

B¹¹NMR 기술을 이용한 PbO-B₂O₃-Al₂O₃ 유리계의 구조에 관한 연구

강 정 우

A Study on the Structures of the PbO-B₂O₃-Al₂O₃ Glass System by Using the B¹¹NMR Techniques

Jeong-woo Khang

Abstract

The fraction of four-coordinated borons, N₄, to total borons in the PbO-B₂O₃-Al₂O₃ glass system have been measured by using the B¹¹ nuclear magnetic resonance (NMR) techniques.

For the glasses containing 5 mol. % Al₂O₃, the N₄ values are increased as PbO increases in the range between 20 mol. % and 45 mol. % PbO. However, above 50 mol. % PbO, the values of N₄ are decreased, indicating that in the glass containing 5 mol. % Al₂O₃ and more than 50 mol. % PbO the O-Pb-O bonds are formed.

For the glasses containing 10-20 mol. % Al₂O₃, the N₄ values are increased as PbO increased in the range between 20 mol. % and 35 mol. % PbO. However, above 40 mol. % PbO, the values of N₄ are decreased, indicating that the oxygen atoms of PbO in the glasses make four coordinated aluminum atoms and the rest of oxygen atoms make four coordinated boron atoms.

I. 서 론

핵자기 공명(nuclear magnetic resonance: NMR) 기술은 결정 고체나 유리질등의 내부구조와 그들의 결합상태를 연구하는데 극히 유용한 실험방법으로, 1946년 Harvard대학의 Purcell¹⁾등과 Stanford대학의 Block²⁾등이 핵자기 공명 현상에 관한 연구 결과를 보고 함으로써 시작되었으며, Siver와 Bray³⁾가 처음으로 NMR spectroscopy를 붕소 산화물 유리의 내부구조 연구에 이용하였다. 그 후 결정과 비정질 B₂O₃⁴⁻¹³⁾에서 얻은 NMR 흡수 공명선으로 부터 붕소 산화물내의 붕소 원자들이 산소원자와 어떻게 결합 되어 있는지를 알아보는데 이용되기도 하였다. 유리 및 결정내에서 붕소원자는 산소원자와 삼중 혹은 사

중결합으로 존재하고, 결정내에서는 이들의 모양이 일정하고 규칙적인 배열을 하나 유리질내에서는 모양이 조금씩 다를 수 있고 불규칙적인 배열임을 공명선 모양으로부터 알았으며, 유리내에 형성된 붕소-산소 결합이 3배위인 것과 4배위인 붕소의 상대적인 양도 계산해낼 수 있었다.

이와 같이 하여, 2성분 산화물 유리계에 관한 NMR 연구는 그동안 여러가지 금속 산화물에 대하여 보고 되었다.¹⁴⁻¹⁹⁾

2성분 유리에 다른 하나의 성분을 첨가하며 3성분 유리를 만들면 첨가된 성분의 다양한 성질에 따라 그 특성도 다양하게 변화된다는 것이 예측되므로, 근래에는 3성분 붕소산화물 유리계에 대한 NMR 공명선 연구가 활발하여 졌다.²⁰⁻²⁴⁾ Bishop²⁴⁾등은 Cabal유리계에서, CaO는 modifier oxide로 B₂O₃와 Al₂O₃는

network former로 행동하고, N_4 는 A와 B의 N_4 합으로 이루어지며 또 CaO의 양이 일정할 때 N_4 값은 Al_2O_3 의 양이 증가하면 감소하고, Al^{27} 공명선 모양은 조성변화에 무관함을 밝혔다. $BaO-SiO_2-B_2O_3$ 유리계²²⁾에서는 BaO의 양이 많아지면 e^2qQ/h 의 값이 3개로 하나 이상의 넓은 공명선이 나타났으며, 이는 2성분계 알카리 붕소유리에서 알카리금속의 양이 많을 때 다중 넓은 공명선을 관측한 것과 비슷한 결과를 얻었다.²⁵⁾

이상에서 언급한 바와같은 NMR 기술을 이용하여 $PbO-B_2O_3-Al_2O_3$ 산화물 유리의 구조를 알아보려고 한다.

II. 실험 방법

1) 시료 제작

3성분계 산화물 유리인 $PbO-B_2O_3-Al_2O_3$ 를 Al_2O_3 의 mol. %를 각각 5, 10, 15, 20으로 고정하였을 때 PbO의 함유량을 20mol. %에서 65mol. %까지 5mol. % 간격으로 변화시켜서 총 38종의 유리를 만들었다.

