

자발 구동형 종이 펌프를 이용한 종이 전기화학 센서

Si Hiep Hua¹ · 김치관¹ · Duc Cuong Nguyen¹ · 김용신^{1,+}

Paper-based Electrochemical Sensor Using a Self-operated Paper Pump

Si Hiep Hua¹, Chikwan Kim¹, Duc Cuong Nguyen¹, and Yong Shin Kim^{1,+}

Abstract

We developed a self-operated paper pump that can maintain a nearly constant flow rate of an aqueous solution along a paper strip channel in paper-based analytical devices (PADs). The quasi-stationary flow rate was controlled by increasing the cross-sectional channel area (capillary force) using a fan-shaped absorption pad coupled with a paper strip channel. The flow rate is regulated by varying the fan angle of the circular absorbing pad. Furthermore, the flow rate can be increased by furnishing a hollow cavity at the center of a conventional paper strip channel. The rate was regulated by varying the length of the hollow paper channel in the flow rate range of 5.1–26.4 mm/min. As a preliminary work, a paper-pump-coupled PAD was fabricated, and its CV detection capability was evaluated for the redox reaction of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{+4/+3}$. The combination of a paper pump with a PAD resulted in an ideal CV curve with a higher limiting current and faster response time. These results are interpreted well by the Levich equation, which suggests that the paper pump is a very useful component in paper-based sensors.

Keywords: Paper-based electrochemical sensor, Paper pump, CV measurement, PAD

1. 서 론

현재 미소유체(microfluidic) 소자는 나노소재 합성, 단백질 및 DNA 분석과 같은 다양한 연구 분야에서 사용되고 있다[1-3]. 미소유체 기술은 소량의 시약을 사용하므로 반응 시스템을 소형화 하는 것이 가능하고 반응 시간 줄일 수 있다는 장점을 가진다. 일반적으로 실리콘, 유리, polydimethylsiloxane (PDMS) 고분자와 같은 물질들이 미소유체 소자를 만들기 위해 사용되고, 일반적으로 소자를 작동하기위해서 원하는 유체 흐름 제어가 필요하여 펌프와 같은 추가적인 기구가 추가적으로 이용된다[4].

최근 미소유체 기술에 종이를 사용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 친수성 특성을 가지는 종이는 모세관 힘(capillary force)을 이용하여 수용액을 자발적으로 흡수하는 특성을 가지고 있어서 자발적인 시료 운송이 가능하여 유체 이동을 위하여 추가적인 외부 장비가 필요하지 않다. 또한, 종이는 값이 싸고, 소량

시료를 이용하여 분석이 가능하고, 빠른 분석이 가능하다는 장점으로 인하여 단순한 유체 흐름 소자를 제작하는 목적에 있어서 기존에 널리 사용되는 유리와 PDMS와 비교하여 큰 경쟁력을 가진다[5,6]. 특히 미소유체 종이 소자는 보다 저렴하고 간편하게 현장진단 테스트를 수행하는 용도에서 큰 강점을 지닌다.

종이 위에 유체가 흐를 수 있는 채널을 형성시키는 대표적인 방법으로 감광성 수지(photoresist)를 이용하는 포토리소그래피 방법[7,8]과 소수성 왁스를 인쇄하는 방법[9] 등이 사용된다. 포토리소그래피 방법은 유체 흐름 채널의 형태가 디자인된 마스크를 준비하여 감광성 수지를 흡수시킨 종이 위에 올리고 자외선을 조사하여 선택적으로 감광성 수지를 제거하는 방법으로 형상을 제조한다. 반면에 왁스 인쇄법은 전용 프린터를 이용하여 종이 위에 소수성 왁스를 인쇄한 이후에 열처리 공정을 이용하여 왁스가 종이 내부로 침투시켜서 유체 이동 채널을 형성한다. 왁스 인쇄법은 포토리소그래피 방법과 비교하여 간편하게 대면적 형상을 손쉽게 제조할 수 있다는 장점을 갖는다.

종이 기반 미소유체 소자에 이용되는 측정 방법으로는 비색법(colorimetry)이 널리 활용되고 있다[10-12]. 또한 전기화학식 측정법을 종이 기반 미소유체 소자에 적용해 글루코스, 요산, 젖산과 같은 물질들을 분석한 사례가 소개되었는데 이러한 전기화학식 측정을 통한 분석은 낮은 농도의 물질까지 고감도로 검출해 낼 수 있다는 장점이 있다[13]. 최근에는 전기화학식 측정법을 적용한 다양한 종이 기반 소자들에 대한 연구가 수행되었다[14-20].

¹한양대학교 응용화학과(Department of Applied Chemistry, Hanyang University

55 Hanyangdaehak-ro, Sangnok-gu, Ansan, Kyeonggi-do, 426-791, Korea

⁺Corresponding author: yongshin@hanyang.ac.kr

(Received: Apr. 18, 2024, Accepted: May. 2, 2024)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://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.

