

비정질 소듐 보레이트와 붕소를 함유한 다성분계 규산염 용융체의 붕소의 함량에 따른 원자 구조에 대한 고상 핵자기 공명 분광분석 연구

Effect of Boron Content on Atomic Structure of Boron-bearing Multicomponent Oxide Glasses: A View from Solid-state NMR

이 아 침(A Chim Lee)* · 이 성 근(Sung Keun Lee)

서울대학교 지구환경과학부
(School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul 08826, Korea)

요약 : 붕소가 포함된 다성분계 규산염 용융체의 원자 구조를 규명하는 것은 화산의 분화 양상을 포함
한 다양한 지구화학적 과정의 원자 단위 기작을 밝히는데 중요하다. 붕소를 포함한 소듐 알루미늄규
산염 용융체의 붕소 및 알루미늄 주위의 원자 환경에 관한 자세한 정보는 수용액과 핵폐기물 유리
(nuclear waste glasses)의 반응도(reactivity)에 대한 미시적인 설명을 제공한다. 본 연구에서는 붕소가
포함된 비정질 물질의 원자 구조 규명에 가장 적합한 고상 핵자기 공명 분광분석(solid-state nuclear
magnetic resonance, solid-state NMR)을 이용하여 붕소의 함량이 비정질 소듐 보레이트($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$)와
붕소를 포함한 다성분계 규산염 용융체[말린코아이트(malinkoite, NaBSiO_4)와 네펠린(nepheline,
 NaAlSiO_4)의 유사 이원계]의 원자 구조에 미치는 영향을 규명하였다. 비정질 소듐 보레이트의 ^{11}B
MAS NMR 스펙트럼을 통해 붕소의 함량이 증가함에 따라 배위수가 3인 붕소(^{11}B)가 증가한다는 것
이 확인되었다. 비정질 말린코아이트와 네펠린의 유사 이원계의 ^{11}B MAS NMR 스펙트럼을 통해 X_{Ma}
[$= \text{NaBSiO}_4/(\text{NaBSiO}_4 + \text{NaAlSiO}_4)$]가 증가함에 따라 배위수가 4인 붕소(^{11}B)는 증가하는 반면 ^{11}B 는
감소하는 것이 관찰되었다. 다성분계 용융체의 ^{27}Al MAS NMR 실험 결과, 모든 조성의 용융체에서
배위수가 4인 알루미늄(^{27}Al) 피크가 지배적으로 나타났다. 또한 네펠린 용융체에 붕소가 첨가되었을
때 ^{27}Al 피크의 폭이 크게 감소하였고, 이는 붕소의 첨가가 네펠린 용융체 내의 알루미늄 주위의 구조
적·위상학적 무질서도를 감소시킨다는 것을 지시한다. 붕소를 포함한 이원계 및 다성분계 비정질 물
질의 ^{11}B MAS NMR 스펙트럼으로부터 시뮬레이션을 하여 붕소의 함량에 따른 붕소 원자 환경의 상
대적인 존재비를 정량적으로 분석하였고, 이 결과는 붕소가 포함된 비정질 물질의 거시적 성질 변화
에 대한 미시적 기작의 근원을 제시할 가능성을 보여준다.

주요어 : 비정질 소듐 보레이트, 붕소를 포함한 다성분계 비정질 규산염(말린코아이트와 네펠린의 유
사이원계), 핵자기 공명 분광분석, 원자 구조

ABSTRACT: Understanding the effect of boron content on atomic structures of boron-bearing
multicomponent silicate melts is essential to reveal the atomistic origins of diverse geochemical

*Corresponding author: +82-2-877-3072, E-mail: lac0312@snu.ac.kr

processes involving silica-rich magmas, such as explosive volcanic eruption. The detailed atomic environments around B and Al in boron-bearing complex aluminosilicate glasses yield atomistic insights into reactivity of nuclear waste glasses in contact with aqueous solutions. We report experimental results on the effect of boron content on the atomic structures of sodium borate glasses and boron-bearing multicomponent silicate melts [malinkoite (NaBSiO₄)-nepheline (NaAlSiO₄) pseudo-binary glasses] using the high-resolution solid-state NMR (¹¹B and ²⁷Al). The ¹¹B MAS NMR spectra of sodium borate glasses show that three-coordinated boron (³B) increases with increasing B₂O₃ content. While the spectra imply that the fraction of non-ring species decreases with decreasing boron content, peak position of the species is expected to vary with Na content. Therefore, the quantitative estimation of the fractions of the ring/non-ring species remains to be explored. The ¹¹B MAS NMR spectra of the glasses in the malinkoite-nepheline join show that four-coordinated boron (⁴B) increases as X_{Ma} [= NaBSiO₄/(NaBSiO₄ + NaAlSiO₄)] increases while ³B decreases. ²⁷Al MAS NMR spectra of the multicomponent glasses confirm that four-coordinated aluminum (⁴Al) is dominant. It is also observed that a drastic decrease in the peak widths (full-width at half-maximum, FWHM) of ⁴Al with an addition of boron (X_{Ma} = 0.25) in nepheline glasses. This indicates a decrease in structural and topological disorder around ⁴Al in the glasses with increasing boron content. The quantitative atomic environments around boron of both binary and multicomponent glasses were estimated from the simulation results of ¹¹B MAS NMR spectra, revealing complex-nonlinear variation of boron topology with varying composition. The current results can be potentially used to account for the structural origins of the change in macroscopic properties of boron-bearing oxide melts with varying boron content.

Key words : Sodium borate glasses, boron-bearing multicomponent silicate melts (malinkoite-nepheline pseudo-binary glasses), NMR, atomic structure

서 론

붕소는 지구상에서 미량으로 존재하는 원소로, 지각에 약 10 ppm, 초기 맨틀(primitive mantle)에 약 0.26 ppm 함유되어 있다고 보고된다(Lide, 2008; Palme and O'Neill, 2003). 붕소는 소량의 존재로도 규산염 용융체의 거시적인 물성(예 : 광물-용융체 분배계수, 점성도, 용해 속도, 확산)에 큰 변화를 일으키므로 붕소의 함량에 따른 비정질 규산염의 물성 변화를 규명하는 것은 지구 내부의 다양한 지질 과정을 이해하는데 필수적이다. 또한 붕소를 포함한 규산염 용융체의 열역학적 및 이동성질들은 해당 물질의 원자 단위의 구조와 밀접한 관련이 있으므로, 붕소의 함량에 따른 원자 단위의 정량적인 정보가 필요하다. 마그마 내의 알칼리 보레이트의 존재가 화성 과정에서 수반되는 광물의 형성에도 중요한 영향을 미친다. 예를 들어, 마그마 내의 붕소의 함량이 증가하면, 실리카 불포화도가 증가하며 이에 따라 알칼리 마그마의 부분 용융에 의해 네펠린(nepheline, NaAlSiO₄)이 생성되는 것이 보고되었다(Morgan and London, 1989;

Pichavant, 1983).

