

# 대전된 결면들사이에 놓여있는 전해질용액의 정전기적 성질에 미치는 용매분극과 이온크기효과

신준식, 김남혁

대전된 결면들사이에 놓인 전해질용액의 정전기적성질은 재료과학과 생물학 등에서 중요한 문제로 제기되는것으로 하여 활발히 연구되고있다.

빠충－볼츠만리론은 정전기포텐셜과 그것으로 인한 삼투압을 서술하는 경우에 2개의 대전된 평판전극사이의 거리가 작을 때에는 적용할수 없는것으로 알려져있다.[1, 2] 최근에 그러한 불합리성을 극복하기 위한 시도로 유한한 이온크기와 물분극을 고려하는 여러가지 방법들이 제기되였다.[3, 4] 그러나 용매분극과 이온크기의 비대칭성을 동시에 고려하면서 전해질용액의 정전기적성질들을 원만히 설명하지 못하였다.

우리는 2개의 대전된 극판들사이에 놓인 전해질용액의 정전기적성질에 주는 용매분극과 비대칭적인 이온크기효과를 동시에 고려할수 있는 리론적방법을 고찰하였다.

## 1. 리론적모형

우리는 대전된 결면을 평판으로 보고 모형을 세웠다.

$x$  축에 수직인 2개의 평행평판사이에 전해질용액이 들어있고 그 2개 평판은 각각  $x=-H/2$  와  $x=H/2$  에 놓여있다고 하자. 이때 평판과 전해질용액으로 이루어진 전체 계의 자유에너지는 다음과 같이 표시할수 있다.

$$F = \int d\mathbf{r} [-\varepsilon_0 E^2 / 2 + e_0 z \psi(x)(n_+ - n_-) + \langle \rho(\omega) p_0 E \cos \omega \rangle_\omega - \mu_+ n_+ - \mu_- n_- - \langle \mu_w(\omega) \rho(\omega) \rangle_\omega - Ts] \quad (1)$$

여기서  $\psi(x)$  는 국부정전기마당의 포텐셜,  $n_i(x)(i=+, -)$  는 서로 다른 이온들의 밀도,  $\langle f(\omega) \rangle_\omega = \int f(\omega) 2\pi \sin \omega d\omega$ ,  $\omega$  는 결면의 법선벡토로와 분극벡토르사이의 각을 표시한다. 식 (1) 에서 첫번째 항은 정전기마당에너지이며 여기서  $\varepsilon_0$  은 진공유전률이다. 두번째와 세번째 항은 각각 이온과 물분자밀도,  $p_0 = |\mathbf{p}|$ ,  $E = |\mathbf{E}|$ ,  $\mathbf{p}$  와  $\mathbf{E}$  는 물분자들의 이중극모멘트와 전기마당세기이다. 계는 항온조에 련결되어있다고 보며 이때  $\mu_i(i=+, -)$  는 이온들의 화학포텐셜,  $\mu_w(\omega)$  는 배향각  $\omega$  를 가지는 물분자들의 화학포텐셜,  $T$  와  $s$  는 온도와 엔트로피밀도이다.

이온과 물분자들의 체적보존법칙을 고려하기 위하여 라그랑주미정승수  $\lambda(\mathbf{r})$  를 리용하면 전체 계의 라그랑주안은  $L = F - \int \lambda(x)(1 - n_+ V_+ - n_- V_- - n_w V_w) d\mathbf{r}$  이다. 여기서  $V_-$ ,  $V_+$ ,  $V_w$  는 음이온과 양이온, 물분자들의 체적이다.

여기로부터 오일러－라그랑주방정식을 세우고 함수  $n_i$  와  $n_w$  를 얻을수 있다.

$$n_+ / N = n_{+b} / N_b e^{-hV_+ - e_0 z \psi}, \quad n_- / N = n_{-b} / N_b e^{-hV_- + e_0 z \psi}, \quad n_w / N = n_{wb} / N_b e^{-hV_w} \langle e^{-\beta p_0 E \cos \omega} \rangle_\omega \quad (2)$$

여기서  $n_w(x) = \langle \rho(\omega, x) \rangle_\omega$  는 물분자밀도이며

$$\langle e^{-p_0 E \beta \cos \omega} \rangle_\omega = \frac{2\pi \int_0^\pi d(\cos \omega) e^{-p_0 E \beta \cos \omega}}{4\pi} = \frac{\text{sh}(p_0 E \beta)}{p_0 E \beta}. \quad (3)$$

전극근방의 라그랑주미정승수와 무한대에서의 미정승수의 차로 정의되는  $h \equiv \lambda(x) - \lambda_0$  을 도입하면  $h$ 에 대한 비선형방정식은 다음과 같이 얻어진다.

$$n_{+b}(e^{-V_+ h - \beta z e \phi} - 1) + n_{-b}(e^{-V_- h + \beta z e \phi} - 1) + n_{wb} \left( e^{-V_w h} \frac{\text{sh}(p_0 \beta E)}{p_0 \beta E} - 1 \right) = 0 \quad (4)$$

$\psi(r)$ 에 대한 오일러-라그랑주방정식은 썩송방정식으로 된다.

$$\nabla(\epsilon_0 \epsilon_r \nabla \psi) = -e_0 z(n_+ - n_-) \quad (5)$$

여기서  $\epsilon_r \equiv 1 + |\mathbf{P}|/(\epsilon_0 E)$  이다.

