

마이크로/나노 채널에서의 비평형 전기삼투 유동 모사를 위한 수치모델

곽 호 상^{*1}, E. F. Hasselbrink, Jr.^{*2}

A Numerical Model for Non-Equilibrium Electroosmotic Flow in Micro- and Nanochannels

Ho Sang Kwak and Ernest. F. Hasselbrink, Jr.

A finite volume numerical model is developed for simulating non-equilibrium electroosmotic flow in micro- and nanochannels. The Guoy-Chapman model is adopted to compute the flow and electric potential. The Nernst-Planck equation is employed to trace unsteady transports of ionic species, i.e., time-dependent net charge density. A new set of boundary conditions based on surface charge density are designed rather than using the conventionally-employed zeta potential. A few issues for an efficient computation of electroosmotic flows are discussed. Representative computational examples are given to illustrate the robustness of the numerical model.

Key Words: 미소유동학(Microfluidics), 전기삼투 유동(Electroosmotic Flow), 너른스트-플랑크 방정식(Nernst-Planck Equation), 표면전하밀도(Surface Charge Density)

1. 서 론

극소량의 시료에서 특정 생화학 물질을 추출하고 분석할 수 있는 미소유동장치를 구현하는데 있어 핵심과제중 하나가 효율적인 유동 구동 및 제어방안이다. 미소유로의 크기가 작아지면서 한계를 보이기 시작한 압력구동 방식 대신 유력한 대안으로 부상하고 있는 것이 전기력을 이용하는 방안이다[1-2]. 전해질 용액이 대전된 고체표면과 접촉하면 드바이층(Debye Layer) 또는 전기이중층(Electric Double Layer, 이하 EDL)이라고 불리는 초박 전기경계층이 형성된다[3-4]. EDL 내부의 순전하를 띤 유체가 외부의 전기장에 의해 움직이는 것이 전기삼투유동이다.

초기는 물론 최근에도 많이 사용되는 수력직경 10

μm 이상의 미소유로에서는 이상적인 전기운동(ideal electrokinesis) 가정이 성립한다[5]. EDL의 두께는 무시할 만큼 작고 EDL이외의 영역에서 유동은 균일하며 유속은 전기장의 세기에 선형적으로 비례하기 때문에 단순 이론식에 의한 유동예측이 가능하다. 그러나 미소가공 기술의 발전으로 100nm 규모까지 소형화가 진전되면서 이러한 가정은 더 이상 유효하지 않게 되었다. EDL의 상세구조에 대한 지식이 전체 유동장과 하전입자의 전기이동을 평가하는데 필수적인 요건이 되었다.

이러한 변화에 대응하여 EDL을 포함한 미소채널 내부 전체의 전기장과 유동장을 상세해석하려는 진지한 노력이 이루어지고 있다[6-13]. 일부 원자론적 계산기법은 10nm 이하의 규모를 다루는데 그치고 있고[6-7] 구오이-채프만(Guoy-Chapman) 모델에 기초한 연속체 계산이 주류를 이루고 있다 [8-13]. 그러나 이들 대부분은 이온농도에 대한 볼츠만 분포를 가정한 평형모델에 기초하고 있다[8-12]. 장치의 시

*1 정회원, 금오공과대학원 기계공학부

*2 Univ. of Michigan, Ann Arbor, MI, USA

*E-mail : hskwak@kumoh.ac.kr

동이나 교류 전원과 같은 비정상 외부조건이나 미소 유동장치내에서 발생하는 pH와 전해질의 이온농도의 변화와 같은 비평형 조건을 다룰 수 없다. 일부 너른스트-플랑크 방정식을 이용하여 비정상 이온수송을 고려하였으나 부적절한 평형모델에 적용되던 경계조건을 사용하였고 실제 비평형 전기삼투유동에 대한 적절한 계산결과를 보여주지 못하였다 [13].

이 연구에서는 비정상 이온농도 변화에 의한 비평형 전기삼투유동을 해석할 수 있는 새로운 수치모델을 제안하고 두 가지 응용사례를 통해 타당성과 신뢰성을 평가하였다.

