

## 농도분극현상을 이용한 담수화 과정에서의 나노채널 개수 및 운전조건 영향에 대한 실험 적 연구

이용남\* · 김대중†

### Experimental study on effect of nanochannel numbers and working conditions for concentration polarization based desalination process

Longnan Li\* and Daejoong Kim†

**Abstract.** Concentration polarization(CP) phenomena show great potential on desalination technology. As we can control the dimension of silicon based nanochannel system, it can be used to model ion exchange membrane. In this study, to investigate the effect of nanochannel number and working conditions on the CP based desalination process, nanochannel based microfluidic system is fabricated. First, we optimized nanochannel number and working conditions to conduct visualization study on CP based desalination process. Second, we visualized the desalination process with fluorescent dye in the desalination chip. We also visualized that the particles also can be removed by the CP based desalination process.

**Key Words :** Nanochannel(나노채널), Concentration Polarization(농도분극), Desalination(담수화)

#### 1. 서 론

지구의 온난화와 인구의 폭발적인 증가로 물 부족 문제가 대두되고 있다. 지구의 97%가 바다로 덮여 있기에 혁신적인 해수담수화기술을 개발하여 대량으로 깨끗한 물을 얻는 것이 시급하다. 해수담수화 방법으로는 열을 이용하는 증류방법과 반 투과막 또는 이온교환막을 이용하는 막 여과 등 방법이 있는데, 최근에는 이온교환막을 이용한 담수화 방식으로 막의 표면에서 발생하는 농도분극(Concentration Polarization) 현상을 이용한 해수담수화기술이 개발되었다<sup>(1)</sup>.

멤스(MEMS, Microelectromechanical systems) 기술의 발전으로 나노 기술도 비약적인 발전을 가져왔고 따라서 나노스케일 구조의 제작이 용이하여 졌다. 나노 스케일 구조에서는 기존 매크로 혹은 마이크로 스케일에서는 나타나지 않는 현상들이 관찰되어 바이오칩<sup>(2,3)</sup>, 신재생에너지,

해수담수화<sup>(1)</sup> 등 분야에서 주목 받고 있다.

일반적인 고체는 전해질용액과 접촉 시 표면은 대전되게 된다. 따라서 대전 된 표면은 국부적으로 이온의 분포가 바뀌게 된다. 표면 전하와 반대 부호의 전하를 갖는 이온들은(Counterions) 표면으로부터 인력을 받고 표면 전하와 같은 부호를 갖는 이온들은(Coions) 척력을 받는다. 대전된 표면과 전해질 용액중의 표면과 반대 부호의 전하를 가진 이온들은 전기적 이중층(Electric Double Layer)<sup>(4)</sup> 구성하게 되며 그 두께는 전해질 용액중 이온의 전하량, 전해질 농도, 환경온도 등과 관련되는데 일반적으로 나노미터 두께이다. 나노채널을 전기이중층의 두께와 같은 스케일로 제작하면 전기이중층은 중첩되고 나노채널은 고체 표면의 반대 부호 전하를 지닌 이온만 통과하는 선택적 투과성을 가지게 된다. 나노채널의 양단에 전기장을 인가 시 나노채널을 통과하지 못하는 고체표면과 같은 부호의 전하를 가진 이온들이 전기장의 작용 하에 전극 쪽으로 이동

† 서강대학교 기계공학과

E-mail : daejoong@sogang.ac.kr

\* 서강대학교 기계공학과 대학원

하게 되며 전기적 중성의 원리에 따라 나노채널의 경계면에서는 이온의 농도가 낮아지는 공핍구역(Depletion Area) 형성되고 반대 측에서는 이온의 농도가 증가하는 농축구역(Accumulation Area) 형성된다. 이러한 현상을 농도분극(Concentration Polarization) 현상이라고<sup>(4)</sup> 부르며 공핍구역이 형성되는 성질은 이온, 입자 등의 분리에 응용 될 수 있다.

