

가역 감온 변색 겔형 염화 코발트/polyvinyl butyral을 이용한 온도 감지 광섬유 센서 연구

황기섭 · 박재희* · 하기룡**† · 이준영†

한국생산기술연구원
331-822 충남 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
*계명대학교 전자공학과
704-701 대구광역시 달서구 달구벌대로 1095
**계명대학교 화학공학과
704-701 대구광역시 달서구 달구벌대로 1095
(2014년 1월 26일 접수, 2014년 2월 27일 수정본 접수, 2014년 3월 3일 채택)

Studies on Optical-fiber Sensor to Monitor Temperature using Reversible Thermochromic Gel Type Cobalt (II) Chloride/Polyvinyl Butyral

KiSeob Hwang, JeaHee Park*, KiRyong Ha**† and JunYoung Lee†

Korea Institute of Industrial Technology, 89 Yangdaegiro-gil, Ipjang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungnam 331-822, Korea
*Department of Electronic Engineering, Keimyung University, 1095 Dalgubeol-daero, Dalseo-gu, Daegu 704-701, Korea
**Department of Chemical Engineering, Keimyung University, 1095 Dalgubeol-daero, Dalseo-gu, Daegu 704-701, Korea
(Received 26 January 2014; Received in revised form 27 February 2014; accepted 3 March 2014)

요 약

염화코발트 용액을 사용하여 전자기파와 진동에 영향을 받지 않는 원거리 실시간 광섬유 온도 감지 센서를 개발하였다. 염화코발트 용액을 제조하기 위하여, 물과 에탄올은 부피 비율로 10%와 90%로 고정하고, 용해되는 염화코발트의 양을 다양하게 변화시켰다. 제조된 염화코발트 용액은 자외-가시선 분광 광도계를 사용하여, 온도 변화에 따른 655 nm 파장의 투과도를 측정하였다. 또한 제조된 30.8 mM 염화코발트 수화물 용액에 polyvinyl butyral을 용해시켜 겔화한 후, 온도 변화에 따른 655 nm 파장의 투과도 측정 및 센서 적용 후 광 파워 분석을 실시하였다. 투과도와 광 파워 측정 결과, 25 °C에서 66.8%와 149.5 nW, 70 °C에서는 7.1%와 48 nW로 각각 나타나, 온도가 증가함에 따라 투과도와 광 파워 모두 감소하는 경향을 보였다. 본 실험에서 제조된 겔화 염화코발트/polyvinyl butyral은 온도 변화에 따라 655 nm 파장에 대한 광 투과도와 광 파워가 변하는 점을 이용하여 온도 변화를 감지하기 위한 광섬유 센서로 사용 가능성을 확인하였다.

Abstract – In this study, we developed an optical-fiber sensor using cobalt chloride solution to monitor temperature in real-time between long distance points unaffected by the electro-magnetic wave and the vibration. Cobalt chloride solutions were made using 10% water and 90% ethanol (v/v) solution. The transmittance of these solutions was analyzed on 655 nm using UV-Visible spectrometer regarding temperature change. Also 30.8 mM cobalt chloride solution was gelled by dissolving polyvinyl butyral and the transmittance of this was analyzed on 655 nm regarding temperature change. The results of transmittance and optical power measurement showed decrease of both transmittance and optical power with increase of temperature from 66.8% and 149.5 nW at 25 °C to 7.1% and 48 nW at 70 °C, respectively. These results support the possibility of gelled cobalt chloride/polyvinyl butyral as an optical-fiber sensor to monitor temperature change.

Key words: Temperature Sensing Material, Cobalt (II) Chloride, Polyvinyl Butyral, Transmittance, Optical Power

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryongi@kmu.ac.kr or jaylee@kitech.re.kr

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

1. 서 론

센서 산업은 타 산업분야와의 높은 연계성과 첨단기술이 필요한 기술집약적 산업의 특징을 가지면서, 향후 시대를 이끌어갈 핵심기술이기 때문에, 세계 각국은 연구개발과 지원을 집중하고 있다. 현재 널리 사용되고 있는 센서는 전자식 센서와 광섬유 센서로 크게 구분되며 광섬유 센서는 기존의 전자식 센서들에 비해 아래와 같은 여러 장점들을 가지고 있다.

