

유기 리간드와 비정질 실리카겔의 상호 작용에 대한 ^{17}O 고상핵자기공명 분광분석 연구: 실리카 표면 구조 및 지각의 탈수반응에 대한 의의

^{17}O Solid-State NMR Study of the Effect of Organic Ligands on Atomic Structure of Amorphous Silica Gel: Implications for Surface Structure of Silica and Its Dehydration Processes in Earth's Crust

김 현 나(Hyun Na Kim)* · 이 성 근(Sung Keun Lee)

서울대학교 지구환경과학부
(School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul, 151-742 Korea)

요약 : 비정질 실리카겔은 Si와 O로 이루어진 가장 간단한 화합물로서, 표면에 다양한 구조의 물과 수산기, 그리고 합성과정에서 형성된 유기 리간드(ligand)를 함유하고 있어, 지권, 수권, 그리고 생물권의 상호 작용을 이해하는 모델 시스템으로서 의미를 갖는다. 본 연구에서는 ^{17}O NMR 분광분석을 통해 비정질 실리카겔의 Si-O-Si와 Si-OH 산소 원자환경의 차이를 규명하고자 하였다. 이를 위해 SiCl_4 의 수화반응을 통해 ^{17}O 이 집적된 비정질 실리카겔을 합성하였다. ^1H 과 ^{29}Si NMR 분광분석 결과, 비정질 실리카겔 표면에는 다양한 수소결합 세기를 가진 물과 수산기 이외에, Si-O...R 형태의 유기 리간드가 존재함을 확인하였다. 이와 같은 유기 리간드는 에탄올 또는 증류수를 이용해 비정질 실리카겔을 초음파 세척함으로써 상당 부분 제거 가능하다. ^{17}O NMR 분광분석 결과, 짧은 펄스 길이(0.175 μs)를 이용한 ^{17}O NMR 스펙트럼에서 Si-O-Si와 Si-OH 산소원자 환경이 거의 구분되지 않고 나타나는 반면, 특정 실험조건(2 μs 펄스길이)의 ^{17}O NMR 스펙트럼에서는 약 0 ppm에서 빠른 동역학적 특성을 가지는 Si-OH로 추정되는 피크가 관찰되었다. 이 피크는 비정질 실리카겔 표면의 유기 리간드가 제거됨에 따라 더 뚜렷하게 관찰되며, 이는 유기 리간드와 비정질 실리카의 산소원자 사이의 상호작용이 존재함을 지시한다. 이와 같은 상호작용은 비정질 실리카겔 표면의 수산기의 원자구조에 대한 정보를 제공하며, 이를 통해 규산염 지구물질의 탈수반응 기작에 대한 이해를 고양시킬 수 있다. 따라서 궁극적으로 지구물질의 탈수반응에 기인하여 일어나는 섭입대의 중간깊이(약 70~300 km)에서 일어나는 지진의 미시적인 원인에 대한 실마리를 제시할 것으로 기대된다.

주요어 : 비정질 실리카겔, 수산기, 원자구조, 핵자기공명분광분석, 유기 리간드

ABSTRACT : We explore the effect of removal of organic ligand on the atomic configurations around oxygen in hydroxyl groups in amorphous silica gel (synthesized through hydrolysis of SiCl_4 in diethyl-ether) using high resolution ^{17}O solid state NMR spectroscopy. ^1H and ^{29}Si MAS NMR spectra for amorphous silica gel showed diverse hydrogen environments including water, hydroxyl groups (e.g.,

*Corresponding author: +82-2-877-3072, E-mail: gurum81@snu.ac.kr

hydrogen bonded silanol, isolated silanol), and organic ligands (e.g., alkyl chain) that may interact with surface hydroxyls in the amorphous silica gel, for instance, forming silica-organic ligand complex (e.g., Si-O···R). These physically and chemically adsorbed organic ligands were partly removed by ultrasonic cleaning under ethanol and distilled water for 1 hour. Whereas ^{17}O MAS NMR spectra with short pulse length (0.175 μs) at 9.4 T and 14.1 T for as-synthesized amorphous silica gel showed the unresolved peak for Si-O-Si and Si-OH structures, the ^{17}O MAS NMR spectra with long pulse length (2 μs) showed the additional peak at ~ 0 ppm. The peak at ~ 0 ppm may be due to Si-OH structure with very fast relaxation rate as coupled to liquid water molecules or organic ligands on the surface of amorphous silica gel. The observation of the peak at ~ 0 ppm in ^{17}O MAS NMR spectra for amorphous silica gel became more significant as the organic ligands were removed. These results indicate that the organic ligands on the surface of amorphous silica gel interact with oxygen atoms in Si-OH and provide the information about atomic structure of silanol and siloxane in amorphous silica gel. The current results could enhance the understanding of dehydration mechanism of diverse silicates, which is known as atomic scale origins of intermediate depth (approximately, 70~300 km) earthquakes in subduction zone.

Key words : amorphous silica gel, silanol, atomic structure, NMR, organic ligand

서 론

비정질 실리카겔(silica gel)은 지각에 가장 많은 원소인 Si와 O으로 구성된 가장 기본적인 조성으로 이루어진 지구물질로서, 입자의 표면이나 내부에 물과 수산기가 존재하는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 비정질 실리카겔의 물과 수산기의 원자구조의 규명은, 수화광물(hydrous mineral)뿐만 아니라, 화학양론적으로 물을 함유하고 있지 않아도, 표면과 내부구조의 결합에 수산기를 함유하고 있는 소위무수광물(nominally anhydrous mineral) 등 다양한 규산염 지구물질의 모델 시스템으로서 중요한 지질학적 의미를 가진다. 또한 실제 지각에는 다양한 유기물이 존재하며, 이러한 유기물과 수산기가 규산염 지구물질의 표면에 공존할 때, 둘의 상호작용이 수산기의 원자구조 및 규산염 지구물질의 탈수반응 기작에 영향을 줄 수 있지만, 아직 구체적인 연구가 미흡한 실정이다. 따라서 유기 리간드(ligand)가 수산기와 함께 흡착되어 있는 비정질 실리카겔의 원자구조의 규명은 지권, 수권 및 생물권의 상호작용에 대한 이해를 고양시킨다. 따라서 본 연구에서는 지권, 수권 및 생물권의 상호작용을 이해하기 위한 모델시스템으로서 비정질 실리카겔의 합성과정에서 부산물로 형성되는 유기 리간드와 수산기의 원자구조를 실리카에 존재하는 모든 원자 환경(예: ^{17}O , ^1H , ^{29}Si) 중심의 고상 핵자기공명 분광분석(nuclear magnetic resonance, NMR)을 통해 규명하고자 하였다.

비정질 실리카에 존재하는 수산기와 물의 원자구조의 연구는 주로 적외선 분광분석(Infrared spectroscopy, IR) 또는 고상 핵자기공명 분광분석을 통해 이루어졌다. IR 분광분석은 적외선 영역의 빛 흡수에서 분자의 구조에 따른 진동수의 차이를 측정하는 분석법으로서, 물과 수산기의 원자구조 규명에 가장 일반적으로 통용되는 실험 방법이다. 또한 IR 분광분석은 일반적으로 실험기기의 보급이 활성화되어 있고, 측정 시간도 짧아 실험이 용이한 장점이 있다. 실리카의 IR 분광분석 스펙트럼에서 실리카 표면의 비수소결합된 수산기는 3,745~3,748 cm^{-1} , 표면에 수소결합된 수산기는 3,736~3,740 cm^{-1} , 표면에 흡착되어 있는 물분자는 3,490~3,500 cm^{-1} , 그리고 실리카 내부에 존재하는 수산기는 3,600 cm^{-1} 에서 각각 나타나는 것으로 알려져 있다 (Cannas *et al.*, 2004; Glinka *et al.*, 2000; Yuan *et al.*, 2004). 하지만 IR 분광분석 방법은 다음과 같은 단점이 있다. 첫째, 비정질 시료의 경우 각 피크폭이 넓어져 분해능이 떨어진다. 예를 들어, 비정질 실리카 나노입자의 IR 스펙트럼은 2,900~3,700 cm^{-1} 영역에서 매우 폭이 넓은 단일 피크가 나타나며, 따라서 비정질 실리카에 존재하는 물과 수산기의 원자구조에 대한 정보를 얻기 어렵다 (Cannas *et al.*, 2004; Glinka *et al.*, 2000). 둘째, IR 분광분석은 단일 수산기, 이중 수산기와 같은 수산기의 구조적인 정보가 제공되지 않는다. 셋째, IR 분광분석은 반-정량 분석법으로서, 정량적인 정보를 얻기 위해서는 추가적인 보정이 필요하다.

