

## 히드라진에 의한 산화그래핀의 환원물림새에 대한 제1원리적연구

유철준, 김수정, 박금성

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학기술과 기계설비의 발전은 재료의 발전에 의하여 담보됩니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 486~487페이지)

일반적으로 그래핀을 대량적으로 만드는데서 화학적방법을 많이 적용한다.[1, 2] 즉 산화제에 의하여 흑연으로부터 산화흑연을 얻고 그것을 열분해 혹은 환원제에 의한 화학적 환원을 진행한다.

최근에는 히드라진에 의한 환원방법으로 C/O비가 높은 그래핀을 얻어내었다는 실험결과가 발표[2]되였다.

우리는 제1원리적방법으로 산화그래핀에서 주요기능단인 에폭시기의 히드라진에 의한 환원물림새를 연구하였다.

### 1. 산화그래핀모형과 결합에너르기계산

초세포모형은 탄소원자 32개가 벌집구조를 이룬 층을 이루며 층사이의 간격은 0.20nm로 고정하고 하나의 산소원자가 그래핀의 층에 흡착되어있는것으로 설정하였다.

모형에서 원자들의 완화는 원자국부토대를 리용하는 SIESTA프로그램을 리용하여 진행하였다.

완화된 산화그래핀의 구조모형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 산소원자는 그래핀층의 2개의 탄소원자사이에 놓이면서 그것들과 결합하여 에폭시기를 이루고있다.

산화그래핀에서 산소원자의 결합에너르기( $E_{\text{결합}}$ )는 다음과 같이 계산된다.

$$E_{\text{결합}} = E_{\text{그래핀}} + \frac{1}{2}E_{\text{산소분자}} - E_{\text{산화그래핀}}$$

여기서  $E_{\text{그래핀}}$ 과  $E_{\text{산화그래핀}}$ 은 그래핀과 산화그래핀에 대한 전에너지,  $E_{\text{산소분자}}$ 는 삼중항상태의 산소분자에 대한 전에너지이다.

계산된 결합에너りは 259.53kJ/mol로서 선행계산결과 [2]를 잘 만족시킨다.

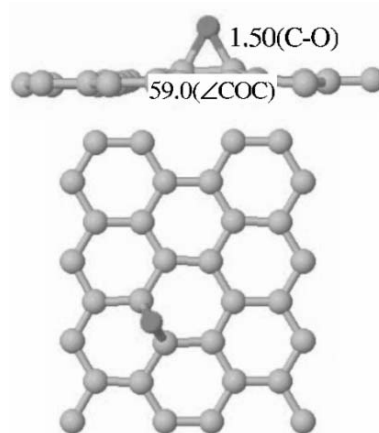


그림 1. 완화된 산화그래핀의 구조모형

## 2. NEB방법에 의한 환원반응과정모의

본문에서는 NEB방법에 의하여 히드라진( $N_2H_4$ )과 그 유도체들에 의하여 산화그라펜의 산소를 환원시키는 반응경로를 모의하였다.

먼저  $N_2H_4$ 의 수소원자가 산화그라펜의 에폭시고리의 산소원자와 결합하여 에폭시고리가 열리는 반응경로에 대하여 모의하였다.

$N_2H_4$ 에 의하여 에폭시고리가 열리는 반응경로와 활성화에너지는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 반응의 활성화에너지는 42.70kJ/mol정도로써 에폭시기의 직접환원과정의 활성화에너지 56.09kJ/mol보다 작다. 그리고 마감상태에는 OH기가 탄소층에 남아있다. 즉 히드라진의 작용에 의하여 에폭시고리의 열림반응이 쉽게 진행된다.

$NHNH_2$ 이 그라펜층에 흡착되는 반응경로와 활성화에너지는 그림 3과 같다.