(1) 전기가 통하는 전도체가 포함되어 있지 않으므로, 주변의 여러 장치에서 발생할 수 있는 전자파 장애에 의한 잡음이 없고, 전기적인 접지, 누전 및 감전의 염려가 없으며, 크기가 작고 가벼워 거의 모든 종류의 물리적 측정에 이용이 가능하다.

(2) 파장이 매우 짧은 빛을 기준으로 측정하므로 매우 높은 감도를 보장하며, 광 손실이 적어 수십 km 떨어진 거리에서도 원격측정을 할 수 있고, 광섬유 자체의 유연성 때문에 다양한 구조의 센서 구현이 용이하고, 다중화를 통해 여러 지점에서 동시 모니터링이 가능하다[1].

지난 수십 년간 전 세계적으로 강도형 광섬유 온도 센서[2]와 간섭계형 광섬유 온도센서[3-8]가 꾸준히 연구되어져 왔다. 강도형 센서는 온도에 따라 광량이 변화하는 현상을 이용한 센서이며 상대적으로 감도가 낮고, 간섭계형은 빛의 간섭현상을 응용한 센서로서 페브리-페로 간섭계[4], 마이켈슨 간섭계[5], 마젠더 간섭계[6], Sagnac 간섭계[7]와 광섬유 격자[8] 등의 구조를 가지며 감도가 매우 높은 특징이 있다. 따라서 광섬유 간섭계형 온도 센서들이 주로 개발되어 상용화되고 있으며, 이런 온도 센서들은 온도뿐만 아니라, 주변 압력, 진동 및 전자기파 등에도 감응하기 때문에 사용에 제한이 있게 된다. 특히 주변 압력의 변화가 심하면서 진동이 존재하는 장소에서는 정확한 온도 측정이 어려워 사용할 수 없다는 단점이 있다. 최근에는 하나의 광섬유 센서를 이용하여 압력과 온도를 동시에 측정하는 측정 기술들을 많이 연구하고 있으나[9], 진동의 영향을 받지 않는 광섬유 온도 센서의 개발은 아직 전무한 실정이다.

따라서, 본 연구진들은 진동, 압력 및 전자기파의 영향을 받지 않고 원거리에서 온도를 정확하게 감지할 수 있는 광섬유 온도 센서용 소재에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 낮은 온도에서는 빛에 대해서 투명한 특성을 가진 물질이지만 일정 온도 이상으로 올라가면 색이 변하여 특수 파장의 빛을 흡수하는 화학물질을 광섬유 끝 단면에 붙이고, 물질 끝 부분에 광섬유 거울이 있는 아래 Fig. 1과 같은 구조로 광섬유 센서를 제작하여 사용하였다.

온도 변화에 따라 특정 파장 빛에 대한 투과도 변화가 큰 물질들로는, 굴절률이 변하며 Lophine이라 불리는 2,4,5-triphenyl-1H-imidazole[10,11]와 KBr 결정[12], 특정 파장의 흡광이 달라지는 perylene[13], 상의 변화에 따라 흡광이 달라지는 CoCl₂[14-17]와 다양한 시온 안료 등이 있다. 염화코발트(CoCl₂)는 물과 알콜에 잘 용해되는 특성을 가지고 있으며, CoCl₂가 물에 용해되면(6배위, 6면체)

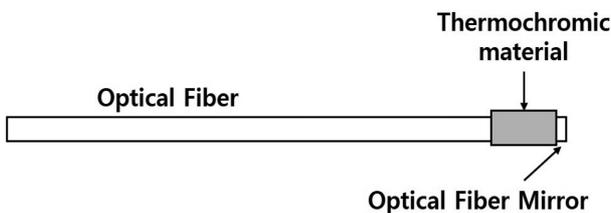


Fig. 1. Optical fiber sensor to monitor temperature.

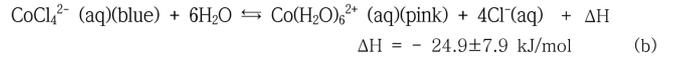


Fig. 2. CoCl₂ molecular structure and its change with solvent.

의 분홍색을 나타내고, alcohol에 용해되면(4배위, 4면체) 구조를 나타내어 청색을 나타내는 것으로 알려져 있다[14-18].

