미소유동 채널에서 중첩된 전기이중층 구조의 과도 형성과정

곽호상† · E. F. Hasselbrink, Jr.*

Transient Evolution of Overlapped EDL Fields in a Microfluidic Channel

Ho Sang Kwak and Ernest F. Hasselbrink, Jr.

Key Words: Microfluidics (미소유동), Electric Double Layer (전기이중층), Boltzmann Equilibrium (볼쯔만 평형), Electroosmotic Flow (전기삼투유동), Transient Evolution (과도형성과정), Microchannel (미소유로)

Abstract

A numerical investigation is made of transient evolutionary prcocess of electroosmotic flow in a two-dimensional microchannel connected to a reservoir. The channel height is very small so that two electric double layers forming on the charged surfaces are overlapped. Transient transports of ions in the electrolyte solution are computed by integrating the Nernst-Planck equation together with the Poisson equation for electric potential. The numerical results illustrate that there are two distinct transient phases. The physical mechanisms and relevant time scales for the transient evolution are described.

기호설명

D	유효확산계수
d	양전자가 녹아있는 유한층의 두께
e	전자의 단위전하
h	채널의 높이 (또는 수력직경)
n	이온의 농도 (수밀도, number density)
k	볼쯔만 상수
l	채널의 길이
Pe	페크릿(Peclet)수, $Pe=Ul/D$
T	절대온도
t	시간
U	채널내부의 평균유속
x,y	수평 및 수직 좌표
z	이온가(valence)
δ	델타함수(Delta function)
ε	유전상수(dielectric constant)
λ	드바이 길이, $\lambda = (\epsilon kT/2n_0e^2z^2)^{1/2}$
ν	동점성계수
μ	전기이동계수(electrophoretic mobility)
ρ_e	순전하밀도(net charge density)
σ	표면전하밀도(surface charge density)
ψ	전기포텐셜(electric potential)
ζ^*	무차원 제타포텐셜

하첨자

C	대류
D	확산
EDL	전기이중층
i	양이온(+) 또는 음이온(-)
0	저장고 조건

† 금오공과대학교 기계공학부
E-mail : hskwak@kumoh.ac.kr
TEL : (054)467-4229 FAX : (054)467-4472
* University of Michigan, Ann Arbor, MI, USA

1. 서 론

전기삼투 현상이 화학성분 또는 생물학적 물질 분석용 미소유동 시스템에서 유동을 제어하는 유력한 방안으로 부상하고 있다.[1~2] 전기삼투유동은 외부전기장이 존재하면, 전하를 가지는 고체면 위에 형성되는 드바이층(Debye Layer) 또는 전기이중층(Electric Double Layer, 이하 EDL)이라고 불리우는 제한된 영역에서 구동된다.[3~7] 이 때 EDL의 두께에 해당하는 드바이 길이 λ는 용액의 전해질 농도에 의존하는데 대체로 10㎚ 규모이거나 그 이하이다.

현재 주로 사용되고 있는 통상적인 미소유로에서 채널의 높이(또는 수력직경) h는 1㎛에서 100㎛ 정도이다. 이처럼 전기이중층이 상대적으로 매우 얇은 초박층 가정($\lambda/h<<1$)이 성립되는 경우, EDL의 구조가 채널내부의 대부분에 해당하는 EDL 외부영역의 전기장과 유동장 구조에 직접 영향을 주지 않으며 EDL의 영향은 미끄럼 경계조건으로 단순하게 고려할 수 있다[7~8]. 이 때 EDL 외부의 유체본체에서는 점성의 작용으로 플러그(plug)형의 균일유동이 형성되고 속도는 외부에서 걸어준 전기장의 크기에 비례한다[3~4,9]. 이러한 특성 때문에 분석용 시료의 수송과정에서 산란이 매우 작고 유동의 제어가 용이하다는 것이 전기삼투유동의 핵심적인 장점이다.

