(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 9 월 14 일 (14.09.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/155298 A2

(51) 국제특허분류:
B01L 3/00 (2006.01) *C02F 103/08* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/002498

(22) 국제출원일: 2017 년 3 월 8 일 (08.03.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0029071 2016 년 3 월 10 일 (10.03.2016) KR
10-2017-0027605 2017 년 3 월 3 일 (03.03.2017) KR

(71) 출원인: **서울대학교산학협력단 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION)** [KR/KR]; 08826 서울시 관악구 관악로 1 (신림동), Seoul (KR).

(72) 발명자: **김성재 (KIM, Sung Jae)**; 08826 서울시 관악구 관악로 1, 122E 동 105 호 (신림동, 서울대학교 교수아파트), Seoul (KR). **박성민 (PARK, Sung Min)**; 10333 경기도 고양시 일산동구 탄중로 398, 806 동 903 호 (중산동, 중산마을 8 단지아파트), Gyeonggi-do (KR). **이효민 (LEE, Hyo Min)**; 22703 인천시 서구 검암로 20 번길 47, 202 동 1101 호 (검암동, 풍림아이원), Incheon (KR).

(74) 대리인: **이인행 (LEE, In Haeng)** 등; 06651 서울시 서초구 사임당로 28 나이스빌딩 2 층 율민국제특허법률사무소, Seoul (KR).

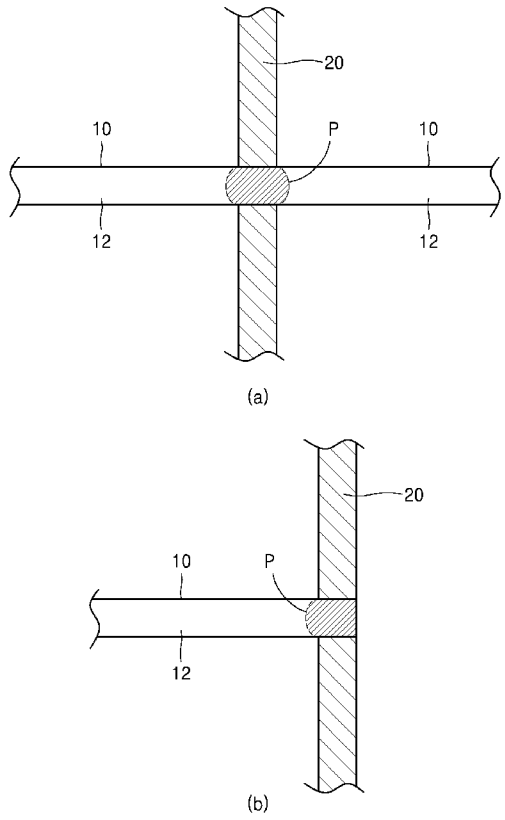
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: NON-ELECTRIC POWER DESALINATION METHOD USING CAPILLARY ION CONCENTRATION POLARIZATION PHENOMENON AND NON-ELECTRIC POWER DESALINATION STRUCTURE

(54) **발명의 명칭** : 모세관 이온 농도 분극 현상을 이용한 무전원 담수화 방법 및 무전원 담수화 구조물



(57) **Abstract**: The present invention relates to a non-electric power desalination method using a capillary ion concentration polarization phenomenon and a non-electric power desalination structure. A non-electric power desalination method according to an embodiment of the present invention comprises the steps of: (a) contacting a porous structure (20) having a selective permeability with respect to ions with a desalination target fluid (12); and (b) causing capillary ion concentration polarization (CICP) by imbibing ions having selective permeability of the desalination target fluid (12) into the porous structure (20), wherein the force for imbibing the ions having a selective permeability into the porous structure (20) is due to a capillary force of a capillary contained in the porous structure (20).

(57) **요약서**: 본 발명은 모세관 이온 농도 분극 현상을 이용한 무전원 담수화 방법 및 무전원 담수화 구조물로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 무전원 담수화 방법은, (a) 이온에 대한 선택적 투과성을 가지는 다공성 구조물(20)과 담수화 타겟 유체(12)를 접촉시키는 단계, (b) 담수화 타겟 유체(12)의 선택적 투과성을 가지는 이온을 다공성 구조물(20) 내로 침염(imbibition)시켜 모세관 이온 농도 분극(Capillarity Ion Concentration Polarization, CICP)을 유발하는 단계를 포함하고, 선택적 투과성을 가지는 이온을 다공성 구조물(20) 내로 침염시키는 힘은 다공성 구조물(20)에 포함된 모세관의 모세관력에 의한 것임을 특징으로 한다.

WO 2017/155298 A2

ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 모세관 이온 농도 분극 현상을 이용한 무전원 담수화 방법 및 무전원 담수화 구조물

기술분야

[1] 본 모세관 이온 농도 분극 현상을 이용한 무전원 담수화 방법 및 무전원 담수화 구조물에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 외부 구동원이 없이 자발적 담수화가 가능한 모세관 이온 농도 분극 현상을 이용한 무전원 담수화 방법 및 무전원 담수화 구조물에 관한 것이다.

배경기술

[2] 최근의 마이크로/나노 유체 기반 장치는 기존의 진단 시스템, 약물 전달 등의 바이오 분야에 국한되던 것을 넘어 에너지 및 환경에 관련된 응용 분야에서도 크게 주목 받고 있다. 특히 전기장이 인가된 나노다공성 구조 주변에서 나타나는 탈염 기작을 전류-전압 특성 등을 통해서 밝혀낸 뒤로, 마이크로/나노 유체 기반의 정수 및 탈염, 담수화 시스템이 새롭게 개척되고 있다.

[3] 역삼투, 플래쉬 증류와 같은 기존의 담수화 방법의 경우 매우 우수한 처리용량과 효율을 보여준다. 하지만, 시스템의 크기가 감소됨에 따라 에너지 효율 역시 따라서 감소하므로, 고립되어 있는 재난 지역이나 저개발 지역에서 시급하게 필요한 소형 담수화 디바이스에는 적합하지 않은 문제점이 있다.

[4] 반면에 마이크로/나노 유체 기반의 단위 담수화 셀을 집적하는 방식을 이용하면 소형 담수화 디바이스 개발이 가능하며, 휴대용 담수화 장치나 운반 가능한 크기의 담수화 설비에 응용 할 수 있다.

[5] 이온 농도 분극 현상(Ion concentration polarization, ICP)은 소형 담수화/정수 장치의 탈염 기작에 있어서 주요 메커니즘 중의 하나다. 이온 농도 분극 현상은 이온 선택적 투과막 양단에 전기장이 인가되었을 때 전해질 내 이온이 이온 선택적 투과막 양단으로 분리되는 현상을 말한다. 양이온 선택적 투과막의 경우 양극 주변에서는 이온이 농도가 낮아지는 이온 공핍 영역(ion depletion zone)이, 음극 주변에서는 이온농도가 높아지는 이온 포화 영역(ion enrichment zone)이 발생한다. 이러한 현상을 중심으로 바이폴라 전극, 나노다공성 입자들을 이용하여 이온 선택적 투과막을 제작하거나 종이 기반의 미세채널 제작 및 바이오 물질들은 포집/농축하는 등의 연구들이 진행되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 이온 농도 분극 현상을 이용한 담수화 방법은 고농도의 해수에서 염분을 효과적으로 제거할 수 있을 뿐 아니라, 세균, 중금속까지 한 번에 제거할 수 있지만, 이를 위해서는 이온 선택성 투과막 주변의 강한 전기장이 인가되어야만 한다. 따라서 담수화 효율에 따라 소모되는 전력 역시 증가하게 되는 문제점이

있다. 따라서 최소한의 전력을 이용하여 담수화하는 기술의 필요성이 절실히 요구되고 있다.

[7] 한편, 열대/아열대 기후의 갯벌이나 하구에 서식하는 염생식물인 맹그로브는 스스로 염분을 탈염하는 기작을 가지고 있다. 실험적으로 외부 염수의 90% 정도를 역삼투 방법으로 탈염하는 것으로 알려져 있으며, 인간이 만든 담수화 장치와는 다르게 많은 에너지를 전달해줄 대형 설비가 따로 필요하지 않다.

[8] 본 발명은 상기와 같은 문제점과, 맹그로브의 탈염 기작에 착안하여, 나노다공성 막과 염수의 경계에서의 자발적 담수화 현상 및 이 현상을 나노전기동력학적으로 분석함에 따라, 외부 구동원이 없이 자발적 담수화가 가능한 모세관 이온 농도 분극 현상을 이용한 무전원 담수화 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[9] 그리고, 본 발명은 간단한 구조로 구현할 수 있고, 소형화, 휴대화가 가능한 모세관 이온 농도 분극 현상을 이용한 무전원 담수화 구조물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[10] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제 해결 수단

[11] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 관점에 따르면, (a) 이온에 대한 선택적 투과성을 가지는 다공성 구조물과 담수화 타겟 유체를 접촉시키는 단계; (b) 상기 담수화 타겟 유체의 선택적 투과성을 가지는 이온을 상기 다공성 구조물 내로 침염(imbibition)시켜 모세관 이온 농도 분극(Capillarity Ion Concentration Polarization, CICP)을 유발하는 단계를 포함하고, 선택적 투과성을 가지는 이온을 상기 다공성 구조물 내로 침염시키는 힘은 상기 다공성 구조물에 포함된 모세관의 모세관력에 의한 것인, 무전원 담수화 방법이 제공된다.

[12] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 담수화 타겟 유체와 상기 다공성 구조물이 인접한 부위에 상기 모세관 이온 농도 분극 현상이 발생함으로써 이온 공핍 영역(ion depletion zone)이 형성되고, 상기 다공성 구조물의 모세관 내부 및 상기 다공성 구조물과 상기 이온 공핍 영역 경계 사이에서 담수가 포집될 수 있다.

[13] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 이온 공핍 영역의 크기는 1㎛ 내지 10,000㎛ 일 수 있다.

[14] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 구조물은 하이드로겔(hydrogel)일 수 있다.

[15] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 하이드로겔은 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)와 acrylic acid(AA)을 포함할 수 있다.

[16] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 하이드로겔의 acrylic acid(AA) 비중이 높아지면 상기 모세관 이온 농도 분극이 유지되는 시간이 증가할 수

있다.

[17] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 구조물의 흡수 파라메터 $\tilde{S}$는 $(\gamma d_{cap})/(4D\eta)$로 정의되며, (여기서, γ는 표면장력, d_{cap}은 모세관의 지름, η는 유체의 동적 점성도(dynamic viscosity)) 상기 흡수 파라메터가 클수록 상기 모세관 이온 농도 분극이 유지되는 시간이 증가할 수 있다.

[18] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 구조물의 내부 전하량이 클수록 상기 모세관 이온 농도 분극이 유지되는 시간이 증가할 수 있다.

[19] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 구조물을 마이크로 채널 내에 구속(confinement)시켜, 상기 이온의 침염에 의한 팽윤을 방지할 수 있다.

[20] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 구조물은 입자 형태로 형성되고, 복수의 상기 입자가 밀집되어 담수화 구조체를 구성하며, 상기 입자들 사이 공간에 이온 공핍 영역이 형성되어, 상기 담수화 구조체 내부에 담수가 포집될 수 있다.

[21] 그리고, 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 관점에 따르면, 이온에 대한 선택성 투과성을 가지는 다공성 구조물을 포함하는 무전원 담수화 구조물로서, 상기 다공성 구조물은 복수의 모세관을 포함하고, 담수화 타겟 유체의 선택적 투과성을 가지는 이온이 상기 모세관의 모세관력에 의해 침염(imbibition)되어 모세관 이온 농도 분극(Capillarity Ion Concentration Polarization, CICP)이 유발되는, 무전원 담수화 구조물이 제공된다.

[22] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 담수화 타겟 유체와 상기 다공성 구조물이 인접한 부위에 상기 모세관 이온 농도 분극 현상이 발생함으로써 이온 공핍 영역(ion depletion zone)이 형성되고, 상기 다공성 구조물의 모세관 내부 및 상기 다공성 구조물과 상기 이온 공핍 영역 경계 사이에서 담수가 포집될 수 있다.

[23] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 입자 형태의 복수의 다공성 구조물이 밀집되고, 복수의 상기 다공성 구조물 사이 공간에 이온 공핍 영역이 형성되어, 상기 담수화 구조체 내부에 담수가 포집될 수 있다.

