

<응용기술논문>

DOI <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-C.2015.3.4.249>

ISSN 2288-3991(Online)

[특집섹션: 한국기계연구원 주요사업 창의과제]

단일 이온 인식형 이송 제어 기능성 나노채널 기술

김정환*** · 이응숙*** · 황경현* · 유영은*** · 윤재성***

* 한국기계연구원 나노공정연구실, ** 과학기술연합대학원대학교 나노메카트로닉스공학

Functional Nanochannels to Control Ion Transportation with Monomolecule Selectivity

Jeong Hwan Kim^{***}, Eung-Sug Lee^{*}, Kyung-Hyun Whang^{*}, Yeong-Eun Yoo^{***†} and Jae-Sung Yoon^{***}

* Department of Nano Manufacturing Technology, Korea Institute of Machinery and Materials

** Department of Nano-mechatronics, Korea University of Science and Technology (UST)

(Received January 27, 2015 ; Revised September 11, 2015 ; Accepted September 11, 2015)

Key Words: Nano Structure(나노 구조), Functional Nano Channel(기능성 나노 채널), Artificial Ion Channel (인공 이온 채널), Aquaporin(아쿠아포린)

초록: 이온 및 분자 이송제어를 위한 기능성 나노채널의 구현을 통하여 이온/분자의 상대적 크기에 의존하는 기존 분리 및 이송 기술의 선택효율, 투과도, 에너지 소비 측면에서의 기존 분리 기술의 한계를 극복하기 위한 새로운 개념의 분리 기술을 제시 하고자 하였다. 이를 위해 나노채널 플랫폼 가공 기술 개발, 나노채널 표면 기능화 기술 개발 등의 연구를 수행하였으며, 나노채널에 대한 전압인가 및 유량 조절이 가능한 이온이송제어 측정 시스템을 제작하고, 다층 금속 멤브레인을 이용하여 선택적으로 특정 이온(Cl⁻)의 이송을 95% 이상 차단하였다. 본 연구를 통하여 세포막에 존재하며 물분자만을 매우 효율적으로 투과시키는 채널인 아쿠아포린의 기능 및 특성을 모방한 신개념의 분리기술 구현을 위한 기반 기술 개발을 수행하였으며, 향후 지속적인 연구를 통하여 차세대 정수/담수, 휴대형 인공신장, 인공 감각 기관 등의 핵심 기반 기술이 될 것으로 예상된다.

Abstract: Functional nanochannels were fabricated in order to control selective ion transportation with high permeability and low energy consumption. In this research, nanochannel platform fabrication process and surface functionalization process were developed. In addition, selective ion transportation and concentration measurement system was also set-up. By using fabricated multilayer metal membrane with electrical bias, 95% of ion (Cl⁻) was blocked. This developed process is new-conceptual membrane fabrication technology and is expected to be applied to next-generation water purification/desalination, portable artificial kidney, and artificial sense organ.

1. 서 론

최근 세계적으로 수자원 감소 및 오염 등으로 인한 물부족 현상이 심화되고 있으며, 한국도 물 부족 국가로 이미 지정되는 등 수자원 확보는 인류의 당면한 해결 과제 중의 하나이다. 해수 담수화 및 정수 기술은 물부족 해결을 위한 현재의 대표적 기술이며, 분자/이온의 분류가 가능한 분리막은 이를 위한 핵심 소재이다.⁽¹⁾

이러한 물 부족과 함께 에너지 부족은 또 하나의 인류의 당면 문제이다. 특히 환경 보존을 위해 청정

† Corresponding Author, jaesyoon@kimm.re.kr, yeyoo@kimm.re.kr

에너지에 대한 요구가 더욱 커지고 있으며, 이를 위해 지구 온난화의 주 원인으로 언급되고 있는 이산화탄소의 청정 에너지화 뿐만 아니라 지구상에 광범위하게 존재하는 담수/해수 경계에서 삼투압을 활용한 발전도 미래의 에너지원으로 기대되고 있으며, 분자/이온 분리 기능의 분리막 소재는 큰 비중을 차지할 것으로 예상된다.

분리막 기술의 획기적인 발달에도 불구하고 선택성을 위해 매우 작은 크기의 기공 즉 이송 통로를 이용할 수밖에 없으며, 분자/이온 이송은 농도 차이에 의한 확산 현상에 의존하고 있어 항상 농도가 높은 영역에서 낮은 영역으로의 이송만이 가능할 뿐만 아니라 농도 차가 존재하면 항상 이송이 발생하여 농도에 상관없이 원하는 방향으로 필요한 경우에 만의 제어된 형태의 이송은 불가능하다.

