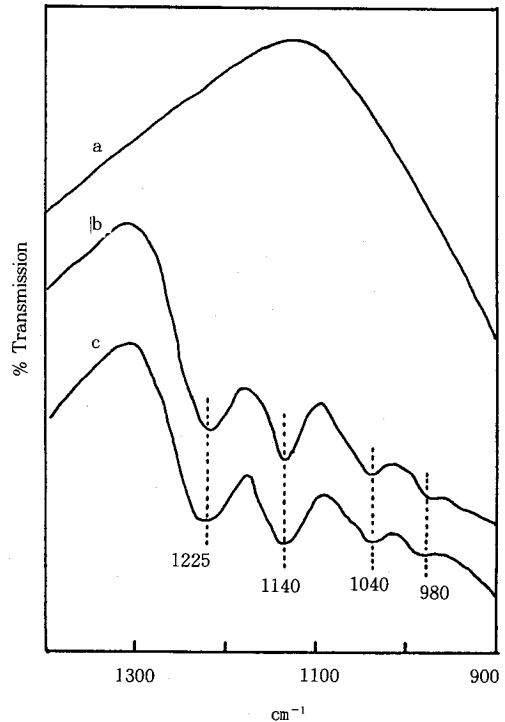
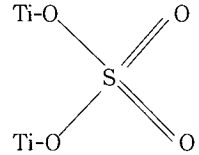


Fig. 3. Infrared spectra of $Ti(OH)_4$ modified with H_2SO_4 : (a) $Ti(OH)_4$; (b) $Ti(OH)_4$ modified with H_2SO_4 ; (c) $Ti(OH)_4$ modified with H_2SO_4 followed by evacuating at 400°C for 1.5hr.

3. 3. X-선 회절 pattern

침전법으로 만든 Ti(OH)₄ 및 황산으로 처리된 Ti(OH)₄를 공기 중에서 여러 온도에서 1시간 소성한 X-선 회절 pattern을 Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다. 100℃에서는 무정형이었으나 250℃에서 결정질이 소량 생기기 시작하였으며 온도상승과 더불어 anatase형의 TiO₂의 결정화도가 증가하였다. 이 결정화도는 350℃부근에서 현저하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 이 결과는 DTA곡선에서 360℃ 부근에서 결정화로 말미암은 발열 피크(peak)가 나타나는 것과 잘 일치한다. 그리고 800℃에서 rutile형의 TiO₂로의 상전이가 나타나기 시작하여 900℃에서는 완전히 rutile형의 TiO₂로 전이되었다. 그리고 황산으로 처리한 시료의 경우도 Fig. 5에서 보는 바와같이 미처리 시료와 유사한 결과를 나타내었으나, 결정화가 450℃ 부근에서 현저하게 나타났으며 DTA의 결과와 잘 일치하였다. 즉 황산으로 처리한 시료가 미처리 시료보다 결정화되는 온도가 약 100℃ 높았다. 그리고 900℃에서 완전히 rutile형의 TiO₂로 전이되었다.

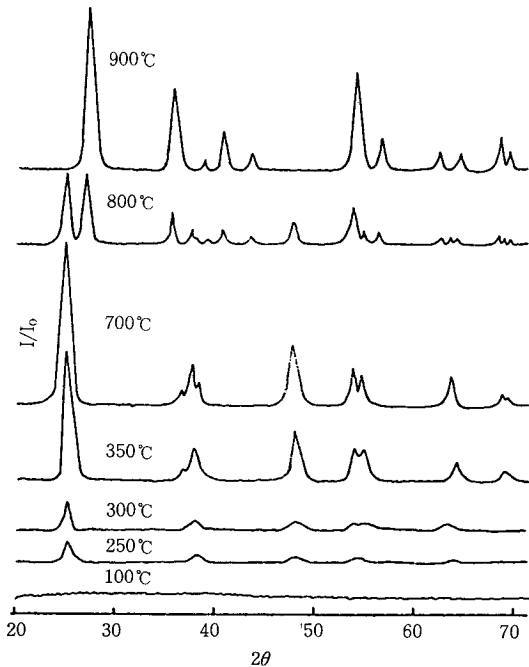


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Ti(OH)₄ calcined at different temperatures in air.