발명의 효과

[24] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 외부 구동원이 없는 무전원 방식으로 효율적인 자발적 담수화가 가능한 효과가 있다.

[25] 그리고, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 간단한 구조로 구현할 수 있고, 소형화, 휴대화가 가능한 담수화 구조물을 제공하는 효과가 있다.

[26] 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[27] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 모세관 이온 농도 분극 현상(CICP)을 이용한 무전원 담수화 방법의 원리를 설명하기 위한 마이크로/나노 유체 기반의 모세관 이온 농도 분극 장치의 예시 개략도이다.

[28] 도 2는 도 1의 장치를 구현하는 과정 및 구현한 장치의 예시 사진이다.

[29] 도 3 및 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조물에 의하여 유체의 유동이 발생한 것을 나타내는 사진이다.

[30] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 침염(imbibition) 길이를 시간에 대한 함수로 표현한 그래프 및 침염 속도 그래프이다.

[31] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 형광 물질이 채널의 모서리에 모이는 것을 나타내는 컨포칼(confocal) 현미경 사진이다.

[32] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 중앙 연결식 장치, (b), (c) 말단 연결식 장치에서의 자발적 담수 과정을 나타내는 도면이다.

[33] 도 8은 도 7 장치의 모세관 이온 농도 분극 현상(CICP)에서의 이온 농도 공핍 단계(depletion phase) 및 이온 농도 복구 단계(restoration phase)를 나타내는 사진이다.

[34] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 이온 농도 공핍 단계, (b) 이온 농도 복구 단계에서 이온 선택성이 오른쪽 경계에 위치할 때 양이온 농도 분포를 분석한 그래프이다.

[35] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 흡수 파라메터에 따른 양이온의 최저 농도 변화, (b) 도난 평형 농도에 따른 양이온의 최저 농도 변화를 나타내는 그래프이다.

[36] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 복수의 입자 형태의 다공성 구조물이 밀집되어 형성된 무전원 담수화 구조물을 나타내는 개략도이다.

[37] <부호의 설명>

[38] 10: 마이크로 채널

[39] 12: 담수화 타겟 유체

[40] 20, 20': 다공성 구조물

[41] 30: 무전원 담수화 구조물

[42] P: 이온 공핍 영역

발명의 실시를 위한 형태

[43] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와

더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭하며, 길이 및 면적, 두께 등과 그 형태는 편의를 하여 과장되어 표현될 수도 있다.

[44] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[45] 본 발명은 기존의 담수화 기술이 나노 다공성 막 주변에 전기장을 인가했던 것과 달리, 나노 메쉬로 이루어진 하이드로겔 등의 다공성 구조물의 이온 선택성과 모세관 힘을 동력원으로 이용하는 것을 특징으로 한다. 나노 다공성 구조물이 모세관 힘에 의해 유체를 흡수하면서 이온성 유속(ionic flux)를 발생시키고, 이를 통해 이온 농도 분극 현상이 발생된다. 본 명세서에서는 이러한 현상을 "모세관 이온 농도 분극 현상(Capillarity ion concentration polarization, CICP)"이라고 명명하고, 새로운 개념으로서 모세관 이온 농도 분극 현상을 설명한다.

[46]

[47] <u>모세관 이온 농도 분극 현상</u>

[48] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 모세관 이온 농도 분극 현상(CICP)을 이용한 무전원 담수화 방법의 원리를 설명하기 위한 마이크로/나노 유체 기반의 모세관 이온 농도 분극 장치의 예시 개략도이다. 도 2는 도 1의 장치를 구현하는 과정[도 3의 (a)] 및 구현한 장치의 예시 사진[도 3의 (b), (c)]이다. 도 1 및 도 2는 CICP를 설명하기 위한 하나의 예시 설계일 뿐, 본 발명의 무전원 담수화 방법 및 무전원 담수화 구조물이 반드시 이러한 설계로 한정되는 것은 아님을 밝혀둔다. 다시 말해, 도 1 및 도 2는 CICP가 일어나는 원리를 마이크로채널의 예로 들어 설명한 것이나, CICP는 매크로 환경에서도 일어날 수 있음을 밝혀둔다.

[49] CICP 현상을 구동할 때에 두 가지 디자인을 적용하였는데, 하나는 도 1 (a)의 "중앙 연결식 장치(centre-connection devide)"이고, 다른 하나는 도 1 (b)의 "말단 연결식 장치(end-connection device)"이다.

[50] 도 1 및 도 2를 참조하면, 중앙/말단 연결식 장치는 마이크로 채널(10) 및 다공성 구조물(20)을 포함할 수 있다.

[51] 마이크로 채널(10)은 담수화를 위한 담수화 타겟 유체(12)를 주입하는 입구를 양단에 구비할 수 있다. 담수화 타겟 유체(12)가 경로를 따라 이동하기 쉬운 구조를 가지도록, 마이크로 채널(10)은 한 방향으로 길게 형성된 형태를 가질 수 있다. 담수화 타겟 유체(12)는 염분을 포함하는 해수가 대표적이지만, 적혈구/백혈구 등을 포함하는 혈액, 중금속을 포함하는 폐수 등도 이에 해당될 수 있다.

[52] 다공성 구조물(20)은 마이크로 채널(10)의 길이 방향에 교차되도록 수직한 방향으로, 마이크로 채널(10)의 일면(하면)에 배치될 수 있다. 중앙 연결식 장치에서 마이크로 채널(10)의 중앙부에서 교차되도록 다공성 구조물(20)이

배치될 수 있다[도 1의 (a) 및 도 3의 (b) 참조]. 말단 연결식 장치에서는 마이크로 채널(10)의 말단부에 다공성 구조물(20)이 수직한 방향으로 배치될 수 있다[도 1의 (b) 및 도 3의 (c) 참조].

[53] 중앙 연결식 장치는 샘플(담수화 타겟 유체(12))를 주입하거나 씻어내는데 용이하다는 장점이 있으나, 잔류 유동의 영향이 있으며, 말단 연결식 장치는 샘플을 주입하는 것이 어렵지만 잔류 유동을 효과적으로 억제시킬 수 있다.

[54] 다공성 구조물(20)은 이온에 대한 선택적 투과성을 가질 수 있다. 또한, 그 내부에 모세관력을 유발시킬 수 있는 복수의 모세관(미도시)을 포함할 수 있다. 도 1 내지 도 3에서는 다공성 구조물(20)을 채널 내에 구속(confinement)시켜 배치하기 위해, 막 형태로 형성된 다공성 구조물(20)을 사용하였으나, 형상에 있어서는 제한이 없으며, 입자, 구 등의 형태로 형성할 수도 있다.

[55] 다공성 구조물(20)은 나노/마이크로 기공(pore)가 표면 및 내부에 형성된 재질로서, 하이드로겔(hydrogel)이 이에 해당할 수 있다. 기공은 모세관 형태로 형성되어 유체를 빨아들이는 수 있다. 본 발명의 실시예에서, 다공성 구조물(20)은 단량체 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), acrylic acid(AA), 가교제(cross-linker) ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA), 광개시제(photoinitiator) 2,2-dimethoxy-2 phenyl-actophenone(DMPA)의 혼합물을 통한 하이드로겔을 사용할 수 있다. 혼합비(HEMA : AA : EGDMA : DPMA)는 질량비로 각각 32.51 : 6 : 0.41 : 1.25 (5:1 하이드로겔), 또는 32.51 : 18 : 0.41 : 1.25 (5:3 하이드로겔)인 하이드로겔을 사용할 수 있다. 이 외에도, 이온에 대한 선택적 투과성을 가짐과 동시에 복수의 모세관을 포함하여 유체를 빨아들이는 모세관력을 가지는 목적의 범위 내라면, 다공성 구조물(20)은 나피온(Nafion), 모세관 다발 등을 사용할 수도 있다.

[56] 다공성 구조물(20)의 모세관은 모세관 현상에 따라 모세관력을 유발시킬 수 있을 정도의, 예를 들어, 좁고 긴 형상으로 형성될 수 있다. 모세관 현상은 모세관을 따라 액체가 흡수되는 현상으로, 물분자 사이의 응집력보다 물분자와 모세관 사이에 생기는 인력이 더 강하면 모세관을 타고 얇은 물분자막이 형성되며, 그 후에, 표면 장력에 의해 중앙 부분의 물을 빨아올리게 된다. 끌려 올라간 물기둥의 무게가 모세관 사이의 인력과 같아지는 높이까지 물은 올라가게 된다. 이러한 모세관력은, 예를 들어, 흡수지나 천에 물이 저절로 스며드는 것, 식물의 뿌리에서 흡수된 수분이나 양분이 식물체 전체에 퍼지는 것 등에서 관찰된다.

[57] 이온 농도 분극 현상은 나노막을 갖는 구조 주변에서 관찰되는 전기화학 전달 현상 중의 하나이다. 전기 이중층의 두께가 나노막의 크기와 비슷할 때 나노막 내부에서 전기 이중층이 겹침으로써 단일 이온 투과성을 보인다는 것이 이론적으로 알려져 있다. 벽면 전하와 같은 전하를 갖는 이온들은 확산과 표류력에 의해 나노막을 통과하지 못하고 벽면 전하와 반대 전하를 갖는 이온들만이 통과하게 되면서, 나노막 경계면에서는 이온들의 공핍과 과다

현상이 나타난다. 나노막을 통과하지 못한 이온들 사이에서는 강한 전기적인 반발력이 작용하여 양이온과 음이온 모두 영향을 받게 되고, 이온교환막 표면의 확산 경계층(diffusion boundary layer)에서는 농도 구배(concentration gradient)가 생기게 되는데 이를 이온 농도 분극 현상이라고 한다.

[58] 이온 농도 분극 현상에 의해 이온의 농도가 현저하게 감소된 이온 공핍 영역(ion depletion zone)을 형성할 수 있다. 이러한 이온 공핍 영역은 이온 기타 다수의 무기 염류의 농도가 감소됨에 따라 담수 성분으로 구성될 수 있다. 예를 들어, 해수의 경우에 이온 공핍 영역은 해수에 포함된 염분, 예를 들어, Cl^-, Na^+ 뿐만 아니라 다수의 무기 염류 등을 제외한 담수 성분만으로 구성될 수 있다.

[59] 일반적으로 이온 농도 분극 현상은 이온 교환막을 이용해 이온성 물질, 예를 들어, 무기 이온, 유기산, 아미노산 등을 분리할 때 나타나는 현상으로, 물질이동의 추진력(driving force)으로 주로 기전력(electric force)을 이용한다. 그러나, 본 발명의 담수화 방법/장치는 다공성 구조물(20)의 모세관력 및 이온 선택적 투과 특성을 이온의 전달 기작으로 이용하여 이온 농도 분극 현상을 유발할 수 있다. 즉, 나노 다공성 구조물(20)이 모세관 힘에 의해 담수화 타겟 유체(12)를 빨아 들이면, 담수화 타겟 유체(12)의 투과 특성을 가지는 이온이 다공성 구조물(20) 내의 모세관에 침염(또는 흡수, imbibition)되면서 이온성 유속(ionic flux)을 발생시켜 이온 농도 분극 현상을 유발할 수 있다. 기전력과 같은 외부의 구동원 없이 모세관력에 의해 이온 농도 분극을 유발하는 이 현상을 모세관 이온 농도 분극 현상(Capillarity ion concentration polarization, CICP)이라고 한다.

[60] 모세관 이온 농도 분극 현상에 따라 형성되는 이온 공핍 영역(이온 공핍층)의 크기는, 마이크로채널 구조, 매크로 구조 등의 나노 다공성 구조물(20)과 담수화 타겟 유체(12)가 접촉되는 구조에 따라 달라질 수 있으나, 약 1~10,000㎛의 크기를 가질 수 있다.

