

## 근적외선흡수스펙트르에 의한 산화그래핀물분산액에서의 수소결합상태해석

리영우, 변영희

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《수학, 물리학, 화학, 생물학과 같은 기초과학부문에서 과학기술발전의 원리적, 방법론적기초를 다져나가면서 세계적인 연구성과들을 내놓아야 합니다.》

상내부와 상경계면, 전극계면에 있는 물분자들과 각종 무기염들이 풀려있는 수화층에 있는 물분자들의 수소결합상태는 서로 다르다. 각이한 상태에 놓여있는 액체에서 수소결합상태를 물분자의 평균수소결합수[1], 비수소결합도[4, 5], 염효과파라미터[6]와 같은 량들을 결정하여 해석하고있다. 그런데 이러한 량들은 주로 라만스펙트르로부터 결정하며 근적외선흡수스펙트르를 리용한 연구결과는 발표된것이 적다.

산화그래펜은 변두리와 기저면에 에폭시기( $-O-$ ), 히드록실기( $-OH$ ), 케톤기( $>C=O$ ), 카르복실기( $-COOH$ )와 같은 함산소기능단을 가지고있는것으로 하여 물에 잘 분산된다.

산화그래펜물분산액의 광학적 및 전기적기능에 대한 연구[7]는 많이 진행되였지만 산화그래펜의 수화에 대한 연구는 매우 적게 진행되였다.

우리는 근적외선흡수스펙트르에 의하여 물분자의 수소결합수분포와 평균수소결합수, 비수소결합도, 염효과파라미터를 결정하여 산화그래펜이 물분자의 수소결합상태에 주는 영향과 산화그래펜/물계면에서 물분자의 수소결합상태를 해석하였다.

### 실험 방법

산화그래펜(GO)물분산액은 두단계산화법으로 제조한 나노GO(평균립도 74.8nm, 그래펜층수 4~5)를 증류수에 분산(0.2질량%)시켜 얻었다. 이때 분산액의 색은 밤색이다.

증류수와 산화그래펜물분산액의 근적외선흡수스펙트르는 적외선분광기(《SPECORD 61NIR》)로 측정하였다. 파수정확도는  $\pm 5\text{cm}^{-1}$ , 온도정확도는  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 이다.

### 실험결과 및 고찰

증류수와 GO물분산액, GO수화층에서 수소결합수분포결정 증류수와 GO물분산액의 근적외선흡수스펙트르모양은 온도에 따라 거의 변하지 않는다.

증류수의 근적외선흡수스펙트르는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 증류수의 근적외선흡수스펙트르에서는 등흡수점이 나타나며 온도가 높아짐에 따라 스펙트르전체가 높은 파수쪽으로 약간씩 이동한다는것을 알수 있다.

증류수의 근적외선흡수스펙트르를 기준으로 하여 GO물분산액의 근적외선흡수스펙트르를 해석하였다.

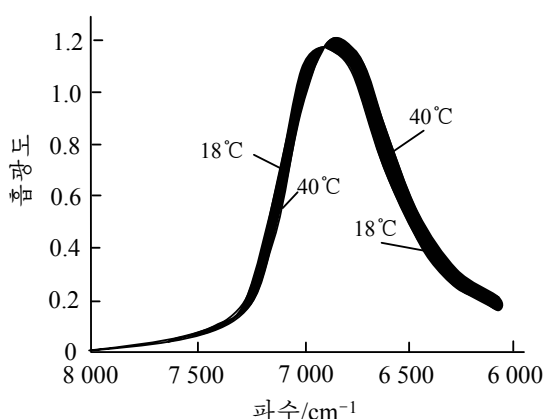


그림 1. 증류수의 근적외선 흡수스펙트럼

래는 DDAA, DDA, DAA, DA, DD, AA, D, A 및 자유상태(수소결합에 참가하지 않은 상태)로서 모두 9가지이다. 여기서 D는 주목하는 물분자가 수소결합에 프로톤을 제공하는 경우이고 A는 산소원자가 다른 물분자의 프로톤을 받아들여 수소결합을 형성하는 경우이다.

증류수, GO물분산액, GO/물계면(GO수화층)에서 물분자의 수소결합상태의 차이를 구체적으로 해석하기 위하여 측정된 근적외선 흡수스펙트럼을 5개의 부분봉우리로 분해하고 수소결합수가 각이한 물분자들의 함량을 결정하였다.[1]

18°C에서 측정한 증류수, GO물분산액, GO수화층의 흡수스펙트럼분해결과는 그림 2와 같다. 여기서 부분봉우리들의 분해는 물분자의 라만스펙트럼의 봉우리분해결과[4, 5]를 참고로 하였다.

