

비정질 규산염 나노입자의 입자 크기에 따른 원자 구조 변화 : 고상 핵자기공명 분석 및 양자화학계산 연구

Effect of Particle Size on the Atomic Structure of Amorphous Silica Nanoparticles: Solid-state NMR and Quantum Chemical Calculations

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 규산염 나노입자는 지각에 풍부한 규소와 산소로 이루어진 비다공성 나노입자로서 광물학을 포함한 지구환경과학과 산업적 측면에서 모두 중요한 물질이다. 본 연구에서는 ^1H 과 ^{29}Si MAS NMR 분광분석을 통해 7 nm와 14 nm 규산염 나노입자의 규소와 수소 원자 환경을 측정하고, 입자 크기에 따른 규산염 나노입자 원자 환경 변화를 규명하였다. NMR 스펙트럼의 화학적 이동 값의 이론적 배경을 이해하기 위해 양자화학계산을 통해 $\text{Si}_3\text{O}_6\text{H}_6$, $\text{Si}_4\text{O}_5\text{H}_{10}$, $\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_{12}$ 분자계산모델의 화학차폐를 계산하였다. ^{29}Si MAS NMR의 결과, 이중 실라놀(geminal silanol)과 단일 실라놀(single silanol), 실록산(siloxane) 구조의 Si 원자 환경에 해당하는 Q^2 , Q^3 , Q^4 가 구분되어 나타나며 입자 크기에 따라 Q^2 , Q^3 , Q^4 가 7 nm 규산염 나노입자에는 $7 \pm 1\%$, $27 \pm 2\%$, $66 \pm 2\%$, 14 nm 규산염 나노입자에는 $6 \pm 1\%$, $21 \pm 2\%$, $73 \pm 2\%$ 의 분포를 갖는다. Q^2 , Q^3 구조는 나노 입자의 표면적에 대부분 존재하는 것으로 예상되었으나, 두 규산염 나노입자의 표면적 차이에 비해 Q^2 , Q^3 양의 차이가 적으며, 이는 입자 표면 뿐 아니라 입자 내부에도 Q^2 , Q^3 구조가 존재함을 의미한다. ^1H MAS NMR 스펙트럼은 물리흡착 된 물(physisorbed water), 수소결합 된 수산기(hydrogen bonded silanol), 비 수소결합 된 수산기(non-hydrogen bonded silanol)를 구분하여 나타낸다. 14 nm 비정질 규산염 나노입자에 비해 7 nm 나노입자에 약 3.4 배의 수소 원자가 존재하며, 더 강한 수소결합 세기를 갖는다. 전체 수산기 중에서 비 수소결합 된 수산기가 차지하는 비율이 7 nm 규산염 나노입자 보다 14 nm 규산염 나노입자에서 더 높으며, 이는 수소 원자간의 상대적 거리(proximity)가 14 nm 입자에서 더 긴 것을 지시한다. 본 연구결과를 통하여 현재까지 알려지지 않은 규산염나노입자의 입자크기에 의한 다양한 원자 구조의 변화를 규명하였다.

주요어 : 비정질 규산염 나노입자, 원자구조, 핵자기공명분광분석, 양자화학계산

ABSTRACT: Amorphous silica nanoparticles are among the most fundamental SiO_2 compounds, having implications in diverse geological processes and technological applications. Here, we explore structural details of amorphous silica nanoparticles with varying particle sizes (7 and 14 nm) using ^{29}Si and ^1H MAS NMR spectroscopy together with quantum chemical calculations to have better prospect for their size-dependent atomic structures. ^{29}Si MAS NMR spectra at 9.4 T resolve Q^2 , Q^3 and Q^4 species at -93 ppm, -101 ppm, -110 ppm, respectively. The fractions of Q^2 , Q^3 , Q^4 species are $7 \pm 1\%$, $27 \pm 2\%$, and $66 \pm 2\%$ for 7 nm amorphous silica nanoparticles and $6 \pm 1\%$, $21 \pm 2\%$, and $73 \pm 2\%$ for 14 nm amorphous silica nanoparticles. Whereas it has been suggested that Q^2 and Q^3 species

*교신저자: sungklee@snu.ac.kr

exist on particles surfaces, the difference in $Q^2 + Q^3$ fraction in both 7 and 14 nm particles is not significant, suggesting that Q^2 and Q^3 species could exist inside particles. ^1H MAS NMR spectra at 11.7 T shows diverse hydrogen environments, including physisorbed water, hydrogen bonded silanol, and non-hydrogen bonded silanol with varying hydrogen bond strength. The hydrogen contents in the 7 nm silica nanoparticles (including water and hydroxyl groups) are about 3 times of that of 14 nm particles. The larger chemical shifts for proton environments in the former suggest stronger hydrogen bond strength. The fractions of non-hydrogen bonded silanols in the 14 nm amorphous silica nanoparticles are larger than those in 7 nm amorphous silica nanoparticles. This observation suggests closer proximity among hydrogen atoms in the nanoparticles with smaller diameter. The current results with high-resolution solid-state NMR reveal previously unknown structural details in amorphous silica nanoparticles with particle size.