지난 10년간 미소가공 기술은 비약적인 발전을 거듭해 최근에는 100㎚ 규모의 미소유동 소자를 제작할 수 있는 수준에 도달해 있다. 이러한 소형화의 진전은 극소량의 시료용액에서 극미량의 단백질이나 특정 화학물질을 분리할 수 기술적 토대를 제공하고 있으나 다른 한편으로 새로운 해석과제를 제기하였다. 유로의 크기 축소에 따라 초박층 가정이 더 이상 성립하지 않게 된 것이다.이제는 EDL의 내외부 영역이 서로 긴밀히 상호작용을 하며, 심한 경우 채널의 상하부의 대전표면에 형성되는 두 개의 EDL이 서로 중첩된다. EDL의 상세한 구조가 유동장을 제어하는데 핵심적인 정보로 등장한 것이다.

EDL의 상세해석을 위하여 여러 가지 원자론적 계산기법을 이용한 연구가[10-12] 시도되었으나 10nm 규모를 다루고 있고 100nm 규모의 채널은 아직도 도전과제이다. 따라서 구오이-채프만(Guoy-Chapman) 연속체 모델을 이용한 해석이 지금까지 이루어진 EDL 상세해석 작업의 주류를 이루고 있다.[8,13-18] 그러나 이들 연구의 대부분은 초박형 전기이중층에 적용할 수 있는 볼쯔만 평형이나 그 확장 모델에 기초하고 있어 EDL과 내부 영역의 상호작용을 제대로 다루지 못하였다.[8,13-16] 중첩된 전기이중층을 본격적으로 다룬 것은 최근에 이루어진 Qu와 Li[18]의 연구이다. 이들은 미소채널 내부의 전해질 용액의 화학 평형과 물질 보존을 이용한 새로운 모델을 구상하고 수치적 방법으로 EDL을 포함하는 전체 전기장에 대한 수정된 볼쯔만 분포를 제시하였다. 그러나 이 결과 또한 한계가 있어 해석공간내의 물리량이 보존되는 무한 채널이나 양단이 폐쇄된 채널에만 적용가능하다.

실제 일반적인 미소유동 장치에서 채널은 분석용 샘플이나 전해질 버퍼 용액이 담겨있는 저장고(reservoir)와 연결되어 있다. 미소채널의 수평길이 l은 1cm 규모 이하로 채널의 높이에 비해 상대적으로 매우 크지만 저장고 조건의 영향으로부터 자유로울 만큼 절대적으로 충분히 크지 않다. 그렇다면 저장고에 연결된 이중전기층이 중첩될 정도로 작은 미소채널에서 평형상태는 과연 무엇인가? 어떠한 과정을 거쳐 그러한 평형상태에 도달하며 시간은 어느 정도 걸리는가? 이 논문에서는 수치적 방법을 동원하여 이러한 질문에 대한 답을 구하였다.

2. 모델

해석대상은 $y=\pm h$에 위치한 두 개의 평판사이에 형성되는 2차원 미소채널이며 좌측의 채널입구는 농도(수밀도)가 n_0인 전해질 용액에 담긴 저장고에 연결되어 있다. Fig. 1은 해석대상의 하반면을 도시한 것이다. 전해질 용액은 염화칼륨과 같이 전기적으로 1:1 대칭이다. 즉, 전해질의 양이온과 음이온은 이온가와 농도가 같다 ($z_+=-z_-=z$, $n_+=n_-$). 초기에 유체는 정지되어 있고 저장고와 화학적 평형을 이루고 있다. 유리계통으로 만들어지는 채널벽 표면이 전해액과 접촉하여 화학반응을 일으켜 표면에서 양전자가 용해된다. 결과적으로 벽면은 음의 표면전하밀도 σ로 극성을 띠며 이에

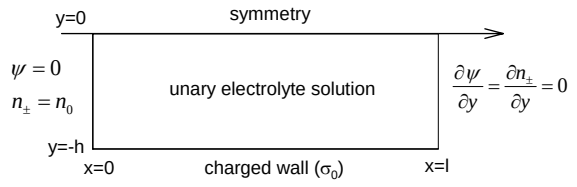

Fig. 1 Schematic view of the microchannel configuration connected to a reservoir.