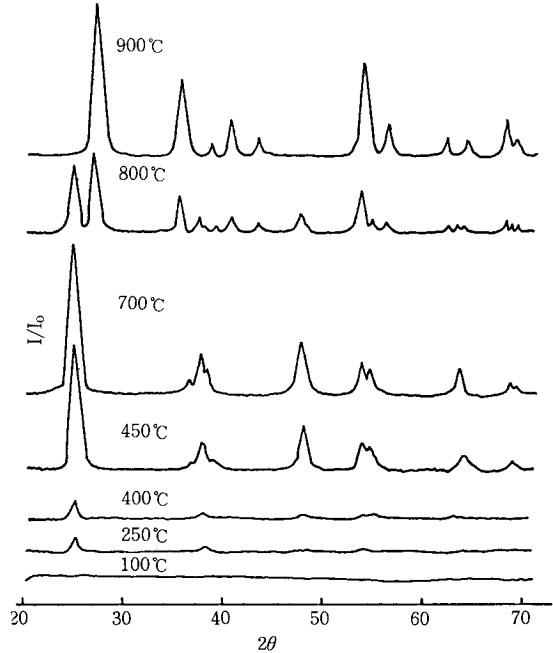


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Ti(OH)₄ modified with H₂SO₄ followed by calcining at different temperatures in air.

3. 4. X-ray photoelectron spectra

황산으로 처리된 TiO₂의 적외선 스펙트럼의 결과로부터 촉매표면에 결합된 황의 산화 상태는 SO₄²⁻ 형태의 S⁶⁺의 상태라는 것을 알았다. 이를 더욱 확인하기 위하여 황산으로 처리된 TiO₂의 X-ray photoelectron spectra를 얻어 Fig. 6에 나타내었다. S⁶⁺ 상태의 S_{2p} signal이 결합에너지 168.8 eV에서 나타났다[19]. 그리고 Ti 2P_{3/2} 및 2P_{1/2} signal이 각각 458.2 eV 및 464.1eV에서 나타났으며 O_{1s} signal이 529.6 eV에서 나타났다. 이들 signal은 황산으로 처리된 TiO₂ 및 순수한 TiO₂에서 변화없이 같은 결합에너지에서 나타났다. 이들 결합에너지의 값은 C_{1s} 결합에너지인 258.0 eV로부터 계산되었다.

3. 5. 산의 성질

고체표면에 흡착된 pyridine의 적외선 스펙트럼을 조사함으로써 그 촉매의 산의 종류가 Lewis산인지 혹은 Brønsted산인지 구별할 수 있다[26]. Fig. 7에 TiO₂와 TiO₂/SO₄²⁻에 흡착된 pyridine의 적외선 스펙트럼을 나타내었다.

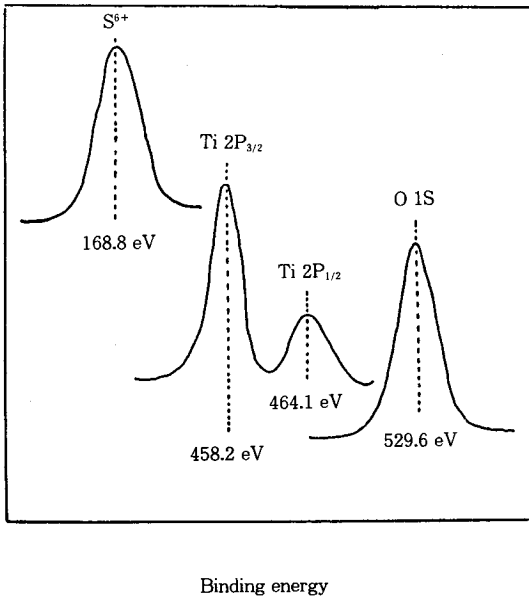


Fig. 6. S_{2P} , Ti_{2P} and O_{1s} X-ray photoelectron spectra of TiO_2 modified with H_2SO_4 .

순수한 TiO_2 에 흡착된 pyridine의 IR spectrum을 조사해보면 $1445-1447cm^{-1}$ 에 Lewis 산에 흡착된 pyridine의 IR band를 볼 수 있으나 Brönsted산에 흡착된 pyridinium ion에 의한 band를 볼 수 없다. 즉, 순수한 TiO_2 에는 Lewis산만이 존재하며 Brönsted산은 존재하지 않음을 알 수 있다. 그러나 H_2SO_4 로 개질된 TiO_2/SO_4^{2-} 촉매상에는 Fig. 7에서 볼 수 있는 바와같이 $1541cm^{-1}$ 에서 Brönsted산에 흡착된 pyridinium ion에 의한 peak가 나타났으며 $1445-1447cm^{-1}$ 에 Lewis산에 흡착된 pyridine의 peak가 나타났다. 따라서 TiO_2/SO_4^{2-} 촉매는 Brönsted산과 Lewis산을 모두 가지고 있음을 알 수 있다. 특이한 것은 황산으로 처리된 촉매상에 흡착된 pyridine의 적외선 peak의 강도가 처리되지 않은 촉매상에 흡착된 pyridine의 강도에 비하여 훨씬 크다는 것이다. 이것은 황산을 처리함으로써 말미암아 새로운 강한 산이 많이 생성되었음을 의미한다. 실제로 $230^\circ C$ 에서의 암모니아의 비가역적인 화학흡착량을 측정하여 보면 TiO_2 의 산의 양은 $0.1meq/g$ 이었으나 TiO_2/SO_4^{2-} 의 산의 양은 3배가 많은 $0.3meq/g$ 이었다.