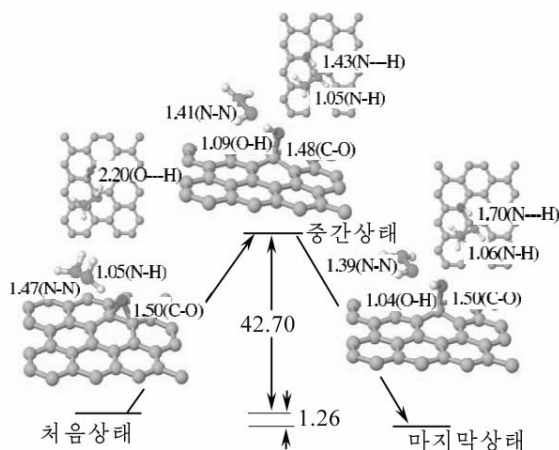


그림 2.  $N_2H_4$ 에 의하여 에폭시고리가 열리는 반응경로와 활성화에너지

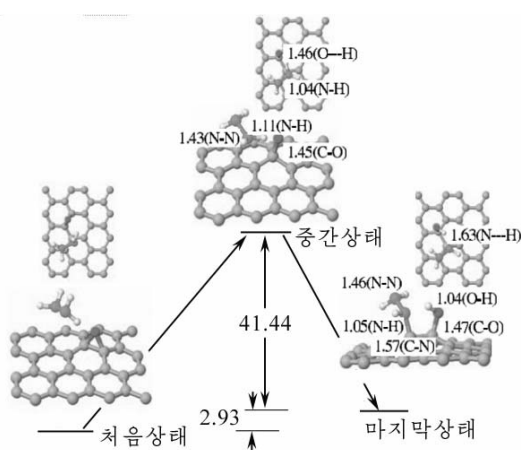


그림 3.  $NHNH_2$ 이 그라펜층에 흡착되는 반응경로와 활성화에너지

그림 3은 반응생성물에서 수소양이온이 떨어져나간  $NHNH_2$ 이 그라펜층에 흡착되는 반응과정이다. 이 반응의 활성화에너지는 44.37kJ/mol로서 산화그라펜이 산소원자와 결합하는 경우보다 1.67kJ/mol정도 큰것으로 계산되었다.

$NHNH_2$ 이 그라펜층에 흡착되었다가 떨어져나가는 반응의 활성화에너지는 25.95kJ/mol 정도이다. 즉 히드라진의 수소양이온이 산화그라펜에서 에폭시기의 산소와 결합하여 에폭시고리가 열리면서 히드록실기로 넘어가게 된다.

다음으로 히드록실기의 환원과정을 모의하였다. 즉 위의 두 반응과정에서 생성물로 나온  $NHNH_2$ 의 수소원자가 히드록실기에 작용하여 물분자로 되어 그라펜층에서 떨어져나가는 과정을 모의하였다.

그라펜층에 흡착된  $NHNH_2$ 과 OH기로부터 물분자와  $N_2H_2$ 분자가 생성되는 반응과정은 그림 4와 같다. 이때 활성화에너지는 28.05kJ/mol로 계산되었다.

다음으로 히드라진의 유도체인  $NHNH_2$ 에 의한 에폭시기의 직접환원과정에 대하여 모의하였다.

NHNH<sub>2</sub>의 수소원자에 의한 산화그래핀의 환원반응경로와 활성화에너지는 그림 5와 같다.

