

PVC 및 GC물질의 혼합액을 코팅한 QCM가스센서의 센싱 및 열화특성

Sensing and Degradation Properties in the QCM Gas Sensor Coated with the PVC and GC Blended Liquid

장경욱*, 김명호**, 이준웅***

(Kyung-Uk Jang, Myung-Ho Kim, Joon-Ung Lee)

Abstract

In the recognition of the gases using the quartz crystal microbalance (QCM) coated with the film materials, it is important to obtain the recognition ability of gases, and the stability of film coated above the QCM. Especially, the thickness of film coated above the QCM is decreased according with the using circumstance and time of QCM gas sensor. Therefore, the sensing characteristics of film is changed with these.

In this paper, we coated the lipid GC materials varing with the blended amount of PVC(Poly Vinyl Chloride) and solution (Tetra Hydrofan:THF) above QCM to obtain the stability of lipid PC film. QCM gas sensors coated with film materials were measured the frequency change in the chamber of stationary gas sensing system injected 1-hexane, ethyl acetate, ethanol and benzene of 20 μ l, respectively. Also, we measured the degradation characteristics of QCM gas sensor to show the properties of stability.

Key Words(중요용어): QCM gas sensor(수정진동자 가스센서), GC(가스 크로마토그래프), Lipid(지질)

1.서론

가스센서는 공업, 농림, 축산 사무기기등 산업분야에서 폭넓게 사용되고 있으며, 특히 조리, 환기, 공조 등 민생분야, 음주운전 측정기등의 방법분야, 대기오염감시, 자동차 연소제어 등의 공해방지분야, 가스누설, 불완전연소제어, 산소 결핍 감시, 화재등의 방재분야 및 마취가스의 분석등 의료분야에서 폭넓게 사용되고 있으며, 그 활용 범위가 점점더 확대되어 가고 있다. [1]

특히, QCM가스센서에 코팅된 막의 두께는 센서의

사용환경과 사용시간에 따라서 감소한다. [2]

본 연구에서는 QCM위에 GC물질인 squalane, apizoon L 및 PPE 5와 PVC의 혼합한액을 스프인코팅 방법으로 도포하여 가스센서를 제작하였으며, 제작된 센서는 각각 20[μ l]의 1-헥산, 에틸아세테이트, 에탄올 및 벤젠이 주입된 정지계 가스 검출 시스템의 체임버내에 장착하여 QCM막이 가스 흡착에 따른 주파수 변동을 측정하여 가스검출 특성을 분석하였다.[3-4]

또한, 센서의 안정성을 파악하기 위하여 제작된 QCM 가스센서를 고농도의 에탄올 분위기에서 장시간 노출시키면서 QCM 가스센서의 열화특성을 측정하였다. 감응막으로 GC물질과 PVC를 혼합하여 사용할 경우 가스 검출 특성이 크게 저하하지 않으면서 감응막의 두께가 감소하는 것을 억제시킬 수 있다는 것을 알았다.

* : 경원전문대학 자동차정비과
경기도 성남시 수정구 복정동 산 65
FAX: (0342)-750-8849

(E-mai:kujang@kyungwon-c.ac.kr)

** : 경원전문대학 건축설비과

*** : 한국전기전자재료학회

2. 실험

표1에 보인 바와 같이 QCM가스센서의 안정성을 얻기 위해서 PVC와 THF의 혼합액과 가스크로마토 그래프 물질을 조성하여 막재료를 제조하였다. 본 실험에서 온도에 따라 특성변화가 적은 AT-cut 수정진동자를 사용하였다.

가스센서는 QCM 양표면에 표1과같은 조성액을 마이크로 실린지를 이용하여 각각 4[μ l]씩 스프인코팅하여 제작하였다.

표 1. 센싱 필름의 종류

Sensor No.	Film materials
Sensor 1	PVC(8mg)+THF(1.8ml)
Sensor 2	PC(8mg)+THF(1.8ml)
sensor 3	PVC(8mg)+THF(1.8ml)+PC(10mg) [4:5]
Sensor 4	PVC(8mg)+THF(1.8ml)+PC(20mg) [4:10]
Sensor 5	Squalane(8mg)+THF(1.8ml)
sensor 6	PVC(8mg)+THF(1.8ml)+Squalane(10mg) [4:5]
Sensor 7	PVC(8mg)+THF(1.8ml)+Squalane(20mg) [4:10]
Sensor 8	Apiezon L(8mg)+THF(1.8ml)
sensor 9	PVC(8mg)+THF(1.8ml)+Apiezon L(10mg) [4:5]
Sensor 10	PVC(8mg)+THF(1.8ml)+Apiezon L(20mg) [4:10]
Sensor 11	PPE 5(8mg)+THF(1.8ml)
sensor 12	PVC(8mg)+THF(1.8ml)+PPE 5(10mg) [4:5]
Sensor 13	PVC(8mg)+THF(1.8ml)+PPE 5(20mg) [4:10]

제작된 센서의 측정시스템은 그림1과 같이 자작한 정지형 가스센싱 시스템이라고 부르는 진공공급장치, 체임버, 센서셀, 주파수 카운터와 컴퓨터로 구성하였다. 사용된 샘플가스로는 1-헥산, 에틸아세테이트, 에탄올 및 벤젠을 사용하였다. 이들 샘플가스는 마이크로 실린지를 이용하여 각각 20[μ l]씩 측정시스템의 체임버에 주입하였다. QCM가스센서의 주파수 응답은 온도 27[$^{\circ}$ C]로 유지된 체임버내에 장착된 센서셀에서 측정하였다.

