

고체 핵자기 공명 (solid-state NMR)을 사용한 세라믹분석

한 옥 희
한국기초과학지원연구원
ohhan@kbsi.re.kr

1. 서 론

세라믹은 핵자기 공명(Nuclear Magnetic Resonance: NMR) 신호를 낼 수 있는 원소로 대부분 구성되어 있기 때문에 각 구성 원소의 3차원 화학 결합 상태, 전자분포 등의 물리 화학적 성질을 규명하는데 고체 핵자기 공명 분광기(Solid-state NMR Spectrometer)가 매우 유용하게 쓰이고 있다. 최근 세라믹 기술 개발 경향은 단결정(single crystal) 상태보다는 미세 가루로 형상을 만들어 쓰거나 박막을 만들어 사용하는 경우가 많고, 복합물(composite)을 만들거나 첨가물을 넣거나 또는 기공을 많이 넣어 물성을 조절하고자 한다. 따라서 재료가 최종 산물로 변화되었을 때의 전반적인 화학적 구조 및 물성 뿐 아니라 계면의 구조 및 화학적 특성, 결함(defect)의 종류와 분포 특성, 복합물내의 각 구성체의 화학적 구조 및 물성 변화, 첨가물의 세라믹 내의 위치 및 물성 변화, 기공의 상태 및 내부 표면 성질 등을 관찰할 수 있는 분석 기법이 필요하다. 더구나 제조 과정의 메카니즘을 규명하려면 고체 상태 뿐 아니라 액체 상태의 반응물이나, 액체 또는 기체와 고체의 혼합상태, 겔상태를 분석해야 할 필요도 있다. 동시에 이온운동이나 분자운동이 중요

한 경우 이러한 정보를 얻을 수 있는 분석법이 있다면 더욱 좋을 것이다. 고체 핵자기 공명은 위에 열거한 내용을 대부분 만족시킬 수 있는 특성이 있어 세라믹 분석에 매우 유용하다.

2. 고체 핵자기 공명의 기본 원리 및 특징

2.1. 핵자기 공명이란?

핵자기 공명이란 말을 살펴 보면 핵이 갖고 있는 자기적 성질과 공명을 일으키는 현상을 의미한다는 것을 추측할 수 있다. 실제로 핵 스핀을 갖는 원소가 자장이 없는 곳에서는 에너지 차이를 갖지 않지만 자장이 있는 곳에서는 자장에 대한 핵 스핀의 방향에 따라 같은 핵이라도 다른 에너지를 갖게 된다(Fig. 1a). 이 에너지 차이에 정확하게 해당하는 파장의 에너지를 외부에서 가해주면 낮은 에너지를 갖고 있던 핵 스핀이 높은 에너지를 갖는 핵 스핀 상태로 여기 되는 공명 현상을(Fig. 2) 이용하는 것이 핵자기 공명 분광기다. 여기된 핵 스핀 상태는 열역학 법칙에 따라 볼츠만 분포에 해당하는 평형 상태로 돌아가게 되는데 이 현상을 이완이라고 한다(Fig. 2).



Fig. 1. (a) 자장의 크기에 비례하는 공명주파수의 변화 그림(핵스핀 I=1/2인 경우); 외부자장에 대해 두 가지 다른 핵스핀의 자전 방향은 자장하에서 다른 에너지 상태를 갖게 된다. (b) 주어진 자장(14 Tesla)에서 같은 주파수(ΔEb)를 갖는 핵종이라도 화학적 환경 차이에 의하여 공명주파수가 ΔEb', ΔEb'' 등으로 약간씩 변한다.

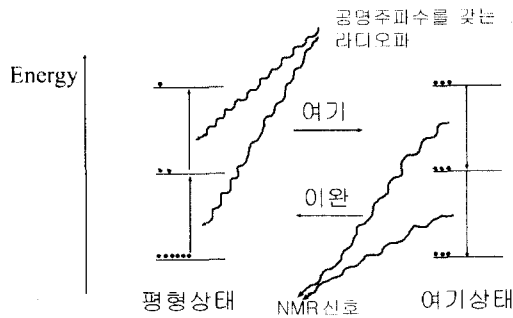


Fig. 2. 핵자기 공명 현상 설명도 (핵스핀 I=1인 경우).

2.2. 핵자기 공명의 특징

위에서 간단히 언급한 핵자기 공명의 여기와 이완 과정에서 나타나는 몇 가지 특징은 다음과 같다.