[61] 이에 따라, 본 발명의 무전원 담수화 방법은, (a) 이온에 대한 선택적 투과성을 가지는 다공성 구조물(20)과 담수화 타겟 유체(12)를 접촉시키는 단계, (b) 담수화 타겟 유체(12)의 선택적 투과성을 가지는 이온을 다공성 구조물(20) 내로 침염(imbibition)시켜 모세관 이온 농도 분극(Capillarity Ion Concentration Polarization, CICP)을 유발하는 단계를 포함하고, 선택적 투과성을 가지는 이온을 다공성 구조물(20) 내로 침염시키는 힘은 다공성 구조물(20)에 포함된 모세관의 모세관력에 의한 것임을 특징으로 한다. 담수화 타겟 유체(12)와 다공성 구조물(20)이 인접한 부위에 모세관 이온 농도 분극 현상이 발생함으로써 이온 공핍 영역(ion depletion zone)이 형성되고, 다공성 구조물(20)의 모세관 내부 및 다공성 구조물(20)과 이온 공핍 영역 경계(P) 사이에서 담수가 포집되는 것을 특징으로 한다.

[62] 또한, 본 발명의 무전원 담수화 구조물은, 이온에 대한 선택성 투과성을 가지는 다공성 구조물(20)을 포함하는 무전원 담수화 구조물로서, 다공성 구조물(20)은

복수의 모세관을 포함하고, 담수화 타겟 유체(12)의 선택적 투과성을 가지는 이온이 모세관의 모세관력에 의해 침염(imbibition)되어 모세관 이온 농도 분극(Capillarity Ion Concentration Polarization, CICP)이 유발되는 것을 특징으로 한다.

[63]

[64] 모세관 이온농도 분극 장치 제작

[65] 도 2와 같이, 모세관 이온 농도 분극 현상(CICP)을 이용한 무전원 담수화 방법의 원리를 규명하기 위해 장치를 제작하였다.

[66] CICP 장치에서 채널을 형성하는 주 재료는 polydimetiyl-siloxane(PDMS, Sylgard 184 Silicone elastomer kit, Dow Corning, USA)이다. 최종 디바이스는 두층으로 구성되어 있는데, 아래층은 하이드로겔로 채워져 있으며 윗층은 염수가 들어갈 수 있는 마이크로 채널로 구성된다. 일 실시예에 따라, SU8 감광제로 리소그래피된 실리콘 마스터를 이용하여 아래층에는 400㎛ (width) × 50㎛ (depth) × 16mm (length)의 채널을 형성하고, 윗 층에는 100㎛ (width) × 15㎛ (depth) × 10mm (length)의 채널을 형성한다. 그 위에 10:1의 비율로 PDMS와 경화제를 섞어 마스터에 붓고, 오븐에 75℃의 온도로, 4시간동안 가열하여 완성하였다.

[67] 도 2의 (a)를 참조하여 세부 과정을 설명하면, 먼저, 접착력을 좋게 하기 위해 하이드로겔용 PDMS 몰드에만 산소 플라즈마(CUTE-MP, Femto Science, Korea) 처리를 하고 깨끗한 Blank PDMS 면에 부착 시킨다. 그 후 하이드로겔 혼합물을 형성된 마이크로 채널에 주입시킨다. 하이드로겔 혼합물은 단량체 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), acrylic acid(AA), 가교제(cross-linker) ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA), 광개시제(photoinitiator) 2,2-dimethoxy-2 phenyl-actophenone(DMPA)의 혼합물을 사용할 수 있다. 혼합비(HEMA : AA : EGDMA : DPMA)는 질량비로 각각 32.51 : 6 : 0.41 : 1.25 (5:1 하이드로겔), 또는 32.51 : 18 : 0.41 : 1.25 (5:3 하이드로겔)인 하이드로겔을 사용할 수 있다. HEMA와 AA의 혼합비는 모세관 이온농도 분극현상에 영향을 주는 역할을 하게 된다.

[68] 마이크로 채널에 하이드로겔 혼합물이 주입되면, ~3mW/cm^2 정도의 UV(WUV-L50, DaihanScientific, Korea)를 약 8분정도 조사하여 중합시킨다. 플라즈마 처리로 인해 높아진 접착력에 의해 중합된 하이드로겔은 PDMS 몰드에 채워지게 된다. 채워진 하수드로겔은 초기에는 단단하고 잘 부서지는 건조한 상태인 반면, CICP 현상이 일어나 수분을 머금게 되면 유연하고 질긴 젤형태가 된다.

[69] 마지막으로. 하이드로겔이 채워진 PDMS위에 마이크로 채널이 패터닝된 PDMS를 산소 플라즈마를 이용해 접착시킨다. 그리고, 마이크로 채널에 염수(saline water)[담수화 타겟 유체(12)]를 주입하여, 하이드로겔과 접촉시킨다.

[70] CICP 현상을 구동할 때에 중앙 연결식 장치[도 2의 (b)], 말단 연결식 장치[도

2의 (c)의 두 디자인을 적용하였다.

[71] 탈염 현상을 관찰하기 위해 300mM의 KCl 수용액을 샘플 용액으로 사용하고, 이온의 움직임을 추적하기 위한 지표로써 형광 물질(Alexa 488, Sigma Aldrich, USA)을 첨가하였다. 경우에 따라서 음으로 대전된 입자(d=1~5um, Invitrogen, USA)를 첨가하기도 하였다. KCl은 양이온과 음이온의 확산계수가 같다는 장점이 있어 이론적 해석을 용이하게 하기 위하여 사용되었으며, 농도는 염수의 평균 농도인 300mM로 하였다.

[72]

[73] <u>다공성 구조물을 통해 통과되는 유체의 침염률</u>

[74] 하이드로겔은 일반적으로 일반적으로 팽윤하는 성질이 있어서, 팽윤에 의해 표면장력이 변하며 유체를 흡수하는 오스모-포로-엘라스틱(Osmo-poro-elastic)한 성질이 있지만, 상기 예에 따른 CICP 장치에서는 하이드로겔을 마이크로 채널 내에 가두어 구속(confinement)시킴으로써 그 성질을 최소화하였다. 즉 마이크로 채널 안에 가두어진 하이드로겔은 유체를 흡수하면서도 팽윤은 거의 하지 않는 상태를 유지하는데, 이로써 하이드로겔이 물을 빨아들이는 성질 중 모세관 힘에 의한 성질만을 고려할 수 있게 된다.

[75] 도 3 및 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조물(20)에 의하여 유체(12)의 유동이 발생한 것을 나타내는 사진이다.

[76] 도 3 및 도 4는 시간에 따라서 형광 처리한 마이크로 입자가 하이드로겔[다공성 구조물(20)] 근처로 모이는 것을 측정한 것이다. 도 3을 통해 중앙 연결식 장치에서 마이크로 입자가 점차 하이드로겔 중심부로 수렴하는 움직임을 볼 수 있다. 도 4를 통해 말단 연결식 장치에서도 입자가 하이드로겔을 향해 수렴하는 움직임을 확인할 수 있다.

[77] 모세관력 외에 외부의 구동력이 없고, 하이드로겔과 채널 사이에 누출이 없으므로, 모세관력에 의해 사라진 담수화 타겟 유체(12)의 전체 부피(V_{water})는 입자의 속도로써 추측할 수 있다. 또한, 하이드로겔은 수용액을 흡수하기 전에 자체 형광을 띄는 성질을 가진다. 그러다가 수용액이 흡수되면, 흡수된 부분부터 점차적으로 형광을 잃게 되는데, 그 경계면을 추적하여 일정 시간동안 하이드로겔에 유체가 침염된 부피(V_{wet})를 계산할 수 있다. 이를 통해 (V_{water}/V_{wet})값이 약 0.1 정도로 계산되는 것을 확인할 수 있고, 이를 이론적 계산에서의 중요한 하나의 파라메터로 사용하였다.

[78] 하이드로겔에 흡수된 수용액은 담수화 된 상태로서, 하이드로겔 내부(나노/마이크로 기공(pore)) 내에 포집된 상태로 볼 수 있다.

[79] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 침염(imbibition) 길이를 시간에 대한 함수로 표현한 그래프 및 침염 속도 그래프이다.

[80] 도 5를 참조하면, 시간에 따른 침염 길이가 시간의 제곱근에 비례한다는 사실을 측정을 통해 밝혀냈다. 이 결과는 모세관내에 유체가 흘러가는 속도에 대한 대표적인 식인 Washburn 식을 대변한다고 할 수 있다. 이 효과는 이온 농도 복구

단계(ion concentration restoration phase)를 설명하는데 중요하게 작용할 수 있으며, 자세한 설명은 후술한다.

[81]

[82] **이온 농도 분극 현상의 형성**

[83] 기존의 이온 농도 분극 현상은 외부 기전력에 의해서 형성되며, 나노 채널의 양극 쪽에는 이온이 극도로 낮은 부분인 이온 공핍 영역을, 음극쪽에는 이온이 쌓이는 이온 포화 영역을 만들어 낸다. 이러한 메커니즘은 전기장과 전기역학적흐름에 의해 발생되며, 중요한 점은 이온 농도 분극 현상이 전기 필터로써의 역할을 할 수 있다는 점이다. 가상의 벽이 전하를 띈 입자들을 이온 공핍 영역에서 밀어내게 되고, 해수 담수화/정화의 메커니즘이나 바이오 분자들을 포집하는 메커니즘으로 쓰인다.

[84] 한편, 양이온의 선택적 투과를 유도할 수 있는 동력원만 있으면, 이온농도 분극 현상을 외부에서 전기장을 인가하는 방법이 아닌, 다른 방법으로도 발생 시킬 수 있을 것이라고 기대할 수 있다. 즉, 모세관 이온 농도 분극 장치에서도 이온 농도 분극 현상이 발생하여야 한다.

[85] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 형광 물질이 채널(10)의 모서리에 모이는 것을 나타내는 컨포칼(confocal) 현미경 사진이다.

[86] 도 6을 참조하면, 마이크로 채널(10)의 모서리 부분에 형광 물질들이 모이는 것을 확인할 수 있다. 이는 초기에 이온 농도 분극 현상이 발생하면서 채널(10)의 위쪽으로 형광 물질이 밀려나면서 나타나는 현상으로 볼 수 있다. 일반적인 이온 농도 분극 현상은 외부의 강한 전기장 인가로 수초 안에 이온 공핍 영역이 형성되므로, 채널의 바깥쪽으로 형광 물질이 바로 밀려난다. 하지만, 모세관 이온 농도 분극 현상의 경우, 발생 속도가 매우 느리기 때문에 초기에 채널(10)의 위쪽 모서리 부분에 형광 물질이 모이는 것을 관측할 수 있다. 만약, 이온 농도 분극 현상이 없다면, 형광 물질이 밀려나지 않기 때문에, 채널(10)의 전반에 걸쳐 형광이 나타나야 하지만, 본 발명의 경우 모세관 이온 농도 분극 현상이 유발되므로, 채널(10) 위쪽 모서리에만 형광이 나타날 수 있다.

[87]

[88] **자발적 담수화의 메커니즘으로써의 모세관 이온 농도 분극**

[89] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 중앙 연결식 장치, (b), (c) 말단 연결식 장치에서의 자발적 담수 과정을 나타내는 도면이다. 도 7(a)는 HEMA : AA = 5 : 1의 하이드로겔에서 5시간 후, 도 7(b)는 HEMA : AA = 5 : 1의 하이드로겔에서 35시간 후, 도 7(c)는 HEMA : AA = 5 : 3의 하이드로겔에서 56시간 후를 나타낸다.

[90] 기존의 이온농도분극 현상과 비교하여, 모세관 이온농도 분극현상에서의 이온 공핍 영역은 몇 시간 이상의 긴 시간이 필요하다. 도 7에 형광물질의 밝기 변화에 대한 광학 이미지가 나타나 있다. 각각의 사진은 이온 공핍 영역이 최고로 확장되었을 때의 사진을 나타낸다.

[91] 도 7(a)와 같이, 형광 신호는 A-A`을 따라서 선형적으로 감소한다. 기존의 전기장에 의해 움직이는 이온 농도 분극 현상은 전기동역학적인 이유에 의해 농도가 급격히 떨어졌다가, 평평한 형태가 나타난다. 반면에, 모세관 이온농도 분극 현상은 선형적인 형태를 띄거나, 혹은 좀 더 선형에 가까운 농도 형태가 나타나는데, 이는 모세관 이온 농도 분극 현상에서만 나타나는 형상이라고 할 수 있다.

