

# 마이크로 채널 내부 전기삼투 유속 측정을 통한 유리표면의 Zeta-potential 측정

한수동\* · 이상준†

## Zeta-potential Measurement on Glass Surface by Measuring Electro-osmotic Velocity inside a Micro-channel

Su Dong Han and Sang Joon Lee

### Abstract

Many important properties in colloidal systems are usually determined by surface charge ( $\zeta$ -potential) of the contacted solid surface. In this study,  $\zeta$ -potential of glass  $\mu$ -channel was evaluated from the electro-osmotic velocity distribution. The electro-osmotic velocity inside a glass  $\mu$ -channel was measured using a micro-PIV velocity field measurement technique. This evaluation method is more simple and easy to approach, compared with the traditional streaming potential technique. The  $\zeta$ -potential in the glass  $\mu$ -channel was measured for two different mole NaCl solutions. The effect of an anion surfactant, sodium dodecyl sulphate (SDS), on the electro-osmotic velocity and  $\zeta$ -potential in the glass surface was also studied. In the range of 0~6mM, the surfactant SDS was added to NaCl solution in four different mole concentrations. As a result, the addition of SDS increases  $\zeta$ -potential in the surface of the glass  $\mu$ -channel. The measured  $\zeta$ -potential was found to vary from -260 to -70mV. When negatively charged particles were used, the flow direction was opposite compared with that of neutral particles. The  $\zeta$ -potential has a positive sign for the negative particles.

**Key Words :** Electro-osmotic Flow(EOF, 전기삼투 유동), Zeta-potential(제타-전위), Micro-PIV(마이크로-PIV), Electrical Double Layer(전기적 이중층), Micro-channel(미세채널)

### 기호설명

$\Psi$	: 전기삼투 전위 [mV]
$\zeta$	: 제타-전위 [mV]
$\lambda$	: 데바이 길이 [nm]
$\epsilon$	: 유전율 [F/m]
$E$	: 전기장 [V/m]
$\mu$	: 절대점도 [Pa·s]
$U_{HS}$	: 전기삼투유속 [ $\mu\text{m/s}$ ]

### 1. 서 론

일반적으로, 전해질(electrolyte)이 고체 표면과 접하게 되면 표면의 일부 기(group)가 이온화되거나, 고체 표면에 존재하는 결정 격자를 구성하는 이온이 주변의 다른 이온과 동형 치환(isomorphous substitution)을 하게 되어 표면이 전하를 띠게 된다. 고체표면이 전하를 띠게 되면 전해질 내부의 반이온(counterion)들을 고체 표면 근처로 끌어당겨서 표면근처에 전기적 이중층(이후, EDL로 표시)을 형성하게 된다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 EDL은 이온들의 이동이 거의 불가능한 스템층(stern layer)과 이온들의 이동에 따라 속도구배 형성이 가능한 확산층(diffuse layer)으로 나누어진다.<sup>(1,2)</sup> 외부에서 전기력이 작용하게 되면 EDL내

† 책임저자, 회원, 포항공과대학교 기계공학과  
E-mail : sjlee@postech.ac.kr  
TEL: (054) 279-2169 FAX: (054) 279-3199

\* 포항공과대학교 기계공학과 대학원

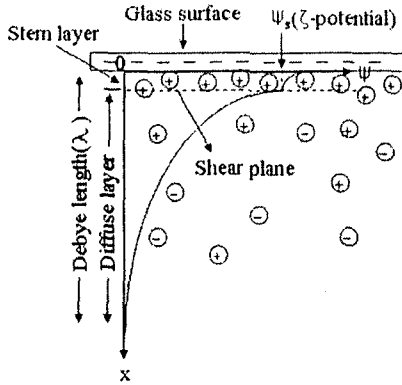


Fig. 1 Illustration of electrical double layer (EDL) potential field

부에서만 속도구배가 존재하고 이 층의 외부에서는 속도구배가 존재하지 않아서 전기삼투유동(electroosmotic flow)은 거의 균일한 유속분포를 가지게 된다.

