

공진어드미턴스를 이용한 유기가스의 흡착패턴의 분석

김정명, 최용성, 장정수*, 권영수
 동아대학교 전기공학과

* 경북 산업대학교 전기공학과

Analysis of Adsorption Pattern of Organic Gas Using
 Resonant Admittance Method

J.M. Kim, Y.S. Choi, J.S. Chang*, Y.S. Kwon
 Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ.

* Dept. of Electrical Eng., Kyungpook Sanup Univ.

Abstract

The adsorption and desorption behavior of organic gases were investigated using the resonant frequency and admittance method. Sensitive material were deposited on the quartz crystal microbalance by using Langmuir-Blodgett method. To investigate the response characteristics of organic gases, Resonant frequency-Resonant admittance (F-A) diagram was used. The quantity and quality information about organic gases can be obtained by that diagram. As a results, when the organic gases were adsorpted into sensitive material, the physical property changees of sensitive material were occured.

1. 서론

기존의 수정진동자를 이용한 가스센서는 수정진동자 표면상에 누적되는 물질의 질량과 공진주파수와와의 상관관계를 이용하였다¹⁾. 그러나 이러한 공진주파수특성만을 이용하여 유기가스 및 유해가스를 식별하는데는 어려움이 있다. 특히 감응성 막으로서 유기 초박막이 사용될 경우, 수정진동자의 공진주파수변화는 수정진동자 표면에 흡착된 질량만의 영향이라고는 보기 어렵다²⁾. 또한 유기가스가 고분자 감응성막에 흡착 또는 감응성막의 내부로 침투할때에는 감응성막의 성질변화가 발생하며 이러한 고분자 감응성막의 성질변화를 검출하여 유기가스 혹은 유해가스를, 식별하는데 이용한다면 보다 간단한 센싱시스템이 얻어질 것으로 생각된다.

따라서 본 실험에서는 유기가스가 고분자 감응성막의 내부 혹은 표면에 흡착될 때 발생한 공진주파수의 변화와 이로인해서 발생한 고분자 감응성막의 성질 변화를 공진 어드미턴스의 개념을 이용하여 측정하였다. 측정된 공진 어드미턴스와 공진 주파수와와의 상관관계를 이용하여 고분자 감응성막과 유기가스사이의 흡·탈착 메카니즘을 조사하였고 새로운 가스센싱 시스템에 대한 가능성에 대해서도 확인하였다.

2. 수정진동자의 발진특성

수정진동자 표면에 누적된 물질의 질량과 공진주파수 변화사이의 관계식은 Sauberary에 의해서 식(1)와 같이 얻어졌다³⁾.

$$\Delta F = - \frac{\Delta m F_s^2}{\rho dA} \quad (1)$$

F_s는 수정진동자의 표준 진동수를 말하며 A는 전극의 면적, d와 ρ는 각각 수정진동자의 두께 및 밀도를 의미한다. 따라서 본 실험에서 사용된 AT-cut 수정진동자의 경우, 약 1ng의 질량 흡착은 1Hz의 공진주파수변화에 상응하는 값이다.

한편, 유기가스의 식별을 위해서 사용된 공진저항의 개념은 Muramatsu^{3),4)}등에 의해서 유도된 개념으로서 수정진동자 표면의 유기박막에서의 정성적인 변화를 의미하는 것이다. 이러한 공진저항의 개념은 전기-기계등가변환 이론에서 기계적인 계의 수학적인 모델링화⁵⁾에 의해서 유도될 수 있다. 그림 1에 수정진동자의 기계적인 등가모델과 수학적인 모델링화에 의해서 변환된 전기적인 등가회로를 나타내었다.

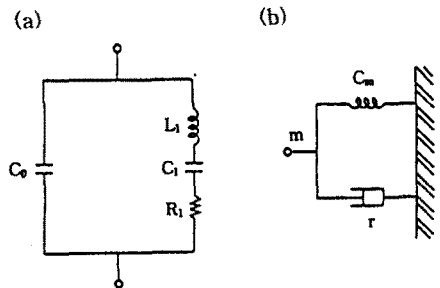


Figure. 1 The equivalent circuit (a) and Mechanical model (b) of quartz crystal

그림1에서 전기 및 기계적인 등가 모델에 대한 상태방정식은 다음과 같이 각각 주어진다.