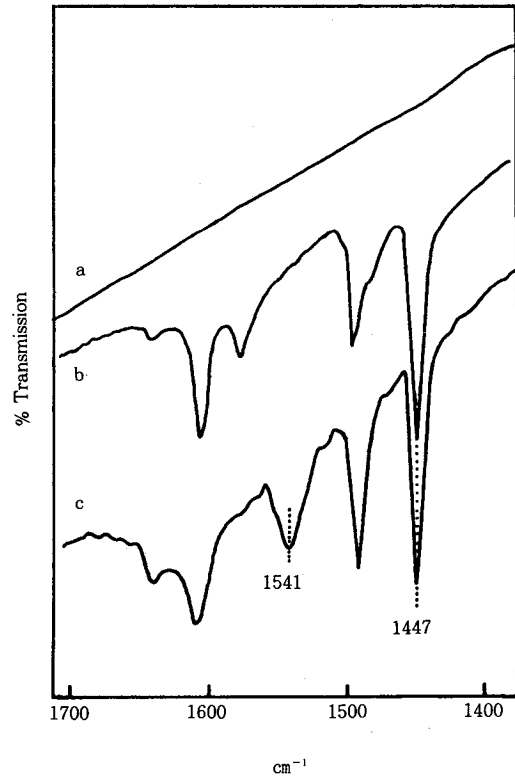


Fig. 7. Infrared spectra of pyridine adsorbed on TiO_2 and TiO_2/SO_4^{2-} : (a) background of TiO_2 after evacuation at $400^\circ C$ for 1.5hr; (b) pyridine adsorbed on TiO_2 ; (c) pyridine adsorbed on TiO_2/SO_4^{2-} , gas phase was evacuated at $250^\circ C$ for 1hr after adsorption in (b) and (c).

제조된 촉매의 산의 세기의 측정은 pKa값이 서로 다른 Hammett 지시약을 사용하여 촉매표면에 흡착된 지시약의 색깔의 변화를 관찰함으로써 가능하였다[26]. 그 결과를 Table 1에 실었다. 이 Table에서 +는 지시약의 염기형의 색깔이 공액산형의 색깔로 변화되었음을 뜻한다. 산으로 처리하지 않은 순수한 TiO_2 의 산의 세기는 $H_0 \leq -3.0$ 로 나타났으나 황산으로 개질된 TiO_2/SO_4^{2-} 는 Hammett 함수 H_0 값이 -14.52 인 2,4-dinitrofluorobenzene을 변색시켰다. 즉 TiO_2 를 황산으로 처리함으로써 산의 세기가 H_0 scale

로 11.5단위 증가되었다. H₀값이 -11.9인 100% 황산보다 더 강한 산을 초강산이라 부른다[28]. 따라서 TiO₂/SO₄²⁻는 100% 황산보다 훨씬 강한 고체 초강산임을 알 수 있다.

Table 1. The Acid Strength of TiO₂ and TiO₂/SO₄²⁻

Hammett indicator	pKa value of indicator	TiO ₂	TiO ₂ /SO ₄ ²⁻
Benzeneazo-diphenylamine	1.5	+	+
Dicinnamal-acetone	-3.0	+	+
Benzalacetophenone	-5.6	-	+
Anthraquinone	-8.2	-	+
Nitrobenzene	-12.4	-	+
2,4-Dinitrofluorobezene	-14.5	-	+

3. 6. 표면적

황산으로 TiO₂를 처리하여 개질된 TiO₂/SO₄²⁻와 처리하지 않은 순수한 TiO₂의 표면적을 -196℃에서 질소기체를 흡착시켜 BET방법에 의하여 측정된 결과를 Table 2에 실었다. 순수한 TiO₂에 비하여 황산으로 처리한 시료의 표면적이 월등히 큼을 알 수 있다. 이와 같이 황산을 처리함으로 표면적이 커지는 것은 산화물 표면에 새로운 결합이 형성되고 이것이 높은 소성온도에서 산화물의 소결현상을 방지하고 결정화도를 억제하기 때문이라 생각된다[29]. 앞서의 DTA의 곡선에서도 황산으로 처리한 시료

Table 2. Specific Surface Area of TiO₂ and TiO₂/SO₄²⁻ Calcined at Various Temperatures (m²/g)

Sample	Calcined Temp. (°C)	400	500	600	700	800
TiO ₂		94.5	66.9	17.4	2.0	0.6
TiO ₂ /SO ₄ ²⁻		136.8	112.4	88.6	59.3	20.5

가 처리되지 않은 시료에 비해서 약 100℃ 높은 온도에서 결정화가 일어났다. 소성온도가 높을수록 표면적이 감소하였으며 특히 700℃의 소성온도에서 현저하게 감소함을 알 수 있다.

