

이온 농도 분극 현상과 미세유체역학 응용 기술



이효민

제주대학교 생명화학공학과
fluid@jeju.ac.kr

2008 포항공과대학교 화학공학과 공학사
2010 포항공과대학교 화학공학과 공학석사
2015 포항공과대학교 화학공학과 공학박사
2015-2016 서울대학교 정밀기계설계공동연구소 선임연구원
2016-2018 서울대학교 전기정보공학부 BK조교수
현재 제주대학교 생명화학공학과 조교수

1. 서론

전기투석, 이온교환기, 화학전지, 전기도금 등의 공학 장치들은 이동현상 측면에 있어 동일한 지배방정식을 가진다. 용질인 이온의 물질전달이 수반되며, 용매 분자들의 이동은 운동량 전달로 해석될 수 있다. 또한, 이온 간의 전기적 상호작용과 이온들과 외부 전기장의 상호작용이 포함될 수 있다. 따라서, 해당 공학 장치들은 각각의 구성 요소들이 상이할지라도, 동일한 물리 현상을 보이게 된다.

그림 1과 같이 전기투석, 이온 교환기, 화학전지 및 전기도금 모두 특정 전하의 이온만이 통과하거

나 반응할 수 있는 계면이 존재한다. 이러한 계면을 이온 선택성 표면(ion-selective surface)이라고 칭한다. 이온 선택성 표면을 수반하는 이동현상을 이온 선택성 이동현상(ion-selective transport phenomena)이라고 부르며, 상술한 바와 같이 동일한 지배 방정식을 가진다. 단지, 이동현상 측면에서 각 계의 차이점은 경계조건과 제약조건이 다르다는 점이다. 이온 선택성 이동현상은 이온 농도 분극(ion concentration polarization) 현상을 유발하며, 최근의 연구[1-4]는 이온 농도 분극의 비선형성에 집중되고 있다.

본 기고에서는 이온 농도 분극이 유발하는 비선형성의 소개와 이를 이용한 미세유체역학 응용 기술

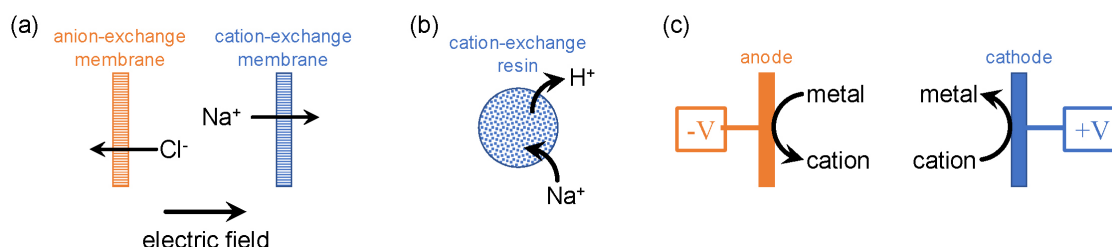


그림 1. 이온 선택성 표면을 수반하는 이온 농도 분극예시. (a) 전기투석, (b) 이온 교환 수지, (c) 화학전지.

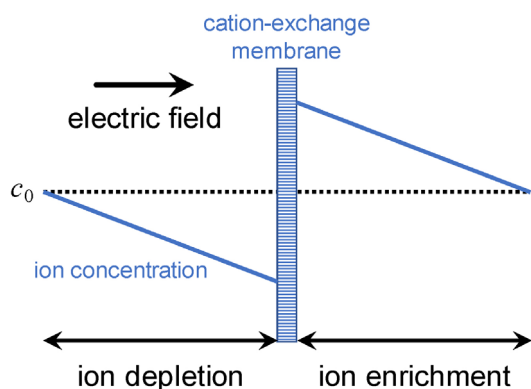


그림 2. 양이온 교환막 주변의 이온 농도 분극 현상.

을 소개하고자 한다.

