

고분자 필름이 코팅된 QCM 시스템에 의한 방향족 화합물의 흡착

황민진 · 심왕근 · 문 희[†]

전남대학교 응용화학공학과
500-757 광주광역시 북구 용봉동 77
(2012년 9월 27일 접수, 2013년 1월 22일 채택)

Adsorption of Aromatic Compounds on a QCM System Coated with Polymer Films

Min-Jin Hwang, Wang-Geun Shim and Hee Moon[†]

Center for Functional Nano Fine Chemicals and School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University,
77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea
(Received 27 September 2012; accepted 22 January 2013)

요 약

Poly(isobutylene), polystyrene 및 poly(methyl methacrylate)로 코팅된 quartz crystal microbalance(QCM) 시스템을 구성하여, 매우 낮은 압력에서 benzene, toluene, p-xylene의 흡착량을 측정하였다. 모든 흡착실험에서 QCM 시스템의 공진 주파수 변화는 압력의 증가에 비례하였다. 실험결과로부터 각각의 고분자 필름에 대한 흡착물질의 Henry 상수를 구하였으며 고분자 필름과 흡착물질 사이의 최소 흡착 포텐셜 에너지와 비교하였다. 전체적으로 흡착량과 최소 흡착 포텐셜 에너지는 명백한 상관관계가 있었다.

Abstract – A quartz crystal microbalance (QCM) system coated with poly (isobutylene), polystyrene, and poly (methyl methacrylate) has been prepared to measure the adsorption amounts of benzene, toluene, and p-xylene at very low pressures. The resonant frequency shift of the QCM system is proportional to the increase in pressure in all experiments. The Henry's constants for all adsorbates on the polymer films are obtained from experimental data and compared with the minimum adsorption potential energies between adsorbates and the polymer films. In general, there is an explicit correlation between adsorption amount and the minimum adsorption potential energy.

Key words: Adsorption at Low Pressures, Henry's Law Constant, Quartz Crystal Microbalance (QCM), Aromatic Compounds

1. 서 론

산업의 발전은 삶의 수준을 향상시켰으나, 이로 인해 파생된 각종 오염들은 우리의 건강을 위협하고 있다. 대표적인 오염유발 물질인 휘발성 유기 화합물(volatile organic compounds, VOCs)은 자동차의 연료 및 산업용매, 세척제, 페인트 등으로부터 공기 중으로 방출되어 암을 유발시키거나, 지구 온난화, 오존층 파괴 등과 같은 심각한 환경문제를 야기시키고 있다. 이러한 대기오염으로부터 보호받기 위해서는 적절한 센서 시스템의 개발이 필요하다.

최근에는 정밀한 오염물질의 농도측정이 요구되어 미세영역의 농도까지 검출 가능한 센서에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 대기 중에 존재하는 미량의 유해물질을 측정하기 위하여 크로마토그래피가 대표적으로 사용되고 있으나[1], 반응성이 크거나 안정성이 약한 물질의 경우 측정이 용이하지 않다. 반도체 소자나 전기화학을 이

용하는 센서의 경우에는 측정 제한범위가 다소 넓고, 광학센서의 경우 장비가 비싸고 소형화하기 어려운 문제점을 갖고 있다[2]. 이에 반해, 수정진동자(quartz crystal microbalance, QCM)를 이용하는 센서는 측정 제한범위가 매우 낮은 농도까지 가능할 뿐만 아니라 소형화가 가능하고, 대기 중에 존재하는 유해성분에 대해 실시간으로 측정할 수 있는 장점을 가지고 있다[3].

압전효과는 Pb, Ga, Nb 등과 같은 세라믹 물질에 기계적인 힘을 부여하면 내부에서 응력이 발생되어, 물질 내에서 전기적 분극현상이 일어나게 된다[4]. 수정진동자는 역으로 일정한 전압을 가하여 수정표면에서 발생하는 기계적인 진동을 응용하는 소자이다. 수정판의 두께와 전극의 크기에 따라 고유 주파수를 갖게 되는데, 전극표면에 이물질이 흡착되면 아주 미세한 주파수 변화가 발생하게 되고, 이 주파수 변화를 측정함으로써 1 ng/cm² 정도의 미량의 질량 변화를 측정할 수 있는 분석소자이다[5]. QCM 소자는 흡착되는 외부물질의 질량과 주파수 감소량 사이에 비례관계가 성립하고 선형성이 우수한 장점이 있으나, 특정 유해성분에 대한 선택성이 없기 때문에 선택성을 갖는 박막을 코팅하여 각종 센서소자로 활용하고 있다[5,6].

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hmoon@jnu.ac.kr

‡이 논문은 한국에너지기술연구원 조순행 박사님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

QCM 센서의 외부 흡착물질에 대한 선택성을 향상시키기 위하여 활성탄을 비롯한 다공성 구조체[7-9], 각종 유기 및 무기 박막을 센서표면에 코팅하여 센서소자로 활용하고 있다[10-12]. 이들 중 고분자 재료는 합성이 간단하고 저렴한 가격과 높은 압력 그리고 넓은 온도범위에서 사용할 수 있는 장점을 갖고 있다. 또한 뛰어난 물리, 화학적 안정성을 가지고 있기 때문에 강산, 강염기, 이온 및 유기용매 내에서도 사용이 가능하다. 이러한 특성 때문에 광범위한 조건에서 내구성이 우수한 QCM 센서를 제작하기에 적합한 재료로 판단된다[13].