- (1) 핵 스핀의 에너지차이에 해당하는 파장은 라디오 주파수에 해당한다.(MHz)
- (2) 같은 크기의 자장 하에서 핵이 공명하는 주파수는 핵의 종류[예: 규소(²⁷Si), 산소(¹⁷O), 수소(¹H), 중수소(²D) 등]마다 다르다.
- (3) 일정 종류 핵이 공명하는 주파수는 외부 자장의 크기에 비례한다.
따라서 핵이 공명하는 에너지의 크기도 비례한다.
- (4) 일정 자장하에서 같은 핵종이라도 그 핵이 위치한 분자의 구조와 운동, 외부자장과 분자의 상대적 방향에 따라 공명 주파수가 달라진다.

이러한 특징들은 시료를 분석할 때 어떤 의미를 갖는지 살펴보자.

- (1) 보통 NMR기기를 300 MHz NMR, 500 MHz NMR 등으로 말하는 것은 정확한 표현은 아니지만 보편적으로 쓰인다. 이런 표현은 주어진 자장에서 수소가 공명하는 라디오 주파수를 의미한다. 실제로 300 MHz기기는 7.0 Tesla의 자장을 사용하고 수소의 공명 주파수는 300 MHz이다. 반면에 500 MHz기기는 11.7 Tesla의 자장을 사용하고 이 때 수소의 공명 주파수는 500 MHz가 된다.
- (2) 시료를 구성하고 있는 각 원소를 각각 관찰할 수 있기 때문에 선택성이 높다. 예를 들면 규소와 알

루미늄은 XRD상에서는 전자밀도가 비슷해서 잘 구별되지 않지만 NMR에서는 공명주파수가 400 MHz기기를 사용하는 경우 79.5 MHz와 104.2 MHz로 완전히 다른 관찰 대상이다. 따라서 원소의 물리 화학적 성질을 각 원소마다 구별하여 관찰 할 수 있다. 또한 같은 원소라도 관찰하고자 하는 특성이 잘 나타날 수 있는 동위원소로 모두 치환하거나, 화학적 반응성이 다른 부분을 동위원소로 치환하면 구별이 가능하여 관찰할 수 있다. 예를 들면 수소를 중수소로 치환시킨 후 중수소를 관찰하는 경우 운동성 측정이 용이하다.

- (3) 같은 핵종의 NMR 실험을 하는 경우 자장이 커지면 공명주파수가 커진다는 것은 불쓰만 분포 원리에 의하여 에너지 차이가 커질수록 각 에너지 준위에 존재하는 핵스핀 분포 차이가 커져 신호가 커진다는 것을 의미한다.
- (4) 일정 자장 하에서 특정 핵종을 관찰하는 경우 분자의 구조와 운동, 외부자장과 분자의 상대적 방향에 따라 주파수가 약간씩 변화하는 특성으로부터 분자의 구조와 운동, 외부자장과 분자의 상대적 방향에 대한 정보를 구할 수 있다. 이러한 주파수의 변화량(Fig. 1b에서 $\Delta E_b' - \Delta E_b$ 또는 $\Delta E_b - \Delta E_b''$)은 특정 자기장에서의 공명주파수 (ΔE_b)를 기준으로 보통 수 ppm에서 수백 ppm 정도의 크기이다(ppm = part per million).

2.3. 고체 핵자기 공명^{1,2} vs. 용액 핵자기 공명

핵자기 공명 중에서 고체 시료로 핵자기 공명을 실험하는 경우를 고체 핵자기 공명이라 하고 시료가 액체인 상태로 고분해능의 스펙트럼을 얻는 경우를 용액 핵자기 공명(solution NMR)이라 한다. 위에서 언급한 바와 같이 고체 핵자기 공명기로는 일반적인 고체뿐 아니라 실제로는 거의 모든 상태의 시료를 분석할 수 있다.

기기적으로는 용액 핵자기 공명분광기에 비하여 빠른 디지털이저가 장착되어있고, 라디오파(radio frequency) 트랜스미터의 전력 용량이 크며, 라디오파가 시료에 전

달되도록 제작되어있고 시료를 넣어 자석에 집어넣는 부품인 프로브도 큰 전력을 받아들일 수 있도록 제작되어있다. 그 외에도 실험할 수 있는 온도 범위가 보통 용액 핵자기 공명분광기에 비하여 넓다.

시료를 NMR 튜브가 아닌 세라믹종류인 로터에 넣어 수 kHz에서 수십 kHz로 회전시켜 실험(Magic Angle Spinning: MAS)하거나 시료를 돌리지 않고 정지된 상태에서 실험한다. 특히 단결정 시료의 경우 자장에 대한 상대적 방향에 따라 공명주파수의 변화를 관찰하여 분석한다. 또한 미세 분말 상태나 덩어리라도 방향이 다른 무수히 많은 도메인으로 이루어져 있는 시료의 경우 파워더 패턴의 스펙트럼을 보여 주게되는데, 이런 스펙트럼의 모양으로부터 구조와 동력학에 대한 정보를 구할 수 있다.