염화코발트의 상변화는 다른 조건(진동, 압력 등)이 아닌 온도[19]와 용매[14-18]에 의존적이며, 가역적인 특성을 갖고 있다. 간섭계의 경우 센서 부분에 간섭을 위한 공간이 진동이나 압력 변화에 영향을 받으나, 염화코발트의 상변화는 이들에 의존하지 않는다.

염화코발트 수화물을 물에 용해시키면 Fig. 2(a)의 반응에 의해 Co(H₂O)₆²⁺와 2개의 Cl⁻이온들을 형성한다. 이 때 용액의 색은 분홍색을 나타내며, 이 용액에 열을 가하면 Co(H₂O)₆²⁺가 용해되어 있던 Cl⁻이온과 결합하여 Fig. 2(b)의 반응에 의해 CoCl₄²⁻를 형성하여 푸른색을 나타내게 된다. Fig. 2(b)에서 ΔH=-24.9±7.9 kJ/mol로서 발열 반응이다[19].

염화코발트가 용해된 용액을 온도 감온 물질로 사용하게 되면, 용액의 누수에 의해 용액 양이 줄거나, 고온에서 용매의 휘발로 인한 용액의 농도 변화 및 온도 감지 센서를 제작할 때, 용기 내 공기 제거 등 공정상의 어려움이 예상된다. 따라서 이러한 문제점들을 극복하기 위하여 염화코발트 용액에 용해가 가능한 polyvinyl butyral과 같은 고분자 수지를 용해하여 젤화시킴으로써 누수를 예방하고, 제작 공정 시 도포에 의한 편리성을 추구하고자 한다. 본 연구에서는 원거리 실시간 온도 감지 광섬유 센서용으로, CoCl₂·6H₂O를 용해시킨 용액에 polyvinyl butyral을 용해시켜 젤화된 온도 감지 물질로 실험을 수행하였다.

2. 실험

2-1. 재료

온도 감지 물질로 CoCl₂·6H₂O(분자량 = 237.93, Extra Pure, 덕산약품 공업주식회사)를 사용하였다. CoCl₂·6H₂O를 물에 용해시키면 분홍색을 나타내고, alcohol에 용해시키면 청색을 띄게 된다. 여기서 사용되는 물은 초순수 제조기(Puris Water Purification System)로 만들어진 D.I. water를 사용하였다. Alcohol은 ethanol (Absolute, Merck)을 사용하였다. 또한 액상의 온도 감지 물질을 젤화시키기 위하여 polyvinyl butyral (Butvar® B-98, Aldrich)을 사용하였다. Polyvinyl butyral은 강화유리 제조 시에 사용되며, 투과도가 높아 두 장의 유리 사이에 필름형태로 널리 삽입되는 고분자이다[20].

2-2. 실험

사전 실험 결과 D.I. water와 ethanol의 비가 10:90 부피 비일 때 온도 변화에 따른 염화코발트 용액의 투과도 변화가 가장 크게 나타났기 때문에, D.I. water 및 ethanol의 비율을 10:90의 부피비율로 고정하고, CoCl₂·6H₂O의 농도를 다양하게 변화하여 온도 감지 용액을 제조하였다. CoCl₂·6H₂O의 무수물(anhydrate) 생성 반응과 수화물(hydrate) 생성 반응은 가역적이나, 물과 alcohol의 비율이 달라지면 Le Chatelier 법칙에 따라 온도에 대한 수화물과 무수물의 평형이 달라지는 것으로 알려져 있다[21]. 또한, CoCl₂·6H₂O는 고온에서 탈수 반응이 일어나

Table 1. Concentration of CoCl₂·6H₂O, D.I. water and ethanol for the preparation of thermochromic solution

Molar concentration (mM)	Ethanol (mL)	D.I. Water (mL)	CoCl ₂ ·6H ₂ O (g)
15.4			0.2
30.8			0.4
46.2	90	10	0.6
60.8			0.8
76.2			1.0

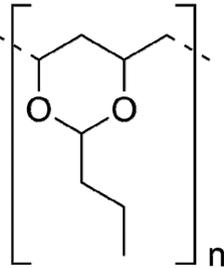


Fig. 3. Chemical structure of polyvinyl butyral.