[92] 형광의 밝기를 통해서, 역으로 형광 물질의 농도를 유추한 결과, 하이드로겔 주변에서 형광 물질의 농도가 약 80 ~ 90% 정도 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 거기에 형광 물질이 이온의 거동과 비슷한 거동을 나타낼 것이라 생각하여, 이온 농도 역시 감소할 것이라고 보았다. 도 7(a)의 중앙 연결식 장치에서 이온 농도 분극 현상이 좌우 비대칭하게 형성되는데, 이는 채널 양쪽에서 실험적으로 생기는 압력 분포의 차이로 여겨진다.

[93] 이러한 압력 분포 차이를 없애기 위해 말단 연결식 장치가 사용한 결과, 도 7(b), (c)와 같은 결과를 얻었다. 형광의 농도가 약 90%정도로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 도 7(b)와 도 7(c)를 비교해보면, 모세관 이온 농도 분극 현상이 유지되는 시간이 (b)보다 (c)에서 크게 증가한 것을 알 수 있는데, 이는 하이드로겔에서 이온 선택성에 관여하는 아크릴산(AA)의 비중이 높아졌기 때문이다.

[94] 이런 움직임은 다공성 구조물이 전기적 중성을 가지는 양이온 선택성 투과막, 표면 효과(surface effect)를 무시할 수 있는 1차원 도메인(1-Dimensional domain), 준평형(quasi-equilibrium) 상태를 가정하여, 이론적으로 분석할 수 있다.

[95] 무차원 농도 변수(non-dimensional concentration, $\tilde{c}$와 무차원 전위 (electric potential, $\tilde{\psi}$)를 통해서 표현하면,

[96]
$$\tilde{c} = \frac{(\mathrm{Pe} - \tilde{J})\exp(\mathrm{Pe}\,\tilde{x}) + \tilde{J}}{\mathrm{Pe}} \quad (1)$$

[97]
$$\tilde{\psi} = -\mathrm{Pe}\,\tilde{x} + \ln\left[\frac{(\mathrm{Pe} - \tilde{J})\exp(\mathrm{Pe}\,\tilde{x}) + \tilde{J}}{\mathrm{Pe}}\right], \quad (2)$$ 로 표현할 수 있다.

[98] $\tilde{x}$ 는 이온 선택성 투과막으로부터 떨어진 거리에 대한 무차원 변수(dimensionless spatial coordinate), $\tilde{j}$ 는 투과막 안으로 통과하고 있는 양이온의 유속(dimensionless ionic flux)를 나타낸다.

[99] CICP 장치에 어떠한 외부 전원이 가해지지 않기 때문에, 이온의 종들 간의 전기적 상호작용이 전자 이동(elctro-migration) 항목으로 나타날 수 있다. P_e (=uL/D) 는 확산에 의한 유동 대비 대류성 유동의 비로 페크렛 수(Peclet number)라고 한다. 전체 지배 방정식, 경계조건, 전개 과정들은 후술한다. 이

간단한 해는 이온농도 분극 현상을 강화할 중요한 파라미터들을 제공해 준다.

[100] 투과막 근처에서 이온 농도가 낮아지는 결과는, $\tilde{j}$ 가 P_e보다 클때에 나타나게 된다. 이는 무차원 농도해를 미분한 값에서 유추할 수 있다. 높은 $\tilde{j}$ 와 낮은 P_e일 때 이온 공핍 영역이 더 잘 발생할 수 있다. 식 (13)과 (16)에 따르면 $\tilde{J} = -\tilde{c}\frac{d\tilde{\psi}}{d\tilde{x}}$ 와 같이 $\tilde{j}$ 는 농도 불균형에 비례하기 되므로, 높은 이온 선택성을 가진 막을 이용하면 이온 공핍 영역의 생성을 강화시킬 수 있다. 이는 도 7(b), 도 7(c)에서도 확인할 수 있다. 막의 전하에 관계되는 양인 아크릴산(AA)의 함량이 높을수록 더 좋은 성능을 보이지만, 아크릴산의 함량이 너무 늘어나면 구조가 약해지게 되므로 적당한 조절이 필요하다.

[101] 도 7(a)에서 이온 공핍 영역이 비대칭적으로 형성되는데, 이는 중앙 연결식 장치의 경우 양 끝의 용액 사이의 높이 차이에 따라서 하이드로겔 양단으로 잔류 유동이 생기기 때문이다. 잔류 유동이 오른쪽에서 왼쪽으로 흐르는 경우에 대해서 (채널의 양단으로부터 중심부의 하이드로겔 측으로의 흡수에 의한 유동은 여전히 유지됨) 오른쪽의 전체 유동의 속도는 증가하게 되고 왼쪽의 전체 유동의 속도는 감소하게 된다. 이론적 분석에 따르면 페크렛 수가 낮은 경우 높은 페크렛 수를 가졌을 때, 보다 이온 공핍 영역이 더 잘 형성된다. 페크렛 수는 유동의 속도와 관련되므로, 왼쪽이 오른쪽보다 이온 공핍 영역이 더 강하게 발생하는 것을 해석할 수 있다.

[102]

[103] <u>하이드로겔젤의 흡수 속도 감소에 따른 이온 농도 복구 단계</u>

[104] 도 8은 도 7 장치의 모세관 이온 농도 분극 현상(CICP)에서의 이온 농도 공핍 단계(depletion phase) 및 이온 농도 복구 단계(restoration phase)를 나타내는 사진이다. 도 8(a)는 중앙 연결식 장치 HEMA : AA = 5 : 1의 하이드로겔에서 1시간 간격, 도 8(b)는 말단 연결식 장치 HEMA : AA = 5 : 1의 하이드로겔에서 7시간 간격, 도 7(c)는 말단 연결식 장치 HEMA : AA = 5 : 3의 하이드로겔에서 8시간 간격으로 촬영된 사진이다.

[105] CICP 시스템에서 모세관 이온 농도 분극 현상은 다공성 구조물(20)의 구성 성분과 마이크로 채널(10)의 구조에 따라 수 시간 혹은 수십 시간에 걸쳐 형성되고 유지된다. 그러나, 도 8에 나타나는 바와 같이, 이온 공핍 영역은 사라지게 되고 원래의 농도로 돌아오게 된다. 이러한 현상은 기존의 이온 농도 분극 현상에서는 발생하지 않았던 것인데, 기존의 이온 농도 분극 현상은 전압을 인가하여 발생시키므로, 외부의 전원을 끄기 전에는 계속 유지되는 것이기 때문이다. 도 8의 (a), (b), (c)는 각각 1시간, 7시간, 8시간 간격으로 촬영된 사진이다. 주목할 점은 이온 농도 복구 단계에서 농도가 복구되는 속도와 이온 공핍 영역이 형성되는 속도가 다르다는 점이다.

[106] 모세관 이온 농도 분극 현상에 대한 시간에 따른 이온 거동의 변화에 대한 분석으로 이러한 이유를 설명한다. Washburn 방정식을 따르기 때문에, 모세관 이온농도 분극현상에서 흡수 속도는 시간에 따라서 감소한다. 일반성을 잃지 않고, 흡수 속도(또는 침염 속도, imbibition rate)는 다음과 같이 표현된다.

[107] $$u_{imb} = \sqrt{\frac{S}{4t}} \quad (3)$$

[108] u_{imb}는 흡수 속도, S는 흡수 파라메터, t는 시간이다. (3)식에 나타난대로, u_{imb}는 모세관 이온 농도 분극 현상을 유도하는 것으로 $t^{-0.5}$에 비례하는 형태를 띠고 있다. 즉, 시간에 따라서 흡수 속도가 감소하는 것이다. 이것에 대한 세부사항은 후술한다.

[109] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 이온 농도 공핍 단계, (b) 이온 농도 복구 단계에서 이온 선택성이 오른쪽 경계에 위치할 때 양이온 농도 분포를 분석한 그래프이다.

[110] 모세관 이온 농도 분극 현상의 시간에 따른 거동 변화가 연구되었다. 후술할, 선택된 파라미터들을 이용하였을 때 이온 농도 공핍 단계는 도 9(a)에 나타난 바와 같이, $\tilde{t}$ ~0.4 까지라고 생각할 수 있다. 그러나 이 단계를 지나면, 이온 농도 공핍 단계는 도 9(b)에 나타난 바와 같이, 보듯이 이온 농도 복구 단계로 바뀌게 되는데, 이는 흡수 속도가 감소하기 때문이다.

[111] 흡수 속도는 이온 농도 공핍 단계와 이온 농도 복구 단계 모두에서 점차적으로 감소하지만, 이온 농도 공핍 단계에서는 다공성 구조물로의 침염에 의해 일어나는 이온들의 거동이 확산에 의해 유도되는 이온 종들의 확산보다 크다고 할 수 있다. 그러다가 확산에 의한 힘이 더 커지게 되면 이온 농도 복구 단계로 돌아오게 된다.

[112] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 흡수 파라메터에 따른 양이온의 최저 농도 변화, (b) 도난 평형 농도에 따른 양이온의 최저 농도 변화를 나타내는 그래프이다.

[113] 도 10(a)에는 흡수 파라메터 $\tilde{S}$의 변화에 따른 이온 공핍 영역 내의 최저 양이온 농도를 도시하였다. 파라메터는 하이드로겔의 흡수량에 따라서 조절될수 있는 값이다. 흡수 파라메터는 $(\gamma d_{cap})/(4D\eta)$로 정의되는데, γ는 표면장력, d_{cap}은 모세관의 지름, η는 유체의 동적 점성도(dynamic viscosity)이다. γ와 d_{cap}을 증가시키거나 η를 감소시키는 것은 유체의 흡수속도를 늘린다. Washburn 식은 단일 모세관을 통과하는 흡수를 설명하기 위해 사용되는 식이지만, 최근의 연구에서는 메쉬 구조로 이루어진 흡수체에서도 역시 washburn 식을 사용할 수 있다는 것이 알려지고 있다.

[114] $\tilde{S}$ 값이 클 때에는 높은 흡수율을 보이므로 이온 농도 공핍 단계가 오랫동안

유지된다. 또한 하이드로겔에 들어있는 높은 전하는 더 유지 가능한 이온 농도 공핍 단계를 만드는데, 이는 도 8(b)와 도 8(c)를 비교하면 알 수 있다. 도 8(c)에서 사용된 하이드로겔은 아크릴산의 비중을 높여 높은 음전하를 가지고 있다.

[115] 이론적인 모델에서, 무차원화된 Donnan 평형 농도(non-dimensional Donnan equilibrium concentration) $\tilde{N}$ 은 막의 내부 전하량과 관련된다. 막의 내부 전하량이 클수록 막을 통과하는 높은 이온성 유속(ionic flux)을 만들고, 따라서 이온 농도 공핍 단계가 오래 유지될 수 있다. 도 10(b)에는 $\tilde{N}$ 값이 10으로 고정될 때 이온 농도 공핍 단계가 오래 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[116]

[117] <u>지배 방정식과 이론 도메인</u>

[118] 모세관 이온농도 분극 현상이 일어날 때, 다음 도메인을 따라 수식적이고 수치해석적인 분석이 수행되었다. 마이크로 채널의 길이는 L이며 1:1 전해질 용액으로 채워져 있다. 마이크로 채널의 한쪽은 벌크 농도 c_0($x = 0$ 에서)로 유지되는 잘 섞이는 저장소(reservoir)로 열려 있고, 다른 쪽은 양이온 선택적 막으로 되어 있다($x = L$). 막 안의 복잡한 유동현상을 배제하기 위하여 이상적인 이온 선택성을 가진다고 가정하였다. 저장소부터 막 표면 사이의 공간이 이론적으로 분석할 수 있는 공간이다. 막을 통한 흡수에 의해서 발생되는 유동전위는 무시하였으므로, 표면 전도(surface conduction)나 전기 삼투 유동(electro-osmotic flow) 효과는 고려하지 않았다. 그러므로, 도메인은 1D 형태로 간단하게 치환된다.

[119] 일반적으로, x축을 통한 이온 종들의 전달은 Nernst-Plank 식에 의해 지배된다.

[120] $$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} \quad (4)$$

[121] t는 시간, c_i 는 i번째 종의 농도이며, J_i는 x축을 따른 이온의 몰당 유동량을 의미한다. 전달 메커니즘을 따라서, 이온성 유속(ionic flux) J_i는 다음과 같이 주어진다.