3. 대표적 응용 예

3.1. 실리케이트, 알루미늄실리케이트, 알루미늄 류

실리케이트는 SiO_4^{4-} 사면체(tetrahedron)를 기본 형성체로 가지고 있다. 반면에 알루미늄실리케이트는 SiO_4^{4-} 사면체뿐 아니라 AlO_4^{5-} 사면체, AlO_6^{9-} 팔면체(octahedron)를 가질 수 있으며 산소를 공유한 화학 결합을 통하여 형성되어 있고 화학적 성질이나 구성 성분들의 분포는 제조법에 따라 결정된다. 잘 알려진바와 같이 지올라이트는 일반적으로 $\text{Na}_x(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 으로 표시할 수 있으며 SiO_4^{4-} 사면체와 AlO_4^{5-} 사면체가 산소를 공유한 결합을 통하여 골격 구조를 이루며 전기적 중성을 유지하기 위하여 골격구조의 내부에는 양이온들

이 존재하고 물분자가 공존한다. 골격 구조 내의 알루미늄 또는 규소 위치에 여러 가지 원소를 치환하여 구조와 화학적 성질을 변화시켜 목적에 맞게 사용하고 있다. 이런 물질 연구에 주로 많이 쓰이는 고체시료 핵자기 공명 기법으로는 ^{29}Si (I = 1/2, 동위원소 자연 존재 확률 = 4.7%), ^{27}Al (I = 5/2, 100%) MAS NMR을 들 수 있으며, ^1H MAS NMR 또는 CRAMPS(Combined Rotation And Multiple Pulse Spectroscopy)³⁾를 사용하여 표면에 있는 산성 자리(acidic site)들을 구별하기도 한다.

규소의 핵자기공명 신호는 사면체 자리에 위치한 규소와 결합하고 있는 산소가 어느 핵종에 연결되어 있는가에 따라 화학적 이동(chemical shift) 값이 다른 것⁴⁾을 이용하고(Fig. 3 참조) 각 신호의 면적을 적분하고 비교해서 상대적 분포율을 구할 수 있다(Fig. 4 참조).^{3,4)} 이때 신호의 크기를 비교하려면 CP(cross-polarization)기법을 쓰면 안된다. SiO_4^{4-} 사면체에 화학 결합하고 있는 규소와 알루미늄의 상대적 갯수가 일정하더라도 결합 길이와 결합각에 따라 화학적 이동 값이 약간씩 변할 수 있기 때문에 이에 대한 체계적 연구가 많이 진행되었다.

규소는 화학적 이동의 비등방성(Chemical Shift Anisotropy) 크기가 작아서 MAS 스펙트럼에서 각 중앙 신호에 대해 시료 회전속도에 따라 자리를 이동하는 spinning side band를 보여주는 경우는 거의 없으며 대체적으로 T1이 길어서 실험시간이 오래 걸린다. 표면에 주로 존재하는 hydroxyl group으로부터의 CP율의 차이⁵⁾나 ^{29}Si - ^1H COSY(CORrelation SpectroscopyY)⁵⁾ 스펙트럼으로부터 hydroxyl group과 화학 결합을 하고 있는 규소와 그렇지 않은 규소를 구별 할 수 있을 뿐 아니라 결

