

물 및 산화그래핀물분산액에서 수소결합평형에 대한 연구

리영우, 정승호, 변영희

산화그래핀(GO)은 그래핀합성의 중간체로뿐만아니라 그 자체의 친수성으로 하여 여러 가지 기능성복합재료의 제조에 리용된다. GO에 있는 합산소기능단들은 GO가 물과 극성 및 무극성유기용매에도 안정하게 분산되게 하며 이렇게 형성된 수용성GO분산액들은 액정의 성질과 빛전자적특성 및 구조적변색성을 나타낸다.[2] GO물분산액의 다양한 성질에 대한 연구[3]는 많이 진행되었지만 분산의 원인으로 되는 물과 GO의 호상작용에 대한 연구[4]는 발표된것이 적다.

우리는 온도의존근적외선흡수스펙트르를 리용하여 물과 GO물분산액에서 수소결합평형구조와 평형상수, 평균수소결합에네르기와 평균엔트로피에 대하여 연구하였다.

실험 방법

GO물분산액은 두단계산화법에 의하여 제조된 나노GO(평균립도 74.8nm, 그래핀층수 4~5)분말을 증류수에 초음파분산(0.2질량%)시켜 얻었다. 이때 분산액의 색은 갈색이다. 증류수와 GO물분산액의 근적외선흡수스펙트르는 적외선분광기(《SPECORD 61NIR》)로 $6\,000\sim8\,000\text{cm}^{-1}$ 영역에서 온도를 $16\sim40^\circ\text{C}$ 로 서서히 변화시키면서 측정하였다. 파수의 정확도는 $\pm 5\text{cm}^{-1}$, 온도의 정확도는 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 이다.

실험결과 및 고찰

먼저 물과 GO물분산액의 온도의존근적외선흡수스펙트르들을 반복최소두제곱에 의한 다변수곡선분해(MCR-ALS)법[5]으로 각각 쌍선형분해하여 물분자집단들의 농도와 순스펙트르를 결정하였다. 다음 물과 GO물분산액의 순스펙트르로부터 수소결합평형구조를 해석하였으며 물분자집단들의 농도로부터 수소결합평형상수를 구한 다음 평형상수의 온도의

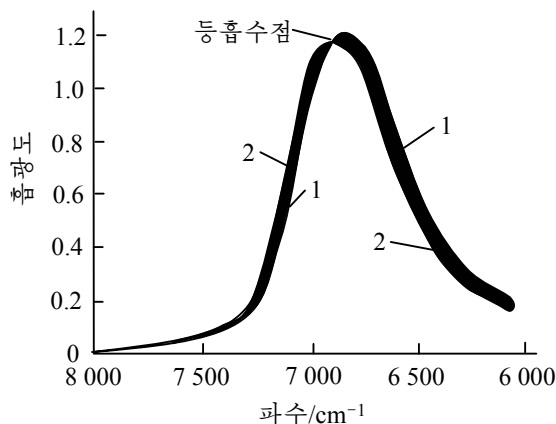


그림 1. 물의 온도의존근적외선흡수스펙트르
1, 2는 온도가 각각 16.4, 40.4°C인 경우

존성으로부터 수소결합과피엔탈피(평균수소결합에네르기)와 평균엔트로피를 결정하였다.

온도의존근적외선흡수스펙트르의 쌍선형분해 물과 GO물분산액의 온도의존근적외선흡수스펙트르들은 측정한 온도구간에서 큰 차이가 없다. 물의 온도의존근적외선흡수스펙트르는 그림 1과 같다.

물과 GO물분산액의 온도의존근적외선흡수스펙트르들은 다같이 하나의 등흡수점을 가진다. 이것은 물안에 수소결합상태가 다른 두가지 부류의 물분자집단(물클라스터들의 모임)이 있으며 이것들이 열역학적으로 평형상태에 있다는것을 의미한다.