Key words : amorphous silica, nanoparticle, atomic structure, NMR, quantum chemical calculation

서 론

비정질 규산염 나노입자는 지름이 수~수백 nm 크기의 비다공성(non-porous) SiO_2 입자로서, 지질학을 비롯하여 물리, 화학, 재료공학 분야에서 중요한 연구 대상이며 동시에 산업적으로 다양한 응용 가능성을 가진 지구물질이다. 지질학적으로 SiO_2 는 석영, 고온석영, 트리다이마이트, 크리스토팔라이트, 코에사이트, 스티쇼바이트, 단백석 등 결정질/비정질 형태로 다양한 지질환경에서 나타나며, 지각에 풍부한 Si와 O 원자의 가장 간단한 화합물로서 규산염 지구물질을 구성하는 기본적인 Si-O 결합으로 이루어진 대표적인 지구물질이다. 따라서 SiO_2 의 Si-O 결합에 대한 미시적인 원자 구조 연구는 지각에 분포하는 다양한 규산염 지구물질의 성질을 이해하는데 체계적으로 적용된다. 산업적 측면에서 비정질 규산염 나노입자는 반도체 및 나노 광학 디스플레이 부품, 석유화학 촉매, 플라스틱, 화장품, 염료 그리고 결정질 실리카 나노입자의 재료로 사용되며, 또한 차세대 생의학 분야에 잠재적 응용성을 지닌 고부가가치 특수 실리카이다(Altman *et al.*, 2001; Collart *et al.*, 2001; Uchino and Yamada, 2004; Ulrich, 1984; Zhang *et al.*, 2003).

비정질 규산염 나노입자를 비롯한 대부분의 나노입자는 부피에 비해 표면의 비중이 증대되면서 벌크(bulk) 상태와 다른 물리/화학적 성질을 가진다. 예를 들어, 나노 입자의 크기에 따라 엔탈피와 자유 에너지 같은 열역학적 특성이 달라지고, 입자 표면에서 다양한 유기 생분자의 흡착 양상이 변화한다(Gribb and Banfield, 1997; Lundqvist *et al.*, 2004; Navrotsky, 2004; Vertegel *et al.*,

2004). 이와 같은 나노입자의 물리/화학적 성질은 미시적인 원자 구조의 영향을 받으므로 비정질 규산염 나노입자의 크기에 따른 원자 구조 연구는 규산염 입자의 특성뿐 아니라 나노 입자의 특성을 이해하는데 체계적인 단서를 제공할 수 있다.

이러한 중요성으로 인하여 수십 년 동안 고체상 태(고상) NMR 분광 분석(DelaCaillerie *et al.*, 1997; Hartmeyer *et al.*, 2007; Liu and Maciel, 1996), 라만(Raman) 분광분석(Yuan *et al.*, 2004; Uchino *et al.*, 2004), 적외선 흡수 분광분석(Young, 1957; Zhdanov *et al.*, 1987), X-선 산란(Uchino *et al.*, 2004) 등의 다양한 실험 및 양자화학계산(Gun'ko and Turov, 1999; Pelmenchikov *et al.*, 2000; Xue and Kanzaki, 2001)을 통해 비정질 규산염 나노입자의 구조 및 특성에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔다. 그 중 NMR은 특정 원자의 주변 환경에 대한 정보를 정량적으로 제공함으로써 비정질 물질의 원자 구조를 밝히는데 가장 유용한 분광분석법 중의 하나로 알려져 있다.

^1H NMR 분광분석은 수소(H) 원자 중심의 정보를 정량적으로 제시하며 비정질 산화물에 존재하는 물과 수산기 등의 수소 원자 환경 연구에 특히 유용하다. ^1H 원자는 NMR에서 가장 감도(sensitivity)가 높은 핵종으로서 측정시간이 짧고, 원자 환경의 작은 변화도 측정 가능하다. 그러나 ^1H 원자 사이의 쌍극자간 상호작용(dipolar interaction)의 영향으로 피크의 폭이 넓어지고 분해능이 감소하는 단점이 있다. 감소된 분해능을 증가시키기 위해서는 자기장에서 특정각도(54.74 도, magic angle)만큼 기울어진 시료를 빠른 속도로 회전시켜 쌍극자간 상호작용을 감소시키는 MAS(magic angle spinning) 기법이 주로 사용된다. 이

전의 규산염 나노 입자의 ^1H NMR 연구에서 당시 가장 빠른 14 kHz의 회전속도에서 ^1H 원자 사이의 쌍극자간 상호작용을 감소시켰으나, 본 연구에서는 현재 쉽게 도달할 수 있는 가장 높은 회전속도인 25 kHz에서 더 높은 분해능을 얻고자 하였다(Liu and Maciel, 1996).

^{29}Si NMR의 경우, ^{29}Si 원자의 스핀 이완 시간 (spin relaxation time)이 길고 NMR 분광 분석 감도가 낮아 스펙트럼을 얻는데 매우 오랜 시간이 걸리지만 규산염 나노입자에 존재하는 Si 원자의 주변 환경을 측정함으로써 실라놀(silanol)과 실록산(siloxane)의 규소 원자에 대한 정보를 제공하는 장점이 있다. 규소 원자에 결합된 수산기의 수에 따라 수산기가 2개 연결된 이중 실라놀(geminal silanol), 수산기가 1개 연결된 단일 실라놀(single silanol), 수산기가 없이 모두 연결 산소(bridging oxygen)로 연결된 실록산의 규소원자 환경이 구분되어 나타나며, 각각 Q^2 , Q^3 , Q^4 로 표기된다. 따라서 ^1H 과 ^{29}Si NMR 분광분석은 각각 비정질 규산염 나노입자(fumed silica), 실리카겔(silica gel), 단백석 등의 수소 혹은 규소 원자구조에 대하여 핵심적인 정보를 제공해왔다(Bronnimann *et al.*, 1988; Cannas *et al.*, 2004; DelaCaillerie *et al.*, 1997; Hartmeyer *et al.*, 2007; Liu and Maciel, 1996). ^1H 과 ^{29}Si NMR 스펙트럼은 각각 수소와 규소 원자 중심의 정보만을 제공하므로 두 실험이 제공하는 정보는 상호 보완적이며, 동일한 시료에 대해 ^1H 과 ^{29}Si NMR 스펙트럼을 모두 측정하면 원자구조를 입체적으로 규명할 수 있다. 하지만 기존의 규산염 물질의 원자구조에 대한 NMR 연구는 대부분 ^1H 과 ^{29}Si 핵종에 대하여 각각 이루어졌으며, 특히 비정질 규산염 나노입자 크기에 따른 원자구조 차이에 대한 NMR 연구는 거의 진행되지 않았다.

