

파상형 이온 선택 표면상의 전기와류 불안정성

이효민[†]

제주대학교 생명화학공학과
63243 제주시 제주대학로 102
(2019년 7월 10일 접수, 2019년 7월 23일 수정본 접수, 2019년 7월 25일 채택)

Electroconvective Instability on Undulated Ion-selective Surface

Hyomin Lee[†]

Department of Chemical and Biological Engineering, Jeju National University, 102, Jejudaehak-ro, Jeju-si, Jeju-do, 63243, Korea
(Received 10 July 2019; Received in revised form 23 July 2019; accepted 25 July 2019)

요 약

이온 선택성 표면이 가지는 파상구조와 전기와류 불안정성 간의 전기동역학적 상호작용을 수치해석을 통하여 연구하였다. 유한요소법을 이용하여 전기장-이온 이동현상-유동장을 완전결합 해석을 하였다. 이를 통해 파상구조가 제공하는 전기와류 생성 기작인 Dukhin's mode의 유효성 및 역할을 제시하였다. Rubinstein's mode와 경쟁관계에 놓이는 Dukhin's mode는 (i) 과한계 영역으로의 전이 전압을 낮춰주고 (ii) 혼돈계인 과한계 영역에서 전류를 비선형적으로 증가시켜준다. 또한, (iii) 전기와류 불안정성에서 발생하는 비효율적 혼합의 원인인 고주파수 Fourier 성분을 배제하여 전기와류의 혼합 효율을 상승시켜 준다. 결론적으로, 본 연구에서 제시한 기작은 전기투석, 화학전지 등의 이온 선택성 이동현상 시스템에 대한 에너지 효율적인 기작으로 활용 가능할 것이다.

Abstract – In this work, the electrokinetic interactions between the undulated structure of an ion-selective membrane and electroconvective instability has been studied using numerical analysis. Using finite element method, electric field-ionic species transport-flow field were analyzed by fully-coupled manner. Through the numerical study, the Dukhin's mode as the mechanism of undulated surface for the electroconvective instability were proven. The Dukhin's mode which competes with Rubinstein's mode has roles of (i) decreasing transition voltage to overlimiting regime and (ii) non-linearly increasing of overlimiting current. Also, (iii) the mixing efficiency is enhanced by removal mechanism of high-frequency Fourier mode of the electroconvective instability. Conclusively, the undulated ion-selective surface would provide energy-efficient mechanism for ion-selective transport systems such as electro dialysis, electrochemical battery, etc.

Key words: Electroconvective instability Ion-selective transport, Undulation, Direct numerical simulation

1. 서 론

이온 선택성 표면(ion-selective surface)은 전기투석 장치의 이온 교환막, 화학 전지의 양극 및 음극, 이온이 참여하는 촉매 표면 등을 지칭한다. 일반적인 전기투석 장치는 확산-한계 이동현상 시스템(diffusion-limited transport system)이다. 확산-한계 이동현상으로 인해, 이온 선택성 표면 근처에 농도경계층이 형성되며 농도 분극 현상(concentration polarization phenomenon)이라고 부른다[1,2]. 농도 분극 현상은 전기투석 장치에 인가된 전압이 높아질수록 극심

해지며, 중국에는 이온 교환막의 표면농도가 0이 되는 한계 영역(limiting regime)에 도달하게 된다. 한계 영역에서의 한계 전류(limiting current)는 인가 전압에 독립적이며, 다시 말해 전기투석 시스템이 넘어설 수 없는 담수효율의 한계점으로 알려져 왔다.

그러나 Rubinstein과 Zaltzman의 이론적 연구[3-5]를 통해 전기와류 불안정성(electroconvective instability)으로 인해 과한계 영역(overlimiting regime)이 존재할 수 있음이 제시되었고, 추후 실험적 연구[6,7]를 통해 과한계 영역의 존재는 증명되었다. 따라서 최근 전기투석 장치 등의 이온 선택성 표면을 가지는 이동현상 시스템은 과한계 영역을 대상으로 연구가 이루어지고 있다[8-10]. 전기와류 불안정성의 특징에 따라 이온 선택성 이동현상 시스템을 Fig. 1과 같이 구분할 수 있다. Fig. 1(a)에 나타난 대로, 음 영역에서는 유효한 유체 흐름이 없으며 이온 농도 프로파일의 구조는 전기 이중층(electrical double layer, EDL)-확산층(diffuse layer, DL)-전기 이

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: fluid@jeju.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

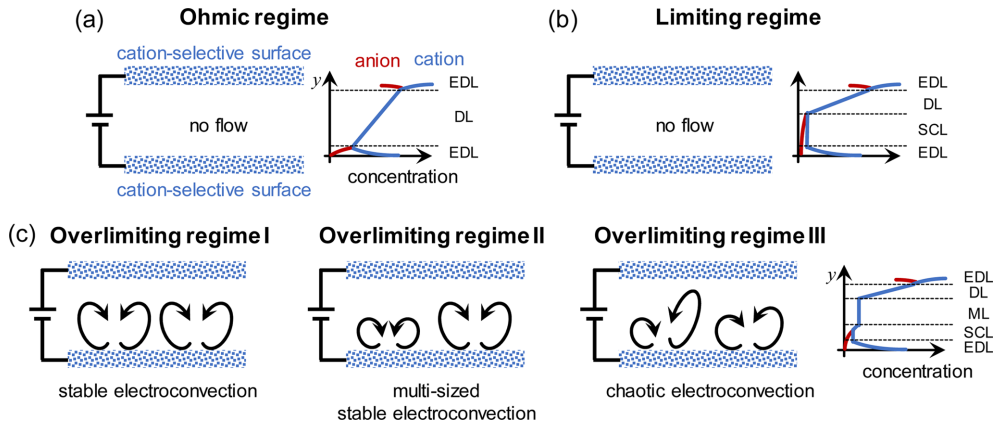


Fig. 1. Schematic diagrams of characteristic flow patterns and ion concentration profiles for (a) Ohmic regime, (b) limiting regime and (c) overlimiting regimes.

중층으로 구분지을 수 있다. 한계 영역에서는 Fig. 1(b)와 같이 유효한 유체 흐름이 없지만 이온 농도 프로파일의 구조는 옴 영역과 달라진다. 하단의 양이온 선택성 표면의 전기 이중층과 확산층 사이에 공간 전하층(space charge layer, SCL)이 새롭게 형성된다. 전술한 대로, 전기와류 불안정성은 시스템을 과한계 영역으로 전이시키며, 불안정성의 동역학적 특성에 따라 Fig. 1(c)와 같이 세가지의 영역으로 나눌 수 있다. 과한계 영역 I은 위치와 크기가 고정된 전기와류가 형성되는 영역이다. 과한계 영역 II는 위치는 고정되어 있지만 다양한 크기의 전기와류가 형성되며, 혼돈계로의 전이 영역에 해당한다. 과한계 영역 III은 완전한 혼돈계로서 전기와류의 위치와 크기는 시간에 따라 동적으로 변화한다. 과한계 영역에서의 전기와류는 이온 선택성 표면 부근의 농도를 혼합해줌으로서 시스템의 전기 저항을 낮춰주는 역할을 하며, 이로 인해 이온 농도 프로파일은 더 복잡하게 변화한다. 한계 영역에서 형성된 공간 전하층과 확산층 사이에 혼합층(mixing layer, ML)이 새롭게 형성되며 과한계 영역 III으로 갈수록 혼합층의 길이는 늘어난다.

