

<학술논문>

DOI <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-B.2014.38.5.437>

ISSN 1226-4881(Print)
2288-5234(Online)

미세유체칩 내 자기조립화된 나노입자로 이루어진 이온교환막을 이용한 역전기투석 에너지 발전[§]

최은표* · 권길성* · 김대중** · 박정열**

* 서강대학교 기계공학과

Energy Harvesting from Reverse Electrodialysis in Ion-Selective Membrane Formed with Self-Assembled Nanoparticles

Eunpyo Choi*, Kilsung Kwon*, Daejoong Kim** and Jungyul Park**

* Dept. of Mechanical Engineering, Sogang Univ.

(Received February 21, 2014 ; Revised March 13, 2014 ; Accepted March 13, 2014)

Key Words: Ion-Selective Membrane(이온교환막), Nanoparticles(나노입자), Reverse Electrodialysis(역전기투석), Energy Harvesting(에너지 수확)

초록: 본 논문은 미세유체 시스템에서 농도차에 의한 역전기투석을 이용하여 에너지발전을 할 수 있는 장치를 제안한다. 역전기투석을 위한 이온교환막은 미세유체칩의 적정 위치에 자기조립화된 나노입자 사이의 공극으로 이루어지며, 이는 마이크로 용량의 나노입자가 분산된 용액 방울을 제어함으로써 쉽고 저렴한 방법으로 제작이 가능하다. 본 제안 시스템은 미세유체칩의 형상을 변형하거나 나노입자의 사이즈, 혹은 나노입자의 종류를 손쉽게 바꿔가며 최대 파워와 에너지 변환 효율을 향상 시킬 수 있다는 장점이 있다. 앞으로, 본 연구에서 제안하는 디바이스는 랩온어칩 시스템에서 다른 미세장치로 에너지를 공급하는 매개체로 이용 될 수 있을 뿐 아니라 더 다양한 재료를 이용함으로써 이온 교환현상 및 에너지 발전의 기초 연구에 활용될 수 있을 것이라 기대한다.

Abstract: This paper presents a novel microplatform for high power generation based on reverse electrodialysis. The ideal cation-selective membrane for power generation was realized using geometrically controlled *in situ* self-assembled nanoparticles. Our proposed membranes can be constructed through a simple and cost-effective process that uses microdroplet control with nanoparticles in a microchannel. Another advantage of our system is that the maximum power and energy conversion efficiency can be improved by changing the geometry of the microchannel and proper selection of the nanoparticle size and material. This proposed platform can be used to supply power sources to other microdevices and contribute to a fundamental understanding of ion transport behavior and the power generation mechanism.

1. 서 론

최근 랩온어칩(Lab-on-a-chip) 분야에서 이온의 농도차에 의한 역전기투석(Reverse electrodialysis)를 이용한 에너지 발전 연구가 활발히 진행되고 있다. 예를 들어 단일 나노 공극(Single nanopore)⁽¹⁾ 또는 실

리콘을 재료로 한 나노채널⁽²⁾ 등을 이온 교환막으로 이용하여 에너지 발전을 하는 것이 대표적인 예이다. 하지만 이와 같은 방법들은 복잡한 공정 방법과 비싼 장비 사용에 의해 디바이스 제작에 어려움이 있을 뿐만 아니라 손쉽게 그 이온교환막의 재료를 교환할 수 없다는 단점들이 있다.

이러한 단점들을 보완하기 위해 본 논문에서는 제작이 용이하여 그 채널의 형상을 자유롭게 바꿀 수 있고(Geometrically controllable), 재료를 쉽게 교환할 수 있을 뿐만 아니라(High material selectivity)

§ 이 논문은 대한기계학회 2013년도 학술대회(2013. 12. 18.-20., 강원랜드) 발표논문임.