붕소의 함량이 규산염 용융체의 물성에 미치는 영향을 밝히기 위하여 붕소를 포함한 비정질 규산염의 점성도 및 용해 속도 등에 대한 실험적 연구가 수행되었다(Bartels *et al.*, 2013; Dingwell *et al.*, 1992; Ellison and Navrotsky, 1989; Pierce *et al.*, 2010). 규산염 용융체의 점성도는 마그마 시스템에서 물질 이동에 관여하는 근본적인 물성으로 마그마의 생성 및 이동에 중요한 역할을 하며, 붕소를 포함한 비정질 규산염의 경우, 붕소가 포함되지 않은 물질에 비해 점성도가 급격히 감소되는 일반적인 경향을 보여준다. 화강암이 생성되는 온도인 약 1000 K에서 하플로그래닛(haplogranite) 용융체에 약 5 wt% B₂O₃가 첨가되면 점성도가 약 1/1000배로 감소하고, 비정질 함수-페그마타이트에 1 wt% B₂O₃가 첨가되면 점성도가 약 1/5배로 감소한다(Bartels *et al.*, 2013; Dingwell *et al.*, 1992). 이러한 점성도의 감소는 마그마의 이동과 관련된 지질학적인 의의 외에도, 붕소를 포함한 과냉각 규산염 용융체로부터 유리 합성을 쉽게 한다. 따라서 재료 공학 및 산업에서 이용하는 대부분의

유리에 붕소가 포함되며, 핵폐기물이 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 의 네 가지 성분으로 이루어진 비정질 물질 내부에 포획되어 폐기 처분 되는 등, 재료 및 환경 과학에서 중요성을 지닌다. 말린코아이트와 네펠린의 유사 이원계의 비정질 규산염에 관한 이전의 용해 속도 연구에 의하면 붕소와 알루미늄의 비율($X_B = \text{B}/(\text{B} + \text{Al})$)이 0.75에서 0.80으로 증가할 때 용해 속도가 약 $10^{-8.8} \text{ mol/m}^2\text{s}$ 에서 약 $10^{-6.0} \text{ mol/m}^2\text{s}$ 로 거의 1000배가 증가하는 것이 관찰되었다(Pierce *et al.*, 2010).

전술한 바와 같이 붕소가 포함된 비정질 규산염의 붕소의 함량에 따른 물성 변화에 대한 연구가 많이 진행되었으나, 물성 변화의 근본적인 이해를 가능하게 하는 물질의 원자 단위의 구조적 배열 및 붕소가 원자 구조에 미치는 영향에 대한 정보는 잘 알려지지 않았다. 다성분계의 원자 환경을 설명하기 위해서는 이원계 비정질 물질의 원자 환경에 대한 이해가 선행되어야 하나, 이원계의 비정질 알칼리 보레이트의 소듐과 붕소의 비율(Na/B)에 따른 자세한 원자 구조의 변화가 간단한 시스템임에도 불구하고 이론 및 실험 결과가 달라 응집물리, 물리화학, 지구화학 분야에서 난제로 남아있다. 비정질 보레이트(B_2O_3)의 원자 환경은 1기압 환경에서 모두 ^{11}B 로 존재하며, ^{11}B 가 서로 연결되어 고리 구조를 이루고 있는 boroxol ring [ring (^{11}B)]과 고리 구조를 이루고 있지 않은 non-ring [non-ring (^{11}B)] 구조의 존재비에 대해서 실험 결과와 양자 화학 계산이 다르다. 실험 결과는 ring (^{11}B) 구조가 약 60-85% 존재한다고 하지만, 양자 화학 계산 결과는 약 0-30% 존재한다고 한다(Bray, 1985; Du and Stebbins, 2003a, b; Ferlat *et al.*, 2008; Kilymis *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2005a; Youngman *et al.*, 1995). 비정질 소듐 보레이트($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$)는 매우 간단한 시스템이지만 소듐의 함량에 따른 붕소의 원자 환경이 다양하게 나타난다. 적외선 분광분석(infrared spectroscopy)과 라만 분광분석(Raman spectroscopy)을 통해 소듐의 함량이 0에서 25 mol%까지 증가할 때, ring (^{11}B) 구조는 감소하고, ^{11}B 는 소듐의 함량에 따라 증가하다가 다시 감소하여 소듐의 함량이 33 mol%가 되면 사라지는 것이 밝혀졌다(Konijnendijk and Stevels, 1975). 이와 같이 라만과 적외선 분광분석은 붕소 주변의 원자 환경 연구에 중요한 역할을 하였음에도 불구하고 피크의 세기가 항상 정량적이지 않으므로 소량으로 존재하는 분자의 존재를

규명하는데 어려움이 있다. 반면 고상 NMR 분광분석은 피크의 세기가 스핀의 수를 나타내어 해당하는 원자 환경의 상대적인 존재비를 나타내므로 정량적인 분석이 가능하고, 최인접 결합 환경을 측정하기 때문에 특히 ^{11}B 의 ring과 non-ring 구조를 구별하는 장점이 있다(Bray, 1985; Hwang *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 2001; Lee and Stebbins, 2002). 최근에는 NMR을 이용하여 붕소를 포함하지 않은 실제 자연계의 마그마를 대표하는 다성분계 용융체의 원자 구조를 규명하는 연구가 진행되었다(Park and Lee, 2009, 2015). 구조 형성 양이온(network forming cation)인 붕소와 실리콘으로만 이루어진 이원계 비정질 보레이트 규산염($\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)의 조성에 따른 붕소 원자 환경은 ^{11}B NMR 분광분석을 통해, 붕소는 모두 ^{11}B 로 존재하며 SiO_2 의 함량이 증가할 때, ring (^{11}B)은 감소하고 non-ring (^{11}B) 구조는 증가한다는 것이 밝혀졌다(Lee and Stebbins, 2002). 반면 ^{11}B NMR 분광분석을 통해 네트워크 교란 양이온(network modifying cation)인 소듐과 구조 형성 양이온인 붕소로 이루어진 이원계 비정질 소듐 보레이트의 조성에 따른 붕소 원자 환경은 논쟁 중에 있으며, 조성에 따라 다양한 붕소 원자 환경이 존재할 것이라고 제시되는 반면 조성을 세분화하여 원자 환경을 자세히 관찰한 연구는 부족하다.

전술한 바와 같이 붕소가 함유된 용융체의 거시적 성질에 대한 연구는 많이 수행되었으나 시스템을 근본적으로 설명해줄 수 있는 원자 구조에 대한 연구는 부족하다. 다성분계 용융체의 원자 환경을 이해하기 위해서는 이원계 용융체의 원자 환경을 이해하여야 하므로, 붕소를 포함한 다성분계 규산염 용융체의 거시적 성질에 대한 미시적인 근원을 제시하기 이전에 비정질 소듐 보레이트의 조성에 따른 자세한 원자 환경 변화의 규명이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 붕소의 함량에 따른 소듐 보레이트($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$)의 붕소 원자 환경 변화를 자세히 관찰하여, 이원계에서 붕소의 역할을 규명하고자 연구를 진행하였고, 마그마의 거시적인 성질이 붕소의 함량에 따라 변하는 양상을 원자 단위에서 정량적-체계적으로 설명하기 위하여 본 연구에서는 말린코아이트와 네펠린을 단종(end member)으로 가지는 비정질 말린코아이트와 네펠린 유사 이원계를 사용하여 연구를 진행하였다.