이에 대한 근본적인 해결 방안으로 생체막의 기능 및 특성을 모사한 기능성 나노채널에 의한 분리 기술을 고려할 수 있다.⁽²⁻⁴⁾ 생체막에 존재하는 이온 채널 혹은 수송체의 경우 이온이나 분자를 크기 및 표면 특성에 의해 매우 효율적으로 통과시키거나 차단할 수 있으며, 생체 에너지를 소비하여 농도가 낮은 영역에서 높은 영역으로 물질을 능동적으로 이송하여 신경 신호 전달, 전기적 특성을 띄는 이온 물질의 저장/방출에 의한 축/방전 및 신체 항상성 조절 등의 기능을 수행하고 있다. 이러한 기능을 구현할 수 있는 기능성 나노채널 분리막 기술의 개발은 분자/이온의 분리 및 이송에 적용하여 차세대 정수/담수, 휴대형 인공신장, 인공 감각 기관 등으로의 적용이 가능하여 광범위하고 막대한 기술적, 산업적 파급 효과가 기대된다.

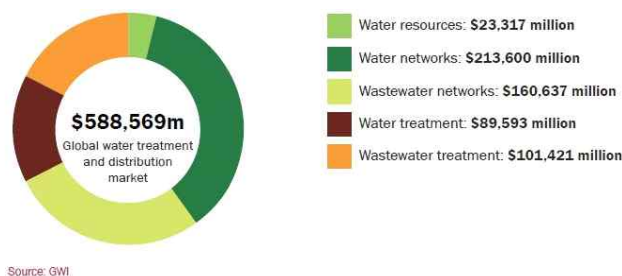
본문에서는 문헌 조사를 통해 국내외 수처리 시장 현황 및 기술동향을 살펴보고자 한다. 또한 생체막의 기능 및 특성을 모방하여 이온/분자 이송의 효율적 제어가 가능한 이온 인식형 기능성 나노채널 개발을 위한 기반 연구 수행 결과를 제시하였다.

2. 국내외 수처리 시장 및 기술 동향

인구 증가 및 산업 발전 등에 의해 물수요는 지속적으로 증가하고 있으며, 이러한 물 수요는 인구 증가에 비해 더 가파르게 증가하고 있다. 더욱이 최근 세계적으로 수자원 감소 및 오염 등으로 인하여 물 부족 현상은 더욱 심화되고 있을 뿐만 아니라, 물 부족 현상이 지역적으로 큰 차이를 보이고 있다. 일반적으로 중동 지역과 같은 사막지역이나 아프리카 등과 같이 정수 및 공급을 위한 인프라 구축이 취약한 저소득 국가에서 더 심각하게 발생하고 있다.⁽¹⁾

세계의 물관련 시장의 규모는 2014년 현재 5,800억불 (약 600조원) 이상으로 분석되고 있으나 물 관련 시장의 많은 부분은 수처리를 위한 토목 및 물의 배급 등에 관련된 유틸리티(Utility) 관련 시장으로, 실제 수처리 장치 관련 시장은 50조원 규모로 형성되어 있다. 이러한 수처리 장치 관련 시장은 대부분 현재까지 가장 경제적인 수처리 기술이라 할 수 있는 응집, 여과 및 침전에 의한 것으로, 분리막에 의한 시장의 약 10여배에 달하는 막대한 규모이다.⁽¹⁾

현재 대표적 분리막 기술인 역삼투압 막의 경우 1톤의 물을 생산하기 위해서는 4kWh의 전력이 필요한 것으로 분석 되고 있으며, 물 비용은 설치 시기 및 운영 지역에 따라 많은 편차가 있으나, 대략 1



Source: GWI

Fig. 1 Worldwide Water Market⁽¹⁾

USD/m³ 인 것으로 보고되고 있다. 현재 전통적인 정수 방법에 의한 물 비용이 국내의 경우 0.4 USD/m³ 임을 고려할 때, 분리막에 의한 수처리 비용을 획기적으로 감소시킬 수 있는 기술은, 급격한 성장이 예상되는 분리막 시장을 위한 핵심 기술임을 알 수 있다.

