

고분해능 고상 핵자기공명 분광 분석기를 이용한 다성분계 비정질 규산염의 원자 구조 규명: 자연계 용융체의 거시적 성질에 대한 미시적 고찰

Probing the atomic structure of multi-component silicate glasses using high resolution
solid state NMR: microscopic origins of macroscopic properties of natural melts

박선영(Sun Young Park) · 이성근(Sung Keun Lee)
서울대학교 지구환경과학부 지구물질과학연구소(psy2325@snu.ac.kr)

1. 서론

지구상에 존재하는 지구물질은 대부분 다양한 성분으로 이루어진 다성분계로 구성되어 있다. 그 중에서도 다성분계 비정질 규산염은 유리질, 세라믹, 내화물질의 주요 구성물이고 또한 맨틀로부터 초기단계의 용융체를 생성하는데 관련된 중요한 시스템이다(Presnall et al., 2002, Herzberg, 2006). 맨틀 용융체의 이동 현상을 설명하기 위해 일반적으로 사용되는 모델은 페리도타이트(peridotite) 용융체(melt)이다. 페리도타이트는 주로 감람석과 휘석으로 이루어져 있는 초염기성 화성암으로 상부맨틀로부터 만들어지는 것으로 밝혀져 있다. 다성분계 비정질 규산염은 이러한 페리도타이트의 조성을 나타내기 때문에 다성분계 비정질 규산염의 물리 화학적 특성을 밝히는 것은 지구 내부의 마그마의 이동, 지구 시스템의 분화 등의 설명에 실마리를 제공해줄 수 있다(Giordano et al., 2008; Webb et al., 2007).

다성분계 비정질 규산염에 대해 지금까지 많은 이론적 연구와 실험이 이루어졌으나 주로 열역학적 특성을 측정하는 연구들이었다(Navrotsky et al., 1983). 반면 시스템을 근본적으로 설명해 줄 수 있는 원자 구조에 대한 연구는 이성분계나 삼성분계에 대해서만 주로 이루어져 왔고 심지어 단성분계인 비정질 Al_2O_3 의 원자 구조가 최근에 와서 밝혀지고 있다(Lee et al., submitted). 또한 비정질 자체가 가지고 있는 고유의 무질서도와 성분이 많아지면서 여러 원자 환경을 지시하는 분광 스펙트럼이 겹치는 것을 극복할 수 있는 적절한 분석 장치의 부재로 다성분계에 대한 명확한 구조 분석은 최근까지 매우 어려운 일이었다.

고상 핵자기 공명 분광 분석은 특정 원자 중심적이고 정량적인 정보를 제공하기 때문에 기존의 1차원 실험뿐만 아니라 2차원 실험에 대해 여러 가지 방법과 기술들이 개발되며 급격히 발전하고 있다. 그 중 본 연구에서 사용한 3QMAS(Triple Quantum Magic Angle Spinning) 핵자기공명(NMR: Nuclear Magnetic Resonance) 분광분석은 사중극자 핵종(핵스핀 양자수가 1이상인 핵종들. 예를 들어 ^{17}O , ^{27}Al , ^{11}B 등) 주변의 원자 구조에 대한 정보를 자세하게 제공할 수 있다(Lee, 2000). 본 연구에서는 3QMAS NMR 분광분석을 이용하여 다성분계 비정질 규산염인 CMAS 유사이원계(pseudobinary)의 알루미늄 주변의 원자 환경을 규명하였다.

2. 실험방법

다성분계 비정질 규산염은 탄산염 ($CaCO_3$)과 산화물 (MgO , Al_2O_3 , SiO_2)로부터 합성하였다. $[CaO_x:MgO_y:Al_2O_{3(x-y)}:SiO_{2(x+y)}]$ ($x=4, y=0,1,2,3$) 각각의 조성에 해당하는 비정질 혼합물들을