Rubinstein과 Zaltzman이 제시한 불안정성은 이온 선택성 표면의 전기 이중층과 공간 전하층의 요동에 의해 발생하며, 그러한 요동은 결과적으로 유체의 흐름을 야기시킨다. 전기수력학적 불안정성에 의해 발생한 흐름은 전기와류(electroconvection, EC)라고 지칭한다. 전기와류는 이온 선택성 표면 근처의 이온들을 대류(convection)를 통해 혼합해줌으로써 생성된 농도경계층을 붕괴시키고, 이온 교환막의 표면농도를 증가시켜 줌으로써 과한계 영역으로 전이할 수 있는 가능성을 제공해준다. 전기와류의 속도는 인가 전압의 제곱에 비례한다. 그러므로, 과한계 영역에서의 전기투석 혹은 화학 전지 충전 등은 기존에 한계 영역에서 이루어졌던 것에 대비하여 에너지 효율적으로 이루어질 수 있다. 그럼에도 불구하고, 전기와류 불안정성은 평면[11-13] 혹은 원통형 표면[14] 등의 단순한 구조에 대해 연구가 집중되어 왔으며, 실제 이온교환막이 가지는 파상형(undulation) 등의 구조적 특성[15]에 대한 영향을 고려한 연구[16-18]는 제한적으로만 이루어져 왔다.

본 연구에서는 표면 구조가 사인 곡선으로 표현되는 파상형 이온 선택성 표면을 대상으로, 전기와류와 표면 구조 간의 상호작용을 수치해석을 통해 연구하였다. 결과적으로, 표면 구조 설계를 통하여 전기와류 불안정성의 제어 가능성을 밝히고자 한다.

2. 수치해석 모델

2-1. 해석영역

본 연구에서는 Fig. 2(a)에 나타난 수치해석 영역에 대하여, 파상형 이온 선택성 표면에서 발생하는 전기와류의 특성을 파악하였다. x 축 방향으로 주기성 경계(periodic boundary)를 도입하고, 영역의 위와 아랫면에 양이온 선택성 표면을 가정하였다. 양이온 선택성 표면의 실레들은 전기투석 장치에 사용하는 양이온 교환막, 갈바닉 전지의 양극 및 음극, 양이온이 반응할 수 있는 촉매 표면 등이 있다. 윗면의 양이온 선택성 표면은 평평한 반면, 아랫면의 양이온 선택성 표면은 다음과 같이 사인 곡선 형태를 가정하였다.

$$y = A \sin \frac{2\pi kx}{W} \quad (1)$$

파상형 이온 선택성 표면의 형태를 결정하는 주요 인자로서 (i) 파상 진폭(undulation amplitude) A 와 (ii) 파상수(undulation number) k 를 변화시켜가며 전기와류의 영향을 계산하였다. 주기성 경계가 유발하는 비논리적인 계산 결과를 배제하기 위해서는 주기성 영역의 폭이 매우 커져야만 한다. Druzgalski의 연구[12]에 따르면, $W > 2L$ 인 경우 비논리적인 계산 결과를 배제시킬 수 있으므로, 모든 수치해석에 대하여 $W = 4L$ 로 해석 영역의 크기를 고정하였다.

이온 선택성 표면상의 전기와류는 (i) Rubinstein's mode와 (ii) Dukhin's mode 두가지 기작으로 발현될 수 있다고 알려져 있으며 [17], 두 기작의 전기와류와 파상형 표면간의 상호작용이 본 연구의 주요 목표이다. Fig. 2(b)와 같이, Rubinstein's mode는 이온 선택성 표면의 전기 이중층(electrical double layer, EDL)과 공간 전하층(space charge layer, SCL)의 요동(fluctuation)에 의해 발생하는 전기와류 불안정성(electroconvective instability)을 일컫는다. EDL의 요동에 의한 요동은 평형적 전기와류 불안정성(equilibrium electroconvective instability)이라고 하며[19], SCL의 요동에 의한 요동은 비평형적 전기와류 불안정성(nonequilibrium electroconvective instability)라고 한다[7]. 인가된 전기장이 이온 선택성 표면에 대하여 수직임에도 불구하고, 비회전성(irrotational) 전기장과 EDL, SCL의 요동은 이온 선택성 표면의 접선 방향으로 작용하는 유도 전기장을 생성할 수 있게 해준다[20]. 이러한 유도 전기장은 선택성 표면 근처에 Maxwell 응력의 구배를 만들어 주어, 불안정성 유동이 형성될 수 있게 해준다

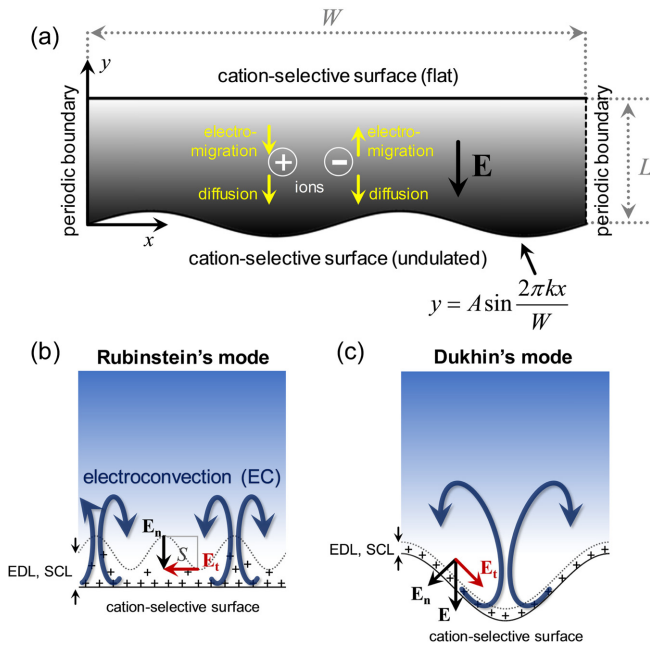


Fig. 2. Schematic diagrams for (a) ion-selective transport system with undulated surface, (b) Rubinstein's mode as the mechanism of 2nd-kind electroosmotic flow and (c) Dukhin's mode as the mechanism of 1st-kind electroosmotic flow.

다. Fig. 2(c)의 Dukhin's mode는 이온 선택성 표면의 구조에 의해 직접적으로 유도되는 1종 전기삼투 흐름(first-kind electroosmotic flow)이며, 불안정성 유동은 아니다. Dukhin's mode와 대비하여, Rubinstein's mode는 2종 전기삼투 흐름(second-kind electroosmotic flow)이라고 지칭할 수 있다[4]. 두 형태의 전기와류에 의한 이온 전달 현상을 해석하고자, Poisson-Nernst-Planck-Stokes formulation [12,21,22]을 채택하였으며 자세한 서술은 다음절에 기재하였다.