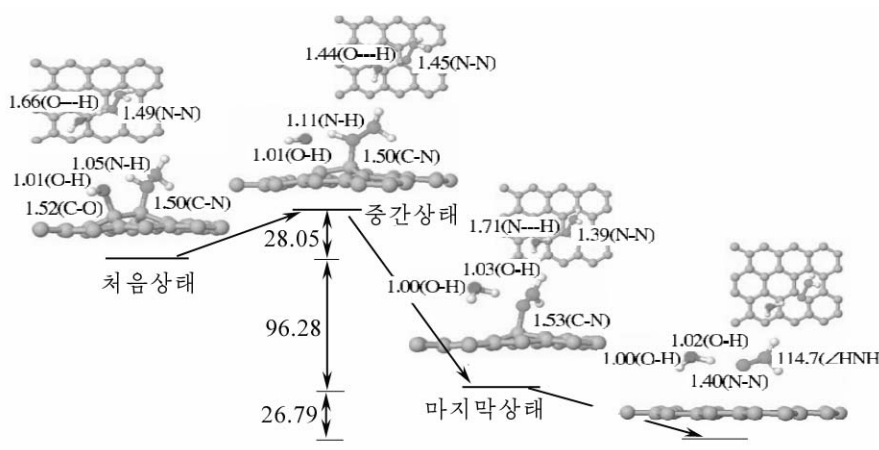


그림 4. NHNH<sub>2</sub>과 OH기로부터 물분자와 N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>분자가 생성되는 반응과정

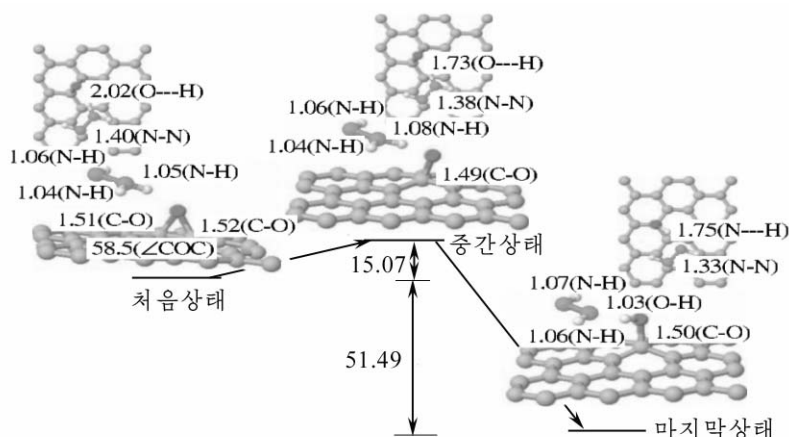


그림 5. NHNH<sub>2</sub>의 수소원자에 의한 산화그래핀의 환원반응경로와 활성화에너지

그림 5에서 보는바와 같이 반응의 활성화에너지는 15.07kJ/mol로서 그림 2에서의 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>에 의한 환원과정의 활성화에너지 42.70kJ/mol보다 아주 작게 평가되었다. 이로부터 히드라진의 기체상에 의한 환원보다도 액상에서 해리된 히드라진유도체들에 의한 산화그래핀의 에폭시기환원이 우세하다는것을 알수 있다.

## 맺는 말

1) 제1원리적방법에 의하여 산화그래핀에서 에폭시기의 결합에너지를 평가하였으며 히드라진과 히드라진유도체에 의한 에폭시기와 히드록실기들의 환원반응경로를 결정하고 활성화에너지들을 계산하였다.

2) 산화그래핀의 에폭시기에 대한 환원에서는 히드라진기체상보다 액상속에서 해리된 히드라진유도체에 의한 환원이 우세하다.

## 참 고 문 헌

[1] R. S. Ruoff et al.; J. Chem. Phys., 131, 0647704, 2009.

[2] Mehmat Topsakal et al.; Journal of Physical Chemistry, 117, 5943, 2013.

주체106(2017)년 3월 5일 원고접수

**First Principles Study of Reduction Mechanism of  
Graphene Oxide by Hydrazine**

*Yu Chol Jun, Kim Su Jong and Pak Kum Song*

We have calculated a binding energy of epoxy group on graphene oxide by using first principles method, determined the reduction pathways of epoxy and hydroxyl groups by hydrazine and hydrazine-derivatives, and calculated their activation energies. It was concluded that the reduction by epoxy group of graphene oxide is more enhanced by hydrazine-derivatives dissociated in liquid than hydrazine gas.

Key words: graphene oxide, first principles, hydrazine