2. 해석 모델

이 연구에서 채택한 전기삼투유동 계산의 기본틀은 구오이-채프만 연속체 모델이다. 전해질 용액의 유동을 지배하는 방정식은 전기적 체적력을 포함한 비압축성 유체에 대한 나비에-스토크스 방정식이다.

$$\rho \frac{dV}{dt} = -\nabla p + \rho_e E + \eta \nabla^2 V. \quad (1)$$

$$\nabla \cdot V = 0 \quad (2)$$

ρ 는 밀도이며, V 는 속도벡터, t 는 시간, p 는 압력, η 는 점성계수이다. 순전하밀도 ρ_e 와 전기장 E 는

$$\rho_e = \sum e z_i n_i, \quad (3)$$

$$E = -\nabla \Phi. \quad (4)$$

e 는 양전자의 단위전하, z 와 n 은 이온가와 이온농도(수밀도), 하첨자 i 는 i 번째 이온성분을 나타낸다. 구오이-채프만유전상수가 ϵ 인 유체장에서의 전기포텐셜 Φ 는 포아손(Poisson) 방정식으로 구할 수 있다.

$$\nabla \cdot (\epsilon \nabla \Phi) = -\rho_e \quad (5)$$

전해질에 용해된 이온들의 수송은 너른스트-플랑크(Nernst-Planck) 방정식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{dn_i}{dt} = \nabla \cdot (D_i \nabla n_i) + \nabla \cdot (\mu_i n_i \nabla \Phi). \quad (6)$$

D 는 각 이온성분의 유효확산계수, μ 는 전기이동계수($\mu = Dz/kT$), k 는 볼츠만 상수, T 는 절대온도이다.

식 (1)-(6)은 Lin등의 연구[13]에서 채용되었던 것과 동일한 것이다. 그런데 전기 포텐셜은 외부에서 걸어준 전기장에 의한 성분 ϕ 와 대전표면(charged surface)에서 형성되는 EDL에서 생기는 내재적 포텐셜 ψ 로 구분할 수 있다.

$$\Phi = \phi + \psi. \quad (7)$$

만약 전기 포텐셜 Φ 를 단일변수로 사용할 경우, 경계조건을 처리하는 어려움이 따른다. 대안이 Φ 대신 두 개의 변수 ϕ 와 ψ 를 사용하는 것이다[8]. Lin 등도 [13] 경계조건 처리면에서 이와 비슷한 방법을 사용하였다. ϵ 가 상수라면 식(4)는 두 개의 식으로 분리 가능하다.

$$\nabla \cdot (\epsilon \nabla \phi) = 0, \quad (8)$$

$$\nabla \cdot (\epsilon \nabla \psi) = -\rho_e. \quad (9)$$

미소유동에서 ϵ 는 공간적으로 별로 변하지 물성치이므로 (8)-(9)는 유효한 수법이다.

식 (7)의 분리와 관련된 수치계산상의 쟁점이 있다. 식 (4)을 그대로 사용하면 압력은 외부 전기장은 물론 내재적 포텐셜의 영향을 모두 포함된다. EDL 내부에서는 매우 큰 내재적 포텐셜의 구배가 존재하기 때문에 이에 상응하는 압력구배가 발생하지만 중력장하의 정수압처럼 유동을 구동하는데 직접 기여하지 않는다. 즉 내재적 포텐셜은 절대압력에는 영향을 주지만 유동을 구동하는 동압에는 영향을 미치지 않는다. 따라서 전기체적력을 계산하는데 외부 전기장만을 고려하는 것이 비선형성을 완화하고 수렴성을 증진시킬 수 있는 효과적인 방안이다.

$$E = -\nabla \phi. \quad (10)$$

정상상태에서 대류항을 무시할 수 있는 경우, 식 (5)의 해가 잘 알려진 볼츠만 평형분포이다.

$$n_i = n_{i,\infty} \exp(-e z_i \psi / kT) \quad (11)$$

∞ 는 EDL에서 멀리 떨어진 전하를 띠지 않은 유체 영역에서의 기준조건을 의미한다. KCl과 같은 1:1 대칭성 전해질의 경우, 음이온과 양이온의 분포는

$$n_{\pm} = n_{\infty} \exp(\mp e z \psi / kT). \quad (12)$$

이를 식 (3)에 적용하면

$$\nabla \cdot (\epsilon \nabla \psi) = 2e z n_{\infty} \sinh(e z \psi / kT). \quad (13)$$

이것이 기존 연구에서 많이 사용하였던 포아손-볼츠만(Poisson-Boltzmann) 방정식으로 유동장과 무관한 평형상태의 전기장을 표현한다.

이 연구에서는 교류전원 사용이나 전기층 형성과 같은 비평형 문제를 다루기 위하여 너른스트-플랑크 방정식을 채택하였는데 여기서 쟁점이 되는 것이 경계조건이다. 내재적 포텐셜에 대한 경계조건으로 일반적으로 활용되고 있는 것은 EDL의 스텐층(Stern layer)에서 정의되는 제타포텐셜(zeta potential, ζ)이다[3-4], 즉, 대전벽면(charged wall)에서

$$\psi = \zeta \quad (14)$$

Lin등은 식 (13)과 (14)로부터 다음과 같은 이온농도에 대한 경계조건을 유도해 사용하였다 [13].

$$n_{\pm} = n_{\infty} \exp(\mp ez\zeta/kT). \quad (15)$$

비평형 모델에 전기적 평형을 전제한 경계조건을 사용함으로써 전기적 조건이 바뀌는 실제 문제를 모사할 수 없었다.