따르는 EDL 형성과정이 연구대상이다.

구오이-채프만 모델에서 전기포텐셜 ψ는 포아송(Poisson) 방정식에 의해 결정된다.[3~5]

$$\nabla \cdot (\epsilon \nabla \psi) = -\rho_e \qquad (1)$$

ε는 유전상수이며 유체의 순전하밀도는

$$\rho_e = ez(n_+ - n_-). \qquad (2)$$

ε는 단위전하이다. 비정상 이온수송은 너른스트-플랑크(Nernst-Planck) 방정식으로 표현된다.[3,17]

$$\frac{dn_i}{dt} = \nabla \cdot (D_i \nabla n_i + \mu_i n_i \nabla \psi),\ i = \pm \qquad (3)$$

t는 시간이며, D_i는 유효확산계수, μ_i는 전기이동계수(electrophoretic mobility, $\mu_i = D_i ez_i/kT$), k는 볼쯔만 상수, T는 절대온도이다. 대류가 없는정상상태의 경우, (3)식으로부터 잘 알려진 볼쯔만 분포를 얻을 수 있다.

$$n_i = n_\infty exp(-\frac{ez_i}{kT}\psi) \qquad (4)$$

여기서 n_∞는 EDL로부터 멀리 떨어진 유체본체 영역의 기준농도이다.

극성을 띤 벽면에서 전기포텐셜에 대한 경계조건은[11,19]

$$\epsilon \frac{\partial \psi}{\partial y} = \pm \sigma \quad at \quad y = \pm h \qquad (5)$$

이와 연계된 농도에 대한 경계조건을 (3)식으로부터 유도할 수 있다.

$$\frac{\partial n_i}{\partial y} \pm n_i \frac{ez_i}{kT}\frac{\sigma}{\epsilon} = 0 \quad at \quad y = \pm h \qquad (6)$$

(6)식의 결합(conjugate) 경계조건은 표면이 화학적 평형을 이루고 있음을 의미하며 벽을 통해서 이온의 유입과 유출이 없음을 표현한 것이다. 입구에는 저장고 조건(ψ=0, $n_\pm = n_0$)을 적용하였며 반대편 출구쪽은 완전발달조건을 적용하였다.

초기 조건은

$$\psi = 0,\ n_- = n_0 \text{ and } n_+ = n_0 - \delta(y)\frac{\sigma}{ezd} \qquad (7)$$

δ(y)는 대전(charged)벽면으로부터 두께 d의 유한층에서만 단위값을 가지는 디락델타(dirac Delta) 함수이다. 여기서를 δ(y)를 포함한 항은 (1)식과 (5)식이 요구하는 전하평형,

$$2\sigma = -\int_{-h}^{h} \rho_e dy \qquad (8)$$

을 만족시키기 위한 것으로 벽면의 양전자가 전해질 용액에 녹아들어 유한두께의 박막층을 형성한 것을 모사한 것이다.

3. 결과 및 토론

일반 유동해석에 많이 사용되고 있는 시분할단계(fractional time step)법에 기초한 유한체적 모델[20]을 이용하여 수치계산을 수행하였다. 계산편의를 위하여 채널의 길이는 l=20h로 잡았고 상하대칭 조건을 이용하여 채널의 하반부만을 계산영역으로 삼았다. 상하벽면에 형성되는 EDL이 중첩되는 λ/h=1/3인 경우를 고려하였고 다른 무차원수는 전기삼투유동의 전형적인 경우를 상정하여 $\zeta^*=ez\sigma\lambda/\varepsilon kT$=-2.35, $Sc=\nu/D=10^3$로 설정하였다.