2. 이온 농도 분극

2.1. 이온 농도 분극의 원리

이온 농도 분극이 일어나기 위해서는 이온 선택

성 표면뿐만 아니라, 확산-한계 이동현상(diffusion-limited transport)이 전제되어야 한다. 이온 선택성 표면에서의 물질 전달 속도나 반응 속도가 계의 확산 속도 대비 매우 빠르다면, 이온 선택성 표면 부근에는 농도 경계층이 형성된다. 이해의 편의를 돕고자, 전기투석 장치의 양이온 교환막(cation-exchange membrane)만을 고려하면 그림 2와 같이 나타낼 수 있다. 외부 전기장에 의해 양이온과 음이온의 이동현상이 유발되지만, 양이온 교환막으로 인해 양이온만 왼쪽에서 오른쪽의 저수조로 이동할 수 있다. 양이온 교환막을 통과하는 물질 전달 속도가 매우 빠르므로, 교환막 외부에는 이온 농도의 구배가 생기는 경계층이 형성된다. 이러한 선택적 투과현상은 교환막 양쪽에 이온 농도 분포를 변경시키게 되며, 이온 공핍(ion depletion)과 이온 과다(ion enrichment)의 경계층을 형성시키게 된다. 이러한 이온 농도의 편향을 이온 농도 분극이라고 부른다. 화학전지 및 전기도금

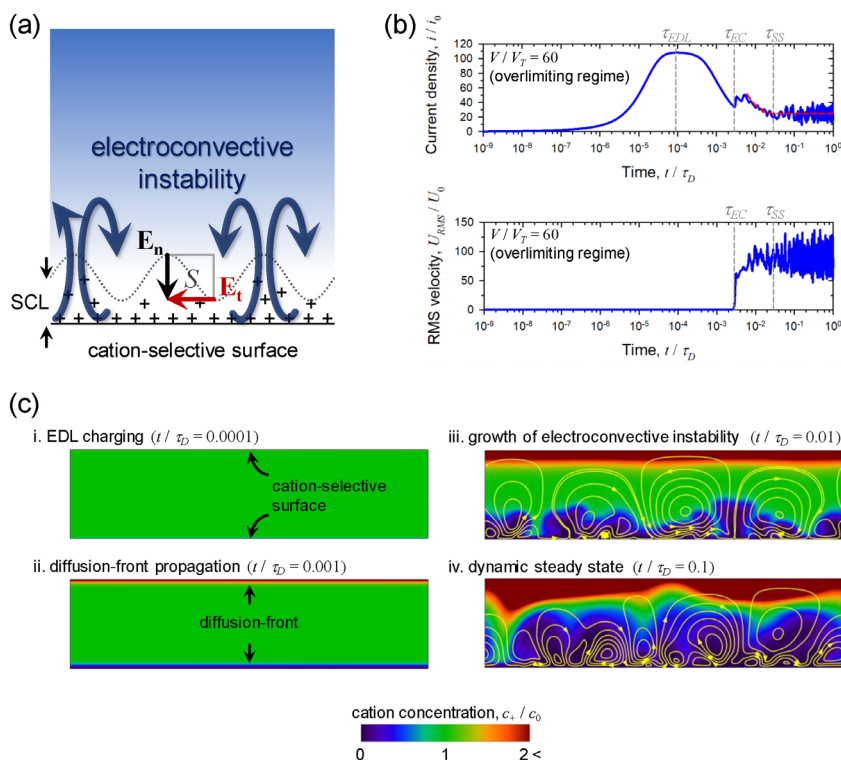


그림 3. 이온 농도 분극 현상의 불안정성. (a) 불안정성 발현의 원리. (b) 불안정성에 따른 이온 전류 밀도와 전기와류의 RMS 속도 그래프. (c) 시간에 따른 이온 농도와 전기와류 불안정성의 발달.

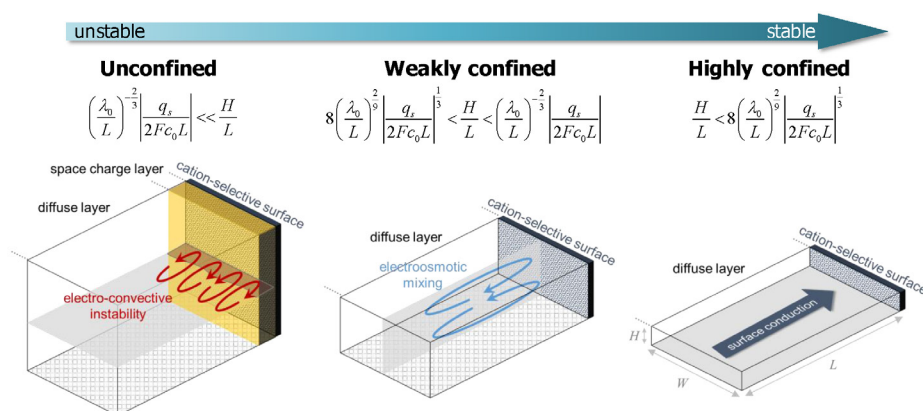


그림 4. 전기동역학적 밀폐 여부에 따른 안정화 여부. 여기에서 λ_D 는 Debye 길이, L 은 양이온 선택성 표면부터 벌크 저수조까지의 거리, q_s 는 윗면과 아랫면의 표면 전하 밀도, F 는 Faraday 상수, c_0 는 벌크 농도, H 는 윗면과 아랫면 사이의 거리를 의미한다.