상술한 바와 같이 분리막 기술 관련하여 투수율 및 에너지 효율 향상을 위한 다양한 연구 수행으로 지속적인 성능 개선이 이루어져 왔으나, 최근 한계 성능에 도달한 것으로 보고되고 있다. 특히 역삼투압 분리막의 경우 물 분자의 이송이 확산에 의해서 이루어지며, 막의 구조 및 이송의 특성에 의해 직진성의 이송이 이루어지지 못하고 복잡한 경로를 형성하여 분리에 소요되는 압력이 크게 증가하게 되는데, 이로 인한 유동 저항 및 에어지 소비 증가가 주요한 문제이다. 이를 해결하기 위해 분리막의 두께를 지속적으로 감소시켜 왔으나, 최근 역삼투압 막의 두께가 50nm에 근접하고 있어, 향후 역삼투압 막의 추가적인 효율향상은 어려운 것으로 분석되고 있다.

역삼투압 등 기존의 분리막 기술의 한계를 획기적으로 해결하기 위해서는 새로운 개념의 이온 및 분자 이송기술 개발이 필요하며, 이를 위한 대표적 모델로는 그 구조 및 원리 규명으로 2003년도 노벨상 수상의 대상이기도 하였던, 생체막에 존재하는 아쿠아포린(Aquaporin)이 있다.⁽⁵⁾ 아쿠아포린은 이온채널/수송체(Ion channel/transporter)이자 물 채널(Water channel)로서, 현 분리막 대비 수십 배의 투수성을 보이는 것으로 보고되고 있어, 공학적으로 활용되는 경우 현 기술의 한계를 획기적으로 극복할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 획기적인 저항 및 구동 압력 감소로 인해 전통적인 역삼투압 분리막을 적용하는 경우 대비 70 ~ 80%의 에너지 절감이 가능한 것으로 보고되었다.⁽⁶⁾