사용된 화학시료는 일본의 Showa Chemical Company L. T. D.에서 제조된 H_2BO_3 와 WaKo Pure Chemical Industries L. T. D.에서 제조된 Al_2O_3 와 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 이며, 이들 화학시료들의 질량을 성분별로 유리가 만들어졌을 때의 유리질량이 20gr이 되도록 10^{-4} 까지 전기천평으로 정확히 달아서 평량병에 넣었다. 그런 다음 분말상태에서 고르게 잘 섞이도록 여러 번 잘 저은후, 성분량의 비가 달라지지 않도록 하기 위하여 조금도 흘리거나 남기지 않고 조금씩 나누어서 백금 도가니(crusible)에 넣으면서 약 $1,200 \sim 1,300^\circ C$ 의 siliconite 전기로에서 3~4시간 정도 두어서 완전히 용융시켰다. 백금 도가니내에서 녹아있는 상태의 유리시료가 투명해서 기체방울이 없다고 생각될 때까지 녹는 온도 이상에서 시료를 전기로에 보존한 후, 액체상태의 시료를 스테인레스 철판 위에 붓고 또 다른 스테인레스 철판으로 급히 덮어 버렸다. 이와 같은 방법으로 액체상태의 시료를 실온까지 급냉각함으로써 투명한 유리를 만들었다.

이렇게 제조한 유리시료는 Al_2O_3 함유량에 관계없이 PbO의 성분량의 비가 20mol. %~35mol. % 일때는 색을 띠지 않고 투명하다가 40mol. %PbO부터는 색을

띠기 시작하여 PbO의 성분량의 비가 50mol. % 이상에서는 진노란색을 띠었다. 그리고 유리내에는 결정입자가 생겼을 가능성이 있다. 그래서 X-선 회절실험을 통하여 결정입자가 유리내에 형성되어 있지 않음을 확인할 수 있었고, 유리 시편들은 내부응력(Stress)을 제거시키기 위해서 $400^\circ C$ 의 전기로에 넣어 3~4시간 동안 열처리를 하였다. 그런 다음 유리 시편의 일부를 NMR측정을 위하여 분말로 만들어서 비닐튜브에 넣고 밀봉하여 습기가 흡수되지 않도록 하였다.

2) 기구 및 측정 방법

본 실험에 사용한 NMR선 측정장치는 Double Coil nuclear induction형인 Varian associates model WL-112²⁶⁾ wide line NMR spectrometer와 15,000 gauss의 자기장을 낼 수 있는 전자석과 Power Supplies, Recorder, Probe 및 냉각장치등으로 이루어졌으며, NMR선은 진동수를 고정시키고 자기장을 일정한 간격내에서 서서히 변화시켜서 얻어졌다. 그러나 편의상 NMR측정값들을 진동수 단위로 계산하였다.

그림 1.은 유리들로부터 얻어진 대표적인 B^{11} NMR 공명선을 보여주고 있다. 그림 1.에서 위로부터 아래로 각각 공명진동수가 15MHz, 9MHz, 6MHz일 때 얻어진 공명선들이다. 이미 다른 저자들^{17-22, 27-33)}에 의해서 밝혀진 바와 같이 이들 공명선은 붕소-산소 결합이 3배위로 된(BO_3) 붕소원자핵으로부터 나오는 넓은 공명선(B^{11} NMR broad line)과 4배위로 된(BO_4) 붕소원자핵으로부터 나오는 좁은 공명선(B^{11} NMR narrow line)의 중첩으로 되어 있음을 알 수 있다.

그림 2.는 좁은 공명선만을 따로 공명진동수의 함수로 얻어본 것이다. 공명진동수가 감소함에 따라 공명선의 폭이 증가하고 있음을 보면, 이미 관측된 바와 같이^{17-22, 27-33)} 이들 공명선들도 B^{11} 핵의 전기사중극 상호작용의 제2차 섭동에 의한 것임을 알 수 있다. 따라서 각각의 공명선들로부터 NMR측정값들, 즉 핵전기 사중극 상호작용의 크기를 나타내는 e^2qQ/h (nuclear quadrupole coupling constant)와 핵주위의 전하분포가 대칭으로부터 벗어난 정도를 나타내는 매개변수 η (electric field gradient asymmetry parameter)를 최근에 개발된 방법¹⁷⁻²⁰⁾에 의해서 비교적 정확히 측정할 수 있다.