직사각형 형태의 다공성 스트립 종이에서 시간에 따른 수용액의 이동 거리 $l(t)$ 는 다음의 Lucas-Washburn 식으로 설명할 수 있다[21].

$$l(t) = 2 \sqrt{\frac{k_s \gamma \cos \theta}{\phi \mu r_m}} \sqrt{t} \quad (1)$$

여기에서 k_s 는 다공성 물질의 표면 투과도, γ 는 표면장력, θ 는 물질과 액체 간의 접촉각, ϕ 는 물질의 다공성, μ 는 용액의 점도, r_m 은 기공의 평균 반지름을 의미한다. 이 식은 유체의 흐름 속도는 시간이 갈수록 점차적으로 느려짐을 보여준다. 최근에 Lopez 그룹에서 유체가 흐르는 직사각형 형태의 종이 채널 끝에 부채꼴 형상의 종이 흡수 패드를 연결하여 수용액의 흐름 거동을 관찰하였다. 그 결과 유체가 점차적으로 채널 단면적이 넓어지는 흡수 패드 영역에 도달한 이후부터 유체 흐름 속도가 감소하지 않고 일정한 속도로 지속되는 유사-등속흐름(quasi-stationary flow) 거동을 관측하였다[22]. 근사 조건에서 등속 흐름 속도 q 는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$q \approx \frac{k_i d P_c}{\mu L_r} \quad (2)$$

이때 k_i 는 내부 투과도, P_c 는 모세관 압력, μ 는 용액의 점도, d 와 L_r 은 각각 유체 흐름 채널의 폭과 길이이다. 이 결과 식에 따르면 등속 유체 속도는 종이 채널 형상을 이용하여 제어할 수 있음을 보여준다. 또한, 최근에 종이기반 유체 소자에서 종이 채널 내부에 종이가 제거된 중공(hollow) 종이 채널을 사용하면 유체 이동 속도가 증가된다는 확인되었다[23]. 이러한 현상은 유체 채널 내부에 존재하는 빈 공간을 따라 유체 흐름 저항력이 없는 상태에서 유체가 빠르게 흐르는 원리를 이용한 것으로 이해된다. 이러한 빠른 흐름 속도를 가지는 중공 채널을 이용한 전기화학 측정법을 적용된 종이기반 유체 소자도 성공적으로 제작되었다[24].

본 연구에서는 일정하고 빠른 유체 흐름이 가능한 종이기반 유체 소자를 고안하기 위하여 다양한 형상을 가지는 부채꼴 흡수 패드와 중공 구조를 가지는 채널에 대한 유체 흐름 특성을 탐구하여 새로운 종이기반 자발 구동형 펌프 소자를 제안하였다. 이렇게 고안된 종이 펌프의 유용성을 보여주기 위하여 전기화학 측정이 가능한 종이기반 분석 소자(paper-based analytical device, PAD)에 종이 펌프를 결합하여 전기화학 활성물질에 대한 순환 전압-전류법(cyclic voltammetry, CV)을 이용한 검출 실험을 성공적으로 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1. 재료 및 시약

셀룰로스 종이는 Fisher Scientific사의 Whatman grade #1 여

과지를 사용하였다. Phosphate buffer solution(pH 7.2)과 potassium hexacyanoferrate(II) trihydrate[$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$], cyclohexanone은 Sigma-Aldrich 회사의 제품을 구매하였다. Phenol red, potassium chloride(KCl), acetone은 Junsei사의 제품을, potassium ferricyanide[$K_3Fe(CN)_6$]는 Daejung사의 제품을 사용하였다. Blue food dye는 Badia사의 FD&C Blue #1을 사용하였고, 100 및 50 μm 두께의 PET (polyethylene terephthalate) 필름은 SKC 제품을 사용하였다.

2.2. 종이 소자 제작 공정 기술

CorelDraw X4 소프트웨어를 사용하여 제작에 사용되는 소재 들을(종이, PET 필름, 코팅 필름) 원하는 형태로 디자인하였다. 제작된 도면을 이용하여 레이저 절단기(VSL 2.30, Universal사)를 사용하여 원하는 형태로 시트를 절단하거나, A4 크기의 종이를 이용하여 왁스 프린터(Color Cube 8870 DN, Xerox)를 이용하여 종이 위에 원하는 형상으로 인쇄하였다. 왁스 인쇄된 종이는 130°C로 가열된 가열기에 1분간 올려놓으면 종이 표면에 인쇄된 왁스가 녹아 종이 내부로 스며들어가 유체 채널의 외벽 역할을 수행하는 소수성 영역을 형성하였다. 종이 유체 소자를 제작하기 위하여 원하는 형태로 가공된 종이, PET 필름, 코팅 필름을 정렬 적층한 이후에 100°C 공정 조건에서 라미네이션 장비(Peach 3500, Peach laminating Ltd.)를 이용하여 시트들을 결합시켰다.

2.3. 밀폐형 종이 펌프를 구비한 유체 소자 제작

Fig. 1 (a)와 1 (b)는 제작된 종이 펌프를 구비한 PAD 사진과 중공 종이 채널 위치에서의 소자 단면구조 개요도를 보여준다. 이 소자는 시료 주입구와 연결된 직사각형 스트립 유체 채널에 중공 구조를 형성하고, 스트립 채널은 부채꼴 흡수 종이 패드와 연결된 형태로 제작하였다. 이러한 소자 제작은 위에서 기술한 레이저 절단, 왁스 인쇄, 라미네이션 공정을 이용하여 제작하였다. 시료가 이동하는 스트립 채널은 4 mm 폭과 40 mm 길이를 가지고 흡수 패드는 팬 각도가 90, 180 또는 270°를 가지도록

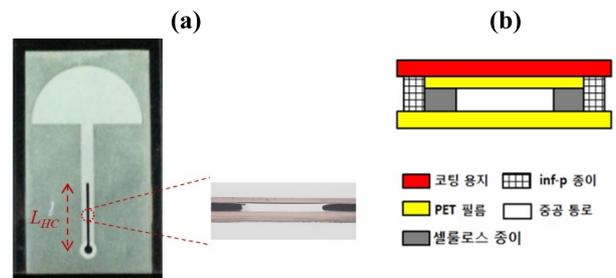


Fig. 1. (a) Picture of a typically fabricated paper-based microfluidic device with a paper pump and (b) a schematic showing its a cross-sectional structure.

