

## 전기이중층 모델을 이용한 이온의 전기흡착 거동 해석

손정식, 정창복\*, 김진환, 이우태, 김동국<sup>1</sup>전남대학교, 한국에너지기술연구소<sup>1</sup>

(chungcb@chonnam.ac.kr\*)

## Analysis of Electrosorption Behavior of Ions using an Electrical-Double-Layer model

Jeong-Sik Son, Chang-Bock Chung\*, Jin-Hwan Kim, Woo-Tae Lee, Dong-kuk Kim<sup>1</sup>Faculty of Chemical engineering, Chonnam National University, Korea Institute of Energy Research<sup>1</sup>

(chungcb@chonnam.ac.kr\*)

서론

수용액에 포함되어 있는 금속 이온, 방사성 핵종 등 난용성 물질들의 제거는 환경적인 측면에서 그 중요성이 커지고 있다. 전기흡착은 이처럼 수용액상에 포함되어 있는 이온을 전기적인 힘에 의하여 전극에 흡착 제거하는 기술로서 해수의 담수화에도 이용 가능하다. 전기를 가하지 않으면 전극이 재생됨과 동시에 이차 오염물질이 생성되지 않고, 물이 전기 분해되지 않는 1.2V 이하의 낮은 전위차를 인가하므로 에너지 소비가 적고, 운전이 용이하다는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 탄소계 전극에서의 전기 흡착 거동을 해석하기 위한 실험 및 모델링 연구를 수행하였다. 탄소계 전극소재 중에서 활성탄소천으로 전극셀을 만들고 NaF 수용액에서 이온의 흡착 거동을 조사하여 셀의 특성을 고찰하였다.

전기흡착모델

## ① 전기이중층 모델

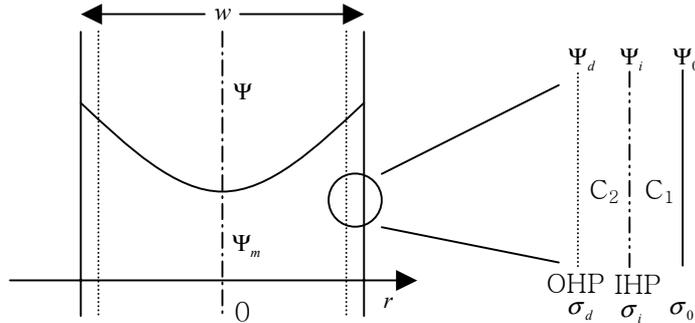
금속이 용액 속에 잠기면 금속 표면과 용액이 접촉하는 계면에서는 금속 표면과 용액이 전기를 띠게 된다. 금속의 표면에 + 또는 -의 전하가 모이면 용액 쪽에서도 금속에 면한 부분에 반대 부호의 전하가 모이는데 이처럼 전극쪽에 있는 전하와 용액 쪽에 있는 전하는 서로 마주하는 층을 이룬다 하여 전기이중층(EDL : electrical double-layer)이라 한다.

Gouy 와 Chapman 은 Helmholtz 모델과 같이 일정한 거리에 모든 전하가 모이는 것이 아니고 어느 정도의 좁은 폭으로 분포되어 있다는 모형을 제안하였다[4]. 이 경우 그 분포는 Boltzmann 의 분포법칙에 따르며 또한 표면전하와 전위 간의 관계는 Poisson 식에 근사적으로 일치한다고 해석되어 있다[4].

한편, Gouy-Chapman이 이온을 점전하라고 가정한 것에 대해 Stern 은 실제의 용액에는 그들 자신의 크기가 있으며 거기다가 수화에 의한 부피증가가 있기 때문에 어느 거리

이내에서는 접근될 수 없는 이온면이 형성된다고 생각하였다. 결과적으로 이 모델은 Helmholtz 및 Gouy-Chapman 의 두 모델을 결합시킨 형태가 되어 2중층 구조를 비교적 잘 해석할 수 있는 기본적인 모델이다

세공 내 전위분포를 지배하는 방정식인 Poisson-Boltzmann 식과 경계조건은 다음과 같다.



$$\nabla^2\Psi = \frac{2zeN_0}{\epsilon} \sinh\left(\frac{ze\Psi}{kT}\right) \tag{1}$$

$$\frac{d\Psi}{dr} = 0 \text{ and } \Psi = \Psi_m \text{ at } r = 0, \quad \Psi = \Psi_d \text{ at } r = \pm\frac{w}{2} \tag{2}$$

동일 재료를 사용하는 두 전극 간에 전위차가 인가되었을 때 양극의 표면 전위  $\Psi_0$  는 (3) 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Psi_0 = \frac{V}{2} - \Phi_{ecm} \quad (\Phi_{ecm} : \text{영전하 전위}) \tag{3}$$