청색을 나타내며, 용매인 물 또는 alcohol에 따라 색이 변화는 온도도 달라지는 것으로 알려져 있다[14-19]. 10:90 부피 비의 D. I. water와 ethanol 용액에 대해 용해되는 CoCl₂·6H₂O의 양을 다양하게 변화시켜, 온도 변화에 대하여 최적 감도를 나타내는 염화코발트 농도를 측정하였다. 아래 Table 1에 본 실험에 사용한 CoCl₂·6H₂O와 D.I. water 및 ethanol의 비를 나타내었다.

아래 Fig. 3에 화학구조를 표시한 polyvinyl butyral은 넓은 파장에 걸쳐 광 투과도가 높고, ethanol에 용해되는 특성을 갖고 있다[22]. Table 1에서 만들어진 용액 중, 온도에 따른 빛의 투과율 변화가 가장 큰 용액에 polyvinyl butyral 5 g을 용해시켜 겔화하여 온도 감지 센서로 실험에 적용하였다.

2-3. 분석

Table 1의 용액과 polyvinyl butyral을 이용하여 제조한 겔로부터 온도 변화에 따른 투과도 변화를 측정하기 위하여, water circulator에 연결된 cell holder accessory가 설치된 UV-Visible spectrometer (SCINCO, S-3100)을 이용하여 Table 1의 용액을 UV cell("HELLMA" Absorption, Cells with Detachable Windows)에 각각 담아, 300 nm

에서 1,000nm 파장 범위의 빛으로 조사하면서 10회 스캔하여 평균하였다. 25 °C에서 75 °C까지 5 °C 간격으로 승온하면서 투과도를 측정하였다.

광섬유 온도 센서 제작을 위해 광섬유 말단에 빛을 반사시킬 수 있는 거울을 만들기 위하여, slide glass를 이용하여 한쪽 면에 은거울 반응을 실시하였다. 은거울 반응은 질산은 용액 12 g, 암모니아 수 0.3 g과 포도당 0.4 g으로 반응을 실시하였으며, 1분 20초 반응 후 반사율이 87.5%임을 반사파형 측정으로 확인하였다. 그 후, 다른 slide glass를 반으로 나누어 은거울 반응이 실시된 slide glass 면에 2장 높이로 올리고, 맨 위쪽엔 새로운 slide glass로 덮어 용액을 채울 수 있도록 하였다. Slide glass 사이의 접합은 2액형 다용도 epoxy 접착제 (3M, 8254643)를 사용하였다. 온도 감지 용액 및 겔을 slide glass로 제작된 용기에 각각 넣고 은거울 반응이 수행된 맞은편에 광섬유를 부착하였다. Fig. 4에 본 실험에 사용된 온도 감지 센서 모식도 및 실제 제작된 사진을 나타내었다.

광섬유 말단에 제작된 온도 센서를 부착하고, 디지털 온도계로 온도를 측정하였으며, 광소자는 655 nm laser diode를 사용하고, coupler를 이용하여 센서와 optical power meter를 연결하여 측정하였다. Fig. 5는 온도 센서 측정 계통도(Schematic diagram)이다.

광원으로 사용된 laser diode의 중심 파장은 655 nm, 3-dB band width는 1 nm, output power는 -8 dBm의 스펙트럼 특성을 가진 것을 사용하였다. 제조된 광원으로부터 온도 센서로 보내어진 빛은 은거울 반응에 의해 제조된 거울에서 반사되어 광 파워 측정기로 빛이 들어가며, 온도 센서의 온도를 25 °C에서 70 °C까지 5 °C 단위로 증가시키며 광 파워를 측정하였다.

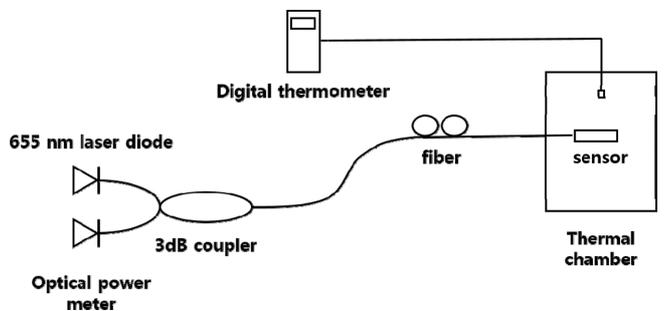


Fig. 5. Schematic diagram for temperature sensor system.