의 경우, 양이온만이 반응에 참여한다고 가정하면, 음극(anode) 근처에 이온 과다 영역이 형성되며 양극(cathode) 근처에 이온 공핍 영역이 형성되는 이온 농도 분극이 일어난다. 이온 교환 수지의 경우, 교환 전 이온의 확산계수가 교환 후 이온의 확산계수보다 작을 경우 이온 공핍만이 발생하며, 반대의 경우는 이온 과다만이 발생하는 특징이 있다.

2.2. 이온 농도 분극의 불안정성

이온 농도 분극의 영역 중 이온 공핍 영역은 유체 역학적으로 불안정성을 내포하고 있다. 왜냐하면, 전하 전달의 매개체인 이온의 농도가 낮아져 있으므로 전기전도도가 극히 내려간 영역이 되며 이로 인해 국소 전기장(local electric field)이 증폭되기 때문이다. 이온 공핍 영역 내부의 이온은 증폭된 전기장에 의한 높은 쿨롱힘(Coulomb force)을 받기 때문에 동역학적으로 불안정해질 수 있다. 동역학적인 불안정성은 전기와류 불안정성(electroconvective instability)으로 불리는 혼돈 유동의 형태로 나타난다.

그림 3(a)와 같이, 양이온 선택성 표면에 수직 방향으로 인가된 전기장은 이온 공핍 영역의 불안정성에 따라 수평 방향의 전기장 성분을 가질 수 있다. 분화된 수평 방향의 전기장은 양이온 선택성 표면 부근에 형성된 공간 전하층(space charge layer)의 이온들을 움

직일 수 있으며, 이온들의 전기적 이동현상은 물분자를 끌고 가기 때문에 유효한 유동을 만들어 줄 수 있다. 이온 공핍 영역은 불안정하기 때문에, 이러한 이동현상의 분포는 불규칙적이며, 이온 농도 분극계를 쉽게 혼돈계로 이행시킬 수 있다. 그림 3(b)는 불안정성으로 인한 이온 농도 분극계의 전류 밀도-시간 그래프 및 유체의 제곱평균제곱근 속도(root-mean-square velocity, RMS 속도)를 보여준다. RMS 속도로 대변되는 전기와류 불안정성의 발현 이후, 이온 농도 분극계는 혼돈계의 특징을 보이는 것을 알 수 있다. 그림 3(c)와 같이, 전기와류 불안정성의 양상은 불규칙적이며, 항상 동적정상상태(dynamic steady state)만을 가진다.

2.3. 이온 농도 분극의 안정화

이온 농도 분극에 의해 생기는 전기와류 불안정성의 제거는 해당 현상의 응용을 위해 필수적으로 요구되는 사항이다. 혼돈계는 직접적 예측이 불가능하므로, 불안정성을 제거하고 예측 가능한 물리현상만을 남겨놓음으로써 이온 농도 분극의 공학적 응용 가치를 높일 수 있다. 전기와류 불안정성은 결국 유체의 흐름으로 나타나는 현상이므로, 이온 농도 분극계의 밀폐도(confinement)를 높여 유체 저항을 상승시키는 방법으로 유동을 억제시킬 수 있다. 문헌[5,6]에 보