본 연구에서는 VOCs를 검출하기 위한 센서를 개발하기 위해, 범용 고분자인 polystyrene (PS), poly(methyl methacrylate) (PMMA), 그리고 Poly (isobutylene) (PIB)를 코팅한 QCM을 이용하여 매우 낮은 압력에서 benzene, toluene, p-xylene에 대한 흡착량을 측정하였다. 이를 위한 최적의 실험조건과 고분자 물질의 코팅방법을 확인하고자 하였으며, 고분자 종류에 따른 흡착속도 및 흡착량 그리고 표면특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시약

감지물질로 QCM 표면에 코팅하기 위해 사용된 고분자는 poly(isobutylene) (Mw=500,000), polystyrene (Mw=350,000), poly(methyl methacrylate) (Mw=350,000)이며, 용매로는 tetrahydrofuran (THF, HPLC grade)과 trichloroethylene (TCE, HPLC grade)을 사용하였다. 고분자 재료와 용매, 그리고 흡착물질로 사용된 benzene (99.8%), toluene (99.8%), p-xylene (>99%)은 모두 Aldrich Co.에서 구입하였다. 소금 (NaCl, 99.5%, Junsei)은 60 °C 진공오븐에서 24시간 이상 건조하여 높은 순도의 물(H₂O, HPLC grade, Aldrich)에 용해시켜 사용하였다.

2-2. 센서소자의 제작

AT-cut 8 MHz (Sunny Electronics, Korea) 수정진동자는 piranha 용액(v/v, H₂SO₄:H₂O₂=3:1)으로 25 °C에서 2분 동안 세척하여 표면에 존재하는 불순물을 제거하였다. 증류수를 이용하여 piranha 용액을 완전히 제거한 후, 진공 분위기(30 °C)에서 6시간 동안 건조하였다. 이때 측정된 주파수를 초기 주파수로 산정하였다. 이후에 고분자 물질을 용해한 용액에 1분 동안 딥(dip) 코팅하였다. 진공 분위기(30 °C)에서 6시간 동안 건조한 후, 고분자가 수정진동자 표면에 균일하게 코팅되도록 위의 코팅과정을 1회 반복하였다. 코팅된 고분자의 무게는 코팅 후 측정된 주파수와 초기 주파수의 변화량으로부터 산출하였다.

2-3. QCM을 이용한 미세 흡착량 측정장치

본 연구에서 사용된 미세 흡착량 측정장치는 Fig. 1에 나타내었다. 장치는 시료 주입부, 센서가 위치한 흡착셀(adsorption cell), 흡착셀의 온도를 조절하기 위한 항온조, 흡착셀의 압력과 온도를 측정하기 위한 압력계와 온도계, 그리고 수정진동자의 주파수 신호를 측정하기 위한 신호 검출부로 구성하였다. 실험에 앞서 흡착셀 내부에 존재하는 불순물은 rotary vacuum pump (RV5, Edward)와 diffusion pump (SD-3Z, Se Hwa)로 6시간 동안 1.0×10⁻⁷ Torr로 유지하였다. 이때 흡착셀의 온도는 항온조(DTRC-620, JEIO Tech)를 이용하여 ±0.05 K로 유지하였다. 주어진 온도 조건에서 액상의 benzene,

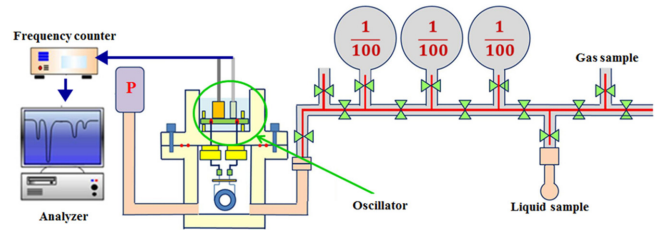


Fig. 1. Schematic diagram of QCM sensor system.

toluene, 그리고 p-xylene은 증기화되어 약 10 mL의 공간으로 이동된다. 이후 증기화된 흡착물질들은 1 L의 부피를 갖는 첫 번째 챔버(chamber)로 이동되어 흡착물질의 농도를 약 1/100로 줄일 수 있다. 위의 과정을 2번 더 반복하면 초기 농도의 1/10⁶을 갖는 흡착물질 증기를 얻을 수 있다. 최종적으로 일정량의 증기를 흡착셀로 이동시켜 실험을 수행하며, 이때 증기의 농도는 흡착셀의 압력을 통해 알 수 있다. 압력계로 1.33×10⁻⁴ Pa의 측정범위와 ±0.08%의 정확도를 갖는 Baratron absolute pressure transducer (690A-13RTA, MKS)를 사용하였다. 수정진동자의 주파수의 측정은 자체 제작한 발진회로와 주파수 카운터(53131A, Agilent)를 이용하였다.