본 연구에서는 비정질 소듐 보레이트에서 조성에 따른 붕소 주변의 원자 환경 변화와 다성분계

Table 1. Nominal compositions (weight%) and ICP analyses of glasses in the Na₂O-B₂O₃ system. X_{B₂O₃} is the mole fraction of B₂O₃

Composition		wt% (nominal composition)		wt% (ICP analysis)	
		Na ₂ O	B ₂ O ₃	Na ₂ O	B ₂ O ₃
X _{B₂O₃}	1	0	100	-	-
	0.86	12.9	87.1	12.30	87.70
	0.67	30.8	69.2	28.99	71.01

Table 2. Nominal compositions (weight%) and ICP analyses of glasses in the NaBSiO₄-NaAlSiO₄ join. X_{Ma} is the mole fraction of malinkoite

Composition		wt% (nominal composition)			
		Na ₂ O	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂
X _{Ma}	0.25	22.45	27.70	6.31	43.54
	1	24.62	0	27.65	47.73

Composition		wt% (nominal composition)			wt% (ICP analysis) ^a		
		Na ₂ O	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃
X _{Ma}	0.25	39.76	49.06	11.18	41.17	47.29	11.55
	1	47.10	0	52.90	46.47	0.3	53.21

^aThe analysis was performed for Na₂O, Al₂O₃, and B₂O₃ because SiO₂ is volatilized during pretreatment by reacting with hydrofluoric acid. The chemical analysis here assumes that the nominal SiO₂ content is correct.

비정질 말린코아이트와 네펠린의 유사이원계에서 붕소의 함량에 따른 붕소 및 알루미늄 주변의 원자 환경을 NMR 분광분석을 이용하여 조사하였다. 이를 위하여 각 조성에 해당하는 비정질 시료를 합성하고, ¹¹B와 ²⁷Al 1D MAS NMR 스펙트럼을 얻었다. 또한 두 시스템의 비정질 물질의 ¹¹B 1D MAS NMR 스펙트럼을 통한 각 붕소 주위의 원자 환경을 조성에 따라 정량적으로 분석하였고, 이를 통해 점성도나 용해 속도 등과 같은 이동 물성 변화의 기작을 원자 단위로 설명할 수 있는 가능성을 토의하였다.

연구방법

시료 합성

비정질 소듐 보레이트 시료는 탄산염(Na₂CO₃)과 산화물(B₂O₃)로부터 합성하였다. 비정질 보레이트는 붕산(H₃BO₃)을 가열하여 H₂O를 증발시키고,

공기에서 급속 냉각하는 과정을 5회 이상 반복하여 합성하였다. ¹¹B MAS NMR 분광분석을 위해 각각의 조성 [(1-x)Na₂CO₃ · xB₂O₃ (x = 0.67, 0.86, 1)]에 해당하는 혼합물들을 백금 도가니에 넣고 250 °C에서부터 도가니를 고온 용광로에 넣어 탈탄산화 시킨 후에 각각의 녹는점 이상의 온도인 950 °C에서 30분 동안 용융시킨 후 증류수를 이용하여 ~100-150 K/s의 냉각 속도로 상온까지 급속 냉각시켰다. Table 1은 비정질 소듐 보레이트의 조성과 유도결합플라즈마 원자방출분광기(Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES)를 이용한 화학 분석 결과이다.

비정질 말린코아이트와 네펠린의 유사이원계 시료는 탄산염(Na₂CO₃)과 산화물(Al₂O₃, B₂O₃, SiO₂)로부터 합성하였다. ²⁷Al MAS NMR 분광분석을 위해 각각의 조성[Na₂CO₃ · (1-x)Al₂O₃ · xB₂O₃ · 2SiO₂ (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1)]에 해당하는 혼합물들을 백금 도가니에 넣고 고온 용광로를 사용하여 800 °C에서 30분 동안 탈탄산화 시킨 후에

각각의 녹는점 이상의 온도(950-1600 °C)에서 30 분 동안 용융시킨 후 증류수를 이용하여 ~100-150 K/s의 냉각 속도로 상온까지 급속 냉각시켰다. Table 2는 비정질 말린코아이트와 네펠린의 유사 이원계 시료의 조성과 ICP-AES 결과이다. SiO₂의 경우 ICP-AES 분석을 위한 전처리 과정에서 불산과 반응하기 때문에 측정 결과의 오차가 매우 심하므로 SiO₂를 제외한 나머지 Na₂O, Al₂O₃, B₂O₃에 대한 ICP-AES 분석을 하였다.

본 연구에서 합성한 비정질 시료들의 원자 구조는 유리 전이 온도(glass transition temperature)에서의 과냉각 액체(super-cooled liquid)의 원자 구조로, 유리 전이 온도가 녹는점보다 낮기 때문에 실제 마그마를 구성하는 용융체의 원자 구조와 다르지만, 그 차이가 크지 않고 적어도 유리 전이 온도에서의 마그마 구조를 대표할 수 있다.

¹¹B 고상 핵자기 공명 분광분석

본 실험의 주요 방법론인 고상 NMR 분광분석의 원리에 대하여 독자의 이해를 돕고자 아래에 간략히 언급한다. 더 자세한 원리는 *Spin dynamics* (Levitt, 2001)에 기재되어 있으며, 아래의 ¹¹B NMR 분광분석에 대한 설명은 *Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials* (Mackenzie and Smith, 2002)를 참고하였으므로 더 자세한 정보를 얻고자 하면 언급한 참고문헌을 활용할 수 있다.

물질에 자기장을 조사하면 외부 자기장에 대해 핵스핀(nuclear spin)이 세차 운동을 하게 되는데, 이 때의 세차 진동수를 라모어(Larmor) 진동수라고 하고, ω^0 가 라모어 진동수, γ 가 자기 회전비(gyromagnetic ratio), B^0 가 외부 자기장의 세기일 때, $\omega^0 = -\gamma B^0$ 로 표현된다. 물질에 라모어 진동수와 동일한 전자기파를 조사하게 되면 핵스핀이 에너지를 흡수하여 공명(resonance) 상태에 이르게 되며, 핵자기 공명 분광분석은 핵스핀에 의해 흡수된 공명 에너지를 관찰한다. 원자핵 스핀이 자기장과 반응하려면 자기 모멘트를 가질 수 있어야 한다. 즉, 스핀 양자수(spin quantum number, I)가 0이 아니어야 하며 ¹⁰B (I = 3)와 ¹¹B (I = 2/3)은 NMR 분광분석이 가능하다. 핵에 외부 자기장을 가하게 되면 핵 주변의 전자에 의한 유도 자기장이 형성되어 실제 핵에 가해지는 유효 자기장은 외부 자기장보다 약해지는데, 이를 차폐(shielding)라고 한다. 이를 기준 물질에 대해 얼마나 다른지를 화학적 이

동(chemical shift)으로 나타내며 δ 는 화학적 이동, ω^0 는 외부 자기장에 따른 핵종의 세차 진동수인 라모어 진동수, ω^0_{ref} 는 기준 물질의 라모어 진동수일 때, $\delta = (\omega^0 - \omega^0_{ref})/\omega^0_{ref}$ 로 나타내고 단위는 ppm [chemical shift (Hz)/Larmor frequency (MHz)]으로 표기된다.