제작하였다. 한편 스트립 채널에 1 mm 폭을 가지는 중공 채널을 다양한 길이(10, 20, 또는 30 mm)로 제작하여 실험을 수행하였다.

2.4. 유체의 흐름 특성

유체의 흐름 거동을 확인하기 청색 염료 용액을 소자의 주입구에 공급하고 디지털 카메라를 이용하여 유체가 이동하는 것을 동영상으로 녹화하였다. 이동 거리는 유체가 스트립 채널을 이동한다고 가정하에서 최전단의 경계면을 이용하여 결정하였다. 구체적으로 촬영 동영상을 이용하여 일정한 시간 간격으로 사진으로 저장한 이후에 Image J 소프트웨어를 이용해 용액이 흘러간 면적을 측정하고 이를 거리로 환산하여 흐름속도를 결정하였다. 한편 주입 시료의 헤드 압력은 종이 소자와 주사기에 채워진 용액의 높이를 이용하여 제어하였다.

2.5. 유속 제어용 유체 흐름 종이 소자 제작

전기화학 측정은 일정 전위(CHI802C, CHI)를 이용하여 수행하였고, 이를 위하여 0.5 M KCl 용액에 $K_3Fe(CN)_6$ 와 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 가 각각 0.5 mM 농도가 되도록 제조하였다. 유사-등속흐름 조건에서 유체의 흐름속도에 따른 CV 측정 실험을 위하여 스트립 종이 채널 위에 Pt 전극을 이용하여 작업전극 및 대향전극을 형성하였고, 기준전극은 Ag 전극을 이용해 제조한 Ag/AgCl 전극을 사용하였다[25]. 전극과 종이 유체 채널과의 넓은 접촉면적을 확보하기 위하여 개별 원통형 전선은 열 압착기를 이용해 대략 1 mm 폭을 가지는 리본 형태로 가공한 이후에 종이 소자의 위에 유체가 흐르는 방향과 직각이 되도록 배치하였다. 시료 주입구에 가까운 순서대로 기준전극, 작업전극, 상대전극 순으로 2 mm 간격을 가지도록 정렬하였고, 상대전극은 종이 펌프와 5 mm 간격을 가지도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 종이 펌프의 유체 흐름 거동

스트립 형상의 종이 채널에서의 친수성 유체의 흐름 속도를 제어하기 위하여 부채꼴 모양의 종이 흡수 패드를 구비한 종이 펌프를 제작하였다. Fig. 2 (a)는 반원 모양(팬 각도, $\theta=180^\circ$) 흡수 패드를 이용한 소자에서 녹색 염료 수용액을 이용하여 시간에 따른 자발적인 유체 흐름을 보여주는 결과이다. 아래 쪽에서 용액을 공급하여, 9분 정도까지는 일정한 직사각형 단면을 가지는 스트립 종이 채널을 따라서 유체가 이동하다가 부채꼴 흡수 패드에 도착하면 반원 형상으로 인하여 채널 통로가 점진적으로 확대된다. 반원 흡수 패드에 도착하기 전까지는 동일한 종이 채널을 따라서 이동하므로 유체 이동 속도가 점차적으로 감소하는 현상을 관측하였고, 이는 기존에 알려진 Lucas-Washburn

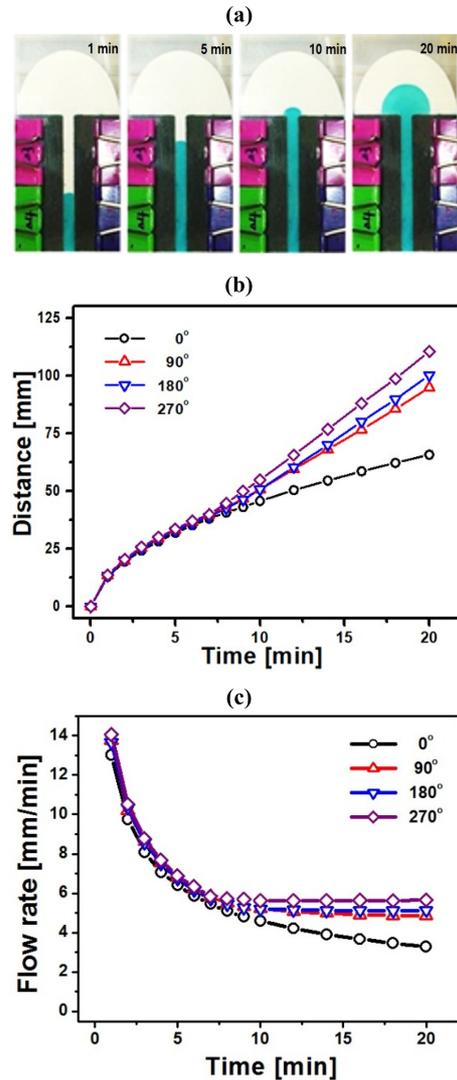


Fig. 2. Flow behavior of the paper pump with the absorbing fan angle (θ) of 0, 90, 180 or 270°: (a) optical images of the device with $\theta=180^\circ$, variations of (b) a travel distance and (c) a flow rate as a function of a flow time.