Table 1. ^{17}O MAS NMR parameters for oxygen atoms in Si-OH site for crystalline/amorphous silicates.

Sample	Site	δ_{iso} (ppm)	C_q (MHz)	η	References
Silica gel	Si-O-H	$\sim 0 \pm 20$	< 0.2	-	Van Eck <i>et al.</i> , 1999
	Si-O-H	~ 20	2.8~3.2	-	
Amorphous silica	Si-O-H	20	4	0.3	Walter <i>et al.</i> , 1988
Silica gel	Si-O-H	-10	4.4	0	Cong and Kirkpatrick, 1996
Crystalline KHSi_2O_5	Si-O-H	60	3.5	0.35	Oglesby <i>et al.</i> , 2001
Polycrystalline $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$	Si-O-H	10	4.1	0.6	Walter, 1988
Silicate cluster*	Si-O-H	10~19	7~8	0.47~0.53	Xue and Kanzaki, 2001

* Results of quantum chemical calculation

NMR 분광분석은 특정 원자 중심의 원자 주변 환경에 대한 단거리(short-range) 정보를 제공하며, 따라서 결정질과 비정질 물질의 원자 환경 규명에 성공적으로 활용되어온 분광분석 방법이다(Lee *et al.*, 2010; Lee and Stebbins, 2003; Lee and Stebbins, 2006). 실리카에 존재하는 물과 수산기의 원자환경은 ^1H , ^{29}Si , 그리고 ^{17}O NMR 분광분석 방법이 가능하다. ^1H NMR은 수소 원자 중심으로 물과 수산기의 원자구조를 수소결합 세기에 따라 구분하여 제시한다. 비정질 실리카의 ^1H MAS (magic angle spinning) NMR 스펙트럼에서, 물리적으로 흡착된 물과 비수소결합된 수산기는 각각 약 3~4 ppm, 1~2 ppm 영역에서 로렌치안(Lorentzian) 함수모양의 피크로 나타나며, 수소결합된 수산기와 수소결합된 물은 약 3~8 ppm 영역 전체에서 넓은 폭을 가지는 가우시안(Gaussian) 함수모양의 피크로 나타난다(Bronnimann *et al.*, 1988; Kim and Lee, 2008; Liu and Maciel, 1996). 이때 각 피크의 화학적 차폐값(chemical shift)은 수소결합 세기가 강할수록 증가한다.

^{29}Si NMR의 경우, 규소 원자의 배위수와 주변의 연결산소와 비연결산소에 대한 정보를 제공한다. 일반적으로 ^{44}Si 주변에 연결산소가 n 개, 비연결산소가 $(4-n)$ 개 존재할 때, 이를 Q^n 구조라고 부른다(Engelhardt and Michel, 1988). 예를 들어, 순수한 실리카의 경우 모든 비연결산소는 수소원자에 연결되어 있는 수산기이므로, Q^2 , Q^3 구조는 각각 규소원자에 수산기가 두 개, 한 개 붙어있는 이중 수

산기와 단일 수산기를 의미한다(Cannas *et al.*, 2004; Kim and Lee, 2008). Q^4 구조는 ^{44}Si 주변에 모두 연결산소가 존재하는 실록산(siloxane) 구조를 지시한다. 따라서 ^{29}Si MAS NMR 분광분석을 통해 비정질 실리카에 존재하는 수산기 및 실록산의 구조(예: Q^2 , Q^3 , Q^4)의 정량적인 비율을 측정할 수 있다.

^{17}O NMR 분광분석은 비정질 실리카 내부와 표면의 산소원자 환경에 대한 정보를 제공한다. 산소 원자는 실리카 내부의 규소원자를 연결하는 Si-O-Si와 실리카 표면의 Si-OH를 구분하는 핵심적인 원소이다. 그럼에도 불구하고 ^{17}O 의 낮은 자연 존재비(natural abundance)로 인하여 비정질 실리카의 ^{17}O NMR 분광분석은 ^1H 과 ^{29}Si NMR에 비해 많이 이루어지지 못했다.

이전의 비정질 실리카겔과 수산기의 ^{17}O NMR 연구는 비정질 실리카에 Si-O-Si 이외에 사중극자 결합상수(quadrupolar coupling constant, C_q)가 2.8~3.2 MHz와 < 0.2 MHz인 두 종류의 Si-OH 산소원자 환경이 존재함을 보인 바 있다(van Eck *et al.*, 1999). 반면, 수화된 유리질 실리카의 경우, ^1H NMR 스펙트럼에서 Si-OH 피크가 나타났음에도 불구하고, ^{17}O NMR 스펙트럼에서는 Si-OH의 피크가 관찰되지 않았다(Maekawa *et al.*, 1998). 비정질 실리카 이외에도, 수화된 결정질 및 유리질 규산염 지구물질(hydrous silicates)의 ^{17}O NMR 분광분석 결과, 수산기의 사중극자 결합상수가 표 1과 같이 2.8~4.1 MHz의 다양한 값을 가지고 분포

한다(Cong and Kirkpatrick, 1996; Oglesby and Stebbins, 2000; Walter *et al.*, 1988). 이전의 양자 화학 계산 연구는 수산기의 수소결합 세기, 즉 Si-OH의 O-H 거리가 감소할수록 ^{17}O NMR 스펙트럼에서 Si-OH 피크의 사중극자 결합상수의 증가를 예측한 바 있다(Xue and Kanzaki, 1998). 이와 같은 결과는 이전의 결정질 및 비정질 규산염 지구 물질의 ^{17}O NMR 스펙트럼에서 관찰된 다양한 ^{17}O 사중극자 결합상수의 분포가 수소결합 세기의 차이에 의해 기인할 수 있음을 의미한다. 하지만 아직까지 수소결합 세기에 따른 수산기의 ^{17}O 사중극자 결합상수의 변화에 대한 실험적인 연구는 체계적으로 진행된 바 없다.

온도증가에 따른 비정질 실리카의 탈수반응 기작에 대한 이전 연구는, 비정질 실리카의 물과 수산기의 수소결합 세기가 탈수반응의 정도에 따라 달라짐을 보인 바 있다(Kim and Lee, Revision requested; Liu and Maciel, 1996). 예를 들어, 비정질 실리카 나노입자의 탈수 반응은, 약 873 K까지 온도가 증가함에 따라 물리적으로 흡착된 물이 주로 제거되고, 물과 수산기의 수소결합 세기가 감소하며, 873 K 이상의 온도에서는 비수소결합된 수산기만 존재한다. 이와 같은 온도증가에 따른 비정질 실리카의 탈수반응 기작은 온도를 변수로 하여 비정질 실리카겔에 존재하는 수산기의 수소결합 세기를 의도적으로 조절할 수 있음을 의미한다. 즉, 온도증가에 따른 비정질 실리카의 탈수반응 기작에 대한 ^{17}O NMR 연구는 수산기의 수소결합 세기에 따른 산소원자 환경의 변화에 대한 정보를 제공할 수 있다. 이를 위하여 ^{17}O 이 집적된 순수한 비정질 실리카의 합성 및 합성 후 초기상태의 비정질 실리카겔의 산소원자 환경에 대한 연구가 필요하다.

비정질 실리카겔은 SiCl_4 의 수화반응을 통해 비교적 쉽게 합성이 가능하며, 실험실에서 다양한 화학반응 실험을 위해 합성되어 사용되고 있다. 하지만 합성과정에서 사용한 유기용매의 잔여물이 유기 리간드의 형태로 실리카겔 표면에 물리적 또는 화학적으로 흡착되어 존재할 수 있으며, 이는 비정질 실리카겔의 조성 및 표면성질에 영향을 줄 수 있다.

