김일성종합대학학보 물리학
주체108(2019)년 제65권 제1호

나노통로에서 용매의 분극과 불균등이온크기가 전기삼투수송에 주는 영향

신준식, 김남혁

최근에 전기삼투수송이 압력구동수송보다 훨씬 적은 에네르기로 액체와 전달물질들을 나를수 있는것으로 하여 큰 주목을 돌리고있다.[1] 특히 나노류체통로들에서 전기마당구동수송문제와 관련하여 대전체와 전해질사이의 계면에 배치된 전하들의 전기2중층에 대하여 연구되고있으나 용매의 분극과 이온크기의 불균등성이 전기삼투수송에 주는 영향은 고려되지 못하고있다. 또한 선행연구들[2, 3]에서는 전해질속에서 대전된 결면근방에서 전기2중층에 대한 용매분극과 이온크기의 불균등성문제를 평균마당리론으로 고찰하였다.

우리는 용매가 전기2중층전기마당에 의해 분극되며 이온이 용매분자와 다른 크기를 가지는 경우 나노통로에서의 전기삼투수송을 고찰하였다.

1. 리론모형

대전된 두 평판에 의해 형성된 높이가 $2H$ 인 류체통로속에서 류체흐름방향으로 전기마당이 걸렸을 때(그림 1) 전기삼투수송을 고찰하자. 이때 통로경계의 대전된 아래판은 $z=-H$, 대전된 웃판은 $z=H$ 에 있다고 볼수 있다.

대전된 평판과 전해질사이의 계면에서 얻어지는 전기2중층의 정전기적성질은 계의 자유에네르기에 의해 결정된다.

$$F=\int dr\left[-\frac{\varepsilon_0 E^2}{2}+q\psi(r)(n_+-n_-)+\langle p_0 E\cos\omega\rho(\omega)\rangle_\omega-\mu_+n_+-\mu_-n_--\langle\mu_\mathrm{w}(\omega)\rho(\omega)\rangle_\omega-Ts\right] \tag{1}$$

여기서 E 는 전기2중층안에서 전기마당세기벡토르, q 는 이온의 전하량, ω 는 2중극모멘트 $\boldsymbol{p}$ 와 흐름방향사이의 배향각, $p_0=|\boldsymbol{p}|$, $E=|\boldsymbol{E}|$, $\psi(\boldsymbol{r})$ 는 국부정전기마당포텐샬, n_+, n_- 는 +이온과 −이온의 밀도, μ_+, μ_- 는 이온들의 화학포텐샬, $\mu_\mathrm{w}(\omega)$ 는 배향각 ω 를 가지는 물2중극의 화학포텐샬, $\rho_\mathrm{w}(\omega)$ 는 배향각에 따르는 물분자의 밀도, T, s 는 온도와 엔트로피를 나타낸다. 그리고 $\langle f(\omega)\rangle_\omega\equiv\int f(\omega)2\pi\sin(\omega)d\omega$ 이다. 식 (1)에서 첫번째 항은 정전기마당의 자체에네르기, 두번째 항은 이온들의 정전기에네르기, 세번째 항은 물2중극들의 정전기에네르기이다.

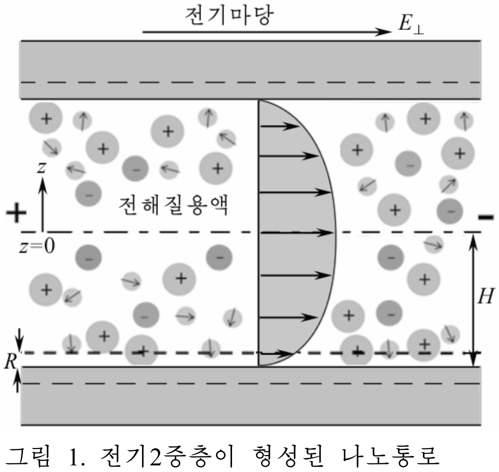

그림 1. 전기2중층이 형성된 나노통로

자유에네르기범함수의 최소화에 의해 자체

모순없는 방정식들을 유도하고 이로부터 삼투압공식을 구할수 있다.

체적보존을 나타내는 속박조건으로부터 자유에네르기에 라그랑쥬미정승수법을 적용하여 계의 라그랑쥬안을 구성하면

$$L = F - \int \alpha(\boldsymbol{r})(1 - n_+V_+ - n_-V_- - n_{\mathrm{w}}V_{\mathrm{w}})d\boldsymbol{r} \tag{2}$$

이다. 여기서 $\alpha(\boldsymbol{r})$는 국부라그랑쥬파라메터이다.

