

배 주 열 UNIST 기계공학과 대학원생

| e-mail : bjj4969@unist.ac.kr

김 태 성 UNIST 기계공학과 교수

| e-mail : tskim@unist.ac.kr

이 글에서는 나노 스케일의 채널이 갖는 특성으로부터 기인하는 이온 및 물질의 전달현상을 이해하기 위한 수치 해석적 연구를 소개하고자 한다.

생물체의 세포막에는 나노미터 크기의 관이 있으며, 이는 효과적, 선택적으로 이온 및 물질을 내보내고 들이는 기능을 하면서 생체 물질대사에 있어 필수적인 역할을 담당하고 있다. 이러한 생물체의 나노채널에서 일어나는 생리적인 현상의 이해를 위하여, 인위적으로 나노미터 크기의 채널(나노채널)을 제작하고 이를 통과하는 이온, 유체, 작은 분자들의 이동에 관한 연구가 최근 20여 년 동안 활발하게 수행되고 있다. 근래에는 나노공정기술의 진보 덕분에 더욱 정교하고 보다 쉽게 나노채널을 구현함으로써, 나노채널에서 일어나는 유동의 특성과 물질 전달현상에 대한 보다 깊은 이해와 다양한 응용이 생물 분야 외에도 바이오센서, 에너지 변환, 해수 담수화 등의 여러 분야에서 활발히 이루어지고 있다. 이와 같은 실험적 연구와 더불어 채널 내부의 물질 전달을 정성적인 분석에서 정량적으로 분석하기 위한 수치해석 연구의 중요성이 크게 대두되고 있어, 이 글에서는 나노채널 내에서 일어나는 전달현상에 대한 수치 해석 전반에 대해 설명하고, 특히 채널 양단에 전기장을 인가하였을 경우 나노채널 내 이온들의 흐름에 대한 수치적 해석 연구 동향 및 해석 결과, 그리고 향후 연구 전망에 대해 다루고자 한다.

나노채널에서의 전달현상 지배방정식

일반적으로 나노채널은 1-100nm 사이즈의 구조물로 정의하며, 기본적으로 아토리터(atto-liter)의 샘플을 포함하며 크기 또는 표면 성질에 따른 선택적 투과가 가능한 구조물이다. 특히 마이크로 사이즈의 채널과는 달리 표면 입자와 용액 입자들의 상호적인 반발력과 인력(colloidal force)에 의한 이온들의 선택적인 투과 특성을 보인다. 나노채널에서는 채널 중심부와 채널 표면과의 거리가 매우 가까워지면서 표면이 갖는 특성의 영향력이 채널 전체에 커지는 것이 주된 현상이다. 한 가지 예시로, 중형비가 아주 낮은 나노채널의 경우 길이 방향을 x 축, 높이 방향을 y 축으로 했을 때, 이온들의 경우 정전기력(electrostatic force)에 의해 음전하를 띤 표면으로 양이온들이 끌려가고 음이온은 배제되어 존재하지만, 표면에서 벗어날수록 양이온과 음이온은 열운동(kT)에 의한 균일한 확산과 전기적인 중립성을 유지하기 위한 성질로 평형상태로 존재하게 된다. 만일 음전하를 띤 나노채널의 양 표면이 매우 가까워지면 결국은 양이온만 선택적으로 나노채널로 접근할 수 있는 상태가 된다. 다시 말하면, 표면과 채널 내 물질 간에 생기는 상

호작용 포텐셜(interaction potential, $E(y)$)로 결국 나노채널 표면에 양이온과 같은 물질의 농도 구배 ($c(y)$)가 생성된다. 이때 포텐셜 $E(y)$ 는 electrostatic interaction 외 상호작용힘(interaction force)인 steric interaction, Van der Waals 힘이다. 다시 말하면, 표면과 채널 내 물질 간에 생기는 포텐셜 $E(y)$ 들의 결과적인 합력에 의해 채널 내 물질 농도가 형성이 되고 이는 수식 (1)에 의해 설명된다.