본 연구에서는 온도증가에 따른 비정질 실리카의 탈수반응을 이용하여, 수소결합 세기에 따른 수산기의 산소원자 환경의 차이를 규명하고자 하는 장기적인 연구의 일환으로, 상온의 비정질 실리카에 존재하는 Si-O-Si와 Si-OH 산소원자 환경을

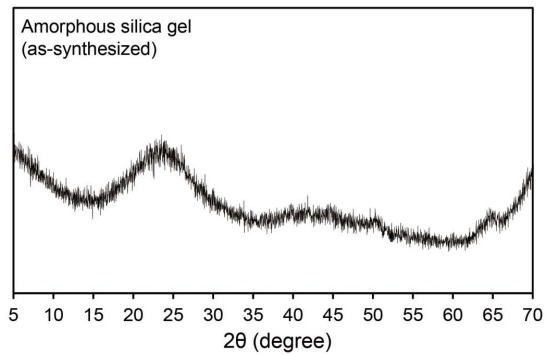


Fig. 1. X-ray diffraction pattern for synthesized amorphous silica gel.

^{17}O NMR 분광분석을 통해 규명하고자 하였다. 또한 ^{17}O 이 집적된 순수한 비정질 실리카겔의 합성 과정에서 형성된 유기 리간드의 탈착반응을 통해, 실리카겔 표면의 유기 리간드가 비정질 실리카겔의 원자구조에 미치는 영향에 대해 토의하고자 하였다. 또한 ^{17}O 은 사중극자 핵종으로서, 본 연구의 ^{17}O NMR 분광분석 결과의 이해를 돕고자 다음과 같이 사중극자 핵종의 NMR 분광분석 특성을 간단히 정리하였다.

연구 방법

시료준비

본 연구를 위하여 비정질 실리카겔을 합성하여 사용하였다. 실리카겔의 합성은 5 mL의 디에틸에테르(diethyl ether, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) 용매 하에서 규소 사염화물(tetrachlorosilane, SiCl_4) 3.2 mL와 ^{17}O 이 40% 집적된 중수 1 mL의 수화반응(hydrolysis reaction)을 통해 이루어졌다. 합성된 시료는 약 30 분 동안 수동교반(hand shaking) 된 후, 아르곤(Ar) 환경에서 3일 동안 건조되었다. 본 연구에서 합성된 실리카겔의 X-선 회절분석 결과(그림 1), 매우 넓은 폭을 가지는 비정질 시료 특유의 패턴이 나타났으며, 뾰족한 모양의 결정상 피크가 나타나지 않았다. 이와 같은 결과는, 본 시료가 비정질 시료임을 증명한다. 합성된 비정질 실리카겔에 남아있는 잔여 유기물의 제거를 위하여 증류수 또는 에탄올을 이용하여 1 h 동안 초음파 세척을 하였다. 본 연구에서 합성한 비정질 실리카겔의 비교 시료로서, 시약회사에서 30~60 메시(mesh) 입자크기를

가지는 비정질 실리카겔(시그마 알드리치, 제품번호 214418)를 구매하였으며, 본 연구에서 합성한 비정질 실리카겔과 구분하기 위하여 ‘실리카겔-S (silica gel-S)’라고 명명하였다.

^1H MAS NMR 분광분석 방법

본 연구의 ^1H NMR 실험은 400 MHz 고상 NMR (9.4 T, Varian NMR system)을 이용하였다. 4 mm 도티(Doty) 프로브를 사용하여 400.004 MHz의 라모어 진동수에서 H 원자환경을 측정하였다. 실험 조건은 0.67 μs (30도 펄스)의 라디오 진동수 펄스를 사용하였고, 펄스반복 대기시간은 1 s를 주었으며, 시료 회전속도는 14 kHz로 조절하였다. 스펙트럼의 기준은 TMS (tetramethylsilane, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)를 사용하였으며 이때의 Si 원자 환경을 0 ppm으로 정하였다. NMR은 ^1H 원자의 감도(sensitivity)가 매우 높아, ^1H NMR 스펙트럼은 로터에 존재하는 미세한 양의 수소원자 환경까지 측정하므로, 본 연구에서는 동일 실험 조건에서 측정된 빈 로터의 ^1H NMR 스펙트럼을 실리카겔의 ^1H NMR 스펙트럼에서 제거하는 방법으로 스펙트럼을 보정하였다.

^{29}Si MAS NMR 분광분석 방법

^{29}Si MAS NMR 실험은 400 MHz 고상 NMR (9.4 T, Varian NMR system)를 이용하였다. 4 mm 도티 프로브를 사용하여 79.55 MHz의 라모어 진동수에서 Si 원자환경을 측정하였다. 실험조건은 1.2 μs (30도 펄스)의 라디오 진동수 펄스를 사용하였고, 펄스 반복 대기시간은 120 s를 주었다. 시료의 회전속도는 11 kHz로 조절하였다. 스펙트럼의 기준물질로는 TMS를 사용하였으며, 이때의 Si 원자 환경을 0 ppm으로 정하였다.

^{17}O MAS NMR 분광분석 방법

^{17}O MAS NMR 실험은 400 MHz (9.4 T)와 600 MHz (14.1 T, Bruker Avance) 고상 NMR에서 각각 4 mm 도티 프로브와 2.5 mm 브루커(Bruker) 프로브를 이용하였으며, 각각 54.23 MHz와 81.35 MHz의 라모어 진동수에서 O 원자 환경을 측정하였다. 이때 시료의 회전속도는 각각 14 kHz와 20 kHz로 조절하였다. ^{17}O MAS 실험조건은 0.175 μs (고체 15도 펄스)의 라디오 진동수 펄스를 사용

하였고, 펄스 반복 대기시간은 1 s를 주었다. 스펙트럼의 기준물질로는 물(H_2O)을 사용하였으며, 이때의 O 원자환경을 0 ppm으로 정하였다.

사중극자 핵종의 NMR 분광분석

^{17}O 은 핵스핀 값(I)이 5/2인 사중극자 핵종(quadrupolar nucleus)으로서, 핵스핀 값이 1/2인 핵종(예: ^1H , ^{29}Si)과는 달리 사중극자 모멘트(moment)를 가지며, 이는 고상 NMR 스펙트럼의 피크 모양과 폭에 영향을 준다. ^{17}O 과 같은 사중극자 핵종의 고상 NMR 스펙트럼의 피크는 특유의 모양을 가지는데, 이는 원자 환경의 구조적인 정보에 따라 달라지며, 사중극자 결합상수(quadrupolar coupling constant, C_q), 비대칭 상수(asymmetry parameter, η) 등의 NMR 상수들을 이용하여 정량적으로 기술될 수 있다. 따라서 NMR 파라미터의 변화는 사중극자 핵종의 주변 원자 환경의 변화를 의미한다.

핵스핀 값이 1/2인 핵종의 경우, 자기장에 54.74° 기울어진 각도에서 시료를 빠르게 회전시키는 MAS (magic angle spinning)를 통해 화학적 차폐의 상호작용의 비등방성(chemical shift anisotropy)이나 스핀쌍극자 간의 상의 상호작용(dipole-dipole interaction) 감소하여, 정지시료에서 얻은 스펙트럼에 비해 피크폭이 현저히 감소됨으로서 스펙트럼의 분해능이 증가된다. 반면, ^{17}O 과 같은 사중극자 핵종의 경우, 사중극자 상호작용이 MAS를 통해 완전히 상쇄되지 않으며, 여전히 넓은 피크폭이 나타난다. 이와 같은 사중극자 상호작용에 의한 피크폭의 증가는 NMR 분광기의 자기장 세기(B_0)에 반비례 하며, 보다 높은 자기장의 NMR 분광기로 실험을 수행할 경우, 피크폭이 감소하여 스펙트럼의 해상도가 증가한다(Duer, 2004; Levitt, 2005).