[122] $$J_i = -D_i\frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i F D_i}{RT} c_i \frac{\partial \Psi}{\partial x} + c_i u \quad (5)$$

[123] D_i는 i 번째 종의 확산계수, F는 페러데이 상수, R은 기체상수, T는 절대온도, Ψ는 전위, 그리고 u는 x방향으로의 유속을 의미한다. 식 (5)에서 오른쪽에 있는 부분은 각각 확산, 전자이동(electro-migration), 그리고 대류에 의한 유동을 의미한다. 모세관 이온 농도 분극의 실험은 전압이 인가되지 않지만, 전기적 상호작용을 고려해야 하므로 관련 항목이 쓰이고 있다. 이러한 상호작용은 Poisson 방정식에서 다음과 같이 나타나게 된다.

[124] (6)

$$-\varepsilon_f \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = F(c_+ - c_-)$$

[125] ε_f는 전해액의 전기 유전율, c_+ 와 c_- 는 각각 양이온과 음이온의 농도를 나타낸다. 대류 항의 이온 유동 부분은 일반적으로 Stokes 방정식 과 연속 방정식(continuity equation), 그리고 미분 방정식 (4)~(6)을 결합시켜서 얻어내는 항이다. 하지만, 본 명세서에서 우리는 Dhopeshwarkar et al.의 연구에서 제안된 간단한 모델을 사용하기로 한다. 그 연구에서 이온 농도 분극 현상을 유도한 것은 외부 전압이므로, 마이크로 채널-나노 채널-마이크로 채널의 분석을 시행했지만, 본 명세서는 모세관 이온농도 분극 현상이므로, 마이크로 채널-나노 채널의 두 부분의 분석만이 필요하게 된다. 따라서 Dhopeshwarkaret al.의 연구보다 도메인이 하나 줄어들게 된다. 흡수에 의한 막을 통과하는 대류 유동인 마이크로 채널에서의 유속(u)는 흡수 속도인 (U_{imb})와 다음과 같은 관계식을 갖는다.

[126] $$u = \phi_p u_{imb} \quad (7)$$

[127] φ_p 는 막의 공극률을 의미하며, 모세관의 네트워크를 기다란 모세관의 다발로 가정하였다. (7)식은 전체 시스템에서의 유속이 위치에 따라 모두 일정해야 한다는 사실로부터 유도된다. x=0 및 x=L에서의 경계 조건은 다음 섹션에 기술된다.

[128]

[129] **<u>정상 상태(steady state)에서의 수식적인 해</u>**

[130] 정상 상태에서의 i 번째 종의 이온 유동은 일정한 값을 가질 것이므로, Nernst-Plank 식은 1:1 전해질 용액에서 다음과 같이 간단한 방정식이 된다.

[131] $$J_+ = -D_+ \frac{dc_+}{dx} - \frac{FD_+}{RT} c_+ \frac{d\psi}{dx} + c_+ u \quad (8)$$

[132] $$J_- = -D_- \frac{dc_-}{dx} + \frac{FD_-}{RT} c_- \frac{d\psi}{dx} + c_- u \quad (9)$$

[133] 단순화를 위해 마이크로 채널에서는 얇은 이중층(double layer)과 전기 중성 ($c_+ = c_- = c$)이 가정된다. 추가로, 각 이온 종의 확산계수는 같은 값으로 고정된다($D_+ = D_- = D$). 이상적인 양이온 선택성 막에서 음이온은 마이크로 채널을 통과하지 못한다고 생각된다. 결과적으로 식은 다음과 같이 다시 쓰일 수 있다.

[134] $$J_+ = -D \frac{dc}{dx} - \frac{FD}{RT} c \frac{d\psi}{dx} + cu \quad (10)$$

[135] $$0 = -D\frac{dc}{dx} + \frac{FD}{RT}c\frac{d\psi}{dx} + cu \quad (11)$$

[136] 식 (10)과 식 (11)을 더하면

[137] $$J_+ = -2D\frac{dc}{dx} + 2cu \quad (12)$$

[138] 식 (10)에서 식 (11)을 빼면,

[139] $$J_+ = -2\frac{DFc}{RT}\frac{d\psi}{dx} \quad (13)$$

[140] 과 같은 식을 얻는다. 식 (12)와 식 (13)은 무차원화를 통해서 더 단순화 할 수 있는데,

[141] $$\tilde{x} \equiv \frac{x}{L}, \tilde{c} \equiv \frac{c}{c_0}, \tilde{\psi} \equiv \frac{F\psi}{RT}, \tilde{J} \equiv \frac{LJ_+}{2Dc_0}, \text{ and } \mathrm{Pe} \equiv \frac{uL}{D} \quad (14)$$

[142] 와 같이 무차원화 했을 때(P_e는 페크렛 수), 식 (15), 식 (16)과 같이 된다.

[143] $$\tilde{J} = -\frac{d\tilde{c}}{d\tilde{x}} + \mathrm{Pe}\,\tilde{c} \quad (15)$$

[144] $$\tilde{J} = -\tilde{c}\frac{d\tilde{\psi}}{d\tilde{x}} \quad (16)$$

[145] $\tilde{x} = 0$에서 $\tilde{c} = 1$ 이고 $\tilde{\psi} = 0$이기 때문에 식 (15)와 식 (16)은 $\tilde{J}$가 상수라고 했을때 적분 가능해진다. 그러므로 수식적인 해는 다음과 같이 구해지게 된다.

[146] $$\tilde{c} = \frac{(\mathrm{Pe} - \tilde{J})\exp(\mathrm{Pe}\,\tilde{x}) + \tilde{J}}{\mathrm{Pe}} \quad (17)$$

[147] $$\tilde{\psi} = -\mathrm{Pe}\,\tilde{x} + \ln\left[\frac{(\mathrm{Pe} - \tilde{J})\exp(\mathrm{Pe}\,\tilde{x}) + \tilde{J}}{\mathrm{Pe}}\right] \quad (18)$$

[148] 식 (17)과 식 (18)은 각각 마이크로 채널에서의 농도와 전위를 나타내는 값이다.

[149]

[150] **<u>시간에 따른 변화에 대한 모델</u>**

[151] Washburn 식 으로부터 모세관의 흡수 길이는,

[152]

[153] $$L_{imb}^2 = \frac{\gamma d_{cap}}{4\eta}t \quad (19)$$

[154] 과 같이 주어진다. L_{imb} 는 흡수 길이, γ는 용액/모세관벽/공기 사이의 표면장력,

d_{cap}은 모세관의 직경이다. 식 (19)를 미분하면, 흡수 속도는,

[155] $$u_{imb} = \sqrt{\frac{S}{4t}} \quad (20)$$

[156] 과 같이 나타난다. S는 $\gamma d_{cap} / 4\eta$로 정의된다. u_{imb} 가 $t^{-0.5}$ 에 비례하므로, 모세관 이온 농도 분극 현상에서 이온 농도 공핍 단계가 점점 사라지게 된다.

[157] 수치해석적인 방법을 통해 무차원화된 식 (5)-(6)을 적당한 경계조건에서 풀어내면 시공간적 농도 분포를 얻어낼 수 있다.

[158] $$\frac{\partial}{\partial \tilde{x}}\left(-\frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial \tilde{x}}\right) = \frac{\tilde{c}_+ - \tilde{c}_-}{2\tilde{\lambda}_D} \quad (21)$$

[159] $$\frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial \tilde{t}} = -\frac{\partial}{\partial \tilde{x}}\left(-\frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial \tilde{x}} - z\tilde{c}_i\frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial \tilde{x}} + \phi_p \tilde{c}_i \tilde{u}_{imb}\right) \quad (22)$$

[160] 각각은 식(14)에서의 변수이며, 특성 시간 τ_D는 L^2/D, 특성 속도는 D/L로 설정하였다. 식 (21)에서, $\tilde{\lambda}_D$ 는 무차원화된 Debye 길이를 나타내며 z:z 전해액이라고 가정하였을 때 다음과 같이 쓸 수 있다.

[161] $$\tilde{\lambda}_D = \frac{1}{L}\sqrt{\frac{\varepsilon_f RT}{2z^2F^2c_0}} \quad (23)$$

[162] 벌크 ($\tilde{x} = 0$)에서 경계조건은 다음과 같다.

[163] $$\tilde{\psi} = 0 \text{ and } \tilde{c}_i = 1. \quad (24)$$

[164] 이상적인 양이온 선택성을 ($\tilde{x} = 1$)에서 가정하였을 때, 흡수에 의해 하이드로겔을 통과하는 양이온 유동에 관한 것은,

[165] $$-\frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial \tilde{x}} = \frac{\partial \ln \tilde{c}_+}{\partial \tilde{x}} \quad (25)$$

[166] 이온 선택성에 관한 것은,

[167] $$\tilde{c}_+ = \tilde{N} \quad (26)$$

[168] 및

[169] $$-\frac{\partial \tilde{c}_-}{\partial \tilde{x}} + c_- \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial \tilde{x}} + \phi_p \tilde{c}_i \tilde{u}_{imb} = 0. \quad (27)$$

[170] 에서 유도 될 수 있다. 식 (25)에 따르면 준안정(quasi-steady) 상태에서, 전기화학 포텐셜의 변화가 ($\nabla(\tilde{\psi} + \ln \tilde{c}_+) = 0$) 0이 되므로, 멤브레인 안쪽으로 대류에 의한 이동만을 고려할 수 있다. 또한, 나노 다공성 막안의 Donnan 평형 농도는 식(26)과 식 (27)에 묘사되었는데, 이는 막 안으로 들어가는 음이온의

유동이 이상적인 양이온 선택성에 의해서 막 안으로 통과하지 못한다는 사실을 의미한다. 식(21), (22)와 경계조건 식 (24)~(27)이 수치해석적으로 계산되었다.

[171]

[172] 무전원 담수화 구조물

[173] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 복수의 입자 형태의 다공성 구조물(20')이 밀집되어 형성된 무전원 담수화 구조물(30)을 나타내는 개략도이다. 도 11은 "인공 토양"이라고 부를 수 있는, 복수의 입자 형태의 다공성 구조물(20')이 밀집되어 형성된 무전원 담수화 구조물(30)을 예시로 설명한다. 다만, 본 발명의 무전원 담수화 구조물(30)은 본 예시의 형태로 한정되는 것은 아니며, 담수화 구조체 내부에 담수를 포집할 수 있는 범위 내에서는 다양한 형태로 변경이 가능하다.

[174] 도 1 및 도 2에서 채널, 막의 형태를 가지는 것으로 상정한 다공성 구조물(20)과는 다르게, 도 11의 다공성 구조물(20')은 입자 형태를 가질 수 있다. 즉, 하이드로겔, 나피온 등의 이온에 대한 선택적 투과성을 가짐과 동시에 복수의 모세관을 포함하여 유체를 빨아들이는 모세관력을 가지는 물질이 입자 형태로 만들어져 다공성 구조물(20')이 될 수 있다.

[175] 염수(brine) 등의 담수화 타겟 유체(B)와 각각의 입자들이 인접한 부위에 모세관 이온 농도 분극 현상이 발생함으로써 이온 공핍 영역(ion depletion zone)이 형성될 수 있다. 이온 공핍 영역은 약 1~10,000㎛의 크기를 가지고 형성될 수 있다. 따라서, 각각의 입자들의 내부(나노/마이크로 기공(pore)) 및 이온 공핍 영역 경계(P) 사이에는 담수가 포집된 상태를 가질 수 있다. 이러한 입자들이 복수 밀집된 경우에, 밀집된 덩어리(30)의 내부(즉, 입자와 입자 사이 공간)에는 이온 공핍 영역이 상호 중첩된 형태로 형성될 수 있다. 그리고, 밀집된 덩어리(30)의 외부는 담수화 타겟 유체(B)와 접촉될 수 있다.

[176] 즉, 복수의 입자가 밀집된 덩어리(30)[무전원 담수화 구조물(30)]는 매크로한 구조를 이루고, 이를 담수화 타겟 유체(B)에 담구면, 내부에는 담수가 포집될 수 있다. 따라서, 이온 농도 공핍 단계까지 입자가 밀집된 덩어리 내부에 90% 이상 담수화된 물이 포집된 상태를 유지할 수 있으므로, 포집된 물을 다양한 방식으로 활용 가능하다. 일 예로, 식물의 뿌리를 꽂아두면 정상적으로 생육을 시킬 수 있어, 인공 토양으로 활용할 수 있다. 그리고, 이온 농도 복구 단계로 바뀌기 전에 담수화 타겟 유체(B)와의 접촉을 차단한 후, 다공성 구조물(20')을 건조시킨 후에, 다시 담수화 타겟 유체(B)와 접촉시키면, 반복적으로 담수 포집에 사용할 수 있다.

