

산화그라펜의 원자적모형화와 C/O비에 따르는 산소결합에너르기에 대한 제1원리적계산

리금철, 김문철, 리국섭

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학기술과 기계설비의 발전은 재료의 발전에 의하여 담보됩니다.》(《김정일선집》

증보판 제15권 486~487페이지)

그라펜은 전기적, 력학적 및 열적성질이 우수한것으로 하여 고성능전극재료, 초용량 콘덴사, 경질재료, 고효율촉매 등 현대공업에서 널리 리용되고있다.[1] 그라펜은 흑연에서 1개 층을 벗겨낸 구조로서 대량생산방법과 그 공정확립은 절박한 문제로 나선다. 그라펜의 대량생산방법의 한가지는 먼저 흑연을 산화시켜 산화흑연을 얻고 그것을 초음파분산 처리하여 산화그라펜을 얻은 다음 열적 혹은 화학적방법으로 환원시키는 방법이다. 여기서 중요한것은 산화그라펜에서 C/O비에 따르는 산소의 결합특성에 대한 정확한 정량적평가를 진행하는것이다. 선행연구들[2-5]에서는 그라펜에서 산소원자의 화학적흡착에 대한 제1원리적연구는 진행하였지만 서로 다른 산소피복률에 따르는 흡착구조와 산소결합에너르기에 대한 연구는 거의 진행되지 않았다.

우리는 산화그라펜의 원자적모형화를 제기하고 제1원리적방법으로 산소결합에너르기를 모의계산하여 산화그라펜에서 C/O비에 따르는 산소결합특성을 고찰하였다.

논문에서는 초세포방법을 리용하여 산화그라펜을 원자적으로 모형화하였다.

xy 평면에서 탄소6각형고리들이 여러개 포함된 2차원주기세포를 만들고 z 축방향으로 1~1.5nm정도의 진공층을 형성하여 3차원주기세포를 만든다. 이때 진공층두께를 충분히 크게 하여 이웃세포들사이의 인위적인 호상작용을 방지하여야 한다.

우선 2차원적으로 (4×2)세포(32개 탄소원자 포함)와 (6×3)세포(72개 탄소원자 포함)를 구성하였다. 서로 다른 크기의 세포를 구성하는것은 초세포의 크기에 따라 물리적성질이 달라지지 않는다는것을 보여주기 위해서이다.

다음 (4×2)세포에서 산소원자가 16개 흡착된 구조(산소피복률이 최대인 경우)와 산소원자가 1, 2, 3, 4개 흡착된 구조(산소피복률이 낮은 경우), (6×3)세포에서 12, 16, 20개의 산소원자가 흡착된 구조(산소피복률이 높은 경우)를 모형화하였다.

완전히 산화된 그라펜은 (4×2)세포에 16개의 산소원자가 흡착된 구조로서 이때 C/O비는 2/1이며 매개 탄소6각형고리에 정확히 2개의 산소원자가 흡착된다.

산소원자가 1개 흡착된 경우[2]에는 산소원자가 두 탄소원자사이에 흡착되어 에폭시기를 형성한다. 2개 흡착된 경우에는 두 산소원자가 그라펜면상에서 서로 반대쪽에 흡착된다. 이때 두 산소원자사이의 거리에 따라 흡착구조의 안정성이 달라지므로 서로 다른 거리를 가진 구조모형들을 만들었다. 3, 4개 흡착된 경우들에도 흡착된 산소원자들사이의

거리를 여러가지로 변화시키면서 구조모형을 작성하였다.

(6×3)세포에서 산소원자가 10개이상 흡착된 경우에는 그래펜상에서 흡착된 산소원자들이 클러스터를 형성하므로 최대로 밀집된 구조를 가진다.

산화그래펜에서 여러개의 산소원자가 흡착된 구조모형화는 그림 1과 같다.

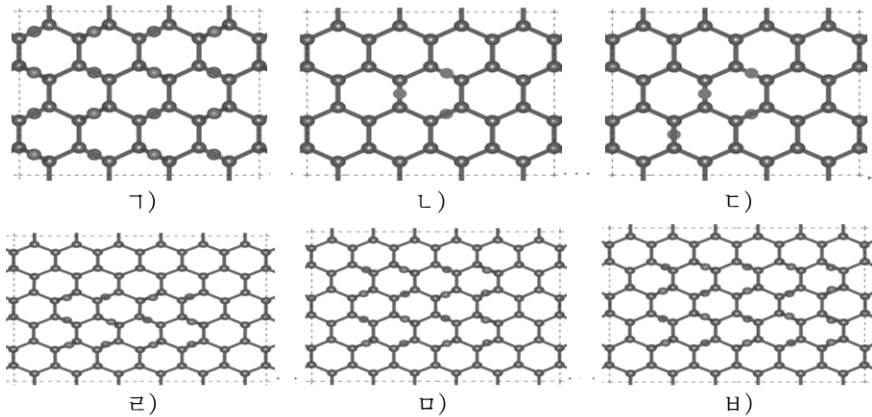


그림 1. 산화그래펜에서 여러개의 산소원자가 흡착된 구조모형화

ㄱ) (4×2)세포에서 16개, ㄴ) 3개, ㄷ) 4개

ㄹ) (6×3)세포에서 12개, ㅁ) 16개, ㅂ) 20개

산화그래펜의 모형들에 대하여 제1원리전자구조계산프로그램 pwSCF5.3으로 원자완화를 진행하여 최적원자배치를 확정한 다음 전에너지차로부터 산소의 결합에너지값을 다음과 같이 계산하였다.