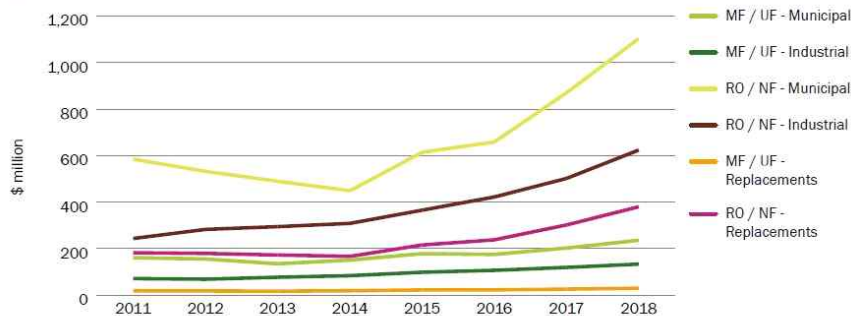


Fig. 2 Worldwide membrane Market ⁽¹⁾

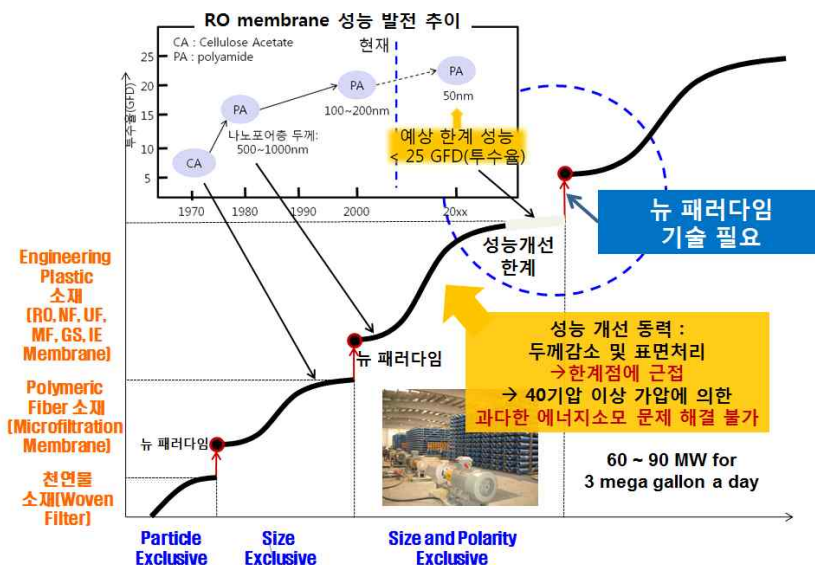


Fig. 3 Membrane technology development and needs for post-RO membrane technology

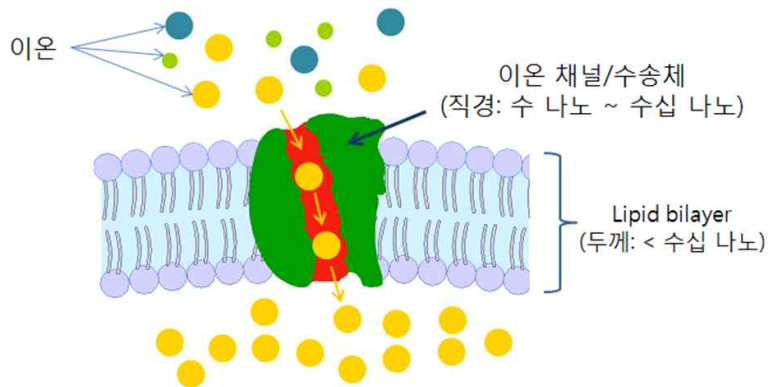


Fig. 4 Schematic illustration of Aquaporin in cell

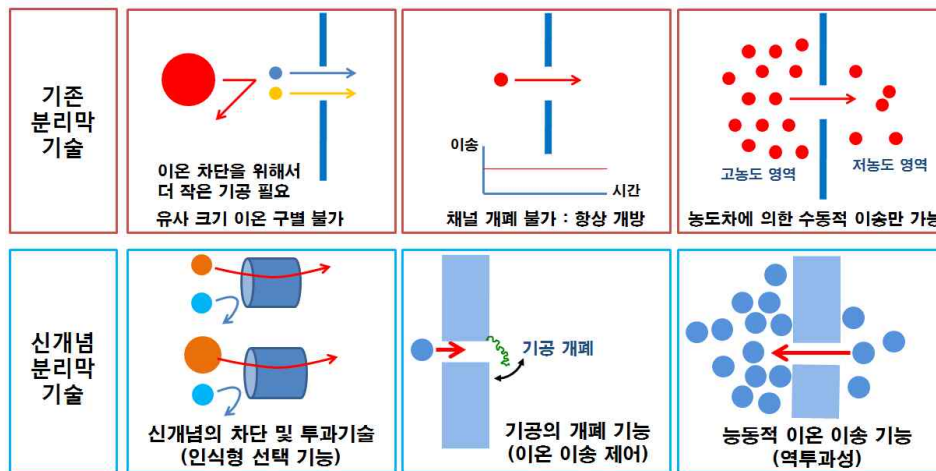


Fig. 5 Limit of current membrane technology and new-conceptual membrane technology

또한 기존 분리막 기술은 유사 크기 이온을 구별해 선택적으로 차단할 수 없을 뿐만 아니라 분리막의 기공이 항상 개방되어 이송제어가 불가능하다. 게다가 농도차에 의한 확산(Diffusion)에 의해 고농도 영역에서 저농도 영역으로의 수동적 이온 이송만 발생한다. 이러한 특성 때문에 에너지 소비가 증가되고, 생산성이 저하되는 문제가 발생한다. 이를 극복하기 위해서는 이온의 크기에 의존하지 않는 대상 이온 물질에 특성화된 분리가 가능한 이온 인식형 선택적 투과가 가능한 분리막 기술이 필요하다. 또한 이온 이송을 필요에 따라 허용하거나 차단할 수 있는 기공 개폐 기술 및 이온을 저농도 영역에서 고농도 영역으로의 이송할 수 있는 능동 이온 이송 기술 개발이 필요하다. 이러한 신개념의 분리막 기술은 유동 저항을 감소시켜 여과 생산량을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라, 에너지 소모를 감소시키고, 이온의 분리 정밀도 또한 향상시킬 것으로 예상된다. 게다가 기존 분리막의 단순 분리 기능을 뛰어넘어 이온의 저장 및 흐름을 제어함으로써, 능동 소자로서의 응용이 가능해질 것으로 예상된다.