[177] 이처럼 본 발명은, 모세관을 기반으로 하는 새로운 이온 농도 분극 현상에 대해 제안한다. 외부 전기장 대신에 나노 다공성 네트워크에 내장된 모세관 힘이 이온 선택적 유동을 유발하고, 다공성 구조물 주변에서 이온 공핍 영역을 형성한다. 최신식의 담수화 메커니즘이 입자의 크기에 따라 걸러내는 방식이기 때문에 많은 전기 에너지가 필요하게 되고, 작은 크기의 담수화/정화 시스템의 발전이

요구되는 시점에서,모세관 이온 농도 분극의 메커니즘이 외부 전원없이 구동된다는 점은 소모 전력이나 안정적인 구동이라는 점에서 많은 이점을 지닌다. 이러한 자발적 탈염 메커니즘은 재난 지역이나, 저개발 지역에서 사용될 수 있다. 이러한 시스템 구현을 위해서는 나노 다공성 막 주변에 약한 유동이 유지되어야 하고, 막 내부의 전하를 올려서 이온 선택성을 올려야 하며, 흡수를 오랫동안 안정적으로 유지시키는 것이 필요하다.

[178] 본 발명은 상술한 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형과 변경이 가능하다. 그러한 변형예 및 변경예는 본 발명과 첨부된 특허청구범위의 범위 내에 속하는 것으로 보아야 한다.

청구범위

[청구항 1] (a) 이온에 대한 선택적 투과성을 가지는 다공성 구조물과 담수화 타겟 유체를 접촉시키는 단계;
(b) 상기 담수화 타겟 유체의 선택적 투과성을 가지는 이온을 상기 다공성 구조물 내로 침염(imbibition)시켜 모세관 이온 농도 분극(Capillarity Ion Concentration Polarization, CICP)을 유발하는 단계
를 포함하고,
선택적 투과성을 가지는 이온을 상기 다공성 구조물 내로 침염시키는 힘은 상기 다공성 구조물에 포함된 모세관의 모세관력에 의한 것인,
무전원 담수화 방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 담수화 타겟 유체와 상기 다공성 구조물이 인접한 부위에 상기 모세관 이온 농도 분극 현상이 발생함으로써 이온 공핍 영역(ion depletion zone)이 형성되고,
상기 다공성 구조물의 모세관 내부 및 상기 다공성 구조물과 상기 이온 공핍 영역 경계 사이에서 담수가 포집되는, 무전원 담수화 방법.

[청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 이온 공핍 영역의 크기는 1㎛ 내지 10,000㎛인, 무전원 담수화 방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 다공성 구조물은 하이드로겔(hydrogel)인, 무전원 담수화 방법.

[청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 하이드로겔은 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)와 acrylic acid(AA)을 포함하는, 무전원 담수화 방법.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 하이드로겔의 acrylic acid(AA) 비중이 높아지면 상기 모세관 이온 농도 분극이 유지되는 시간이 증가하는, 무전원 담수화 방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 다공성 구조물의 흡수 파라메터 ξ는 $(\gamma d_{cap})/(4D\eta)$로 정의되며,
(여기서, γ는 표면장력, d_{cap}은 모세관의 지름, η는 유체의 동적 점성도(dynamic viscosity))
상기 흡수 파라메터가 클수록 상기 모세관 이온 농도 분극이 유지되는 시간이 증가하는, 무전원 담수화 방법.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 다공성 구조물의 내부 전하량이 클수록 상기 모세관 이온 농도 분극이 유지되는 시간이 증가하는, 무전원 담수화 방법.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 다공성 구조물을 마이크로 채널 내에 구속(confinement)시켜, 상기

이온의 침염에 의한 팽윤을 방지하는, 무전원 담수화 방법.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 다공성 구조물은 입자 형태로 형성되고, 복수의 상기 입자가 밀집되어 담수화 구조체를 구성하며,
상기 입자들 사이 공간에 이온 공핍 영역이 형성되어, 상기 담수화 구조체 내부에 담수가 포집되는, 무전원 담수화 방법.

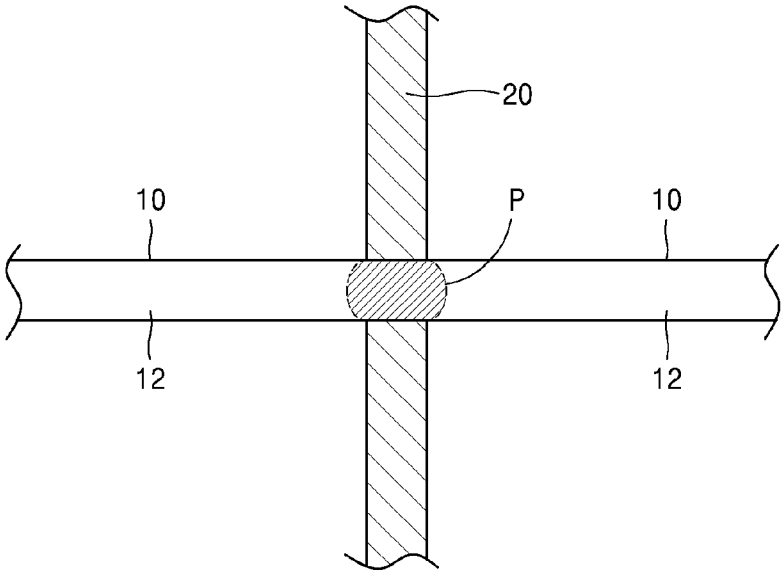
[청구항 11] 이온에 대한 선택성 투과성을 가지는 다공성 구조물을 포함하는 무전원 담수화 구조물로서,
상기 다공성 구조물은 복수의 모세관을 포함하고,
담수화 타겟 유체의 선택적 투과성을 가지는 이온이 상기 모세관의 모세관력에 의해 침염(imbibition)되어 모세관 이온 농도 분극(Capillarity Ion Concentration Polarization, CICP)이 유발되는, 무전원 담수화 구조물.

[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 담수화 타겟 유체와 상기 다공성 구조물이 인접한 부위에 상기 모세관 이온 농도 분극 현상이 발생함으로써 이온 공핍 영역(ion depletion zone)이 형성되고,
상기 다공성 구조물의 모세관 내부 및 상기 다공성 구조물과 상기 이온 공핍 영역 경계 사이에서 담수가 포집되는, 무전원 담수화 구조물.

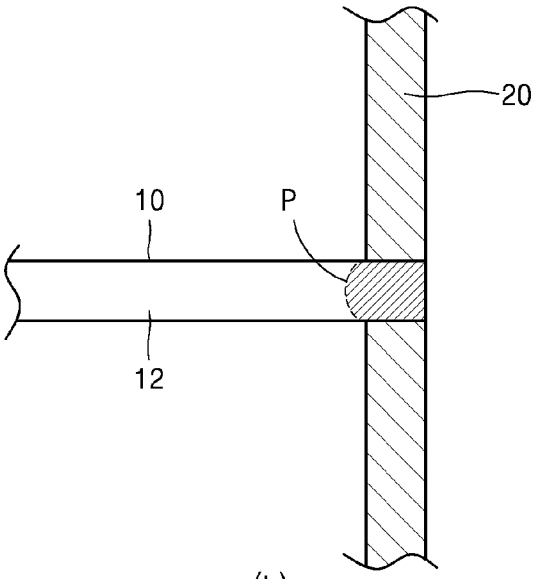
[청구항 13] 제11항에 있어서,
입자 형태의 복수의 다공성 구조물이 밀집되고,
복수의 상기 다공성 구조물 사이 공간에 이온 공핍 영역이 형성되어, 상기 담수화 구조체 내부에 담수가 포집되는, 무전원 담수화 구조물.

[청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 이온 공핍 영역의 크기는 1㎛ 내지 10,000㎛인, 무전원 담수화 구조물.

[도1]

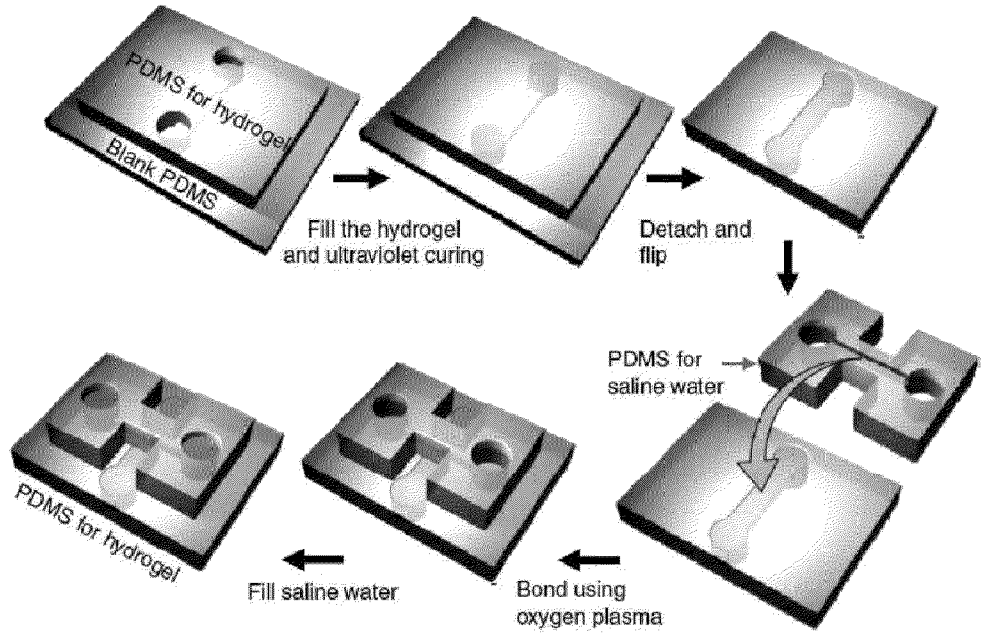


(a)

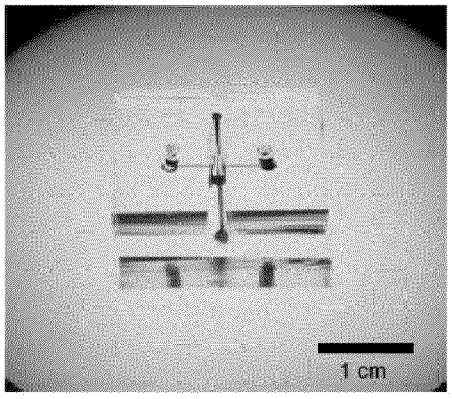


(b)

[도2]

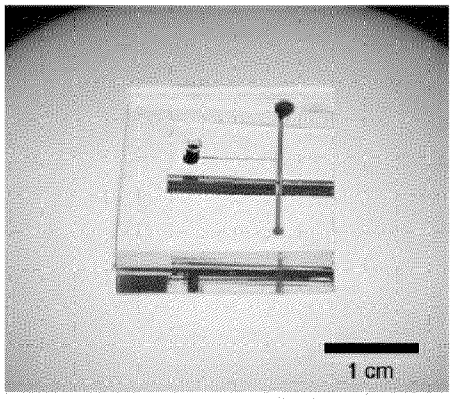


(a)