Kim<sup>(1)</sup> 등은 마이크로플루이딕 칩(Microfluidic Chip) 이온교환막 재료인 나피온수지를(Nafion<sup>®</sup> Resin)을 삽입하여 이온교환막을 제작하여 농도분극현상을 응용한 담수화과정을 모사하였다. 마이크로채널은 하나의 입구와 두 개의 출구로 구성된 y자형으로 설계되었고 채널 분기점 근처에 나피온수지를 삽입하고 해수를 주입한 상태에서 이온교환막 양단에 전기장을 인가하면 양극 쪽에서 이온공핍구역이 발생하여 염을 제거한다. MacDonald<sup>(5)</sup> 등은 농도분극을 이용한 담수화기술에서 다양한 해수처리량에 대하여 연구하였고 20 mM 과 200 mM 전해질에서 에너지 효율은 각각 4.6 Wh L-1과 13.8 Wh L-1 임을 밝혀 내었다. 하지만 농도분극과정에서 중요한 역할을 하는 이온교환막의 성질과 운전조건이 담수화 과정에 미치는 영향에 대한 연구는 부족한 실정이다.

농도분극 현상을 이용한 담수화과정에서 이온교환막의 성질과 시스템 운전조건과 밀접한 관계가 있기에 이러한 파라미터들에 대한 정량적인 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 정형적인 나노채널 구조를 제작하여 이온교환막을 모사하고, 이온교환막의 성질(나노채널의 개수)과 운전조건이 농도분극을 이용한 담수화 과정에 미치는 영향을 연구하고 저 한다.

## 2. 실험

본 연구에서는 정형적인 나노채널의 제작을 위하여 다 단계 마이크로나노제작 기술을 적용하였다. 실리콘 웨이퍼 위에 감광액을(Photoresist) 코팅하고 포토리소그래피(photolithography)와 RIE(Reactive Ion Etching)공정을 이용하여 나노채널을(깊이: 50 nm; 폭: 10 μm) 형성하고 감광액을 제거 후 형성된 나노채널표면까지 전부 감광액을 코팅하고 포토리소그래피와 DRIE(Deep Reactive Ion Etching) 공정을 적용하여 마이크로채널을(깊이: 20 μm; 폭: 150 μm, 75 μm 및 50 μm) 형성하였다. 액체의 주입을 위하여 마이크로채널의 끝단에는 관통 홀을 식각하고, 전기적 절연을 위하여 CVD(Chemical Vapor Deposition)정으로 실리콘산화막을 채널 전체에 형성하였

다. 마지막으로 가시화를 위하여 양극접합(Anodic Bonding) 기술로 유리관과 실리콘웨이퍼를 접합하여 마이크로플루이딕 담수화 칩을 제작하였다. 전체적인 공정도는 그림 1과 같다. 채널의 형상은 H자형 채널과 y자형 채널을 제작하여 H자형 채널에서 형광샘플의 농축정도로 나노채널의 작동여부를 검증하고 따라서 y자형 채널에서 담수화과정을 실현하였다.

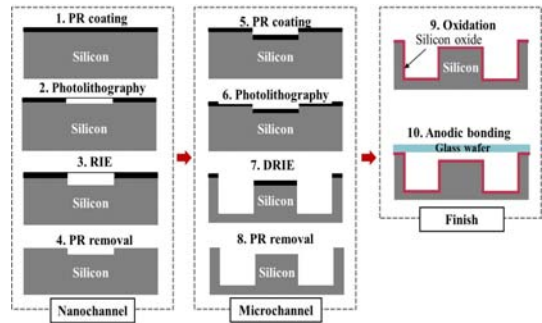


그림 1. 실리콘기반 마이크로/나노채널 담수화장치의 제작 과정.