논의의 출발점으로 유동이 없는 가장 단순한 경우를 먼저 고려하기로 한다. 채널벽면이 전하를 띠게 되면 나타나는 첫 번째 응답은 EDL의

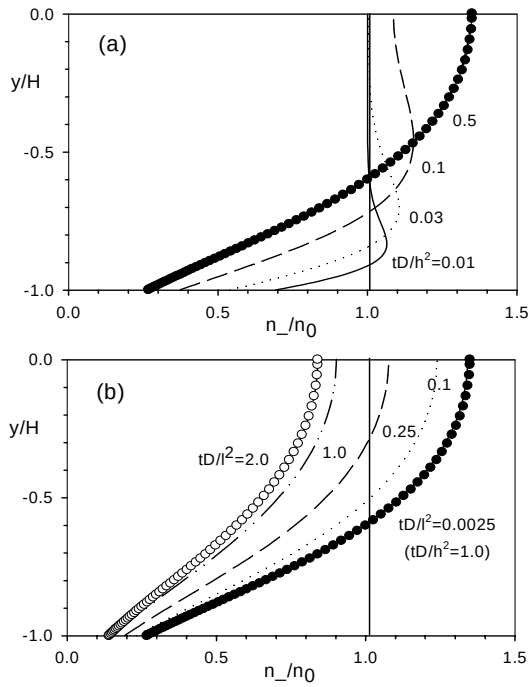

Fig. 2 Temporal evolution of the concentation of anions along the cross-section at the middle of the channel (x/l)=1/2. (a) Early-time behavior; (b) long-term behavior. The symbols ○ and ● denote respectively the numerical solution for the infinite channel and the Boltzmann distribution given by equation (4).

형성이다. 음의 극성을 가진 벽면은 전해질 용액의 양이온을 끌어당기고 음이온을 배척하게 된다. 한편 벽면에서 녹아나온 양이온이 전해용액 본체쪽으로 확산된다. 그 결과로 양의 순전하밀도를 가지는 박막층인 드바이층이 형성되고 그 안에서 전기 포텐셜을 발생한다. 드바이층은 벽면에서 확산에 의한 이온 선속($D_i \partial n_i / \partial y$)과 전기이동에 의한 이온 선속($D_i \zeta^* n_i \partial \psi / \partial y$)이 평형을 이룰 때까지 성장한다. 확산에 의해 지배되는 이 과정은 드바이 길이 기준 확산시간($t_{EDL}=\lambda^2/D$) 동안 이루어진다.

위의 설명이 채널의 중간에서 시간에 따른 수직방향의 음이온 농도분포를 그린 Fig. 2(a)에 재현되어 있다. 초기에 n_0로 일정하던 음이온 농도가 음극성을 띤 벽면 근처에서 시간에 따라 감소함을 보여주는 이 그림은 EDL의 형성과정을 시각적으로 보여주고 있다. λ/h=1/3로 채널이 작기 때문에 대칭축 부근의 채널중심영역에서도 전기 포텐셜이 유도되는 중첩된 EDL의 전형적인 특징이 나타나고 있다. 채널 중심부의 농도는 초기농도보다 약간 상승하는데 이는 EDL 내부에서 배척된 음이온이 중심부로 이동한 결과이다. 무한 채널을 대상으로 한 Qu와 Li[18]의 연구논문에서 동일한 결과를 볼 수 있다. 시간이 채널높이 기준 확산시간에 다다르면 ($t=0.5h^2/D$), 음이온 농도분포는 더 이상 변하지 않는 첫 번째 가평형 상태에 다다른다. 이것은 저장고가 없는 무한 채널에서 얻은 정상상태 해와 동일하며 Qu와 Li는 이를 중첩된 전기이중층의 최종 평형상태라고 주장하였다.

그러나 Fig. 2(b)에 나타난 수치계산 결과는 일차적인 EDL 형성 이후에도 또 다른 과도현상이 존재함을 예시하고 있다. 음이온의 농도분포는 EDL이 기본 구조가 형성된 뒤에도 장시간에 걸쳐 점진적으로 새로운 평형상태로 진화하고 있다. 이러한 두 번째 과도단계는 바로 저장고가 있기 때문에 생겨난 현상으로 그 메카니즘을 설명하기 위하여 초기 가평형 상태와 최종정상상태의 전기 포텐셜과 이온농도분포를 Fig. 3에 도시하였다.