† Corresponding Author; daejoong@sogang.ac.kr, sortpark@sogang.ac.kr

© 2014 The Korean Society of Mechanical Engineers

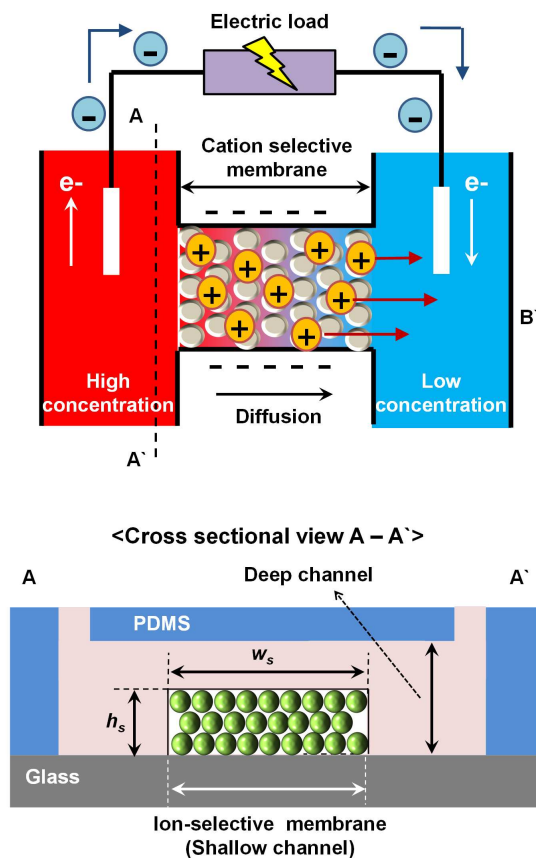


Fig. 1 Preferential ion diffusion across the nanoporous membrane formed with self-assembled nanoparticles driven by concentration gradient

공정 단가가 저렴한(Cost effective) 새로운 방법을 제안하고자 한다.

기본적인 작동원리 및 시스템 구성은 Fig. 1과 같다. 제안하고자 하는 미세유체칩(Microfluidic chip)은 PDMS로 제작이 되었으며, 그 내부에는 병렬로 연결된 두 미세채널(Microchannel)이 형성되어 있다. 그리고 이 두 microchannel은 이보다 높이가 낮은 Shallow Channel로 연결되어 있으며 오직 이 Shallow Channel 내부에만 나노입자들이 Face Centered Cubic(FCC) 구조로 자기조립화하여 배열되어 있다. 이렇게 형성된 나노입자들은 지름의 약 15% 되는 일정한 크기의 나노공극들을 가지게 되고⁽³⁾ 이 공극사이에 입자 주위로부터의 Electric Double Layer(EDL)가 중첩되면서 이온 교환막으로서 작동하게 된다. 마지막으로 한 쪽 Microchannel에 농도가 높은 전해물질을 공급하고 반대편에는 농도가 낮은 전해물질을 공급하면 농도차에 따른 확산에 의해 농도가 낮은 Microchannel쪽으로 이온들이 Shallow Channel을 통해 이동하게 된다. 이때

Shallow Channel 내 이온 선택적 투과성 때문에 양이온만 통과하게 되고 이 이동에 따라 이온 교환막의 전위로 전위차를 가지게 된다. 또한 이 두 Microchannel을 전극으로 이어주면 전기 중성화(Electro Neutralization)를 위해 전극을 따라 전자가 이동하게 되며 이를 통해 에너지를 수확할 수 있다.⁽¹⁾

이와 같이 제안하는 방법은 값이 싸고 형성이 자유로운 PDMS를 이용하여 채널의 형상을 손쉽게 변형할 수 있으며 Shallow Channel을 채우고 있는 나노입자의 크기 및 종류를 바꾸어 가며 재료에 따른 에너지 효율을 향상시킬 수 있다는 장점들이 있다.

2. 실험 방법

2.1 재료 및 측정 장비

본 연구에서 사용한 나노입자의 종류는 Plain Silica Nanoparticle(S-NP)와 Carboxylate Polystyrene Nanoparticle(C-PSNP)이다. S-NP의 경우 나노입자의 크기에 따른 에너지 발전을 측정하기 위해 직경 100, 300, 그리고 700 nm의 입자를 사용했으며, 종류에 따른 에너지발전 연구를 위해서는 직경 100 nm의 C-PSNP를 사용하여 100 nm의 S-NP와 비교하였다. 두 Microchannel을 이어주는 기준 전극(Reference electrode)으로는 Ag/AgCl을 이용하였고 전해질 용액으로는 캘리브레이션 표준 용액(Calibration standard solution)인 KCl(염화 포타슘)을 사용하였다.⁽⁴⁾ 또한 Shallow Channel내에 KCl의 농도 구배를 주기 위하여 낮은 농도는 0.1 mM로 고정했으며 높은 농도는 1, 5, 10, 50, 100 mM로 바뀌어가며 실험하였다. 마지막으로 농도차를 인가하면 Shallow Channel 내에서 이온의 농도 구배가 일정 시간 동안 지속이 되며 이 때 Picometer/Voltage Source(6487, Keithley, USA)를 사용하여 최대 전압 및 전류를 측정하였다.