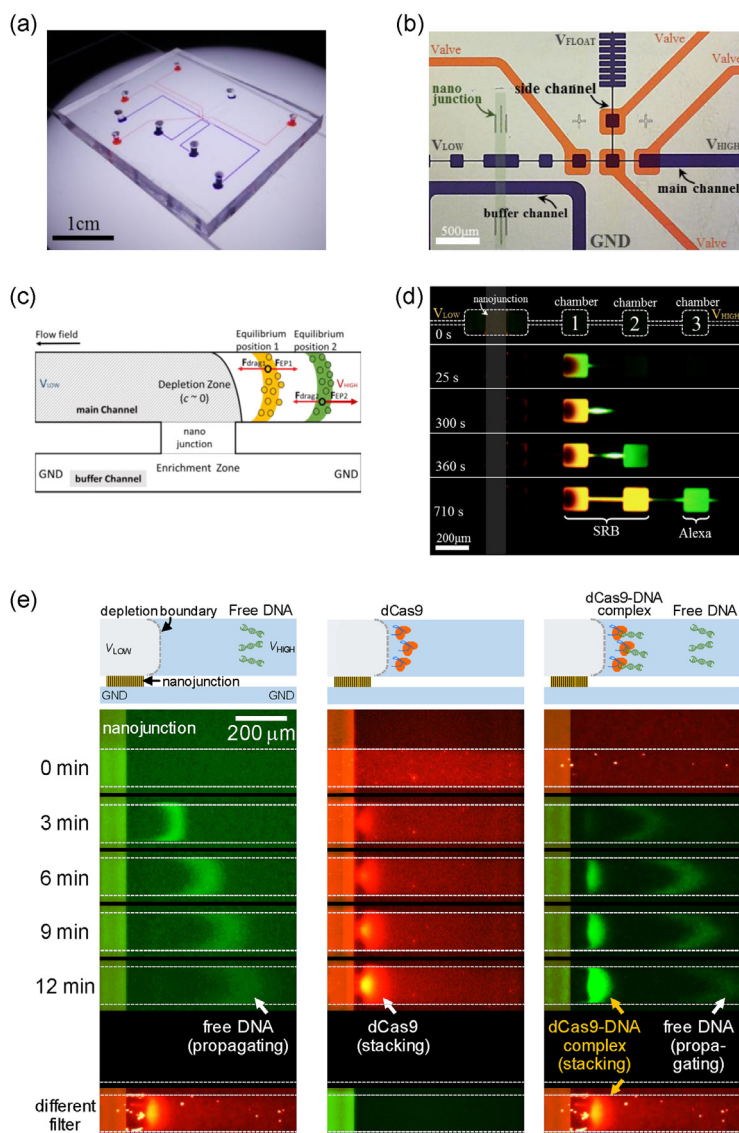


그림 5. 이온 농도 분극기반의 동시적 분리/농축[7,10]. (a) 미세유체역학 장치 사진. (b) 미세유체역학 장치에서 분리/농축이 일어나는 지점. (c) 동시적 분리/농축 원리. (d) 동시적 분리/농축 결과. (e) CRISPR/Cas9를 이용한 질병 관련 DNA의 광학 검출.

고된 이론 연구들을 바탕으로 제안하는 전기동역학적 밀폐도는 그림 4에 나타내었다. 안정된 이온 농도 분극 현상은 weakly confined계와 highly confined계에서 기대할 수 있다. 다음 절부터는 안정화된 이온 농도 분극 현상을 활용한 미세유체역학 응용기술을 소개하고자 한다.

3. 동시적 분리/농축

이온 농도 분극 기반의 분리/농축의 특징은 분리와 농축이 동시에 일어난다는 점이다[7-11]. 따라서 분리 공정 이후 농축을 진행하거나, 반대 수순의 공정에 비하여 단일 장치 내에서 분리와 농축을 동시에