물에서 1개 물분자의 가능한 수소결합형

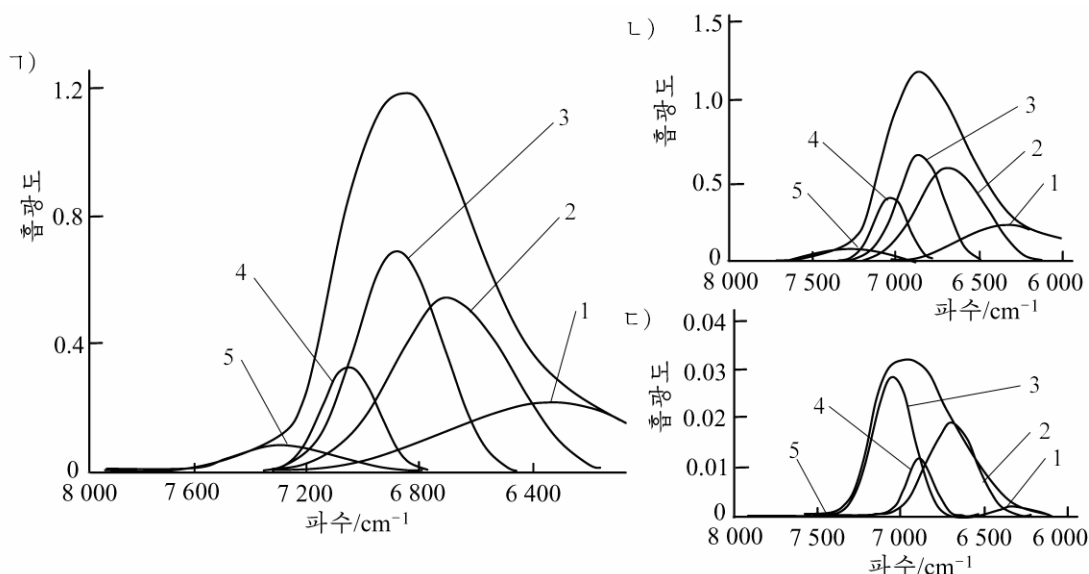


그림 2. 증류수(가)와 GO물분산액(나), GO수화층(다)의 흡수스펙트럼분해결과  
1-DDAA, 2-DAA, 3-DA, 4-D, 5-비결합OH

라만스펙트럼의 5개 부분봉우리에 대한 수소결합형태는 DDAA( $3\ 018\text{cm}^{-1}$ ), DDA 또는 DAA( $3\ 223\text{cm}^{-1}$ ), DD, AA 또는 DA( $3\ 393\text{cm}^{-1}$ ), D 또는 A( $3\ 506\text{cm}^{-1}$ ), 비결합OH( $3\ 624\text{cm}^{-1}$ )이다. 라만스펙트럼에서 OH신축진동흡수띠에는 대칭신축진동과 비대칭신축진동이 거의 겹쳐있고  $6\ 000\sim 8\ 000\text{cm}^{-1}$  영역에서 신축진동들의 결합진동흡수띠가 나타나므로 근적외선 흡수스펙트럼을 DDAA( $6\ 324\text{cm}^{-1}$ ), DAA( $6\ 698\text{cm}^{-1}$ ), DA( $6\ 880\text{cm}^{-1}$ ), D( $7\ 050\text{cm}^{-1}$ ), 비결합OH( $7\ 284\text{cm}^{-1}$ )로 분해할 수 있다.

따라서 DDAA, DAA, DA, D, 비결합OH의 부분봉우리들의 면적은 수소결합수가 각각 4, 3, 2, 1, 0인 물분자들의 몫을 보여준다.

증류수의 근적외선흡수스펙트럼면적에 대한 매개 부분봉우리면적의 비로 물분자들의 상대함량(%)을 결정하고 각각  $S_4$ ,  $S_3$ ,  $S_2$ ,  $S_1$ ,  $S_0$ 으로 표시하였다.

GO수화층의 수화스펙트럼은 증류수와 GO물분산액의 차스펙트럼으로부터 얻는다.[2, 3]

GO수화층의 수화스펙트럼은 그림 3과 같다.