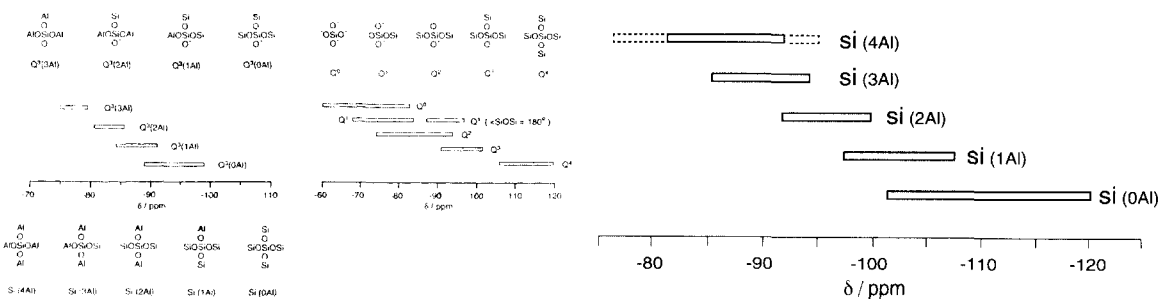


Fig. 3. Silicon-29 chemical shift ranges (TMS = 0 ppm 기준).⁴⁾

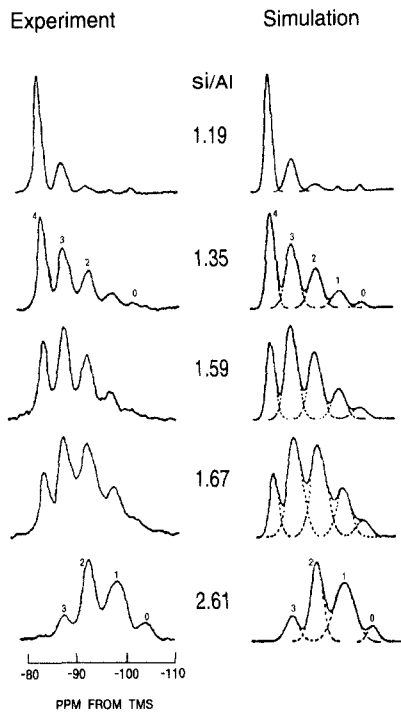


Fig. 4. Si/Al 값이 다른 faujasite zeolites의 ^{29}Si MAS NMR spectra. 왼쪽은 실험적으로 구한 NMR spectra이고 오른쪽은 simulation spectra이며 표시된 Si/Al 값은 식[1]에 의해 구한 값이다.³⁾

합하고 있는 hydroxyl group의 종류와 갯수에 따라 구조를 구별할 수도 있다. hydroxyl group이외의 유기물이 결합된 경우도 ^{29}Si - ^1H COSY를 적절히 이용하면 결합 구조를 구할 수 있다. 따라서 bulk 상태 뿐 아니라 화학적 처리나 수화에 따른 표면 변화의 관찰이 가능하다. 규소 NMR 스펙트럼에서 구한 각 피크의 신호크기를 다음 식[1]에 대입해 Si/Al비를 구하는 것은 골격구조에 있는 알루미늄만을 고려하기 때문에 골격에 존재하는 알루미늄의 양을 계산하는데 유용하다.³⁾ 반면에 습식 분석으로 구한 Si/Al비는 골격에 있거나 골격외에 있는 알루미늄을 모두 포함하기 때문에 골격에 존재하는 알루미늄의 양을 계산하는데 쓰일 수 없으나 두 가지 방법을 모두 사용하는 경우 골격외에 있는 알루미늄의 상대적 양을 구할 수 있다.

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 0.25nI_{Si(nAl)}} \quad (1)$$

Fig. 5에 보는 것처럼 알루미늄의 중앙 공명 신호는 사면체, 오면체, 팔면체 등의 결합 구조(coordination)에 따라 관찰되는 화학적 이동 값의 영역⁶⁾이 달라지는 특성 때문에, NMR 실험에서 구한 등방성 화학적 이동(isotropic chemical shift)값으로부터 결합 구조에 대한 정보를 구할 수 있다. 더 자세한 구조를 얻으려면 중앙 공명(-1/2과 +1/2 간의 전이) 신호만을(예: Fig. 6) 또는 스펙트럼에 나오는 모든 신호를 전산모사하여 구하는 것이 보통이다. 알루미늄은 핵 스핀이 5/2인 사중극(quadrupole)핵종이어서 사중극핵과 주변 전자밀도 분포에 의한 전기장 기울기와의 상호작용에 의해 스펙트럼 모양이 결정된다. 선평의 변화가 일어나서 심하면 파워더 시료인 경우 중앙공명선 자체가 선평이 로렌쯔안이나 가우시안 모양이 아닌 “파우더 패턴”이라는 특정 모양을 보여주기도 한다(Fig. 6). NMR 스펙트럼으로부터 각기 다른 환경에 있는 알루미늄의 정량분석을 하려고 할 때는 알루미늄이 사중극 핵이기 때문에 특별히 주의해야 할 점이 있다.

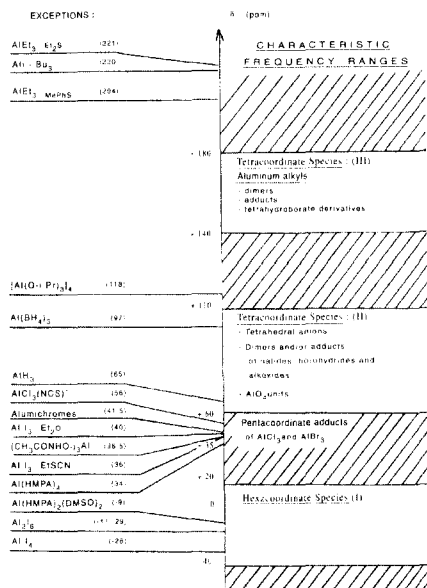


Fig. 5. Aluminum-27 chemical shift ranges ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ 1M 수용액 = 0ppm 기준).⁶⁾