$$L_1 \frac{d^2 q}{dt^2} + R_1 \frac{dq}{dt} + \frac{1}{C_1} q = V \quad (2-1)$$

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + r \frac{dx}{dt} + \frac{1}{C_m} x = F \quad (F = kV) \quad (2-2)$$

위의 선형 2계미분방정식에서 각각의 계수들은 미분방정식의 유사성에 의해서 다음과 같은 관계가 얻어질 수 있다.

$$\begin{aligned} L_1 &= m/k^2 \\ C_1 &= C_m k^2 \\ R_1 &= r/k^2 \end{aligned} \quad (3)$$

즉 수정진동자표면의 질량변화(m)는 전기적인 회로에서 L1의 변화에 상관관계가 있고 탄성(Cm)의 변화는 커패시턴스(C1)와 그리고 점성(r)의 변화는 등가회로에서의 저항(R)의 변화와 연관되어서 만약 전기적인 등가회로에서 계수의 값들이 측정된다면 전기-기계변환 계수(k)에 의해서 상호변환될 수 있다. 이상과 같은 이론에서 본 실험에 사용된 공진저항(공진 어드미턴스)은 전기적인 회로에서 저항(R)의 변화이다. 전기회로에서 저항의 변화는 전압의 손실과 직접적인 관계가 있으며 만약 입력전압의 손실이 측정된다면 다음 식에 의해서 공진저항의 변화가 측정된다.

$$R_q = (V_i / V_o - 1) R_i \quad (4)$$

식 (4)에서 Vi는 수정진동자의 입력전압이며, Vo는 수정진동자의 출력측의 전압의 진폭을 의미하며 RF voltmeter에 의해서 측정할 수 있으며 이때 측정된 값을 공진 어드미턴스로 사용하였다.

3. 시료 및 실험방법

3.1 시료

본 실험에서는 분자의 배향 및 양적인 조절이 쉬운 LB법을 이용해서 고분자 감응성막을 수정진동자위에 구축하였다. 이때 고분자 감응성막으로 사용된 양친매성분자는 표1과 같으며 본 연구실에서 합성된 시료들이다⁶⁾.

Table 1. The polymeric sensitive materials

Itaconate 계	Maleate 계
C ₁₈ ITA-VE ₂	C ₁₈ MA-VE ₂
C ₁₈ ITA-VE ₃	2C ₁₈ MA-VE ₂

3.2 실험방법

실험에 사용된 수정진동자의 공진 주파수 및 공진 어드미턴스를 측정하기 위한 측정장치도를 그림 2에 나타내었다. 본 실험은 유기가스과 고분자 감응성 LB막과의 반응메카니즘을 분석하기 위해서 batch-type과 flow-type의 형태를 병행하여 실험하였으며, QCA (Quartz Crystal Analyzer)는 공진 어드미턴스와 공진 주파수를 동시에 측정할 수 있도록 하였다.

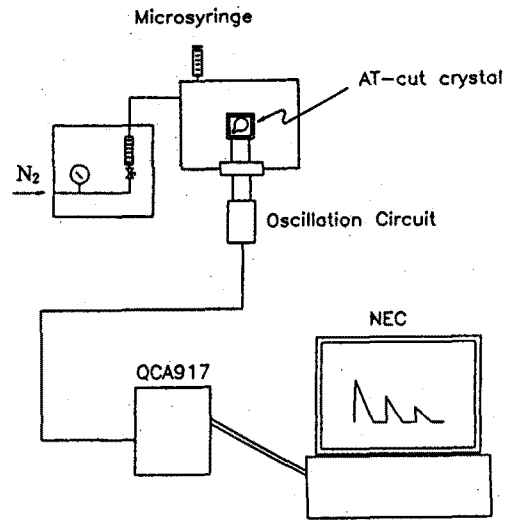


Fig. 2. Experimental setup used in this study

본 실험에 사용된 수정진동자는 600ml의 반응셀 속에 고정되어서 유기가스의 주입에 따른 공진 어드미턴스 변화와 공진 주파수변화를 측정할 수 있도록 되어 있으며, 반응셀의 온도는 25℃로 유지하였다.