2-2. 지배방정식

이온 선택성 표면 사이의 전위 분포는 Poisson식으로 서술할 수 있다.

$$-\epsilon \nabla^2 \phi = F(c_+ - c_-) \tag{2}$$

문제의 단순화를 위하여, KCl과 같은 1:1 전해질을 가정하였다. 식 (2)의 우변은 부피 전하 밀도(volumetric charge density)를 의미하며, 수용액 상의 자유 전하는 오직 이온으로만 존재한다. 이온 선택성 전달 현상은 이온 농도의 구배를 형성하게 되므로, 이온들의 물질 전달 서술을 위하여 Nernst-Planck식을 사용할 수 있다.

$$\frac{\partial c_+}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(-D_+ \nabla c_+ - \frac{FD_+}{RT} c_+ \nabla \phi + c_+ \mathbf{u} \right) \tag{3}$$

$$\frac{\partial c_-}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(-D_- \nabla c_- + \frac{FD_-}{RT} c_- \nabla \phi + c_- \mathbf{u} \right) \tag{4}$$

식 (3)과 (4)는 각각 양이온과 음이온의 물질 전달을 서술한다. 식 (3)과 (4)의 우변에 확산항과 대류항 이외에 전기적 이동(electromigration)항이 추가되었음에 주의한다. Rubinstein's mode 및 Dukhin's mode에 의한 전기와류를 계산하기 위해 쿨롱 체적힘(Coulombic body force)이 포함된 Navier-Stokes 방정식과 연속방

정식을 사용한다.

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} - F(c_+ - c_-) \nabla \phi \tag{5}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \tag{6}$$

식 (5)의 우변 마지막항은 쿨롱 체적힘을 의미한다. 일반적으로, 전기와류의 속도는 수백 μm/s의 음속 이하의 속도이므로[6], 식 (6)과 같이 비압축성 유체를 가정해도 무방하다. 식 (2)~(6)까지의 지배방정식들을 직접적으로 푸는 방식을 Poisson-Nernst-Planck-Stokes formulation이라고 하며, 본 연구에서는 이를 채택하였다.

2-3. 경계 조건

이상적인 양이온 선택성 표면을 가정하며, 위와 아랫면의 표면에 대하여 음이온 플럭스는 항상 0이 된다. 또한 양이온에 대하여 Donnan 농도를 정의함으로써 수치해석상에서 이온 선택성을 부여할 수 있다[23]. 우선 윗면의 평평한 양이온 선택성 표면(y=L)에 대하여 다음의 경계 조건을 사용하였다.

$$\phi = V_{app} - \frac{RT}{F} \ln \frac{N}{c_0}, \quad c_+ = N, \quad -D_- \frac{\partial c_-}{\partial y} + \frac{FD_-}{RT} c_- \frac{\partial \phi}{\partial y} = 0, \quad \mathbf{u} = 0 \tag{7}$$

순서대로, Donnan 전위, Donnan 농도, 이상적 양이온 선택성, 비미끄럼(no slip) 조건에 해당한다. 본 연구에서 Donnan 농도, N은 2c₀로 설정하였다. 이상적인 이온 선택성은 N ≥ 2c₀인 경우에 성립한다 [12]. 아랫면의 과상 표면(y = A sin(2πkx/W))의 경계 조건은 다음과 같다.

$$\phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{N}{c_0}, \quad c_+ = N, \quad -D_- \frac{\partial c_-}{\partial y} + \frac{FD_-}{RT} c_- \frac{\partial \phi}{\partial y} = 0, \quad \mathbf{u} = 0 \tag{8}$$

식 (7)과 비교하여, 전위에 대한 경계 조건 외에는 동일하다. 해석 영역의 각 옆면은 주기적 경계를 설정하였다. 이와 더불어 수치계산의 안정성을 위하여 다음의 제약 조건을 추가하였다.

$$\int_{domain} c_- dx dy = \text{constant} \tag{9}$$

해석 영역에 양이온 선택성 표면만 존재하므로, 음이온의 물질량은 해석 영역 내에서 보존되어야 한다. 식 (9)를 추가하여 고려함으로써, 수치적 오차에 의해 발생하는 비현실적인 음이온 농도 감소(혹은 증가)를 배제할 수 있다. 만약 일반적인 전기투석 채널과 같은 양이온 선택성 표면과 음이온 선택성 표면으로 구성된 해석영역에 대하여 수치해석을 진행한다면, 식 (9)의 제약조건은 불필요하다. 상기와 더불어, 초기조건은 다음과 같다.

$$\phi = 0, \quad c_+ = c_- = c_0, \quad \mathbf{u} = 0 \tag{10}$$

2-4. 무차원화

해석의 편의 및 일반론적인 서술을 위하여 식 (1)~(10)을 무차원화하여 수치해석을 하였다. 무차원 변수들은 변수 상단에 틸데(tilde, “~”)기호를 기재하여 표시하였다. 우선 사인 곡선 형태의 이온 선택성 표면에 대하여, 특성 길이(characteristic length)를 해석 영역의 높이인 L로 설정하면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\tilde{y} = \tilde{A} \sin \frac{2\pi k \tilde{x}}{\tilde{W}} \quad (11)$$

여기에서 파상수 k 는 차원이 없는 수이므로, 별도의 무차원화가 필요 없음을 주의한다. 특성 전위(characteristic potential)로써 RT/F 로 정의되는 열 전압(thermal voltage, V_T)을 선택하고, 특성 농도는 초기 벌크 농도인 c_0 를 선택하면 식 (2)는 다음과 같이 무차원화 된다.

$$-\tilde{\nabla} \tilde{\phi} = \frac{1}{2\tilde{\lambda}_D^2} (\tilde{c}_+ - \tilde{c}_-) \quad (12)$$

식 (12)에서 무차원 Debye 길이 $\tilde{\lambda}_D$ 의 정의는 다음과 같다.

$$\tilde{\lambda}_D = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2F^2 c_0}} \quad (13)$$

따라서 무차원 Debye 길이를 통해 해석 영역의 벌크 농도와 길이 정보를 단일 변수로 통합하여 나타낼 수 있다. 식 (3)과 (4)의 무차원화를 위해, 추가적으로, 특성 시간은 확산 시간 크기(diffusion time scale)인 L^2/D , 특성 속도는 D/L 로 선택하면 다음을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial \tilde{c}_+}{\partial \tilde{t}} = -\tilde{\nabla} \cdot (-\tilde{\nabla} \tilde{c}_+ - \tilde{c}_+ \tilde{\nabla} \tilde{\phi} + \tilde{c}_+ \tilde{\mathbf{u}}) \quad (14)$$

$$\frac{\partial \tilde{c}_-}{\partial \tilde{t}} = -\tilde{\nabla} \cdot (-\tilde{\nabla} \tilde{c}_- + \tilde{c}_- \tilde{\nabla} \tilde{\phi} + \tilde{c}_- \tilde{\mathbf{u}}) \quad (15)$$