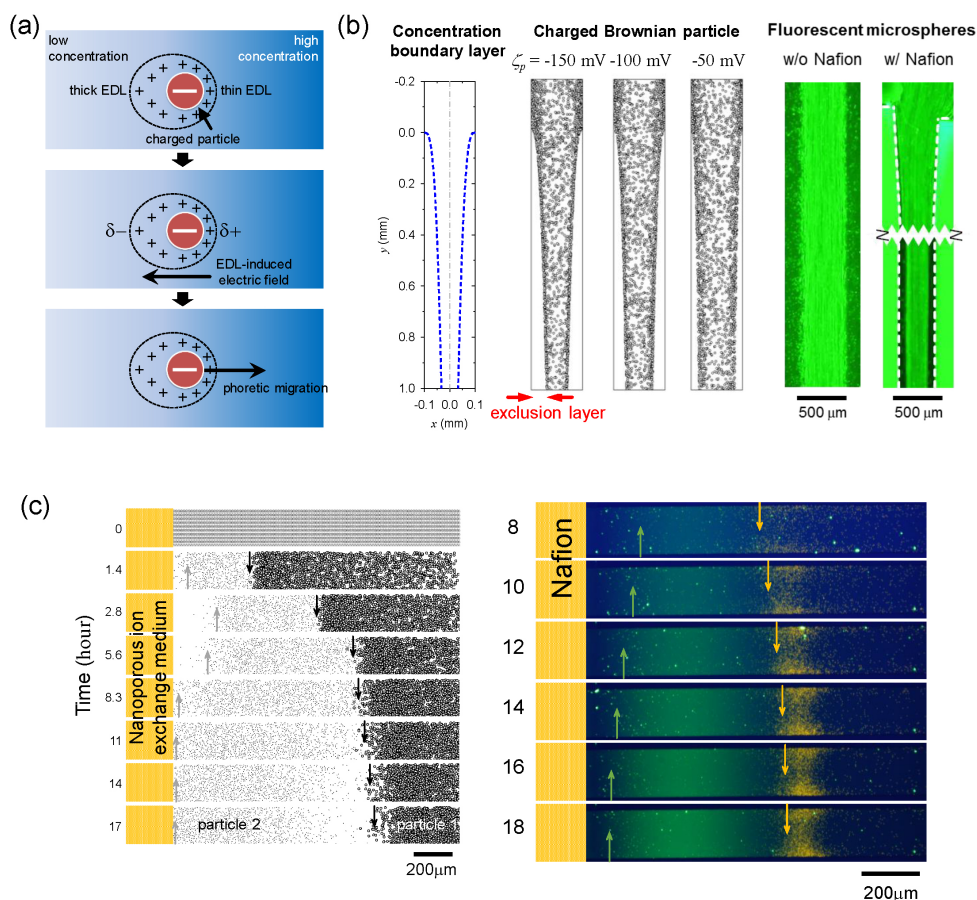


그림 6. 확산영동적 입자 제어[12,14]. (a) 확산영동의 원리. (b) 확산영동을 이용한 콜로이드 입자 제거. (c) 확산영동을 이용한 입자의 분리/농축.

달성할 수 있다. 그림 5(a)와 5(b)는 미세유체역학 장치로 구현한 이온 농도 분극 장치를 보여준다. 전기동역학적 밀폐도를 높여준 결과, 전기와류 불안정성은 소멸되었으나, 이온 공핍 영역 내부의 증폭된 전기장은 여전히 존재한다. 따라서, 증폭된 전기장에 의해 수용액내 해리된 분석물질은 높은 이온 공핍 영역을 통과할 수 없으며, 이온 공핍 영역과 벌크와의 경계면에 축적(농축)이 일어난다. 축적되는 물질들이 서로 다른 전기영동 이동도(electrophoretic mobility)를 가진다면, 전기적 힘과 유체역학적인 끌림힘(drag force)이 균형을 이루는 평형점이 서로 달라지게 된다(그림 5(c)). 그러므로, 그림 5(d)와 같이, 서로 다른 물질의 농축과 분리를 동시에 달성할 수 있다. 이온 농

도 분극 현상과 유전자 가위인 CRISPR/Cas9 기술을 융합하면, 그림 5(e)와 같이 미세유체역학 장치에서 저농도의 질병관련 DNA를 직접 검출할 수 있다.

4. 확산영동적 입자 제어

이온 교환 수지를 통해 일어나는 자발적인 이온 교환 현상 또한 이온 농도 분극을 유발할 수 있다[12-14]. 2.1절에 상술한대로, 이온 교환의 경우 이온 공핍 혹은 이온 과다만이 발생한다. 그럼에도 불구하고, 이온 농도의 구배가 형성되므로 이온 농도 분극의 한 형태로 볼 수 있다. 이온 농도 구배에 놓인 콜로이드 입자는 그림 6(a)의 기작에 의해 유효한 거동을 나타

낼 수 있다. 농도 구배에 의한 콜로이드 입자의 이동을 확산영동(diffusiophoresis)라고 부른다. 이온 교환 수지에 의한 이온 농도 분극 현상의 장점은 이온 종(ionic species)간의 화학 퍼텐셜(chemical potential)차이를 기반으로 하기 때문에 외부 전기장이 필요하지 않다는 점이다. 따라서 외부 전원없이 이온의 화학퍼텐셜만을 이용하여 콜로이드 입자를 제어할 수 있다. 그림 6(b)는 이온 교환 수지의 이온 농도 분극 현상이 콜로이드 입자 필터링에 이용될 수 있다는 사실을 보여준다. 또한 확산영동을 통해서, 콜로이드 입자의 분리와 농축을 동시에 달성할 수 있다(그림 6(c)).