고체와 전해질 사이에 계면을 가지고 있는 콜로이드 분산계에서 전해질 내부의 입자 안정성이나 EDL의 전기적 특성을 결정하는 매우 중요한 인자로 스텐층과 확산층 사이의 전기삼투 전위(electro-osmotic potential)인 제타-전위( $\zeta$ -potential)가 있다.<sup>(3)</sup> 그러나, 통상적으로 흐름전위(streaming potential)기법과 전기영동(electrophoresis)방법이 제타-전위를 측정하는데 쓰이고 있으나<sup>(4-6)</sup>, 측정의 어려움으로 인해 제타-전위에 대한 연구가 아직까지 정확하게 이루어지지 못하고 있다.

Helmholtz-Smoluchowski식에 의하면 전기삼투 유속은 제타-전위( $\zeta$ ), 유전율( $\epsilon$ ), 전기장의 세기( $E$ )에 비례하고 점도( $\mu$ )에 반비례한다.<sup>(7,8)</sup>

$$U_{HS} = -\frac{\epsilon\zeta E}{\mu} \quad (1)$$

제타-전위를 구하기 위해 본 연구에서는 유전율  $\epsilon=8.854 \times 10^{-12} \times 79 \text{F/m}$ 와 점도  $\mu=0.0095 \text{kg/m}\cdot\text{s}$ 를 사용하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 마이크로 PIV 시스템

Fig. 2는 본 실험에서 사용한 마이크로 PIV시스템의 개략도를 나타낸 그림이다. 입자영상을 얻기 위해 인버트 방식(inverted type)의 현미경과 20배의 대물렌즈를 사용하였으며, 고대역 필터(570nm high-pass filter)를 사용하여 레이저 빔에 의한 난반사 영상을 제거하고 입자의 형광 영상만을 cooled CCD카메라로 취득하였다. 형광입자로써 직경  $1\mu\text{m}$ 의 중성입자와 음성입자를 사용하였는데,

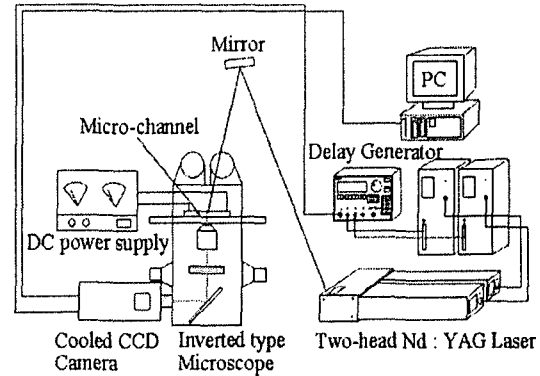


Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup

이들은 대략  $542\text{nm}$ 파장대에서 여기(excitation)하고  $600\text{nm}$ 이상의 파장대에서 최대 형광빛을 방출(emission)하는 특성을 가지고 있다.

본 연구에 사용된 two-head Nd:YAG laser는 펄스 반복율(repetition rate)이  $20\text{Hz}$ 이고 펄스당 최대 출력 에너지는  $25\text{mJ}$ 이상이다. 또한 미세입자로부터 형광된 빛의 강도는 산란광에 비해 매우 작기 때문에 SNR(signal to noise ratio)이 크고 강도가 우수한 cooled CCD카메라를 영상 취득장치로 사용하였다. 이 카메라의 해상도는  $1280 \times 1024$  pixels이며 한픽셀의 크기는  $6.7\mu\text{m} \times 6.7\mu\text{m}$ 이다. 그리고 동기장치를 이용하여 레이저와 카메라를 동기시켰으며 레이저 펄스 사이의 시간간격을 적절히 조절함으로써 연속적인 입자영상의 취득이 가능하도록 하였다.

### 2.2 실험조건 및 데이터 처리

본 실험에서는 I형 채널을 사용하였으며 채널의 폭은  $200\mu\text{m}$ , 길이  $2\text{cm}$ , 높이  $50\mu\text{m}$ 이며 채널 양 끝단에 백금선 전극을 설치하였다. 추적입자로써 중성 및 음성 입자를 사용하였으며 입자원액, 염화나트륨 수용액 그리고 SDS(sodium dodecyl sulfate)용액을 실험조건에 맞는 적절한 몰농도로 희석하여 염화나트륨의 몰농도와 SDS의 몰농도 변화에 따른 전기삼투 유속과 유리표면의 제타-전위 변화를 알아보았다. 우선, 염화나트륨의 몰농도( $1, 10\text{mM}$ ) 변화에 따른 전기삼투 유속과 제타-전위의 변화를 살펴보았으며, 다음으로 음이온 계면활성제인 SDS의 몰농도( $0\sim 6\text{mM}$ )에 따른 전기삼투 유속과 제타-전위의 변화양상을 살펴보았다.