Fig. 3(a)의 초기 가평형 상태에서는 저장고의 영향이 아직 채널 내부로 충분히 침투하지 못하고 입구 근방에 국한되어 있으며 대부분의 채널에서는 수평방향으로 변화가 없는 완전발달된 전기이중층 구조를 가지고 있다. 만약 이것이 최종적인 정상상태라면 대칭조건이 부여되는 채널의 중심부에서는 다음의 평형이 만족되어야 한다.

$$\frac{dn_\pm}{dx} \pm n_\pm \frac{ez}{kT}\frac{d\psi}{dx} = 0\,. \qquad (9)$$

채널입구 부분에서 $d\psi/dx$가 음의 값을 가지므로 $dn_+/dx>0$, $dn_/dx<0$이 만족되어야 한다. 그러나 전술한 바와 같이 초기 가평형 상태에서는 채널 중심부에서 양이온은 물론 음이온의 농도도 저장고의 농도보다 크다. 결과적으로 음이온의 분포가 음의 값을 가지는 전기 포텐셜의 수평구배와 부조화를 이룬다. 두 번째 과도진화는 바로 이러한 불균형 상태를 시정하기 위한 저장고쪽으로의 음이온 수송과정이다. 다른 관점에서 보면 저장고의 영향이 채널을 따라 수평방향으로 전파되는 과정으로 채널길이 기준 확산시간($t_D=l^2/D$) 정도

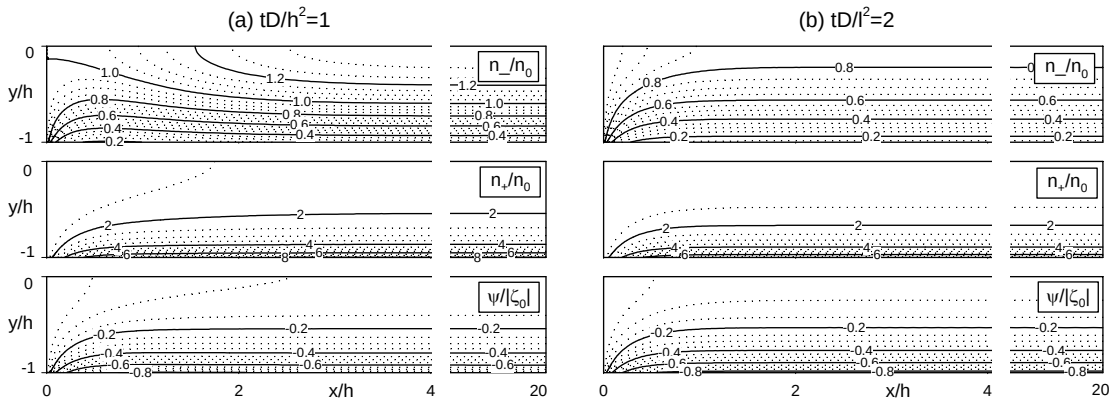

Fig. 3 Distribution of concentration of cations and anions, and of electric potential.

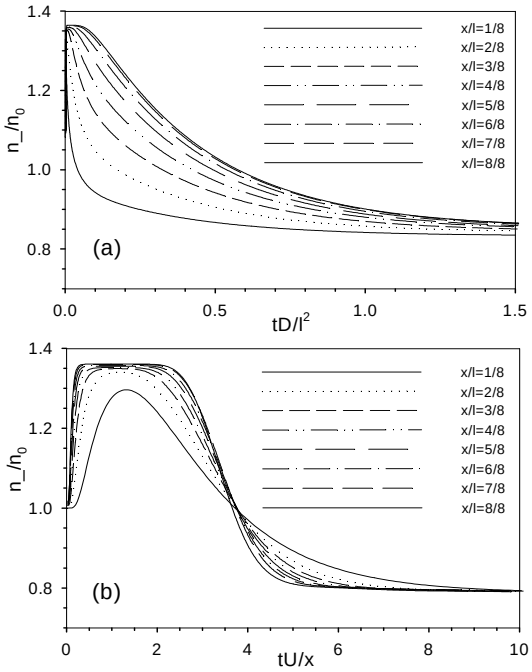

Fig. 4 Concentration of anions at the symmetric plane (ψ=0) vs. time. (a) Diffusion-dominated case, *Pe*=0.1; (b) convection-dominated case, *Pe*=10. The horizontal locations are given in the frames.