전기마당세기는 평면대칭성으로부터 대전된 결면쪽으로 향하며 전극결면으로부터 같은 거리의 모든 위치들에서 같은 크기를 가진다. 따라서 분극벡토르는 다음과 같이 주어진다.

$$\mathbf{P}(x) = n_w(x) p_0 L(p_0 E \beta) \quad (6)$$

여기서 함수  $L(u) = \text{ch}(u) - 1/u$  는 랑쥬뱅함수이다.

전기이중층안에서 삼투압은 단위체적당 자유에너지를로부터 유도될 수 있는데 삼투압( $P$ )에 관한 정의를 리용하면 다음과 같이 얻어진다.

$$P = -\frac{\epsilon_0 \epsilon E^2}{2} + k_B T n - k_B T n_w(p_0 \beta E) L(p_0 \beta E) \quad (7)$$

## 2. 결과와 논의

전해질용액의 정전기적성질을 결정하기 위한 계산에서는 파라메터로 전해질용액의 농도를 0.01mol/L, 온도를 300K으로 설정하였으며 전해질용액의 유전률은 전기마당이 작용하지 않는 경우 78.5로 가정하였다.

5nm 간격으로 떨어져있으며  $\psi(x = -H/2) = \psi(x = +H/2) = 0.5V$  로 대전된 두 극판들사이에서 전기마당포텐셜과 유전률은 그림 1과 같다.

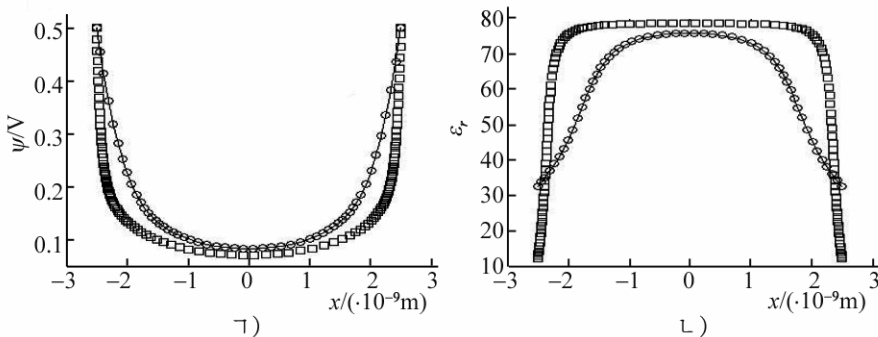


그림 1. 같은 부호로 대전된 두 극판들사이에서 전기마당포텐셜( $\psi$ )과 유전률( $\epsilon_r$ )

$\square - V_- = V_+ = V_w = 0.03 \text{ nm}^3$ ,  $\circ - V_- = 0.3 \text{ nm}^3$ ,  $V_+ = V_w = 0.03 \text{ nm}^3$ ,

실선  $- V_- = V_+ = 0.3 \text{ nm}^3$ ,  $V_w = 0.03 \text{ nm}^3$

그림 1에서 보는바와 같이 두 전극이 같은 부호로 대전된 경우 전기마당포텐셜과 유전률은 중심위치에 관하여 대칭이다. 한편 이온크기가 증가함에 따라 중심위치에서의 전기마당포텐셜이 증가하며 유전률은 감소한다. 또한 그러한 성질들이 반대부호의 이온의 크기에만 관계되고 같은 부호의 이온의 크기에는 무관하다는것을 알수 있다.

다음으로 두 전극이 반대부호의 전위로 대전된 경우를 보자.

5nm 간격으로 떨어져있으며  $\psi(x=-H/2)=-1V$ ,  $\psi(x=+H/2)=1V$  로 대전된 극판들사이에서의 전기마당포텐셜과 유전률은 그림 2와 같다.

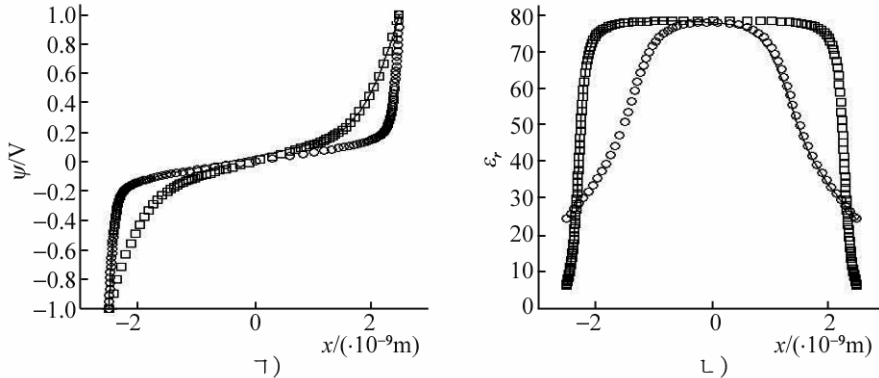


그림 2. 반대부호로 대전된 극판들사이에서의 전기마당포텐셜(1)과 유전률(2))