식 (14)과 (15)를 얻기 위하여, $D_+ = D_- = D$ 의 가정을 사용하였으며, 이는 KCl 전해질인 경우 유효하다. 실제로 K^+ 와 Cl^- 의 확산 계수는 각각 $1.96 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 과 $2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 이므로, 동일한 확산 계수 가정하의 해석은 유효하다. 이러한 가정은 NaCl 혹은 LiCl 전해질의 경우 적용 불가능의 조건으로 보일 수 있다. Na^+ 와 Li^+ 의 확산 계수는 각각 $1.33 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 과 $1.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 이기 때문이다. 그러나 Abu-Rjal의 연구[24]에 따르면, $D_-/D_+ \geq 1$ 이 성립하는 경우 두 이온의 확산 계수 차이에 의한 영향은 무시할 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 동일 확산 계수 가정은 전기 외류 불안정성의 일반적인 거동을 해석하는데 있어 유효하다. 식 (5)와 (6)의 무차원화를 위해, 앞선 특성 값들과 더불어, 특성 압력을 $\mu D/L^2$ 으로 정의하면

$$\frac{1}{Sc} \left(\frac{\partial \tilde{\mathbf{u}}}{\partial \tilde{t}} + \tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\nabla} \tilde{\mathbf{u}} \right) = -\tilde{\nabla} \tilde{p} + \tilde{\nabla}^2 \tilde{\mathbf{u}} - \frac{\kappa}{2\tilde{\lambda}_D^2} (\tilde{c}_+ - \tilde{c}_-) \tilde{\nabla} \tilde{\phi} \quad (16)$$

$$\tilde{\nabla} \cdot \tilde{\mathbf{u}} = 0 \quad (17)$$

과 같이 된다. 특성 속도와 특성 압력은 확산계수 기반으로 설정하였기 때문에, 식 (16)의 좌변은 Reynolds수가 아닌 Schmidt수가 나오는 것에 주의한다. 또한 전기수력학적 효과는 전기수력학적 결합 상수(electrohydrodynamic coupling constant) κ 에 의해 나타낼 수 있으며, 전기적 힘과 점성력의 비를 의미한다. Sc 와 κ 의 정의는 각각 다음과 같다.

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (18)$$

$$\kappa = \frac{\epsilon V_T^2}{\mu D} \quad (19)$$

식 (12), (14)~(17)은 해석영역의 무차원 지배방정식으로서 활용되며, 식 (11), (13), (18)~(19)는 해석영역에 대한 특성 무차원 수에 해당된다.

경계조건에 대하여, 지배방정식에서 사용한 특성 물성들을 이용하면, 같은 방식으로 무차원화 가능하다. 윗면 ($\tilde{y}=1$)의 경계조건은

$$\tilde{\phi} = \tilde{V}_{app} - \ln \tilde{N}, \quad \tilde{c}_+ = \tilde{N}, \quad -\frac{\partial \tilde{c}_-}{\partial \tilde{y}} + \tilde{c}_- \frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{y}} = 0, \quad \tilde{\mathbf{u}} = 0 \quad (20)$$

이다. 아랫면 ($\tilde{y} = \tilde{A} \sin \frac{2\pi k \tilde{x}}{\tilde{W}}$)의 경계조건은

$$\tilde{\phi} = -\ln \tilde{N}, \quad \tilde{c}_+ = \tilde{N}, \quad -\frac{\partial \tilde{c}_-}{\partial \tilde{y}} + \tilde{c}_- \frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{y}} = 0, \quad \tilde{\mathbf{u}} = 0 \quad (21)$$

이다. 해석영역에 대한 제약조건인 식 (9)의 무차원 형태는 다음과 같다.

$$\int_{\text{domain}} \tilde{c}_- d\tilde{x} d\tilde{y} = \text{constant} \quad (22)$$

초기조건인 식 (10)의 무차원 형태는 다음과 같다.

$$\tilde{\phi} = 0, \quad \tilde{c}_+ = \tilde{c}_- = 1, \quad \tilde{\mathbf{u}} = 0 \quad (23)$$

2-5. 수치해석 방법

수치해석은 유한요소법(finite element method) 상용프로그램인 COMSOL Multiphysics 5.4버전을 사용하여 수행하였다. 식 (11)~(23)의 지배방정식, 특성 패러미터, 경계조건, 제약조건, 초기조건들은 COMSOL내 General Form PDE 모듈을 사용하여 과도해석(transient analysis)문제에 취급하여 풀었다. 해석 영역 정의를 위해 선택한 특성 무차원수는 각각 $\tilde{W} = 4$, $\tilde{\lambda}_D = 0.001$, $Sc = 1000$, $\kappa = 0.5$ 이며, 이는 일반적으로 전기외류의 수치해석에서 차용되는 값들이다[12,20,21]. 주의할 점은 주기적 해석영역에서 전기외류를 수치해석 하는 경우, $\tilde{W} \geq 2$ 를 만족해야만 비물리적인 결과를 피할 수 있다[12]. 과도해석 시 필요한 시간 간격(time step)은 Rubinstein's mode와 Dukhin's mode의 대류 시간 크기(convection time scale)비교를 통하여 결정하였으며, 다음 부등식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta \tilde{t}_{comp} < \min \left(\frac{32\pi \tilde{\lambda}_D}{\kappa \tilde{V}_{app}^2}, \frac{\tilde{\lambda}_D}{\tilde{V}_{app} \sin \left(\tan^{-1} \left(\frac{2k\tilde{A}}{\tilde{W}} \right) \right) \ln \tilde{N}} \right) \quad (24)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 수치해석 모델의 유효성

본 연구에서 COMSOL로 구현한 수치해석 모델의 유효성을 검증하기 위하여, 평평한 양이온 선택성 표면상의 전기외류에 대하여 유한차분법(finite difference method)으로 해석한 문헌[22]과 비교하였다. 모델 유효성 검증에 있어 본 연구의 해석 영역 또한 모두 평평한 선택성 표면으로 바꾸어 계산하였다. Fig. 3(a)의 전류-전압 곡선에 나타낸 바와 같이 기존 보고된 문헌 값과 일치함을 직접적으로 보임으로써 모델의 유효성을 확인할 수 있었다. 또한, 해당 전류-전압 곡선은 전형적인 이온 선택성 전달현상의 특징[25]을 나타낸다. 인가 전압이 낮은 경우, 전류는 인가 전압에 선형 비례하는 옴 영역(Ohmic regime)이 나타나며 전압이 증가할 수록 한계 전류가 나타나는 한계 영역(limiting regime)에 도달한다. 한계 영역에서 과한계 영역(overlimiting regime)으로의 전이는 전기외류의 형성에 기인하며, 이 때의 전이 전압은 본 연구에서 $\tilde{V}_{app} \approx 18$ 로 계산