시간이 소요된다.

Fig. 3(b)는 시간이 매우 많이 흐른 (t=2t_D) 정상상태의 결과를 그린 것이다. 채널 중심부의 음이온 농도가 저장고 농도보다 줄어 전기 포텐셜 분포에 조화되는 구조를 재조정되었음 확인할 수 있다. 여기서 지적하고 싶은 것은 이 최종상태가 저장고 농도를 기준 농도로 한 ($n_\infty = n_0$) (4)식의 결과와 동일하다는 점이다. 정상상태만 관심이 있다면 전기 포텐셜의 분포는 저장고 조건을 기준으로 한 포아송-볼쯔만 평형 방정식으로부터 구할 수 있음을 의미한다. 저장고에 연결된 실제 미소채널에서는 Qu와 Li[18]가 구한 중첩 전기이중층는 완전한 정상상태의 해가 아니라 제한된 시간에 잠시 존재하는 잠정적인 해이다.

미소채널에서 압력차나 모세관 현상 또는 전기삼투압에 의해 유동이 생길 수 있다. 이 경우, 확산과 함께 대류도 이온의 수송에 관여하게 된다. 본질적으로 확산에 의해 지배되는 첫 번째 단계는 대류의 영향으로 자유로울 것이다. 그러나 시간규모면에서 공학적 의의를 지니는 두 번째 과도단계에서는 대류의 영향이 지배적으로 나타날 수 있다. 채널내 유동의 평균속도를 U라 하면 대류에 의한 수송에 소요되는 시간은 대류시간 (t_C=l/U)으로 평가할 수 있다. 따라서 두 번째 진화과정의 지배적인 수송기구는 확산시간 t_D와 대류시간의 비를 나타내는 페크렛수(Pe=Ul/D)의 크기에 의해 결정된다. Fig. 4는 확산이 지배적인 경우와 대류가 지배적인 경우의 대칭조건이 주어지는 채널 중심부의 음이온 농도 변화를 그린 것이다. Fig. 4(a)는 Pe<<1인 경우 확산에 의해 지배되는 이온수송과정을, Fig. 4(b)는 Pe>>1인 경우 저장고의 영향이 대류에 의해 파동과 같이 전파됨을 상징적으로 보여주고 있다.

4. 결 론

균일 농도의 전해질 저장고에 연결된 높이가 매우 작은 미소유동채널에서 벽면의 표면전하가 발생하면 이에 따르는 두 단계의 과도거동이 존재한다. 첫 번째는 중첩된 전기이중층이 형성되는 과정으로 매우 짧은 시간 O(λ^2/D)안에 이루어진다. 두 번째는 저장고의 영향이 채널을 따라 전달되는 과정으로 저장고 조건을 기준으로 한 볼쯔만 평형상태로의 장시간에 걸친 진화이다. 전체적인 과도거동 시간은 두 번째 단계에 의해 결정되며 페크릿수의 크기에 따라 채널의 길이를 기준으로 한 확산시간 또는 대류시간으로 예측할 수 있다.

후 기

이 연구는 곽호상이 1년간의 국외장기연수를 이용하여 Hasselbrink 교수와 공동으로 수행한 것으로 재정지원을 해주신 금오공대와 미시간 대학, NIH에 감사드린다.

참고문헌

(1) Bousse, L., Cohen, C., Nikoforev, T., Chow, A. Kopf-Sill, A. R., Dubrow, R., and Parce, J. W., 2000, “Electrokinetically Controlled Microfluidic

Analysis Systems," *Annu. Rev. Biophys. Biomed. Struct.* Vol. 29, pp. 155~81.

(2) Stone, A. A., Stroock, A. D., and Ajdari, A., 2004, "Engineering Flows in Small Devices: Microfluidics toward a Lab-On-a-Chip," *Annu. Rev. Fluid Mech.*, Vol. 36, pp. 381~411.