식으로 설명할 수 있다. 하지만, 흐름 통로가 일정하게 증가하면 종이에 의한 친수성 유체에 작용하는 모세관 힘이 증가하게 되어서 스트립을 통과하는 유체는 더 빠른 이동 속도를 가질 것이다.

흡수 패드의 형상에 따른 유체 이동 속도를 확인하기 위하여 팬 각도를 다르게 하여($\theta=0, 90, 180$ or 270°) 유체 흐름 거동을 관측하였다. Fig. 2 (b)는 네가지 다른 팬 각도를 가지는 종이 펌프에 대한 시간에 따른 이동 거리 변화를 보여주는 결과이다. 일반적으로 측정이 일어나는 스트립 채널에서의 유체 흐름이 중요하므로, 이동 거리는 종이에 흡수된 유체 양을 이용하여 스트립 형상에서의 이동 거리로 환산하여 결정하였다. 시간에 따른 이동 거리 변화에서 9분까지는 동일한 스트립 형상의 종이를 통과하므로 모든 소자에서 유사한 흐름 거동을 보이지만, 9분 이후에는 팬 각도가 큰 소자에서 이동 거리가 더 크

게 증가함을 보여주었다.

시간에 따른 이동 거리 결과로부터 얻어진 평균 이동 속도 변화는 Fig. 2 (c)에서 보여준다. $\theta = 0^\circ$ 인 경우 시간이 경과함에 따라서 평균 속도가 점차적으로 감소하지만, 유체 채널이 확장되는 경우에 속도의 감소가 관측되지 않는 일정한 속도를 유지하는 유사 등속 흐름이 관측되었다. 특히, 등속 속도는 θ 가 커짐에 따라서, 즉 채널의 확장이 커질 수록 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 부채꼴 모양의 흡수 패드를 이용하여 유체의 흐름이 일정한 이동을 구현할 수 있음을 보여준다. 그리고, 이러한 등속 속도는 팬 각도를 이용하여 제어할 수 있음 보여준다. 구체적으로 10분 이후에 평균 흐름 속도는 $90, 180, 270^\circ$ 의 각도의 팬-형상 종이 펌프에서 각각 4.5, 5.1, 5.7 mm/min로 확인되었다.

이러한 결과는 자발적인 흡수가 발생하지만 종이를 이용하여 펌프를 제작할 수 있지만, 시간이 경과함에 따라서 유체 이동 속도가 점차적으로 작아지는 단점을 유체가 진행되는 채널의 형상을 제어하여 극복할 수 있음을 보여준다. 특히 흡수 패드로 유체가 이동할 때, 팬 각도가 커짐에 따라서 모세관 력이 증대되어서 스트립 채널을 이동하는 유체의 흐름 속도를 일정하게 유지할 수 있고, 팬 각도를 이용하여 제어할 수 있음을 보여준다.

3.2. 중공 채널을 이용한 종이 펌프의 유속 제어

종이 펌프의 유사 등속 속도 값을 증가시키기 위하여 스트립 채널의 중심부 종이를 제거시킨 중공 구조 채널을 형성시킨 소자를 제작하였다. Fig. 1 (a)는 제작된 중공 채널을 구비한 종이 펌프의 예시 사진을 보여주고, 오른쪽의 확대도는 종이가 제거된 중공 채널의 단면 구조를 보여준다. 이 소자의 경우에 3 mm 스트립 채널 폭 중에서 중심부 1 mm의 종이를 제거시킨 중공 구조를 형성하였고, 40 mm 스트립 길이 중에서 시료가 주입되는 주입구에서 20 mm 길이로 중공 채널을 형성한 종이 펌프를 보여준다. 종이 채널 중심부에 형성된 중공은 미세 기공 구조를 가지고 있는 종이가 유체 흐름에 대한 저항성을 보이는 것을 일부 없애는 효과를 가지므로, 일반 종이 채널보다 유체 흐름을 빠르게 할 수 있다[23,24]. 이러한 효과가 종이 펌프의 유체 흐름 속도에 미치는 영향을 확인하기 위하여 중공 구조 종이 펌프를 제작하여 앞 절에서 수행한 연구와 유사하게 제작된 소자의 유체 흐름 속도를 평가하였다.

Fig. 3 (a)와 3 (b)는 중공 구조 채널을 가지고 있는 종이 펌프를 이용하여 시간에 따른 이동 거리와 이에 대응되는 유체 흐름 속도 변화를 각각 보여주는 결과이다. 중공 종이 채널 길이 (L_{HC})가 유체 흐름에 어떠한 영향을 주는지 파악하기 위하여, L_{HC} 를 0, 10, 20 또는 30 mm으로 형성시킨 종이 펌프들을 제작하여 유체 흐름 실험을 수행하였다. 앞에서 기술한 것처럼 중공 통로가 없는 종이 채널의 경우에 대략 9분까지 Lucas-Washburn 식에 따라 이동 거리 증가율(흐름 속도)이 점차 감소하는 형태

