

높은 습도조건에서 산화그래핀의 프로톤전도도의 개선에서 물분자의 역할에 대한 제1원리적연구

한길은, 리금철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새 재료부문을 발전시키지 않고서는 전자공업을 주체적으로 발전시킬수 없고 기계공업의 현대화를 실현할수 없으며 최신과학기술을 전반적으로 발전시킬수 없습니다.》
(《김정일선집》 증보판 제15권 487페이지)

본문에서는 물분자를 포함하는 환원된 산화그래핀의 구조를 제기하고 단층 그리고 다층의 환원된 산화그래핀에서 물을 매개로 하는 프로톤이동의 경로를 예측하였다. 제1원리계산에 기초하여 물분자를 매개로 할 때 프로톤이동의 활성화에너지를 고찰하였다.

1. 물이 흡착된 rGO의 구조

최근 환원도를 조절한 산화그래핀박막이 방온도와 높은 상대습도에서 좋은 프로톤전도특성을 가진다는것이 알려졌다.[1]

우리는 계산을 통하여 물이 흡착된 산화그래핀층의 원자적구조와 그 층우에서 프로톤이동에 대하여 해석하였다. 특히 프로톤이동의 가능한 경로들에 대응하는 활성화에너지를 평가하기 위하여 BVS방법과 결합된 최소에너지경로방법에 기초한 밀도범함수리론을 적용하였다.

환원된 산화그래핀과 산화그래핀의 구조에 대한 선행리론 및 실험적연구[3]를 통하여 그래핀층우에서 산소원자들이 밀집된 구조를 가진다는것을 알수 있다.(그림 1)

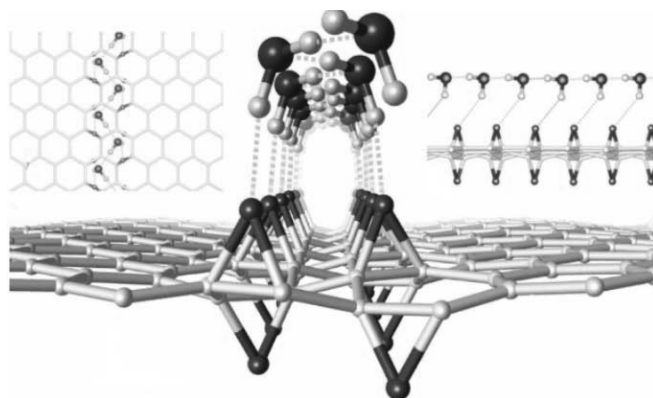


그림 1. 단층rGO $C_{72}O_{12}[H_2O]_6$ 의 원자적구조
중심투영(가운데), 옆면투시(왼쪽), 측면투시(오른쪽)

산화그래핀의 에폭시기($-O-$)나 히드록실기($-OH$)와 같은 기능단들은 다른 원자들을 잡아두는 역할을 하는데 특히 그래핀면과 결합된 산소원자들은 물을 흡착하는 능력을

가진다. 우리는 단층과 다층그래핀의 경우 물이 흡착된 구조들을 고찰하였다.

물분자들은 rGO의 기저면에 rGO의 에폭시기능단들과 수소결합호상작용을 통하여 결합되어있으며 이때 이 수소결합($-O-H\cdots O=$)은 기저면과 수직이다. 이로부터 프로톤분산이 물망을 통하여 진행된다면 그것이 본질적으로 기저면의 에폭시기능단클러스터배치에 따른다는것을 알수 있다. 그림 2는 물이 삽입된 환원된 다층산화그래핀의 산화도에 따르는 층간거리의 변화를 보여준다.

완전산화의 경우($C_{32}O_{16}[H_2O]_{16}$) 산화그래핀층사이에 삽입된 물은 질서정연한 층을 이루며 단층경우와 같이 서로 수소결합호상작용에 의하여 결합된다. 낮은 산화도인 경우($C_{32}O_{12}[H_2O]_{12}$, $C_{32}O_8[H_2O]_8$) b방향을 따라 에폭시기능단들이 빠져있다면 질서화된 물분자망은 같은 방향에서 파괴되며 산화그래핀층들은 밀리고 압축된다.