그리고 백금 전극을 통해 마이크로 채널 양단에 가해지는 전압을  $0\sim 100\text{V}$ 까지  $20\text{V}$ 씩 증가시켜 가며  $0, 10, 20, 30, 40, 50\text{V/cm}$ 의 전기장을 채널 내부에 형성시키고 실험을 수행하였다.

측정영역(field of view)의 크기는  $660.47\mu\text{m} \times 528.3$

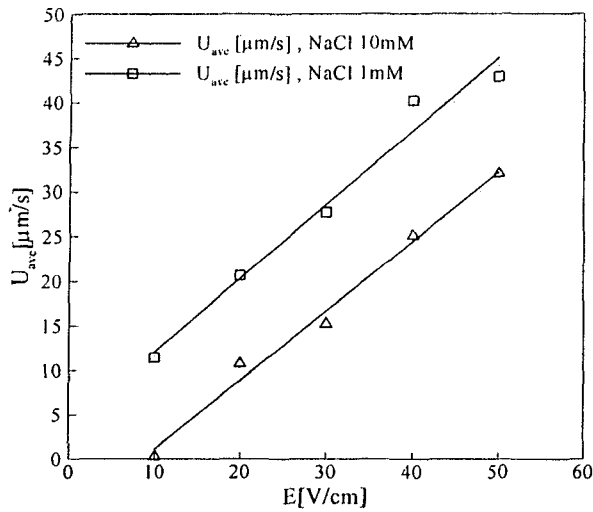


Fig. 3 Effect of NaCl mole concentration on the variation of electro-osmotic velocity

8 $\mu\text{m}$ 이며 채널 바닥면으로부터 25 $\mu\text{m}$ 높이의 채널 중앙부에서 속도장을 측정하였다. 측정된 속도장의 공간분해능은 64 $\times$ 32 pixels이며 상호상관 PIV 방식으로 50% 중첩(overlapping)하여 속도장을 추출하였다. 각 실험조건마다 20장의 순간속도장을 구하고 이들을 앙상블 평균하여 평균속도장을 구하였다.

### 3. 결과 및 토의

Fig. 3는 염화나트륨 수용액의 몰농도에 따른 전기상투 유속의 변화를 나타낸 결과이다. 증류수(DI water)와 1 $\mu\text{m}$ 크기의 중성입자를 5:1로 섞은 후 염화나트륨 수용액의 몰농도가 1mM과 10mM이 되도록 만들었다. 전압은 20~100V로 바꾸어가며 2cm길이의 채널 양단에 10~50V/cm의 전기장을 형성시킨 후 속도장을 측정하였다. 몰농도에 상관없이 주유동 방향의 속도는 전기장의 세기에 비례하여 증가하였다. 몰농도가 1mM일때의 주유동 방향 평균유속은 10mM의 수용액에 비해 같은 전기장하에서 빠른 것으로 나타났다. 이것은 몰농도가 낮아질수록 유리표면 근처에 형성되는 전기적 이중층의 두께가 두꺼워지게 되고 이에 따라 전기상투 유속도 증가하는 것으로 생각되어진다.

Fig. 4는 염화나트륨 수용액의 몰농도 변화에 따른 유리표면의 제타-전위 변화를 나타낸 결과이다. 각각의 몰농도에서 전기장의 세기에 무관하게 제타-전위가 거의 일정한 값을 가지며 몰농도가 낮을수록 제타-전위는 큰 음의 값을 가지는 것으로 나타났다.