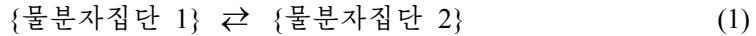


그림 1에서 보는바와 같이 온도가 높아지면 스펙트르전체가 높은 파수쪽으로 약간씩 이동한다. 이것은 온도가 높아짐에 따라 물분자들사이의 일부 수소결합들이 파괴되면서 평형상태에서 물분자집단들의 농도가 달라지기때문이다. 즉 온도가 높아짐에 따라 물분자집단 1의 농도는 감소하고 물분자집단 2의 농도는 증가한다고 볼수 있다.

물에서의 수소결합평형은 1가액체알콜(부타놀, 옥타놀 등)에서의 수소결합평형과 완전히 구별된다. 알콜에서는 1개의 분자안에 1개의 OH⁻기가 있으므로 2개의 수소결합이 가능하지만 그것들이 탄소사슬에 의하여 립체장애를 받기때문에 수소결합한 OH⁻기와 수소결합하지 않은 OH⁻기들의 신축진동흡수띠들이 명백히 분리된다. 그러나 물분자에서는 4개의 수소결합이 가능하므로 수소결합한 OH⁻기와 수소결합하지 않은 OH⁻기들의 신축진동흡수띠들이 잘 분리되지 않는다. 그러므로 식 (1)은 각이한 수소결합을 이룬 2개의 물분자집단들이 평형을 이루고있다는것을 의미한다.

측정한 온도의존근적외선흡수스펙트르로부터 매 온도에서 평형에 놓여있는 물분자집단들의 농도(매 집단안에 들어있는 OH⁻기의 농도)와 그것들의 수소결합구조를 알자면 측정한 온도의존근적외선흡수스펙트르를 쌍선형분해하여 물분자집단들의 농도를 나타내는 농도행렬과 수소결합구조를 나타내는 순스펙트르행렬을 구해야 한다. 먼저 온도의존근적외선흡수스펙트르로부터 자료행렬 $D=\{d_{ij}\}$ 를 구성한다. 여기서 d_{ij} 는 i 번째 온도, j 번째 파수에서의 흡광도이다. 이 자료행렬을 다음과 같이 쌍선형분해한다.

$$D=CS^T+E \quad (2)$$

여기서 C 는 매 온도에서 평형에 놓여있는 두 물분자집단의 농도행렬, S^T 는 물분자집단들에서 수소결합구조를 나타내는 순스펙트르행렬, E 는 오차행렬이다.

이것은 하나의 자료행렬 D 로부터 2개의 미지행렬 C 와 S 를 구하는 문제로서 다음과 같은 반복최소두제곱에 의한 다변수곡선분해(MCR-ALS)법으로 풀수 있다.[5]

먼저 S 를 가정한다. 다음 최소두제곱법에 의하여 농도행렬 C 를 계산한다.

$$C=DS(S^TS)^{-1}$$

다음 D 와 C 에 의하여 S 를 다시 계산한다.

$$S^T=(C^TC)^{-1}C^TD$$

C 와 S^T 의 적이 D 와 일정한 정확도로 일치한다면 계산을 중지하고 일치하지 않으면 위의 과정을 반복한다. 정확도는 다음식으로 평가한다.

$$del=\sqrt{\sum(d_{ij}^*-d_{ij})^2/\sum d_{ij}^2}$$

여기서 d_{ij} 는 측정된 흡광도이고 d_{ij}^* 는 추정된 흡광도이다.

계산의 매 단계에서 일정한 제한조건 폐하면 C 와 S 는 정수여야 한다는 조건을 준다. 또한 물분자에서 수소결합의 생성과 파괴에 참가하는 OH⁻기의 총농도는 일정하므로 두 성분의 농도의 합이 일정하다는 조건을 더 첨부한다.