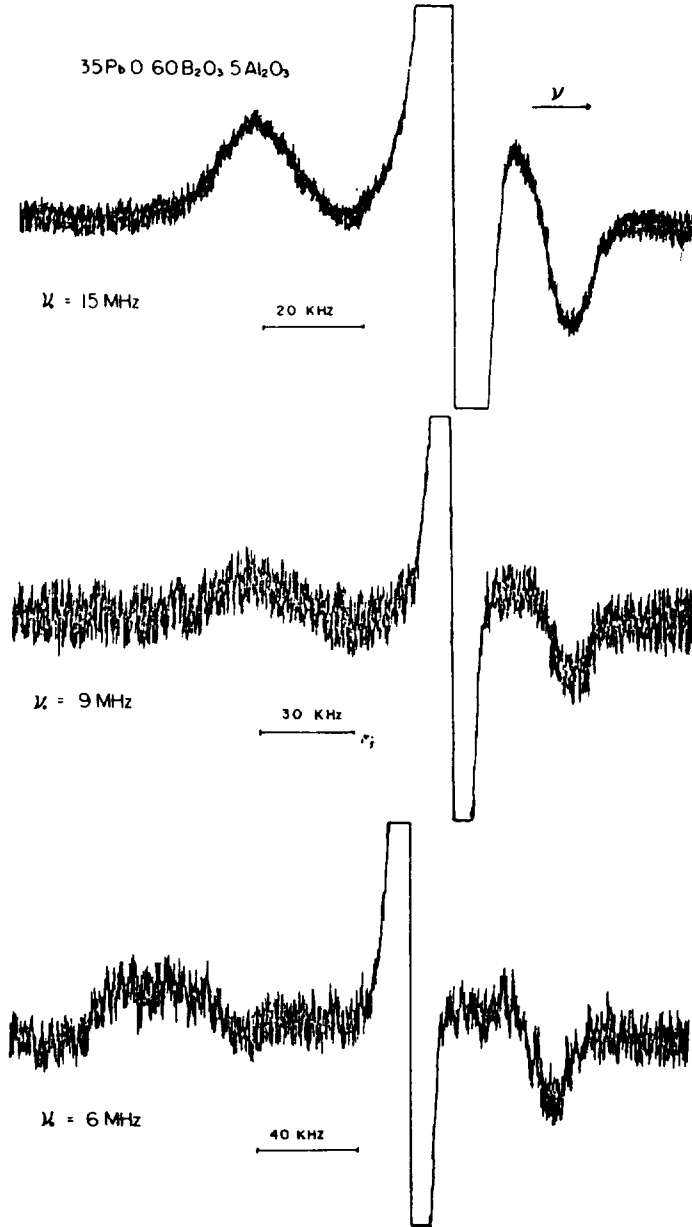


그림 1. 유리로부터 얻어진 대표적인 B¹¹NMR선 모양

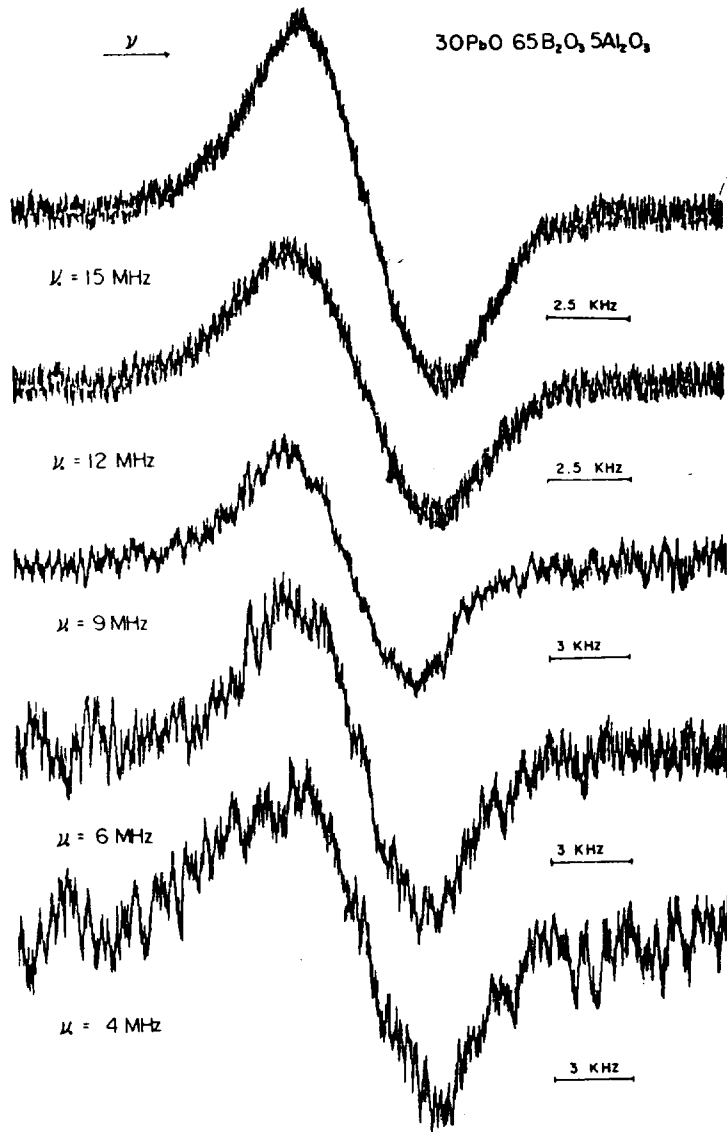


그림 2. 그림 1에서 나타난 좁은 공명선만을 각각의 공명 진동수의 함수로 나타낸 것

이들 측정값들의 크기가 유리의 조성성분에 따라 어떻게 변하는가를 알아 보는 것은 바로 유리의 구조가 유리의 구성성분에 따라 어떻게 변하는가를 알아 보는 것과 같다. 그러나 유리의 구조 변화는 공명선 폭이 변화를 초래하며 따라서 e^2qQ/h 와 η 의 변화를 초래하는 것이므로 구하여 e^2qQ/h 와 η 를 구하지 않고도 선폭의 크기를 유리조성 성분비로 조사해 보는 것만으로도 유리의 구조변화를 알아볼 수 있기 때문에 본 연구에서는 유리계의 전체적 구조변화를 알아보기 위해서 넓은 공명선의 선폭과 좁은 공명선의 선폭을 유리의 조성성분비에 따라 조사하여 보았고, 유리내에는 BO₃와 BO₄를 만들고 있는 붕소들이 동시에 존재하므로 유리내의 전체 붕소 원자들 중에서 BO₄를 형성하고 있는 붕소원자핵의 구성비(N₄)를 계산²⁰⁾하였다.

Ⅲ. 결과 및 논의