$$c_i = c_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (1)$$

또한, 나노채널 내 물질 이동은 용액의 대류 유동, 물질의 농도 차이, 그리고 외부 전기 포텐셜 차이가 원동력(driving force)으로 작용한다. 이 세 가지 원동력을 고려할 경우 유체 내 이온 i 의 농도(c_i) 분포는, 유체의 대류(u) 농도차에 의한 확산 그리고 외부에서 채널 길이방향으로 인가된 전기적 포텐셜(ϕ)에 의해서 지배되며, 이는 Nernst-Plank 방정식인 수식 (2)로 설명된다. 즉, Nernst-Plank 방정식은 이온 및 물질들의 농도 분포 구성을 결정한다.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla c_i \cdot u = \nabla \cdot \left(D_i \nabla c_i + z_i c_i D_i \frac{F}{RT} \nabla \phi \right) \quad (2)$$

위 수식에서 c_i , D_i , 그리고 z_i 는 각각 이온 i 의 농도, 확산 계수(diffusion coefficient), 전해질 내에서의 이온 값(ionic valence)이다. T 는 온도, F 는 패러데이 상수, R 은 이상기체 상수를 의미한다. 수식 (2)에서 유체의 유동장(u)은 Navier-Stokes 방정식으로부터 구할 수 있는데, 외부 전기장이 인가된 경우 전하를 띠는 유체 유동의 경우는 전기적인 영동현상에 의한 유체의 이동이 고려되어야 하며 이는 수식 (3)과 같이 기술된다. 유체의 유동의 경우는 연속 방정식(continuity equation), 즉 질량 보존이 성립되어야 하므로 수식 (4)와 같이 해석이 되어야 한다.

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u = -\nabla p + \eta \nabla^2 u - \rho_E \nabla \phi \quad (3)$$

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (4)$$

위 수식의 ρ 는 용액의 밀도, η 는 동점성 계수(dynamic viscosity), 그리고 ρ_E 는 용액이 가지는 충전하 밀도로 수식 (5)와 같이 계산이 되며, 이는 나노채널과 마이크로채널을 따라 흐르는 시간당 전하량이 동일하여야 하므로 시간별, 채널 내 위치별로 전하 밀도는 달라질 수 있다.

$$\rho_E = F \sum_i z_i c_i \quad (5)$$

나노채널을 2차원으로 모델링이 가능하고 도메인 크기가 약 10nm 정도일 경우 표면과 물질 간의 상호작용 힘들을 무시할 수 없기 때문에 채널 표면에 가까이 존재하는 분자의 움직임을 이해하기 위해서는 분자동역학(molecular dynamics)적 수치 해석법이 훨씬 적합한 연구 방법이 될 수 있다. 하지만 실험적 관점에서 봤을 때, 나노채널만 독립적으로 존재하기 보다는 마이크로채널과 연결되어 멀티스케일 채널 네트워크(multiscale channel network)를 이루는 경우가 일반적이므로 이 경우는 연속체역학에 기반한 수치 해석법이 더 나은 연구방법이 된다. 또한, 다소 큰 나노채널에서는 electrostatic interaction 힘이 지배적이기 때문에, 표면과 물질 간의 상호작용 힘들을 근사하여 수식 (1)을 Poisson 방정식인 수식 (6)으로 두고 문제를 해석할 수 있다. 즉, Poisson 방정식은 전기적 포텐셜에 의한 용액 내의 이온 농도와의 관계를 나타낸다.

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho_E}{\epsilon} \quad (6)$$

수식의 ϵ 는 매질의 유전율(permittivity)을 의미한

다. 연속체역학 기반의 수치 해석에 있어서는 경계조건이 가장 중요한데, 나노채널의 표면이 인접한 이온/유체에 미치는 영향을 실제 현상과 동일하게 모사하도록 해 주는 경계조건의 도출은 여전히 수식 (1)을 다른 지배 방정식과 같이 직접 풀어서 반영하거나, 분자동역학적 해석 결과에 기초하여 유도 하여야 한다. 전자의 경우는 아직까지 계산량을 감당할 수 없어 보이고, 후자의 경우는 보다 정확하고 효과적인 경계조건에 대한 연구가 수행되어야 할 것이다. 위의 지배 방정식들은 서로 연결되어 있기 때문에 다중물리학적 수치 해석이 수행되어야 마이크로채널 내 이온농도 분극 현상이나 나노채널 내 물질 및 이온 전달 특이 현상을 명확하게 이해할 수 있다.