일반적인 고체시료의 사중극자 핵종의 경우, 사중극자 주파수(ω_Q , 혹은 사중극자 상호작용의 크기, $h\omega_Q$)가 펄스의 라디오 주파수(ω_1 , 혹은 펄스의 세기, $h\omega_1$)보다 크므로, 펄스가 가해졌을 때 실제 스핀이 느끼는 펄스의 강도인 nutation 주파수는 핵스핀 값(I)의 영향을 받는다. 반면, 액체시료의 경우, 시료의 분자운동이 매우 빨라, NMR 상호작용의 비등방성이 무시될 수 있고, 따라서, 사중극자 주파수 세기에 상관없이, 스핀에 가해진 r.f. 펄스의 강도에 해당하는 nutation 주파수를 가진다. 그 결과, ^{17}O 과 같이 핵스핀이 5/2인 핵종의 경우, 고체 시료의 nutation 주파수는 실제 가해진 라디

오 주파수의 3배에 해당한다(Duer, 2004; Levitt, 2005).

결과와 토론

¹H MAS NMR 실험 결과 및 토론

본 연구에서 합성한 비정질 실리카 겔의 표면에는 물과 수산기 이외에 합성과정에서 사용한 디에틸테르의 잔여물이 유기 리간드의 형태로 물리적 또는 화학적으로 흡착되어 있을 수 있으며, ¹H MAS NMR 실험을 통해 이와 같은 다양한 수소원자 환경을 정량적으로 구분할 수 있다(Trebosc *et al.*, 2005).

그림 2는 비정질 실리카겔의 세척 전과 후의 ¹H MAS NMR 스펙트럼으로서, 실리카겔에 존재하는 수산기와 물, 그리고 합성 후 남아있는 유기 리간드의 수소환경을 보여준다. 유기 리간드가 제거되기 전의 비정질 실리카겔의 ¹H MAS NMR 스펙트럼에서는 약 1.2, 1.5와 3.5 ppm에서 매우 좁은 폭의 피크가 나타나며, 약 4.8과 약 7 ppm에서도 피크가 각각 나타난다. 이전의 비정질 실리카겔과 실리카 나노입자의 ¹H NMR 연구에 따르면 (Bronnimann *et al.*, 1988; Kim and Lee, Revision requested; Liu and Maciel, 1996), 물리적으로 흡착된 물은 수소결합 세기에 따라 약 3~4.7 ppm 사이에서 좁은 폭의 피크 형태로 나타나며, 수소결합된 수산기와 수소결합된 물은 3~8 ppm 전체에 걸쳐 매우 넓은 피크 모양을 가지며, 서로 구분되지 않고 나타난다. 또한 소량의 비수소결합된 수산기가 1.9과 1.2 ppm에서도 나타나는 것으로 알려져 있다. 따라서, 본 연구의 비정질 실리카겔의 ¹H MAS NMR 스펙트럼에서 약 7 ppm을 중심으로 3~9 ppm에 걸쳐 분포하는 매우 넓은 피크는 수소결합된 수산기와 수소결합된 물의 수소원자 환경임을 알 수 있다.

약 3~5 ppm 피크의 위치는 비정질 실리카 겔에서 물리적으로 흡착된 물 원자 환경이 나타나는 영역으로 알려져 있다. 또한, 실리카 표면에 유기물이 흡착되어 있을 경우 Si-OCH₃ 등 유기 리간드의 수소원자환경이 나타나는 영역이기도 하다(Camus *et al.*, 2003). 따라서 3.5과 4.8 ppm에서 나타나는 두 피크의 정확한 수소원자 환경을 규명하기 위하여, 비정질 실리카겔을 증류수와 에탄올로 각각 초음파 세척하였다. 초음파 세척을 통해 실리카겔 표

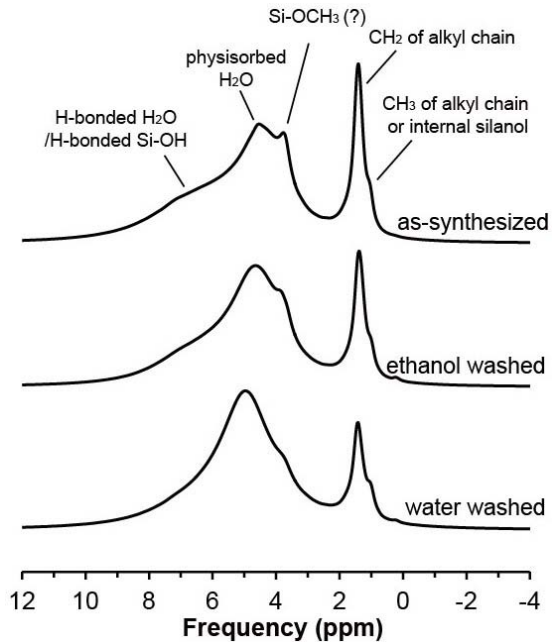


Fig. 2. ¹H MAS NMR spectra at 9.4 T for amorphous silica gel before and after ultrasonic cleaning using ethanol of distilled water for 1 h.

면의 유기 리간드가 제거될 경우, 해당하는 피크세가 감소할 것이다. 비정질 실리카겔의 ¹H MAS NMR 스펙트럼에서, 증류수 또는 에탄올로 세척한 후 4.8 ppm 피크는 큰 변화가 나타나지 않은 반면, 3.5 ppm 피크 세기는 뚜렷하게 감소하였다. 이와 같은 결과는 4.8 ppm 피크가 물리적으로 흡착된 물의 수소원자 환경임을, 3.5 ppm 피크가 Si-OCH₃ 등의 유기 리간드 수소원자 환경임을 의미한다. 하지만, 본 연구에서 3.5 ppm 피크가 정확히 Si-OCH₃ 구조가 아닌, 다른 유기 리간드의 수소원자 환경일 가능성도 밝혀두며, 정확한 피크 명명은 양자계산 등을 통한 후속 연구가 필요할 것으로 생각된다.

일반적인 비정질 실리카의 ¹H MAS NMR 스펙트럼의 1~2 ppm 영역은 비수소결합된 수산기의 수소 원자 환경이 나타나는 영역이지만, 동시에 실리카에 흡착된 알킬체인(alkyl chain)의 CH₂와 CH₃ 수소원자 환경이 나타나는 영역이기도 하다(Pursch *et al.*, 1997). 비정질 실리카겔의 ¹H MAS NMR 스펙트럼에서 나타난 1.2와 1.5 ppm 피크는 모두 유기 리간드의 제거 과정에서 현저하게 감소하였다. 따라서 두 피크가 비수소결합된 수산기가 아닌 알킬체인의 수소원자 환경임을 알 수 있다.

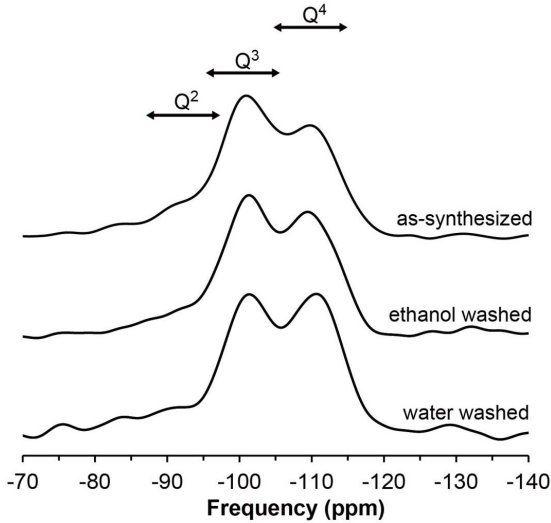


Fig. 3. ^{29}Si MAS NMR spectra at 9.4 T for amorphous silica gel before and after ultrasonic cleaning using ethanol of distilled water for 1 h.

실리카 표면의 알킬체인에서 CH_3 원자 환경의 피크 위치가 CH_2 원자환경보다 약 0.5 ppm 정도 낮게 나타나는 것으로 알려져 있으므로, 본 연구에서는 1.2와 1.5 ppm 피크를 각각 알킬체인의 CH_3 , CH_2 의 수소원자 환경으로 명명하였다.