PbO-B₂O₃-Al₂O₃ 유리계의 3배위 붕소원자핵에서 얻어진 넓은 공명선의 선폭을 kHz의 단위로 구하여, 이들을 다시 Al₂O₃의 성분량과 PbO의 성분량의 합수로 그림 3.에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 PbO가 약 35mol.%일 때 Al₂O₃의 성분량이 각각 10, 15, 20mol.%인 유리의 '붕소-산소(B-O)의 배열이 달라졌음을 의미한다. 더구나 Al₂O₃의 성분량이 5mol.%인 유리는 PbO가 45mol.%일 때 B-O의 배열이 달라지고 있음을 알 수 있는데, 이와 같은 경향은 그림 4에서 보이는 PbO의 성분량에 대한 유리내의 4배위 붕소원자핵 공명선폭의 변화에서도 관측할 수 있다. 즉 BO₃의 붕소-산소배열에 변화는 그와 인접되어 있는 Al₂O₃의 Al-O의 배열이나 BO₄의 B-O의 재배열을 의미하기 때문이다. 이와 같은 B-O의 재배열은 PbO의 첨가로 인하여 추가되는 산소원자가 BO₃를 BO₄로 또는 Al₂O₃를 AlO₄로 변화시키는데서 기인하게 된다고 생각되므로, 유리내의 4배위 붕소원자핵의 비율이 크게 변하리라고 기대되는 그림 5는 유리내의 4배위 붕소원자의 비율(N₄)을 PbO의 성분량의 합수로 표시한 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 5mol.%의 Al₂O₃을 포함하는 유리들은 PbO의 성분량이 45mol.%일 때 N₄값이 극대이며 10, 15, 20mol.%의 Al₂O₃를 포함하는 유리들은 PbO가 35mol.%로