$$E_{\text{결합}} = E_{\text{산화그래펜}} - E_{\text{그래펜}} - NE_{\text{산소}}$$

여기서 $E_{\text{산화그래펜}}$, $E_{\text{그래펜}}$, $E_{\text{산소}}$ 는 각각 산화그래펜, 그래펜, 고립산소원자의 밀도범함수 전에너지이며 N 은 결합된 산소원자의 수이다.

계산에서는 평면파절단에너지 60Ry, 브릴루앵구역적분을 위한 특수점들은 (2×2×1), 교환-상관에너지는 일반화된 그라디엔트근사에서 PBE범함수를 이용하였다. 이러한 계산파라미터들은 전에너지에서 원자당 5meV의 계산정확도를 가진다. 구조최적화에서는 원자들에 작용하는 힘이 0.2eV/nm가 될 때까지 원자를 완화시킨다.

표. 흡착된 산소원자수에 따른 결합길이와 결합각

산소 원자수	결합길이/nm		결합각/(°)	
	C-O	C-C	C-O-C	C-C-C
1	0.151	0.149	60.4	118.5
2	0.148	0.147	59.2	118.5
3	0.146	0.147	60.2	117.4
4	0.145	0.146	61.1	115.5
12	0.143	0.145	60.4	114.2
16	0.143	0.144	60.2	114.3
20	0.143	0.144	60.1	114.4

산화그래펜에서 흡착된 산소원자수에 따른 결합길이와 결합각은 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 흡착된 산소원자수가 많아지는데 따라 C-O, C-C결합길이는 점차 줄어들다가 산소원자수가 충분히 많아지면 더는 변하지 않는다. 결합각은 산소원자수에 따라 크게 변하지 않는다. 산소원자수가 많아지는데 따라 결합길이가 점차 줄어드는것은 산소원자들이 탄소 원자를 끌어당겨 호상작용이 세지기때문이다.

산화그래펜에서 흡착된 산소원자수에 따른 결합에너지는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 산소원자가 1개 흡착된 경우 결합에너르기는 2.09eV로서 이것은 선행 연구와 잘 일치한다.[2] 흡착되는 산소원자의 수가 증가하는데 따라 결합에너르기는 점차적으로 증가하다가 2.83eV로 포화된다.(그림 2의 삽입그림)

산소원자수에 따르는 산소결합에너르기곡선을 보간하면 산소원자수의 2차뿌리에 거꿀비례한다. 즉

$$E_b(N) = 2.830 - 0.763/\sqrt{N}.$$

이 곡선을 100개이상의 산소원자가 흡착되는 경우로 확대하면 2.83eV에서 포화된다는것을 알수 있다.

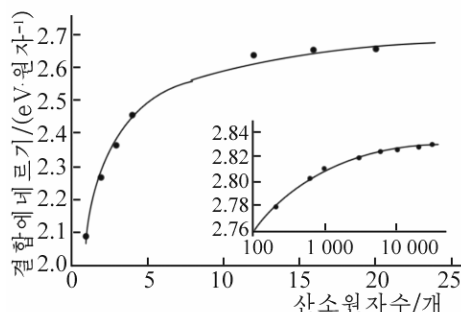


그림 2. 산화그래핀에서 흡착된 산소 원자수에 따르는 결합에너르기

맺 는 말

산소원자의 개수가 늘어나는데 따라 O-C호상작용이 강화되면서 C-O와 C-C결합 길이는 점차적으로 줄어들며 한편 C-O-C결합길이는 크게 변하지 않는다.

산소결합에너르기는 산소원자가 하나인 경우 2.09eV이며 산소원자의 개수를 증가시키면 2.83eV로 포화된다. 산소결합에너르기는 산소원자개수의 2차뿌리에 거꿀비례한다.

참 고 문 헌

- [1] A. K. Geim et al.; Nature Mater., 6, 183, 2007.
- [2] Z. Sljivancanin et al.; Carbon, 54, 482, 2013.
- [3] A. Ray et al.; J. Phys. Chem., C 119, 951, 2015.
- [4] Y. Su et al.; Carbon, 67, 146, 2014.
- [5] J. A. Yan et al.; Phys. Rev. Lett., 103, 086802, 2009.

주제106(2017)년 6월 5일 원고접수

First Principles Calculation of Oxygen Binding Energy according to C/O Ration with Atomistic Modeling of Graphene Oxide

Ri Kum Chol, Kim Mun Chol and Ri Kuk Sop

We made atomistic modeling of oxygen adsorption on graphene oxide and calculated the oxygen binding energy after atomic relaxation by using first principles method. We found that the oxygen binding energy is 2.09eV when the number of oxygen atoms is one and is saturated to 2.83eV with the number of oxygen atoms increasing.

Key words: first principles, graphene oxide