4. 결과 및 검토

LB법에 의해서 고분자 감응성막을 제작하기 위해 시료에 대한 π-A 등온선을 관측한 결과를 그림 3에 나타내었다. 이타코네이트계와 말레이트계의 시료는 극한 단면적이 서로 다르며, 이러한 극한 단면적의 차이는 같은 층수의 LB막에 대해서 공진어드미턴스의 차이를 유발할 것으로 예상된다. 즉, 공진 어드미턴스의 변화는 유기가스가 다층의 LB막의 내부로 침투할 수 있는 공간에 의해서 좌우되므로 극한단면적이 큰 경우는 유기가스가 침투할 수 있는 공간이 클 것이기 때문이다.

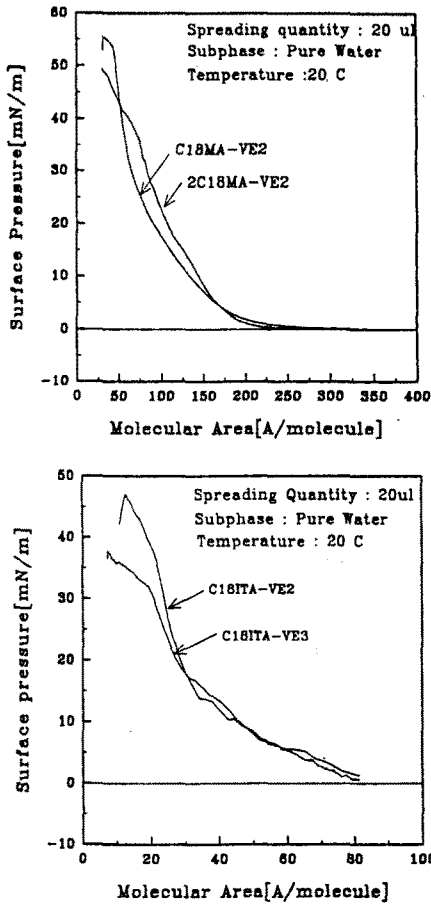


Fig. 3 π -A isotherm of itaconate and maleate copolymer

그림 4에 2C₁₈MA-VE2가 10층 누적된 수정진동자의 propanol 가스 50 μ l 주입시 QCA에 의해서 동시에 측정된 공진 주파수의 변화와 공진 어드미턴스의 변화를 나타내었다. 공진 주파수의 변화는 고분자 감응성막에 흡착된 유기가스에 대한 양적인 정보를 의미하며 공진 어드미턴스의 변화는 고분자 감응성막에 대한 유기가스의 표면 흡착 및 내부로의 침투 패턴에 대한 정보를 의미한다. 그림 4에서 공진 주파수는 유기가스의 흡착에 대해서 계속적으로 증가하지만 공진 어드미턴스는 일정한 값에서 포화되었다. 또한, 공진 주파수가 포화된 시점(Fig. 4의 120분)에서 질소가스를 15ml/min으로 흘려서 고분자 감응성막에 흡착된 유기가스를 탈착시켰다. 그 결과 공진 주파수는 기본 주파수로 되돌아올 수 있으나 공진 어드미턴스는 기본 값으로 되돌아 오지 않았다. 이것은 질소가스의 flowrate가 고분자 감응성막의 배향에 간접적으로 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다.

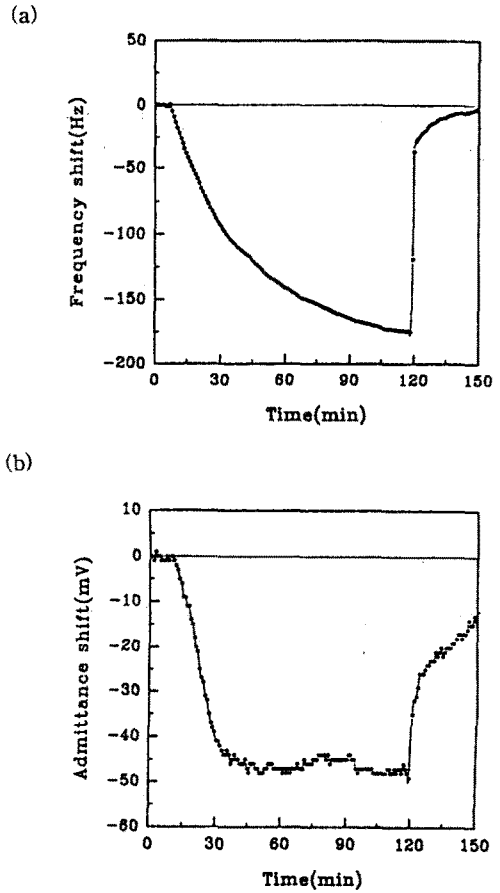


Fig. 4 Resonant frequency shift (a) and admittance shift (b) for the injection of propanol gas