가스센서의 센싱 특성을 분석하기 위해서 센서셀로부터 얻은 주파수 변동분을 분배계수K로 환산한 값의 자연대수를 취하여 주성분 분석을 수행하였다. 또한 QCM가스센서의 막두께의 감소에 따른 열화특성을 측정하기 위해서 센서셀이 장착된 체임버를 50[%]의 에탄올 포화농도와 온도 58[$^{\circ}$ C]로 유지하면서 측정시간에 따른 QCM 가스센서의 저항 변화와

공진 주파수 변화를 측정하였다. 열화측정시간은 각각 10[hr], 20[hr] 및 44[hr]로 하였다.

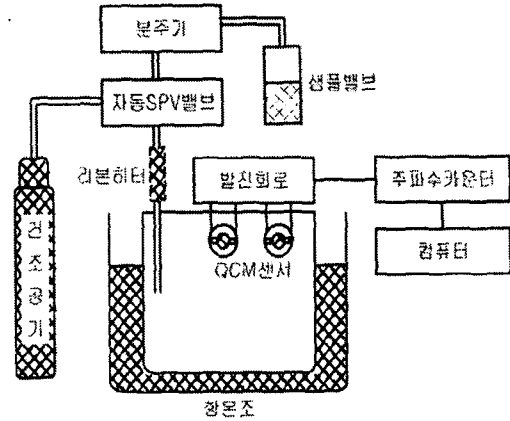


그림1. 정지계 가스 측정장치의 구성도

3. 실험결과 및 검토

그림 2는 센서 1에서 13에 대해서 샘플가스 1-헥산, 에틸아세테이트, 에탄올 및 벤젠을 순서대로 주입하여 센서의 감응특성을 측정한 결과이다. 그림에서 알수 있는 바와 같이 1-헥산의 가스를 주입하였을 때 센서의 감응특성이 가장 작았으며, GC물질에 PVC를 혼합한 경우도 가스의 검출특성이 크게 저하되지 않는다는 것을 알수 있었다. 센서가 가스를 흡착함에 따라서 공진 주파수의 감소분은 10~100[Hz] 정도라는 것을 알수 있었다.

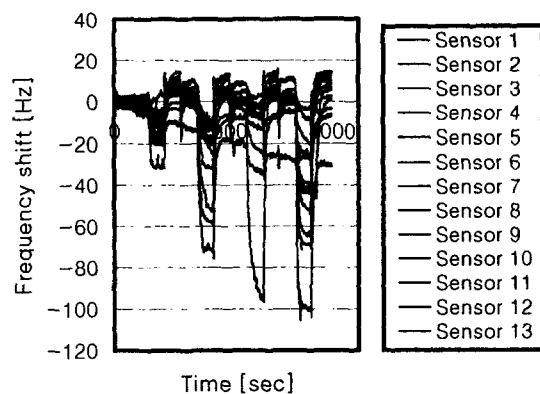


그림 2. 1-헥산, 에틸아세테이트, 에탄올 및 벤젠의 샘플가스중에서 센싱특성

그림3은 QCM가스센서의 막두께의 감소에 따른 열화특성을 측정하기 위해서 센서셀이 장착된 챔버를 50[%]의 에탄올 포화농도와 온도 58[°C]로 유지하면서 측정시간에 따른 QCM 가스센서의 저항 변화와 공진 주파수 변화분으로 부터 식(1)을 이용하여 감응막의 상대잔량 R을 계산한 결과이다. 열화측정시간은 각각 10[hr], 20[hr] 및 44[hr]로 하였다.

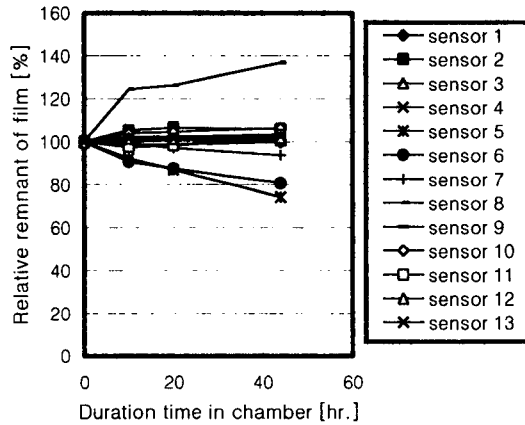


그림 3. GC물질에 PVC를 혼합한 막을 코팅한 센서의 안정성

$$R = \frac{F_0 - F_{mhr}}{F_0 - F_{film}} \quad [\%] \quad (1)$$

F_0 : 감응막 도포전의 공진 주파수 [Hz]
 F_{film} : 감응막 도포후의 공진 주파수 [Hz]
 F_{mhr} : m 시간 측정후의 공진주파수 [Hz]

그림에서 센서를 사용한 후 10[hr]이내에서 필름막의 두께 변화량이 급격히 일어나는 것을 확인 할 수 있다. 특히, PVC를 첨가한 막에서 두께가 감소하는 것이 둔화되는 현상을 볼 수 있었다.