본 연구에서는 입자 크기가 비정질 규산염 나노입자의 수소와 규소 원자 환경에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위하여 7 nm와 14 nm 비정질 규산염 나노 입자의 ^1H 과 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼을 동일한 시료에 대해 측정하였으며, 상온에서 보관된 시료와 진공 처리한 시료의 ^1H MAS NMR 스펙트럼을 비교함으로써 비정질 규산염 나노입자의 수소 원자 환경에 대한 이해고양을 추구하였다. 또한 NMR 스펙트럼의 화학적 이동(chemical shift)의 이론적 배경을 이해하기 위해 양자화학계산을 통해 ^{29}Si MAS NMR 스펙

트럼의 화학 차폐를 계산하였다.

연구방법

시료 준비

이 연구는 지름이 7 nm와 14 nm인 규산염 나노입자(표면적 = $390 \pm 40 \text{ m}^2/\text{g}$, 입자직경 7 nm; 표면적 = $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$, 입자직경 14 nm)를 사용하였다. ^{29}Si MAS NMR 실험에서는 진공처리된 시료를 사용하였으며, ^1H MAS NMR 실험에서는 특별한 처리를 하지 않고(untreated) 상온보관된 시료와 진공처리 된 시료를 모두 사용하였다. 진공처리는 진공 펌프를 이용하여 상온에서 약 1.45 Torr의 압력 하에서 6시간 동안 수행되었고 처리 후 밀봉 보관하였다.

^{29}Si MAS NMR 분광 분석 방법

^{29}Si MAS NMR 실험은 400 MHz 고상 NMR (9.4 테슬라, Bruker AVANCE 400 WB)을 이용하였다. 4 mm 프로브를 사용하여 79.548 MHz의 라모어 진동수에서 Si 원자 환경을 측정하였다. 실험 조건은 4 μs (약 90도 펄스)의 라디오 진동수 펄스를 사용하였고 펄스반복 대기시간은 120 s를 주었으며, 시료 회전 속도는 11 kHz로 조절하였다. 펄스의 세기는 ^{29}Si NMR 실험에서 정량적인 정보를 얻기 위해 주로 사용하는 30도 펄스보다 강한 약 90도 펄스를 사용하였다. 120 s의 펄스반복 대기시간에서 30도 펄스와 90도 펄스를 사용한 스펙트럼에서의 Q^n 구조의 상대적인 양은 동일하며 이는 각기 다른 Q^n 구조의 차별적 스핀격자이완이 없음을 의미한다. 따라서 90도 펄스 사용 시, 본 실험조건에서는 정량적인 결과와 더불어 스펙트럼의 세기가 증대되는 효과를 얻었다. 스펙트럼의 기준 물질로는 TMS (tetramethylsilane, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)를 사용하였으며 이때의 Si 원자 환경을 0 ppm으로 정하였다.

^1H MAS NMR 분광 분석 방법

^1H MAS NMR 실험은 500 MHz 고상 NMR (11.7 테슬라, Bruker Avance II 500)을 이용하였다. 2.5 mm 브루커 프로브를 사용하여 500.13 MHz의 라모어 진동수에서 H 원자 환경을 측정

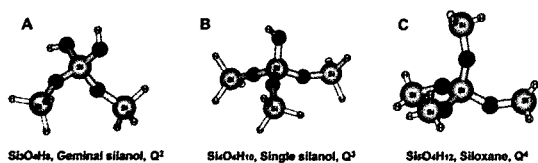


Fig. 1. Optimized structures for Q^2 ($Si_3O_4H_8$), Q^3 ($Si_4O_4H_{10}$), Q^4 ($Si_5O_4H_{12}$) model clusters in amorphous silica nanoparticles.

하였다. 실험 조건은 0.67 μs 의 라디오 진동수 펄스를 사용하였고 펄스반복 대기시간은 1 s를 주었으며, 시료 회전 속도는 25 kHz로 조절하였다. 스펙트럼의 기준은 TMS의 H 원자 환경을 0 ppm으로 하였다. 이미 언급했듯이 1H 원자는 NMR에서 가장 감도가 높기 때문에 1H NMR 스펙트럼은 로터에 존재하는 미세한 양의 수소 원자 환경까지 측정한다. 따라서 이 연구에서는 동일 실험 조건에서 측정된 빈 로터의 스펙트럼을 규산염 나노입자의 스펙트럼에서 제거하는 방법으로 스펙트럼을 보정하였다.