(3) Probstein, R. F., 1994, *Physicochemical Hydrodynamics*, Wiley and Sons Inc, New York.

(4) Kralchevsky, P. A., Danov, K. D. and Denkov, N. D., 2002, "Chemical Physics of Colloid Systems and Interfaces," Chap. 5 in *Handbook of Surface and Colloid Chemistry* ed. By Birdi, K. S., CRC Press, New York, pp. 137~344.

(5) Karniadakis, G. E. and A. Beskok, 2002, "Electrokinetically Driven Liquid Micro Flows," Chap. 8 in *Micro Flows, Fundamentals and Simulation*, Springer, New York.

(6) Kirby, B. J. and Hasselbrink Jr., E. F., 2004, "Zeta Potential of Microfluidic Substates: 1. Theory, Experimental Techniques, and Effects on Separations," *Electrophoresis*, Vol. 25, pp. 187~202.

(7) Kirby, B. J. and Hasselbrink Jr., E. F., 2004, "Zeta Potential of Microfluidic Substates: 2. Data for Polymers," *Electrophoresis*, Vol. 25, pp. 203~213.

(8) Dutta P. and A. Beskok, A., 2001, "Analytical Solution of Combined Eletroosmotic/Pressure Driven Flows in Two-Dimensional Straight Channels: Finite Debye Layer Effects," *Anal. Chem*., Vol. 73, pp. 1979~1986.

(9) E. B. Cummings, S. K. Griffiths, R. H. Nilson, and P. H. Paul, 2000, "Conditions for Similitude between the Fluid Velocity and Electric Field in Electroosmotic Flow," *Anal. Chem.*, Vol. 72 pp. 2526~2632.

(10) Freund, J. B., 2002, "Electro-Osmosis in a Nanometer-Scale Channel Studied by Atomistic Simulation," *J. Chem. Phys.*, Vol. 116, pp. 2194~2200.

(11) Yang, K.-L., Yiacoumi, S., and Tsouris, C., "Monte Carlo Simulations of Electric Double-Layer Formation in Nanopores," 2002, *J. Chem. Phys*. Vol. 117, pp. 8499~8507.

(12) Li, B. and Kwok, D. Y., 2004, "Electrokinetic Microfluidic Phenomena by a Lattic Boltzmann Model Using a Modified Poisson-Boltzman Equation with an Excluded Volume Effect," *J. Chem. Phys*. Vol. 120, pp. 947~953.

(13) Patankar, N. A.and Hu, H. H., 1998, "Numerical Simulation of Eletroosmotic Flow," *Anal. Chem*., Vol. 70, pp. 1870~1881.

(14) Yang, C., Li, D. and Masliyah, J. H., 1998, "Modeling Forced Liquid Convection in Rectangular Microchannels with Electrokinetic Effects," *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 41, pp. 4229~4249.

(15) Bianchi, F., Ferrigno, R., and Girault, H. H., 2000, "Finite Element Simulation of an Electroosmotic-Driven Flow Division at a T-junction of Microscale Dimensions," *Anal. Chem*., Vol. 72, pp. 1987~1993.

(16) Herr, A. E., Molho, K. I., Santiago, J. G., Mungal, M. G., Kenny, T. W., and Garguilo, M. G., 2000, "Electroosmotic Capillary Flow with Nonuniform Zeta Potential," *Anal. Chem*., Vol. 72, pp. 1053~1057.

(17) Lin, J.-Y., Fu, L.-M., Yang, R.-J., 2002, "Numerical Simulation of Eletrokinetic Focusing in Microfluidic Chips," *J. Micromech. Microeng*., Vol. 12, pp. 955~961.

(18) Qu, W. and Li, D., 2000, "A Model for Overlapped EDL Fields," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 224, pp. 397~407.

(19) Ajdari, A., 1995, "Electro-Osmosis on Inhomogeneously Charged Surfaces," *Phys. Rev. Lett*., Vol. 75, pp. 755~759.

(20) Ferziger, J. H. and Peric, M., 1996, *Computational Methods for Fluid Dynamics*, Springer, Berlin.