3. 기능성 나노채널 가공 및 표면 기능화 기술 개발 결과

본 연구에서는 이온 이송 제어 기능성 나노채널 제작을 위해 나노채널 플랫폼 가공 기술 개발, 나노채널 표면 기능화 기술 개발 등의 연구를 수행하였으며, 이를 통하여 Fig. 5 와 같이 고분자/산화물 기반에 표면 금속층을 코팅하여 선택적 이온 투과가 가능한 분리막 응용 능동 소자를 개발하고자 하였다. 먼저 나노채널 플랫폼 가공을 위해 양극산화 알루미늄(Anodic Aluminum Oxide; AAO) 나노 기공을 이용하여, 여기에 자외선 경화수지를 코팅 및 주입 한 후, 경화조건을 조절함으로써 2nm급 크랙을 제작

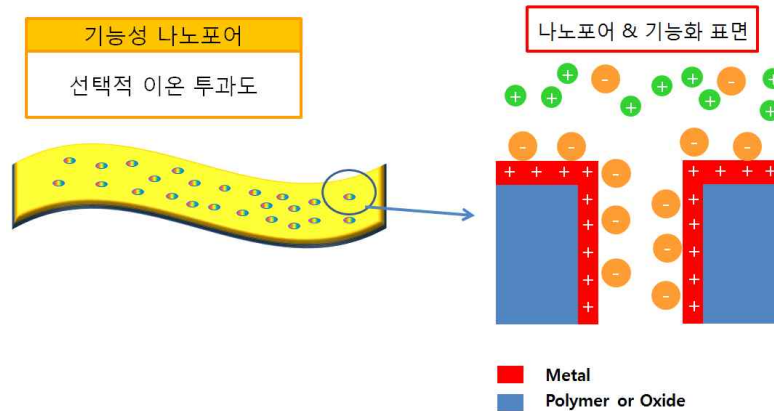


Fig. 5 Schematic design of functional nanochannels

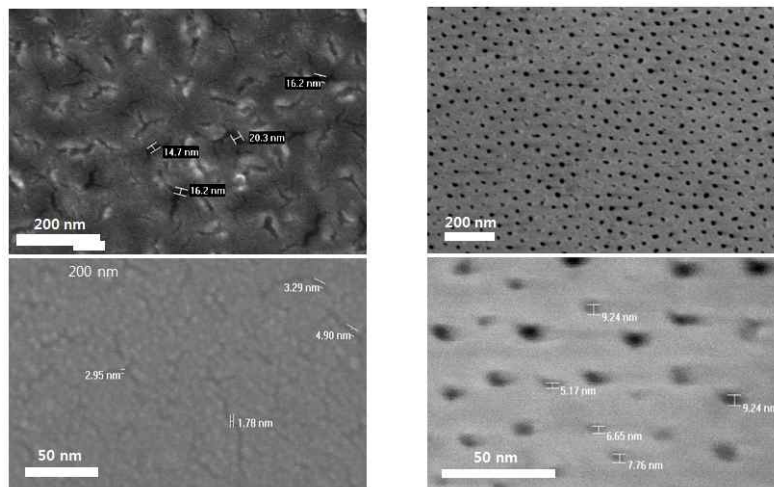


Fig. 6 Nanochannels fabricated by using UV resin coating(left) and ALD Al₂O₃ coating(right)

하였다. 또한 양극산화 알루미늄에 진공 박막 증착인 원자층 증착법(Atomic layer deposition; ALD)을 통해 산화알루미늄(Al₂O₃) 박막을 코팅하여 나노기공의 크기를 5nm까지 축소하였다. Fig. 6 은 자외선 경화수지 및 산화알루미늄 코팅을 통해 제작한 나노기공 제작 결과를 보여준다.

이 외에도 나노포어 플랫폼 가공을 위해 여러 공정기술을 개발하고 있다. 한 예로, 블록공중합체(Block-copolymer) 자기조립 거동을 이용하여 polystyrene-b-poly(acrylic acid) (PS-b-PAA) 블록공중합체에 poly(ethylene oxide) (PEO) 단일 중합체를 첨가한 후, 스핀코팅(Spin Coating) 공정과 어닐링(Annealing) 과정을 통해서 박막을 제조하고 그 후 PEO를 박막에서 제거하여, 대면적에 걸쳐 균일한 크기와 규칙적인 패턴을 갖는 나노채널을 제조하였다.

또한 양극산화 알루미늄에 최적화된 나노입자를 주입 공정을 통해 나노채널 제작하는 방법도 고안하였다.