Fig. 5은 직경이 약 1 $\mu\text{m}$ 이고 표면전하(surface ele

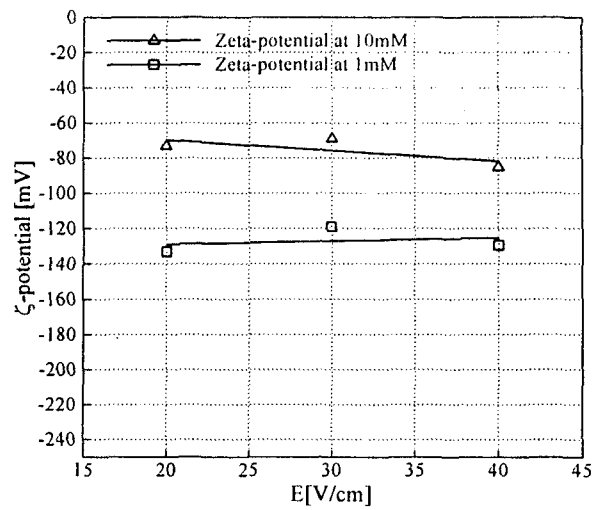


Fig. 4 Effect of NaCl mole concentration on the variation of zeta-potential

ctric charge)가 중성인 입자 원액을 증류수와 1:5로 섞은 용액을 염화나트륨과 섞어 10mM수용액으로 만들고 음이온 계면활성제인 SDS를 0~6mM로 희석시킨 후 전기상투 유속을 측정한 결과이다. 본 연구에서 다룬 모든 SDS 몰농도에서 전기상투 유속은 전기장의 세기에 비례하는 경향을 보였으며 SDS 몰농도 증가에 따라 전기상투 유속도 함께 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 음이온 계면활성제의 몰농도가 증가할수록 유리표면에 음전하가 증가하기 때문이다.

계면활성제는 물과 친화성이 큰 친수기와 기름과 친화성이 큰 친유기(소수기)로 이루어져 있다. 따라서, SDS와 같은 음이온 계면활성제는 수용액 상에서 이온해리하여 친유기가 음이온으로 해리하게 된다. 친유기는 자연히 유리채널 벽면으로 향하게 되며 SDS의 몰농도가 증가할수록 벽면으로 몰리는 음이온이 증가하므로 음의 방향으로 제타-전위가 증가하여 전기상투 유속이 증가하는 것으로 생각되어진다.

Fig. 6은 SDS의 몰농도에 따른 유리표면의 제타-전위 변화를 나타낸 것이다. 각각의 SDS 몰농도에 대해 전기장의 세기에 따라 제타-전위가 다소 변화하는 경향은 보이고 있으나 대체적으로 SDS의 몰농도가 증가할수록 제타-전위값이 음의 방향으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한 채널 벽면에서의 음이온 증가에 따른 결과로 유추할 수 있다.

추적입자의 표면전하의 극성유무에 따른 전기상투 유속과 제타-전위의 변화 양상을 알아보기 위하여 1 $\mu\text{m}$ 크기의 음성입자를 가지고 실험한 결과를 Fig. 7와 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7 (a)는

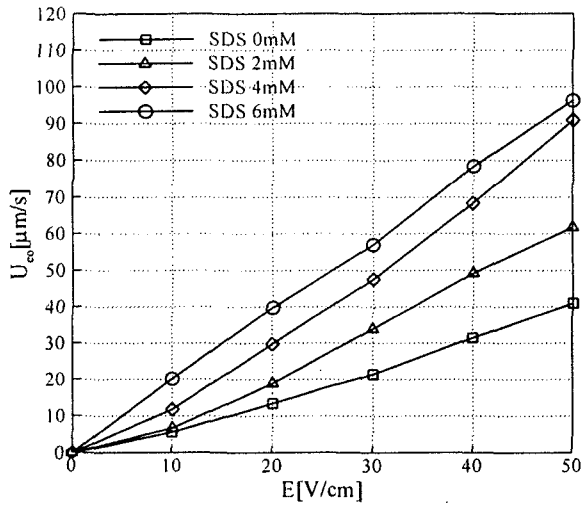


Fig. 5 Effect of SDS mole concentration on the variation of electro-osmotic flow velocity