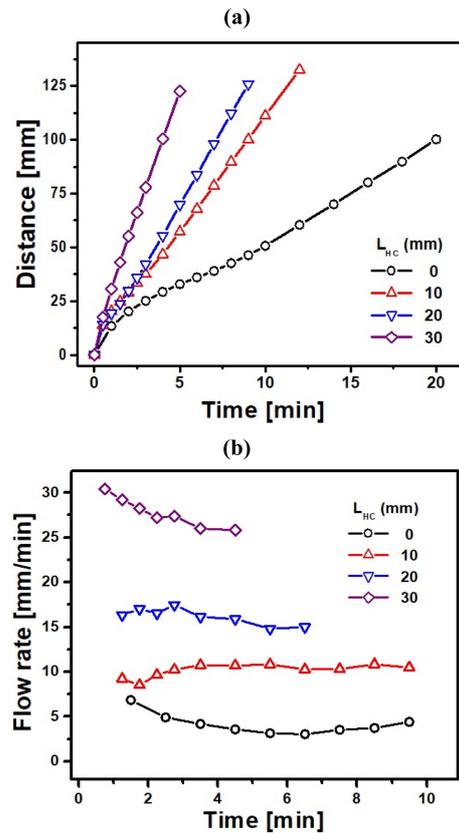


Fig. 3. Flow behavior of the paper pump ($q = 180^\circ$) with the hollow paper channel: variations of (b) a travel distance and (c) a flow rate as a function of a flow time.

Table 1. Summary on the pseudo-stationary flow rate of paper pumps with different flow channel dimensions.

Fan Angle [degree]	Hollow channel length [mm]	Flow rate [mm/min]
90	0	4.5
180	0	5.1
180	10	10.6
180	20	15.8
180	30	26.4
270	0	5.7

를 보이다가, 유체가 부채꼴 흡수 패드에 도달한 이후에는 일정한 속도로 흐르는 거동을 보였다. 반면에 중공 채널을 가지고 있는 종이 펌프의 경우에 중공 구조로 인하여 유체가 스트립 영역을 빠르게 통과하고, 흡수 패드에 도달한 이후에는 동일한 유사 등속 흐름을 보이지만 더 큰 속도를 가짐을 확인하였다. 특히 중공 길이가 길어질 수록 흡수 패드에 도달하는 시간이 짧아지고, 유사 등속 속도가 커짐을 관측하였다. 관측된 흡수 패드에 도달하는 시간은 $L_{HC} = 10$ mm에서 대략 3 분의 시간이 소모되고, $L_{HC} = 30$ mm의 경우에 1분 정도의 시간이 관측되었다. 얻어진 팬 각도와 중공 채널 길이에 따른 종이 펌프의 유사

등속 속도를 Table 1에 정리하였다. 얻어진 결과로부터 종이 펌프의 속도는 팬 각도와 중공 채널 길이를 이용하여 유체 이동 속도를 4.5 - 26.4 mm/min 영역에서 유사 등속으로 제어할 수 있음을 확인하였다. 특히, 스트립 구조를 가지는 종이 채널에 중공 구조를 결합하여 일반적인 종이 펌프에서 관측할 수 없는 매우 큰 유체 이동 속도를 구현할 수 있다는 것은 매우 흥미롭고, 이러한 빠른 유체 이동은 화학종 감지에 요구되는 분석 시간을 단축할 수 있다는 장점을 가진다.

이러한 유사 등속 흐름은 다양한 종이 랩온어칩(Lab-On-a-Chip, LOC) 기반의 센서 제작에 있어서 유용하게 사용할 수 있다. 본 연구에서는 팬 각도가 180°인 자발 종이 펌프를 이용하여 유체 흐름 기반의 전기화학 센서를 연구하였다.

3.3. 시료 압력에 의한 종이 펌프의 유속 변화

일반적으로 현장 검사용 종이칩의 경우에 마이크로 파이펫을 이용하여 일정량의 용액을 주입구에 공급하면 시료가 유체가 흐르는 평면에 비하여 수 mm 정도의 높이 차를 가진다. 5 mm 높이 차이를 가지는 경우에 대략 0.5 mbar 정도의 헤드 압력이 발생한다. 이러한 헤드 압력은 유체 흐름 속도에 영향을 주기 때문에 이러한 영향을 평가하기 위하여 $\theta = 180^\circ$ 와 $L_{HC} = 20$ mm

구조를 가지는 중공 구조 종이 펌프를 사용하여 실험을 수행하였다. 주입 시료에 인가되는 압력은 종이 펌프와 공급 용액의 높이 차이(Δh)를 이용하여 다음 식으로 결정하였다.

$$P = \rho g \Delta h \tag{3}$$

여기서, 시료 밀도 ρ 는 25°C 물이 가지는 997 kg/m^3 , 중력 상수 g 는 $6.674 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{kg s}^2$ 를 사용하였다. Fig. 4 (a)와 4 (b)는 0.2 및 0.5 mbar의 헤드 압력을 인가한 조건에서 얻은 실험 결과를 보여준다. 측정된 선형 흐름 속도는 0.2 mbar에서 17.8 mm/min, 0.5 mbar에서 20.4 mm/min였다. 예상 가능한 것처럼 인가 압력의 증대는 속도 증가를 유도함을 보여준다. 인가 인가 압력이 0인 조건에서 얻은 속도가 15.8 mm/min인 것을 고려하면 0.2 mbar 헤드 압력에서 7.1 %, 0.5 mbar 헤드 압력에서 29 % 정도의 속도 증가를 보여주었다. 이것은 중공 채널을 가지는 종이 펌프의 경우에 빈 공간으로 유체 통로가 형성되는 PDMS 유체 소자처럼 인가 압력에 속도가 상당히 증가함을 보여준다. 이러한 압력에 의한 속도 변화는 미세 기공구조를 가지는(즉, 유체 흐름 저항성이 큰) 일반 종이 채널과 비교하여 더 큰 영향을 받을 것이다.