다음으로 나노채널 표면의 기능화를 위해, 펩타이드(Peptide)를 이용한 표면 양성화 공정 및 산화알루미늄(Al₂O₃) 코팅을 이용한 표면 친수화 공정을 고안하였다. 먼저 나노채널 내부 표면에 펩타이드를 부착할 경우 표면 양성화를 통해 음이온이 선택적으로 투과된다. 또한 산화알루미늄 박막을 원자층 증착법을 이용해 약 2nm 두께로 코팅하여 Fig. 7 과 같이 Polytetrafluoroethylene (PTFE)의 소수성 표면을 친수성 표면으로 전환하였다.

본 연구를 통해 제작한 기능성 나노채널의 이온투과/차단 특성실험을 수행하기 위해 Fig. 8 과 같이 전압인가 및 유량조절이 가능한 이온이송제어 측정 시스템을 제작하였으며, 개별 이온의 농도를 측정할 수 있는 전극을 이용하여 멤브레인 통과 전/후 용액의 전도도 뿐만 아니라 Cl⁻ 등의 특정 이온 농도를 정밀하게 측정하였다.

본 연구에서 제작된 고분자 공중합체 (Block copolymer; BCP) 멤브레인 및 상용 PTFE 멤브레인 등에 대해서, 상술한 금속 박막을 증착 공정을 이용하여 전기적 기능층을 제작하였으며, 여기에 전기장을 인가하여 이온 수용액의 투과 특성을 실험하였으며, Fig. 9 와 같이 투과 전후의 용액 전기 전도도를 측정 한 결과, 아래와 같이 약 3~8 %의 전도도 감소를 확인하였다.

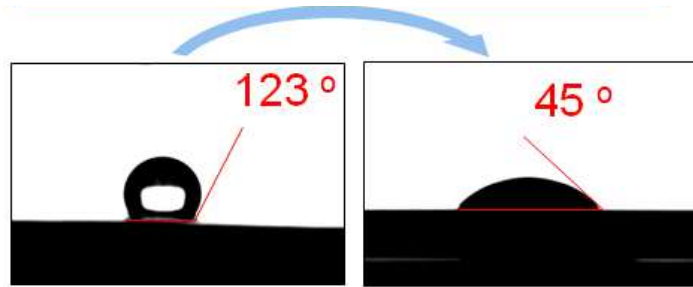


Fig. 7 Hydrophilic coating on hydrophobic PTFE membrane

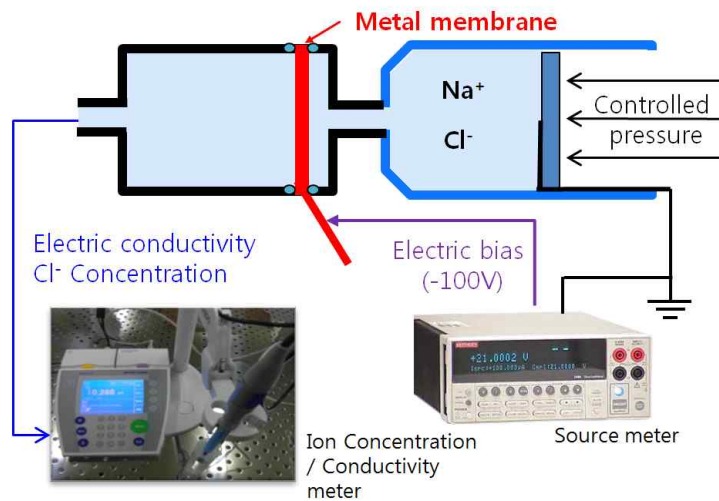


Fig. 8 Selective ion transportation and concentration measurement system

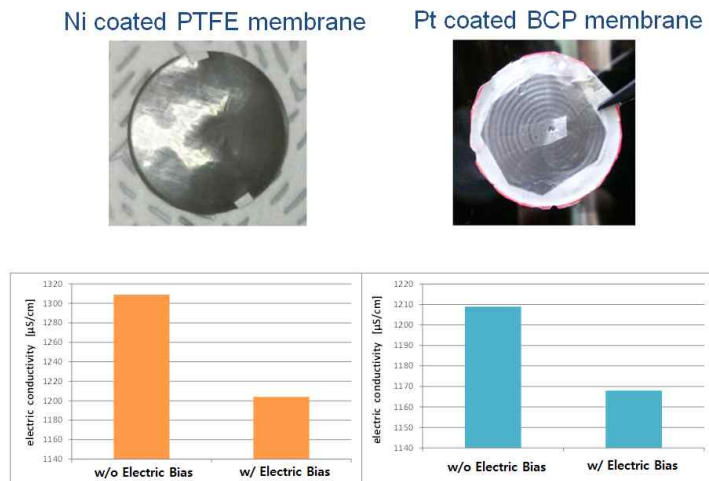


Fig. 9 Variation in electrical conductivity of transported liquid through fabricated conductive membranes without and with electrical bias