S 의 초기값을 물의 자료행렬 D 에 대한 주성분분석으로부터 얻은 초기스펙트르(그림 2의 1))로 설정하였다. 또한 물의 스펙트르를 봉우리분해[1]하여 얻은 수소결합수(0, 1, 2, 3, 4)가 다른 물분자들의 부분스펙트르(A_0, A_1, A_2, A_3, A_4)를 2개의 조 즉 $A_0+A_1+A_2$ (그림 2의 1)와 A_3+A_4 (그림 2의 2)로 나누어 설정하였다. 이 두가지 초기값을 가지고 MCR-ALS 법으로 D 를 쌍선형분해(정확도 $del=0.003$)하여 C 와 S^T 를 구하였다. 이 두 경우에 초기값은 다르지만 추정된 순스펙트르는 동일하였다.(그림 2의 2))

추정된 순스펙트르는 물의 부분스펙트르에 의하여 설정된 초기스펙트르와 유사한 모

양을 가진다.

같은 방법으로 GO물분산액의 자료행렬 D 를 쌍선형분해하여 농도행렬 C 와 순스펙트르행렬 S^T 를 구하였다.

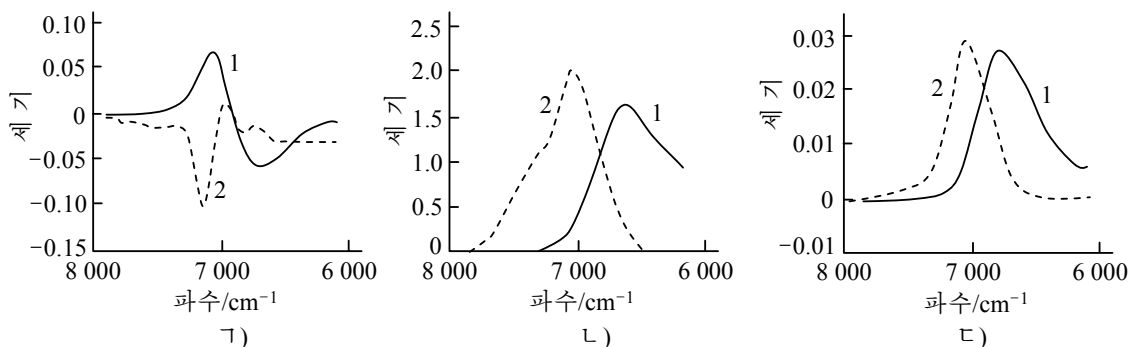


그림 2. 물의 순스펙트르추정

ㄱ) 주성분분석으로 얻은 초기스펙트르, ㄴ) 물의 부분스펙트르로부터 얻은 초기스펙트르,

ㄷ) 반복최소제곱법에 의하여 추정된 순스펙트르

1-물분자집단 1, 2-물분자집단 2

수소결합평형계의 순스펙트르에 대한 해석 물과 GO물분산액의 순스펙트르를 수소결합 상태가 각이한 물분자들의 스펙트르로 분해하였다.(표 1) 여기서 S_0, S_1, S_2, S_3, S_4 는 수소결합수가 각각 0, 1, 2, 3, 4인 물분자들의 상대함량이고 n_{HB} 는 평균수소결합수이다.

표 1. 물과 GO물분산액의 순스펙트르분해결과

대상	순스펙트르	$S_0/\%$	$S_1/\%$	$S_2/\%$	$S_3/\%$	$S_4/\%$	n_{HB}
물	물분자집단 1	0.3	0.0	23.1	54.5	22.2	2.98
	물분자집단 2	15.0	53.2	27.8	3.5	0.5	1.21
0.2%	물분자집단 1	0.8	1.5	19.7	55.4	22.6	2.97
GO물분산액	물분자집단 2	13.0	50.1	31.2	5.4	0.2	1.30

표 1에서 보는바와 같이 물과 GO물분산액에서 물분자집단 1에는 수소결합수가 2, 3, 4인 물분자들이 많고 물분자집단 2에는 수소결합수가 0, 1, 2인 물분자들이 많다는것을 알수 있다. 그러므로 물분자집단 1과 물분자집단 2가 평형상태에 있다는것은 수소결합수가 2, 3, 4인 물분자들(DA, DAA, DDAA[1])과 수소결합수가 0, 1, 2인 물분자들(자유로운 물분자, D, DA[1])이 서로 평형을 이루고있다는것을 의미하며 식 (1)을 다음과 같이 쓸수 있다.