백금 도가니에 넣고 고온 용광로를 사용하여 800 °C에서 1시간 동안 탈탄산화 시킨 후에 각각의 녹는점 이상의 온도인 1600 °C에서 1시간 동안 용융시킨 후 급속 냉각시켰다. 다성분계 비정질 규산염의 A-27 MAS와 3QMAS NMR 실험은 400 MHz 고상 핵자기 공명 분광 분석기(9.4 테슬라 Varian)를 이용하였다. 3.2mm 프로브(probe)를 사용하여 104.229 MHz의 라모어(Larmor) 진동수에서 알루미늄 주변의 원자 환경을 관찰하였다. Al-27 3QMAS NMR 실험에서는 FAM(fast amplitude modulation)을 기초로 하는 펄스 시퀀스가 사용되었으며 화학차폐(chemical shift)에 대한 기준물질로 $AlCl_3$ 0.5M 수용액을 0 ppm에 맞추어 사용하였다. 회전속도(spinning speed)는 15 kHz이다.

3. 결과 및 토의

다성분계 비정질 규산염의 알루미늄 주변 원자 환경을 Al-27 MAS와 3QMAS NMR로 분석한 결과 모든 조성의 시료에서 ^{41}Al 이 가장 많이 존재하고 있고 소량의 ^{51}Al 이 존재하고 있었다. 1D Al-27 MAS NMR 스펙트럼에서는 60 ppm 근처에서 하나의 폭이 넓은 피크만 관찰되기 때문에 이로부터 얻을 수 있는 원자 환경에 대한 정보는 제한된다. 반면 고분해능을 나타내는 2D 스펙트럼에서는 1D 스펙트럼에서는 구별되지 않던 ^{41}Al 과 ^{51}Al 의 피크가 구별되는 것을 확인할 수 있었다. CMAS 유사이원계에서 시료의 조성이 변함에 따라 2D 스펙트럼에 변화가 생기는 것을 관찰할 수 있는데 $X_{MgO} [= MgO / (Al_2O_3 + MgO)]$ 가 0에서 1까지 변할 때 화학차폐가 3 ppm 정도 변한다. 스펙트럼에서 화학차폐가 변하는 것은 원자간 결합 길이가 변했다는 것을 의미하고 피크 폭의 변화는 결합 각도의 변화를 지시하는데 본 연구의 스펙트럼에서 화학차폐와 피크폭의 변화가 관찰되었기 때문에 조성에 따라 원자간 결합각과 결합 길이가 달라졌음을 유추할 수 있다.

비정질 $CaAl_2Si_2O_6$ 는 비연결산소가 없고 모든 결합에 연결 산소만 존재하는 물질로 알려져 있고 비정질 $CaMgSiO_6$ 는 모든 결합이 비연결산소로 되어 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 사용된 CMAS 유사이원계 시스템에서 X_{MgO} 가 높아지면서 조성이 변할 때 연결산소가 줄어들고 비연결산소가 늘어날 것을 예측할 수 있는데 비연결산소의 비율이 증가하면 시스템의 무질서도가 높아지면서 구조적으로 많은 변화가 일어날 것이 예상된다.

이렇게 예상되는 변화에 비해 Al-27 MAS와 3QMAS NMR 스펙트럼은 상대적으로 큰 변화를 보여주지는 않는다. 이것은 시스템의 조성이 변하더라도 알루미늄 주변의 원자 환경이 크게 달라지지 않는다는 것을 의미한다. 이것은 여러 가지를 지시하는데 첫째, 알루미늄이 구조교란 양이온으로 작용하는 것이 아니라 네트워크를 형성하는 이온으로 작용한다는 것이다. 때문에 네트워크를 교란시키는 Mg 이온이 들어오더라도 본래 형성하고 있던 구조를 지키게 되는 것이다. 그럼에도 스펙트럼의 화학차폐가 변하는 것은 알루미늄을 중심으로 하는 사면체 내의 결합 길이와 결합각이 변했음을 지시한다. 이것은 조성에 따른 스펙트럼에서 ^{51}Al 의 변화를 통해 설명할 수 있는데 X_{MgO} 가 0.25일 때 ^{51}Al 가 가장 적게 나타나고 X_{MgO} 값이 증가할수록 ^{51}Al 의 피크 세기가 다시 커진다. 비정질 $CaAl_2Si_2O_6$ 가 모두 사면체로 이루어져 있다고 하나 비정질에서 나타나는 무질서도 때문에 결합 길이나 각도가 다양해지기 때문에 ^{51}Al 가 존재하게 된다. X_{MgO} 가 0.25일 때 ^{51}Al 의 양이 줄어드는 것은 구조교란 양이온인 Mg^{2+} 이온이 첨가 되었을 때 결합 길이와 각도가 재배열되었기 때문이라고 생각할 수 있다. 그런데 X_{MgO} 이 증가하면서

교란작용이 더 활성화되고 Al_2O_3 의 상대적인 비율이 줄어들기 때문에 ^{27}Al 가 상대적으로 증가한다.