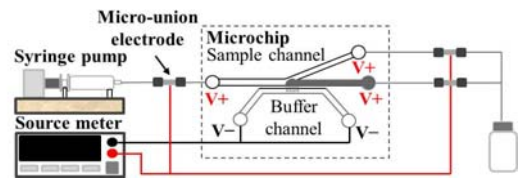


그림 2. 실험 셋팅 개념도

마이크로/나노채널에서의 담수화과정을 가시화 하기 위하여 1 mM 제2인삼나트륨(Sodium Phosphate Dibasic, Sigma Aldrich) 수용액과 형광물질인 FITC(Fluorescein isothiocyanate, Sigma Aldrich)를 혼합하여 주사기펌프를(Harvard Standard Pump 22) 이용하여 정량적인 액체주입유량을 제어하였다. 입자분리실험에서는 직경이 1 μm 인 형광입자를 사용하였다. 나노채널의 양단에 전기장을 인가하기 위하여 마이크로전극을(IDEX, VHP Micro Tight<sup>®</sup> Union) 튜브에 연결하고 튜브를 마이크로플루이딕 칩의 유체주입구와 출구에 각각 삽입하였다. 외부 전기장 인가를 위하여 소스미터(Sourcemeater, Keithley 2410)를 사용하였고 소스미터의 제어 및 데이터 수집을 위하여 GPIB 카드와 (National Instruments) Labview(National Instruments) 프로그램을 사용하였다. 채널내의 형광물질을 가시화를 위하여 형광현미경과(Olympus IX-51) CCD 카메라(Photometrics, Coolsnap)를 사용하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 나노채널 작동 검증

제작된 나노채널의 작동여부를 검증하기 위하여 H자 채널에서 샘플의 농축 정도를 정량적으로 알아보았다. 나노채널의 양단에 전압을 인가하는 동시에 샘플 마이크로채널의 양단에(양극 측) 서로 다른 전압을 인가하면 샘플 마이크로 채널에서 농도분극에 의한 이온공핍구역과 전기삼투현상이 동시에 발생하며 형광샘플은 이온공핍구역의 변두리에서 농축되게 된다. Wang<sup>(6)</sup> 등은 나노채널이 포함된 실리콘 플랫폼의 마이크로플루이딕 칩에서 처음으로 농도분극현상을 이용하여 샘플을 농축하였고, 이러한 현상은 농축시간과 샘플채널에서의 전압차이에 의하여 결정된다는 것을 발견하였다. 그림 3은 H자 채널에서 나노채널의 작동여부를 검증하기 위하여 진행한 샘플 농축 실험 결과이다. 이온공핍구역은 양극 측에서 형성되었고 샘플 마이크로채널에서 샘플은 높은 전압 측에서(245V, 255V, 265V) 농축되고 있음을 알 수 있다.

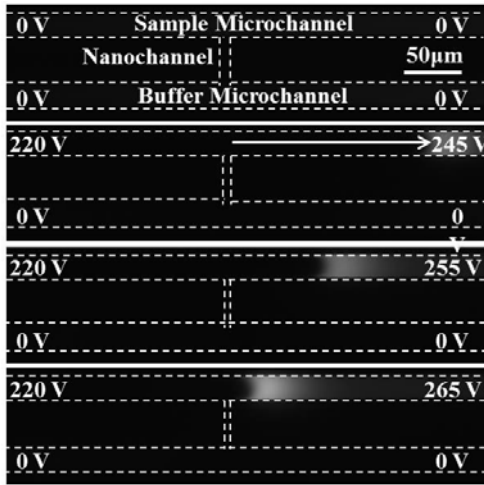


그림 3. H자 채널을 이용한 나노채널 작동 검증 이미지.

그림 4(a)는 H자 채널에서 시간에 따른 샘플의 농축 정도를 보여주고 있다. 샘플의 농축정도는 시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고 샘플채널에서의 전압차이가 클수록 농축정도가 더 높음을 설명하고 있다. 이는 시간이 흐름에 따라 샘플들이 전기삼투유동의 작용에 의하여 지속적으로 이온공핍구역의 변두리에서 축적되고 이러한 전기삼투유동은 전압차이가 클수록 더 빠르게 보여주고 있

는데 이는 전기삼투 유동을 표현하는 Helmholtz-Smoluchowski 관계식에서 인가전압이 전기삼투유동 속도의 주요 변수인것과 일치한 결과이다<sup>(4)</sup>. 따라서 정량적인 샘플 측정결과로 나노채널은 정상적으로 작동하고 있음을 확인할 수 있었다.