비정질 실리카겔의 ^1H MAS NMR 분석 결과, 본 연구에서 합성한 비정질 실리카겔에는 물리흡착된 물, 수소결합된 물과 수산기 이외에 합성과정에서 사용한 유기용매의 잔여물이 알킬체인 또는 Si-OCH_3 의 형태의 유기 리간드로 실리카겔 표면에 흡착되어 있음을 알 수 있다. 시료에 존재하는 유기 리간드는 에탄올 또는 증류수를 이용한 초음파 세척을 통해 상당부분 제거되었다. 그럼에도 불구하고, 일부 유기 리간드가 잔존하며, 이를 완전히 제거하기 위해서는 세척 시간을 늘릴 필요가 있다. 이때, 초음파 세척 시간을 늘림에 따른 시료에 2차 부산물(secondary phase)이 형성될 가능성도 있으므로 주의해야 할 것이다.

^{29}Si MAS NMR

그림 3은 비정질 실리카겔의 유기 리간드 제거 전과 후의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼으로서, Q^2 , Q^3 , Q^4 규소 원자 환경이 각각 약 -91, -100, -110 ppm에서 잘 구분되어 나타난다. 순수한 비정질 실

리카겔에서 Q^2 , Q^3 , Q^4 는 각각 이중수산기 $[(-\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2]$, 단일수산기 $[(-\text{SiO})_3\text{SiOH}]$, 실록산 $[(-\text{SiO})_4\text{Si}]$ 구조를 나타내지만(Engelhardt and Michel, 1988), ^1H NMR 결과에서 나타났듯이 실리카 표면에 유기물이 존재하는 경우 OH 대신 OCH_3 또는 OCH_2H_5 등의 라디칼(radical, R)에 결합된 규소원자 환경역시 Q^2 또는 Q^3 로 나타날 수 있다(Groger *et al.*, 2009). 비정질 실리카겔의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼은 피크폭이 넓어 OH기와 R기에 연결된 Q^2 또는 Q^3 구조를 서로 구분하기 힘들며, 따라서 본 연구에서 합성한 비정질 실리카겔에서 Q^2 는 $(-\text{SiO})_2\text{Si}^*(\text{OH})_2$, $(-\text{SiO})_2\text{Si}^*(\text{OR})_2$, $(-\text{SiO})_2\text{Si}^*(\text{OH})(\text{OR})$ 등의 규소원자 환경을, Q^3 는 $(-\text{SiO})_3\text{Si}^*\text{OH}$, $(-\text{SiO})_3\text{Si}^*\text{OR}$ 등의 규소원자 환경을, Q^4 는 $(-\text{SiO})_4\text{Si}^*$ 의 규소원자 환경(Si^*)을 각각 나타낸다. 초음파 세척을 하기 전의 비정질 실리카 겔의 규소원자 환경은 Q^3 , Q^4 , Q^2 순으로 나타나며, 초음파 세척을 한 후 Q^3 구조가 뚜렷하게 감소한다. 이와 같이 세척된 비정질 실리카겔에서 Q^2 , Q^3 의 양이 감소하는 것은, 초음파 세척을 통해 실리카겔 표면에 존재하던 유기 리간드가 제거되고, 새로 Si-O-Si 결합이 형성된 결과로 생각된다. 실리카의 대표적인 합성방법 중의 하나인 TEOS [tetraethyl orthosilicate, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]의 수화반응은 물과 같은 용매하에서 Si-O-C 결합보다 Si-O-Si 결합이 안정하여, 실리카의 중합반응(polymerization)이 일어남을 지시한다(Bach, 1997). 이와 같은 결과는 에탄올, 증류수를 이용한 초음파 세척의 결과 Q^4 가 증가하는 본 연구의 결과와 일치한다. 이와 같은 새로운 Si-O-Si 결합은 실리카겔의 공간적인 위치구조에 변화를 가져올 수 있을 것으로 생각되나, 이는 NMR 분광분석을 통해 확인할 수 없으며, 추가적인 전자현미경 연구가 필요하다.

유기 리간드의 제거에 따른 비정질 실리카겔의 규소원자 환경의 변화를 정량적으로 알아보기 위하여, ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼을 3개의 가우시안 함수들의 조합으로 피팅(fitting)하였다. 신뢰할 수 있는 결과를 얻기 위하여, Q^2 , Q^3 , Q^4 피크의 위치는 각각 -91, -100, -110 ppm으로 고정하였으며, 피크의 반치폭(full width at half maximum)은 3.5 ppm으로 동일하였다. 그림 4는 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼의 피팅 결과를 보여준다. Q^4 구조에는 2개의 연결산소가, Q^3 구조에는 3/2개의 연결산소와 1개의 비연결 산소가, Q^2 구조에는 1개의 연결산소와 2개의 비연결 산소가 존재하므로, Q 구조의

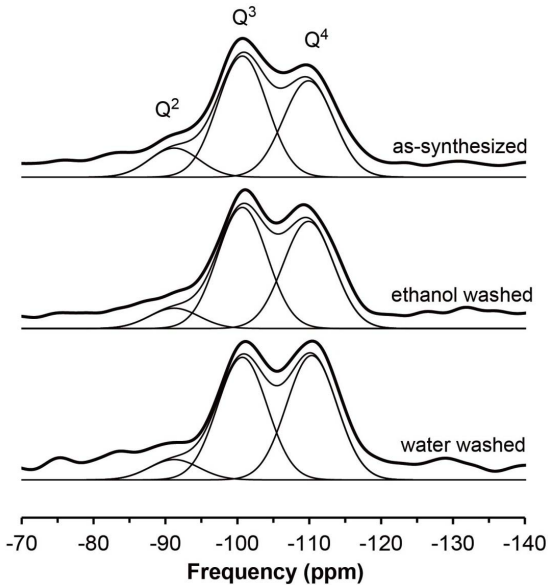


Fig. 4. Simulation of ^{29}Si MAS NMR spectra at 9.4 T for amorphous silica gel before and after ultrasonic cleaning using ethanol of distilled water for 1 h.

비율을 통하여 실리카에 존재하는 연결산소와 비연결 산소의 비율을 계산할 수 있다. 따라서, ^{29}Si MAS NMR 결과는 세척 전의 비정질 실리카에는 Q^2 , Q^3 , Q^4 구조가 각각 $11 \pm 3\%$, $49 \pm 3\%$, $40 \pm 3\%$ 존재하며, 이는 에탄올로 세척한 경우 $8 \pm 4\%$, $48 \pm 3\%$, $44 \pm 3\%$ 로, 물로 세척한 경우 $8 \pm 5\%$, $45 \pm 3\%$, $47 \pm 3\%$ 로 변화하였다. 이와 같은 결과는 세척전의 비정질 실리카겔의 산소 원자환경의 약 $30 \pm 3\%$ 가, 에탄올과 증류수로 유기 리간드를 제거한 후에는 각각 약 $28 \pm 3\%$, $26 \pm 3\%$ 가 Si-OH 또는 Si-O-C 구조로 존재함을 의미한다.

그림 5는 본 연구에서 합성한 비정질 실리카겔과 실리카겔-S의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼으로서 두 시료의 규소원자 환경의 차이를 보여준다. 실리카겔-S의 규소 원자 환경은 Q^4 , Q^3 , Q^2 순으로 나타나는 반면, 본 연구에서 합성한 비정질 실리카겔은 초음파 세척을 한 후에서도 Q^3 의 비율이 실리카겔-S 비해 뚜렷하게 높다. 이와 같은 결과는, 초음파 세척 후에도 실리카겔 표면에 잔여 유기물이 잔존하기 때문이며, 이러한 잔여 유기물이 완전히 제거될 경우 Q^3 의 비율은 더 감소하여 실리카겔-S와 유사한 Q^2 , Q^3 , Q^4 비율을 보여줄 것으로 생각된다. 두 실리카겔의 규소원자 환경은 Q 구조의

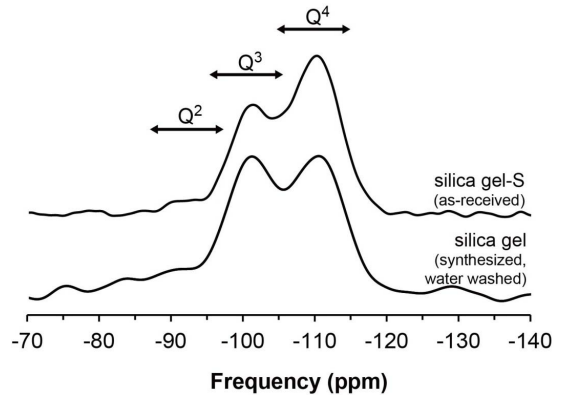


Fig. 5. ^{29}Si MAS NMR spectra at 9.4 T for for water-washed amorphous silica gel and as-received silica gel-S.