고체 시료를 NMR 분석 시, 스펙트럼의 해상도를 감소시키는 세 가지 요소는 1) 핵스핀 간의 자기 모멘트에 의해 생성되는 쌍극자 간의 상호작용(dipolar interaction), 2) 화학적 이동 값의 이방성(chemical shift anisotropy), 3) 사중극자 효과(quadupolar effect)이다. 해상도와 분해능의 증가를 위해서는 전술한 요소들을 감소시켜야 하며, 이를 위해 MAS (magic angle spinning) 방법을 이용한다. 이 방법은 자기장의 방향과 회전하는 시료의 방향을 특정 각도로 고정하여 스핀의 방향에 의존하여 스펙트럼의 폭을 증가시키는 항을 $0 (3\cos^2\theta - 1 = 0, \theta = 54.74^\circ)$ 으로 만들고, 분자의 이방성을 평균화하여 등방성 요소만을 남겨 피크의 해상도를 증가시킨다. 이때, $\theta = 54.74^\circ$ 를 magic angle이라 한다. MAS 방법을 통한 NMR 스펙트럼의 화학적 이동은 텐서 양(tensor quantity)으로 9가지 성분 중 대각선 성분인 $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ 을 주성분(principle component)으로 하여 이 세 가지의 평균이 등방 화학적 이동[isotropic chemical shift, $\delta_{iso} = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$]이 된다. ¹¹B MAS NMR의 경우, ¹¹B - ¹¹B 쌍극자 상호작용이 상대적으로 약하기 때문에 MAS 속도를 1-2 kHz 이상으로만 해도 쌍극자 상호작용이 효과적으로 제거된다 (Turner *et al.*, 1986). 사중극자에 의한 NMR 스펙트럼의 해상도 감소는 사중극자 커플링 상수(quadupolar coupling constant)로 그 크기를 나타내며, V_{zz} 가 전자기 필드 그라디언트(electric field gradient, EFG) 텐서 중 가장 값이 큰 성분, Q가 전기 사중극자 모멘트일 때, $C_q = eQV_{zz}/\hbar$ 로 나타내고 단위는 헤르츠(Hz)이다. 이로 인한 해상도 감소를 해결하기 위해 사중극자 상호작용의 2차 섭동항(perturbation term)을 제거하여 분해능을 증가시키는 triple quantum magic angle spinning (3QMAS) 방법이 고안되었다(Frydman and Harwood, 1995). 사중극자 효과를 지닌 핵종을 사중극자 핵종이라고 하며 ⁷Li (I = 3/2), ¹¹B (I = 3/2), ¹⁷O (I = 5/2), 그리고 ²⁷Al (I = 5/2) 등이 그 예에 해당한다. 붕소는 ¹⁰B와 ¹¹B 두 가지 동위 원소를 지니며 각각 자연 존재비가 약 20%, 80%이고 스핀 양자

수는 3과 2/3으로 NMR로 측정이 가능하고 사중극자 핵종에 해당한다. 자기 회전비는 각각 $4.574 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$, $13.655 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ 이다. ^{11}B 의 경우가 ^{10}B 보다 자연 존재비와 자기 회전비가 크기 때문에 신호대잡음비(signal to noise ratio)가 더 크고, 사중극자 모멘트가 각각 $0.08510^{28} \text{ m}^{-2}$, $0.04110^{28} \text{ m}^{-2}$ 로 ^{11}B 의 경우가 더 작기 때문에 사중극자 효과가 작아 NMR 스펙트럼을 획득하는 것에 있어서 더 효율적이다.

붕소는 1기압 환경에서 물질의 조성에 따라 3 또는 4배위수로 존재한다. ^{13}B 는 평면 구조를 지니기 때문에 사면체 구조인 ^{14}B 에 비해 C_q 의 값이 크게 나타난다. 결정질 물질 내의 ^{13}B 의 C_q 는 2.3-2.5 MHz이며 ^{14}B 의 C_q 는 0-0.5 MHz이다. 비정질 B_2O_3 의 ^{13}B 의 ring과 non-ring 구조는 C_q 값이 약 2.7 MHz, η 가 약 0.25으로 η 값이 0이 아니므로 붕소 주변의 EFG가 대칭에서 벗어난다는 것을 지시한다(Lee *et al.*, 2005b). 비정질 $(\text{Na}_2\text{O})_{0.5} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_{0.95}$ 의 경우 ^{13}B 의 ring과 non-ring 구조가 C_q 값은 약 2.5 MHz, η 값은 약 0.20인 것이 밝혀졌고, 이전 연구에서는 ^{14}B 의 C_q 와 η 에 대한 정보가 없지만, ^{11}B MAS NMR 스펙트럼을 통해 C_q 는 ^{13}B 보다 작고, η 는 크다는 것을 예상할 수 있다(Sen *et al.*, 1998).

^{11}B MAS NMR 분광분석

^{11}B MAS NMR 실험은 400 MHz NMR (9.4 T Varian)을 이용하였으며 128.341 MHz 라모어(Larmor) 진동수에서 3.2 mm 프로브(probe)를 사용하여 붕소 주변 원자 환경을 측정하였다. 라디오 진동수 펄스는 0.2 μs , 펄스 반복 대기 시간은 1 s를 이용하였고, 시료 회전 속도는 15.4 kHz로 조절하였다. 스펙트럼의 기준은 0.2 M H_3BO_3 수용액 내의 붕소 원자 환경을 19.6 ppm으로 하였고 스캔 반복 횟수는 B_2O_3 의 함량에 관계없이 96이다.

^{27}Al MAS NMR 분광분석 방법

^{27}Al MAS NMR 실험은 400 MHz NMR (9.4 T Varian)을 이용하였으며, 104.229 MHz 라모어 진동수에서 알루미늄 주변 원자 환경을 측정하였다. 3.2 mm 프로브를 사용하였으며 0.3 μs 의 라디오 진동수 펄스를 사용하였고 펄스 반복 대기 시간은 1 s, 시료 회전 속도는 17 kHz로 조절하였다. 스펙

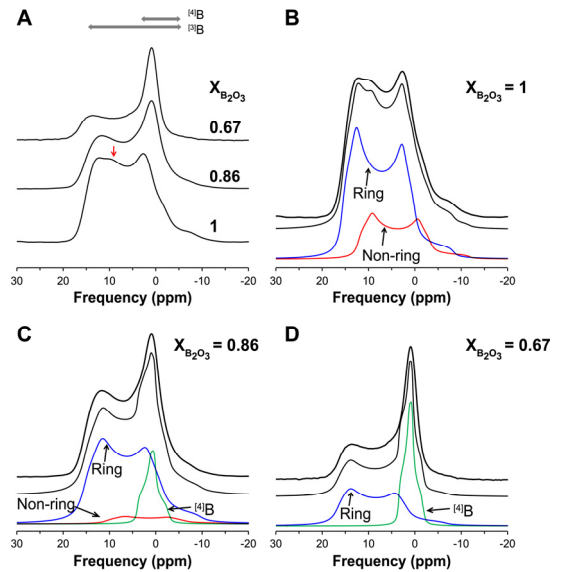


Fig. 1. (A) ^{11}B MAS NMR spectra for $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses at 9.4 T with varying mole fraction of B_2O_3 ($X_{\text{B}_2\text{O}_3}$). The red arrow refers to the peak of non-ring (^{13}B) species. (B, C, D) The simulation results [black, blue, red, and green thin lines refer to total simulation, ring (^{13}B), non-ring (^{13}B), and ^{14}B species, respectively.] and ^{11}B MAS NMR spectrum (black bold line) for the same glasses with varying $X_{\text{B}_2\text{O}_3}$ as labeled.