이 연구에서 대안으로 표면전하밀도를 사용하는 방안을 제시하였다. 그 자체로 독립적 의미를 지니지 않는 유도변수인 제타포텐셜과는 달리 물리적 의미를 지닌 표면전하밀도 σ 는 전기 포텐셜의 유속과 연관된다[6,14].

$$\epsilon \frac{\partial \psi}{\partial b} = -\sigma. \quad (16)$$

미소유동장치에 쓰이는 유리계통 물질이 전해용액과 접촉하면 화학반응이 일어나 표면이 대전되는 것은 나노초 단위에서 이루어지므로 대전벽면의 이온균형은 타당한 가정이다. 대전벽면에서 이온의 유입과 유출이 없는 화학적 평형을 가정하면 식 (6)과 (16)으로부터 다음과 같은 조건을 유도할 수 있다.

$$\frac{\partial n_{\pm}}{\partial b} = \pm n_{\pm} \frac{\sigma ez}{\epsilon kT}. \quad (17)$$

3. 수치계산 및 토론

앞장에서 기술한 지배방정식의 수치해를 구하기 위하여 분할시간단계(Fractional time step)법[15]에 기초한 유한체적 코드를 작성하였다. 비엇갈림 격자를 사용하는 이 수치모델은 중앙차분과 크랭크-니콜

슨(Crank-Nicholson) 기법을 적용하여 시간과 공간에 대해 이차의 정확도를 갖도록 하였다.

먼저 수치모델의 신뢰성과 정확도를 평가하기 위하여 엄밀해가 존재하는 무한 미소채널에서의 전기삼투유동에 대한 계산을 수행하였다. Fig. 1은 상하대칭인 채널의 하반부에서 내재적 포텐셜의 분포를 보여주고 있다. 대전조건은 -75mV 의 제타포텐셜에 해당하는 $ez\sigma/\epsilon kT = -3.16$ 이다. EDL의 구조를 결정하는 변수는 채널높이($2h$)에 대한 Debye 길이 ($\lambda = (2ezn_{\infty}/\epsilon kT)^{1/2}$)이다. $\lambda/h \ll 1$ 인 경우, EDL의 벽면 근처에 국한되고 대부분의 영역에서 유체는 전기적으로 중성($\psi=0$)임을 알 수 있다. λ/h 가 증가하면 EDL이 점점 커져, $\lambda/h=1$ 인 경우 전체 유동장이 전하를 가지는 중첩된 EDL 구조를 볼 수 있다. 전체적으로 계산결과는 엄밀해와 일치하고 있다.

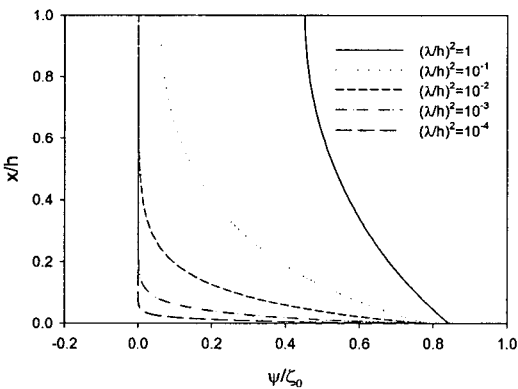


Fig. 1 Effects of λ/h on the structure of electric potential in the lower half domain of a microchannel, $z_0 = s_l/e = -3.16$.

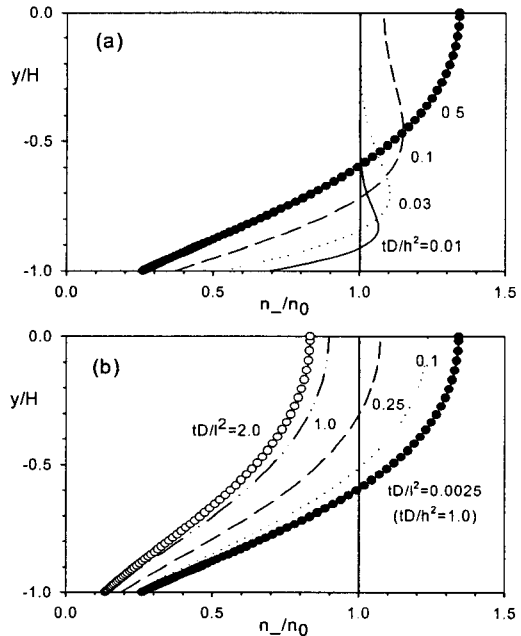


Fig. 2 Temporal evolution of the concentration of anions along the cross-section at the middle of the channel ($x/l=1/2$). (a) Early-time behavior; (b) long-term behavior. The symbols \circ and \bullet denote respectively the numerical solution for the infinite channel and the Boltzmann distribution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