비율은 서로 다르지만, 피크 위치와 폭은 거의 동일하게 나타나 무질서도의 정도나, 평균적인 위상학적(topological) 원자구조가 서로 유사함을 알 수 있다.

^{17}O MAS NMR

그림 6은 9.4 T와 14.1 T의 서로 다른 세기의 자기장에서 측정된 비정질 실리카겔의 ^{17}O MAS NMR 스펙트럼으로서 ^{17}O 과 같은 사중극자 핵종 특유의 피크모양이 잘 나타난다. 앞서 제시한 ^1H 과 ^{29}Si MAS NMR 결과에 따르면, 본 연구에서 합성한 비정질 실리카겔의 산소원자 환경은 약 $70 \pm 3\%$ 가 Si-O-Si 산소원자 환경, 그리고 약 $30 \pm 3\%$ 가 Si-OH (소량의 Si-O \cdots R 원자 환경 포함)으로 존재할 것으로 예상된다. 하지만 9.4 T와 14.1 T에서 측정한 ^{17}O MAS NMR 스펙트럼에서는 모두 약 40 ppm에서 단일피크만 관찰되었으며, 이 피크는 주로 비정질 실리카에 대한 ^{17}O NMR 이전연구에서 보고된 Si-O-Si와 Si-OH의 산소 원자 환경이 구분되지 않고 함께 나타난 것으로 생각된다. 초음파 세척 전후의 비정질 실리카겔의 ^{17}O MAS NMR 스펙트럼의 차이는 유기 리간드의 제거에 따른 산소원자 환경의 변화 여부를 보여준다. ^1H 과 ^{29}Si NMR 결과와는 달리, 비정질 실리카겔의 ^{17}O MAS NMR 스펙트럼은 잔여 유기물의 제거에 따른 산소원자 환경의 유의미한 변화가 관찰되지 않았다.

이전의 비정질 실리카겔에 대한 ^{17}O NMR 연구

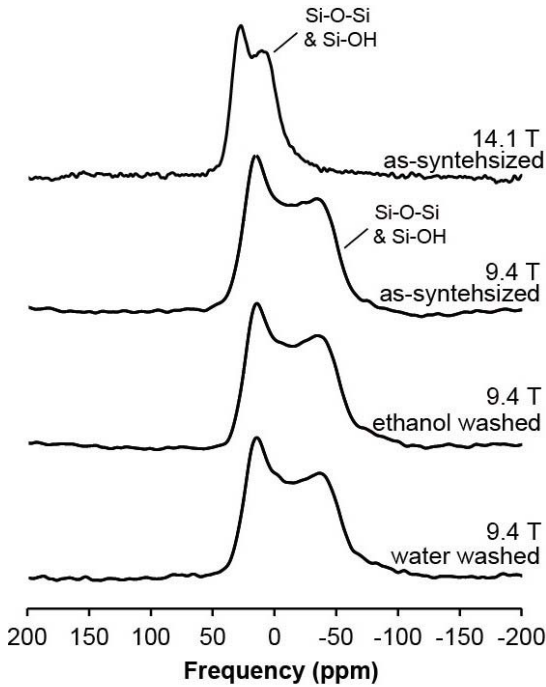


Fig. 6. ^{17}O MAS NMR spectra for amorphous silica gel before and after ultrasonic cleaning using ethanol or distilled water for 1 h.

는 비정질 실리카겔에 2가지 종류의 수산기, 즉, T_1 이완속도가 약 0.1 ms 이하로 매우 짧고 사중극자 결합상수가 < 0.2 MHz인 수산기(본 연구에서는, 빠른 수산기라 명명함)와, T_1 이완속도가 Si-O-Si와 유사하고, 사중극자 결합상수가 2.8~3.2 MHz인 수산기(본 연구에서는, 느린 수산기라 명명함)가 존재함을 보인다. 특히 사중극자 결합상수가 < 0.2 MHz인 수산기는 Si-O-Si와 Si-OH 산소원자환경의 nutation 주파수가 서로 달라, ^{17}O NMR 스펙트럼에서 각 산소원자 환경을 관찰하기 위한 펄스 길이가 서로 다를 것을 제시하였다(van Eck *et al.*, 1999).

본 연구에서 합성한 비정질 실리카겔에는 ^{17}O MAS NMR 스펙트럼에서 Si-O-Si와 Si-OH 산소원자 환경이 서로 구분되지 않고 단일 피크로 나타났는데, 이와 같은 결과는 다음과 같은 원인에 의해 기인할 수 있다. 느린 수산기의 경우, 본 연구에서 합성한 비정질 실리카겔에서 나타나는 Si-O-Si와 Si-OH의 산소원자 환경이 매우 유사하여 14.1 T의 자기장에서 두 원자환경이 충분히 구분되지 않은 것으로 생각된다. 이 경우, 14.1 T 이상의 고

자기장에서의 분광분석 실험이, 비정질 실리카겔의 ^{17}O NMR 스펙트럼의 분해능을 증가시킬 수 있을 것으로 기대된다. 빠른 수산기의 경우, Si-O-Si와 Si-OH의 분자 운동의 시간의 척도(time scale)가 서로 달라, 두 산소원자 환경을 측정할 수 있는 적합한 실험 조건이 서로 다를 수 있다. 이 경우, 일반적인 고체 15도 펄스를 쓰는 ^{17}O MAS NMR 스펙트럼에서 Si-O-Si와 일부 Si-OH의 산소원자 환경은 동시에 정량적으로 측정하는 것이 불가능하다.

전술한 바와 같이, nutation 주파수는 펄스가 스핀에 가해졌을 때, 얼마나 강하게 영향을 미치는지에 정도를 지시하며, ^{17}O 과 같은 사중극자 핵종의 경우, 고체상태의 산소원자의 nutation 주파수는 액체상태의 산소원자 환경의 3배로 알려져 있다. 본 연구에서 합성한 비정질 실리카겔은 고체 시료이므로, Si-O-Si의 산소원자환경의 nutation 주파수는 고체시료의 진동수를 따른다. 반면, 빠른 Si-OH의 산소원자 환경은 실리카겔 표면에 존재하는 물의 영향을 받아, 동역학적으로 액체상태와 유사한 분자운동을 하며, 따라서 NMR 분광분석시 액체시료와 유사한 특성을 보인다(van Eck *et al.*, 1999). 따라서 nutation 진동수 값이 서로 다른 Si-O-Si와 빠른 Si-OH의 산소원자환경들을 동시에 정량적으로 측정하기 힘들다.

그림 7은 유기 리간드 제거 전후의 비정질 실리카겔의 ^{17}O MAS NMR 스펙트럼으로서, 유기 리간드와 비정질 실리카겔의 빠른 수산기 사이의 상호 작용을 관찰하기 위하여 펄스 길이를 바꿔가며 측정하였다. 본 실험 조건에서, 펄스 길이가 1 μs 에서 2.5 μs 까지 바뀌면서, Si-O-Si의 피크 세기는 감소하는 반면, 빠른 Si-OH의 피크 세기는 증가해야 한다. 비정질 실리카겔의 ^{17}O MAS NMR 스펙트럼은 약 2 μs 의 펄스 길이에서 Si-O-Si 피크 이외에 약 0 ppm 근처에서 새로운 피크가 관찰된다. 이 0 ppm 피크는 비정질 실리카겔의 유기 리간드가 제거됨에 따라 더 뚜렷해지며, 이 피크가 Si-O-C의 산소원자 환경이 아님을 지시한다. 본 연구에서 관찰된 0 ppm 피크의 피크 위치와 펄스길이의 변화에 따른 피크 세기의 변화경향은 이전의 비정질 실리카겔의 ^{17}O NMR 연구 결과와 일치한다(van Eck *et al.*, 1999). 따라서 본 연구에서는 이 0 ppm에서 나타나는 피크를 빠른 Si-OH의 산소원자 환경으로 추정한다. 하지만, 동시에 초음파 세척과정에서 형성된 2차 부산물의 산소원자 환경일 가능성도 배제할 수 없음을 밝혀둔다.