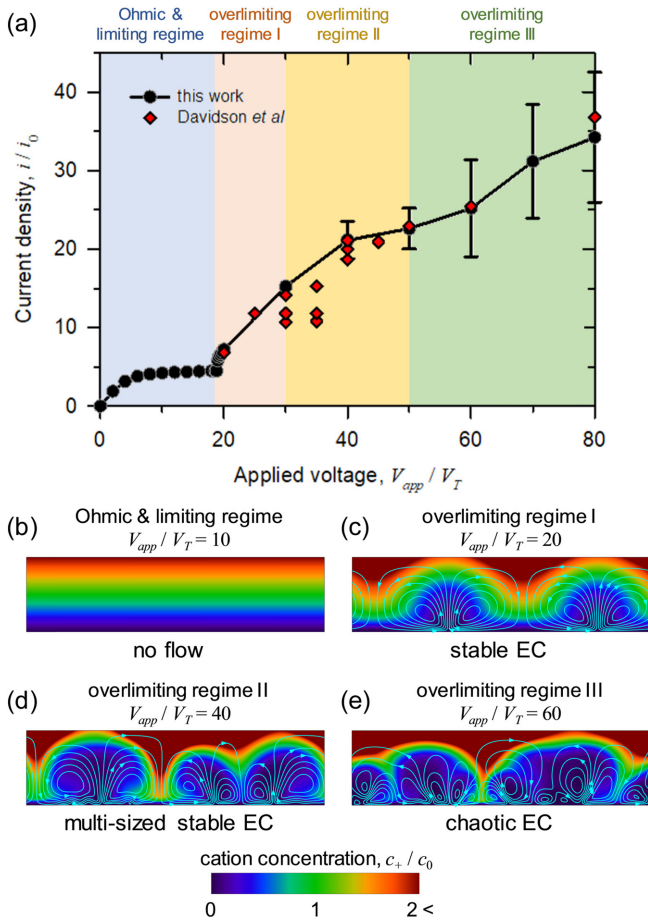


Fig. 3. Verification of numerical model. (a) non-linear current-voltage characteristic. The data represented by red diamond were obtained from the results of Davidson *et al.* [22]. Concentration profiles and flow streamlines on (b) Ohmic and limiting regime, (c) overlimiting regime I, (d) overlimiting regime II and (e) overlimiting regime III. The color bar on bottom can be applied for each figure.

되었으며, 기존 문헌[13,22]에서는 대략 19로서 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 과한계 영역은 크게 세개의 세부 영역으로 나눌 수 있으며, 각각의 세부 영역은 전기와류의 동역학적 특성에 기인한다.

Fig. 3(b)~3(e)를 통해 음 영역, 한계 영역 및 과한계 영역에서 전기와류의 동역학적 특성을 파악할 수 있으며, 수치해석 결과로 파악한 동역학적 특성들을 기존 문헌[22]과 비교분석을 통하여 모델의 유효성을 다시 확인할 수 있다. Fig. 3(b)와 같이 음 영역 및 한계 영역에서는 전기와류가 형성되지 않으므로, 어떠한 유동도 관찰할 수 없다. 그러나, Fig. 3(c)에서처럼, 과한계 영역 I (overlimiting regime I)에서는 Rubinstein mode에 의한 안정적인 전기와류(stable electroconvection)가 형성된다. 여기에서 “안정적”의 의미는 와류의 위치가 고정되어 있음을 의미한다. 전기와류의 형성에 의해 이온 선택성 표면 근처의 이온은 대류 기작이 추가되어, 혼합이 일어난다. 이러한 새로운 전달현상 기작의 기여는 시스템의 전기전도도의 증가로 나타나게 되며, 시스템의 전류가 한계 전류를 넘어설 수 있게 해준다. 이것이 곧 과한계 영역으로의 진입을 의미한다. Fig. 3(d)의 과한계 영역 II (overlimiting regime II)는 다중 크기의 와류가 형성되는 영역이며, 여전히 와류의 위치는 고정되어 있다. 와류 크기는

무작위적이므로, Fig. 3(a)의 다이아몬드 기호로 나타났던 바와 같이, 계산 시행에 따라 여러 값이 나올 수 있지만 변동의 폭은 한정되어 있다. 과한계 영역 II는 시스템이 혼돈계로 이행하는 전단계에 해당된다. Fig. 3(e)의 과한계 영역 III (overlimiting regime III)은 혼돈계의 특징이 나타나는 영역으로서 와류 크기, 와류 세기, 와류 위치 등이 무작위적이며 시간에 따라 계속하여 변화하고 그 변화 또한 무작위적인 혼돈이다. 따라서 Fig. 3(a)의 계산된 전류 값은 시간에 따라 계속 변화하지만, 시간 평균 전류(time averaged current) 값은 과한계 영역의 추세를 따른다.

3-2. 파상형 표면의 진폭에 따른 전류-전압 곡선

2-1절에서 상술한바와 같이, 파상형 이온 선택성 표면은 Rubinstein's mode 외에 Dukhin's mode가 추가되어 전기와류가 형성된다. Dukhin's mode에 의한 전기와류의 속도 크기는 1중 전기삼투 이론 [26]에 따라 $\tilde{v}_{app} \sin\left(\tan^{-1}\left(\frac{2k\tilde{A}}{\tilde{W}}\right)\right) \ln \tilde{N}$ 으로 환산할 수 있으나, 이 속도 크기는 절대적 크기가 아님에 주의해야 한다. 그럼에도 불구하고, \tilde{A} 가 증가함에 따라 Dukhin's mode의 영향이 커짐을 예상할 수 있다. 이러한 예상은 Fig. 4(a)의 수치해석 결과를 통해 유효함을 확인할 수 있다(*cf.* $k = 4$ 로 고정). 그러나 과한계 영역 자체가 지배방정

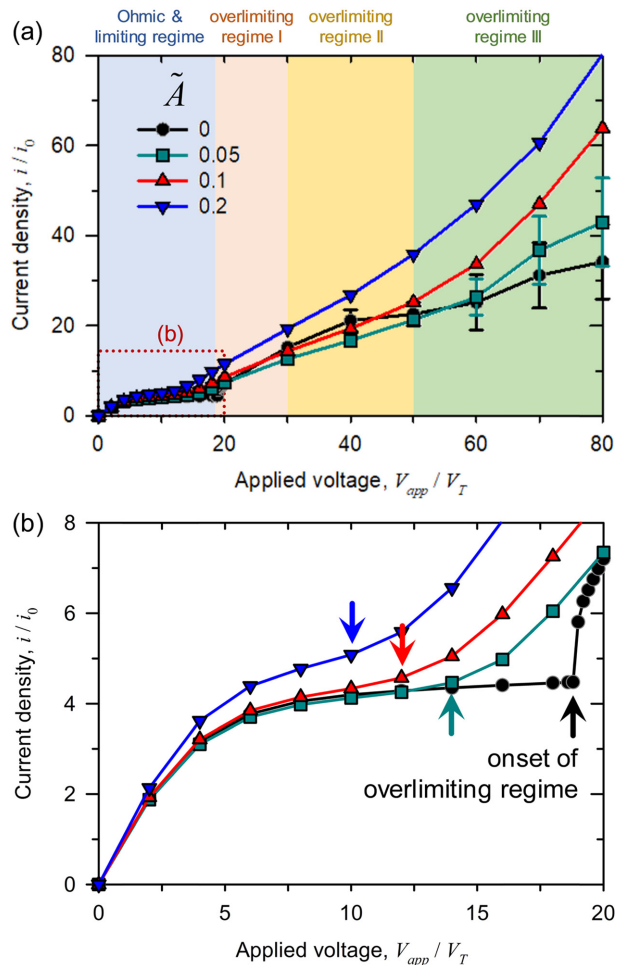


Fig. 4. Current-voltage characteristic affected by undulation amplitude \tilde{A} . (a) The characteristic for whole voltage range and (b) Ohmic and limiting regime.