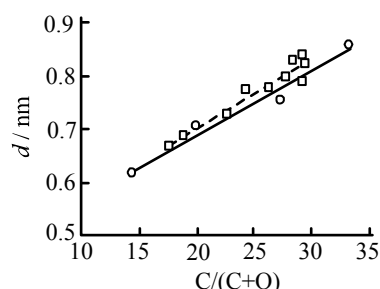


그림 2. rGO의 산화도에 따르는 층간거리의 변화

계산값은 실험값을 만족시키며 산화도와 층간거리사이에 선형관계가 있다.[2]

2. 프로톤이동에서 물의 역할

프로톤확산에 대하여 논의하기 전에 BVS방법을 적용하여 프로톤이 지나가는 가능한 위치들을 조사하였다. 우리는 산화그래핀층에 흡착된 물분자의 산소원자들에 대해서만 O-H결합의 BVS해석을 진행하였다. 하나의 프로톤이 1개의 물분자와 호상작용할 때 1개의 산소원자는 3개의 O-H결합을 가지므로 BVS값은 3.0으로 된다.

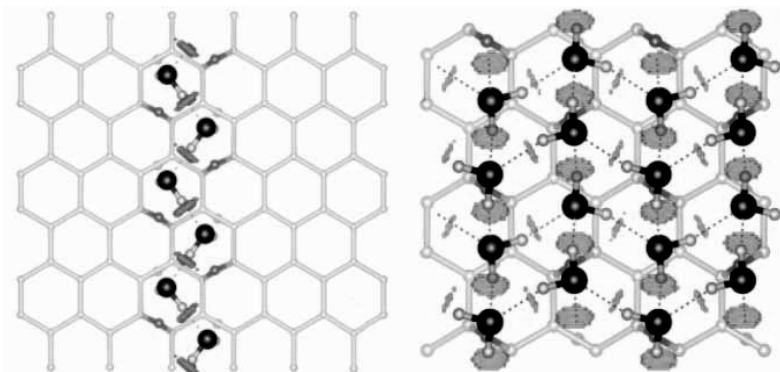


그림 3. 단층과 다층산화그래핀에서 BVS登高면과 프로톤흡착위치

그림 3에 단층과 다층산화그래핀에서 BVS登高면과 프로톤흡착위치를 보여주었다. 여기서 BVS는 3.0인 값에서 그렸는데 이 위치들은 프로톤의 위치로 된다. 그림 3으로부터 프로톤위치들은 물분자들사이의 중간에 집중되어있다는것을 알수 있다. 그리고 물분자들사이의 거리가 1.7~1.8Å정도일 때 프로톤의 존재확률이 상대적으로 높아진다. 여기서 프로톤은 물분자들사이의 중간위치를 따라 이동하며 적당한 거리만큼 가까운 물분자들사이에서 주고받기된다는것을 알수 있다.

BVS해석에 기초하여 NEB방법으로 이동경로들을 평가하고 프로톤확산의 활성화에네

르기를 계산하였다. 1개의 프로톤이 추가된 구조에 대하여 전체 전하를 +1로 보고 계산을 진행하였다. 우리는 추가된 프로톤이 BVS등고면에 놓인다는것을 확인하였다. 본질적으로 물분자망을 넘어가는 수소양이온들은 물분자에서 산소이온과 공유결합된 수소이온들과 구별할수 없다.

그림 4에 프로톤확산의 활성화에너지를 보여주었다. 물이 없는 경우 프로톤전도에 대하여서는 $C_{72}O_{12}$ 을 통하여 고찰하였다. 출발영상의 최적화된 구조를 통하여 프로톤이 산소원자들을 스치고 지나갈 때 프로톤은 환원제로 작용하며 에폭시기능단은 히드록실기 기능단으로 환원된다. 계산된 활성화에너지는 0.93eV 로서 높다. 그것은 프로톤이동과정에

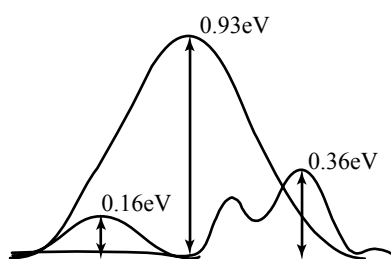


그림 4. 물을 매개로 하지 않는 경우와 물을 매개로 하는 경우 프로톤확산의 활성화에너지

환원과 재산화과정이 동시에 일어나기때문이다. 즉 이 경우 높은 활성화에너지를 가지는 이유는 재산화에 큰 활성화에너지가 요구되기때문이다. 즉 물분자가 없는 프로톤전도는 힘들다.

