

Fumed silica (규산염 나노입자)의 온도변화에 따르는 원자/나노 구조의 변화에 관한 고상 핵자기공명분광분석/양자계산 연구

김현나^{1*}, 이성근¹

¹ 서울대학교 지구환경과학부 지구물질과학연구소(gurum81@snu.ac.kr)

1. 서론

Fumed silica (규산염 나노입자)는 지구상에서 가장 흔한 원소인 규소(Si)와 산소(O)의 화합물로 다양한 규산염 광물의 미시적/거시적 특성을 보인다. 특히 온도에 따른 fumed silica 의 원자 구조 변화는 자연계에서의 오팔-A와 같은 비정질 실리카와 규산염 퇴적물의 속성작용에 이해고양과 관련되는 등의 지질학적 의미를 갖는다. 또한 산업적으로는 석유화학의 촉매, 플라스틱, 반도체부품, 혹은 화장품의 원료 등으로 다양하게 응용된다 (예, Glinka, Lin et al. 2000; Kiss, Palinko et al. 1993). 이러한 중요성에도 불구하고 현재까지 적당한 실험 방법의 부재로 fumed silica의 원자/나노 구조가 잘 알려져 있지 않다. 예를 들어, 기존의 x선 산란은 격자의 부재로 인하여 비정질 지구물질의 원자 단위의 정보를 규명하는데 어려움이 있으며, 다양한 분광분석방법들은 유용한 정보를 제공할 수 있으나 정량적인 정보의 제공에 한계를 갖는다. 반면, MAS (Magic Angle Spinning) 고상핵자기 공명 분광분석(Solid State Nuclear Magnetic Resonance)은 비정질 지구물질의 특정 원자(element specific) 중심의 원자/나노 구조에 대한 정보를 정량적으로 제시하며, 비정질/규산염 지구물질의 원자구조 연구에 성공적으로 적용되고 있다 (예, Cannas, Casu et al., 2004; Liu, C. H. C. and G. E. Maciel, 1996). 본 연구에서는 주로 고상핵자기공명분광분석과 양자계산을 통하여 온도 변화에 따른 fumed silica의 미시적 구조의 변화를 규명하고, 그로부터 fumed silica의 거시적인 탈수반응의 활성화 에너지를 구하였다.

2. 실험 및 계산 방법

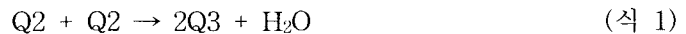
본 연구의 시료는 fumed silica (직경 14 nm)를 열처리 및 진공처리한 후 사용하였다. 열처리는 900 °C ~ 1400 °C의 온도 범위에서 100 °C의 간격으로 2시간동안 가열하였으며, 진공처리는 6시간동안 물리적으로 흡착된 물을 제거하였다.

온도 변화에 따른 fumed silica 구조 변화를 알아보기 위해 주로 ²⁹Si 고상 핵자기공명 분광기와 FTIR 분광 분석을 실시하였다. ²⁹Si 고상 핵자기공명분광 분석 스펙트럼은 9.4 Tesla (400 MHz) Bruker 고상 핵자기공명분광기를 사용하여 79.4 MHz 의 Larmor 진동수에서 120 sec의 Relaxation delay time 과 4 usec의 단일 펄스를 이용하여 구하였다. 고상 핵자기공명분광기에서 나타나는 화학적차폐 (Chemical shift)의 이론적인 배경을 이해하기 위하여 서울대학교 슈퍼컴퓨터 2호기의 Gaussian 98 program 으로 양자계산(Quantum chemical calculation)을 수행하였다. 다양한 Si 원자환경을 지시하는 Si₃O₆H₆, Si₄O₅H₁₀, Si₅O₄H₁₂ 분자계산모델을 이용해 다양한 수준의 Density functional theory를 기초로 한 계산을 적용하여 ²⁹Si shielding tensor 를 계산하였다.