Centre-connection device

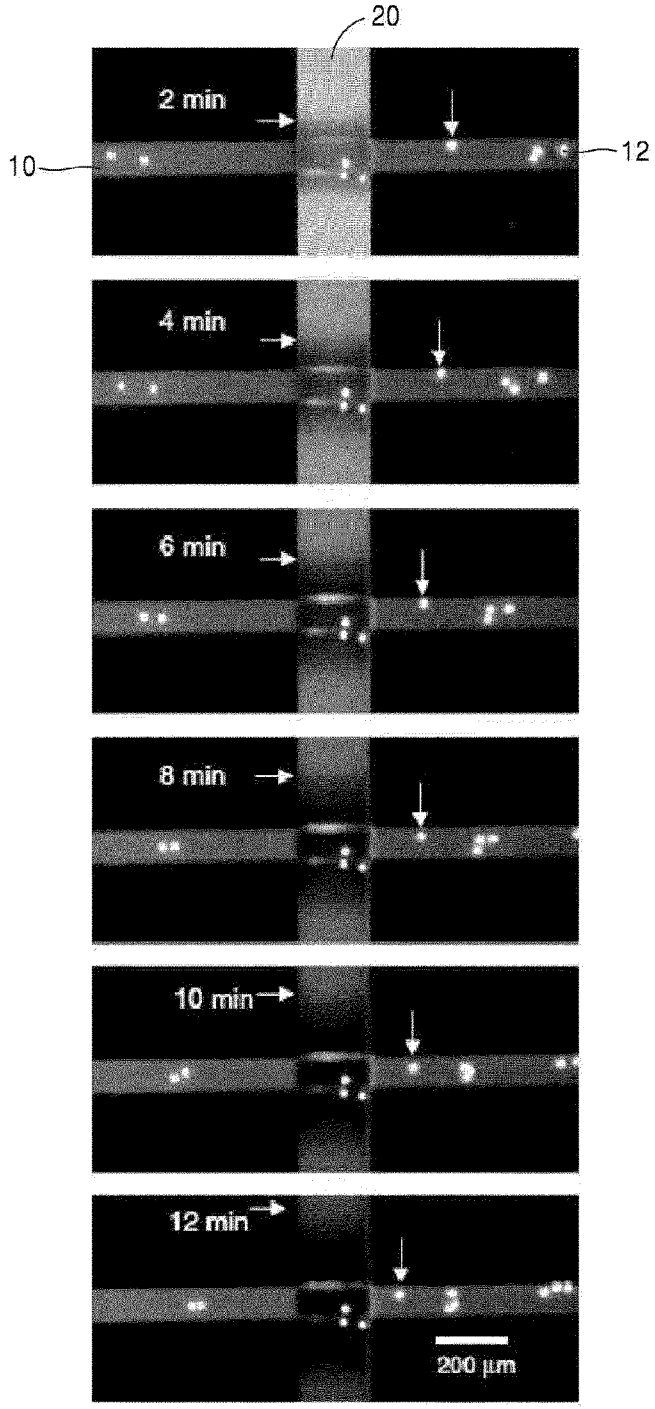
(b)



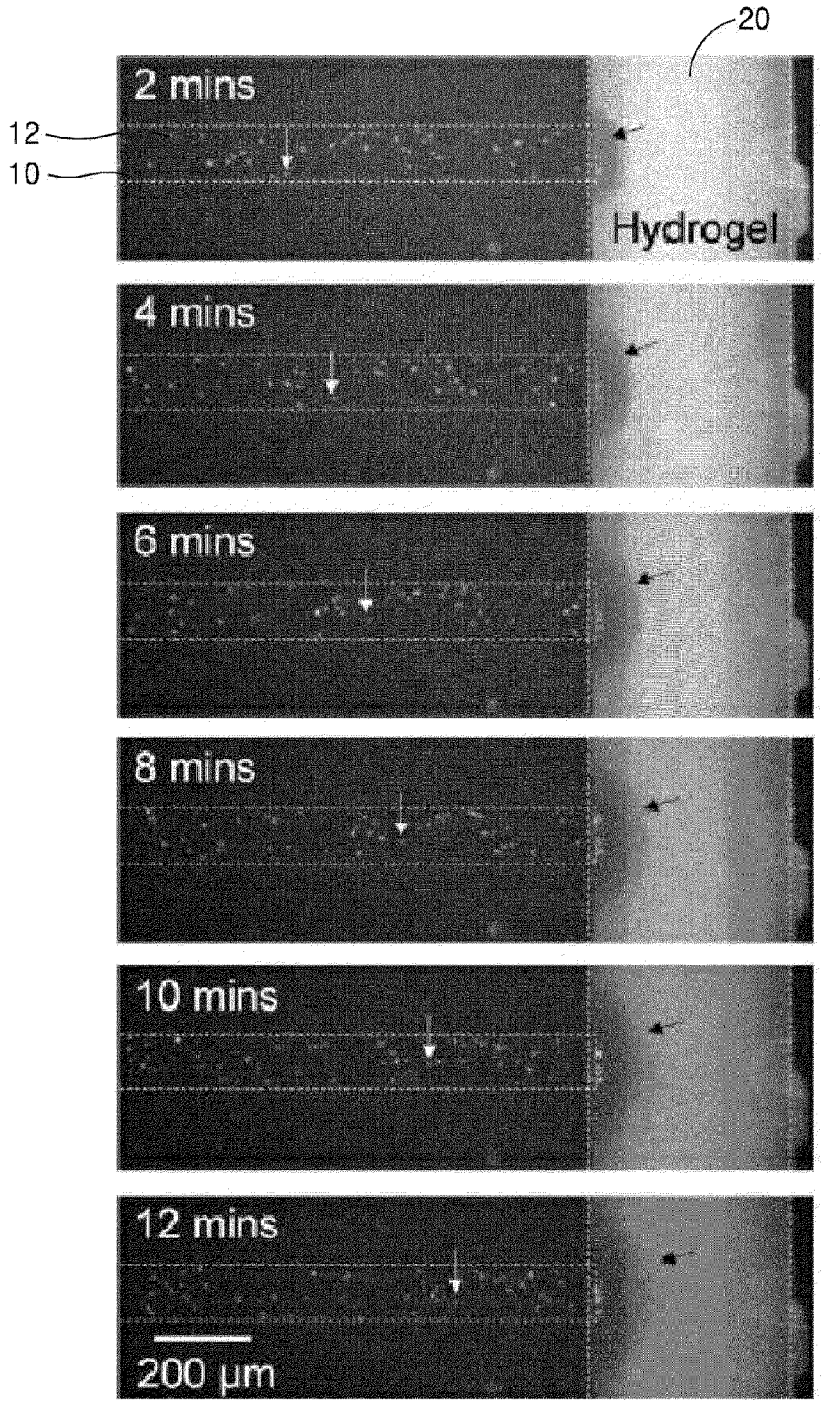
End-connection device

(c)

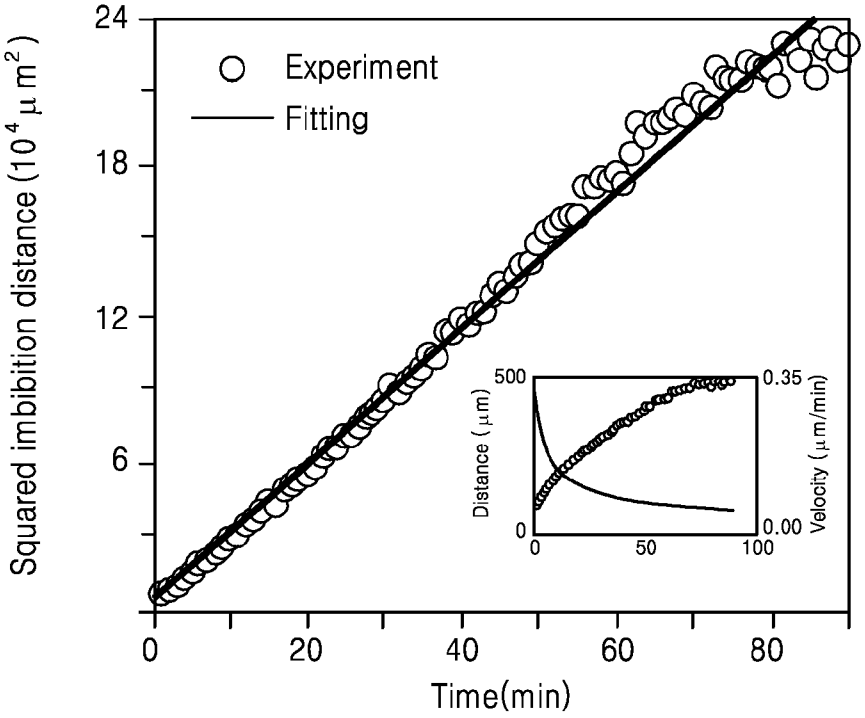
[도3]



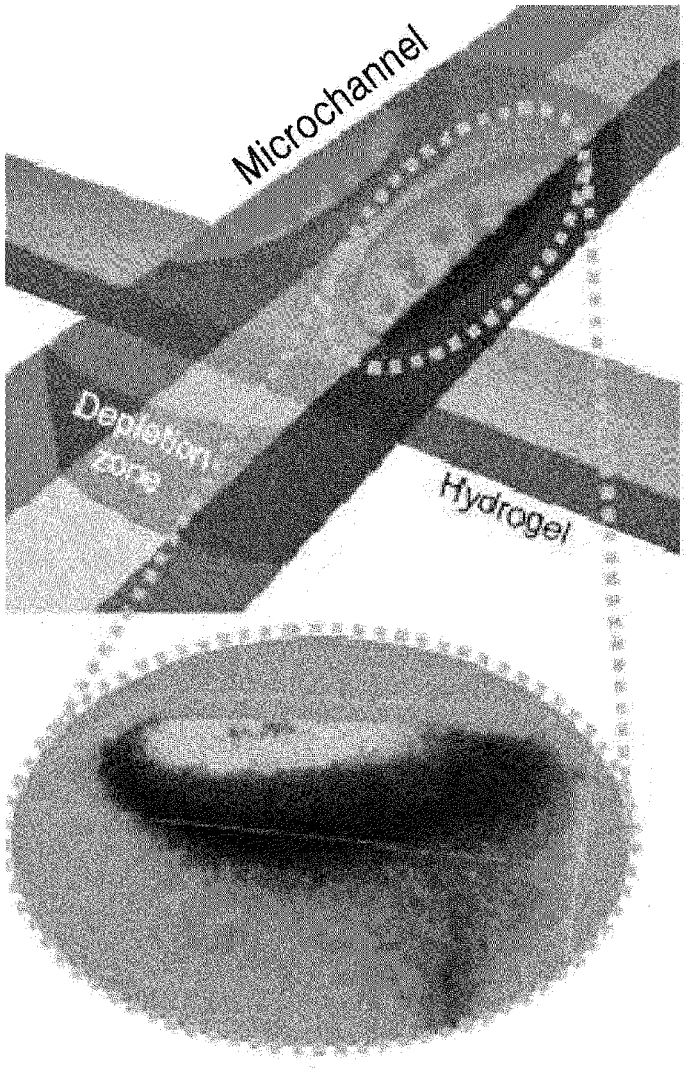
[도4]


20
2 mins
12
10
Hydrogel
4 mins
6 mins
8 mins
10 mins
12 mins
200 μm

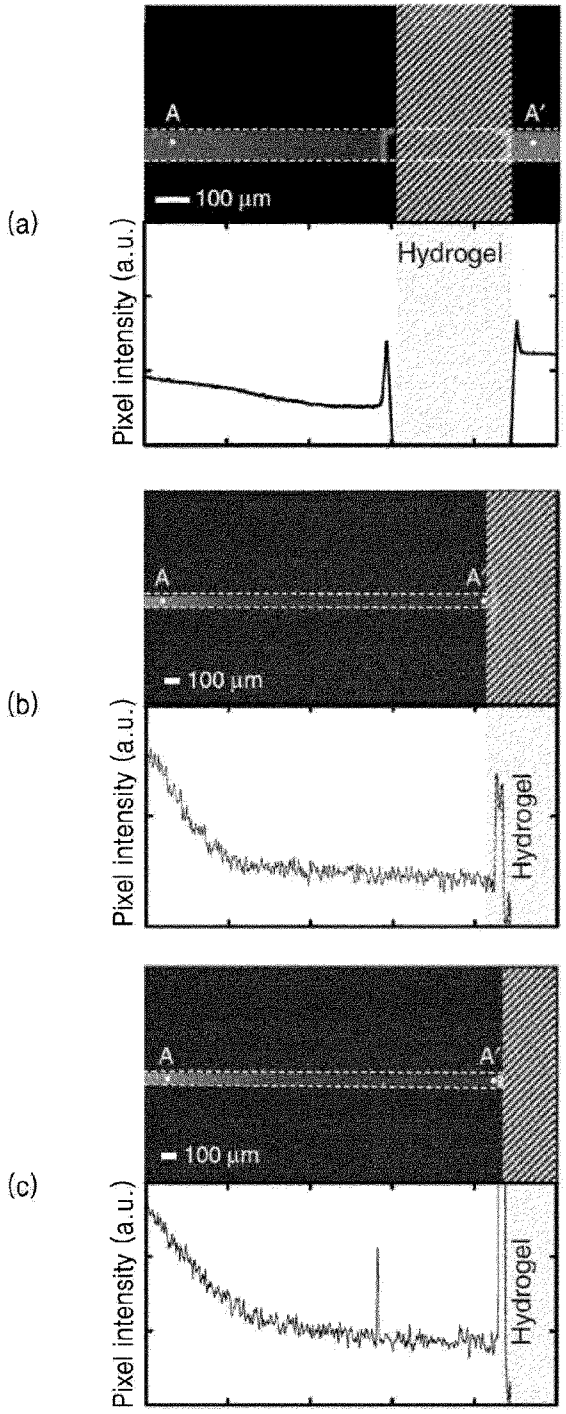
[도5]