물이 흡착된 단층 $C_{72}O_{12}[H_2O]_6$ 에서 프로톤이동을 보면 출발과 마지막영상에서 추가된 프로톤은 물분자와 공유결합되어 H_3O^+ 을 형성한다. 이 H_3O^+ 은 이웃한 2개의 물분자와 산화그래핀기저면의 산소원자와 수소결합한다. 여기서 H_3O^+ 의 3개의 수소이온중에서 어느 수소이온이 프로톤인지 명백하지 않지만 BVS해석으로부터

이웃한 물분자와 마주한 수소이온이 프로톤으로서 이동한다고 보았다. 즉 우리는 흡착된 물분자들속에 들어간 프로톤은 물분자와 결합하여 H_3O^+ 을 만들고 다음물분자와 결합된 원래의 수소이온이 다음물분자를 H_3O^+ 으로 만드는 프로톤으로 된다는 결론을 얻었다. 이러한 이동과정의 활성화에너지는 0.16eV 이다. 이 값은 충분히 낮고 믿음성이 있다. 사실 부의 전하중심이 극성분자인 물분자에서 산소쪽으로 기울어져있으므로 프로톤이동은 부로 대전된 산소와 양성인 프로톤사이의 정전기적호상작용에 의하여 쉽게 진행된다. 프로톤의 교환외에 물분자들의 회전도 존재한다. 그러나 물분자배향의 이러한 변화는 전체 활성화에너지에 영향을 주지 않는데 왜냐하면 하나의 산소-수소결합을 축으로 하는 회전은 자유롭기때문이다.

다층 $C_{32}O_{16}[H_2O]_{16}$ 의 경우 차이점은 프로톤교환과 물분자의 회전이 하나의 물분자에서 진행된다는것이다. 이것은 하나의 물분자를 통과하는 프로톤의 전도과정에 대한 더 직관적인 리해를 줄수 있다. 다른 물분자로부터 넘어와 결합된 프로톤은 이미 다음물분자로 넘어간 원래의 수소이온의 자리로 이동하는데 이때 산소와의 공유결합을 유지한다. 또 다른 점은 앞의 경우에 산소-수소결합축이 기저면에 수직이었다면 여기서는 평행이라는것이다. 여기서 계산된 활성화에너지는 0.36eV 이다.

맺는 말

단층과 다층의 물을 포함하는 환원된 산화그래핀의 원자적구조와 물을 매개로 하거나 물을 매개로 하지 않는 프로톤이동의 경로들, BVS해석과 NEB방법에 기초하여 활성화에너지에 대하여 연구하였다. 연구결과는 실험결과를 잘 만족시키며 흡착 혹은 삽입

된 물분자들이 아주 중요한 역할을 한다는것을 확인하였다. 특히 프로톤의 이동경로와 활성화에너지에 대한 해석으로부터 프로톤이동은 가까운 거리를 두고 수소결합으로 형성된 물분자망을 따라 진행된다는 결론을 얻었다. 물의 수소결합망은 기저면의 에폭시기능단의 배치에 의존하기때문에 프로톤전도를 결정하는데서 중요한것은 환원방법에 따라 그래핀기저면의 에폭시기능단의 배치를 잘 조종하는것이다.

참 고 문 헌

- [1] K. Hatakeyama, et al.; Chem. Commun., 50, 14527, 2014.
- [2] K. Hatakeyama, et al.; Chem. Mater., 26, 5598, 2014.
- [3] K. Wakata, et al.; RSC Advances, 7, 21901, 2017.

주체107(2018)년 12월 5일 원고접수

Ab Initio Study about the Role of Water Molecule in Enhancing the Proton Conductivity on Graphene Oxide at High Humidity Condition

Han Kil Un, Ri Kum Chol

We proposed the structure of the reduced graphene oxide(rGO) including water molecules, and predicted the pathways for water-mediated proton transfer on mono- and multi-layered rGO. Using the first principles calculations we investigated the activation energy for water-mediated proton transfer.

Key words: proton, reduced graphene oxide(rGO)