2-4. 분석

코팅된 수정진동자 소자들의 표면특성은 부피식 질소 흡착량 측정장치(Mirae SI, Korea)를 사용하여 질소 흡착등온선으로 조사하였다. BET 비표면적은 상대압력을 0.05~0.3의 범위의 결과를 이용하여 계산하였고, 기공크기 분포는 BJH 식으로 구하였다[14].

3. 결과 및 고찰

미세 흡착량 측정장치의 질량에 대한 공진주파수 변화를 측정하기 위하여 다양한 농도의 소금(NaCl) 용액을 코팅하여 수정진동자에 코팅된 소금의 질량과 주파수 변화간의 상관관계를 확인하였다[15]. 이때 5 μL의 용액을 수정진동자 표면에 떨어뜨린 후, 진공분위기(25 °C)에서 6시간 동안 건조한 후 주파수를 측정하였다. Fig. 2(a)는 수정진동자 표면에 존재하는 소금의 질량에 따른 주파수 변화를 나타내고 있다. 수정진동자 표면 위에 흡착된 소금은 수정결정의 표면밀도를 증가시켜 파동이 진행하여 나가는 방향과 매질의 진동방향이 수직을 이룰 때 나타나는 횡파(transverse wave)의 공진주파수를 증가시키게 된다. 이는 공진 주파수의 감소를 의미하며, 흡착된 외부 물질의 질량과 공진주파수 감소량 사이에 비례관계가 성립한다. 소금의 질량증가에 따른 주파수는 선형적으로 감소하였음을 Fig. 2(a)를 통해 알 수 있었으며, 본 시스템에서 1 Hz의 주파수 감소는 약 1.05 ng의 질량이 흡착되었음을 의미한다. Sauerbrey[16]가 제안한 Eq. 1에 의하면 8 MHz의 수정진동자 표면에서 1 Hz의 주파수 변화는 1.09 ng의 질량변화에 상응하는데, 이는 위의 결과와 거의 일치한 값이다.

$$\Delta f = \frac{-2\Delta m f_0^2}{A\sqrt{\rho_q \mu_q}} \quad (1)$$

여기서, f_0 는 고유주파수(Hz)를 나타내며, Δf 는 주파수 변화량(Hz)을 나타낸다. Δm 는 질량변화(g)를 나타내며, A는 수정표면에 존재

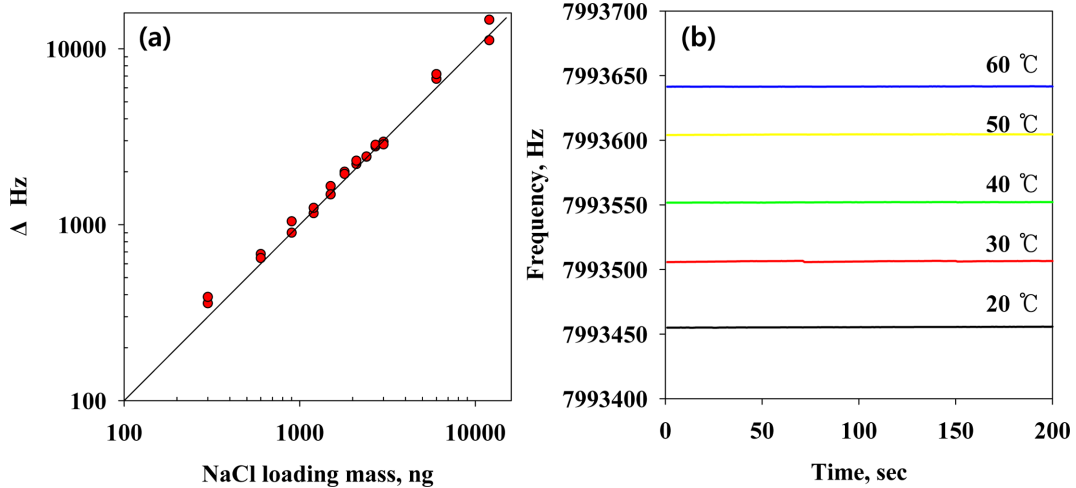


Fig. 2. (a) Relation between frequency shift and NaCl loading mass, (b) effect of system temperature.

하는 전극의 면적(cm^2)이고, ρ_q 와 μ_q 는 각각 수정의 밀도($\rho_q = 2.648 \text{ g/cm}^3$)와 AT-cut 수정결정의 shear modulus ($\mu_q = 2.947 \times 10^{11} \text{ g/cm.s}^2$)를 나타낸다.