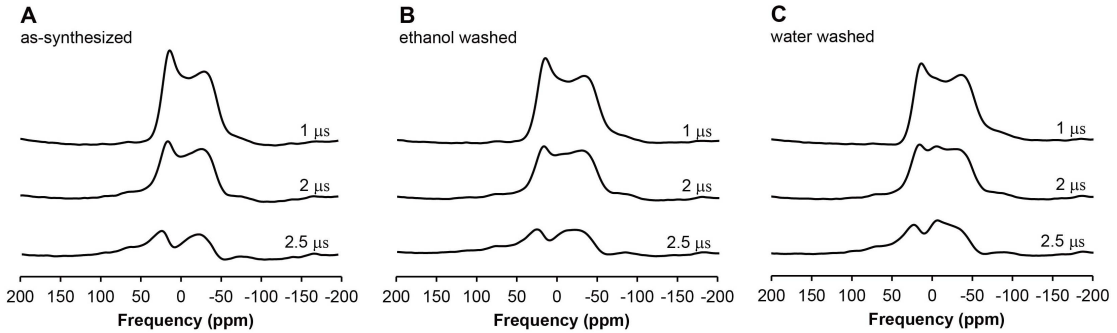


Fig. 7. ^{17}O MAS NMR spectra with varying pulse length at 9.4 T for (A) as-synthesized, (B) ethanol-washed, and (C) distilled water-washed amorphous silica gel.

0 ppm에서 관찰되는 피크가 빠른 Si-OH의 산소 원자 환경이 맞다면, 비정질 실리카겔 표면의 유기 리간드가 제거됨에 따라, Si-OH 피크의 구분이 더 뚜렷하게 나타나는 결과는 두 가지 원인에 의해 기인할 수 있다. 첫째, Si-O-C 산소원자 환경이 유기물 제거에 따라 탄소원소가 제거되면서 일부가 Si-OH로 바뀐 결과, Si-OH 산소원자 환경 자체가 증가할 수 있다. 하지만 ^1H MAS NMR 스펙트럼은 유기 리간드 제거 전후의 비정질 실리카에서 수산기 양에 큰 변화가 없음을 보여주었으므로, 이 가능성은 높지 않다. 둘째, 이전에 알려진 대로 실리카겔 표면의 물분자뿐만 아니라 유기 리간드가 Si-OH 분자의 운동속도에 영향을 주어, T_1 및 T_2 이완속도를 빠르게 하는 원인이 될 수 있다. 일반적으로 실리카 표면의 물이 존재하는 경우, 비정질 실리카에 존재하는 산소나 규소원자의 T_1 이완속도를 증가시키는 것으로 알려져 있으며(Gladden *et al.*, 1986; Maekawa *et al.*, 1998), T_1 및 T_2 이완속도가 NMR 분광분석이 측정 가능한 시간의 척도보다 빠른 경우, Si-OH 피크의 관찰이 어려울 수 있다. 만약 물분자뿐만 아니라 유기 리간드 역시 Si-OH 산소원자의 T_1 이완속도를 증가시키는 역할을 했다면, 유기 리간드가 제거됨에 따라 Si-OH의 이완속도가 다소 느려지고, 그 결과 ^{17}O MAS NMR 스펙트럼에서 관찰이 용이해질 수 있다. 또는 유기 리간드 제거와 새로운 Si-O-Si 결합에 따른 실리카겔의 공간적인 위치구조의 변화가, 실리카겔 입자 사이의 상호작용에 변화를 가져와 Si-OH 이완속도에 변화를 가져왔을 가능성 역시 배제할 수 없다. 이 가능성을 정확히 확인하기 위해서는, 세척 전과 후의 비정질 실리카겔의 산소원자 환경의

이완속도 변화를 확인하기 위한, 추가적인 ^{17}O T_1 이완속도 측정 실험이 필요할 것으로 생각된다.

유기 리간드와 실리카겔의 상호작용 및 지질학적 의의

비정질 실리카겔의 유기 리간드의 제거에 다른 ^1H , ^{29}Si , 그리고 ^{17}O NMR 스펙트럼의 변화는 실리카겔 표면에 물리적, 또는 화학적으로 흡착되어 있던 유기 리간드가 에탄올 또는 증류수를 이용한 초음파 세척을 통해 상당부분 제거되었음을 의미한다. 알킬체인의 CH_2 , CH_3 의 수소원자 환경과 Si-O- CH_3 로 추정되는 수소원자 환경을 보여준 ^1H MAS NMR 결과와 물리적 세척에 따른 Q^2 및 Q^3 구조의 감소를 보여준 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼의 결과, 본 연구에서 합성된 비정질 실리카겔의 표면에는 Si-O \cdots R의 유기 리간드가 존재함을 알 수 있다. ^{29}Si NMR 분광분석 결과는, SiCl_4 의 가수분해 반응과정에서 형성된 Si-O \cdots R 구조가 초음파 세척을 통해 에틸기의 일부만 제거되는 것이 아니라 Si-O와 R의 결합이 끊어짐을 지시한다. 이와 같은 결과는, 비정질 실리카겔의 합성과정에서 형성된 유기리간드와 비정질 실리카겔 사이의 결합이 매우 약하며, 열역학적으로 불안정한 상태를 지시한다. 또한 실리카 표면의 유기 리간드의 존재는 비정질 실리카겔의 원자구조 및 Si-OH 산소원자의 동역학적 성질에 영향을 주는 것으로 생각된다. 비정질 실리카겔 표면의 유기 리간드가 제거됨에 따라 NMR로 측정 가능한 시간의 척도보다 빠른 이완속도를 가진 Si-OH 산소원자의 동역학적 성질이 다소 느려지며, 유기 리간드가 제거될수록

^{17}O NMR을 이용한 Si-OH 연구가 용이해 짐을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 실리카겔 표면에서 유기 리간드와 수산기 사이의 상호작용이 실제로 존재하며, 실리카겔의 원자구조에 영향을 미침을 의미한다.

본 연구는 지구상에 존재하는 복잡한 다성분계 조성의 규산염 지구물질의 ^{17}O NMR 분광분석 연구의 초석을 다지는 선행연구로서, 본 연구의 결과는 특히 Si-OH와 같은 수산기의 산소원자 환경에 대한 이해를 고양시켜줄 것으로 기대된다. 이와 같은 비정질 실리카의 수산기의 원자 환경에 대한 이해는, 온도증가에 따른 규산염 지구물질의 탈수반응에 대한 이해를 높일 수 있다. 예를 들어, 유기 리간드에 의한 동역학적 특성의 변화가, 규산염 지구물질의 탈수반응 온도에 미치는 영향에 대한 연구는 전혀 이루어진 바 없다. 본 연구의 결과는 수소 또는 규소 원자 환경에 비하여, 산소원자 환경의 동역학적 특성 변화가 NMR 분광분석을 통해 잘 관찰될 수 있음을 지시하며, 따라서 ^{17}O NMR 분광분석을 이용한 온도증가에 따른 수산기의 동역학적 특성 변화 연구가 가능함을 지시한다. Si-OH 원자구조의 변화를 가져오는 중요한 변수의 하나인 온도 증가에 따른 실리카겔의 산소원자 환경의 변화에 대한 연구는 퇴적분지의 속성작용 및 수렴경계의 섭입대에서 나타나는 규산염 지구물질의 탈수반응 기작, 특히 지구내부의 탈수반응 온도와, 탈수반응의 정도에 대한 이해를 고양시켜줄 것으로 기대되며, Kim and Lee (in preparation)에 수록될 예정이다. 이와 같은 지구물질의 탈수반응 기작에 대한 이해는, 지구물질의 탈수반응을 통해 지구내부에 공급된 물에 의해 일어나는 것으로 알려진 섭입대의 중간깊이(70~300 km) 지진의 미시적인 원인에 대한 실마리(예: 수산기의 원자 환경에 따른 탈수반응 온도의 차이)를 제공할 수 있을 것으로 기대된다(Hacker *et al.*, 2003).