DOR (Double Rotation)⁸⁾이나 DAS (Dynamic Angle Spinning)⁸⁾ 실험으로 사중극 핵의 스펙트럼 분해능을 향상시키는 노력이 계속되어 왔으나, DOR이나 DAS 실험

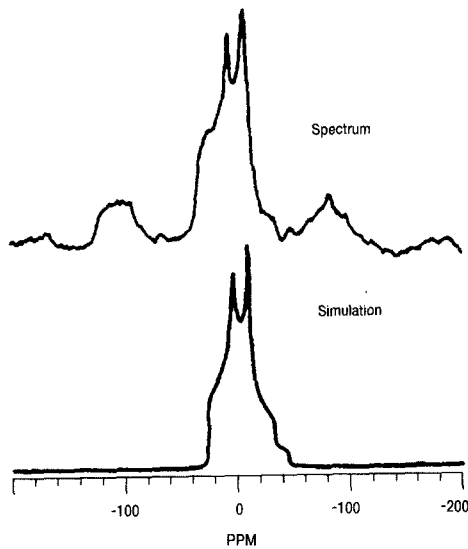


Fig. 6. Aluminum-27 MAS NMR spectrum(위)과 central transition의 center peak의 simulation(아래). 실험에 사용한 시료는 pyrophyllite dehydroxylate이며 14T 장치에서 16 kHz spinning rate를 사용했다.⁷⁾

을 하려면 특수 부대장치가 필요하기 때문에 최근에는 MAS 프로브로도 비슷한 분해능 증대 효과를 볼 수 있는 방법⁹⁾이 개발 되었으며 이 방법을 사용해 ZSM-5에서 골격내 알루미늄이 치환하는 위치의 선폴도가 알루미늄의 양에 따라 바뀌는 것이 밝혀지기도 했다.¹⁰⁾

알루미나는 제조과정에 따라 상(phase)이 다르게 형성되어 팔면체와 사면체의 중앙에 알루미늄이 존재하는 두 가지 구조가 존재할 수 있고 이는 ²⁷Al MAS NMR로 확인 가능하다.

사포(SAPO)는 일부의 규소 대신 인이 존재하기 때문에 규소 NMR 대신 비교적 감도가 우수한 ³¹P (I = 1/2, 100%) NMR을 사용하여 연구할 수 있다. 규소 NMR과는 달리 ³¹P는 화학적 비등방성이 비교적 커서 MAS NMR 스펙트럼을 찍으면 많은 spinning side band들을 각 중앙신호에 대해 관찰 할 수 있다. 시료회전 속도에 관계없이 항상 같은 위치에 나타나는 신호로부터 등방성 화학적 이동 값을 구할 수 있을 뿐 아니라 spinning side band들의 패턴을 전산모사해서 각 인이 위치한 곳의 화학적 구조에 대한 정보를 취할 수 있다.¹¹⁾ 일부 광물 질 시료(pyrophyllite dehydroxylate, andalusite 등)에서

는 사면체 또는 팔면체에 위치한 알루미늄이 주로 관찰 되는 알루미나, 알루미늄노실리케이트, 제올라이트시료와는 달리 오면체 내에 위치한 알루미늄이 NMR로 많이 관측되었다.⁷⁾

3.2. 다공성물질의 내부 구멍 분석

기체인 Xe을 시료의 내부 구멍(pore)에 들어가게 한 후 ¹²⁹Xe(I = 1/2, 26.4%)의 화학적 이동 값이 내벽과 충돌하는 정도와 Xe끼리의 충돌에 따라 달라지는 현상을 이용하여 내부 구조 및 흡착 환경을 연구하기도 한다.¹¹⁾ Xe의 신호 감도를 획기적으로 증대시키기 위하여 optical pumping이라는 기법을 사용하기도 하는데 이 경우 보통의 Xe NMR보다 10³ ~ 10⁵ 배 증폭된 신호를 볼 수 있다.¹¹⁾

3.3. 유리 물질(Glasses)

유리물질은 국부구조(local structure)는 가지나 전체적으로는 결정성(crystallinity)이 없는 특징이 있어서 결정성을 요구하는 분석 기법에 비해 NMR로 연구하기에 유리한 대상이다. 이러한 경우 고려해야 할 점은 화학 결합 각이나 결합 길이가 조금씩 다른 국소구조들이 존재해서 구조의 분포도를 갖기 때문에 이에 의한 NMR 스펙트럼의 선폴 증가가 있을 수 있다는 점이다.