될 때까지는 N₄가 증가하다가 PbO가 35mol.%보다 더 증가함에 따라 N₄값이 다시 감소하고 있다. 이는 붕소핵이 넓은 공명선폭이나 좁은 공명선폭의 PbO성분량에 대한 변화로부터 예측했던 것과 같다. 이와 같은 N₄값의 변화는 5mol.% Al₂O₃에서는 45mol.% PbO를 중심으로 10, 15, 20mol.% Al₂O₃에서는 35mol.% PbO를 중심으로 해서 유리구조의 급격한 변화가 있음을 나타내며 hardness, 굴절률, 유전율과 같은 물리적 성질이 다름을 예측하고 있다.

그림 6과 7은 PbO의 성분량을 일정하게 하였을 때 Al₂O₃ 성분량의 증가에 따른 N₄값을 나타낸 것이다. PbO의 성분량이 증가함에 따라 N₄값이 증가하나, PbO의 성분량을 고정하였을 때에는 Al₂O₃의 증가함에 따라 N₄값이 감소하고 있음을 알 수 있다. 이러한 사실은 B₂O₃-Al₂O₃의 유리에서 PbO를 첨가함으로써 PbO로 도입된 산소들의 일부가 먼저 2개의 Al을 4배위로 한 후에 나머지 산소들이 3배위의 붕소원자 2개를 4배위로 바꾸고 있다는 사실을 입증한다. 이와 같은 사실은 CaO-B₂O₃-Al₂O₃ 유리계에서 관측된 결과²⁰⁾와도 일치한다. 일반적으로 Al₂O₃가 증가함에 따라 N₄가 감소하나 Al₂O₃의 성분량이 5mol.%에서 10mol.% 증가했을 때 B₂O₃가 40~50mol.%를 포함하는 유리에서는 N₄값이 급격히 줄어드는데, 이것은 PbO-B₂O₃ 유리계에서 PbO성분율 많이 포함하는 유리계에서 PbO로 도입된 부가적인 산소가 붕소원자핵 BO₃에서 BO₄로 전환시키는 일 외에 Pb 자신이 이온상태가 아니고 산소와 공유결합 상태로 존재하여 유리질 형성원자로 작용한다는 사실과 일치하는 것으로서, 본 연구 대상의 유리계에서도 PbO 성분이 많은 유리에서 Pb이온이 망상구조(network former)를 형성한다는 사실을 알 수가 있다.

유리내에서 Al₂O₃로 도입된 알루미늄 원자가 이온상태로 있지 않고 4배위의 AlO₄⁻¹가 존재한다는 사실은 α -Al₂O₃ 다결정으로 부터 얻은 Al²⁷NMR선의 모양(그림8)과 유리내에서 얻은 Al²⁷NMR선(그림9)을 비교함으로써 알 수 있는데 α -Al₂O₃ 내에서 알루미늄 원자는 6배위의 이온상태로 존재하여 선폭이 좁게 나타났지만 유리내에서는 Al이 4배위로서 그 선폭과 모양이 CaO-B₂O₃-Al₂O₃ 유리내에서 얻은 Al²⁷공명선과 같은 공명선을 얻었다는 점이다. CaO-B₂O₃-Al₂O₃ 유리내에서의 알루미늄 원자는 4배위임이 이미