Squared imbibition distance (10^4 μm^2)
Experiment
Fitting
Time(min)
Distance (μm)
Velocity (μm/min)

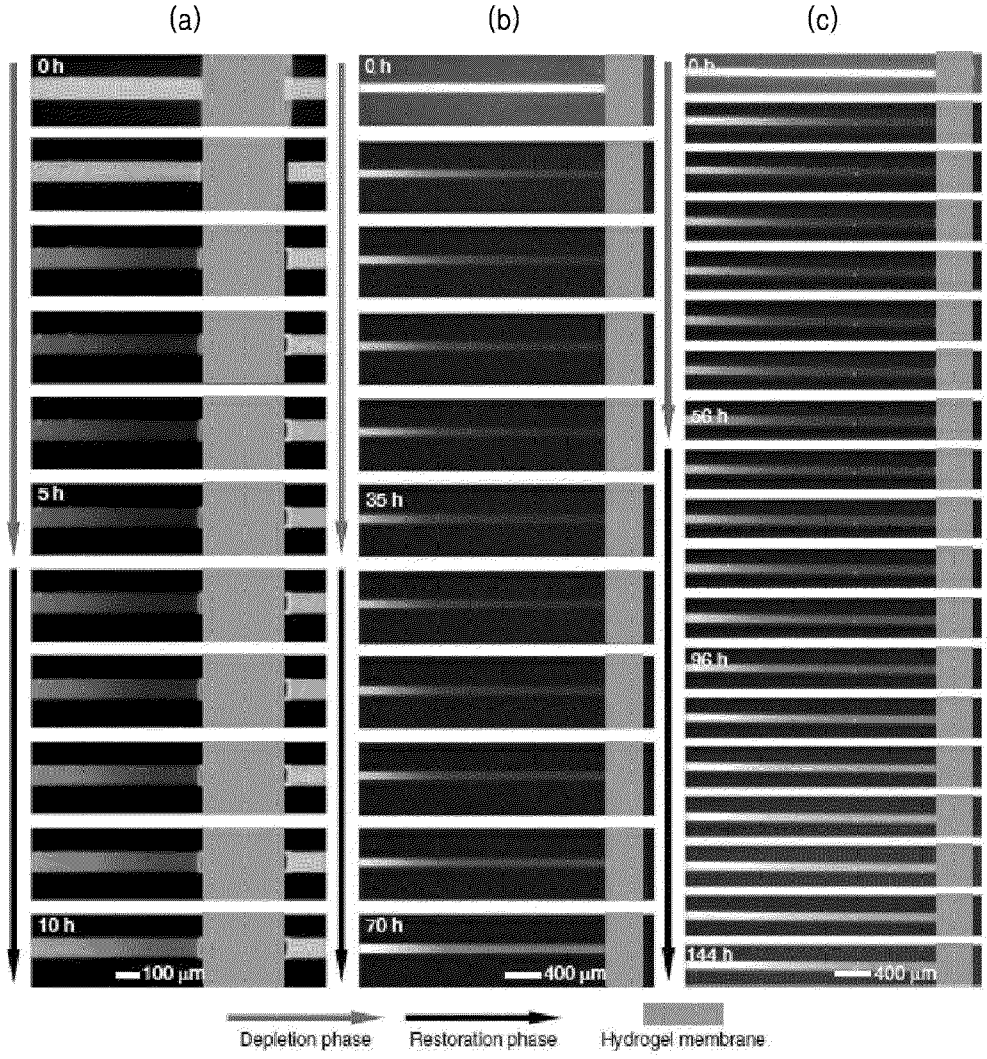
[도6]


Microchannel
Hydrogel

[도7]

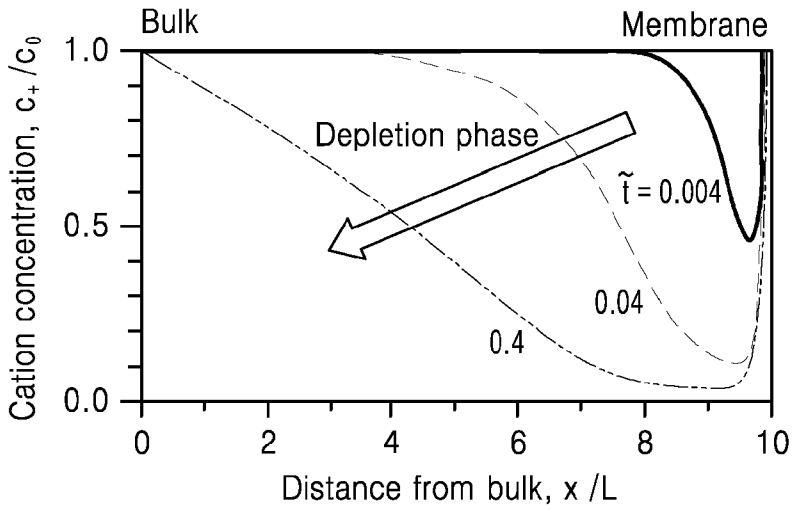

(a)
A
A'
100 μm
Hydrogel
Pixel intensity (a.u.)
(b)
A
A'
100 μm
Hydrogel
Pixel intensity (a.u.)
(c)
A
A'
100 μm
Hydrogel
Pixel intensity (a.u.)

[도8]

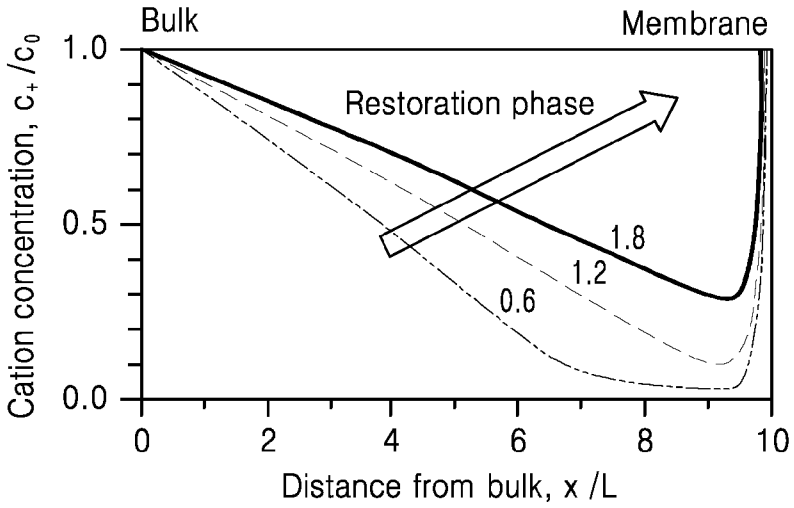

(a)
(b)
(c)
0 h
5 h
10 h
0 h
35 h
70 h
0 h
66 h
96 h
144 h
100 μm
400 μm
400 μm
Depletion phase
Restoration phase
Hydrogel membrane

[도9]

(a)

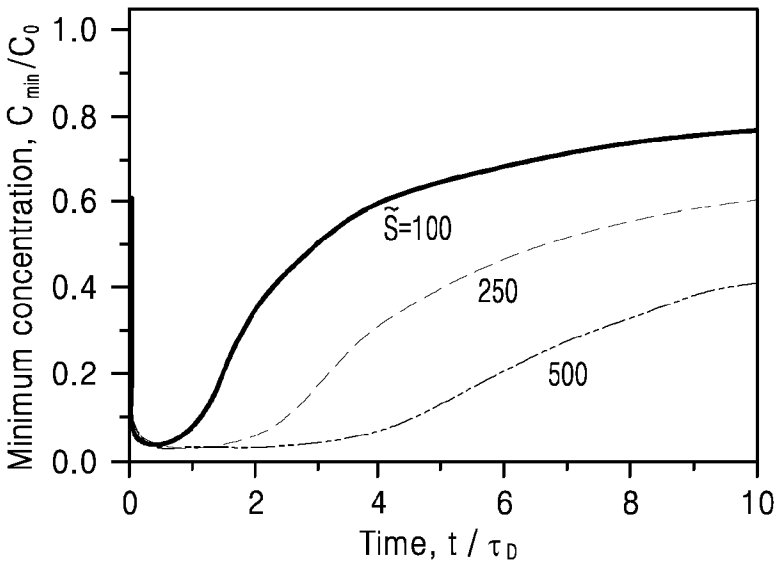

Bulk
Membrane
Depletion phase
$\tilde{t}$ = 0.004
0.04
0.4
Cation concentration, c_+/c_0
1.0
0.5
0.0
0
2
4
6
8
10
Distance from bulk, x /L

(b)

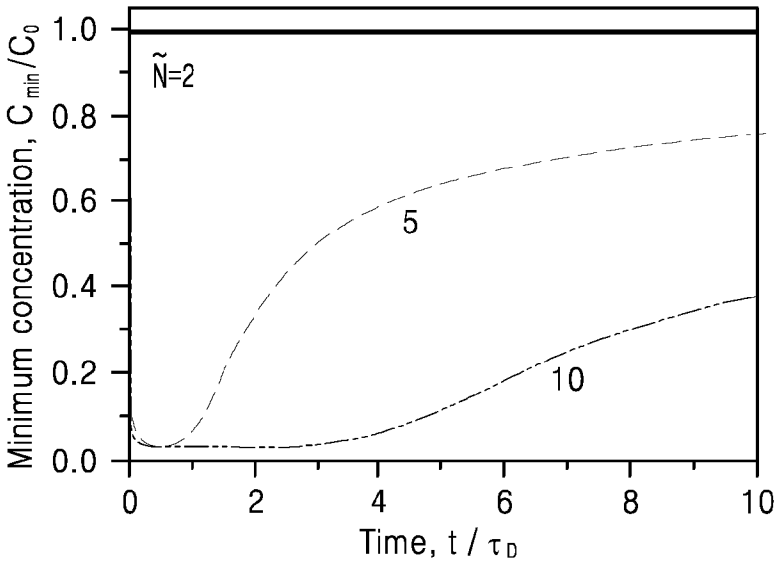

Bulk
Membrane
Restoration phase
1.8
1.2
0.6
Cation concentration, c_+/c_0
1.0
0.5
0.0
0
2
4
6
8
10
Distance from bulk, x /L

[도10]

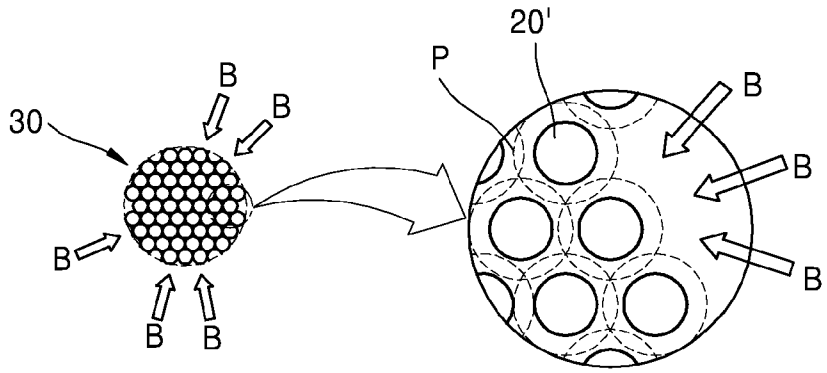
(a)


Minimum concentration, C_{min}/C_0
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
2
4
6
8
10
Time, t / τ_D
$\tilde{S}$=100
250
500

(b)


Minimum concentration, C_{min}/C_0
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
2
4
6
8
10
Time, t / τ_D
$\tilde{N}$=2
5
10

[도11]


30
B
B
B
B
B
B
20'
P
B
B
B