양자화학계산 방법

양자화학계산은 Si 원자 환경과 NMR 스펙트럼의 화학적 이동 값의 연관성을 살펴보기 위해 이루어졌다. 이중 실라놀, 단일 실라놀, 실록산 구조에 해당하는 $Si_3O_4H_8$, $Si_4O_4H_{10}$, $Si_5O_4H_{12}$ 분자 모델의 NMR 자기 차폐(chemical shielding) 값을 서울대학교 슈퍼컴퓨터 2호기의 Gaussian 98 프로그램을 이용해 계산하였다. 그림 1은 밀도범함수이론(density functional theory, DFT) B3LYP 수준에서 6-31G 기저함수를 이용하여 기하 최적화된 분자 모델 클러스터이다. 그림 1의 각 분자 모델은 비정질 입자의 특징을 살리기 위하여 모든 결합 길이, 결합각, 이면각을 변수로 하여 기하 최적화 되었다. ^{29}Si NMR 스펙트럼의 자기 차폐 값은 게이지 포함 전자 오비탈(gauge including atomic orbitals, GIAO) 방법을 사용하여 B3LYP 수준에서 6-31G, 6-31+G (d,p), 6-311+G (2d,p)의 다양한 기저함수로 계산하였다. 계산된 Si 원자의 화학적 이동을 알아보기 위해 동일한 밀도범함수 이론과 기저함수를 사용하여 TMS ($Si(CH_3)_4$)의 자기 차폐도 계산하였다. 이온 전하의 균형을 맞추기 위해 모델클러스터 최외각의 원자들을 수소 원자들로 포화시켰다.

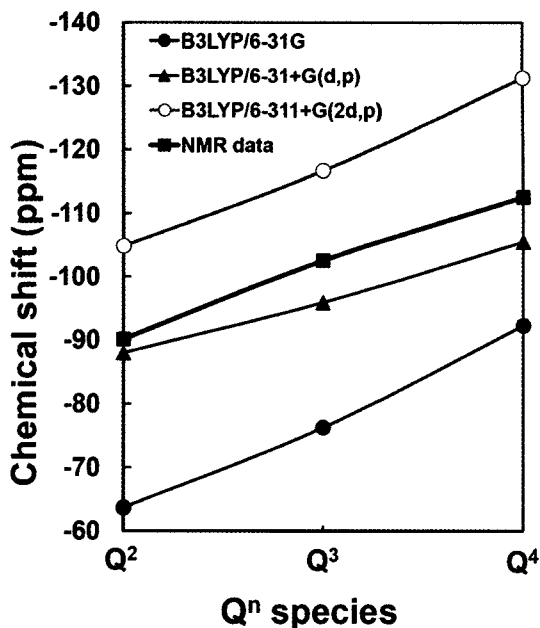


Fig. 2. Calculated ^{29}Si chemical shift for Q^2 , Q^3 , Q^4 species. The blue, green and red lines refer to calculated results at the B3LYP level of theory with 6-31G, 6-31+G (d,p), and B3LYP/6-311+G (2d,p) basis sets, respectively. Black line refers to experimental ^{29}Si MAS NMR results.

결과와 토론

양자화학계산 결과 및 토론

그림 2는 등방 자기 차폐 값 계산 결과로 알아낸 Q^n 모델 클러스터의 Si 원자의 화학적 이동 값으로서 B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31+G (d,p), B3LYP/6-311+G (2d,p) 기저함수에서 계산한 Q^2 , Q^3 , Q^4 모델 클러스터와 ^{29}Si NMR 실험에서 기준물질로 사용한 TMS 모델 클러스터의 등방 자기 차폐 값의 차이를 나타낸다. Q^n 모델 클러스터의 화학적 이동 값은 기저함수에 따라 13~25 ppm 정도 차이가 있지만, 모든 기저함수에서 연결 산소의 개수가 증가함에 따라 약 8~16 ppm 정도 감소하는 경향을 나타낸다. 이와 같은 계산 결과는 ^{29}Si MAS NMR 실험 결과와 일치하며, NMR 스펙트럼의 피크 모양 맞춤(fitting)에서 이 양자화학계산 결과를 고려하였다.

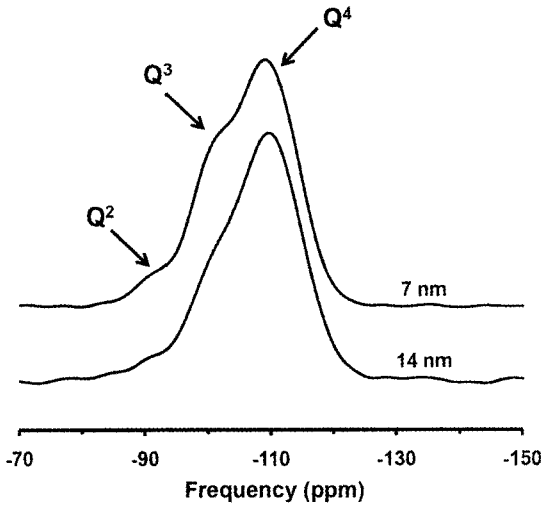


Fig. 3. ^{29}Si MAS NMR spectra for 7 nm and 14 nm amorphous silica nanoparticles. The peaks at -93, -101, -110 ppm denote Q^2 , Q^3 , and Q^4 , respectively.