3.4. 종이 펌프 유체 소자를 이용한 CV 측정

종이 펌프를 구비한 종이 유체 소자의 스트립 채널 위에 전극을 형성하여 CV 측정이 가능한 유체 흐름 전기화학 센서를 제작하였다. 본 실험에서는 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{+4}$ 와 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{+3}$ 사이의 산화/환원 반응을 이용하여 유체 흐름 속도에 따른 관측된 전류 곡선의 변화를 측정하였다. Fig. 5 (a)는 서로 다른 중공 구조(L_{HC})와 헤드 압력(P)를 가지는 3종류 종이 펌프를 구비한 센서와 종이 펌프가 없는 대조군 소자를 이용하여 50 mV/s의 주사속도에서 얻은 CV 곡선을 보여준다. 얻어진 CV 곡선으로부터 얻어진 형식 전위(formal potential, E^0)는 모든 종이 소자에서 동일하게 190 mV 근처의 값을 가짐을 확인하였다. 이러한 결과는 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{+4/+3}$ 표준 환원 전위(standard potential, E^0) 360 mV와 포화 Ag/AgCl 기준 전극의 표준 전압 197 mV으로부터 예상되는 163 mV에 비해서 27 mV 정도 큰 값에 해당된다. 하지만, 이러한 오차는 사용한 기준 전극이 실험실에서 간이로 제작한 것이고, 염소 음이온 농도 및 표준 온도(25°C) 조건과의 차이에서 기인될 수 있다. 결과적으로 모든 종이 소자에서 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{+4/+3}$ 산화/환원 반응에 대한 정상적인 CV 곡선 측정이 가능함을 보여준다.

반면에 전류 크기와 CV 곡선 모양에 있어서는 소자 별로 상당한 차이를 보여준다. 먼저 최대 산화/환원 전류의 크기는 흐름 속도가 큰 경우에 큰 값을 가짐을 보여준다. 즉, 흐름이 없는 경우에 비하여 흐름이 있는 경우에 크고, 흐름 속도가 큰 경우(큰 L_{HC} 및 P 값을 가지는 경우)에 높은 최대 전류를 가진다. 그리고, CV 곡선의 모양은 대류가 없는 조건에서는 피크(peak) 형태를 보여주는 모양에서, 큰 유체 흐름 속도를 가지는 종이

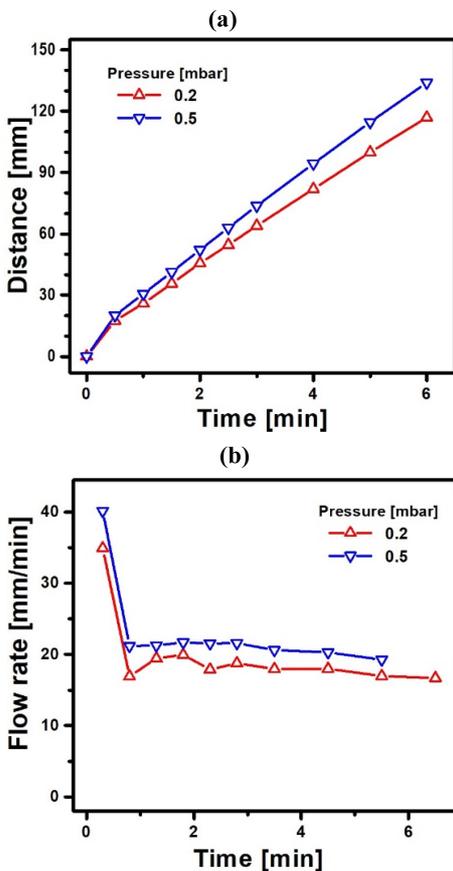


Fig. 4. Dependence of flow behavior on head pressure: variations of (a) a travel distance and (b) a flow rate as a function of a flow time.

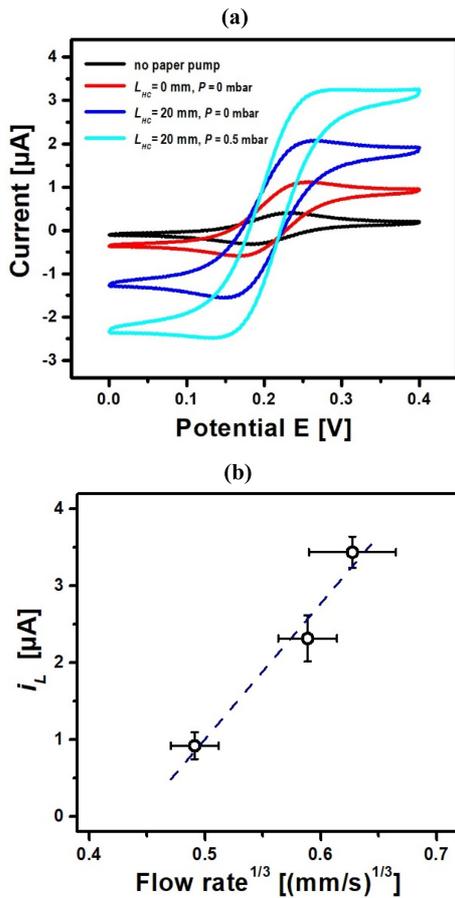


Fig. 5. (a) CV curves of microfluidic paper chips with different paper pump and (b) relationship between a limiting current and a flow rate.

