

## 전기 2 중층에 대한 물분자 2 중극의 배제체적효과

신 준 식

선행연구들[1-3]에서는 대전된 전극주위에 생겨나는 전기 2 중층의 성질들을 살창통계력학적방법에 기초하여 고찰하였다. 이 방법에서 모든 살창세포들은 물분자를 반영하는 2 중극이나 이온들에 의해 채워지는데 편리상 개개의 모든 이온들과 2 중극들의 체적이 동일하다고 보았다.

우리는 이온크기효과와 물분자의 2 중극모멘트를 고려하여 전해질용액과 접촉하고있는 평판전극근방에 생기는 전기 2 중층의 특성에 대하여 고찰하였다.

전해질용액계의 자유에너지를  $F$ 는 다음과 같다.[1]

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT} = & \frac{1}{8\pi l_B} \int (\Psi')^2 dV + \int \left[ n_+(x) \ln \frac{n_+(x)}{n_0} + n_-(x) \ln \frac{n_-(x)}{n_0} \right] dV + \\ & + \int \left\langle n(x, \omega) \ln \frac{n(x, \omega)}{n_{0w}} \right\rangle_{\omega} dV + \lambda \int [n_s - \langle n(x, \omega) \rangle_{\omega} - n_+(x) - n_-(x)] dV \end{aligned}$$

여기서  $\Psi' = e_0 \phi(x)/(kT)$ 는 무분화된 전기마당의 포텐셜,  $dV = A dx$ 는 두께  $dx$ 를 가지는 체적요소이며  $A$ 는 전극겉면적이다. 우식에서 첫번째 항은 정전기마당의 에너지를, 두번째 항은 정 및 부이온들의 자유에너지에 대응되며  $n_+$ ,  $n_-$ 는 정 및 부이온들의 밀도,  $n(x, \omega)$ 는 2 중극의 밀도,  $n_0$ 은 정 및 부이온들의 체적밀도,  $n_{0w}$ 는 2 중극의 체적밀도이다.

우리는  $\phi(x \rightarrow \infty) = 0$ 이라고 가정하였다. 우식에서 세번째 항은 자유에너지에 대한 2 중극의 배향기여를 고려한다. 마지막항은 살창의 매개 매듭이 1개 립자만에 의해 채워진다는것을 가정한 속박조건이다.

이런 조건에서 열역학적평형조건을 적용하여 자유에너지최소를 주는 립자밀도와 전기력학방정식은 다음과 같이 얻어지게 된다.[1, 3]

$$\begin{aligned} n_s &= n_+(x) + n_-(x) + n_w(x) \\ n_+(x) &= \frac{n_0 e^{-e_0 \phi(x) \beta}}{n_0 e^{e_0 \phi(x) \beta} + n_0 e^{-e_0 \phi(x) \beta} + n_{0w} \left\langle e^{-\mathcal{H}_0 E \beta \cos \omega} \right\rangle_{\omega}} \\ n_-(x) &= \frac{n_0 e^{e_0 \phi(x) \beta}}{n_0 e^{e_0 \phi(x) \beta} + n_0 e^{-e_0 \phi(x) \beta} + n_{0w} \left\langle e^{-\mathcal{H}_0 E \beta \cos \omega} \right\rangle_{\omega}} \\ n_w(x) &= \frac{n_{0w} \left\langle e^{-\mathcal{H}_0 E \beta \cos \omega} \right\rangle_{\omega}}{n_0 e^{e_0 \phi(x) \beta} + n_0 e^{-e_0 \phi(x) \beta} + n_{0w} \left\langle e^{-\mathcal{H}_0 E \beta \cos \omega} \right\rangle_{\omega}} \end{aligned}$$

전기마당의 포텐셜은 다음의 뵉쑹-볼츠만방정식으로부터 결정할수 있다.

$$\begin{aligned}\nabla \cdot [\varepsilon_0 \varepsilon_r(x) \nabla \phi(x)] &= 2e_0 n_s n_0 \frac{\text{sh}[e_0 \phi(x) \beta]}{D[\phi(x), E(x)]} \\ \varepsilon_r &= n^2 + n_s n_{0w} \frac{p_0}{\varepsilon_0} \left( \frac{2+n^2}{3} \right) \frac{F[\gamma p_0 E(x) \beta]}{D[\phi(x), E(x)] E(x)} \\ F(u) &= [\text{ch}(u) - 1/u] \text{sh}(u)/u \\ D[\phi(x), E(x)] &= 2n_0 \text{ch}[e_0 \phi(x) \beta] + \frac{n_{0w} \text{sh}[\gamma p_0 E(x) \beta]}{\gamma p_0 E(x) \beta}\end{aligned}$$

전극결면에서의 경계조건은

$$\phi'(x=0) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \left( \sigma + n_s n_{0w} p_0 \frac{F(\gamma p_0 E(x) \beta)}{D[\phi(x), E(x)]} \Big|_{x=0} \right)$$

전극으로부터 무한히 먼곳에서는 전기마당이 없다고 볼수 있으므로  $\phi'(x \rightarrow \infty) = 0$ , 물분자를 반영하는 개별적인 2중극의 2중극모멘트를  $p_0 = 3.1\text{D}$ , 온도를  $T = 300\text{K}$ , 살창세포의 크기를  $a = 0.3\text{nm}$ 로 정하고 룡계-꿏다법으로 방정식을 풀었다.