3. 결과 및 토의

²⁹Si MAS 고상핵자기공명 분석을 한 결과, 진공처리한 fumed silica에는 규산염 사면체

에 2개의 수산기(germinal hydroxyl group)가 붙어있는 구조인 Q2 (2OH-Si-2O), 1개의 수산기가 붙어있는 구조인 Q3 (OH-Si-3O), 그리고 수산기가 붙어있지 않은 bulk 구조의 Q4 (Si-4O)가 각각 5:25:70의 비율로 존재하는 것을 확인하였다. 1000 °C 근처의 온도에서 열처리한 fumed silica는 상온과 거의 비슷한 물리적 상태이며, Q3의 양이 상온에 비하여 크게 감소하지 않았다. 반면 1200 °C에서 열처리한 fumed silica는 Q2와 Q3가 거의 존재하지 않는다. 이와 같이 온도 증가에 따라 Q2와 Q3가 점점 감소하고 Q4가 증가하는 결과는 fumed silica 표면의 탈수반응(dehydration) 때문이며, 다음과 같은 2가지 기작의 탈수 반응 모델을 세웠다.



저온에서는 식1과 같은 반응이, 고온에서는 식2와 같은 반응이 우세할 것으로 생각되며, 고상핵자기공명 분석의 결과로 두 반응의 활성화 에너지를 계산하였다. 그 결과 식 1과 식 2 이 각각 70 kJ/mol, 110 kJ/mol 정도의 서로 다른 활성화 에너지 값을 가지는 것을 처음으로 규명하였다. 양자 계산을 통하여 구한 Si 주변 환경에서 Q2, Q3, Q4의 화학적 차폐는 수산화기의 양의 증가에 따라 약 10-15 ppm 정도로 증가하며 이 값은 본 연구에서 구하여진 실험값과 유사한 변화경향을 보인다. FTIR 분광 분석을 통하여 고온에서 fumed silica의 물리적 상태 변화에 따른 Si-O-Si의 stretching 및 bending 분자운동의 변화를 관찰하였다. 1100 °C 까지 분자진동모드의 변화가 거의 없으나 NMR 결과와 유사하게 1200 °C 근처에서 Si-O-Si stretching 밴드가 유리질 SiO₂ 와 유사한 진동모드로 변화된다.

4. 결론

본 연구에서는 ²⁹Si 고상 핵자기공명분광 분석을 이용하여, 현재까지 알려지지 않았던, fumed silica의 온도 변화에 따른 Si 환경 (Q2, Q3, Q4) 의 변화를 정량적으로 측정하였다. 온도 증가에 따라 fumed silica의 표면에서는 두 가지 기작의 탈수 반응 (식 1 과 2) 이 일어나는 것을 Si 원자 환경변화를 통하여 유추할 수 있으며 두 반응의 활성화 에너지는 식2의 기작인 경우 1의 경우보다 약 40 kJ/mol 정도 더 크다. 이와 같은 결과는 자연계에서 일어나는 속성 작용에 대한 정량적인 이해와 더불어 산업적으로 중요한 의미를 갖는 규산염 나노 입자의 미시적 구조와 반응도의 체계적인 정립을 도와준다.

5. 참고문헌

- Cannas, C., M. Casu, et al. (2004). "Si-29 CPMAS NMR and near-IR study of sol-gel microporous silica with tunable surface area." *Journal of Non-Crystalline Solids* 351(43-45): 3476-3482.
- Glinka, Y. D., S. H. Lin, et al. (2000). "Two-photon-excited luminescence and defect formation in SiO₂ nanoparticles induced by 6.4-eV ArF laser light." *Physical Review B* 62(7): 4733-4743.
- Kiss, J. T., I. Palinko, et al. (1993). "Surface properties of fumed silica (Cab-O-Sil) and Cab-O-Sil-supported Pt and Cu catalysts, studied by ir spectroscopy." *Journal of Molecular Structure* 293: 273-278.
- Liu, C. H. C. and G. E. Maciel (1996). "The fumed silica surface: A study by NMR." *Journal of the American Chemical Society* 118(21): 5103-5119.

- Uchino, T., A. Aboshi, et al. (2004). "Microscopic structure of nanometer-sized silica particles." *Physical Review B* 69(15).
- Young, G. H. (1957). "Interaction of water vapor with silica surface." *Journal of colloid science* 13: 67-85.