□ -  $V_- = V_+ = 0.3nm^3$ ,  $V_w = 0.03nm^3$ , ○ -  $V_- = V_+ = V_w = 0.03nm^3$ ,  
 실선 -  $V_- = 0.3nm^3$ ,  $V_+ = V_w = 0.03nm^3$

그림 2의 1)에서 보는바와 같이 양이온과 음이온의 크기가 같은 경우 전기마당포텐셜분포는 중심점에 관하여 대칭이지만 같지 않은 경우에는 비대칭이다. 특히 이온크기가 비대칭인 경우 양극쪽에서는 음이온의 크기가 같은 경우와 포텐셜분포가 일치하며 음극쪽에서는 양이온의 크기가 같은 경우와 일치한다는것을 알수 있다. 이것은 포텐셜분포결정에서 반대이온의 역할이 기본이라는것을 보여준다. 전기마당포텐셜분포의 특성으로부터 결국 전해질용액의 유전률특성도 그러한 비대칭성을 가지게 된다.

반대부호로 대전된 극판들사이에서의 삼투압은 그림 3과 같다.

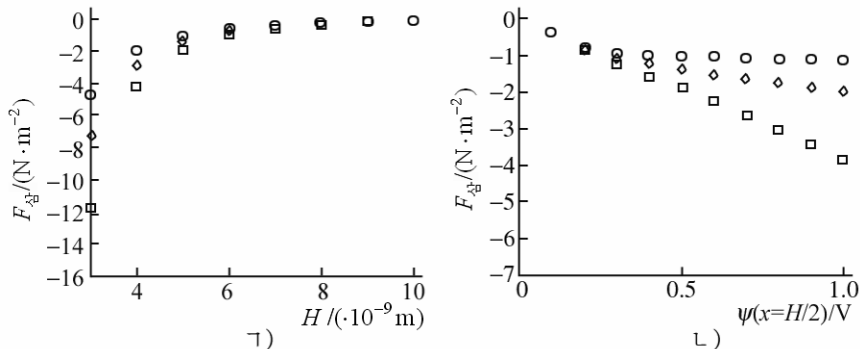


그림 3. 반대부호로 대전된 극판들사이에서의 삼투압

1) 극판사이의 간격에 따르는 삼투압, 2) 전기마당포텐셜의 크기에 따르는 삼투압

○ -  $V_- = V_+ = V_w = 0.03nm^3$ , ◇ -  $V_- = 0.3nm^3$ ,  $V_+ = V_w = 0.03nm^3$ ,  
 □ -  $V_- = V_+ = 0.3nm^3$ ,  $V_w = 0.03nm^3$

그림 3의 ㄱ)에서 보는바와 같이 립자크기가 작을수록 인력인 삼투압은 작아지는데 이 차이는 극판사이의 거리가 멀어질수록 점점 작아진다. 또한 그림 3의 ㄴ)에서 보는바와 같이 립자크기가 작을수록 삼투압은 작아지는데 큰 전압이 가해질수록 삼투압에서의 차이는 점점 더 커진다. 이것은 립자크기효과가 전압이 커질수록 더욱 강화된다는것을 보여준다.

이와 같이 반대부호로 대전된 극판들사이에서의 전기마당분포특성을 연구하는 경우에는 반드시 이온크기의 비대칭성을 고려해주는것이 중요하다.

## 맺 는 말

불균일이온크기효과는 반대부호로 대전된 극판들사이에서의 전기마당포텐셜, 유전률과 같은 정전기적성질들의 비대칭성을 일으킨다.

## 참 고 문 헌

- [1] J. Lyklema; Fundamentals of Interface and Colloid Science, Academic, 60~90, 2005.
- [2] A. Iglic et al.; Bioelectrochemistry, 79, 223, 2010.
- [3] R. P. Misra et al.; J. Chem. Phys., 138, 114703, 2013.
- [4] J. S. Sin et al.; Electrochim. Acta, 153, 531, 2015.

주제 106(2017)년 12월 5일 원고접수

## Effect of Solvent Polarization and Ion Sizes on Electrostatic Properties of an Electrolyte between the Charged Surfaces

*Sin Jun Sik, Kim Nam Hyok*

We presented a mean-field theory accounting for non-uniform size effect and solvent polarization to describe the electrostatic properties of an electrolyte between two charged surfaces.

We demonstrated that the two effects are important to clearly representing major properties such as osmotic pressure, electric potential profile and permittivity between charged surfaces in an electrolyte solution.

Key words: ion size effect, electrolyte, osmotic pressure