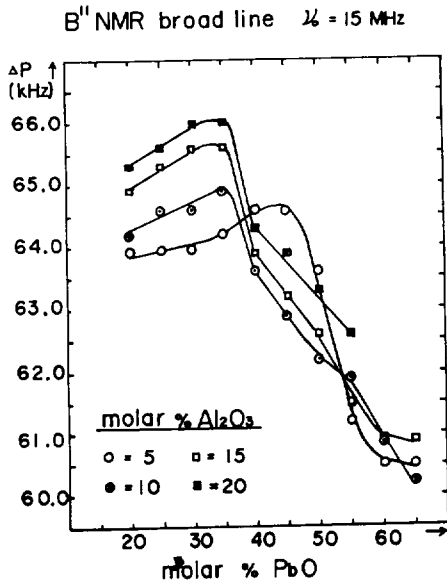


그림 3. PbO-B₂O₃-Al₂O₃ 유리내의 3배위 붕소원자 핵으로부터 관측된 공명선폭을 PbO성분량의 함수로 나타낸 것

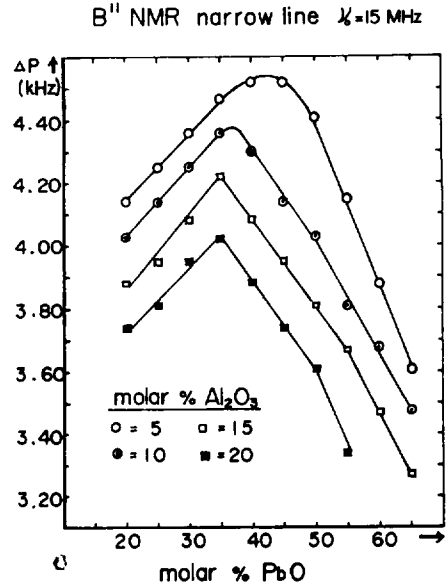


그림 4. PbO-B₂O₃-Al₂O₃ 유리내의 4배위 붕소원자 핵으로부터 관측된 공명선폭을 PbO성분량의 함수로 나타낸 것

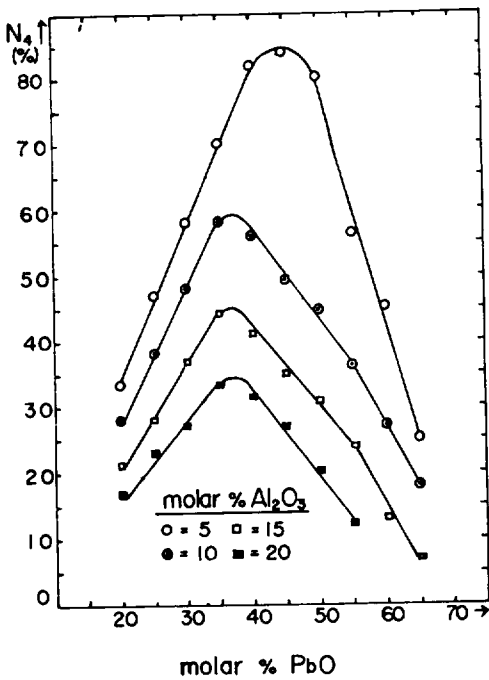


그림 5. 유리의 N₄값을 PbO 성분량의 함수로 나타낸 것

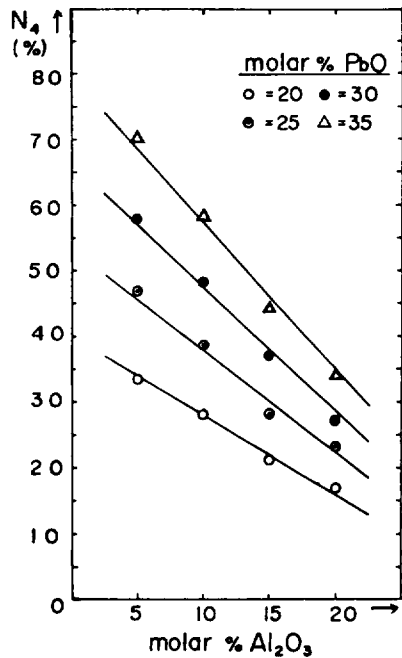


그림 6. PbO성분량을 고정시켰을 때 Al₂O₃ 성분량에 대한 N₄값

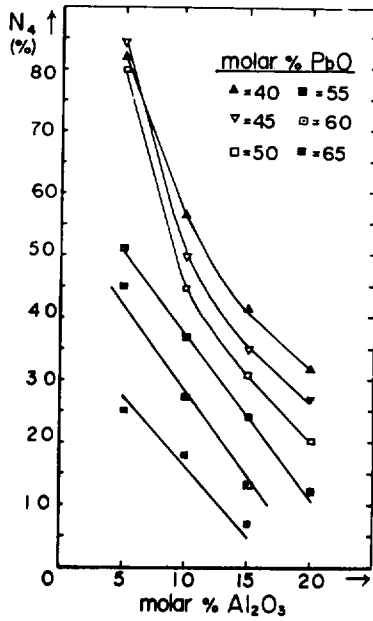


그림 7. PbO성분량을 고정시켰을 때 Al₂O₃ 성분량에 대한 N₄값