트럼의 기준은 0.3 M AlCl_3 수용액 내의 알루미늄 원자 환경을 0 ppm으로 하였고 스캔 반복 횟수는 Al_2O_3 의 함량에 관계없이 1248이다.

결과 및 토론

^{11}B MAS NMR 결과와 원자구조

Fig. 1A는 붕소의 함량에 따른 비정질 소듐 보레이트($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$)의 ^{11}B MAS NMR 스펙트럼으로, B_2O_3 의 함량이 증가함에 따라 ^{13}B 피크(-10~20 ppm 근처) 세기는 증가하고, 상대적으로 고유의 무질서도와 C_q 가 작아서 스펙트럼의 폭이 좁은 ^{14}B 피크(-10~5 ppm 근처) 세기는 감소한다. 이는 비정질 알칼리 보레이트에서 알칼리의 함량이 첨가됨에 따라 ^{13}B 가 붕괴되고 ^{14}B 가 증가한다는 이전 연구 결과들과 일치한다(Jellison and Bray, 1978; Lee *et al.*, 2005a; Youngman and Zwanziger,

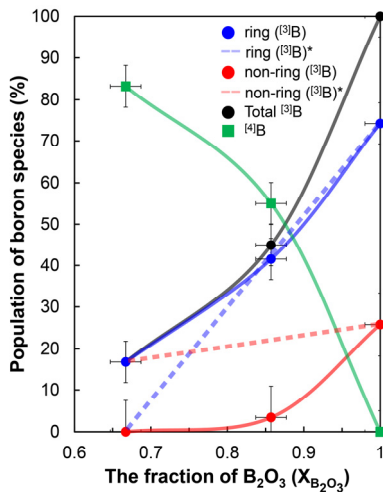


Fig. 2. The population of boron species for $Na_2O-B_2O_3$ glasses with varying $X_{B_2O_3}$. The black, blue, and red circles refer to the population of total ^{13}B , ring (^{13}B), non-ring (^{13}B) species, respectively. The green square refers to the population of ^{14}B species. The dashed blue and red lines with asterisk refer to the predicted populations of ring (^{13}B) and non-ring (^{13}B) species considering composition-induced peak shift in non-ring species. Error bar was estimated from the uncertainty in sample composition, phasing of NMR spectrum, and NMR processing conditions.

1996; Zhong and Bray, 1989).

Fig. 1B-1C는 붕소의 함량에 따른 비정질 소듐 보레이트의 ^{11}B MAS NMR 스펙트럼과 시뮬레이션 결과이다. 시뮬레이션은 사중극자 핵종의 NMR 스펙트럼을 구현하는 Q MAS 1/2 함수를 dmfit 소프트웨어를 이용하여 시행하였고, 이전 연구의 비정질 보레이트 규산염($B_2O_3-SiO_2$)의 NMR 피크 위치를 기준으로 하였다(Lee and Stebbins, 2002). 검은색 굵은 선은 ^{11}B MAS NMR 스펙트럼을, 검은색 실선은 시뮬레이션 스펙트럼의 합, 파란색 실선은 ring (^{13}B), 빨간색 실선은 non-ring (^{13}B), 그리고 초록색 실선은 ^{14}B 를 나타낸다. 비정질 보레이트의 경우 사중극자 핵종의 특징인 어긋나 모양이 잘 나타난 ^{13}B 가 관찰되고, ^{11}B MAS NMR 스펙트럼에서 non-ring (^{13}B) 구조를 나타내는 피크(빨간색 화살표, Fig. 1B)를 기준으로 하여 ring과 non-ring 구조를 분리하였다(Fig. 1B). 붕소의 함량이 감소함에 따라 ^{13}B 는 감소하는 반면 ^{14}B 가 증가하는 것이 관찰된다(Fig. 1C와 1D). 본 연구에서

이용한 NMR의 자기장 세기(9.4 T)하에서는 ^{13}B 와 ^{14}B 가 부분적으로 분리되어 있기 때문에 자세한 NMR 상수의 크기를 유추하는 데 한계가 있다. 따라서 실제 스펙트럼의 시뮬레이션 결과와 실험 스펙트럼에서 차이가 보인다. 고자기장(예 : 11.7 T 이상)에서는 두 원자 환경의 피크가 완전히 분리되지만(Lee *et al.*, 2009; Pierce *et al.*, 2010), 고자기장에서 실험을 하지 않을 경우 고해상도 이차원 ^{11}B 3QMAS NMR 실험을 통해 붕소 원자 환경의 피크를 분리할 수 있고 Lee and Lee (in preparation)에 결과가 수록될 예정이다.

Fig. 2는 ^{11}B 1D MAS NMR 스펙트럼을 시뮬레이션 하여 구한 비정질 소듐 보레이트의 B_2O_3 의 함량에 따른 붕소 주위의 원자 환경 변화를 정량적으로 보여준다. 파란색 원은 ring (^{13}B), 빨간색 원은 non-ring (^{13}B), 검은색 원은 ring과 non-ring 구조의 합, 그리고 초록색 사각형은 ^{14}B 를 나타낸다. B_2O_3 가 증가함에 따라 ^{14}B 는 $83 \pm 2\%$ ($X_{B_2O_3} = 0.67$)에서 $55 \pm 2\%$ ($X_{B_2O_3} = 0.86$), 0% ($X_{B_2O_3} = 1$)로 감소한다. ring (^{13}B) 구조는 $16 \pm 2\%$ ($X_{B_2O_3} = 0.67$)에서 $41 \pm 2\%$ ($X_{B_2O_3} = 0.86$), $74 \pm 2\%$ ($X_{B_2O_3} = 1$)로 증가하며 non-ring (^{13}B) 구조는 0% ($X_{B_2O_3} = 0.67$)에서 $3 \pm 3\%$ ($X_{B_2O_3} = 0.86$), $25 \pm 3\%$ ($X_{B_2O_3} = 1$)로 증가한다. Non-ring (^{13}B) 구조의 경우, 비정질 보레이트($X_{B_2O_3} = 1$)에 대해서만 ^{11}B MAS NMR 스펙트럼에서 피크의 세기를 관찰할 수 있었고(빨간색 화살표, Fig. 1A), 나머지 조성의 용융체에 대해서는 피크의 존재를 관찰할 수 없었기 때문에 오차 범위를 더 크게 두었다. 파란색 및 빨간색 점선에 대해서는 토의 부분에서 설명하였다.

Fig. 3A는 비정질 말린코아이트와 네펠린의 유사이원계의 ^{11}B MAS NMR 스펙트럼이다. 말린코아이트 성분(X_{Ma})이 증가할수록 ^{13}B 피크(-10~20 ppm 근처) 세기는 감소하고 ^{14}B 피크(-5~5 ppm 근처) 세기는 증가한다. 결정질 말린코아이트의 붕소는 모두 ^{14}B 이나, 비정질 말린코아이트($X_{Ma} = 1$)의 붕소는 ^{14}B 와 더불어 ^{13}B 도 존재한다. 비정질 네펠린에 B_2O_3 가 첨가된 경우($X_{Ma} = 0.25$), non-ring (^{13}B) 구조를 나타내는 피크가 관찰된다(빨간색 화살표, Fig. 3A).