그림 3에서 GO수화층의 수화스펙트럼에는 용질의 결면과 물사이의 호상작용으로 하여 변화된 물의 수소결합상태가 반영되어 있다.

증류수와 GO물분산액, GO수화층의 근적외선흡수스펙트럼을 5개의 부분봉우리로 분해하고 물분자들의 상대함량( $S_0 \sim S_4$ ), 평균수소결합수  $n_{HB}((S_1+2S_2+3S_3+4S_4)/100)$ 와 비수소결합도  $DNHB(S_0+S_1)$ 를 계산한 결과는 표와 같다.

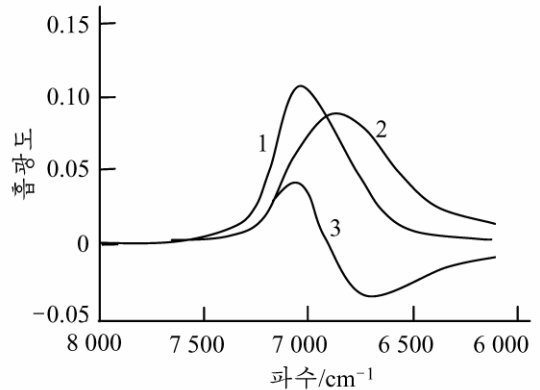


그림 3. GO수화층의 수화스펙트럼  
1-수화스펙트럼, 2-용매화체적스펙트럼,  
3-차스펙트럼

표. 물분자들의 상대함량(%)과 평균수소결합수, 비수소결합도계산결과(18℃)

시료	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	DNHB	$n_{HB}$
증류수	5.4	10.4	32.2	34.3	17.7	15.8	2.48
GO물분산액	5.4	13.4	29.9	35.0	16.3	18.8	2.43
GO수화층	2.0	24.7	27.2	44.0	2.1	26.7	2.19

표에서 보는바와 같이 낮은 온도에서 증류수와 GO물분산액에서 수소결합상태의 차이가 거의 없지만 GO수화층에서는 크게 차이난다는것을 알수 있다. GO수화층에는 증류수와 GO물분산액에서보다 수소결합수가 4인 물분자는 거의 없고 수소결합수가 1인 물분자의 상대함량이 많다. 이것은 GO에 있는 함산소기능단들의 높은 수화능력과 관련된다 고 볼수 있다.

증류수와 GO물분산액에서의 수소결합상태의 변화 온도에 따르는 증류수와 GO물분산액에서의 물분자의 상대함량 및 평균수소결합수변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 증류수와 GO물분산액에서  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_4$ , 평균수소결합수변화는 온도에 따라 동일한 경향성을 가지지만  $S_2$ ,  $S_3$ 의 변화는 서로 차이난다. 즉 증류수에서는 수소결합수가 2인 물분자(DA)의 상대함량( $S_2$ )변화가 작지만 GO물분산액에서는 25~26℃에서 급격히 작아졌다가 다시 커진다. 그리고 증류수에서는 수소결합수가 3인 물분자(DDA)의 상대함량( $S_3$ )이 서서히 감소하지만 GO물분산액에서는 반대로 증가하다가 26℃이상에서 감소한다. 이것은 이 온도구간에서 GO의 구조상변화가 일어날수 있다는것을 보여준다.

이상의 결과로부터 GO가 물에 매우 적게 분산되었지만 물에서의 수소결합들을 일정하게 파괴하여 평균수소결합수를 감소시킨다는것을 알수 있다.

GO수화층에서의 수소결합상태의 변화 선행연구[6]에서는 상계면에서와 상내부에서 물의 구조상차이를 정량적으로 평가하기 위하여 다음과 같은 식을 제기하였다.

$$S_{DDAA} = ((I_{DDAA})_i - (I_{DDAA})_b) / (I_{DDAA})_b \quad (1)$$

$$S_{DA} = ((I_{DA})_i - (I_{DA})_b) / (I_{DA})_b \quad (2)$$

여기서  $I_{DDAA}$ ,  $I_{DA}$ 는 라만스펙트르에 의하여 결정된 DDAA 또는 DA부분봉우리의 세기, 첨수  $i$ ,  $b$ 는 상계면 및 상내부를 표시한다.

용질이 있을 때와 없을 때 지적된 봉우리의 상대적세기변화를 나타내는 파라미터  $s$ 를 열효과파라미터라고 한다.