2.2 디바이스 제작 방법

Fig. 2는 디바이스 제작방법을 보여주고 있다. (a) PDMS 채널은 실리콘 기판위에 두 번 코팅으로 인해 제작된 높이가 다른 SU-8 패턴을 마스터로 하고 이를 몰딩 함으로써 제작되어졌다.⁽⁵⁾ (b) 용액에 분산된 나노입자를 Deep Channel-A 한쪽 입구에 주입하면 모세관 현상에 의해 그 채널 안쪽으로 흘러 들어가게 된다. (c) 이때 이 용액이

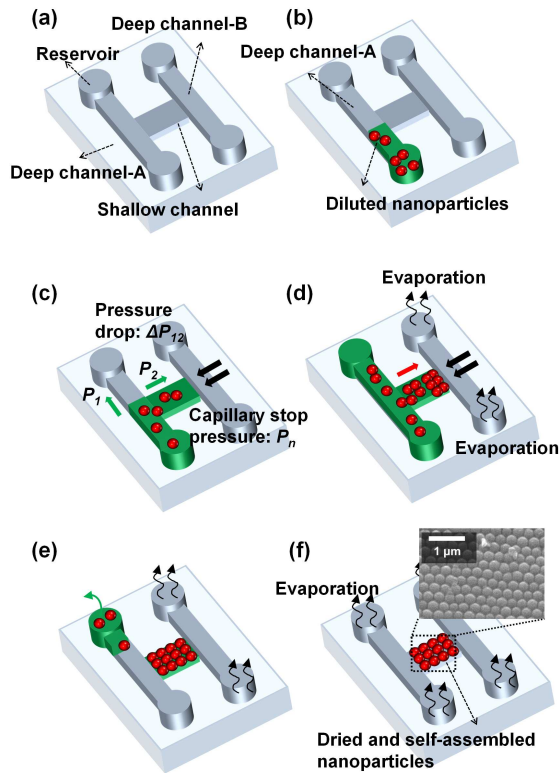


Fig. 2 Fabrication process for the *in situ* formation of porous membranes using the self-assembly of particles within the PDMS channel

높이가 낮은 Shallow Channel의 입구와 만나게 되면 Deep Channel-A와의 압력차에 의해 Shallow Channel 안쪽으로 빨려 들어가게 되고⁽⁶⁾ Deep Channel-B와 만나는 경계면에서, 높이 차에 따른 Capillary Stop Valve 효과에 의하여 더 이상 흐르지 않고 경계면에서 멈추게 된다. (d) Deep Channel-B를 통해 증발이 일어나면서 Shallow Channel 내부의 용매가 감소하게 되고 이 감소한 양을 충당하기 위해 Deep Channel-A 쪽에서 용매가 나노입자와 함께 계속 유입하여 Shallow Channel에 Nanoparticle이 가득 차게 된다.(e,f) Shallow Channel 내에 나노입자가 가득 차게 되면 Deep Channel-A에 남은 용액을 제거 하고 수 시간 상온에서 건조시키면 Shallow Channel 내부에 만 나노입자들이 자기조립화 되어 배열이 된다.