결 론

본 연구에서는 ^{17}O 이 집적된 비정질 실리카겔의 원자구조 규명을 위하여, ^1H , ^{29}Si , 그리고 ^{17}O MAS NMR 분광분석을 실시하였다. ^1H 과 ^{29}Si NMR 분광분석을 통해 비정질 실리카겔 표면에 Si-OH 이외에 합성 후 물리적 또는 화학적으로 흡착된 유기 리간드가 알킬체인(예: Si-O-CH₃, Si-O-CH₂CH₃)의 형태로 존재함을 확인하였다. 이와 같은 유기

리간드는 시료를 에탄올 또는 물로 각각 1시간 동안 초음파 세척한 후 상당부분 제거할 수 있었다. ^{17}O MAS NMR 분광분석은 펄스길이 변화에 따른 Si-O-Si와 Si-OH의 산소원자 환경의 피크 세기 변화가 서로 다른 경향을 보임으로서, Si-O-Si와 Si-OH 산소원자 환경을 구분하였다. 특히, 초음파 세척을 통해 실리카겔 표면에 존재하는 유기 리간드가 제거될수록, 약 0 ppm의 화학적 차폐값을 가지는 산소원자 환경이 잘 관찰되었다. 이 피크는 비정질 실리카겔에 존재하는 Si-OH 산소원자 환경으로 추정된다. 이와 같은 결과는, 실리카겔의 합성 과정에서 형성된 유기 리간드가 비정질 실리카겔의 산소원자 환경과 상호작용하며, Si-OH의 동역학적 성질에 영향을 줌을 의미한다. 이와 같은 비정질 실리카의 유기 리간드와 수산기의 상호작용에 의한 비정질 실리카의 수산기 원자구조와 이를 통하여, 고온환경에서 다양한 규산염 지구물질의 탈수반응 기작에 대한 이해를 높일 수 있다. 이를 통하여 지구물질의 탈수반응에 관련하여 발생하는 것으로 알려진, 섭입대의 중간깊이(70~300 km)에서 일어나는 지진에 대한 미시적인 원인을 유추할 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 기상청 기상지진기술개발사업(CATER 2012-8030)의 지원을 받아 수행되었습니다. 익명의 심사위원들의 사독에 감사드립니다.

참고문헌

- Bach, H. (1997) Thin films on glass. Springer.
- Bronnimann, C.E., Zeigler, R.C., and Maciel, G.E. (1988) Proton NMR-study of dehydration of the silica-gel surface. Journal of the American Chemical Society, 110, 2023-2026.
- Camus, L., Goletto, V., Maquet, J., Gervais, C., Bonhomme, C., and Babonneau, F. (2003) ^1H MAS-NMR at high spinning rate: An interesting characterization tool for hybrid materials. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 26, 311-314.
- Cannas, C., Casu, M., Musinu, A., and Piccaluga, G. (2004) ^{29}Si CPMAS NMR and near-IR study of sol-gel microporous silica with tunable surface area. Journal of Non-Crystalline Solids, 351, 3476-3482.
- Cong, X.D. and Kirkpatrick, R.J. (1996) Si-29 and O-17 NMR investigation of the structure of some

- crystalline calcium silicate hydrates. *Advanced Cement Based Materials*, 3, 133-143.
- Duer, M.J. (2004) Introduction to solid-state NMR spectroscopy. Blackwell publishing.
- Engelhardt, G. and Michel, D. (1988) High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites. John Wiley & Sons, 499p.
- Gladden, L.F., Carpenter, T.A., and Elliott, S.R. (1986) ^{29}Si MAS NMR studies of the spin-lattice relaxation time and bond-angle distribution in vitreous silica. *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, 53, L81-L87.
- Glinka, Y.D., Lin, S.H., and Chen, Y.T. (2000) Two-photon-excited luminescence and defect formation in SiO_2 nanoparticles induced by 6.4-eV ArF laser light. *Physical Review B*, 62, 4733-4743.
- Groger, C., Lutz, K., and Brunner, E. (2009) NMR studies of biomineralisation. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 54, 54-68.
- Hacker, B.R., Peacock, S.M., Abers, G.A., and Holloway, S.D. (2003) Subduction factory - 2. Are intermediate-depth earthquakes in subducting slabs linked to metamorphic dehydration reactions? *Journal of Geophysical Research*, 108(B1).
- Kim, H.N. and Lee, S.K. (2008) Effect of particle size on the atomic structure of amorphous silica nanoparticle: Solid-state NMR and quantum chemical calculations. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 21, 321-329.
- Kim, H.N., and Lee, S.K. (Revision requested) Atomic structure and dehydration mechanism of amorphous silica: Insights from ^{29}Si and ^1H solid-state MAS NMR study of SiO_2 nanoparticles.
- Lee, S.K., Kim, H.N., Lee, B.H., Kim, H.I., and Kim, E.J. (2010) Nature of Chemical and Topological Disorder in Borogermanate Glasses: Insights from B-11 and O-17 Solid-State NMR and Quantum Chemical Calculations. *Journal of Physical Chemistry B*, 114, 412-420.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (2003) O atom sites in natural kaolinite and muscovite: O-17 MAS and 3QMAS NMR study. *American Mineralogist*, 88, 493-500.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (2006) Disorder and the extent of polymerization in calcium silicate and aluminosilicate glasses: O-17NMR results and quantum chemical molecular orbital calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4275-4286.
- Levitt, M.H. (2005) Spin dynamics- Basics of nuclear magnetic resonance. John Wiley & Sons. Ltd.
- Liu, C.H.C. and Maciel, G.E. (1996) The fumed silica surface: A study by NMR. *Journal of the American Chemical Society* 118, 5103-5119.
- Maekawa, H., Saito, T., and Yokokawa, T. (1998) Water in silicate glass: ^{17}O NMR of hydrous silica, albite, and $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ glasses. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 7523-7529.
- Oglesby, J.V. and Stebbins, J.F. (2000) Si-29 CPMAS NMR investigations of silanol-group minerals and hydrous aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 85, 722-731.
- Pursch, M., Brindle, R., Ellwanger, A., Sander, L.C., Bell, C.M., Handel, H., and Albert, K. (1997) Stationary interphases with extended alkyl chains: a comparative study on chain order by solid-state NMR spectroscopy. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 9, 191-201.
- Trebosc, J., Wiench, J.W., Huh, S., Lin, V.S.Y., and Pruski, M. (2005) Solid-state NMR study of MCM-41-type mesoporous silica nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 3057-3068.
- van Eck, E.R.H., Smith, M.E., and Kohn, S.C. (1999) Observation of hydroxyl groups by O-17 solid-state multiple quantum MAS NMR in sol-gel-produced silica. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 15, 181-188.
- Walter, T.H., Turner, G.L., and Oldfield, E. (1988) ^{17}O cross-polarization NMR spectroscopy of inorganic solids. *Journal of Magnetic Resonance*, 76, 106-120.
- Xue, X. and Kanzaki, M. (1998) Correlations between Si-29, O-17, and H-1 NMR properties and local structures in silicates: an ab initio calculation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 26, 14-30.
- Yuan, P., Wu, D.Q., He, H.P., and Lin, Z.Y. (2004) The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study. *Applied Surface Science*, 227, 30-39.

접수일(2012년 12월 14일), 수정일(1차 : 2012년 12월 22일),
 게재확정일(2012년 12월 23일), 책임편집위원 : 김영규