나노전기동역학의 수치해석 동향

그림 1(a)와 같은 구조의 마이크로 사이즈의 채널 내부에 나노 스케일의 채널들이 네트워크를 이루고 있는 형식의 음전하를 띠는 다공성 필름(예, Nafion)이 있을 때, 양쪽에 전기적인 포텐셜을 걸어줬을 경우 양극 쪽은 이온들이 공핍된 영역(ion depletion zone)이 반대로 음극쪽은 이온들이 농축된 영역(ion enrichment zone)을 생성된다. 이를 이온의 농도 분극 현상(ion concentration and polarization)이라 한다. 이온농도분극현상은 음전하를 띠는 다공성의 필름 내의 나노채널 네트워크들이 그림 1(a)와 같이 양이온들만을 선택적으로 이동시키기 때문에 일어난다. 양이온들이 다공성 필름을 통해 선택적으로 이동하면서 마이크로채널 내부보다 더욱 높은 농도의 양이온을 가지고 동시에 빠른 속도로 이동함으로써, 공급되는 전하의 이동 속도보다 다공성 필름을 통해 전달되어 방출되는 속도가 빠르게 되면서 이온공핍영역이 형성된다.

이러한 나노채널에 기인하여 나타나는 현상을 수치적으로 해석하기 위해서는 표면과 물질 사이에 작

용하는 모든 힘을 고려하여 분자동역학을 통해서 문제를 해석해야 하지만, 앞서 언급한 대로 엄청난 계산량을 요구하는 현재로서는 한계점이 있다. 대신에 연속체역학적 해석법으로 Nernst-Planck 방정식 (수식 2), Navier-Stokes 방정식 (수식 3), 그리고 Poisson 방정식 (수식 6)을 동시에 풀으로써 다중물리현상에 대한 정성적인 통찰력을 얻을 수 있다. 초창기 연구에서는 위의 세 가지 지배방정식을 동시에 계산하여 나노전기동역학적(electrokinetics) 다중물리현상을 수치 해석적 연구를 통하여 실험적인 결과를 시뮬레이션 가능함을 보이는 데 집중하여 이루어졌다(Shen et al., 2010, Analytical chemistry 82(24): 9989-9997). 나노채널 자체에 대한 해석보다는 마이크로채널과 연결된 나노채널을 통한 선택적 이온 및 물질 전달이 나타내는 현상을 이해하는 데 있어 다소 큰 관점에서의 해석적 이해가 가능함을 보여주는 데 중점을 두었다. 이후 연구에서는 동일한 수치 해석적 기법을 사용하면서 이전보다 더 적합한 경계조건을 도입함으로써 이온농도분극현상에서 큰 영향을 주는 중요한 변수를 찾아냈다(Jia et al., 2014, Anal. Chem. 86(15): 7360-7367). 예를 들어, 다공성 필름 내에서의 양이온이 가지는 전기영동계수(electrophoretic mobility, 이하 EPM)와 그것의 전하 밀도(charge density)가 이온농도분극현상에서 가장 중요한 요소임이 밝혀졌다. EPM값이 커질수록 다공성필름이 있는 영역에서 이온의 농도가 더욱 공핍이 되는 것을 알 수 있고, 다공성 필름이 지니는 음전하량이 많을수록 이온공핍이 더욱 잘 일어나는 것을 알 수 있다. 그리고 다공성 필름의 음전하량은 높은 EPM이 전제되지 않았을 경우에는 높아도 이온 공핍 현상이 잘 일어나지 않음을 알 수 있다. 더불어 이중 마이크로채널 네트워크가 아닌 단일채널 내에 다공성 필름을 가진 경우에도 같은 수치 해석적 기법이 타당함을 검증하였을 뿐만 아니라, 실험과 거의 동일한 결과가 시뮬레이션 가능함을 증명해 보였다(Jia et al., 2014, Anal.