4. 결 론

적외선 스펙트럼의 연구에서 황산이온은 TiO₂ 표면에 두 자리 리간드로 배위하고 있었으며 IR 및 XPS 연구에서 황의 산화상태는 +6으로 존재하였다. 황산으로 개질된 TiO₂/SO₄²⁻는 순수한 TiO₂에 비하여 무정형에서 anatase형의 결정으로 전이되는 온도가 약 100℃ 높았으며 표면적도 매우 컸다. 이는 황산이온이 TiO₂ 표면에 강하게 결합함으로 결정화를 억제하고 높은 온도에서 소결을 방지하기 때문으로 생각된다. TiO₂를 황산으로 개질함으로 TiO₂/SO₄²⁻의 산의 세기는 H₀ ≤ -14.5로 순수한 TiO₂에 비하여 H₀ scale로 11.5단위 증가하여 고체 초강산이 되었으며 산의 양도 약 3배 증가하였다.

감사의 말

본 연구는 1989년도 한국과학재단의 연구비의 지원을 받아 이루어진 것입니다(KOSEF 891-0303-045-2).

참 고 문 헌

1. A. Mills and G. Porter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 659 (1982).
2. H. Noda, K. Oikawa, T. Ogata, K. Matsuki, and H. Kamada, *Nipponkagakukashi*, 1084 (1986).
3. G. N. Schrauzer and T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7189 (1977).
4. M. S. Wainwright and N. R. Forster, *Catal. Rev.*, **19**, 211 (1979).
5. M. A. Vannice, *J. Catal.*, **74**, 199 (1982).
6. T. Kataoka and J. A. Dumesic, *J. Catal.*, **112**, 66 (1988).
7. C. U. I. Odenbrand, S. L. T. Andersson, L. A. H. Andersson, J. G. M. Brandin, and G.

- Busca, *J. Catal.*, **125**, 541 (1990).
8. C. Morrison and J. Kiwi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **85**, 1043 (1989).
 9. M. Itoh, H. Hattori, and K. Tanabe, *J. Catal.*, **35**, 225 (1974).
 10. A. Fernandez, J. Loyrer, A. R. Gonzalez-Elipe, G. Munuera, and H. Knözinger, *J. Catal.*, **112**, 489 (1988).
 11. H. Miyata, K. Fujii, and T. Ono, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 3121 (1988).
 12. T. Machej, B. Dounmain, B. Yasse, and B. Delmon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 3905 (1988).
 13. S. Okazaki and A. Kurosaki, *Chem. Lett.*, 751 (1978).
 14. Hattori, O. Takahashi, M. Takagi, and K. Tanabe, *J. Catal.*, **68**, 132 (1981).
 15. K. Tanabe, and H. Hattori, *Chem. Lett.*, 625 (1976).
 16. O. Takahashi, T. Yamaguchi, T. Sakuhara, H. Hattori, and K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 1807 (1980).
 17. J. R. Sohn, and H. J. Kim, *J. Catal.*, **101**, 428 (1986).
 18. J. R. Sohn, H. W. Kim, and J. T. Kim, *J. Mol. Catal.*, **41**, 375 (1987).
 19. J. R. Sohn and H. W. Kim, *J. Mol. Catal.*, **52**, 361 (1989).
 20. J. R. Sohn, Y. I. Pae, H. J. Jang, and M. Y. Park, *J. Catal.*, **127**, 449 (1991).
 21. J. R. Sohn and H. J. Jang, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **1**, 35 (1990).
 22. J. R. Sohn and A. Ozaki, *J. Catal.*, **16**, 29 (1980).
 23. T. Jin, M. Machida and K. Tanabe, *Inorg. Chem.*, **23**, 4396 (1984).
 24. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3rd ed., P. 241. Wiley, New York, 1978.
 25. R. L. Parfitt and R. St. C. Smart, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **73**, 796 (1977).
 26. E. P. Parry, *J. Catal.*, **2**, 371 (1963).
 27. L. P. Hammett and A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2721 (1932).
 28. F. G. A. Olah, G. K. S. Prakash, and J. Sommer, *Science*, **13**, 206 (1979).
 29. G. W. Wang, H. Hattori, and K. Tanabe, *Chem. Lett.*, 277 (1983).