3. 결과 및 분석

3.1 나노입자 크기에 따른 에너지 발전

Fig. 3(a)와 (b)는 농도의 변화 및 나노 입자 (S-NP) 크기에 따른 Open Circuit Voltage와 Short

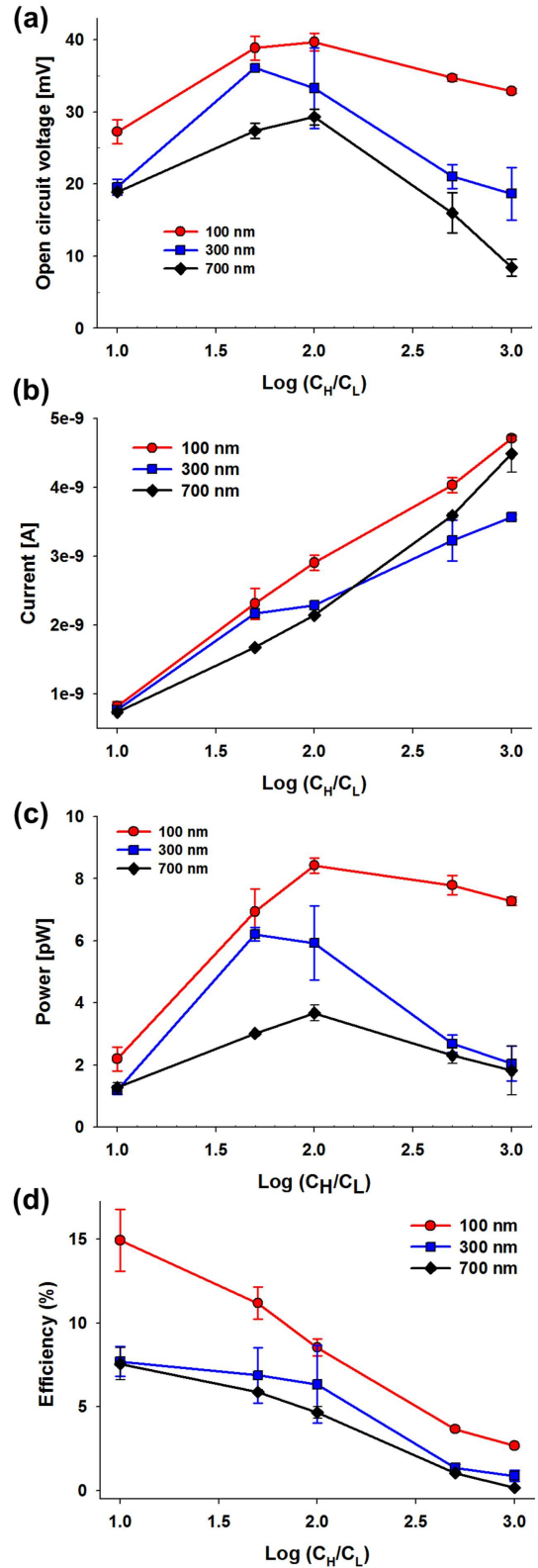


Fig. 3 Dependence of the (a) open circuit voltage, (b) short circuit current, (c) maximum power, and (d) energy conversion efficiency on the concentration gradient and diameter of silica nanoparticles (S-NP:100, 300, 700 nm)

농도가 올라갈수록 높아지는 경향을 보이다가 적정 농도부터는 공극사이에 중첩된 EDL이 무너지면서 그 전압이 다시 낮아지게 된다. 입자의 크기에 따라서는 직경이 작아질수록 중첩되는 EDL이 더 커지고 이에 따라 이온교환 정도가 더 증가되기 때문에 전압이 높아지게 된다. 전류의 경우 모두 농도 구배가 올라감에 따라 확산되는 이온의 양이 많아지기 때문에 그 값이 높아진다. 또한 나노입자의 직경이 작아질수록 공극은 작아지고 그 공극에 Counter-ion이 증가, 그것에 의한 전기전도도의 증가로 인하여 전류가 상승하게 된다. Fig. 3(c)와 (d)는 측정된 전압과 전류에 의해 이론적으로 계산되어진⁽¹⁾ 파워와 효율 그래프를 나타내고 있다. 이 역시 가장 낮은 직경의 S-NP에서 가장 높은 값을 보여 주고 있으며 파워와 효율은 각각 최대 8.62 pW 그리고 16.76 % 이다.

3.2 채널 높이에 따른 에너지 발전

앞선 결과보다 더욱 높은 에너지 발전을 위해 첫 번째로 채널의 높이를 증가 시키며 관찰하였다. Fig. 4(a)와 (b)는 Shallow Channel의 높이가 25 μm 일 때와 50 μm 일 때의 Open Circuit Voltage와 Short Circuit Current를 보여주고 있다. 높이가 증가할지라도 Shallow Channel안에 채워진 나노입자의 공극의 변화가 없고 EDL의 변화가 미미하기 때문에 전압의 변화는 오류의 범위 내에서만 차이를 보였다. 하지만 전류는 Shallow Channel이 높아질수록 확산되는 이온의 양이 증가하기 때문에 값이 증가하였다. 이와 같은 전류의 증가에 의하여 Fig. 4(c)에서 보듯이 파워가 증가하였으며 그 최대값은 12.82 pW 이었다. 하지만 Fig. 4(d)와 같이 전압에는 차이가 없기 때문에 효율 측면에선 거의 변화가 없었다.