외부 Helmholtz 평면에서의 전위  $\Psi_d$  가 주어질 경우 식 (1)을 풀면 세공 중심부에서의 전위  $\Psi_m$  을 구할 수 있고, 이로부터 확산 이중층의 표면전하밀도를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$q_d = -\epsilon \left( \frac{d\Psi}{dr} \right)_{r=\pm\frac{w}{2}} = -\sqrt{4\epsilon kTN_0} \left[ \cosh\left(\frac{e\Psi_d}{kT}\right) - \cosh\left(\frac{e\Psi_m}{kT}\right) \right]^{1/2} \tag{4}$$

한편 이온의 특수 흡착이 없고 내부조밀층의 커패시턴스  $C_1$ 이 일정하다고 가정하면 전극 표면전하밀도  $\sigma_0$ 는 다음 관계를 갖는다.

$$\sigma_0 = C_1(\Psi_0 - \Psi_d) \tag{5}$$

(3), (4), (5)식을 결합하면 다음 관계식을 얻을 수 있다.

$$\Psi_d = \frac{V}{2} - \Phi_{ecm} - \frac{\sigma_0}{C_1} \tag{6}$$

where,

$$\sigma_0 = \sqrt{4\epsilon kTN_0} \left[ \cosh\left(\frac{e\Psi_d}{kT}\right) - \cosh\left(\frac{e\Psi_m}{kT}\right) \right]^{1/2} \tag{7}$$

## ② 물질 수지

전기이중층 모델은 벌크용액의 농도를 알고 있다는 전제하에 전개된 것이다. 따라서 전기흡착 거동을 모사하기 위해서는 물질 수지를 고려하여 초기농도로부터 벌크농도를 구하는 과정이 필수적이다.

흡착량은 초기농도와 벌크농도의 차이로 계산되며 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$C_{adsorbed} = C_{initial} - C_{bulk} \quad (8)$$

(8)식의 농도항을 몰수로 표현하면 (9)식이 된다.

$$Area \cdot \sigma_0 \cdot W_{ACC} / F = C_{Initial} \cdot Volume / Mw - C_{Bulk} \cdot Volume / Mw \quad (9)$$

(9)식에서 Area는 임의의 세공에 해당하는 면적,  $\sigma_0$ 는 표면전하밀도,  $W_{ACC}$ 는 전극질량, 그리고 F, Volume, Mw는 각각 패러데이상수, 용액의 부피, 분자량을 나타낸다.

## 수치 알고리즘

Poisson-Boltzmann 식을 수치적으로 풀기 위해서 유한차분법을 이용하였다.

임의의 세공내에서 전위분포는 다음의 과정으로 구한다.

식(6)은 Poisson-Boltzmann 식을 매개로 하여  $\Psi_d$ 에 대한 비선형 방정식의 형태를 보이고 있으므로 반복적인 계산 과정이 필요하다. 즉,  $\Psi_d$ 의 초기 가정값을 설정한 후 Poisson-Boltzmann 식을 풀어  $\Psi_m$ 을 구한다. 다음 (7)식으로부터 표면전하밀도  $\sigma_0$ 를 구한 후 (6)식에 대입하여 미리 정한 허용오차 범위내에서 방정식을 만족시킬 수 있도록 개선된  $\Psi_d$ 의 값을 도출하는 과정을 반복해 나간다.

그리고 농도 및 전위변화에 따른 총흡착량 예측 및 벌크농도 결정은 다음과 같다.

Poisson-Boltzmann 식에서  $N_0$ 는 벌크용액의 총이온수를 나타내므로 벌크농도의 초기 가정값을 설정한 후 모든 세공에서의 전위분포 및 표면전하밀도를 구한 후, 그로부터 전극에 흡착된 양을 예측한다. 그리고 (9)식을 만족하는지를 판단한 후 벌크농도를 다시 가정하여 (9)식을 만족할 수 있도록 반복 계산한다.