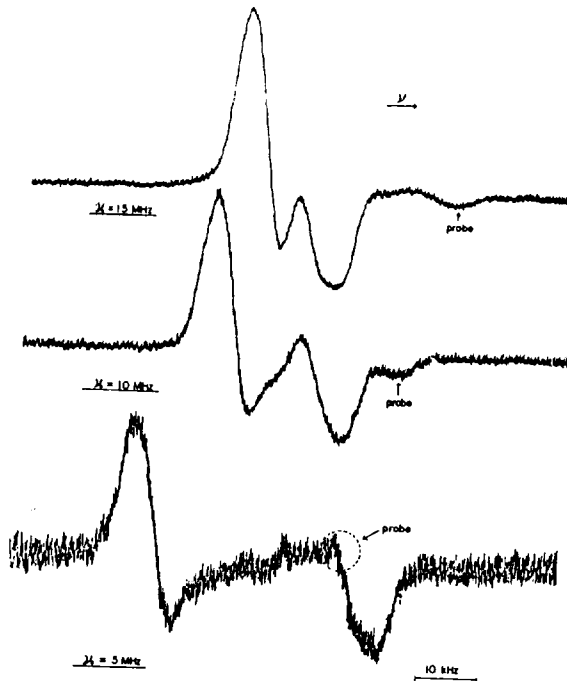


그림 8. α-Al₂O₃ 다결정으로부터 얻은 Al²⁷ 공명선 모양

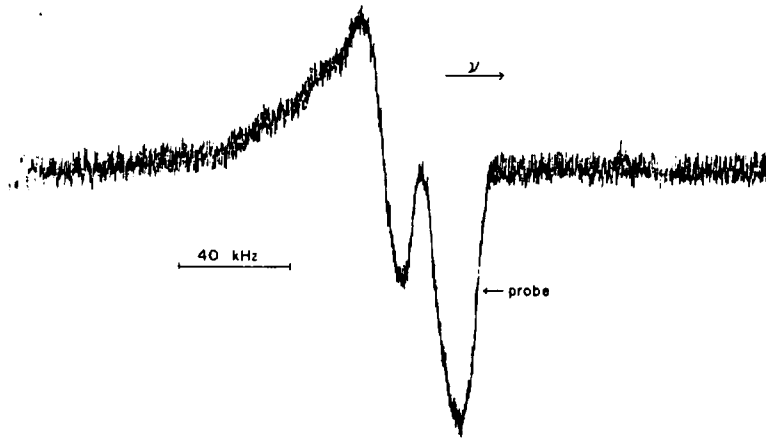


그림 9. $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 유리내에서 얻은 Al^{27} 공명선 모양

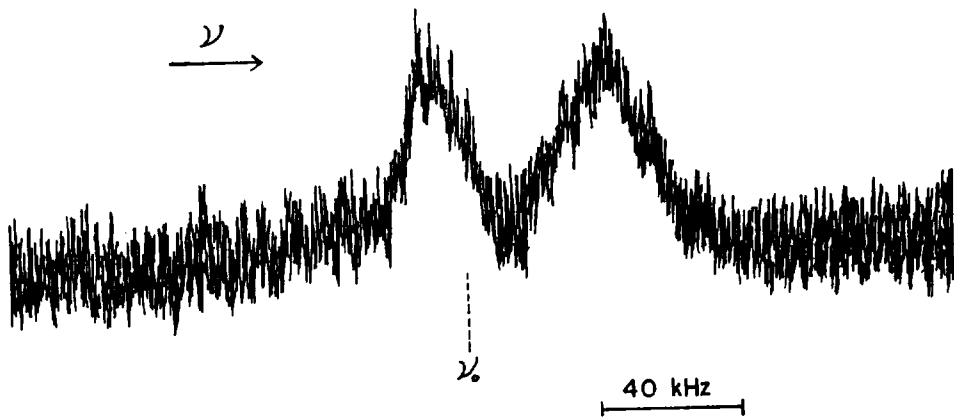


그림 10. $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 유리내에서 얻은 Pb^{207} 공명선 모양(dispersion)

밝혀진 바 있다. 그림 8과 9에서 Prove란 표기는, 본 실험에 사용한 NMR spectroscopy의 Prove가 알루미늄금속으로 제조된 것이어서 Prove의 Al공명 선을 나타낸다.