Borate, borosilicate유리의 경우 ¹¹B (I = 3/2, 80.4%) NMR이 결합구조에 따라 사중극 상호 작용 값이 달라서 파우더 패턴이 다르다는 점을 사용하여 사면체 결합과 평면 삼각형 결합을 하고 있는 붕소를 구별할 수 있다(Fig. 7).³⁾

Sodium-23(I = 3/2, 100%) NMR도 다른 사중극 핵종의 NMR과 마찬가지로 스펙트럼을 전산모사해서 구조에 대한 정보를 얻는다.³⁾

phosphate 유리의 경우 최근에는 ³¹P 다양자 NMR기법을 사용하여 인(P)원자가 전반적으로 고르게 분포되었는지 또는 뭉쳐있는지에 대한 정보를 구하기도 한다.¹²⁾

3.4. 치환 또는 첨가물이 있는 재료, 중간체(Intermediates), Matrix에 고립된 분자 분석

치환/첨가물을 사용하는 경우 이러한 원자 또는 분자

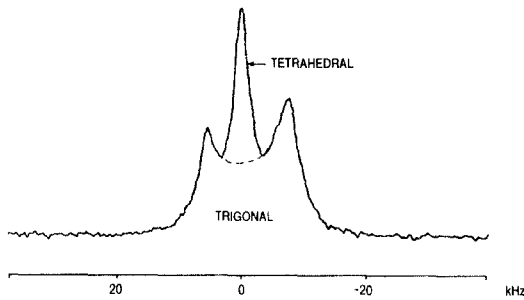
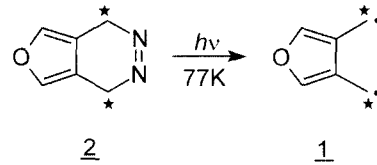


Fig. 7. Borosilicate 의 11B static spectrum. 4.7 T 자장에서 구했으며 tetrahedral site 와 trigonal site 의 신호를 점선으로 deconvolution 하여 보여주고 있다.³⁾

체가 전체시료 내에 어떠한 상태로 어디에 위치해 있는가를 알고 또한 치환/첨가물에 의해서 시료의 구조와 물성은 어떻게 영향을 받았는지를 규명하기 위한 대표적인 연구 예로는, 첨가물을 포함하는 반도체 특성 연구 및 결합 분포 특성 연구,¹³⁾ PO³⁻의 일부를 F⁻와 CO₃²⁻로 치환한 apatite의 결정 구조에서 F⁻와 CO₃²⁻의 위치와 구조 연구,¹⁴⁾ 제올라이트 내의 알루미늄 분포 특성 연구¹⁰⁾ 등을 들 수 있다.

이러한 대상 물질에 있어서도 각 핵종을 구별하여 관찰할 수 있는 NMR의 특성을 살려, 첨가 또는 치환물에만 존재하는 핵종을 선택적으로 직접 관찰하여 분석하는 경우가 많다.

matrix에 고립된 분자는 3차원적으로 분자들이 쌓인 상태가 다르기 때문에 bulk로 존재할 때와는 다른 NMR 스펙트럼을 갖는 것이 보통이다. 더구나 matrix에 고립된 분자를 광반응 시키는 과정 중에 반응을 중단시켜 NMR로 분석하면 중간체 화합물을 규명하고 분자 구조도 밝힐 수 있다. 대표적인 예로는 다음과 같이 2의 화합물을 2-methyltetrahydrofuran 유리질에 고립시켜 광반응 전과 후에 탄소 MAS 스펙트럼을 취하여 비교하면 중간체의 구조가 1과 같으며 해당 ESR(electron spin resonance) 신호는 관찰되지 않는 것으로 보아 singlet ground state를 갖고 있음이 밝혀졌다.¹⁵⁾



3.5. 착물(Complexes)

가운데 금속(또는 전이금속)원소가 존재하고 리간드들이 그 금속 원소를 결합해서 착물을 형성하는 경우 금속 이온 자체나 리간드에 있는 핵종의 NMR을 찍어 구조를 연구한다. 예를 들면 알루미늄의 경우 화학적 이동 값으로부터 어떤 결합(사면체, 오면체, 팔면체 등)을 하고 있는지 전반적인 정보를 구할 수 있고 여러 가지 다른 리간드가 결합하고 있는 경우 그들의 공간 배치도 알 수 있다. 리간드가 일산화탄소인 경우 ¹³C MAS NMR을 찍으면 일자형으로 결합하고 있는지, 두 개의 결합을 동시에 하고 있는지 화학적 이동 값으로부터 알 수 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾

3.6. 촉매(Catalysts)

촉매 연구에서는 촉매를 사용한 반응의 진행과정을 단계적으로 보기 위하여 *in-situ* NMR¹⁹⁾을 사용하기도 하고, 촉매 자체의 구조와 성질을 규명하기도 한다. *in-situ* MAS NMR은 경우에 따라 특수 장비가 필요하여 일반화되어 있지는 않으나 유용한 방법이다. 촉매 표면에 특정분자를 흡착시켜 연구하기도 한다. 따라서 촉매 자체에 존재하는, 특히 반응이 일어나는 곳(reaction site)이라고 생각되는 부분의 핵종을 선택해서 NMR을 찍기도 하고 반응물, 중간체, 생성물 또는 흡착물에 존재하는 핵종을 선택해 NMR을 찍기도 한다.