고감도 소자인 수정진동자로부터 1 ng 수준의 질량변화를 측정하기 위해서는 주변환경에 대한 안정성을 확보해야만 한다. 본 실험에서 구성된 미세 흡착량 측정장치의 온도변화에 대한 안정성을 평가하기 위하여 시스템의 온도를 달리하여 실험을 진행하였다. 온도의 변화는 수정진동자의 고유한 물리적 특성을 변화시키기 때문에 주파수 변화를 가져온다. 온도에 따른 수정진동자의 고유주파수 변화를 측정하기 위해 흡착셀의 온도를 20~60 °C까지 10 °C 간격으로 조절하였다. Fig. 2(b)에 나타난 결과를 살펴보면 시스템 온도가 1 °C 증가하면 주파수가 약 8.7 Hz 감소함을 알 수 있다. 따라서 본 장비로 1 ng의 질량 변화를 정확하게 측정하기 위해서는 최소 $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하로 흡착셀의 온도를 조절해야 한다[17].

다양한 질량의 고분자 필름이 코팅된 수정진동자를 만들기 위하여, 고분자 용액의 농도를 변화시켜 코팅된 질량을 측정하였다. 동일한 조건에서 고분자 용액의 농도증가는 코팅되는 고분자 필름의 양을 증가시킨다는 것을 Fig. 3의 결과를 통하여 알 수 있다.

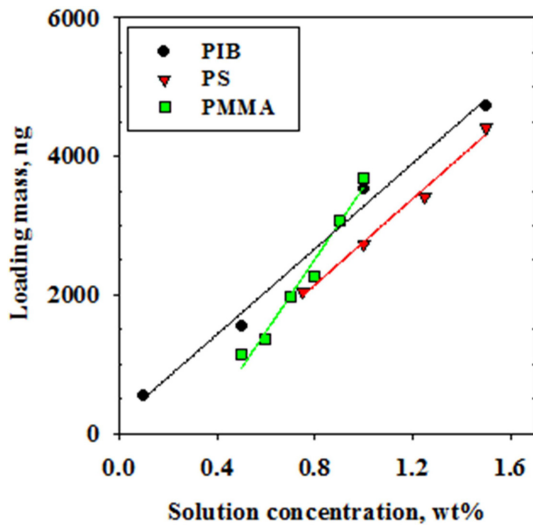


Fig. 3. Relationship between loading mass and concentrations of various polymer solutions.

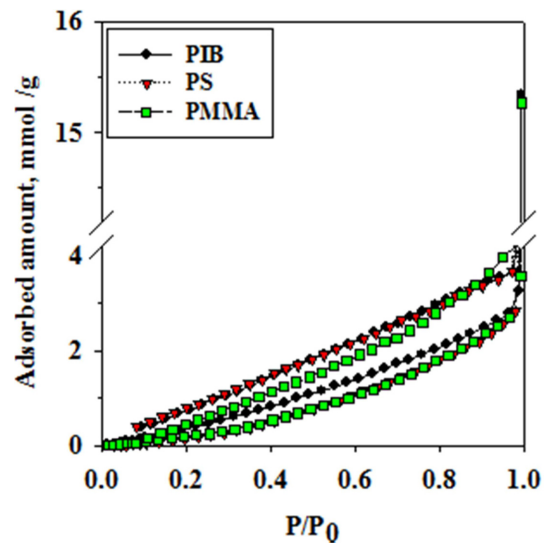


Fig. 4. Nitrogen adsorption and desorption isotherms of polymer coated QCMs at 77 K.

고분자가 코팅된 수정진동자의 표면특성과 흡착특성을 확인하기 위해 PIB, PS, 그리고 PMMA가 각각 3,531 ng, 3,421 ng, 그리고 3,691 ng로 유사한 질량이 코팅된 수정진동자를 사용하였다. Fig. 4는 77 K에서 질소 흡착 및 탈착 등온선을 나타내고 있다. 각각의 등온선들은 IUPAC의 흡착등온선 type III 과 유사하며[18], 이것으로 보아 고분자 표면과 흡착물질 사이에 약한 상호작용이 존재할 것으로 판단된다. BET 표면적과 BJH 세공부피는 Table 1에 나타내었다. BET 표면적의 크기는 PIB > PS > PMMA 순이었으며, 세공 크기는 PMMA > PS > PIB 순서로 언어졌다.

수정진동자에 코팅된 고분자의 질량이 흡착량에 미치는 영향을 확

Materials	Surface area (m^2/g)	Pore area (m^2/g)	Pore size (\AA)
	BET	Meso (BJH)	Meso (BJH)
PIB	2.56	7.67	33.69
PS	2.29	7.33	34.20
PMMA	2.15	7.57	36.26