식의 선형성이 붕괴되는 구간이므로, \tilde{A} 의 영향 또한 비선형적이다. 과한계 영역 I과 II에서는 파상형 표면의 영향은 그리 크지 않으나, 혼돈계로 이행한 과한계 영역 III에 도달한 경우 파상형 표면에 전류 상승 효과는 비선형적으로 증가한다. $\tilde{A} = 0.05$ 인 파상형 표면은 세 부분의 과한계 영역에서 대부분 $\tilde{A} = 0$ 인 평평한 표면의 경우와 큰 차이가 없다. 이러한 이유는 작은 진폭의 파상형 표면은 Dukhin's mode가 Rubinstein's mode 대비 비슷하거나 작아 지기 때문이다. 그러나 Fig. 4(b)에 별도로 나타낸 음 영역 및 한계 영역에서는, 효과적으로 Dukhin's mode의 전류 상승 기여가 있음을 확인할 수 있다. 파상형 표면은 과한계 영역으로의 전이 전압을 낮추는 효과가 있으며, $\tilde{A} = 0.05$ 인 표면 또한 유의미한 전이 전압의 이동을 보여 준다. $\tilde{A} = 0$ 인 평평한 표면은 과한계 영역으로의 이행이 급작스럽게 나타남을 알 수 있으며, 이는 기존에 보고된 평평한 표면의 과한계 영역 이행 특징에 해당한다[11]. 이러한 전이 전압 이동은 이온 선택성 전달현상의 물질 전달 효율 증가를 의미하며, 따라서 전기 투석 장치 혹은 화학전지의 충전 단계에서 파상형 표면의 도입은 시스템의 에너지 효율에 기여할 수 있다. 파상형 표면의 전류-전압 곡선에 대한 효과를 정리하자면, (i) 과한계 영역으로의 전이 전압을 낮춰주고, (ii) 과한계 영역 I과 II에서는 전류 상승 효과가 그리 크지 않으나 (iii) 혼돈계인 과한계 영역 III에서 전류 상승 효과는 인가 전압에 따라 비선형적으로 증가한다. 첫번째 효과는 기존에 보고된 내용이나[16], 두번째와 세번째 효과는 본 연구에서 새롭게 밝힌 내용으로서 고비선형(highly nonlinear) 영역에서 물질 전달의 특이성을 조명해볼 필요성을 시사한다.

3-3. 파상형 표면의 진폭에 따른 전기와류

Fig. 5(a)~5(d)는 진폭에 따라 형성된 전기와류를 나타낸다. Fig. 5(a)는 과한계 영역 I에서 형성된 전기와류를 보여주며, 파상형 표면에 의해 더 작은 크기의 와류로 세분화됨을 알 수 있다. 해당 영역에서는 Rubinstein's mode보다 Dukhin's mode가 더 우세해지므로 파상형 표면의 곡면을 따라 위치가 고정된 안정적인 전기와류가 형성된다. 과한계 영역 II의 전기와류는 Fig. 5(b)에 나타나 있다. 여전히 Dukhin's mode가 우세하지만, Rubinstein's mode만 존재하는 $\tilde{A} = 0$ 인 표면(*i.e.* 해당 도표의 첫번째)의 경우 여러 크기의 와류가 형성되므로, 이온 선택성 표면 근처의 농도 혼합 효율을 증가 시켜준다. 따라서 상대적으로 약한 Rubinstein's mode임에도 불구하고, 파상형 표면의 경우와 비슷한 크기의 과한계 전류가 측정되는 것이다. Fig. 5(c)와 Fig. 5(d)는 모두 과한계 영역 III의 전기와류를 나타내는데, 인가 전압이 다름에 주의한다. 이 영역에서 평평한 선택성 표면의 경우, 혼돈계로 이행하여 무작위적인 전기 와류가 형성된다. $\tilde{A} = 0.05$ 인 표면의 경우, Rubinstein's mode가 우세해져 혼돈계로 이행한 모습을 보이지만, 다른 두 표면은 여전히 Dukhin's mode의 우세로 안정적인 전기와류가 형성된다. 무차원 인가 전압이 80인 경우(Fig. 5(d)), 안정적인 전기와류가 약간 변형되지만 여전히 혼돈계는 아니다. 혼돈 형태의 전기와류는 이온 선택성 표면 근처의 농도를 효과적으로 혼합 시켜줄 수 있으나, 혼돈의 특성상 전기와류의 Fourier 성분은 광대역 스펙트럼(broadband spectrum)으로 나타나게 된다. 고주파수의 Fourier 성분으로 표현되는 와류는 크기가 작은 와류 형태로 존재하게 되므로, 혼합 효율은 극히 저하된다. 이러한 고주파수 Fourier 성분은 인가 전압이 높아질수록 증가하는 반면, 파상형 표면의 경우 Dukhin's mode에 의해 효율적

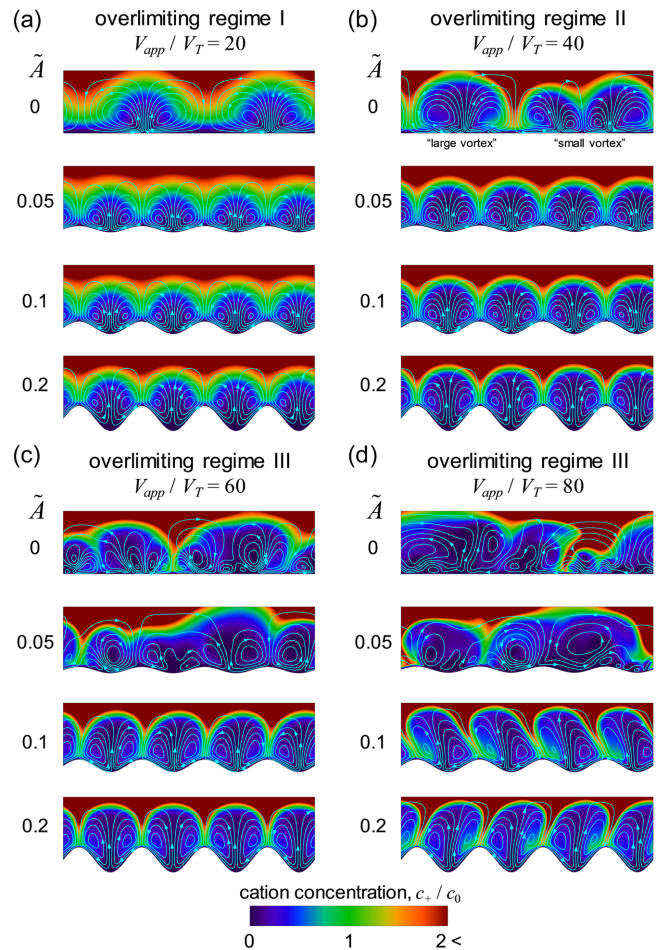


Fig. 5. Concentration profiles and flow streamlines with various undulation amplitude for (a) overlimiting regime I at $V_{app} = 20$, (b) overlimiting regime II at $V_{app} = 40$, (c) overlimiting regime III at $V_{app} = 60$ and (d) overlimiting regime III at $V_{app} = 80$. For undulated surface in each figure, $k = 4$.

혼합이 일어날 수 있는 와류 성분이 우선적으로 형성되기 때문에 3-2절에서 논의했던 전류 상승 효과의 비선형성이 나타나게 되는 것으로 해석된다. 다시 말해, 파상형 표면에 의해 발견되는 Dukhin's mode는 전기와류의 Fourier 성분의 대역폭을 제한할 수 있으며, 이러한 전기와류의 선택적인 제한은 농도 혼합 효율을 구조적인 방법으로 제어할 수 있음을 시사한다.