이미 언급한 알루미늄노실리케이트계통 촉매의 수소 NMR로부터 반응 자리, 특히 여러 종류의 산성 자리 개체 수를 구하거나,^{4,20)} 규소 NMR과 알루미늄 NMR을 사용해 분석을 하는 것은 이미 일반화되어 있다.³⁾

산화물에 지지시킨 금속 알갱이 촉매인 경우 금속 입



자의 크기에 따라 금속성이 달라지고 촉매의 반응성도 달라짐이 ^{195}Pt NMR과 ^{13}C NMR 을 통하여 많이 연구되었고²¹⁻³²⁾ Rh, Ru, Pd의 경우도 비교적 많이 연구되었다.^{17,18,32,33)} Pt-Rh bimetallic cluster의 연구도 ^{195}Pt NMR과 ^{13}C - ^{195}Pt SEDOR란 기법을 사용하여 행해졌는데, 입자 크기가 매우 작은 경우 표면에 노출된 Pt과 Rh의 비율은 전체 Pt과 Rh의 비율과 다르지 않으며 Pt과 Rh 입자로 분리(segregation)되거나 Pt-Rh의 혼합 입자 안에서 Pt과 Rh의 심한 분리는 일어나지 않았다고 결론지을 수 있었다.^{24,25)} CO의 금속표면에서의 확산에 대한 연구는 주로 온도 변화 실험을 통해서 행해졌다.²⁷⁾ 입자 표면에 흡착된 C_2H_2 에 대해서도 NMR연구가 보고되었다.²⁹⁻³¹⁾

4. 고체 핵자기 공명기의 국내 현황

현재 국내에 설치된 고체 핵자기 공명 분광 전용 기기 현황은 다음 표와 같이 요약될 수 있으며, 이외에도 고체-액체 겸용 기기가 운영되고 있는 곳은 포항공대 중앙기기센터(500 MHz, 300 MHz), KAIST 화학과(300 MHz), (주)대림산업 대덕연구소 분석실(300 MHz) 등 여러 곳이 있다.

기관명	기기종류 (maker명)
한국기초과학지원연구원 대구분소	600MHz(Varian), 400MHz(Bruker)* 200MHz(Varian)
서울분소	200MHz(Bruker), 200MHz(Varian)
서울대 농대 NICEM	400MHz(Bruker)
한국화학연구원 분석실	300MHz(Bruker)
경북대학교 산업기술연구소	300MHz(Varian)
포항공과대학교 화공과 촉매센터	300MHz(Varian)
(주)LG화학 기술연구원	300MHz(Bruker)

*현재는 대전 본원에 설치되어있으나 2002년 9월 대구분소로 이전할 계획임.

5. 결 론

본 지면에서는 매우 기초적인 이야기와 극히 제한된 응용 예를 소개했는데 실제적으로는 이보다 훨씬 많은

종류의 분석이 다양한 분석 기법을 사용하여 행해지고 있다. 고체 핵자기공명 기법이나 기기 개발은 앞으로도 계속 빠른 속도로 진행될 전망이어서 앞으로는 더욱 응용분야가 넓어져 과학 및 기술 개발에도 기여하는 바가 더 커질 것으로 기대된다. 또한 본 지면에서는 세라믹 분석을 위주로 설명했지만 세라믹 뿐 아니라 고분자, 생체 조직 등 다양한 시료를 분석하는데도 적합하다. 이러한 점은 단일 성분이 아닌 복합체, 특히 유기-무기물의 복합물을 분석하는 경우에 유리하게 적용될 수 있다. 고체 핵자기 공명을 사용한 분석은 일반화되어 사용되는 부분도 있지만 경우에 따라서는 구체적으로 어떤 실험을 할 것인지를 설계하고 데이터를 해석하는 과정 자체가 하나의 연구과정일 수 있을 정도로 아직은 일반화 및 자동화가 되지 않은 전문 분야 성격도 가지고 있다.