^{29}Si MAS NMR 실험 결과 및 토론

그림 3은 진공 처리한 규산염 나노입자의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼으로서 Q^2 , Q^3 , Q^4 규소원자 환경이 각각 -93 ppm, -101 ppm, -110 ppm에서 나타났으며, 본 연구에서 계산한 화학적 이동 값과 이전 연구를 참고하여 피크가 지시하는 Si 원자 환경을 구분하였다(Lippmaa *et al.*, 1980; Liu and Maciel, 1996). 비정질 규산염 나노입자의 Q^4 피크의 화학적 이동 값은 유리질 실리카(silica glass)와 비슷하게 나타나며, 석영과 크리스토팔라이트보다는 약 2~3 ppm 낮게 나타난다(Graetsch, 1994). 이전 연구에 따르면 규산염 물질의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼에서 Q^4 피크의 화학적 이동 값이 증가할수록, Si-O 거리가 증가하고 Si-O-Si 결합각이 감소한다(Smith and Blackwell, 1983; Mauri *et al.*, 2000). 따라서 이 연구에서 사용된 7 nm와 14 nm의 비정질 규산염 나노입자는 석영과 크리스토팔라이트에 비해 비정질 규산염 나노입자의 평균적인 Si-O 거리가 다소 작거나 혹은 Si-O-Si 결합각이 크며 유리질 실리카와는 비슷함을 의미한다.

규산염 나노입자에 존재하는 Q^2 , Q^3 , Q^4 의 비율을 정량적으로 분석하기 위해 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼을 각각 -93.1 ppm, -100.9 ppm, -110.9 ppm의 화학적 이동 값에서 표준편차 4.3인 가우

시안 함수 3개의 조합으로 피크 모양 맞춤을 실시하였다. 이때 결정계수(R^2)는 7 nm와 14 nm 규산염 나노입자에서 각각 0.998, 0.994로 실험결과를 잘 구현한다. 피크 모양 맞춤 결과, 7 nm와 14 nm 비정질 규산염 나노입자에서 Q^2 , Q^3 , Q^4 는 각각 $7 \pm 1\%$, $27 \pm 2\%$, $66 \pm 2\%$ 와 $6 \pm 1\%$, $21 \pm 2\%$, $73 \pm 2\%$ 로 나타났으며, 7 nm와 14 nm 비정질 규산염 나노입자의 $Q^2 + Q^3$ 의 양은 각각, 34%와 27%로 14 nm 나노입자에 비하여 표면적이 두 배 이상 큰 7 nm 비정질 나노입자의 Q^2 와 Q^3 총량은 표면적 차이에 비해 크지 않다. 실라놀(Si-OH)과 같이 비연결 산소와 결합되어 있는 Q^2 , Q^3 구조는 주로 나노입자의 표면에 존재하는 것으로 알려져 있으나, 위와 같은 실험결과는 규산염 나노입자 표면 외에도 규산염 나노입자 내부에 Q^2 , Q^3 구조가 존재함을 지시한다.

비정질 물질의 NMR 스펙트럼에서 피크의 폭은 특정 원자 환경이 놓여있는 결합 길이, 결합 각과 같은 위상학적 변수의 변화에 의해 달라지며 무질서도의 척도가 될 수 있다(e.g., Lee, 2005 and references therein). 본 연구의 비정질 규산염 나노입자의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)은 약 10 ppm으로 비정질 단백질(non-crystalline opal)과 비슷하며 13.2 ppm인 유리질 실리카보다 좁다(Graetsch, 1994). 따라서 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼은 비정질 규산염 나노입자의 결합 길이와 결합각의 무질서도가 유리질 실리카보다 낮으며 비정질 단백질과 비슷함을 의미한다. 입자 크기에 따라, 7 nm와 14 nm 비정질 규산염 나노입자의 각 피크의 폭과 화학적 이동 값은 거의 비슷하며, 이는 두 규산염 나노입자의 Si-O 결합 길이와 Si-O-Si 결합각 등이 비슷함을 의미한다.

^1H MAS NMR 실험 결과 및 토론

그림 4는 상온 보관된 비정질 규산염 나노입자와 진공 처리한 비정질 규산염 나노입자의 ^1H MAS NMR 스펙트럼으로서 수소결합의 세기에 따라 4가지 유형의 수소 환경이 나타난다. 수소결합된 수산기가 약 4~8 ppm에 걸쳐 넓게 나타나고, 물리흡착된 물은 7 nm와 14 nm 규산염 나노입자에서 각각 3.9 ppm과 3.2 ppm에서 나타난다(DelaCaillerie *et al.*, 1997; Liu and Maciel,