다음으로 수치모델이 비평형 문제를 해석할 수 있는지 시험하였다. 저장고(reservoir)에 연결된 미소채널에서 중첩된 EDL의 비정상 형성과정이 시험대상이다. Fig. 2는 채널의 중앙에서 음이온농도 분포의 시간에 따른 변화를 그린 것으로 비정상 과도거동이 두 단계로 진행됨을 보여주고 있다. 첫 번째 단계는 표면전하밀도의 적용에 의한 EDL의 초기 형성과정이며 두 번째 단계는 저장고의 영향이 채널을 따라 전파되면서 EDL 구조가 재조정되는 과정이다. 계산 결과는 EDL의 최종구조는 볼츠만 분포와 동일하며 실제로는 Fig. 1(a)에서 1단계 마지막 해에 해당하는 Q_u 와 Li[12]의 중첩 EDL 해는 일시적으로 존재하는 잠정적 가평형 상태임을 지적하고 있다.

4. 결 론

너른스트-플랑크 방정식과 포아손 방정식을 채용하고 표면전하밀도를 기초한 경계조건을 사용하는 새로운 전기삼투유동 계산모델을 제안하였다. 1차원 미소채널에서의 전기장 구조와 저장고와 연결된 2차원 나노채널에서 중첩된 EDL 전기장 형성과정에 대한 계산을 통해 수치모델의 적절성을 증명하였다.

후기

미시간 대학에서 이 연구를 수행하는데 지원해주신 금오공대와 미시간대학 미국 NIH에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Bousse, L., Cohen, C., Nikoforev, T., Chow, A., Kopf-Sill, A.R., Dubrow, R., and Parce, J.W., "Electrokinetically Controlled Microfluidic Analysis Systems," *Annu. Rev. Biophys. Biomed. Struct.*, Vol.29 (2000), p.155-81.
- [2] Stone, A.A., Stroock, A.D., and Ajdari, A., "Engineering Flows in Small Devices: Microfluidics toward a Lab-On-a-Chip," *Annu. Rev. Fluid Mech.*, Vol.36 (2004), p.381-411.
- [3] Probstein, R.F., *Physicochemical Hydrodynamics*, Wiley and Sons Inc, New York (1994).
- [4] Kralchevsky, P.A., Danov, K.D. and Denkov, N.D., "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, (2002), p.137-344.
- [5] Cummings, E.B., Griffiths, S.K., Nilson, R.H, and Paul, P.H., "Conditions for Similitude between the Fluid Velocity and Electric Field in Electroosmotic Flow," *Anal. Chem.*, Vol.72 (2000), p.2526-2532.
- [6] Freund, J.B., "Electro-Osmosis in a Nanometer-Scale Channel Studied by Atomistic Simulation," *J. Chem. Phys.*, Vol.116 (2002), p.2194-2200.
- [7] Yang, K.-L., Yiacoumi, S., and Tsouris, C., "Monte Carlo Simulations of Electric Double-Layer Formation in Nanopores," *J. Chem. Phys.*, Vol.117 (2002), p.8499-8507.
- [8] Patankar, N.A. and Hu, H.H., "Numerical Simulation of Electroosmotic Flow," *Anal. Chem.*, Vol.70 (1998), p.1870-1881.
- [9] Yang, C., Li, D. and Masliyah, J.H., "Modeling Forced Liquid Convection in Rectangular Microchannels with Electrokinetic Effects," *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol.41 (1998), p.4229-4249.
- [10] Bianchi, F., Ferrigno, R., and Girault, H.H., "Finite Element Simulation of an Electro-osmotic-Driven Flow Division at a T-junction of Microscale Simensions," *Anal. Chem.*, Vol.72 (2000), p.1987-1993.
- [11] Dutta P. and A. Beskok, A., "Analytical Solution of Combined Electroosmotic/Pressure Driven Flows in Two-Dimensional Straight Channels: Finite Debye Layer Effects," *Anal. Chem.*, Vol.73 (2001), p.1979-1986.
- [12] Qu, W. and Li, D., "A Model for Overlapped EDL Fields," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 224 (2000), p.397-407.
- [13] Lin, J.-Y., Fu, L.-M., Yang, R.-J., "Numerical Simulation of Electrokinetic Focusing in Microfluidic Chips," *J. Micromech. Microeng.*, Vol.12 (2002), p.955-961.
- [14] Ajdari, A., "Electro-Osmosis on Inhomogeneously Charged Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, Vol.75 (1995), p.755-759.