Fig. 3B는 비정질 말린코아이트와 네펠린의 유사이원계의 각 ^{11}B MAS NMR 스펙트럼의 시뮬레이션 결과이다. 검은색 굵은 선은 ^{11}B MAS NMR 스펙트럼, 검은색 실선은 시뮬레이션 스펙트럼의

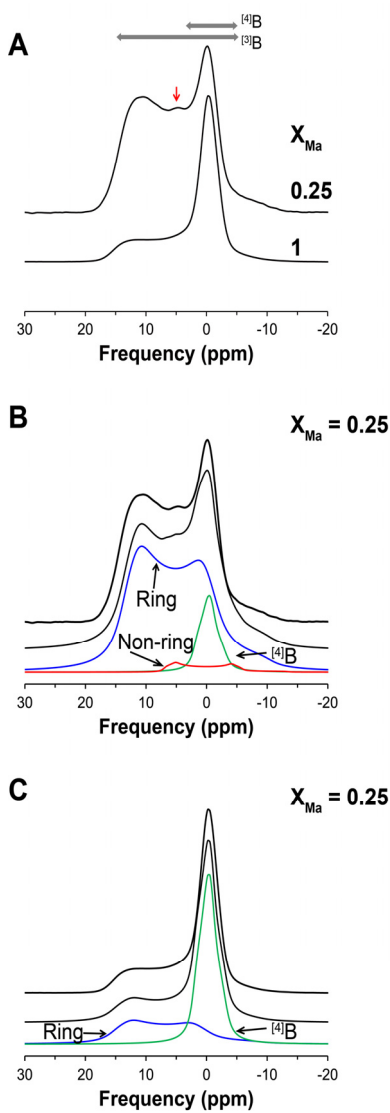


Fig. 3. (A) ^{11}B MAS NMR spectra for $\text{NaAlSiO}_4\text{-NaBSiO}_4$ glasses at 9.4 T with varying mole fraction of malinkoite component (X_{Ma}). The red arrow refers to the peak of non-ring (^{13}B) species. (B, C) The simulation results [black, blue, red, and green thin lines refer to total simulation, ring (^{13}B), non-ring (^{13}B), and ^{14}B species, respectively.] and ^{11}B MAS NMR spectrum (black bold line) for the same glasses with varying X_{Ma} as labeled.

합, 파란색은 ring (^{13}B), 빨간색은 non-ring (^{13}B), 초록색은 ^{14}B 를 나타낸다. 말린코아이트 성분이 25% ($X_{\text{Ma}} = 0.25$)일 때, ring (^{13}B) 구조는 54 ±

2%, non-ring (^{13}B) 구조는 3 ± 3%, ^{14}B 는 42 ± 2% 존재한다. 비정질 말린코아이트($X_{\text{Ma}} = 1$)에서 ring (^{13}B) 구조는 10 ± 2%, ^{14}B 는 90 ± 2% 존재한다.

이전 연구의 비정질 말린코아이트와 네펠린의 유사이원계에서 붕소와 알루미늄의 비율[= $B/(B + Al)$]이 0.20, 0.75, 0.80으로 증가할 때, non-ring (^{13}B) 구조가 10.8, 10, 0.1%로 감소하는 경향이 보고되었으나(Pierce *et al.*, 2010), 본 연구에서는 조성이 $X_{\text{Ma}} = 0.25$ 인 용융체 내 non-ring (^{13}B) 구조가 전체 붕소의 5% 미만 차지하는 것으로 추정된다. 이전 연구의 경우, 고자기장의 ^{11}B MAS NMR 스펙트럼에서 겹쳐진 ring과 non-ring 구조를 가우시안 분포 함수를 통해 추정하였고, 이는 사중극자 핵종의 특징인 어긋니 모양을 고려하지 않으므로 본 연구에서 사용한 Q MAS 1/2 함수가 사중극자 핵종인 ^{11}B 의 원자 환경을 추정하는 데 더 적합하다.

^{27}Al MAS NMR 결과와 원자구조

Fig. 4A는 비정질 말린코아이트와 네펠린의 유사이원계의 말린코아이트 성분(X_{Ma})에 따른 ^{27}Al 1D MAS NMR 스펙트럼이다. 모든 조성에 대해 알루미늄은 ^{41}Al (~60 ppm)로 존재하고 Al^{3+} 이온이 주로 네트워크 형성 양이온임을 지시한다. X_{Ma} 가 0에서 0.75로 증가함에 따라 피크 최댓값(peak maximum)의 위치가 약 56 ppm에서 55 ppm으로 변하며 조성 변화를 고려할 때 피크의 이동이 거의 없다. 고해상도 이차원 ^{27}Al 3QMAS NMR 예비 실험으로부터 약 1%의 ^{51}Al 의 존재를 확인하였으나, 9.4 T NMR로 얻는 ^{27}Al 1D MAS NMR 스펙트럼에서는 ^{41}Al 피크와 겹쳐지므로 확인이 용이하지 않다.

비정질 물질의 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼에서 피크폭의 변화는 Al 주변 원자 환경의 결합 길이, 결합각의 변화를 나타내고 따라서 무질서도의 척도가 될 수 있다(Lee and Stebbins, 1999; Park and Lee, 2014). Fig. 4B는 비정질 말린코아이트와 네펠린의 유사이원계의 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)으로, 비정질 네펠린($X_{\text{Ma}} = 0$)에서 FWHM은 27 ± 1 ppm에서 말린코아이트 성분이 첨가됨에 따라 급격히 감소하여 X_{Ma} 가 0.25 이상에서는 21 ± 1 ppm 값을 지니고 더 이상 감소하는 경향성을 보이

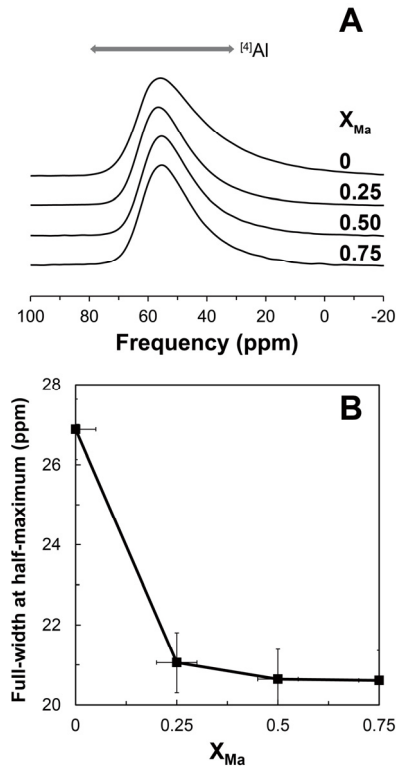


Fig. 4. (A) ^{27}Al MAS NMR spectra for NaAlSiO_4 - NaBSiO_4 glasses at 9.4 T with varying mole fraction of malinkoite component (X_{Ma}). (B) Peak widths (full-width at half-maximum, FWHM) of ^{141}Al in ^{27}Al MAS NMR spectra for the same glasses at 9.4 T with varying (X_{Ma}). Error bar was estimated from the uncertainty in sample composition, phasing of NMR spectrum, and NMR processing conditions.