이러한 분석을 확장하기 위해 다성분계 비정질 규산염에 대한 알루미늄 원자 환경 분석에 이어서 산소 주변의 원자 환경도 조사하여 시스템이 이루고 있는 구조를 명확히 규명하고자 한다. O-17 NMR 스펙트럼은 Al-27 NMR 스펙트럼이 주는 정보와는 다른 양상으로 산소 주변에 연결되어 있는 원자 종류에 따라 피크의 위치와 모양이 매우 다르게 나타나기 때문에 이러한 결과들의 조합을 통해 시스템의 구조를 결정할 수 있다.(Lee & Sung, 2008)

4. 결론

본 연구에서는 고상 핵자기 공명 분광분석을 이용하여 3QMAS NMR 실험을 통해 다성분계 비정질 규산염(CMAS 유사이원계)의 원자 구조에 대해 규명하였다. 다성분계 비정질 규산염의 알루미늄 주변 환경을 분석한 결과 모든 조성의 시료에 대해 ^{27}Al 이 지배적인 것을 볼 수 있었고 X_{MgO} 가 높아지면서 ^{27}Al 의 양이 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 실험 결과를 통해 Al 이온이 시스템 내에서 네트워크 형성 이온의 역할을 하는 것을 알 수 있었고, 네트워크 교란 작용을 일으키는 Mg 이온에 의해 원자 환경의 변화가 일어났다는 것을 알 수 있다. 다성분계 비정질 규산염의 구조에 대한 규명은 O-17 NMR 분광 분석을 통해 연결산소와 비연결산소의 분석을 통해 더 명확하게 할 수 있기 때문에 앞으로 실험을 진행할 것이다. 본 연구에서 이루어진 페리도타이트 용융체의 조성을 가지고 있는 다성분계 비정질 규산염에 대한 원자구조 분석 결과는 지구 내부의 맨틀 이동 현상에 대한 설명 뿐 아니라 반도체, 유리, 세라믹 등 산업적인 응용에까지 유용한 정보를 제공해 줄 것이다.

참고문헌

- Herzberg C. Petrology and thermal structure of the Hawaiian plume from Mauna Kea volcano. *Nature* 2006; 444: 605-609.
- Giordano D, Russell JK, Dingwell DB. Viscosity of magmatic liquids: A model. *Earth and Planetary Science Letters* 2008; 271: 123-134.
- Lee, S. K. et al., The structure of Aluminosilicate Glasses: High-Resolution ^{17}O and ^{27}Al MAS and 3QMAS NMR Study. *J. Phys. Chem. B* 2000; 104: 4091-4100.
- Lee, S. K. et al., Structure and the extent of disorder in quaternary(Ca-Mg and Ca-Na) aluminosilicate. *American Mineralogist* 2005; 90(1393-1401).
- Lee, S. K. and Sung S. Y., The Effect of Network-modifying Cations on the Structure and Disorder in Peralkaline Ca-Na Aluminosilicate Glasses: O-17 3QMAS NMR Study. *Chemical Geology*; 2008 256: 325-332.
- Navrotsky A, Zimmermann HD, Hervig RL. Thermochemical study of glasses in the system $CaMgSi_2O_6$ - $CaAl_2SiO_6$. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1983;47:1535-1538.
- Presnall DC, Gudfinnsson GH, Walter MJ. Generation of mid-ocean ridge basalts at pressures from 1 to 7 GPa. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 2002; 66: PII S0016-7037(02)00890-6.
- Webb SL, Banaszak M, Kohler U, Rausch S, Raschke G. The viscosity of Na_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 melts. *European Journal of Mineralogy* 2007;19:681-692.