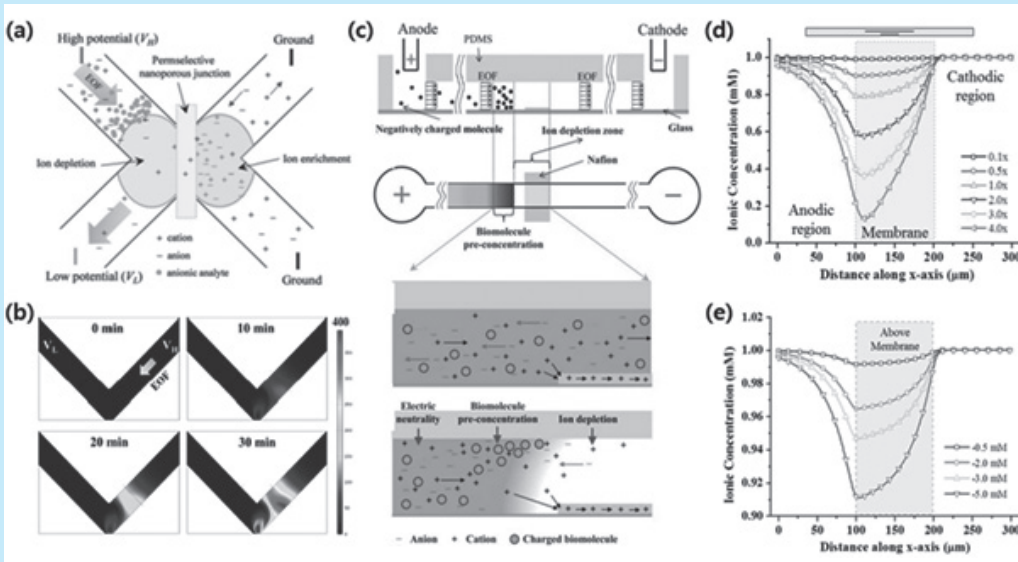


그림 1 이온 분극 현상 생성을 위한 구조와 그것의 수치적 해석 결과 : (a) 이중 채널 사이 음전하를 띤 다공성 물질 결합 구조[Kim et al., 2013, Analyst 138(20): 6007-6015], (b) 이중 채널 내 이온 분극 현상의 수치적 해석[Jia et al., 2014, Anal. Chem. 86(15): 7360-7367], (c) 단일 채널 내 음전하를 띤 다공성 물질 결합 구조[Kim et al., 2013, Analyst 138(5): 1370-1378], (d, e) 단일 채널 내 이온농도분극현상의 수치적 해석.[Jia et al., 2014, Anal. Chem. 86(20): 10365-10372]

Chem. 86(20): 10365-10372). 단일채널에서도 이중채널과 마찬가지로 EPM과 charge density가 이온농도분극현상에 가장 중요한 변수임을 재차 확인함으로써, 실험에만 의존하는 나노전기동역학 연구에 수치 해석적 연구방법의 수월성과 필요성을 증명해 보여주었다.[그림 1(c)-(e)]

생체 모방형 나노채널

최근 나노채널에 대한 연구는, 생체 모방을 통한 나노채널의 제작에 대한 연구와 외부 환경변화를 통한 나노채널 내 물질 전달현상에 대한 제어 및 이해를 위한 실험적, 수치해석적 연구가 활발히 수행 중이다. 첫째, 생체 모방형 나노채널은 온도, 용액의 농도, 용액의 pH와 같은 외부 조건에 따라 표면의 특성이 능동적으로 바뀌는 원리를 기반으로 하고 있다. 표면의 특성을 외부의 환경을 조작하여 변경하게 되면 이온

및 물질의 흐름을 제어할 수 있다. 예시로, 모기의 더듬이 내 이온 전달 메커니즘을 모방하여 이산화탄소 유무에 따른 이온의 선택적 투과를 가능하게 하여 전기적 신호를 얻어 센서로 사용할 수 있다[그림 2(a)]. 둘째, 이러한 생체 모방형 나노채널 개발과 동시에 기존의 단순화된 수치해석 기법보다 다양한 변수와 외부 환경을 고려하였을 때 특이하게 나타나는 이온 및 물질전달에 대한 해석이 연구되었다. 예로 들면, SiO₂, Si₃N₄, Al₂O₃와 같은 물질로 이루어진 나노채널의 경우, 용액 내 pH에 따라서 채널 표면의 OH 작용기가 O⁻ 또는 OH⁻로 화학 반응이 일어나, 표면의 전기적 성질이 바뀌어, pH에 따라 이온의 흐름이 바뀐다. 이를 수치적으로 해석하기 위해서 분해/화합 반응을 고려한 해석이 이루어지고 있다 [그림 2(b)]. 셋째 또 다른 예로는, 전기장이 인가된 나노채널에서 이온 전달현상이 온도에 어떤 영향을 받는지에 대한 연구도 수행되었다[그림 2(c)]. 나노채널 내에서 이온의 흐름에 관계가 있으면서도 온도에 영향을 받는 변수로는, 용액과 나노채널 표면 사이에서 일어나는 화학반응의 속도를 관계하는 평형상수 (equilibrium constant), 온도에 의한 용액의 점성도 변화에 따른 이온이동도 ionic mobility), 외에도 유전율(permittivity), 물의 해리상수(dissociation constant) 등이 있다고 밝혀졌다.