펌프를 구비한 경우에는 뚜렷한 한계 전류(limiting current, i_L) 특징을 가지는 S자 곡선 형태로 변화함을 관측할 수 있다. 이러한 최대 전류 크기의 변화와 CV 곡선의 모양 변화는 회전 원판 전극(rotating disk electrode, RDE)의 회전수를 증가시키면서 얻어진 CV 결과와 유사하다. RDE 실험에서는 전극 회전수를 증가시키면 확산층의 두께가 작아져서 농도 기울기가 커져서 빠른 물질전달로 속도로 인하여 큰 최대 전류와 빠르게 전류가 포화되는 S자 형태의 곡선 모양을 가진다고 설명된다. 본 실험에서 얻어진 전류 세기 및 곡선 모양은 변화 결과는 유사 등속 유체 흐름 속도를 증가함으로써 RDE 실험과 마찬가지로 큰 대류로 인하여 전극 표면 근처의 확산층 두께 감소와 동반되는 빠른 물질전달 현상으로 해석 가능하다. 따라서 전압을 증가시켜도 전극 표면 근처의 확산 농도 기울기의 변화가 없으므로 일정한 최대 전류 값을 유지하게 된다. 결과적으로 큰 유체 흐름을 유도하는 종이 펌프를 이용하여 CV 측정을 수행하는 경우에 큰 전류 값을 얻을 수 있고 한계전류 특성을 뚜렷하게 관측할 수 있다는 장점을 가진다.

얻어진 한계전류는 종이 펌프에 의하여 유도되는 평균 유체 흐름 속도(u_{av})에 의해서 의존하고, 관련된 식은 아래의 Levich

식을 이용하여 표현된다[26].

$$i_L = 0.925 n F L C^0 (wD)^{2/3} (4u_{av}/h)^{1/3} \quad (4)$$

여기에서 n 은 반응에 참여한 전자의 수, F 는 패러데이 상수, L 은 유체가 흐르는 채널의 폭, C^0 는 반응물질의 벌크 농도, w 는 전극의 폭, D 는 확산계수, h 는 채널의 높이이다. 이 식은 한계 전류가 선형 흐름속도의 세제곱근에 비례하여 증가한다는 것을 말해준다. 이러한 관련성을 확인하기 위하여 종이 펌프를 이용하여 얻은 한계전류(i_L)와 흐름 속도(u_{av}) 사이의 연관성을 확인하기 위하여, Fig. 5 (b)에서 도식한 것처럼 i_L vs. $u_{av}^{1/3}$ 사이에 선형성을 가지는지 확인하였다. 얻어진 결과로부터 한계전류가 선형 흐름속도의 세제곱근에 비례함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 단순한 수동 펌프를 종이 유체 소자에 결합함으로써 대류에 의한 활발한 물질 전류 속도로 인하여 한계전류 특성을 보이는 전기화학 측정이 가능해짐을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 자발적인 용액 이동이 가능한 종이 유체 소자가 가지는 시간에 따른 유체 이동 속도 저하라는 단점을 극복할 수 있는 부채꼴 흡수 패드가 스트립 종이 유체 채널에 연결된 수동형 종이 펌프를 제안하였다. 제작된 종이 펌프의 유체 흐름 속도는 흡수 패드의 팬 각도와 스트립 종이 채널 중심부에 존재하는 동공 길이를 이용하여 4.5 - 26.4 mm/min 영역에서 유사 값으로 제어할 수 있음을 보여주었다. 그리고 고안된 종이 펌프를 전기화학 감지 전극을 구비한 PAD에 결합하여, 정류 상태와 비교하여 유체가 유사 등속으로 흐르는 조건에서 물질전달 속도가 증대되어 얻어진 CV 곡선이 큰 한계전류 값과 작은 인가 전압 범위에서 감지됨을 확인하였다. 앞으로 자발 유사-등속 흐름을 만드는 종이 펌프는 다양한 종이 유체 소자 기반의 센서에서 화학종 감지 성능을 개선하는 방법론으로 유망할 것이다.

감사의 글

본 연구는 경기도의 경기도지역협력연구센터(GRRC) 사업의 일환으로 수행하였음. [(GRRC한양2020-B04), 안전성 확보를 위한 수소 센싱 기술 개발]

REFERENCES

- [1] P. Watts and S. J. Haswell, "The application of micro reactors for organic synthesis", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 34, No. 3, pp. 235-246, 2005.