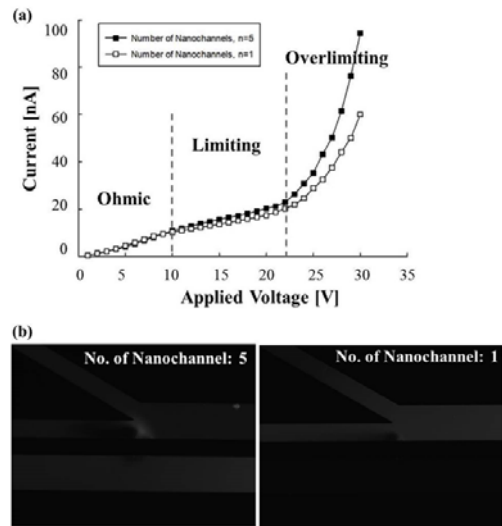


그림 4. (a) 담수화장치에서의 전압-전류 측정결과; (b) 나노채널 개수에 따른 이온공핍구역의 형성결과.

#### 3.2 나노채널을 이용한 담수화 실험

나노채널을 이용한 담수화 실험에서 가장 중요한 파라미터는 나노채널개수, 인가전압 및 액체주입유량이다. 담수화과정의 가시화실험에 앞서 이러한 파라미터들을 확정하기 위하여 나노채널 기반 담수화장치의 전압-전류관계로 나노채널의 개수를 확정하고, 따라서 각 전압에서의 이온공핍구역이 나노채널부분을 커버하는 정도로 주입유량과 작동 전압을 확정하였다. 그림 5(a)는 담수화장치에서의 전압-전류관계를 측정한 결과이다. 전압 스텝간격은 1V/30s이고 20초 이후부터는 전류가 거의 변하지 않는 정상상태인 것으로 관찰되어 데이터를 수집하였고 모든 데이터 포인트는 3번의 실험을 반복하여 얻은 것이다. 결과에서 나타나듯이 전압-전류관계는 비선형적인 관계를 나타내고 있다. 고전적인 농도분극이론에<sup>(4)</sup> 따르면 이온교환막(혹은 나노채널)기반의 전기투석 장치는 인가전압이 증가함에 따라 전류가 선형적으로 증가하는 Ohmic구간과 이온의 확산에 의하여 농도분극이 발생하는 Limiting구간으로 구분되는데, 본 연구의 결과에서는 제한구간을 넘어

가는 Overlimiting구간이 관찰 되고 있다. 현재 Overlimiting구간의 발생에 대하여서는 물분해(Water spliring)<sup>(7)</sup>, 전기삼투불안정성( Electroosmotic Instability)<sup>(8)</sup> 및 표면전도(Surface conduction)<sup>(9)</sup> 등 원인이 있다고 연구되고 있다. 나노채널의 개수에 따른 전압-전류의 관계는 Ohmic구간과 Limiting구간에서는 거의 일치하는 것으로 나타났고, Overlimiting구간에서는 나노채널이 5개인 경우가 훨씬 더 큰 전류수치를 보여주었다. 전류의 수치가 높으면 담수화의 에너지효율에 양좋은 영향이 있지만, 그림 5(b)에서 보여주는 바와 같이 나노채널의 개수가 1개인 경우에는 이온공핍구역이 담수채널을 완전히 커버하지 못하여 담수화율(Desalting rate)에 영향을 줄 수 있다. 따라서 본 연구에서는 담수화율을 높이기 위하여 나노채널의 개수는 5개의 경우로 확정하고 기타 실험을 진행하였다. 나노채널의 개수를 확정한 조건하에서 인가전압과 액체주입 유량간의 관계를 고찰하기 위하여가 인가전압과 주입유량에 따른 정상상태의 전류를 측정하였다.

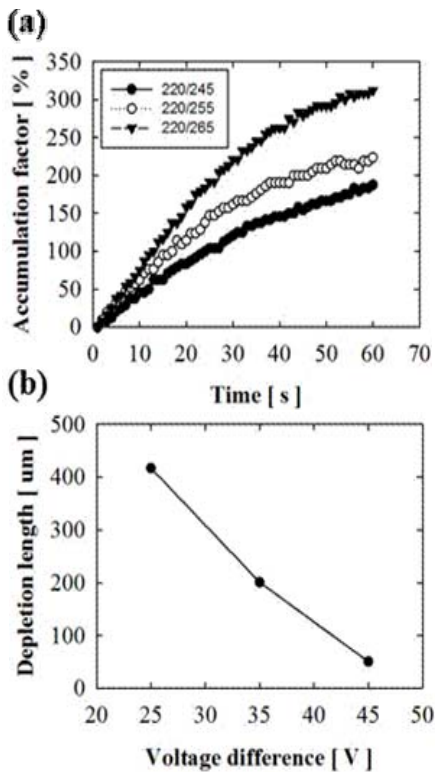


그림 5. (a)H자 채널에서의 시간에 따른 샘플 농축 정도; (b) 전압차와 공핍구역 길이 사이 관계.