참고로 유리내에 Pb^{207} NMR선율 그림 10에 제시하였다. Pb^{207} 의 공명선율 얻기가 매우 까다롭지만 Pb^{207} 공명선에 관한 연구가 PbO를 다량 함유하는 유

리내에서 Pb의 상태가 이온상태로 있는지 유리질 형성이온 상태로 있는지를 구별하는 정보를 제공해 주기 때문에 앞으로 이 방면에 많은 연구가 진척되어야 한다고 믿는다. 그리고, PbO의 성분량이 변화하여 4배 위의 B와 Al가 증가하는 $PbO-B_2O_3-Al_2O_3$ 유리계의 물리적 성질을 규명하는 것도 앞으로의 연구과제이다.

참 고 문 헌

1. E.M.Purcell, H.C.Torrey and R.V.Pound; Phys. Rev., **69**, 37(1964).
2. F.Block, W.W.Hansen and M.Packard; Phys. Rev., **69**, 127(1964).
3. A.H.Silver and P.J.Bray; J.Chem. Phys., **29**, 984(1958).
4. A.H.Silver; J.Chem. Phys., **32**, 959(1960).
5. D.Kline, P.J.Bray and H.M.Kriz; J.Chem. Phys., **48**, 5277(1968).
6. N.Bloembergen; Rept. Conf. Defects Crystalline Solids, Bristol, England, 1954(1955).
7. A.Bassmpierre; Compt. Rend., **237**, 36(1953).
8. S.V.Berger; Acta Chem. Scand., **7**, 611 (1952)
9. S.L.Strong and R.Kaplow; Acta Cryst., **B 24**, 1032(1968),
10. G.E.Gurr, P.W.Montgomery, C.D.Knutson and B.T.Gorres; Acta. Cryst., **B26**, 906(1970).
11. C.Rhee and P.J.Bray; J.Chem. Phys., **56**, 2476(1972).
12. H.M.Kriz and P.J.Bray; J.Non-Cryst. Solids., **6**, 27(1971).
13. K.Narita, J.Umda and H.Kusumoto; J.Chem. Phys., **44**, 2719(1966).
14. J.Krogh-Moe; Phys. Chem. Glasses, **3**, 101 (1962).
15. S.E.Savanson, E.Forslind and J.Krogh-Moe; J.Phys. Chem., **66**, 174(1962).
16. J.F.Baughner and R.J.Bray; Phys. Chem. Glasses, **10**, 77(1969).
17. M.J.Park and P.J.Bray; Phys. Chem. Glasses, **13**, 50(1972).
18. S.Greenblatt and P.J.Bray; Bull Am. Ceram. Soc., **44**, 343(1965).
19. P.J.Bray, M.Levental and H.O.Hooper; Phys. Chem. Glasses, **4**, 47(1963).
20. S.G.Bishop and P.J.Bray; Phys. Chem. Glasses, **7**, 73(1966).
21. J.Scheerer, W.Müller-Warmuth and H.Dutz; Glastechn. Ber., **46**, 109(1973).
22. S.Greenblatt and P.J.Bray; Phys. Chem. Glasses, **8**, 190(1967).
23. P.Keekenkamp and G.E.G.Hardeman; Verrese Refract., **20**, 419(1966).
24. D.Kline and P.J.Bray; Phys. Chem. Glasses, **7**, 41(1966).
25. J.Biscoe and B.E.Warren; J. Am. Ceram. Soc., **21**, 289(1938).
26. Varrian Associates, Instrument Division, Pub. No. 87-100-001.
27. P.J.Bray and J.G.Okeefe; Phys. Chem. Glasses, **4**, 37(1963).
28. H.M.Kriz, M.J.Park and P.J.Bray; Phys. Chem. Glasses, **14**, (5)(1968).
29. J.F.Baughner and P.J.Bray; Phys. Chem. Glasses, **10**, 77(1969).
30. M.J.Park; New Physics, Korean Phys.

- Soc., 16, 150(1976).
1. M.J. Park, K. S. Kim and P.J. Bray; Phys. Chem. Glasses, 20, 31(1979).
 32. M.J. Park and P.J. Bray; J. Korean Physical Soc., 2, 64(1976).
 33. S. K. Song, J. W. Khang, S. J. Chung and M. J. Park; J. Korean Phys. Soc., 14, 59(1980).
 34. M. J. Park; Ph. D. thesis, Brown University (1970).