이것은 온도가 높아지면 물분자들사이의 수소결합이 파괴되어 물분자집단 1의 농도가 감소하고 물분자집단 2의 농도가 증가하여 스펙트르가 높은 파수쪽으로 이동한다는것(그림 1)을 잘 보여준다.

수소결합평형상수, 평균수소결합에너르기 및 엔트로피결정 매 온도에 대한 농도행렬 C 로부터 평형상수 $K=C_2/C_1$ 를 결정하였다. 여기서 C_1, C_2 는 각각 물분자집단 1과 물분자집단 2의 농도이다.

물 및 GO물분산액에서 온도에 따르는 수소결합평형상수변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 수소결합평형상수는 온도가 높아짐에 따라 점차 커지며 GO물분산액에서 더 작다. 이것은 물에 GO가 분산되면 GO의 함산소기능단들이 물분자

들과 작용하여 보충적인 수소결합을 형성하기때문이라고 볼수 있다.

식 (3)과 같은 수소결합평형에 대하여 결정한 평형상수의 온도의존성으로부터 깁스-헬름홀츠관계식에 의하여 수소결합과피엔탈피(평균수소결합에네르기)와 평균엔트로피를 결정하였다.

물과 GO물분산액에서 $\ln K - 1/T$ 관계 그래프는 그림 4와 같다.

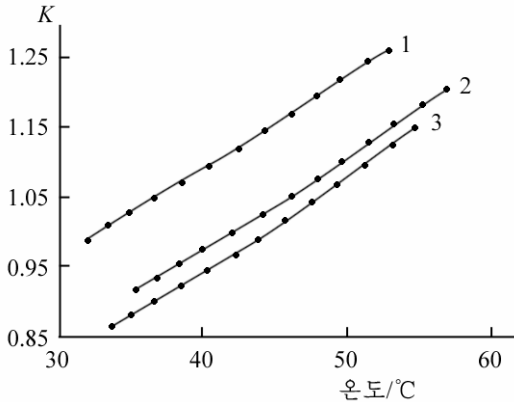


그림 3. 온도에 따르는 수소결합
평형상수변화
1-물, 2-0.1% GO물분산액,
3-0.2% GO물분산액

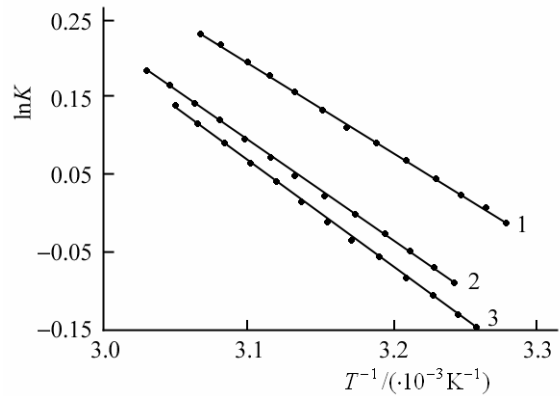


그림 4. 물과 GO물분산액에서
 $\ln K - 1/T$ 관계 그래프
1-물, 2-0.1% GO물분산액,
3-0.2% GO물분산액

그림 4에서 보는바와 같이 주어진 온도구간에서 $\ln K$ 와 $1/T$ 사이에 선형성이 잘 성립된다. 그러므로 이 직선들의 경사와 절편값으로부터 다음식으로 평균수소결합에네르기 (ΔH)와 평균엔트로피(ΔS)를 계산하였다.(표 2)

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4)$$

표 2. 물 및 GO물분산액에서 ΔH 와 ΔS

대상	온도구간/°C	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
물	32~53	9.5 ± 0.1	31 ± 1
0.1% GO물분산액	35~56	10.6 ± 0.1	34 ± 1
0.2% GO물분산액	34~55	11.3 ± 0.1	36 ± 1

표 2에서 보는바와 같이 물과 GO물분산액에서 수소결합의 파피과정은 엔탈피적으로는 불리하지만 엔트로피적으로는 유리하며 주어진 온도구간에서의 평균수소결합에네르기는 10~12kJ/mol이다.