3-4. 파상수, k 에 따른 전류 상승

3-3절에서 논의한 바 대로, 파상형 표면은 전기와류의 Fourier 성분을 선택적으로 제한할 수 있다. 따라서 파상수 k 에 따라 발견되는 전기와류의 Fourier 스펙트럼은 확연히 달라지며, 이에 따라 전기와류의 농도 혼합 효과는 영향을 받게 된다. Fig. 6는 각 과한계 영역에서의 파상수에 따른 전류 상승 여부를 보여준다. 모든 과한계 영역에서 최적의 파상수가 존재함을 볼 수 있으며, 이는 최대 혼합 효율을 갖는 Fourier 성분이 존재함을 의미한다. 또한 최적점의 위치가 과한계 영역이 진행됨에 따라 $k \approx 3$ 에서 $k \approx 2$ 를 거쳐 $k \approx 3$ 로 회귀하는 것은 각 영역에서의 최적 Fourier 성분이 달라지기 때문이다. 더불어, 과한계 영역 III에서 전류 상승 정도가 100% 가까이 높아진 것은 3-3절에서 밝힌 대로, 혼돈 영역에서 존재하는 고주

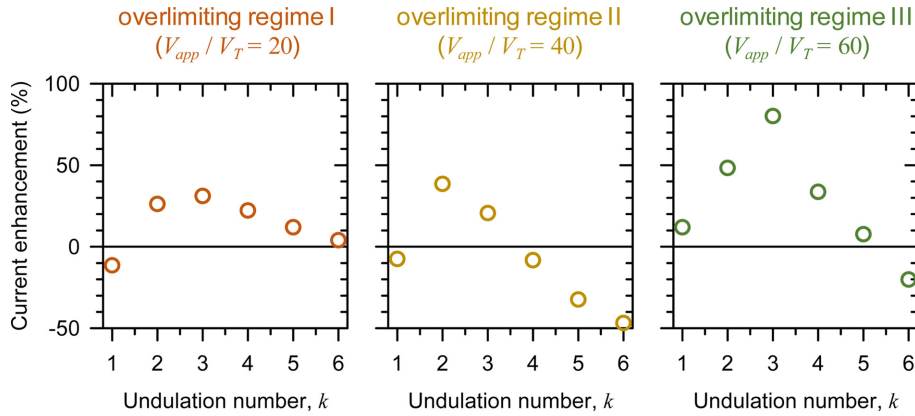


Fig. 6. Current enhancement by undulated ion-selective surface where $\tilde{A} = 0.1$ for all cases.

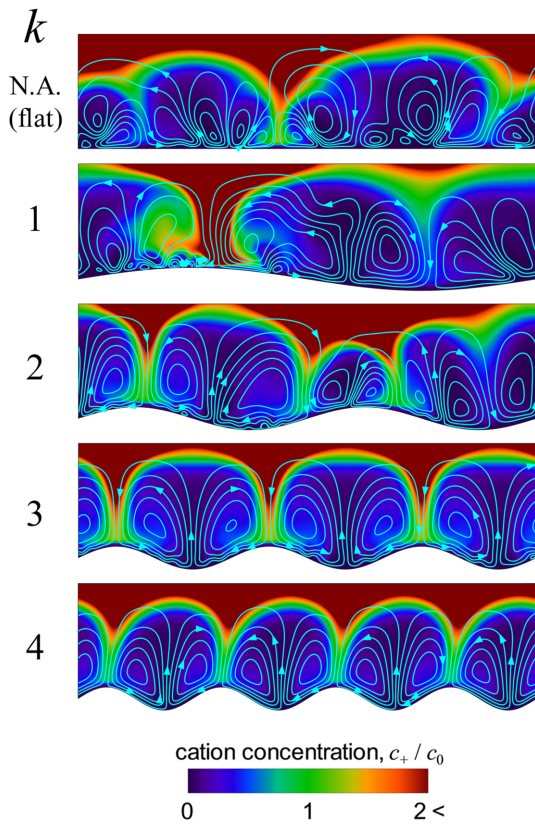


Fig. 7. Concentration profiles and flow streamlines with various undulation number k where $\tilde{A} = 0.1$ except for first figure.

파수의 Fourier 성분이 Dukhin's mode에 의해 억제되었기 때문이다. 그러나 $k < 3$ 인 경우, Dukhin's mode에 의한 Fourier 성분의 선택적 제한은 유효하지 않다. Fig. 7은 $\tilde{V}_{app} = 60$ 일 때 $\tilde{A} = 0$ 인 경우와, $\tilde{A} = 0.1$ 이고 각각 $k = 1, 2, 3, 4$ 인 경우의 전기와류를 보여 준다. $k = 3, 4$ 인 경우, Dukhin's mode가 우세하지만, $k = 1$ 인 경우 Rubinstein's mode가 우세하게 되어 전기와류는 혼돈 형태를 나타 내게 된다. $k = 2$ 인 경우 Dukhin's mode와 Rubinstein's mode가 비슷한 크기로 존재하게 되며, 혼돈과 안정적 전기와류의 중간 (intermediate)인 다중 크기 전기와류가 형성된다. $k = 2$ 일 때의 와류는 다중 크기의 특성을 지니나 와류의 위치는 고정된 안정적 전 기와류에 해당된다. 따라서 Dukhin's mode에 의한 전기와류의

Fourier 성분 제한은 파상형 표면의 곡률 및 진폭이 일정 수준을 넘 어야만 발현되는 것으로 풀이된다.

4. 결 론

본 연구에서는 이온 선택성 표면의 구조와 전기와류 간의 상호작용을 연구하였다. 이온 선택성 표면의 파상형 구조는 Dukhin's mode로서 전기와류 생성에 기여함으로써, Rubinstein's mode와 경쟁에 놓이는 생성 기작을 제공해준다. 파상형 구조는 과한계 영역 으로의 전이 전압을 낮춰주며, 혼돈계인 과한계 영역 III에서 비선 형적으로 전류를 증가시켜준다. 동역학적인 측면에서, 파상형 구조 의 전기와류에 대한 기여는 Rubinstein's mode에서 발생하는 비효 율적 혼합의 원인인 고주파수의 Fourier 성분을 배제하여 시스템의 혼합 효율을 상승시키는 것으로 결론 내릴 수 있다. 결론적으로, 파 상형 구조는 이온 선택성 이동현상 시스템(전기투석, 화학전기 등) 에 대하여 에너지 효율적인 핵심 기작으로 활용 가능할 것이다.

감 사

이 논문은 2019학년도 제주대학교 교육·연구 및 학생지도비 지 원에 의해서 연구되었습니다.