그림 4의 a~c는 시간에 따라서 센서의 양면에 도포된 감응막의 두께 감소를 보여 주고 있으며, PVC와 GC물질이 4:5나 4:10으로 혼합된 경우 별차이 없이 감응막의 두께 감소가 둔화되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 PVC를 첨가하면 GC물질 자체의 가스 감응특성이 저하되는 것을 고려하면 PVC의 첨가량이 적은 4:10 혼합 비율 쪽이 가스 검출특성과 열화특성을 고려 할 때 안정적이라는 것을 예상할 수 있다.

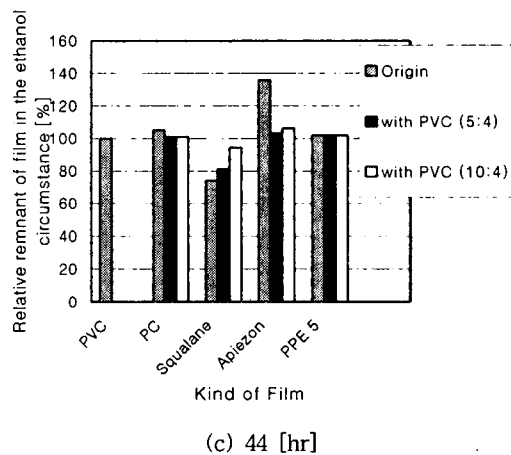
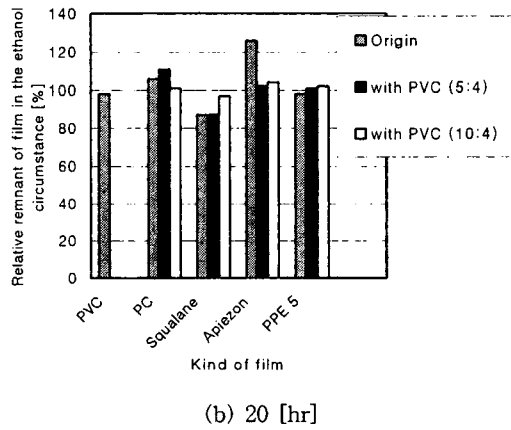
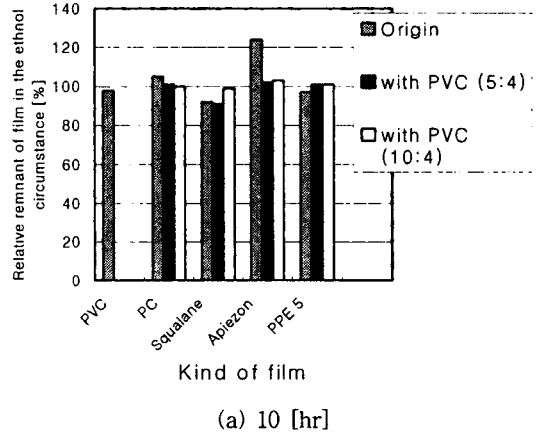


그림 4 센서의 사용시간에 따른 감응막 두께의 변화

4. 결론

QCM가스센서의 감응막으로 많이 사용되는 GC물질에 안정성을 얻기 위해서 PVC를 혼합한 막을 도포한 센서의 센싱 특성과 열화 특성을 분석한 결과는 다음과 같다.

- 1) GC물질에 PVC를 첨가한 막을 도포한 QCM 가스센서의 감응특성은 크게 저하 하지 않았다.
- 2) 감응막의 열화 특성은 PVC를 혼합하였을 때 크게 향상되었지만, 주파수 응답특성은 약간 감소하였다.
- 3) PVC는 GC물질의 안정성을 크게 향상시킬 수 있었다.

참고문헌

- [1] 片岡熙榮 外 3, "Sensor Handbook", pp.166-173, 朝創書店 (1993)
- [2] J. Ide, Y. Nakamura, T. Nakamoto, T. Moriizumi, IEICE, Vol.E81-c, No.7, pp.1057- 1063, 1998
- [3] S. Fukuda, T. Nakamoto, T. Moriizumi, IEICE, Vol.J74-C-II, No.5, pp.450-457, 1991
- [4] G. Sauerbrey, Z. Phys., vol. 155, pp.206-222, (1959)