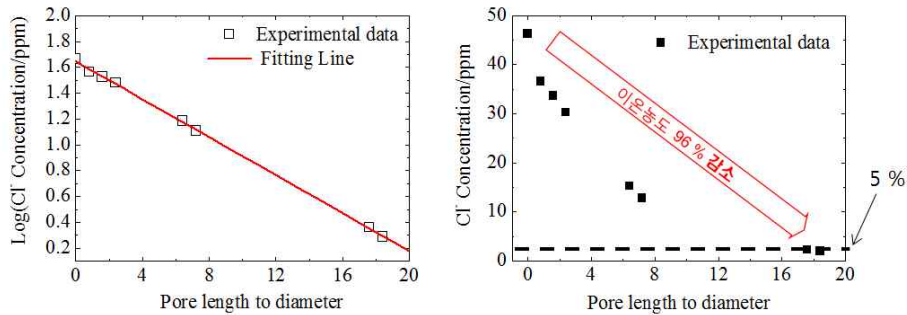


Fig. 10 Variation in chlorine ion(Cl⁻) concentration according to ratio of nanopore length to diameter

상기 결과를 바탕으로, 다층의 멤브레인(stack)을 모사한 실험을 수행하였으며, 그 결과 Fig. 10 과 같이 전기장 인가시 적절한 포어길이/직경 비에 대해서 특정 이온(Cl⁻)에 대해 선택적으로 95% 이상 이송 차단이 가능함을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 이온 및 분자 이송제어를 위한 기능성 나노채널의 구현을 통하여 이온/분자의 상대적 크기에 의존하는 기존 분리 및 이송 기술의 선택효율, 투과도, 에너지 소비 등에서의 한계를 극복한 새로운 분리막 기술을 제시 및 개발하고자 하였다. 이를 위하여 2nm급 나노크랙 및 5nm급 나노채널 제작 기술을 개발하였으며, 표면 기능화를 위해 표면 양성화 및 친수화 공정을 개발하였다. 또한 전압인가 및 유량조절이 가능한 이온이송제어 측정 시스템을 제작하고, 다층 금속 멤브레인을 이용하여 선택적으로 특정 이온(Cl⁻)의 이송을 95% 이상 차단하였다. 본 연구의 개발 기술은 아쿠아포린의 기능 및 특성을 모방하여, 고생산성 및 저에너지 소비의 신개념의 혁신적인 분리막 제작 기술로서, 차세대 정수/담수, 휴대형 인공신장, 인공 감각 기관 등의 기반 기술이 될 것으로 예상된다.

후 기

본 논문은 한국기계연구원 주요사업(NK184D, NK188B)으로 수행된 연구결과입니다.

참고문헌 (References)

- (1) Global Water Intelligence, 2014, "Global Water Market 2015:Meeting the World's Water and Wastewater Needs Until 2018," Media Analytics Ltd., Oxford, pp. 2~31.
- (2) Jirage, K. B., Hulteen, J. C. and Martin, C. R., 1997, "Nanotubule-Based Molecular-Filtration Membranes," *Science*, Vol. 278, pp. 655~658.
- (3) Dekker, C., 2007, "Solid-State Nanopores," *Nature Nanotechnology*, Vol. 2, pp. 209~215.
- (4) Park, H. B., Jung, C. H., Lee, Y. M., Hill, A. J., Pas, S. J., Mudie, S. T., Van Wagner, E., Freeman, B. D. and Cookson, D. J., 2007, "Polymers with Cavities Tuned For Fast Selective Transport Of Small Molecules And Ions," *Science*, Vol. 318, pp. 254~258.
- (5) Agre, P. and MacKinnon, R., 2003, "Membrane Channels," *Advanced Information on the Nobel Prize in Chemistry*, pp. 2~5.
- (6) Global Water Intelligence, 2011, "Global Water Market 2011:Meeting the World's Water and Wastewater Needs Until 2016," Media Analytics Ltd., Oxford, p. 106.