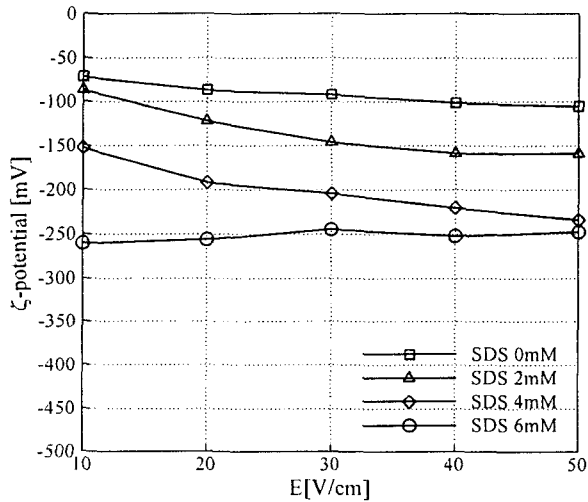
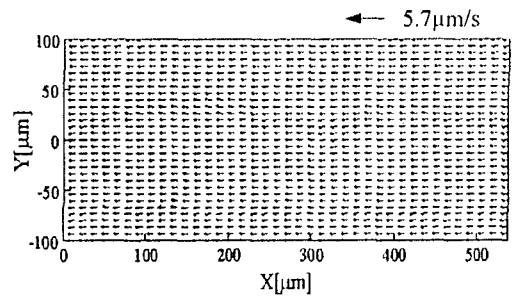


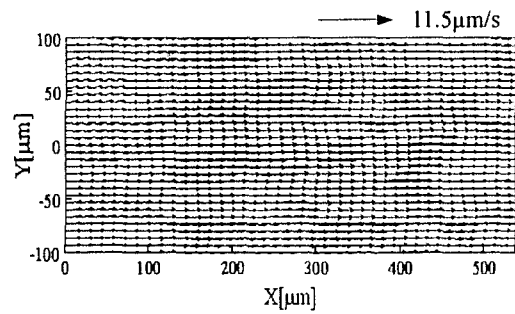
Fig. 6 Effect of SDS mole concentration on the variation of zeta-potential

$E=10\text{V/cm}$  조건에서 음성입자를 사용하여 PIV로 측정된 평균유속 결과를 나타낸 것으로 전기상투 유동과 전기영동 효과에 기인한 유동이 중첩되어 나타나고 있다. Fig. 7 (b)는 같은 전기장의 세기에서 중성입자를 사용하여 PIV로 측정된 전기상투 유동장을 나타낸다. 중성입자를 사용한 경우에는 입자가 전기상투 유동 방향인 양극에서 음극으로 이동하였다. 반면에 음성입자를 사용한 경우에는 전기영동 효과로 인해 음극에서 양극방향으로 입자들이 움직였다.

즉, 전기상투 유동을 음성입자를 사용하여 PIV 속도장 측정을 하게 되면 브라운 운동과 전기영동 효과 등이 중첩되어 나타나게 된다. 이 중 입자들의 브라운 운동에 기인한 효과는 전기상투 유속에 비해 매우 작고 또한 유속을 평균함으로써



(a) Negatively charged particles



(b) Neutral particles

Fig. 7 Effect of particle charge on mean velocity vector field ( $E=10\text{V/cm}$ )

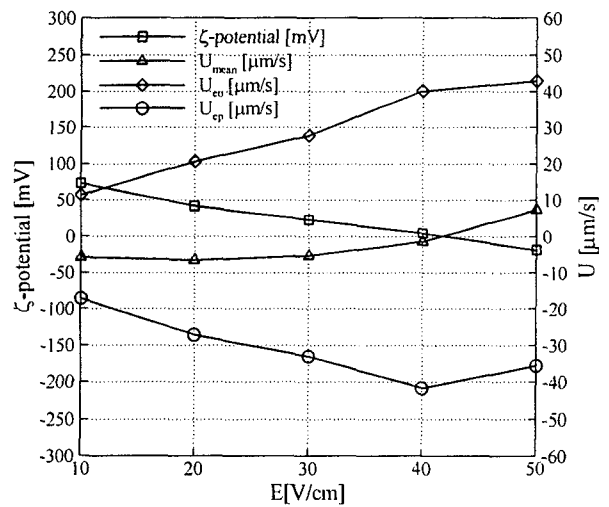


Fig. 8 Effect of negatively charged particles on the variation of various velocity and zeta-potential

제거할 수 있다. 그리고 채널 양끝단의 저장부의 수두차에 기인한 문제점은 채널폭에 비해 상대적으로 매우 큰 저장부를 설치하여 그 효과를 최소화할 수 있다. 따라서, 음성입자를 사용하게 되면 같은 유동 조건에서 중성입자를 사용하여 측정된 전기상투 유속정보를 가지고 전기영동 효과에 기인한 유속정보를 도출해 낼 수 있다.