지 않는다. 이는 네펠린 용융체에 붕소가 첨가되면서 알루미늄 주위의 무질서도가 감소할 가능성과 더불어 붕소의 함량이 증가함에 따른 ^{141}Al 의 C_q 값의 감소를 지시한다.

비정질 소듐 보레이트 및 붕소를 포함한 다성분계 규산염 용융체의 조성에서 ^{13}B 의 위상 구조(ring/non-ring)의 ^{11}B NMR 화학 이동 값 혹은 피크 위치 변화 및 정량 분석

특정 원자 환경에 해당하는 NMR 화학 차폐값은 체계적인 조성의 변화를 통한 NMR 분광분석 스펙트럼의 변화로부터 구하고 있고, 필요한 경우 양자 계산을 이용하여 NMR 화학적 이동을 규명

하여 필요한 정보를 획득한다. 붕소가 함유된 비정질 물질의 경우, 본 실험에서와 같이 체계적인 조성의 변화[예 : B/Na 또는 $\text{NaBSiO}_4/(\text{NaBSiO}_4 + \text{NaAlSiO}_4)$]와 기존에 알려진 붕소 원자 환경의 화학적 차폐값을 이용하여 본 조성에서의 ring과 non-ring 구조의 피크 위치를 구하고 정량적인 정보를 획득하였다. 여기서 구한 값은 이론적인 방법으로 검증이 필요하나, 비정질 보레이트의 경우 2차원의 ring 구조를 분자동력학(molecular dynamics, MD) 시뮬레이션 등 계산을 통해 생성하는 것이 어려워 계산 결과가 실험 결과를 뒷받침하지 못한다(Ferlat *et al.*, 2008; Kilymis *et al.*, 2016). 최근 연구에서는 비정질 소듐 보레이트 규산염($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)이 1기압 환경에서 ring (^{13}B) 구조가 약 5%만 존재한다고 MD 시뮬레이션을 통해 밝혔고 실험 결과(~60-85%)와 다른 이유에 대해 양자 계산 수행시, 실험에서는 구현할 수 없는 빠른 냉각 속도(5×10^{12} K/s) 때문에 ring (^{13}B) 구조가 형성될 수 없다고 제시하였지만 MD 시뮬레이션을 통해 ring 구조를 생성하는 것에는 어려움이 있다고 밝혔다(Kilymis *et al.*, 2016). 따라서 이전의 피크 위치로부터 유추한 ring과 non-ring 구조의 상대적인 양에 큰 오차가 존재함을 지시한다. 따라서 NMR 분광분석을 통해 얻은 비정질 소듐 보레이트의 붕소 원자 환경의 정량적인 분석을 위해 NMR 피크 위치를 규명하는 추후 연구가 필요하다.

본 연구의 비정질 소듐 보레이트의 ^{11}B MAS NMR 스펙트럼의 시뮬레이션 결과는 이전 비정질 보레이트 규산염의 NMR 피크 위치(Lee and Stebbins, 2002)를 따른 것으로, B_2O_3 의 함량이 많아짐에 따라 non-ring (^{13}B) 구조가 증가하고 ring (^{13}B) 구조가 감소한다고 결론지었다. 즉, Na_2O 가 많아짐에 따라 non-ring이 먼저 사라지고 ring이 남는다고 할 수 있는데 ring 구조는 그 구조를 유지하기 매우 어렵기 때문에 Na_2O 의 존재에 의해 구조가 붕괴될 가능성이 크다. 조성에 따라 ring 및 non-ring 구조의 생성 및 소멸이 아니라 ring 구조는 소멸하고, non-ring 구조의 NMR 피크 위치가 ring 구조의 피크 위치로 이동하는 것으로 비정질 소듐 보레이트의 붕소 원자 환경을 설명할 수 있는 가능성을 제시한다. 이를 나타낸 것이 Fig. 2의 파란색[ring (^{13}B)]과 빨간색[non-ring (^{13}B)] 점선으로, 비정질 소듐 보레이트에서 B_2O_3 의 함량이 감소함에 따라 ring 구조가 급격히 감소하고, non-ring 구조는 감소 폭이 작은 것을 보여준다. 이

에 대한 실험 및 계산 결과는 Lee and Lee (in preparation)에 수록될 예정이다.

결 론

본 연구에서는 비정질 소듐 보레이트와 비정질 말린코아이트와 네펠린의 유사이원계의 붕소의 함량에 따른 원자 구조를 ^{11}B 및 ^{27}Al MAS NMR 분광분석을 통해 규명하였다. 비정질 소듐 보레이트의 ^{11}B MAS NMR 스펙트럼의 결과는 B_2O_3 가 증가할수록 ^{13}B 는 증가하고 ^{14}B 는 감소하는 것을 보여주며, 시뮬레이션을 통해 각 원자 환경의 정량 분석을 하였다. 본 연구에서 이용한 NMR의 자기장 세기(9.4 T)하에서는 ^{13}B 와 ^{14}B 의 피크가 부분적으로만 분리되므로, ^{11}B MAS NMR 스펙트럼을 통해 ^{13}B 의 위상 구조(ring과 non-ring)를 규명하는데 어려움이 있어 추후 고자기장-고해상도 이차원 ^{11}B 3QMAS NMR 실험이 필요하다. 이를 통해, 비정질 소듐 보레이트에서 붕소의 함량에 따른 붕소 원자 환경을 정량화하여 거시적인 성질(예 : 점성도) 변화에 대한 원자 단위의 기작을 제공할 수 있을 것으로 보인다. 비정질 말린코아이트와 네펠린의 유사이원계의 ^{11}B MAS NMR 스펙트럼에서 X_{Ma} 가 증가할수록 ^{13}B 는 감소하는 반면 ^{14}B 는 증가하였고, 결정질 말린코아이트에서 붕소는 ^{14}B 로만 존재하지만 비정질 말린코아이트에서는 ^{14}B 와 더불어 ^{13}B 도 존재한다는 것이 관찰되었다. ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼에서 붕소의 함량에 관계없이 알루미늄은 모두 ^{41}Al 로 존재하였고, 네펠린 용융체에 B_2O_3 가 첨가되면 FWHM이 감소하는 것이 관찰되었다. 이는 붕소의 존재가 알루미늄 주변의 무질서도를 감소시키는 것을 지시한다. 본 연구의 ^{11}B 1D MAS NMR 스펙트럼으로는 ^{13}B 의 위상 구조 변화를 관찰하기 어려우므로 붕소의 함량에 따른 다성분계 규산염 물질의 용해 거시적 성질에 대한 정보를 제공하는 네트워크 결합에 관한 정보를 얻기 위해 ^{17}O 3QMAS NMR 실험이 추후에 필요하며, 이를 통해 붕소를 포함한 다성분계 규산염 용융체의 붕소의 함량에 따른 용해 속도의 미시적인 기작을 설명할 수 있을 것으로 보인다.