5. 결론

본 기고에서는 이온 선택성 표면에 의해 발생하는 이온 농도 분극 현상의 원리 및 응용기술을 짧게 다루었다. 물리 및 화학적으로 발현되는 이온 농도 분극 현상은 이온 선택성 표면 부근에 흥미로운 이동현상을 만들기 때문에 이공학적인 관심을 불러일으키고 있다. 본 기고에서 소개한 응용기술 이외에도 이온 농도 분극 현상은 해수담수화와 화학전지의 기본원리로 알려져 있다[15,16]. 따라서 본 현상에 대한 근본적인 연구는 새로운 응용기술 뿐만 아니라, 기존의 공학 장치에 대한 연구로도 접목시킬 수 있을 것이다.

참고문헌

1. Rubinstein, I., and Zaltzman, B., "Electro-Osmotically Induced Convection at a Permselective Membrane". *Phys. Rev. E*, 62(2), 2238-2251(2000).
2. Kim, S. J., Song, Y.-A., and Han, J., "Nanofluidic concentration devices for biomolecules utilizing ion concentration polarization: theory, fabrication, and applications". *Chem. Sov. Rev.*, 39(3), 912-922(2010).
3. Son, S. Y., Lee, S., Lee, H., and Kim, S. J., "Engineered nanofluidic preconcentration devices by ion concentration polarization". *BIOCHIP J.*, 1-11(2016).
4. Cho, I., Kim, W., Kim, J., Kim, H.-Y., Lee, H., and Kim, S. J., "Non-Negligible Diffusio-Osmosis Inside an Ion

- Concentration Polarization Layer". *Phys. Rev. Lett.*, 116(25), 254501(2016).
5. Dydek, E. V., Zaltzman, B., Rubinstein, I., Deng, D. S., Mani, A., and Bazant, M. Z., "Overlimiting Current in a Microchannel". *Phys. Rev. Lett.*, 107(11), 118301(2011).
6. Andersen, M. B., Wang, K. M., Schiffbauer, J., and Mani, A., "Confinement effects on electroconvective instability". *Electrophoresis*, 38(5), 702-711(2017).
7. Choi, J., Huh, K., Moon, D. J., Lee, H., Son, S. Y., Kim, K., Kim, H. C., Chae, J.-H., Sung, G. Y., Kim, H.-Y., Hong, J. W., and Kim, S. J., "Selective preconcentration and online collection of charged molecules using ion concentration polarization". *RSC Adv.*, 5(81), 66178-66184(2015).
8. Oh, Y., Lee, H., Son, S. Y., Kim, S. J., and Kim, P., "Capillarity ion concentration polarization for spontaneous biomolecular preconcentration mechanism". *Biomicrofluidics*, 10(1), 014102(2016).
9. Kim, J., Cho, I., Lee, H., and Kim, S. J., "Ion Concentration Polarization by Bifurcated Current Path". *Sci. Rep.*, 7(1), 5091(2017).
10. Lee, H., Choi, J., Jeong, E., Baek, S., Kim, H. C., Chae, J.-H., Koh, Y., Seo, S. W., Kim, J.-S., and Kim, S. J., "dCas9-mediated Nanoelectrokinetic Direct Detection of Target Gene for Liquid Biopsy". *Nano Lett.*, 18(12), 7642-7650(2018).
11. Lee, S., Park, S., Kim, W., Moon, S., Kim, H.-Y., Lee, H., and Kim, S. J., "Nanoelectrokinetic bufferchannel-less radial preconcentrator and online extractor by tunable ion depletion layer". *Biomicrofluidics*, 13(3), 034113(2019).
12. Lee, H., Kim, J., Yang, J., Seo, S. W., and Kim, S. J., "Diffusiophoretic exclusion of colloidal particles for continuous water purification". *Lab Chip*, 18(12), 1713-1724(2018).
13. Lee, J. A., Lee, D., Park, S., Lee, H., and Kim, S. J., "Non-negligible Water-permeance through Nanoporous Ion Exchange Medium". *Sci. Rep.*, 8(1), 12842(2018).
14. Lee, D., Lee, J. A., Lee, H., and Kim, S. J., "Spontaneous Selective Preconcentration Leveraged by Ion Exchange and Imbibition through Nanoporous Medium". *Sci. Rep.*, 9(1), 2336(2019).
15. Kwak, R., Pham, V. S., Lim, K. M., and Han, J., "Shear Flow of an Electrically Charged Fluid by Ion Concentration Polarization: Scaling Laws for Electroconvective Vortices". *Phys. Rev. Lett.*, 110(11), 114501(2013).
16. Bazant, M. Z., Chu, K. T., and Bayly, B. J., "Current-Voltage Relations for Electrochemical Thin Films". *SIAM J. Appl. Math.*, 65(5), 1463-1484(2005).