제2배진동령역($9\ 000 \sim 11\ 000 \text{cm}^{-1}$)과 $-120 \sim 75^\circ\text{C}$ 에서 측정한 물의 근적외선흡수스펙트르로부터 평균수소결합수를 결정하고 평균수소결합수와 온도에 따르는 등압몰열용량 자료를 리용하여 평균수소결합에네르기를 구하면 25°C 에서 12.4kJ/mol이다.[9] 또한 물의 라만스펙트르에 의해 결정한 수소결합에네르기는 25°C 에서 $(10.6 \pm 0.6) \text{kJ/mol}$ [6]이며 분자동력학적모의에 의하여 구한 값은 9.0kJ/mol[7]이다.

GO물분산액에서 평균수소결합에네르기가 더 큰것은 물분자들이 자체로 수소결합할뿐아니라 GO의 함산소기능단과도 수소결합할수 있으며 지어 GO기저면의 공액계와도 π 수소결합(π_{HB})을 형성[8]할수 있기때문이다.

맺 는 말

물과 GO물분산액의 온도의존근적외선 흡수스펙트르를 반복최소두제곱에 의한 다변수 곡선분해(MCR-ALS)법으로 쌍선형분해하여 농도행렬과 순스펙트르를 각각 결정하였다. 순스펙트르로부터 평형상태의 수소결합구조를 논의하였으며 농도행렬로부터 수소결합평형상수, 평균수소결합에네르기와 평균엔트로피를 결정하였다.

주어진 온도구간의 GO물분산액에서 평형상태의 수소결합구조는 물에서와 거의 같지만 평균수소결합에네르기는 물에서보다 약간 크다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보 화학, 66, 1, 17, 주체109(2020).
- [2] R. T. M. Ahmad et al.; Carbon, 98, 188, 2016.
- [3] R. T. M. Ahmad et al.; Appl. Phys. Lett., 108, 25, 251903, 2016.
- [4] A. M. Dimiev et al.; ACS Nano, 7, 1, 576, 2013.
- [5] L. Blander et al.; Anal. Bioanal. Chem., 387, 5, 1863, 2007.
- [6] D. M. Carey et al.; J. Chem. Phys., 108, 2669, 1998.
- [7] David Van Der Spoel et al.; J. Phys. Chem., B 110, 4393, 2006.
- [8] K. P. Gierszal et al.; J. Phys. Chem. Lett., 2, 2930, 2011.
- [9] 阿部英幸; 分光研究, 44, 5, 247, 1995.

주체109(2020)년 1월 5일 원고접수

On the Hydrogen Bond Equilibrium in Water and the Graphene Oxide Dispersion in Water

Ri Yong U, Jong Sung Ho and Pyon Yong Hui

We determined the concentration matrix and pure spectrum from temperature-dependent near infrared absorption spectrum of the water and the GO dispersion in water by bilinear decomposition using the multivariate curve resolution method by alternative least square(MCR-ALS). We considered the hydrogen bond equilibrium structure from pure spectrum and determined the equilibrium constant, the average hydrogen bond energy and entropy from concentration matrix. The experimental results show that the hydrogen bonding equilibrium structure in graphene oxide dispersion in water is similar to that in water, but the average hydrogen bond energy is slightly greater than that of water.

Keywords: hydrogen bond equilibrium, graphene oxide dispersion in water, MCR-ALS