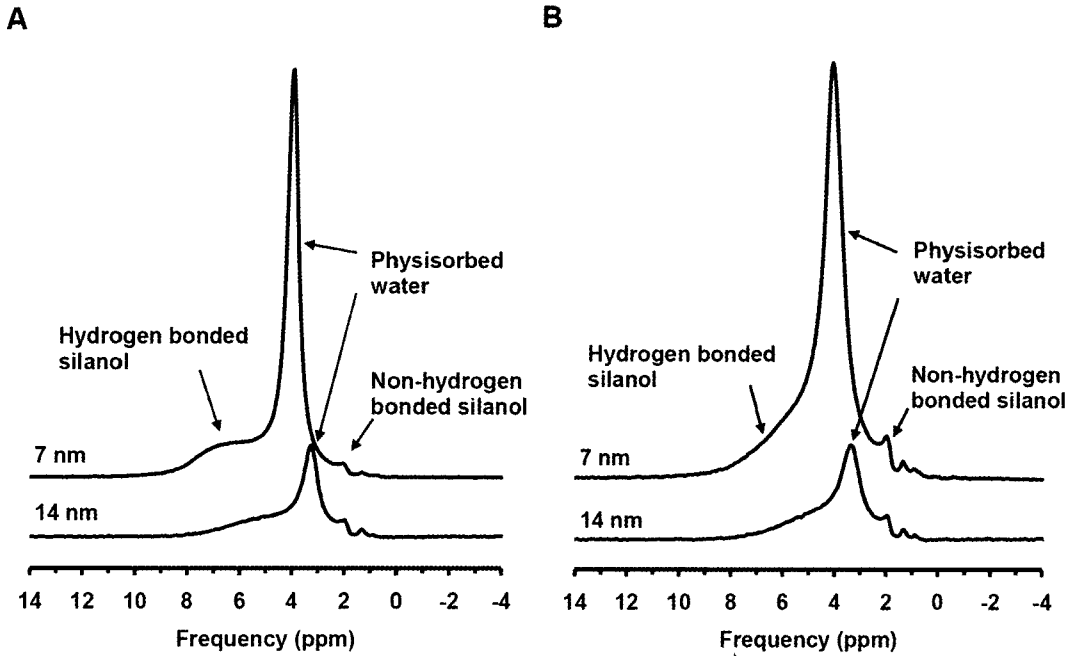


Fig. 4. ^1H MAS NMR spectra for 7 nm and 14 nm amorphous silica nanoparticles. (A) Untreated amorphous silica nanoparticles and (B) amorphous silica nanoparticles evacuated under vacuum condition (see text).

1996). 비 수소결합된 수산기는 1.9 ppm에서 좁고 작은 피크로 나타난다. 1.2 ppm에서 관찰되는 피크는 정확히 감정되지 않았으나 이전 연구를 통하여 수소원자 결합환경이 다른 비결합 수산기일 가능성이 높으며 나노입자 합성시 계면활성제가 사용된 경우 메틸 라디칼의 존재와 관련된 것으로 추정된다(아래 참조). 14 kHz 회전속도에서 측정된 규산염 나노입자의 ^1H NMR 스펙트럼에서는 비 수소결합된 수산기가 1.9 ppm에서만 관찰되나, 25 kHz 회전속도에서 측정된 최근의 침전된 규산염 입자(precipitated silica)의 ^1H MAS NMR 연구결과에 의하면 1.9 ppm과 1.2 ppm 피크가 모두 나타났으며, 각각 물이 접근 가능한 위치에 존재하는(water-accessible) 비 수소결합된 수산기와 물이 접근 불가능한 위치에 존재하는(water-inaccessible) 비 수소결합된 수산기로 명명된 바 있다(Hartmeyer *et al.*, 2007; Liu and Maciel, 1996). 나노 입자의 시료 합성 과정에서 사용한 계면활성제를 사용하는 경우, 1.2 ppm 피크가 $-\text{CH}_2-$ 의 수소 원자 환경에 의한 것으로 보고되었으며(Trebosc *et al.*, 2005), 전자스핀공명(ESR)을 이용한 이전 연구에 의하면 비정질 규

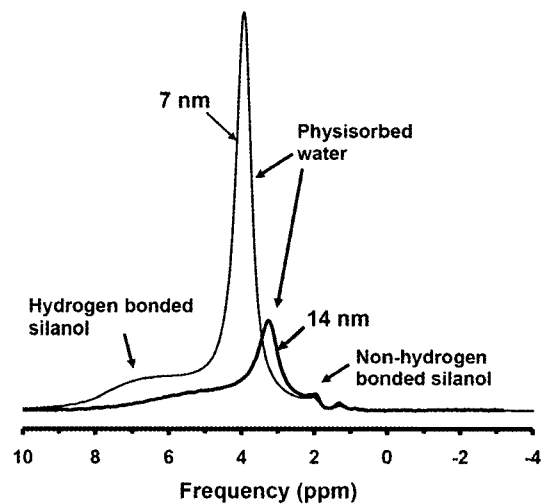


Fig. 5. ^1H MAS NMR spectra for 7 nm (thin line) and 14 nm (thick line) amorphous silica nanoparticles.

산염 나노입자에도 미량으로 존재하는 탄소로 인한 CH_3 라디칼($\equiv\text{Si-C-H}$)이 존재하는 것으로 알려져 있다(Stesmans *et al.*, 2005). 본 연구에서 사

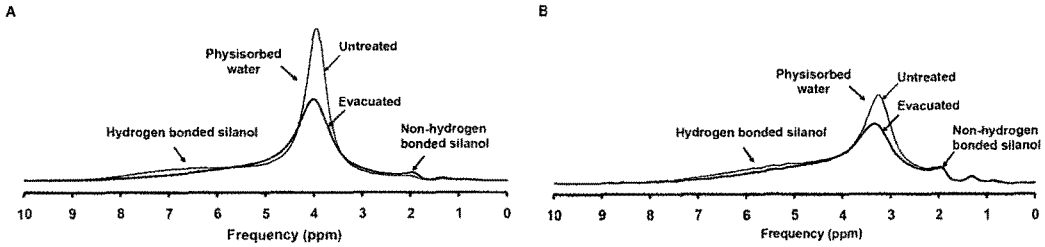


Fig. 6. ^1H MAS NMR spectra for untreated (thin line) and evacuated under vacuum condition (thick line) for (A) 7 nm amorphous silica nanoparticles and (B) 14 nm amorphous silica nanoparticles.

용한 비정질 규산염 나노 입자는 합성 시 계면활성제를 사용하지 않았으며 ESR에서 관찰되는 ppm 단위의 원자구조는 NMR 관찰 시 현저하게 드러나지 않으므로 이 실험에서 관찰한 1.2 ppm 피크는 주로 서로 다른 물의 근접도를 갖는 비수소결합 수산기로 명명될 수 있다.