사용기호

- A : undulation amplitude of ion-selective surface [m]
- \tilde{A} : dimensionless undulation amplitude
- c_0 : initial concentration [mol/m³]
- c_+ : cation concentration [mol/m³]
- \tilde{c}_+ : dimensionless cation concentration
- c_- : anion concentration [mol/m³]
- \tilde{c}_- : dimensionless anion concentration
- D_+ : cation diffusivity [m²/s]
- D_- : anion diffusivity [m²/s]
- D : diffusivity [m²/s]
- F : Faraday constant [C/mol]
- k : undulation number of ion-selective surface
- L : height of numerical domain [m]

N	: Donnan concentration [mol/m ³]
\tilde{N}	: dimensionless Donnan concentration
p	: pressure [Pa]
\tilde{p}	: dimensionless pressure
R	: gas constant [J/mol/K]
T	: Temperature [K]
Sc	: Schmidt number
t	: time [s]
\tilde{t}	: dimensionless time
\mathbf{u}	: flow field [m/s]
$\tilde{\mathbf{u}}$: dimensionless flow field
V_{app}	: applied voltage [V]
\tilde{V}_{app}	: dimensionless applied voltage
V_T	: thermal voltage scale [V]
W	: width of numerical domain [m]
\tilde{W}	: dimensionless width of numerical domain
x, y	: positions in the Cartesian coordinate system [m]
\tilde{x}, \tilde{y}	: dimensionless positions in the Cartesian coordinate systems
$\Delta\tilde{t}_{comp}$: dimensionless stepsize
ε	: electrical permittivity [F/m]
ϕ	: electrical potential [V]
$\tilde{\phi}$: dimensionless electrical potential
κ	: electrohydrodynamic coupling constant
$\tilde{\lambda}_D$: dimensionless Debye length
μ	: viscosity [Pa·s]
ρ	: density [kg/m ³]

References

- Schoch, R. B., Han, J. and Renaud, P., "Transport Phenomena in Nanofluidics," *Rev. Mod. Phys.*, **80**(3), 839-883(2008).
- Probstein, R. F., *Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction*. 2nd ed., Wiley, Hoboken, NJ(2005).
- Rubinstein, I. and Zaltzman, B., "Electro-Osmotically Induced Convection at a Permselective Membrane," *Phys. Rev. E*, **62**(2), 2238-2251(2000).
- Rubinstein, I. and Zaltzman, B., "Electro-osmotic Slip of The Second Kind and Instability in Concentration Polarization at Electrodiagnosis Membranes," *Math. Models Methods Appl. Sci.*, **11**(2), 263-300(2001).
- Rubinstein, I. and Zaltzman, B., "Extended Space Charge in Concentration Polarization," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **159**(2), 117-129(2010).
- Kim, S. J., Wang, Y.-C., Lee, J. H., Jang, H. and Han, J., "Concentration Polarization and Nonlinear Electrokinetic Flow near a Nanofluidic Channel," *Phys. Rev. Lett.*, **99**(4), 044501(2007).
- Rubinstein, S. M., Manukyan, G., Staicu, A., Rubinstein, I., Zaltzman, B., Lammertink, R. G. H., Mugele, F. and Wessling, M., "Direct Observation of a Nonequilibrium Electro-Osmotic Instability," *Phys. Rev. Lett.*, 101(23), 236101(2008).
- Cho, I., Kim, W., Kim, J., Kim, H.-Y., Lee, H. and Kim, S. J., "Non-Negligible Diffusio-Osmosis Inside an Ion Concentration Polarization Layer," *Phys. Rev. Lett.*, **116**(25), 254501(2016).
- Kwak, R., Pham, V. S., Lim, K. M. and Han, J., "Shear Flow of an Electrically Charged Fluid by Ion Concentration Polarization: Scaling Laws for Electroconvective Vortices," *Phys. Rev. Lett.*, **110**(11), 114501(2013).
- Dydek, E. V., Zaltzman, B., Rubinstein, I., Deng, D. S., Mani, A. and Bazant, M. Z., "Overlimiting Current in a Microchannel," *Phys. Rev. Lett.*, **107**(11), 118301(2011).
- Pham, V. S., Li, Z., Lim, K. M., White, J. K. and Han, J., "Direct Numerical Simulation of Electroconvective Instability and Hysteretic Current-voltage Response of a Permselective Membrane," *Phys. Rev. E*, **86**(4), 046310(2012).
- Druzgalski, C. L., Andersen, M. B. and Mani, A., "Direct Numerical Simulation of Electroconvective Instability and Hydrodynamic Chaos Near An ion-selective surface," *Phys. Fluids*, **25**(11), 110804(2013).
- Demekhin, E. A., Nikitin, N. V. and Shelistov, V. S., "Direct Numerical Simulation of Electrokinetic Instability and Transition to Chaotic Motion," *Phys. Fluids*, **25**(12), 122001(2013).
- Davidson, S. M., Andersen, M. B. and Mani, A., "Chaotic Induced-Charge Electro-Osmosis," *Phys. Rev. Lett.*, **112**(12), 128302(2014).
- Mareev, S. A., Butylskii, D. Y., Pismenskaya, N. D., Larchet, C., Dammak, L. and Nikonenko, V. V., "Geometric Heterogeneity of Homogeneous Ion-exchange Neosepta Membranes," *J. Membrane Sci.*, **563**, 768-776(2018).
- Pundik, T., Rubinstein, I. and Zaltzman, B., "Bulk Electroconvection in Electrolyte," *Phys. Rev. E*, **72**(6), 061502(2005).
- Chang, H. C., Demekhin, E. A. and Shelistov, V. S., "Competition Between Dukhin's and Rubinstein's Electrokinetic Modes," *Phys. Rev. E*, **86**(4), 046319(2012).
- de Valena, J., J6gi, M., Wagterveld, R. M., Karatay, E., Wood, J. A. and Lammertink, R. G. H., "Confined Electroconvective Vortices at Structured Ion Exchange Membranes," *Langmuir*, **34**(7), 2455-2463(2018).
- Rubinstein, I. and Zaltzman, B., "Equilibrium Electroconvective Instability," *Phys. Rev. Lett.*, **114**(11), 114502(2015).
- Druzgalski, C. and Mani, A., "Statistical Analysis of Electroconvection Near an Ion-selective Membrane in the Highly Chaotic Regime," *Phys. Rev. Fluids*, **1**(7), 073601(2016).
- Karatay, E., Druzgalski, C. L. and Mani, A., "Simulation of Chaotic Electrokinetic Transport: Performance of Commercial Software Versus Custom-built Direct Numerical Simulation Codes," *J. Colloid Interface Sci.*, **446**, 67-76(2015).
- Davidson, S. M., Wessling, M. and Mani, A., "On the Dynamical Regimes of Pattern-Accelerated Electroconvection," *Sci. Rep.*, **6**, 22505(2016).
- Rubinstein, I. and Shtilman, L., "Voltage Against Current Curves of Cation Exchange Membranes," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **75**(0), 231-246(1979).
- Abu-Rjal, R., Prigozhin, L., Rubinstein, I. and Zaltzman, B., "Equilibrium Electro-convective Instability in Concentration Polarization: The Effect of Non-equal Ionic Diffusivities and Longitudinal Flow," *Russ. J. Electrochem.*, **53**(9), 903-918(2017).
- Kim, S. J., Song, Y.-A. and Han, J., "Nanofluidic Concentration Devices for Biomolecules Utilizing Ion Concentration Polarization: Theory, Fabrication, and Applications," *Chem. Sov. Rev.*, **39**(3), 912-922(2010).
- Masliyah, J. H. and Bhattacharjee, S. *Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena*. Wiley, Hoboken, NJ(2006).