한편, 필자들은 본 실험에서 고분자 감응성막에 대한 유기가스의 반응메커니즘을 보다 쉽게 분석하기 위해서 F-R 다이어그램 이론⁷⁾을 도입하였다. F-R 다이어그램은 수정진동자위의 물질에 대한 정량적인 변화 및 정성적인 변화에 대한 정보를 얻을 수 있다. 즉, F-R 다이어그램의 x축은 공진 주파수의 변화 즉 정량적인 정보를 나타내며 y축은 질량의 흡착 혹은 기타 요인에 의한 공진 어드미턴스(혹은 공진 저항)의 변화, 즉 정성적인 변화를 나타낸다. 따라서 그림 4에 나타난 공진 어드미턴스의 변화와 공진주파수의 변화를 그림 5와 같이 나타낼 수 있다.

그림 5에서 실험 시작후 A구간 이전에 공진 어드미턴스의 변화 없이 공진 주파수가 감소하는 영역이 있는데 이것은 propanol가스의 표면 흡착에 의한 것으로 생각된다. 그리고 A구간에서 공진 주파수와 공진 어드미턴스가 동시에 감소하는

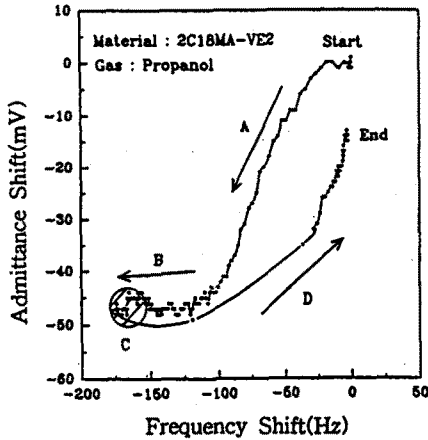


Fig. 5 Resonant frequency shift - admittance shift diagram

데 이것은 propanol가스가 고분자 감응성막의 표면 뿐만아니라 내부까지 침투함을 나타내는 것이다. 또한, 구간 B에서 공진 어드미턴스는 포화되지만 공진 주파수는 계속적으로 감소한다. 즉 고분자 감응성막의 정성적인 변화는 유발하지 않고 질량부하만 발생하므로 유기가스는 고분자 감응성막의 내부로 더 이상 침투하지 못하고 표면 흡착만 발생하는 경우이다. 그리고 propanol 50 μ l의 주입에 따른 공진 주파수의 변화와 공진 어드미턴스의 변화는 F-A 다이어그램상에서 C영역에서 포화하게 된다. 구간 D는 유기가스의 탈착에 대한 것이다. 시작점과 끝점에서의 공진 어드미턴스의 차이는 질소 가스의 흐름에 의한 고분자 감응성막의 배향차이에 의한 것으로 생각된다.

5. 결론

유기가스의 식별을 공진어드미턴스 개념을 도입하여 시도하였다. 실험결과, 공진 어드미턴스의 변화는 수정진동자에 피복된 막의 정성적인 변화를 의미하는 것으로 유기가스가 고분자 감응성막의 내부로 흡착될 때 발생한다. 즉 이러한 공진 어드미턴스의 개념을 기존의 공진 주파수 특성(정량적인 특성)과 결합하여 유기가스 및 유해가스를 식별한다면 보다 간단한 가스센싱 시스템이 개발될 뿐만아니라 가스와 고분자 감응성 막과의 반응메카니즘의 분석에도 큰 도움이 될 것으로 생각된다.

본 연구는 기초전력공학공동 연구소 주관으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) G. Sauerbrey, Z. Phys., 155(1959) 206
- 2) Jens Hartmann, Jörg Auge and Peter Hauptmann, Sensors and Actuators B, 18-19(1994), 429-433
- 3) H. Muramatsu, E. Tamiya, I. Karube, Anal.Chem., 60, 2142.(1988)
- 4) Muramatsu H., Suzuki M., Tamiya E., Karube I., Anal. Chim. Acta, 215,91(1988)
- 5) R.Cannon, Dynamics of Physical Systems, McGraw-Hill Book company, New York, 1967
- 6) H.K. Shin, Y.S. Choi, B.J. Lee, Y.S. Kwon, KIEE, 44(12), 1995