3.3 나노입자 재료에 따른 에너지 발전

두 번째로는 높아진 채널에서 나노입자의 재료에 따른 에너지 값을 측정하였다. 즉, 50 μm 높이의 Shallow Channel 안에서 100 nm의 C-PSNP를 사용하여 앞서 측정한 S-NP와 그 값을 비교했다. Zetameter를 이용해 두 입자의 제타포텐셜(Zeta potential)을 측정할 결과 C-PSNP의 경우 -53.7 mV, S-NP의 경우 -40.4 mV로 C-PSNP가 더 높았다. 제타포텐셜이 높을 경우(C-PSNP), 나노입자 사이 공극에 중첩되는 EDL이 커지고 이에 따

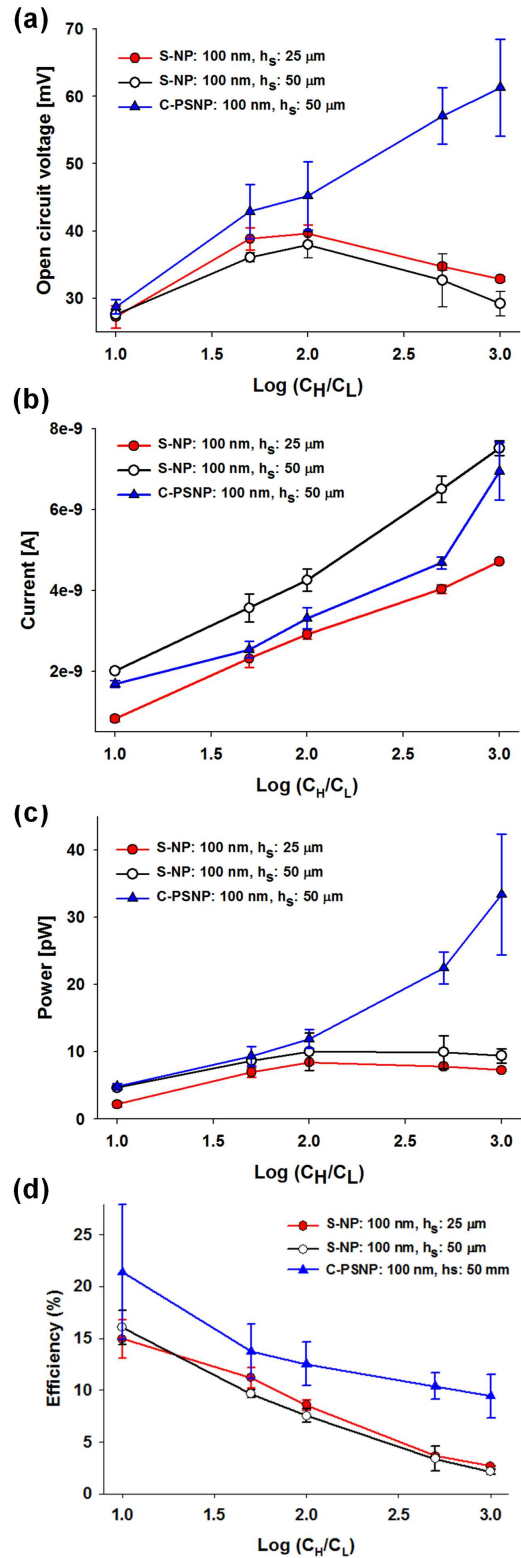


Fig. 4 Dependence of the (a) open circuit voltage, (b) short circuit current, (c) maximum power, and (d) energy conversion efficiency on the concentration gradient, height of the nanoporous membrane and different types of nanoparticles