Fig. 8은 음성입자를 사용하여 실험적으로 구한 여러 가지 유속과 제타-전위의 변화를 나타낸 결과이다. 여기서  $U_{\text{mean}}$ 은 음성입자를 추적입자로

사용하여 PIV로 측정된 음성입자의 속도이고,  $U_{co}$ 는 중성입자를 사용하여 PIV로 측정된 전기상투 유속을 나타낸다. 따라서 이들 두 가지 속도 정보로부터 전기영동 효과에 기인한 유속  $U_{ep}$ 를 구할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 전기상투 유속은 항상 양극에서 음극방향으로 향하는 반면, 전기영동효과에 기인한 속도는 음극에서 양극으로 향하고 있음을 알 수 있다. 이 두 가지 속도의 크기차에 기인하여 음성입자는 전기장의 세기가 40~50V/cm인 조건하에서 속도의 방향이 바뀔 것을 알 수 있다. 제타-전위는 대략 -20~70mV 정도였으며 처음에 양전위를 가지다가 입자속도의 방향이 바뀌면서 음전위로 바뀔 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 염화나트륨과 SDS 음이온 계면활성제를 이용하여 여러 가지 몰농도에서 전기장의 세기에 따른 전기상투 유속과 제타-전위의 변화 양상을 살펴보았다.

우선, 전해질의 몰농도가 작을수록 생성되는 전기적 이중층의 두께가 두꺼워져 이에 따른 전기상투 유속이 증가하였으며 또한 제타-전위도 음의 방향으로 증가하였다.

그리고, SDS 음이온 계면활성제의 몰농도 증가에 따라 음이온으로 해리된 계면활성제의 친유기 부분이 유리표면에 흡착하게 되어 제타-전위가 음의 방향으로 증가하게 되고 이에 따라 전기상투 유속도 증가하였다.

또한, 음성입자를 PIV 추적입자로 사용하게 되면 전기상투 유동과 전기영동 효과가 동시에 입자에 작용하게 되어 전기상투 유속을 제대로 측정하지 못하게 되며, 제타-전위가 양의 부호를 갖는 것으로 나타났다. 음성입자와 중성입자를 따로 사용하여 측정된 두 가지 유속 정보를 이용하여 전기영동 효과에 기인한 유속을 구한 결과 항상 음극에서 양극으로 향하였으며, 본 연구에서 다른 실험조건하에서 제타-전위는 대략 -20~70mV의 값을 가졌다.

제타-전위는 램온어침이나 DNA칩 등에서 유동의 제어나 반응물질들의 혼합 등에 매우 유용하게 활용될 수 있으므로 이에 대한 정확한 분석은 매우 중요하다.

#### 참 고 문 헌

1) Li, D. Q., 2004, *Electrokinetics in microfluidics*, Academic, Oxford.

2) Probst, R. F., 1994, *Physicochemical hydrodynamics*, Wiley, New York.  
 3) Hunter, R. J., 1981, *Zeta potential in colloid science : principles and applications*, Academic Press, New York.  
 4) Szymczyk, A., Fievet, P., Mullet, M., Reggiani, J. C. and Pagetti, J., 1998, "Comparison of two electrokinetic methods - electroosmosis and streaming potential- to determine the zeta-potential of plane ceramic membranes," *JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE*, Vol. 143, pp. 189~195.  
 5) Sze, A., Erickson, D., Ren, L. Q. and Li, D. Q., 2003, "Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current-time relationship in electroosmotic flow," *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, Vol. 261, pp. 402-410.  
 6) Gu, Y. G. and Li, D. Q., 2000, "The zeta-potential of glass surface in contact with aqueous solutions," *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, Vol. 226, pp. 328~339.  
 7) Kim, M. J., Beskok, A. and Kihm, K. D., 2002, "Electro-osmosis driven micro-channel flows: A comparative study of microscopic particle image velocimetry measurements and numerical simulation," *EXPERIMENTS IN FLUIDS*, Vol. 33, pp. 170~180.  
 8) Yang, C., Dabros, T., Li, D. Q., Czarnecki, J. and Masliyah, J. H., 2001, "Measurement of the zeta potential of gas bubbles in aqueous solutions by microelectrophoresis method," *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, Vol. 243, pp. 128~135.