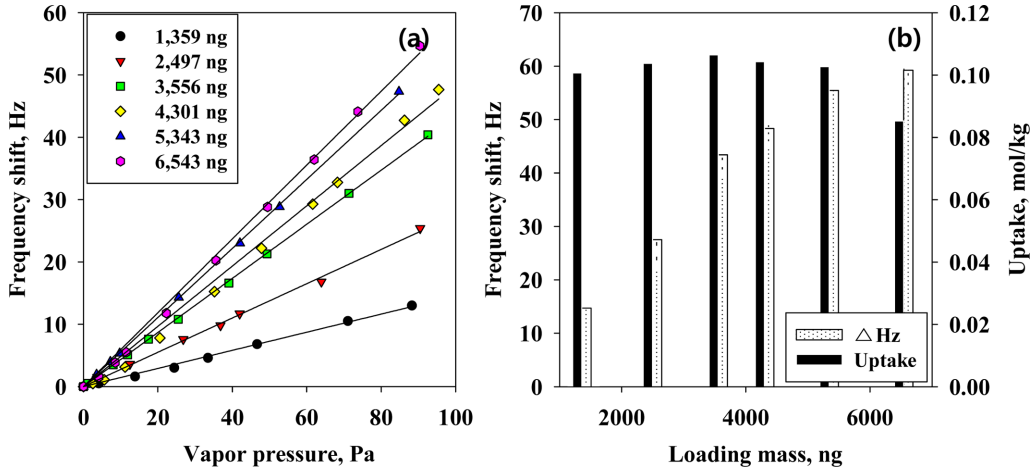


Fig. 5. (a) Relationship between frequency shift and p-xylene pressures at various PIB loading mass, (b) effect of PIB loading mass on p-xylene adsorption amount at 120 Pa and 303.15 K.

인하고자 다양한 농도의 PIB 용액을 사용하여 수정진동자 표면에 코팅하였고 p-xylene에 대한 흡착특성을 확인하였다. Fig. 5(a)는 PIB의 코팅질량을 달리하여 제조한 수정진동자를 통해 나타난 p-xylene의 주파수 변화를 나타내고 있다. 각각의 수정진동자에서 100 Pa의 p-xylene을 주입하였을 때 예상되는 주파수 변화와 Henry 흡착등온선을 통해 계산된 PIB 단위질량 당 흡착량을 Fig. 5(b)에 나타내었다. 코팅된 PIB의 질량이 증가할수록 주파수의 변화가 증가함을 확인하였으며, 약 1,000~5,000 ng의 질량으로 코팅된 PIB 필름에서 단위질량 당 흡착량은 코팅질량에 관계없이 거의 일정함을 확인하였다. 약 6,500 ng의 PIB가 코팅되었을 경우는 필름의 두께가 증가하여 p-xylene의 분자가 PIB 내부까지 충분히 흡착하기가 어렵기 때문에 무게에 따른 흡착량이 약간 감소한 것으로 보인다.

동시에 각각의 고분자 필름이 코팅된 수정진동자를 30 °C에서 120 Pa의 농도로 p-xylene 증기를 주입하여 시간에 따른 주파수 변화를 측정하여 Fig. 6에 나타냈다. 주파수 변화곡선으로부터 길보기 흡착 속도는 PIB > PMMA > PS 순서로 나타났다. 또한 흡착속도와 비교하기 위하여 확산계수를 구하였다. 판상의 매질에서 Fick's 확산방정

식은 Eq. 2로 나타낼 수 있다[19].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (2)$$

여기서, C는 시간 t에서 농도를 나타내며 D는 확산계수를 나타낸다. 수정진동자에 코팅된 고분자 필름을 판상의 확산매질로 가정하면, 초기시간에 대해 다음과 같은 관계식을 얻는다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (3)$$

여기서 M_t 는 시간 t에서 흡착된 흡착물질의 양이며, M_∞ 는 평형 흡착량, 그리고 L은 코팅된 고분자 필름의 두께이다. 각각의 고분자 필름의 코팅 두께는 벌크 상태 고분자 물질의 밀도와 코팅된 필름의 질량을 통해 산출하였으며, 이로부터 산출된 PIB, PS, 그리고 PMMA 필름 내에서 확산계수는 각각 $2.082 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, $1.565 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$, 그리고 $6.384 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었다. 확산계수를 계산하기 위하여 필요한 값들은 Table 2에 정리하였다. 결과를 살펴보면 PS와 PMMA의 경우에는 코팅된 고분자 필름의 세공크기가 커질수록, 세공면적이 증가할수록 흡착속도가 증가하였다. 이는 고분자 필름 내부에서 흡착물질의 이동이 세공확산과 표면확산에 함께 의존한다고 볼 수 있다[20]. 그러나 PIB의 경우는 다른 고분자 필름과는 달리 겔 상태로서 흡착물질이 세공을 통한 확산과 함께 고분자 내부로 용해되기 때문에 길보기 확산계수가 매우 크게 얻어진 것으로 보인다.

Fig. 7은 303.15 K에서 PIB, PS, 그리고 PMMA 필름에 대한 benzene, toluene 그리고 p-xylene의 흡착평형 등온선을 나타낸다. 모든 실험결과에서 흡착 등온선은 압력에 따라 거의 선형으로 증가하였으며, 이때 얻어진 기울기 값으로 Henry 상수를 구하였고 그 결과를 Table 3에 정리하였다. 각각의 고분자 필름의 흡착량은 PIB > PS >