그림 5는 동일한 질량의 상온 보관된 7 nm 와 14 nm 비정질 규산염 나노입자의 ^1H MAS NMR 스펙트럼으로서, 두 규산염 나노입자에 존재하는 수소 원자의 수와 수소 결합 세기의 차이에 대한 정보를 제시한다. ^1H MAS NMR 스펙트럼에서 피크의 면적은 수소 원자 수에 비례하며, 화학적 이동 값은 수소결합 세기에 비례한다(Gun'ko and Turov, 1999; Xue and Kanzaki, 2001). 스펙트럼의 면적을 비교해 본 결과, 동일한 질량의 14 nm 비정질 규산염 나노입자에 비해 7 nm 비정질 규산염 나노입자에 약 3.4 배의 수소 원자가 더 존재한다. 또한 수소 결합된 수산기 피크와 물리흡착 된 수산기 피크는 7 nm 비정질 규산염 나노 입자에서 더 강한 피크 세기와 더 양의 방향으로 증가하는 화학적 이동 값을 보여준다. 비 수소결합 된 수산기의 피크는 두 규산염 나노 입자가 거의 유사한 피크세기와 화학적 이동 값을 보여준다. ^1H MAS NMR 스펙트럼의 결과는 14 nm 규산염 나노입자에 비해 7 nm 규산염 나노 입자에 더 많은 물과 수산기가 존재하고 더 강한 수소 결합 환경을 이루며, 이러한 차이는 주로 수소결합 된 수산기와 물리흡착 된 물에 기인함을 의미한다.

그림 6은 진공처리하기 전과 후의 비정질 규산염 나노입자의 ^1H MAS NMR 스펙트럼으로서 진공처리에 따른 수소 환경의 변화를 보여준다. 진공처리를 통해 물리흡착 된 물의 피크 세기가 감소하고 화학적 이동 값이 약 0.2 ppm 정도 미

세하게 증가하였다. 광물에 존재하는 물은 105 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 방출되는 H_2O (+)와 105 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서 방출되는 H_2O (-)로 나눌 수 있다(김수진, 1996). 따라서 진공처리 후 물리 흡착된 물 피크가 완전히 사라지지 않은 이 연구의 결과는 규산염 나노 입자에 H_2O (+)와 H_2O (-)가 모두 존재함을 지시한다. 물리흡착 된 물 피크의 감소에 따라 수소결합 된 수산기의 피크 역시 다소 감소하였으며, 이는 수소결합된 수산기가 물리흡착 된 물과 수소결합 하고 있음을 의미한다.

^{29}Si 와 ^1H MAS NMR 스펙트럼 비교

그림 4의 입자 크기에 따른 ^1H MAS NMR 스펙트럼 비교 결과, 7 nm 비정질 규산염 나노 입자에 비해 14 nm 비정질 규산염 나노 입자에서 전체 수소 환경 중 비 수소결합 된 수산기가 차지하는 비율이 더 높다. 이는 수소 원자간의 상대적 거리(proximity)가 14 nm 입자에서 더 긴 것을 지시한다. ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼의 결과로부터, 나노 입자 내부에 Q^2 , Q^3 가 존재하는 것으로 보아, 내부 Q^2 , Q^3 는 표면 Q^2 , Q^3 에 비해 물리적으로 흡착된 물 또는 다른 수산기와 공간적으로 멀리 떨어져 있으므로 비 수소결합 환경을 가질 가능성이 높은 것으로 예상된다. 이와 같은 규산염 나노입자의 입자 크기에 따른 원자 구조의 차이는 나노입자의 특징적인 물리/화학 성질을 이해하는 데 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다. 입자 크기 뿐만 아니라 온도 역시 규산염 나노입자의 원자구조를 결정하는 중요한 변수이다. 온도 증가와 입자 크기에 따른 규산염 나노입자의 탈수반응 매커니즘 규명 및 원자구조 변화에 대한 연구는 Kim and Lee (in preparation)에 수록될 예정이다.

결 론

이 연구에서는 비정질 규산염 나노입자의 물과 수산기의 특성을 ^1H MAS NMR과 ^{29}Si MAS NMR 분광분석, 그리고 양자화학계산을 통해 연구하였다. 양자화학계산 결과로 알아낸 Q^n 모델 클러스터의 Si 원자의 화학적 이동 값은 NMR 실험 결과와 일치하는 경향을 보여준다. NMR 분광분석 결과, 입자 크기와 진공처리 여부에 따라 비정질 규산염 나노입자의 물과 수산기의 원자 환경은 현격한 차이를 보여준다. ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼의 결과는 입자 크기가 작을수록 수산기의 양이 증가하며 입자 표면 뿐 아니라 내부에도 수산기가 존재하는 것을 의미한다. ^1H MAS NMR 스펙트럼의 결과는 비정질 규산염 나노입자의 크기가 작을수록 물리흡착된 물과 수소결합된 수산기의 함량이 많아지고 수소결합의 세기가 증가함을 보여준다. ^1H 과 ^{29}Si MAS NMR 분광분석 스펙트럼을 비교 분석하여 비정질 규산염 나노입자 내부에 존재하는 Q^2 , Q^3 가 존재할 수 있음을 확인하고, 수소 원자간의 상대적 거리가 입자 크기에 따라 증가하는 양상을 실험적으로 규명하였다.