약한 전기마당속에서 전극결면에서 물분자들의 2중극모멘트벡토르들은 부로 대전된 결면으로 향하는데 대전된 막결면으로부터 멀리에 있는 물2중극들은 모든 방향에 걸쳐 등확률이다. 전극결면에 가까운 거리에서의 유전률은 반대이온들의 농도가 커지고 물분자들이 적어지는것으로 하여 변할수 있다.

이로부터 평판전극의 전기2중층에서 이러한 현상이 생겨나는것이 전기2중층전기용량에 어떤 기여를 하는가에 대하여 고찰하였다.

결면전하밀도가  $\sigma = 0.274 \text{ } 4\text{C}/\text{m}^2$ 인 경우 전극결면으로부터 거리에 따르는 물분자밀도를 살창세포밀도로 규격화하여 표시한 그래프는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 결면전하밀도가 증가함에 따라 결면에 가까운 근방에서 반대이온수밀도가 계속 커지는것이 아니라 꺾짜기가 생겨나는데 이것은 정전기힘에 의한 질서화와 엔트로피에 의한 무질서화의 균형에 의하여 생겨난다고 볼수 있다.

전극포텐살과 전극결면전하밀도사이의 관계는 그림 2와 같다.

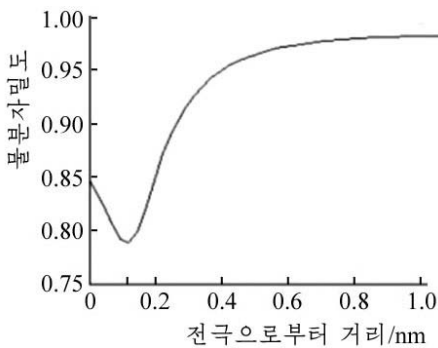


그림 1. 전극결면으로부터의 거리에 따르는 물분자밀도

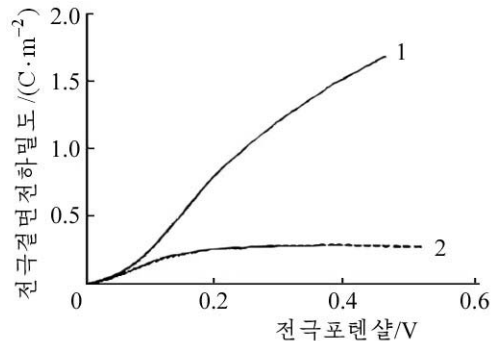


그림 2. 전극포텐살과 전극결면 전하밀도사이의 관계

1, 2는 물분자의 2중극모멘트를 고려하지 않은 경우와 고려한 경우

그림 2에서 보는바와 같이 전극포텐살이 증가할수록 2중극모멘트를 고려하지 않은

경우 전극결면전하밀도가 급격히 증가하였지만 물의 2중극모멘트를 고려한 경우 전극결면전하밀도는 0.1V이상의 근방에서부터는 느리게 증가하였다. 이러한 현상은 전극결면의 전

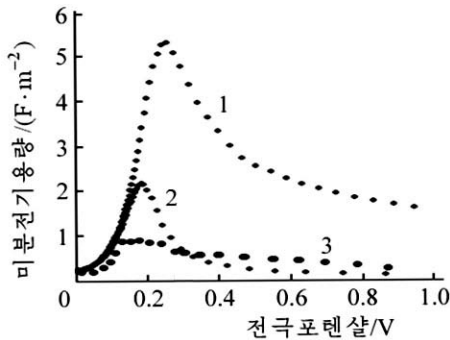


그림 3. 전극포텐셜에 따르는 미분전기용량

1, 2는 0.01mol/L인 전해질용액에 대하여 물 분자의 2중극모멘트를 고려하지 않은 경우와 고려한 경우, 3은 실험적으로 결정된 NaF전해질용액계의 미분용량곡선

위가 높아지게 되면 반대이온들만이 결면에 모여드는 것이 아니라 물분자의 2중극모멘트가 전기마당속에서 받는 힘에 의하여 결면에 물분자가 많이 모여들기때문이다.

전극포텐셜에 따르는 미분전기용량은 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 전극포텐셜에 따르는 전기2중층의 미분전기용량곡선에서 특징적인 봉우리 현상이 2가지 경우에 모두 나타난다는것이다. 주목할만 한것은 물분자의 2중극모멘트를 고려한 경우가 고려하지 않은 경우보다 봉우리의 높이가 보다 낮은 전극포텐셜에서 생겨나며 또 높이도 낮은것이다. 이것은 농도가 0.01mol/L인 NaF전해질용액에 대한 실험자료와 잘 일치한다.

## 맺 는 말

물분자의 2중극모멘트를 고려하는 경우에 전기용량이나 전극전하밀도가 물분자의 2중극모멘트를 고려하지 않은것보다 작다는것을 알수 있다.

## 참 고 문 헌

- [1] Ales Iglic; Bioelectrochemistry, 79, 223, 2010.
- [2] Marko Popovic; Physical Review, E 88, 022302, 1, 2013.
- [3] Ekaterina Gongadze; Gen. Physiol. Biophys., 32, 143, 2013.

주체103(2014)년 2월 5일 원고접수

## Excluded Volume Effect of Dipole Moment of Water Molecule on Electric Double Layer

Sin Jun Sik

We have studied excluded volume effect of dipole moment of water molecule in electrolyte solution. It was shown that in case of considering the dipole moment of water molecule, the differential electric capacitance and charge density of electrode were less than ones without dipole moment of water molecule.

Key words: water molecule, dipole moment, double layer