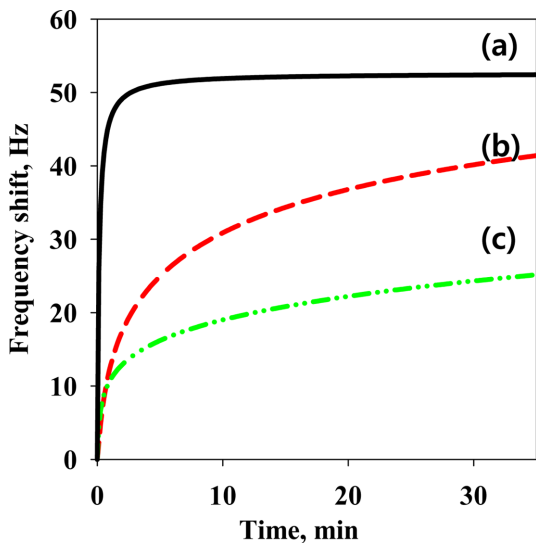


Fig. 6. Adsorption kinetics of p-xylene on (a) PIB, (b) PS, and (c) PMMA coated QCMs at 120 Pa and 303.15 K.

Table 2. Parameters for diffusion coefficient of polymer coated QCMs

Materials	Density g/cm ³	Coating mass ng	Thickness L, nm	Diffusion coefficient D, m ² /s
PIB	0.96	3,531	80.5	2.082×10^{-15}
PS	1.04	3,421	72.3	1.565×10^{-18}
PMMA	1.17	3,691	69.3	6.384×10^{-17}

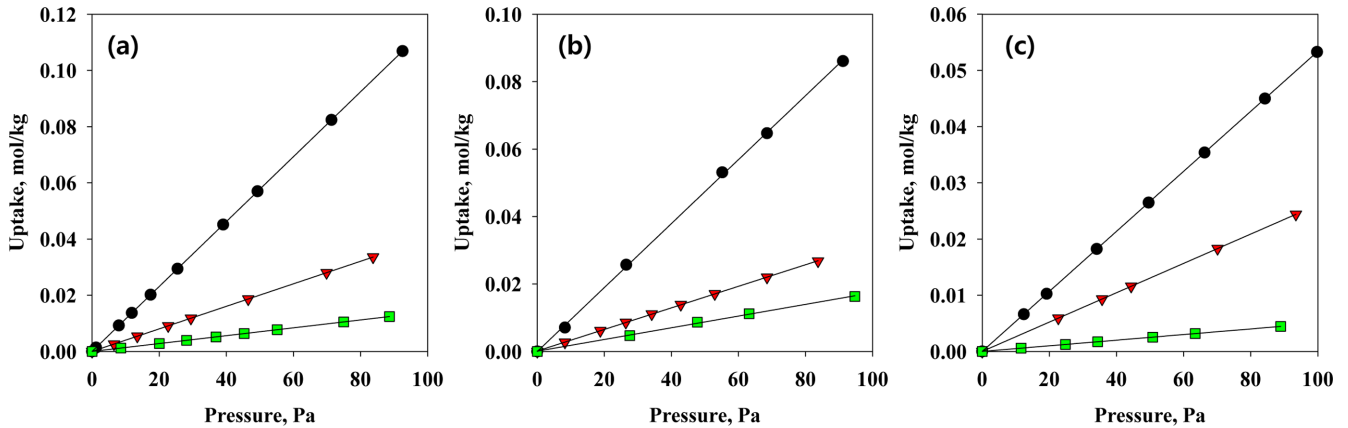


Fig. 7. Adsorption isotherms of aromatic compounds on (a) PIB, (b) PS, and (c) PMMA films at 303.15 K: (●), p-xylene; (▼), toluene; (■), benzene. Solid lines denote predictions using Henry isotherms.

PMMA 순서로 높았다. 한편 동일한 고분자 필름에서는 p-xylene > toluene > benzene 순으로 흡착량이 높았다.

흡착제로 사용된 고분자의 표면과 흡착물질 분자 사이에 존재하는 흡착 포텐셜(potential)에너지는 아래의 Lennard-Jones 10-4 포텐셜 식으로 계산하였다[21].

$$\phi_{1,SLP} = \frac{10\epsilon_{1,SLP}^*}{3} \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\sigma_{12}}{z} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{12}}{z} \right)^4 \right] \quad (4)$$

$$\epsilon_{1,SLP}^* = \frac{6}{5} \pi n \epsilon_{12}^* \sigma_{12}^2 \quad (5)$$

여기서, $\phi_{1,SLP}$ 는 단일 격자층에서의 흡착 포텐셜 에너지이고, $\epsilon_{1,SLP}^*$ 는 단일 격자층과 분자 사이에 존재하는 최소 흡착 포텐셜 에너지를 의미하며, σ_{12} 는 충돌 직경, z 는 단일 격자층과 분자 사이의 거리를 나타낸다. n 은 격자층에서 단위면적 당 존재하는 흡착점의 개수이고, ϵ_{12}^* 는 분자 사이의 최소 흡착 포텐셜을 나타낸다. 분자의 크기와 형태를 고려하여 계산된 PIB, PS, 그리고 PMMA 고분자 필

름의 단위면적 당 흡착점의 개수는 9.25, 8.25, 그리고 8.15 ea/nm² 이었다[21]. 최소 흡착 포텐셜 에너지를 산출하기 위하여 사용된 값 들은 Table 4에 수록하였다.