사 사

본 연구는 국가지정연구실사업(R0A-2002-000-20120-0)과 BrainKorea21 프로그램의 재정적 지원을 받았다. 양자화학계산은 서울대학교 전산원 슈퍼컴퓨터 2호기를 이용하였다. 익명의 심사위원들의 사독에 감사드립니다.

참고문헌

김수진 (1996) 광물과학. 우성, 서울, 268p.
 Altman, I.S., Lee, D., Chung, J.D., Song, J., and Choi, M. (2001) Light absorption of silica nanoparticles. *Physical Review B*, 63(16), 161402.
 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(7), 2023-2026.
 Cannas, C., Casu, M., Musinu, A., and Piccaluga, G. (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.
 Collart, O., Van Der Voort, P., Vansant, E.F., Desplandier, D., Galameau, A., Di Renzo, F., and Fajula, F. (2001) A high-yield reproducible synthesis of MCM-48 starting from fumed silica. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(51), 12771-12777.
 DelaCaillerie, J.B.D., Aimeur, M.R., ElKortobi, Y., and Legrand, A.P. (1997) Water adsorption on pyrogenic silica followed by H-1 MAS NMR. *Journal of Colloid and Interface Science*, 194(2), 434-439.
 Graetsch, H. (1994). Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 29(1): 209-232.
 Gribb, A.A. and Banfield, J.F. (1997) Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. *American Mineralogist*, 82(7-8), 717-728.
 Gun'ko, V.M. and Turov, V.V. (1999) Structure of hydrogen bonds and H-1 NMR spectra of water at the interface of oxides. *Langmuir*, 15(19), 6405-6415.
 Hartmeyer, G., Marichal, C., Lebeau, B., Rigolet, S., Caillet, P., and Hernandez, J. (2007) Speciation of silanol groups in precipitated silica nanoparticles by H-1 MAS NMR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(26), 9066-9071.
 Lee, S.K. (2005) Microscopic origins of macroscopic properties of silicate melts and glasses at ambient and high pressure: Implications for melt generation and dynamics. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 69(14), 3695-3710.
 Lippmaa, E., Magi, M., Samoson, A., Engelhardt, G., and Grimmer, A.R. (1980) Structural studies of silicates by solid-state high-resolution Si-29 NMR. *Journal of the American Chemical Society*, 102(15), 4889-4893.
 Liu, C.H.C. and Maciel, G.E. (1996) The fumed silica surface: A study by NMR. *Journal of the American Chemical Society*, 118(21), 5103-5119.
 Lundqvist, M., Sethson, I., and Jonsson, B.H. (2004) Protein Adsorption onto Silica Nanoparticles: Conformational Changes Depend on the Particles' Curvature and the Protein Stability. *Langmuir*, 20(24), 10639-10647.
 Mauri, F., Pasquarello, A., Pfrommer, B.G., Yoon, Y.G., and Louie, S.G. (2000) Si-O-Si bond-angle distribution in vitreous silica from first-principles Si-29 NMR analysis. *Physical Review B*, 62(8), R4786-R4789.
 Navrotsky, A. (2004) Energetic clues to pathways to biomineralization: Precursors, clusters, and nanoparticles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 101(33), 12096-12101.

- Pelmenschikov, A., Strandh, H., Pettersson, L.G.M., and Leszczynski, J. (2000) Lattice resistance to hydrolysis of Si-O-Si bonds of silicate minerals: Ab initio calculations of a single water attack onto the (001) and (111) beta-cristobalite surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(24), 5779-5783.
- Smith, J.V. and Blackwell, C.S. (1983). Nuclear magnetic-resonance of silica polymorphs. *Nature* 303 (5914): 223-225.
- Stesmans, A., Clemer, K., and Afanas'ev, V.V. (2005) Electron spin resonance probing of fundamental point defects in nm-sized silica particles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(21-23), 1764-1769.
- 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(9), 3057-3068.
- Uchino, T., Aboshi, A., Kohara, S., Ohishi, Y., Sakashita, M., and Aoki, K. (2004) Microscopic structure of nanometer-sized silica particles. *Physical Review B*, 69(15).
- Uchino, T. and Yamada, T. (2004) White light emission from transparent SiO₂ glass prepared from nanometer-sized silica particles. *Applied Physics Letters*, 85(7), 1164-1166.
- Ulrich, G.D. (1984) Flame synthesis of fine particles. *Chemical & Engineering News*, 62(32), 22-29.
- Vertegel, A.A., Siegel, R.W., and Dordick, J.S. (2004) Silica nanoparticle size influences the structure and enzymatic activity of adsorbed lysozyme. *Langmuir*, 20(16), 6800-6807.
- Xue, X.Y. and Kanzaki, M. (2001) Ab initio calculation of the O-17 and H-1 NMR parameters for various OH groups: Implications to the speciation and dynamics of dissolved water in silicate glasses. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(17), 3422-3434.
- Young, G.H. (1957) Interaction of water vapor with silica surface. *Journal of colloid science*, 13, 67-85.
- 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(1-4), 30-39.
- Zhang, H., Annich, G.M., Miskulin, J., Stankiewicz, K., Osterholzer, K., Merz, S.I., Bartlett, R.H., and Meyerhoff, M.E. (2003) Nitric oxide-releasing fumed silica particles: Synthesis, characterization, and biomedical application. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(17), 5015-5024.
- Zhdanov, S.P., Kosheleva, L.S., and Titova, T.I. (1987) IR study of hydroxylated silica. *Langmuir*, 3(6), 960-967.
-
- 접수일(2008년 9월 5일), 수정일(1차 : 2008년 9월 18일),
게재확정일(2008년 9월 19일)