그림 6에서의 결과에서 보여주는 것과 같이 주입유량이

3  $\mu\text{L/h}$  일 경우 인가전압이 40 V 이상일(Overlimiting 구간) 경우 이온공핍구역이 증가하면서 나노채널을 커버 하게 되어 이온의 전달을 저해하게 되면서 전류의 수치가 감소하게 된다<sup>(1)</sup>. 60 V일 때부터는 담수화 채널이 이온공핍구역에 의하여 완전히 뒤덮이는 완전발달 구역(Fully Developed zone) 나타나고 이때 담수화율이 최고로 된다. 반면 주입유량이 5  $\mu\text{L/h}$  일 경우 전류의 수치는 인가전압의 증가에 따라 계속 증가하는 경향을 보이고 있어 완전발달 구역이 나타나지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 3  $\mu\text{L/h}$ 의 주입유량과 60 V 이상의 인가전압을 작동 조건으로 설정하고 담수화에 대한 가시화 실험과 입자분리 가시화 실험을 진행하였다.

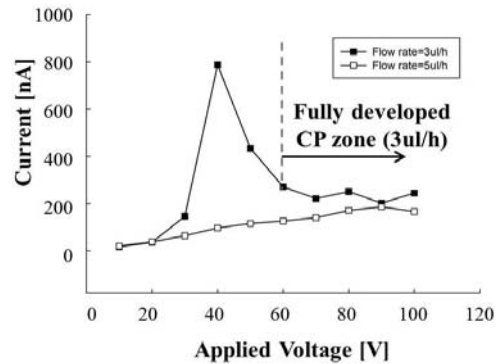


그림 6. 주입유량에 따른 정상상태에서의 전류측정결과

그림 7(a)는 담수화 과정에 대하여 가시화 한 결과이다. 액체주입 유량은 3  $\mu\text{L/h}$  이고 전압을 인가하지 않았을 경우 채널 내부에서는 형광물질이 균일하게 분포되어 있다. 80 V의 전압을 인가 시 나노채널근처에서는 이온공핍구역이 발생되기 시작하고, 약 4초 후에 전체 담수채널을 커버하게 된다. 인가전압을 제거하면 이온공핍구역은 사라지고 유체의 흐름에 의해 담수채널 내에서 흘러나가게 된다. 그림 7(b)에서는 담수화과정에서의 입자 분리과정에 대하여 보여주고 있다. 인가전압은 110V로 이온의 분리보다 높은 전압을 요구한다. 전압을 인가 시 입자는 마이너스 전하를 띠기에 이온공핍구역에서 배제되어 농축채널로 이동하고 담수채널에서 분리된다. 인가전압을 제거 시 입자는 이온공핍구역이 사라짐과 동시에 담수채널로 이동하게 된다. 이는 이온공핍구역이 입자 분리기능을 가지고 있음을 보여주고 있으며 농도분극현상에 의한 담수화과정은 해수에서의 이온뿐만 아니라 상대적으로 큰 전하를 띤 입자의 분리도 가능성을 보여주었다.