구하여진 최소 흡착 포텐셜 에너지와 흡착량과의 관계를 살펴보는 것은 매우 흥미롭다. PIB, PS 및 PMMA 상에서 계산된 p-xylene의 최소 흡착 포텐셜 에너지는 각각 31.1, 21.6 그리고 19.0 kJ/mol이었다. 한편, PS가 코팅된 수정진동자에서 benzene, toluene, 그리고 p-xylene에 대한 최소 흡착 포텐셜 에너지는 각각 17.7, 19.7, 21.6 kJ/mol로 계산되었다. 코팅된 고분자 필름의 종류별로는 최소 흡착 포텐셜 에너지가 PIB > PS > PMMA로 흡착량의 순서와 일치하며, 동일한 고분자 필름에서도 역시 p-xylene > toluene > benzene 순으로 흡착량의 크기와 일치함을 알 수 있다. Table 3에 수록된 Henry 상수와 Table 4에 보여준 최소 흡착 포텐셜 에너지는 흡착물질 및 고분자 필름의 종류에 따라 상호 밀접한 상관관계가 있음을 보여주고 있다.

한편 methyl 관능기를 갖는 p-xylene이나 toluene은 그렇지 않은

Table 3. Parameters for Henry isotherms

Materials	Benzene		Toluene		p-Xylene	
	K_{Hf} , mol/Kg·kPa	R^{2*}	K_{Hf} , mol/Kg·kPa	R^{2*}	K_{Hf} , mol/Kg·kPa	R^{2*}
PIB	0.140	0.999	0.401	0.998	1.155	0.998
PS	0.093	0.998	0.322	0.999	0.948	0.999
PMMA	0.050	0.986	0.261	0.997	0.534	0.999

*Square correlation coefficient

Table 4. Potential parameters and adsorption potential energies

Materials	Parameters	Unit	Benzene	Toluene	p-Xylene
PIB	ϵ_{12}^*	J/molecule	4.00×10^{-21}	3.99×10^{-21}	3.94×10^{-21}
	σ_{12}	nm	0.560	0.587	0.614
	$\epsilon_{1,SLP}^a$	kJ/mol	26.3	28.9	31.1
PS	ϵ_{12}^*	J/molecule	4.33×10^{-21}	4.32×10^{-21}	4.26×10^{-21}
	σ_{12}	nm	0.455	0.482	0.509
	$\epsilon_{1,SLP}^a$	kJ/mol	17.7	19.7	21.6
PMMA	ϵ_{12}^*	J/molecule	4.53×10^{-21}	4.52×10^{-21}	4.46×10^{-21}
	σ_{12}	nm	0.426	0.453	0.480
	$\epsilon_{1,SLP}^a$	kJ/mol	15.3	17.2	19.0

^aMinimum adsorption potential energy

benzene에 비해 보다 높은 흡착 친화도를 나타냈다. 일반적으로 방향족 화합물의 흡착친화도는 이들 분자가 갖고 있는 분극도와 이온화도에 큰 영향을 받는다고 알려져 있다[22]. 이는 흡착물질의 분자량이 증가할수록 분극에 사용될 수 있는 전자가 많아져 분극도가 증가하고, 분극도가 클수록 흡착 에너지가 높아지기 때문이다.

4. 결 론

PIB, PS, PMMA로 코팅된 수정진동자를 이용하여 낮은 압력에서 benzene, toluene, 그리고 p-xylene의 흡착특성을 확인하였다. 주파수 변화에 대한 주변온도의 영향은 매우 커서 정밀한 측정을 위하여 정확한 온도의 조절이 필요함을 알 수 있었다. 주파수 변화가 흡착된 질량과의 선형관계가 있음이 확인되었으며 본 연구에서 구성된 QCM 시스템은 감도가 1.05 ng/Hz로 얻어져 이론적으로 예측된 값과 거의 유사함이 확인되었다. 모든 흡착실험에서 압력의 변화에 따라 얻어진 흡착량은 선형적으로 증가하였고, 이 결과를 바탕으로 Henry 상수를 구하였다. 또한 10-4 포텐셜 식으로 구한 코팅된 고분자 물질과 흡착물질 사이의 최소 흡착 포텐셜 에너지 값의 경향은 각각의 고분자에서 얻어진 흡착량과 상관관계가 있었다.

감 사

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것입니다(No. 2011-0027298).