식 (1), (2)로부터 이온들과 물분자의 밀도는 다음과 같이 구할수 있다.

$$n_+ = \frac{n_{+\mathrm{b}}\exp(-V_+h - q\beta\psi)}{D},\quad n_- = \frac{n_{-\mathrm{b}}\exp(-V_-h + q\beta\psi)}{D},\quad n_{\mathrm{w}} = \frac{n_{\mathrm{wb}}\exp(-V_{\mathrm{w}}h)\mathrm{sh}(p_0\beta E)}{Dp_0\beta E}$$

여기서 $n_{+\mathrm{b}}$, $n_{-\mathrm{b}}$, n_{wb}는 +이온과 −이온, 물분자의 체적밀도, D는

$$D = n_{+\mathrm{b}}V_+\exp(-V_+h - q\beta\psi) + n_{-\mathrm{b}}V_-\exp(-V_-h + q\beta\psi) + n_{\mathrm{w}}V_{\mathrm{w}}\frac{\mathrm{sh}(p_0\beta E)}{p_0\beta E}$$

이며 $h(r) = \alpha(r) - \alpha(r = \infty)$, $\alpha(r = \infty)$는 항온조에서의 값이다.

국부정전기마당포텐샬 $\psi(\boldsymbol{r})$에 대한 오일러−라그랑쥬방정식은 다음과 같다.

$$\nabla(\varepsilon_0\varepsilon_r\nabla\psi) = -q(n_+ - n_-) \tag{3}$$

여기서 ε_r는 용매의 분극과 관련되는 상대유전률로서 $\varepsilon_r \equiv 1 + \frac{|\boldsymbol{P}|}{\varepsilon_0 E}$이다.

고찰하는 계의 평면대칭성으로부터 물2중극들의 전체 배향으로부터 얻어지는 분극벡토르 $\boldsymbol{P}$는 대전된 평면에 수직이며 다음과 같이 표시된다.

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}) = n_{\mathrm{w}}(\boldsymbol{r})p_0L(\gamma\, p_0E\beta) \tag{4}$$

여기서 $\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$이고 L은 랑쥬뱅함수 $L(u) = \mathrm{cth}(u) - 1/u$이다.

전기삼투속도에 대한 방정식은 다음과 같다.

$$\left.\begin{aligned} &\eta\frac{d^2u}{dz^2} + q(n_+ - n_-)E_\perp = 0 \\ &u|_{z=\pm H} = 0,\ u'|_{z=0} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

여기서 η는 물의 점성결수이다.

식 (3)과 (5)로부터 전기삼투속도에 대한 다음의 적분식을 얻을수 있다.

$$u = \int_0^z \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{\eta}E_\perp\frac{d\psi}{dz}dz = \frac{\varepsilon_0E_\perp}{\eta}\int_{\psi_\xi}^{\psi(z)}\varepsilon_r d\psi \tag{6}$$

여기서 ψ_ξ는 나노통로의 대전된 경계면에서 제타포텐샬이다. 만일 용매분극이 없다면 식 (6)은 다음과 같이 표시된다.

$$u = -\frac{\varepsilon_0E_\perp}{\eta}\psi_\xi\left(1 - \frac{\psi}{\psi_\xi}\right) \tag{7}$$

2. 계 산 결 과

리론모형에 기초한 수값계산을 진행하기 위하여 다음과 같이 무본화하였다.

$$\bar{z} = z/H,\ \bar{\psi} = q\beta\psi,\ \bar{\lambda} = \lambda/H,\ \bar{\varepsilon}_r = \varepsilon_r/\varepsilon_p,\ \bar{u} = u/u_0,\ \bar{E}_\perp = E_\perp/E_0,$$

$$E_0 = k_B T / eH\,,\ u_0 = (\varepsilon_0 \varepsilon_r)(k_B T / e) E_0 / \eta$$

여기서 ε_p는 물의 상대유전률이다.

$H = 10\text{nm}$, $T = 300\text{K}$에서 나노통로에서의 전기삼투수송특성을 고찰하였다.

나노통로의 높이(z)에 따르는 정전기마당의 포텐샬과 전기삼투속도는 그림 2와 같다.