## 실험

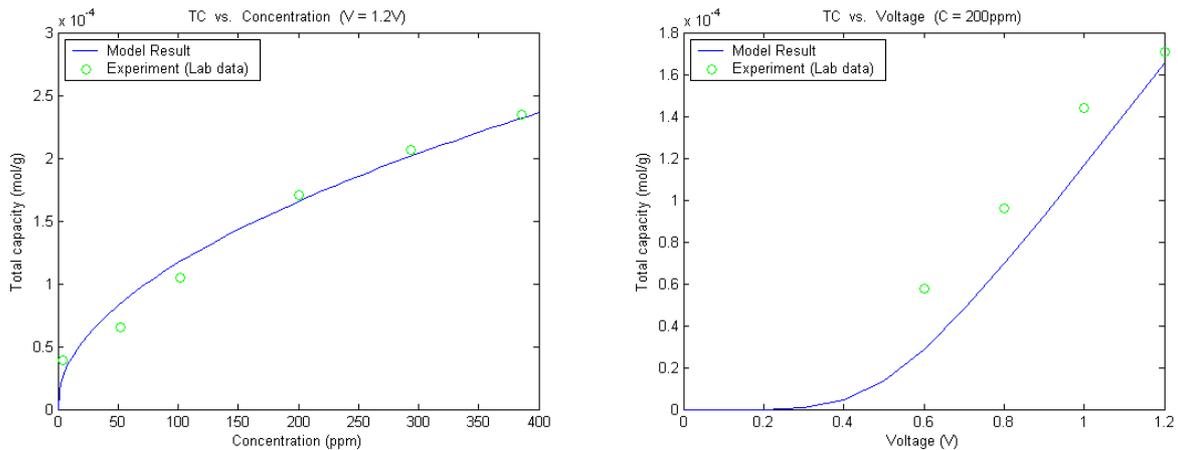
사용 전극은 폐놀계 활성탄소천(CH900-20, Kuraray Chem. Co. Ltd.)으로서 활성탄소천의 비표면적, 세공직경 및 세공용적은 질소흡착법으로 측정하였다. 전기흡착셀은 분리막을 사이에 두고 양쪽으로 활성탄소천과 집전체를 밀착시켜 조립하였다. 원통형 Pyrex 반응기에 초순수로 제조한 NaF 용액 500mL를 채우고 항온수를 순환시켜 내부 용액의 온도가 25°C가 유지되도록 하였다. 전극에 흡착되는 이온의 양은 반응기에 설치한 전기전도도계(ion conductivity meter, 455C, Istek Inc.)로 용액의 이온 전도도를 측정하여 계산하였고 전도도와 이온 농도의 검량곡선을 그려, 측정된 전도도에서 용액의 이온 농도를 결정하였다. 흡착용량은 두 전극에 직류 전원 공급장치(DC power supply, 3610A, Hewlett Packard)를 연결하여 일정 전위차를 유지한 상태에서 측정하였다. 초기농도가 200ppm인 전해질 용액 500mL를 반응기에 넣은 후 전압을 0.6V, 0.8V, 1.0V, 1.2V로

변화시켜 전압에 따른 흡착용량의 변화를 조사하였다. 이온농도에 따른 흡착용량은 전압을 1.2V로 고정시키고 초기농도가 각각 50ppm, 100ppm, 200ppm, 300ppm, 400ppm에서 측정하였다.

### 결과 및 고찰

실험 결과에 부합하는 모델 예측값을 얻기 위해 영전하전위와 내부조밀층 커패시턴스를 조정 파라미터로 삼아 최소제곱법으로 추정하였는데, 파라미터 추정은 농도변화에 대한 흡착량 데이터로부터 얻어졌고 추정한 파라미터를 검증하기 위해 전위변화에 따른 흡착량 데이터에 적용하였다. 조정파라미터중 내부조밀층 커패시턴스는 농도변화에 대해 일정하다고 가정했을 때보다 농도의 함수로서 표현한 경우 실험데이터를 잘 설명할 수 있었다. 또한 이온 자체의 크기 및 수화에 의한 부피 증가를 고려하여, 총흡착량에 기여하지 않는 가장 큰 세공의 크기를 Cutoff pore width 라고 정의한 후 모델에 도입하였을 때 모델은 실험결과를 보다 잘 설명하였다.

파라미터는  $\Phi_{ecm} = 0.13604$ ,  $C1 = 0.0061 + 0.0072 C^{1/2}$  이고, Cutoff pore width 는  $8\text{\AA}$  였을 경우 모델 예측결과와 실험결과를 도시한 그림은 다음과 같다.



### 참고문헌

1. Yang, K.-L., T.-Y. Ying, S. Yiacoumi, C. Tsouris, and E. S. Vittoratos, "Electrosorption of Ions from Aqueous Solutions by Carbon Aerogel: An Electrical Double-Layer Model," *Langmuir*, 17, 1961-1969 (2001).
2. Yang, K.-L., T.-Y. Ying, S. Yiacoumi, and C. Tsouris, "Electrosorption of Ions from Aqueous Solutions by Nanostructured Carbon Aerogel," *J. Colloid and Interface Science* 250, 18-27 (2002).
3. David C. Grahame, "The Electrical Double-Layer and The Theory of Electrocapillarity," *Chem. Rev.*, 41, 441 (1947).
4. 백운기, 박수문, 전기화학, 청문각 (2001).