라 이온교환 정도가 더 증가되기 때문에⁽⁷⁾ Fig. 4(a)와 같이 전압이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 하지만 전류 측면에서는 C-PSNP가 S-NP 대비 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 Hydrophobic한 C-PSNP의 특성 때문에 그 입자 주변에 물을 Depletion하는 Slip Length가 존재하게 되고⁽⁸⁾ 이로 인하여 S-NP보다 더 낮은 Effective Cross Sectional Area가 형성, 즉 이온 확산을 방해하기 때문으로 추측하고 있다. 하지만 앞서 언급한 바와 같이 전압의 증가 비율이 더 크기 때문에 Fig. 4(c)와 (d) 에서와 같이 파워와 효율이 S-NP보다 증가하게 됨을 볼 수 있었다. 이 때 파워의 최대값은 42.38 pW로 측정 되었으며 이는 기존의 나노채널(~1 pW)을 이용했을 경우⁽¹⁾와 단일 나노공극(~26 pW)을 이용했을 경우⁽²⁾보다 더 높은 Power를 갖는다.

4. 결론

본 연구에서는 미세유체칩 내 자기 조립화된 나노입자로 이루어진 이온교환막을 이용한 역전기투석 방식을 통하여 에너지 발전을 시켰으며 이를 측정하였다. PDMS를 이용한 간단한 Soft-Lithography 공정을 통해 디바이스를 제작하였으며 나노 입자의 크기, 채널의 높이, 그리고 나노입자의 종류에 따라 에너지 발전의 정도를 향상시켰다.

본 연구에서 제안하는 디바이스는 랩온어칩 시스템 상에서 다른 미세유체 칩과 쉽게 집적화 할 수 있는 장점이 있기 때문에 헬스케어(Health care)와 같은 미세장치에 에너지를 공급하는 매개체로 이용될 수 있다. 또한 더 다양한 재료를 이용함으로써 이온 교환현상 및 에너지 발전의 기초 연구에 활용될 수 있을 것이라 기대한다.

후 기

This work was supported by Basic Science Research Program (2013R1A1A2073271) and Research Program for Solving Social Problem (2013M3C8A3078815) through the National Research Foundation of Korea funded by Ministry of Science ICT & Future Planning

참고문헌 (References)

- (1) Kim, D.-K., Duan, C., Chen, Y.-F. and Majumdar, A., 2010, "Power Generation from Concentration Gradient by Reverse Electrodialysis in Ion-Selective Nanochannels," *Microfluidics and Nanofluidics*, Vol. 9, No. 6, pp. 1215~1224.
- (2) Guo, W., Cao, L., Xia, J., Nie, F.-Q., Ma, W., Xue, J., Song, Y., Zhu, D., Wang, Y. and Jiang, L., 2010, "Energy Harvesting with Single-Ion-Selective Nanopores: A Concentration-Gradient-Driven Nanofluidic Power Source," *Advanced Functional Materials*, Vol. 20, No. 8, pp. 1339~1344.
- (3) Zeng, Y. and D.J. Harrison, 2007, "Self-Assembled Colloidal Arrays as Three-Dimensional Nanofluidic Sieves for Separation of Biomolecules on Microchips," *Analytical Chemistry*, Vol. 79, No. 6, pp. 2289~2295.
- (4) Light, T. S., 1972, "Standard Solution for Redox Potential Measurements," *Analytical Chemistry*, Vol. 44, No. 6, 1038~1039.
- (5) Choi, E., Chang, H.K., Lim, C.Y., Kim, T. and Park, J., 2012, "Concentration Gradient Generation of Multiple Chemicals Using Spatially Controlled Self-Assembly of Particles in Microchannels," *Lab on a Chip*, Vol. 12, No. 20, pp. 3968~3975
- (6) Chung, S., Yun, H. and Kamm, R. D., 2009, "Nanointerstice-Driven Microflow," *Small*, Vol. 5, No. 5, 609~613.
- (7) Kwon, K., Lee, S. J., Li, L., Han, C., Kim, D., 2014, "Energy Harvesting System Using Reverse Electrodialysis with Nanoporous Polycarbonate Track-Etch Membranes," *International Journal of Energy Research*, Vol. 38, No. 4, 530~537.
- (8) Sendner, C., Horinek, D., Bocquet, L. and Netz, R.R., 2009, "Interfacial Water at Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces: Slip, Viscosity, and Diffusion," *Langmuir*, Vol. 25, No. 18, pp. 10768~10781