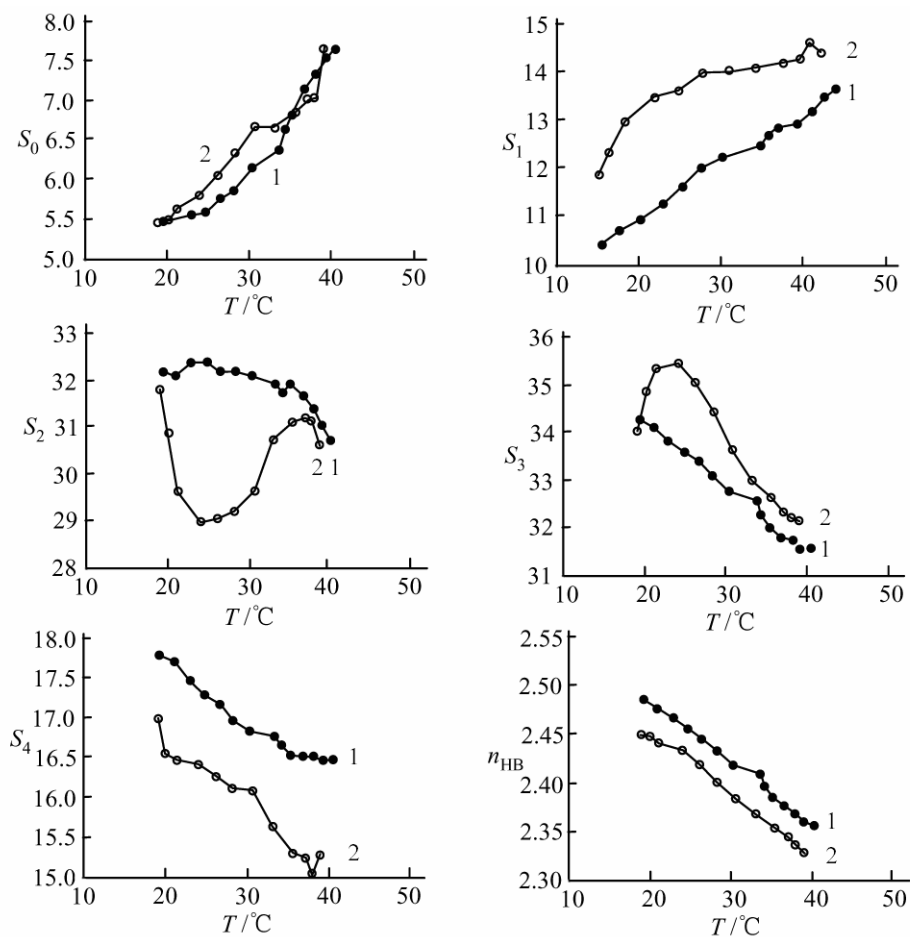


그림 4. 온도에 따르는 증류수(1)와 GO물분산액(2)에서의 물분자의 상대함량과 평균수소결합수변화

증류수, GO물분산액, GO수화층의 근적외선흡수스펙트르로부터 증류수를 기준으로 하여 GO물분산액과 GO수화층에 대한 열효과파라미터  $s$ 를 결정하였다. 이때 DDAA와 DA부분봉우리의 면적과 비수소결합도(DNHB), 평균수소결합수( $n_{HB}$ )를 이용하였으며 이 파라미터들을  $s_{DDAA}$ ,  $s_{DA}$ ,  $s_{DNHB}$ ,  $s_{n_{HB}}$ 로 표시하였다.

GO물분산액과 GO수화층에서 온도에 따르는 열효과파라미터변화는 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 GO에 의한 물구조파괴효과는 GO물분산액전체에서는 크게 나타나지 않지만 GO수화층에서는 아주 크게 나타나며 온도에 따라 그 효과가 서로 다르게 나타난다. 즉 GO수화층에서 물분자의 평균수소결합수에 기초한 파라미터( $s_{n_{HB}}$ )는  $\pm 0.2$ 범위에서 변하는데 이것은 이 온도구간에서 GO/물계면에 있는 물분자들의 평균수소결합수가 증류수의 평균수소결합수의  $\pm 20\%$ 범위에서 변한다는것을 의미한다.