- [2] J. B. Wacker, I. Lignos, V. K. Parashar, and M. A. M. Gijs, "Controlled synthesis of fluorescent silica nanoparticles inside microfluidic droplets", *Lab. Chip*, Vol. 12, No. 17, pp. 3111-3116, 2012.
- [3] T. J. Park, S. Y. Lee, N. S. Heo, and T. S. Seo, "In vivo synthesis of diverse metal nanoparticles by recombinant *Escherichia coli*", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 49, No. 39, pp. 7019-7024, 2010.
- [4] G. M. Whitesides, "The origins and the future of microfluidics", *Nature*, Vol. 442, No. 7101, pp. 368-373, 2006.
- [5] W. Zhao and A. V. D. Berg, "Lab on paper", *Lap. Chip*, Vol. 8, No. 12, pp. 1988-1991, 2008.
- [6] X. Li, J. Tian, T. Nguyen, and W. Shen, "Paper-based microfluidic devices by plasma treatment", *Anal. Chem.*, Vol. 80, No. 23, pp. 9131-9134, 2008.
- [7] A. W. Martinez, S. T. Phillips, M. J. Butte, and G. M. Whitesides, "Patterned paper as a platform for inexpensive, low-volume, portable bioassays", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 46, No. 8, pp. 1318-1320, 2007.
- [8] A. W. Martinez, S. T. Phillips, B. J. Wiley, M. Gupta, and G. M. Whitesides, "FLASH: a rapid method for prototyping paper-based microfluidic devices", *Lab. Chip*, Vol. 8, No. 12, pp. 2146-2150, 2008.
- [9] E. Carrilho, A. W. Martinez, and G. M. Whitesides, "Understanding wax printing: a simple micropatterning process for paper-based microfluidics", *Anal. Chem.*, Vol. 81, No. 16, pp. 7091-7095, 2009.
- [10] A. K. Ellerbee, S. T. Phillips, A. C. Siegel, K. A. Mirica, A. W. Martinez, P. Striehl, N. Jain, M. Prentiss, and G. M. Whitesides, "Quantifying colorimetric assays in paper-based microfluidic devices by measuring the transmission of light through paper", *Anal. Chem.*, Vol. 81, No. 20, pp. 8447-8452, 2009.
- [11] J. C. Jokerst, J. A. Adkins, B. Bisha, M. M. Mentele, L. D. Goodridge, and C. S. Henry, "Development of a paper-based analytical device for colorimetric detection of select foodborne pathogens", *Anal. Chem.*, Vol. 84, No. 6, pp. 2900-2907, 2012.
- [12] A. Apilux, W. Siangproh, N. Praphairaksit, and O. Chailapakul, "Simple and rapid colorimetric detection of Hg(II) by a paper-based device using silver nanoplates", *Talanta*, Vol. 97, No. 1, pp. 388-394, 2012.
- [13] W. Dungchai, O. Chailapakul, and C. S. Henry, "Electrochemical detection for paper-based microfluidics", *Anal. Chem.*, Vol. 81, No. 14, pp. 5821-5826, 2009.
- [14] Z. Nie, F. Deiss, X. Liu, O. Akbulut, and G. M. Whitesides, "Integration of paper-based microfluidic devices with commercial electrochemical readers", *Lap. Chip*, Vol. 10, No. 22, pp. 3163-3169, 2010.
- [15] Z. Nie, C. A. Nijhuis, J. Gong, X. Chen, A. Kumachev, A. W. Martinez, M. Narovlyansky, and G. M. Whitesides, "Electrochemical sensing in paper-based microfluidic devices", *Lap. Chip*, Vol. 10, No. 4, pp. 477-483, 2010.
- [16] R. F. Carvalhal, M. S. Kfoury, M. H. O. Piazzetta, A. L. Gobbi, and L. T. Kubota, "Electrochemical detection in a paper-based separation device", *Anal. Chem.*, Vol. 82, No. 3, pp. 1162-1165, 2010.
- [17] J. Lankelma, Z. Nie, E. Carrilho, and G. M. Whitesides, "Paper-based analytical device for electrochemical flow-injection analysis of glucose in urine", *Anal. Chem.*, Vol. 84, No. 9, pp. 4147-4152, 2012.
- [18] M. Santhiago, J. B. Wydallis, L. T. Kubota, and C. S. Henry, "Construction and electrochemical characterization of microelectrodes for improved sensitivity in paper-based analytical devices", *Anal. Chem.*, Vol. 85, No. 10, pp. 5233-5239, 2013.
- [19] N. Dossi, R. Toniolo, E. Piccin, S. Susmel, A. Pizzariello, and G. Bontempelli, "Pencil-drawn dual electrode detectors to discriminate between analytes comigrating on paper-based fluidic devices but undergoing electrochemical processes with different reversibility", *Electroanalysis*, Vol. 25, No. 11, pp. 2515-2522, 2013.
- [20] S. E. Fosdick, M. J. Anderson, C. Renault, P. R. DeGregory, J. A. Loussaert, and R. M. Crooks, "Wire, mesh, and fiber electrodes for paper-based electroanalytical devices", *Anal. Chem.*, Vol. 86, No. 7, pp. 3659-3666, 2014.
- [21] E. W. Washburn, "The dynamics of capillary flow", *Phys. Rev.*, Vol. 17, No. 3, pp. 273-283, 1921.
- [22] S. Mendez, E. M. Fenton, G. R. Gallegos, D. N. Petsev, S. S. Sibbett, H. A. Stone, Y. Zhang, and G. P. Lopez, "Imbibition in porous membranes of complex shape: quasi-stationary flow in thin rectangular segments", *Langmuir*, Vol. 26, No. 2, pp. 1380-1385, 2010.
- [23] C. Renault, X. Li, S. E. Fosdick, and R. M. Crooks, "Hollow-channel paper analytical devices", *Anal. Chem.*, Vol. 85, No. 16, pp. 7976-7979, 2013.
- [24] C. Renault, M. J. Anderson, and R. M. Crooks, "Electrochemistry in hollow-channel paper analytical devices", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 136, No. 12, pp. 4616-4623, 2014.
- [25] S. Yao and M. Wang, "Electrochemical sensor for dissolved carbon dioxide measurement", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 149, No. 1, pp. H28-H32, 2002.
- [26] C. Amatore, N. Da Mota, C. Sella, and L. Thouin, "Theory and experiments of transport at channel microband electrodes under laminar flow. I. steady-state regimes at a single electrode", *Anal. Chem.*, Vol. 79, No. 22, pp. 8502-8510, 2007.