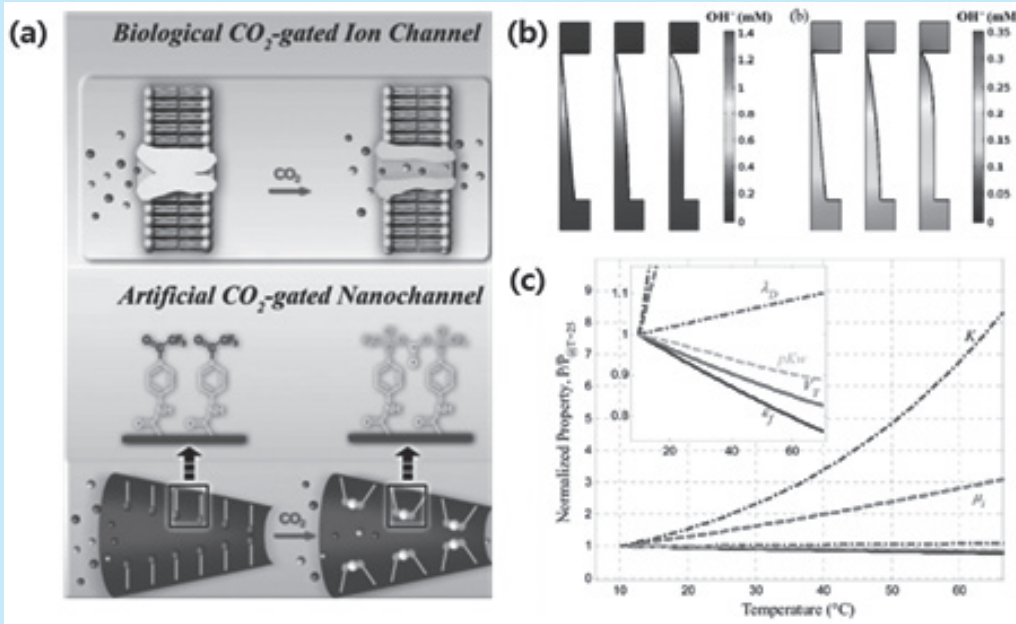


그림 2 생체 모방형 나노채널과 그와 관련된 해석 연구 : (a) 모기 더듬이의 이산화탄소 감지를 모방한 이산화탄소 감지 센서 개념도[Shang et al., 2017, Adv. Mater. 29(3)], (b) 다른 전해질 농도 조건에서의 나노채널 내 OH^- 농도 분포 해석 결과[Hsu et al., 2017, Anal Chem 89(7): 3952–3958.], (c) 온도에 따른 나노채널 내 물질 전달을 결정하는 성질 값 변화를 해석한 결과.[Taghipoor et al., 2015, ACS Nano 9(4): 4563–4571]

마지막으로, 나노채널에 대한 실험적 연구를 위해서는 나노채널에 접근하기 위한 수단으로 마이크로 채널이 필수적이기 때문에, 나노채널 자체에 대한 연구보다는 마이크로채널과 연결된 마이크로/나노 복합채널 네트워크에 대한 해석이 수반되어야 한다. 나노채널만 두고 보면 분자동역학적 수치해석법이 유

리하고 적합해 보이지만, 마이크로 채널과 연관된 문제의 해석을 위해서는 연속체역학에 기반한 수치해석법이 계산 비용과 시간을 고려하였을 경우 훨씬 더 적합하다. 다만, 후자의 경우는 어떤 경계조건을 적용할 것인지에 대한 중요한 전제가 필요한데, 이에 분자동역학적 수치해석결과를 토대로 연속체역학 기반 다중물리현상을 잘 모사

할 수 있는 경계조건이 유도가 가능할 것으로 본다. 이러한 수치해석적 연구는 향후 생물체의 역동적인 이온 채널을 보다 깊이 있게 이해하도록 할 뿐만 아니라(예, 신경 세포 신호 전달현상), 다양한 나노 분야(예, 나노입자 분리기, 나노/바이오 센서, 에너지 변환 등)에도 활용될 수 있을 것이다.