사용기호

A	: piezoelectrically active crystal area (Area between electrodes, cm ²)
C	: concentration [mol/m ³]
D	: diffusion coefficient [m ² /s]
f ₀	: resonant frequency [Hz]
Δf	: frequency change [Hz]
L	: thickness of film, [m]
M _t	: adsorbed amount at given time [mol/kg]
M _∞	: equilibrium adsorbed amount [mol/kg]
Δm	: mass loading [g]
n	: number of the interacting centers per unit area of the lattice plane
Z	: distance between the molecule and the lattice plane [Å]

그리스 문자

ρ _q	: density of quartz [ρ _q =2.648 g/cm ³]
μ _q	: shear modulus of quartz for AT-cut crystal [μ _q =2.947×10 ¹¹ g/cm.s ²]
φ _{1,SLP}	: potential energy of single lattice plane [kJ/mol]
ε _{1,SLP} [*]	: minimum potential energy between a molecule and a single lattice plane [kJ/mol]
σ ₁₂	: collision diameter [Å]
ε ₁₂ [*]	: minimum adsorption potential [kJ/mol]

참고문헌

- Andrew, J., Grall, Edward, T. and Richard, D., "High-Speed Analysis of Complex Indoor VOC Mixtures by Vacuum-Outlet GC with Air Carrier Gas and Programmable Retention," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 163-169(2001).
- Chen, Y. Q. and Lu, C. J., "Surface Modification on Silver Nanoparticles for Enhancing Vapor Selectivity of Localized Surface Plasmon Resonance Sensors," *Sensor. Actuat B-Chem.*, **135**, 492-498(2009).
- Zhang, T. Y., Quan, C. F. and Tong, P., "Linear Electro-Elastic Analysis of a Cavity or a Crack in Piezoelectric Material," *Int. J. Solids Struct.*, **17**, 2121-2149(1998).
- Michael, D. and Daniel, A., "In Situ Interfacial Mass Detection with Piezoelectric Transducers," *Science.*, **249**, 1000-1007(1990).
- Amico, A. and Verona, E., "Saw Sensors," *Sensor. Actuat B-Chem.*, **17**, 55-56(1989).
- Christine, G. F. and Alder, J. F., "Surface Acoustic Wave Sensors for Atmospheric Gas Monitoring a Review," *Analyst.*, **114**, 997-1004(1989).
- Abbas, M. N., Moustafa, G. A., Mitrovics, J. and Gopel, W., "Multicomponent Gas Analysis of a Mixture of Chloroform, Octane and Toluene using a Piezoelectric Quartz Crystal Sensor Array," *Anal. Chim. Acta.*, **393**, 67-79(1999).
- Rittersma, Z. M., "Recent Achievements in Miniaturized Humidity Sensors-a Review of Transduction Techniques," *Sensor. Actuat A-Phys.*, **96**, 196-210(2002).
- Meiping, T., Jiali, D., Yun, S. and Pingting, Z., "Influence of Biofilm on the Transport of Fullerene (C₆₀) Nanoparticles in Porous Media," *Water Res.*, **44**, 1094-1103(2010).
- Park, J. I. and Yu, I. S., "N₂ Adsorption study on Quartz, Silver, and Carbon Nanotube by Inductive Pulse Quartz Crystal Microbalance," *J. App. Phys.*, **101**, 053521(2007).
- Chen, H., Su, X., Neoh, K. G. and Choe, W. S., "QCM-D analysis of Bindin Mechanism of Phage Particles Displaying a Constrained Heptapeptide with Specific Affinity to SiO₂ and TiO₂," *Anal. Chem.*, **78**, 4872-4879(2006).
- Lin, T. Y., Hu, C. H. and Chou, T. C., "Determination of Albumin Concentration by MIP-QCM Sensor," *Biosens. Bioelectron.*, **20**, 75-81(2004).
- Peter, A., Lieverzeit., Konstantin, H., Adeel, A., Franz, L. and Dickert., "Polymers Imprinted with PAH Mixtures-Comparing Fluorescence and QCM Sensors," *Anal. Bioanal. Chem.*, **392**, 1405-1410(2008).
- Hwang, M. J., Shim, W. G., Yang, C. Y. and Moom, H., "Preparation of Molecularly Imprinted Polymers for the Detection of Aromatic Hydrocarbons," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 7206-7209(2011).
- Yang, C. Y., Hwang, M. J., Ryu, D. W., Park, J. H., Ryu, M. S. and Moon, H., "A Quartz Crystal Microbalance-Based Sensor System Coatd with Functional Polymers for SO₂ and NO₂ Detection," *J. Nanosci. Anotechnol.*, **11**, 7189-7192(2011).
- Mirmohseni, A. and Hassanzadeh, V., "Application of Polymer-Coated Quartz Crystal Microbalance (QCM) as a Sensor for BTEX Compounds Vapors," *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1062-1066(2001).
- Sauerbrey, G., "Verwendun von Schwingquarzen zur Wagung dunner Schichten und zur Mikrowagung," *Z. Phys. Chem.*, **155**,

- 206-222(1959).
18. Rocklein, M. N. and George, S. M., "Temperature-Induced Apparent Mass changes observed during Quartz Crystal Microbalance Measurements of Atomic Layer Deposition," *Anal. Chem.*, **75**, 4975-4982(2003).
 19. Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford(1975).
 20. Reinhard, M., Paul, J. and Valentin, B. F., "Dynamic Surface and Interfacial Tension of Surfactant and Polymer Solutions," *Adv. Colloid. Interfac.*, **49**, 249-302(1994).
 21. Duong, D. D., *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics.*, Imperial College Press(1998).
 22. Kim, S. C. and Shim, W. G., "Properties and Performance of Pd Based Catalysts for Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds," *Appl. Catal. B: Environ.*, **92**, 429-436(2009).