이러한 변화는 다른 무기염들의 수화와는 달리 GO의 수화가 물과 GO사이의 정전기적 호상작용만이 아니라 GO에 들어있는 함산소기능단들과 물분자사이의 수소결합에 의하여 일어나며 GO의 구조가 온도에 따라 변화되기때문이다.

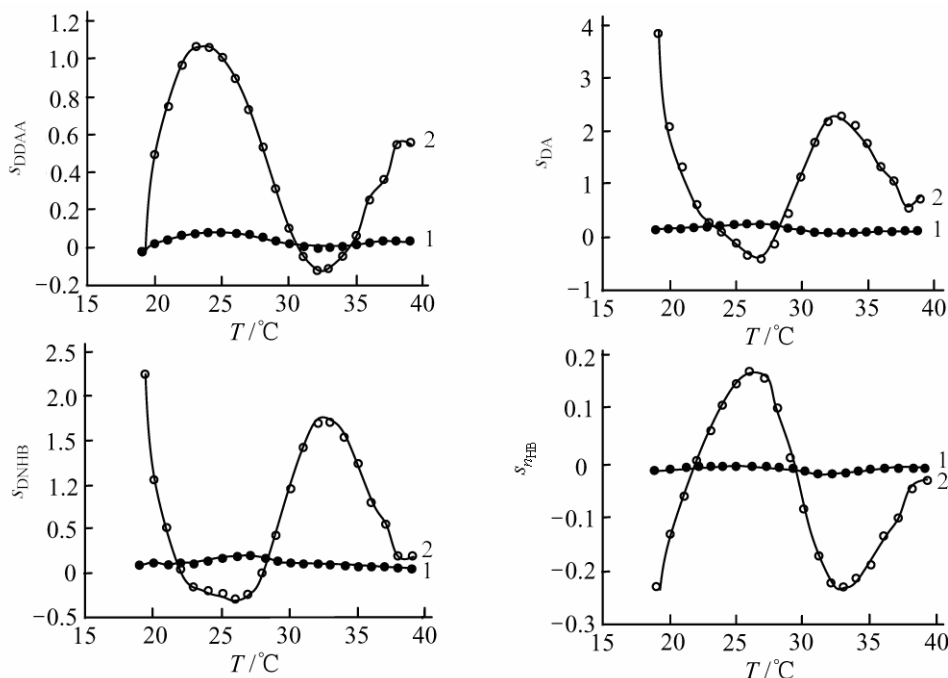


그림 5. GO물분산액(1)과 GO수화층(2)에서 온도에 따르는 열효과파라미터의 변화

## 맺는 말

증류수와 산화그래핀물분산액에서 물분자들의 수소결합상태의 차이를 근적외선 흡수 스펙트럼에 의하여 고찰하였다. 산화그래핀물분산액에서 수소결합상태는 증류수와 거의 비슷하지만 산화그래핀/물계면에 있는 물분자들의 수소결합상태는 증류수와 크게 차이나며 이 차이는 온도에 따라 커진다. 온도가 18~40°C로 변할 때 계면에서 물분자들의 평균수소결합수는 증류수에 비해  $\pm 20\%$ 범위에서 변화된다.

## 참고 문헌

- [1] 김일성 종합대학학보(자연과학), 55, 9, 118, 주체98(2009).
- [2] 김일성 종합대학학보(자연과학), 33, 3, 66, 1987.
- [3] 김일성 종합대학학보(자연과학), 35, 7, 65, 1989.
- [4] Giuseppe Pezzottia et al.; Chemical Physics, 463, 120, 2015.
- [5] Hsiao-Chien Chen et al.; J. ACS Nano, 8, 2704, 2014.
- [6] S. Dewan et al.; J. Phys. Chem. Lett., 4, 1977, 2013.
- [7] T. K. Ekanayaka et al.; Carbon, 123, 283, 2017.

## **Analysis of Hydrogen Bond State in Graphene Oxide Dispersion in Water by Near Infrared Absorption Spectrum**

*Ri Yong U, Pyon Yong Hui*

We considered the difference of hydrogen bond state of water molecules in the distilled water and the graphene oxide(GO) dispersion in water by the temperature-dependent near infrared absorption spectrum. There is very little difference of hydrogen bond state of water molecules between the distilled water and the GO dispersion in water. But hydrogen bond state of water molecules in GO/water interface greatly differs with that in distilled water, and this difference gets greater with increasing temperature.

Keywords: graphene oxide dispersion, hydrogen bond, near infrared spectrum