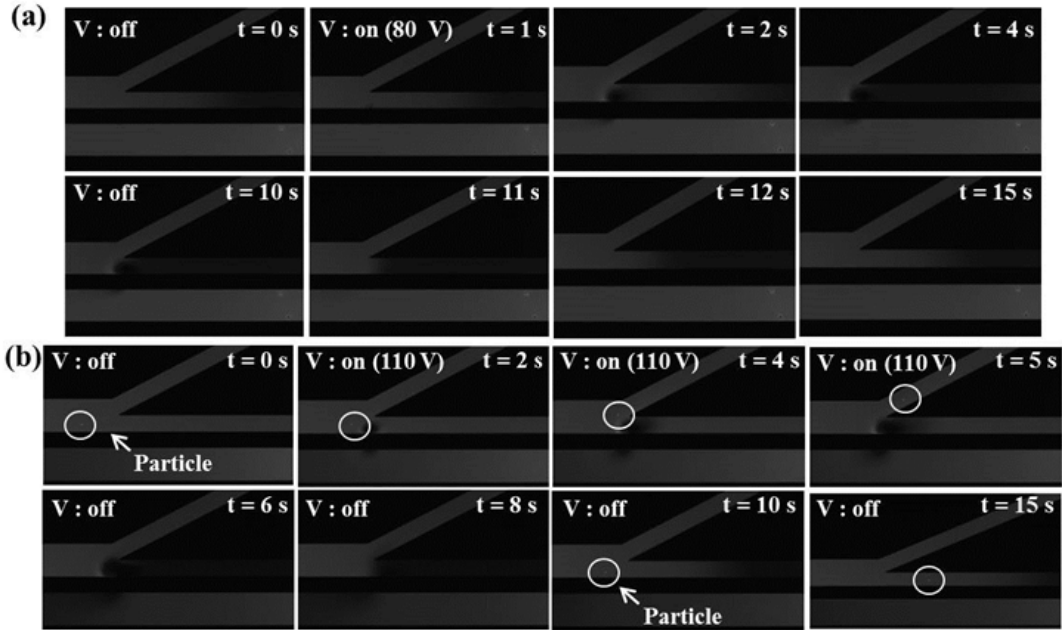


그림 7. (a) 나노채널 기반 담수화 장치에서의 담수화 과정 가시화 결과; (b) 입자 분리결과

### 4. 결 론

본 연구에서는 나노채널기반의 담수화장치를 제작하여 농도분극현상을 이용한 담수화과정을 가시화 하였다. 가시화 실험에 앞서 나노채널 기반의 담수화 시스템에 영향을 주는 나노채널 개수, 인가전압 및 주입유량에 대하여 파라메틱 스테디를 진행하여 본 연구에서 제작된 담수화 장치에서의 최적의 운전조건을 찾아 내었다. 최적의 운전 조건을 적용한 가시화 실험에서는 이온의 분리현상 (형광 물질)을 관찰하였고 또한 입자의 분리현상도 가시화 하였다. 이러한 최적의 작동조건은 나노채널을 응용한 담수화 시스템 설계시 가이드 작용을 할 것으로 전망한다.

### 후 기

본 연구는 한국연구재단 중견연구지원사업(핵심)의 지원으로 이루어졌음(2014R1A2A2A01003618).

### REFERENCE

- 1) Kim, S. J., Ko, S. H., Kang, K. H. and Han, J., 2010, "Direct seawater desalination by ion concentration Polarization," *Nature Nanotech.*, Vol. 5(4), pp.297-301.
- 2) J. -C. -T. Eijkel and A. van den Berg, 2005, "Nanofluidics: what is it and what can we expect from it?", *Microfluidics and Nanofluidics*, Vol 1, pp.249-267.
- 3) Kim, D., Raj, A., Zhu, L., Masel, R. I., and Shannon, M. A., 2008, "Non-equilibrium electrokinetic micro/nano fluidic mixer," *Lab Chip.*, Vol.8, pp.625-628.
- 4) Probstein, R. F., 1994, *Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction*, Wiley-Interscience, USA.
- 5) MacDonald, B. D., Gong, M. M., Zhang, P. and Sinton, D., 2014, "Out-of-plane ion concentration polarization for scalable water desalination.," *Lab Chip* Vol.14, pp.681-685.
- 6) Wang, Y.-C., Stevens, A. L. and Han, J. 2005, "Million-fold preconcentration of proteins and peptides by nanofluidic filter." *Anal Chem* Vol.77, pp.4293-4299.

1) Kim, S. J., Ko, S. H., Kang, K. H. and Han, J.,

- 7) J.J. Krol, M. Wessling and H. Strathmann. 1999, "Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation." *J. Membrane. Scie.* Vol.162, pp. 145-154.
- 8) Rubinstein, I. and Zaltzman, B. 2000, " Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane." *Phys. Rev. E* Vol. 62 pp.2238-2251.
- 9) Mani, A. and Bazant, M. Z. 2011, "Deionization shocks in microstructures." *Phys. Rev. E* Vol.84, pp. 61504.