사 사

본 연구는 한국연구재단(2014-053-046)의 지원으로 수행되었습니다. 시료합성에 도움을 준 박선영 연구원과 9.4 T에서의 ^{27}Al NMR 실험을 도와준 김효임 연구원께

감사를 드리며 사독을 해주신 익명의 심사위원분들과 김진욱 편집장님께도 깊이 감사드립니다.

REFERENCES

Bartels, A., Behrens, H., Holtz, F., Schmidt, B.C., Fechtelkord, M., Knipping, J., Crede, L., Baasner, A., and Pukallus, N. (2013) The effect of fluorine, boron and phosphorus on the viscosity of pegmatite forming melts. *Chemical Geology*, 346, 184-198.

Bray, P.J. (1985) Nuclear magnetic resonance studies of glass structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73, 19-45.

Dingwell, D., Knoche, R., Webb, S., and Pichavant, M. (1992) The effect of B_2O_3 on the viscosity of haplogranitic liquids. *American Mineralogist*, 77, 457-461.

Du, L.-S. and Stebbins, J.F. (2003a) Nature of silicon-boron mixing in sodium borosilicate glasses: a high-resolution ^{11}B and ^{17}O NMR study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 10063-10076.

Du, L.-S. and Stebbins, J.F. (2003b) Site preference and Si/B mixing in mixed-alkali borosilicate glasses: a high-resolution ^{11}B and ^{17}O NMR study. *Chemistry of materials*, 15, 3913-3921.

Ellison, A.J. and Navrotsky, A. (1989) Thermochemistry and structure of model waste glass compositions, *MRS Proceedings*. Cambridge Univ Press.

Ferlat, G., Charpentier, T., Seitsonen, A.P., Takada, A., Lazzeri, M., Cormier, L., Calas, G., and Mauri, F. (2008) Boroxol rings in liquid and vitreous B_2O_3 from first principles. *Physical review letters*, 101, 065504.

Frydman, L. and Harwood, J.S. (1995) Isotropic spectra of half-integer quadrupolar spins from bidimensional magic-angle spinning NMR. *Journal of the American Chemical Society*, 117, 5367-5368.

Hwang, S.J., Fernandez, C., Amoureux, J.P., Cho, J., Martin, S.W., and Pruski, M. (1997) Quantitative study of the short range order in B_2O_3 and B_2S_3 by MAS and two-dimensional triple-quantum MAS ^{11}B NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 8, 109-121.

Jellison, G.E. and Bray, P.J. (1978) A structural interpretation of B-10 and B-11 NMR spectra in sodium borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 29, 187-206.

Kilymis, D., Delaye, J.-M., and Ispas, S. (2016) Nanoindentation of the pristine and irradiated forms of a sodium borosilicate glass: insights from molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical*

- Physics, 145, 044505.
- Konijnendijk, W.L. and Stevels, J.M. (1975) The structure of borate glasses studied by Raman scattering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 18, 307-331.
- Lee, A.C. and Lee, S.K. Atomistic origins of the transport properties of multicomponent borosilicate glasses: Insights from high-resolution solid-state NMR. In preparation.
- Lee, S.K., Eng, P.J., Mao, H.-K., Meng, Y., Newville, M., Hu, M.Y., and Shu, J. (2005a) Probing of bonding changes in B_2O_3 glasses at high pressure with inelastic X-ray scattering. *Nature Materials*, 4, 851-854.
- Lee, S.K., Kim, H.N., Lee, B.H., Kim, H.-I., and Kim, E.J. (2009) Nature of chemical and topological disorder in borogermanate glasses: insights from B-11 and O-17 solid-State NMR and quantum chemical calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114, 412-420.
- Lee, S.K., Mibe, K., Fei, Y., Cody, G.D., and Mysen, B.O. (2005b) Structure of B_2O_3 glass at high pressure: a B-11 solid-state NMR study. *Physical review letters*, 94, 165507.
- Lee, S.K., Musgrave, C.B., Zhao, P., and Stebbins, J.F. (2001) Topological disorder and reactivity of borosilicate glasses: quantum chemical calculations and ^{17}O and ^{11}B NMR study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 12583-12595.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (1999) The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 84, 937-945.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (2002) Extent of intermixing among framework units in silicate glasses and melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 303-309.
- Levitt, M.H. (2001) Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance. John Wiley & Sons.
- Lide, D.R. (2008) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th ed. Journal of the American Chemical Society, 130, 382-382.
- Mackenzie, K.J. and Smith, M.E. (2002) Multinuclear solid-state nuclear magnetic resonance of inorganic materials. Elsevier.
- Morgan, G.B. and London, D. (1989) Experimental reactions of amphibolite with boron-bearing aqueous fluids at 200 MPa: implications for tourmaline stability and partial melting in mafic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 102, 281-297.
- Palme, H. and O'Neill, H.S.C. (2003) Cosmochemical estimates of mantle composition. *Treatise on geochemistry*, 2, 1-38.
- Park, S.Y. and Lee, S.K. (2009) Probing Atomic Structure of Quarternary Aluminosilicate Glasses using Solid-state NMR. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 22, 343-352.
- Park, S.Y. and Lee, S.K. (2014) High-resolution solid-state NMR study of the effect of composition on network connectivity and structural disorder in multi-component glasses in the diopside and jadeite join: implications for structure of andesitic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 147, 26-42.
- Park, S.Y. and Lee, S.K. (2015) A Solid-state ^{27}Al MAS and ^{31}P MAS NMR Study of Basaltic and Phonolitic Silicate Glasses. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 28, 61-69.
- Pichavant, M. (1983) Melt-fluid interaction deduced from studies of silicate- B_2O_3 - H_2O systems at 1 kbar. *Bulletin de Mineralogie*, 106, 201-211.
- Pierce, E.M., Reed, L.R., Shaw, W.J., McGrail, B.P., Icenhower, J.P., Windisch, C.F., Cordova, E.A., and Broady, J. (2010) Experimental determination of the effect of the ratio of B/Al on glass dissolution along the nepheline ($NaAlSi_3O_8$)-malinkoite ($Na_2Si_2O_7$) join. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 2634-2654.
- Sen, S., Xu, Z. and Stebbins, J.F. (1998) Temperature dependent structural changes in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: high-resolution ^{11}B , ^{29}Si and ^{27}Al NMR studies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 226, 29-40.
- Turner, G.L., Smith, K.A., Kirkpatrick, R.J., and Oldfield, E. (1986) Boron-11 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of borate and borosilicate minerals and a borosilicate glass. *Journal of Magnetic Resonance* (1969) 67, 544-550.
- Youngman, R.E., Haubrich, S.T., Zwanziger, J.W., Janicke, M.T., and Chmelka, B.F. (1995) Short-and intermediate-range structural ordering in glassy boron oxide. *Science*, 269, 1416.
- Youngman, R.E. and Zwanziger, J.W. (1996) Network modification in potassium borate glasses: structural studies with NMR and Raman spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 16720-16728.
- Zhong, J. and Bray, P.J. (1989) Change in boron coordination in alkali borate glasses, and mixed alkali effects, as elucidated by NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 111, 67-76.

Received September 6, 2016, Revised September 20, 2016, Accepted September 26, 2016, Associate Editor: Ki Duk Kwon