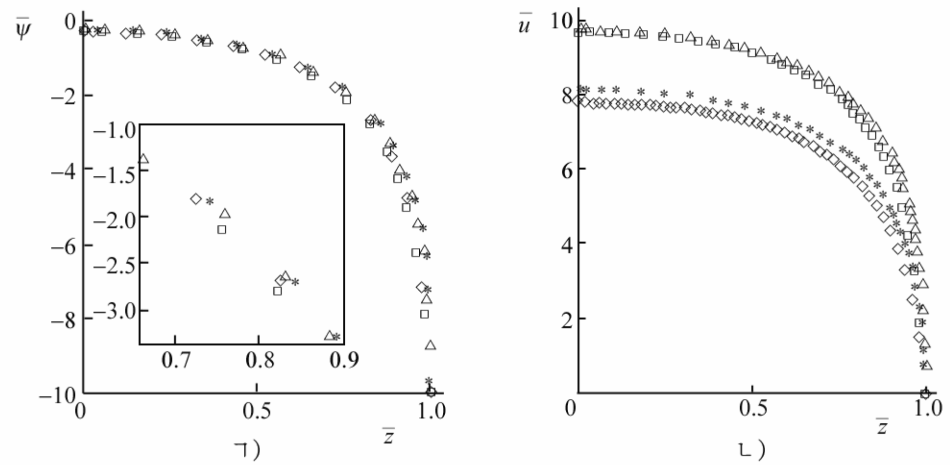

그림 2. 나노통로의 높이에 따르는 정전기마당의 포텐샬(ㄱ))과 전기삼투속도(ㄴ))
◇와 □는 $V_- = V_+ = 0.15\text{nm}^3$일 때 용매분극을 고려한 경우와 고려하지 않은 경우,
＊와 △는 $V_- = V_+ = V_W = 0.03\text{nm}^3$일 때 용매분극을 고려한 경우와 고려하지 않은 경우

그림 2의 ㄱ)에서 보는바와 같이 주어진 제타포텐샬에서 용매분극을 고려한 경우 용매분극을 고려하지 않은 경우에 비하여 전체 나노통로에서 정전기마당의 포텐샬은 작아진다. 이것은 물2중극들의 배향이 전해질용액의 유전률을 낮춘다는 사실로부터 나온다. 또한 반대이온의 크기가 클수록 정전기마당의 포텐샬크기는 나노통로의 전구역에 걸쳐 커진다. 이것은 큰 반대이온이 약한 차페특성을 가지는것으로 하여 작은 반대이온의 경우보다 통로의 임의의 위치에서 정전기마당의 포텐샬이 큰것과 관련된다.

그림 2의 ㄴ)에서 보는바와 같이 반대이온크기가 큰 경우에 전체 나노통로에서 전기삼투속도는 감소한다. 사실 큰 반대이온의 경우 정전기마당포텐샬의 크기가 작은 반대이온의 경우보다 더 크기때문에 주어진 제타포텐샬과 정전기마당의 포텐샬사이의 차이는 작은 반대이온의 경우보다 더 크다. 결국 큰 반대이온의 경우 전기삼투속도는 보다 작은 반대이온의 경우보다 더 감소한다. 이로부터 나노통로의 경계벽근방에서 유전률이 낮아지므로 용매분극을 고려하는 경우 선형결수가 용매분극을 고려하지 않은 경우에 비하여 더 작다는것을 알수 있다.

그림 2의 ㄱ)와 ㄴ)는 용매분극을 고려하는 경우에 이온크기의 차이에 의한 전기마당 포텐샬의 차이와 전기삼투속도에서의 차이는 더욱 커진다는것을 보여준다.

맺 는 말

반대이온의 크기가 커질수록 전기삼투속도는 감소하며 용매분극에 의하여 전기삼투속도는 감소된다.

참 고 문 헌

[1] S. Ghosal; Ann. Rev. Fluid. Mech., 38, 309, 2006.
[2] S. Sinha et al.; Microfluid Nanofluid, 20, 119, 2016.
[3] J. S. Sin; J. Chem. Phys., 147, 214702, 2017.

주체107(2018)년 9월 5일 원고접수

Effect of Solvent Polarization and Non-Uniform Ion Sizes on the Electroosmotic Transport in the Nanochannel

Sin Jun Sik, Kim Nam Hyok

We verified that increase in size of a counterion results in decrease in electroosmotic velocity and solvent polarization lowers electroosmotic velocity.

Key words: electroosmotic transport, nanochannel, solvent polarization