참고 문헌

1. M. Mehring "Principles of High Resolution NMR in Solids" 2nd Edition, Springer-Verlag (1983).
2. E. Fukushima and S. B. W. Roeder "Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach" Addison-Wesley Publishing Company (1981).
3. C. A. Fyfe, "Solid State NMR for Chemists", C.F.C. Press (1983).
4. "NMR Basic principles and Progress Vol. 31" edited by P. Diehl, E. Fluck, H. Gunther, R. Kosfeld, J. Seelig (1994).
5. G. E. Maciel and D. W. Sindorf *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7606 (1980).
6. "NMR of Newly Accessible Nuclei" Vol 2 edited by P. Laszlo, Academic Press (1983).
7. J. J. Fitzgerald, S. F. Dec, A. I. Hamza *Amer. Miner.*, **74**, 1405 (1989).
8. "NMR Basic principles and Progress Vol. 33" edited by P. Diehl, E. Fluck, H. Gunther, R. Kosfeld, J. Seelig (1994).
9. (a) L. Frydman, J. S. Harwood *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5367 (1995).
(b) L. Frydman The Experimental NMR Conference, March 17-22, The Asilomar Conference Ground, USA (1996).
10. O. H. Han, C. S. Kim, S. B. Hong *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 469 (2002).
11. "NMR Basic principles and Progress Vol. 30" edited by P. Diehl, E. Fluck, H. Gunther, R. Kosfeld, J.

Seelig (1994).

12. H. W. Spiess *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 153 (1997).

13. Oc Hee Han, Hye Kyung C. Timken and Eric Oldfield *J. Chem. Phys.*, **89**, 6046 and references therein (1988).

14. P. Regnier, A. C. Lasaga, R. A. Berner, O. H. Han, K. W. Zilm, *American Mineralogist*, **79**, 809 (1994).

15. K. W. Zilm, R. A. Merrill, M. M. Greenberg and J. A. Berson *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1567 (1987).

16. D. M. Washecheck, E. J. Wucherer, L. F. Dahl, A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, P. Chini *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6110 (1979).

17. (a) T. M. Duncan, A. M. Thayer and T. W. Root *J. Chem. Phys.*, **92**, 2663 (1990).
(b) T. M. Duncan, A. M. Thayer and T. W. Root *Phys. Rev. Letter*, **63**, 62 (1989).

18. T. M. Duncan, D. W. Zilm, D. M. Hamilton, and T. W. Root *J. Phys. Chem*, **93**, 2583 (1989).

19. J. F. Haw, J. B. Nicholas, T. Xu, L. W. Beck and D. B. Ferguson *Accounts of Chemical Research*, **29**, 259 (1996).

20. C. E. Bronnimann, I-S. Chuang, B. L. Hawkins and G. E. Maciel *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1562 (1987).

21. C. D. Makowka and C. P. Slichter *Phys. Rev. Letters*, **49**, 379 (1982).

22. C. P. Slichter *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **37**, 25 (1986).

23. J.-P. Bucher, J.-J. van der Klink, J. Buttet, M. Graetzel *Surf. Sci.*, **214**, 347 (1989).

24. Z. Wang, J.-P. Ansermet, C. P. Slichter and J. H.

Sinfelt *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84**, 3785 (1988).

25. J.-P. Ansermet, C. P. Slichter and J. H. Sinfelt *Progress in NMR spectroscopy*, **22**, 401 (1990).

26. S. E. Shore, J.-P. Ansermet and Charles P. Slichter *Phys. Rev. Letters*, **58**, 953 (1987).

27. J.-P. Ansermet, *Ph. D. Thesis*, University of Illinois at Urbana-Champaign (1985).

28. P. K. Wang, C. P. Slichter, J. H. Sinfelt *J. Phys. Chem.*, **89**, 3606 (1985).

29. P. K. Wang, J.-P. Ansermet, S. L. Rudaz, Z. Wang, S. Shore, C. P. Slichter and J. H. Sinfelt *Science*, **234**, 35 (1986).

30. C. P. Slichter *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1986**, **37**, 25

31. P. K. Wang, C. P. Slichter, J. H. Sinfelt *Phys. Rev. Letter*, **53**, 82 (1984).

32. T. M. Duncan *Colloids and Surfaces*, **45**, 11 (1990).

33. P. F. Molitor, R. K. Shoemaker and T. M. Apple *J. Phys. Chem.*, **93**, 2891 (1989).



한옥희

- 1979년 서울대 화학과 학사
- 1983년
- 1983년 Univ. of Illinois at Urbana-Champaign 화학과 박사
- 1989년 Yale Univ. 화학과
- 1989년
- 1992년 박사후 연수원
- 1993년 한국기초과학지원연구원
- 현재 책임연구원