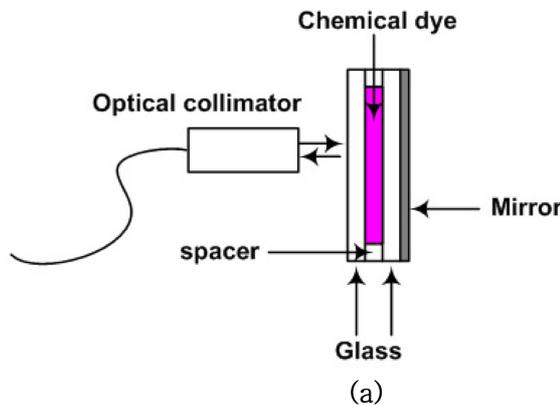


Fig. 4. Structure and real image of temperature sensor: (a) structure of temperature sensor, and (b) real image of manufactured temperature sensor.

3. 결과 및 고찰

3-1. 염화코발트/water/ethanol 조성비 및 온도 변화에 따른 투과도 변화

Table 1에 나타나 있는 용액들의 온도에 따른 투과도 변화를 UV-Visible spectrometer를 사용하여 측정하고, 위 5가지 용액들 중 대표적인 30.8 mM 농도를 가지는 용액의 온도에 따른 투과도 측정 결과를 아래 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 보면, 온도가 상승할수록 용액의 전체적인 투과도는 낮아지는 경향을 나타내고, 특히 500 nm에서 750 nm 범위의 파장에서 현저하게 감소하는 것을 알 수 있다. 용액의 투과도가 온도에 의존하는 이유는, 염화코발트가 water/ethanol 용액 내에서 낮은 온도에서는 분홍색(6배위, 6면체), 높은 온도에서는 푸른색(4배위, 4면체)을 나타내는 두 가지 형태로 존재하기 때문이다. 이로 인해 높은 온도에서는 분홍색 계통의 파장대인 500 nm에서 750 nm의 빛을 흡수하여 투과도가 낮게 나타난 것으로 판단된다. 반면 낮은 온도에서는 300~1000 nm의 전 파장에 걸쳐 높은 투과도를 보이고 있지만, 380에서 500 nm 사이의 짧은 파장보다 분홍색 영역인 750 nm 이상의 긴 파장에서 더 높은 투과율을 보이는 것이 관찰되었다.

온도 변화는 용매 분자의 수와 염화코발트 분자 구조 변화에 의한 염화코발트의 용매화를 지배하는 것으로 알려져 있다[14]. 용액의 온도가 올라가면 Le Chatelier 법칙에 따른 가역 반응에서, 수화된 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 는 역반응으로 물 분자를 내어 놓으면서 CoCl_4^{2-} 가 되어 (Fig. 2(b)의 역반응) 용액은 푸른색을 나타내게 되고, 온도가 내려가면 Fig. 2(b)의 정반응이 우세하여 분홍색을 띄게 된다. 따라서 용액이 푸른색을 나타내면, 파장이 긴 500~750 nm의 붉은 색 영역의 파장을 우선적으로 흡수하고, 용액이 분홍색을 나타내면, 파장이 짧은 380~500 nm의 푸른색 영역의 파장을 우선적으로 흡수하는 것을 나타낸다. 또한 용매의 조성에 따른 평형 이동도 가능하며, 일반적으로 물과 alcohol의 비 중 물의 비가 증가하면 Fig. 2(b)의 정반응이 우세하여 용액은 분홍색을 나타내는 것으로 알려져 있다[19].

Fig. 7은 655 nm 파장에서의 각 용액들의 온도에 따른 투과도 변화 측정 결과를 나타낸 것이다. 15.4 mM 용액은 25 °C에서 80.4%, 75 °C에서는 37.8%의 투과도를 각각 나타내었다. 15.4 mM 용액은 다른 농도의 염화코발트 용액과 비교해서 25 °C로부터 75 °C 전 온도 영역에서 상대적으로 높은 투과도를 나타내는 것은 용해된 염화코발트의 양이 적기 때문이다. 25 °C와 75 °C에서의 투과도 차이는

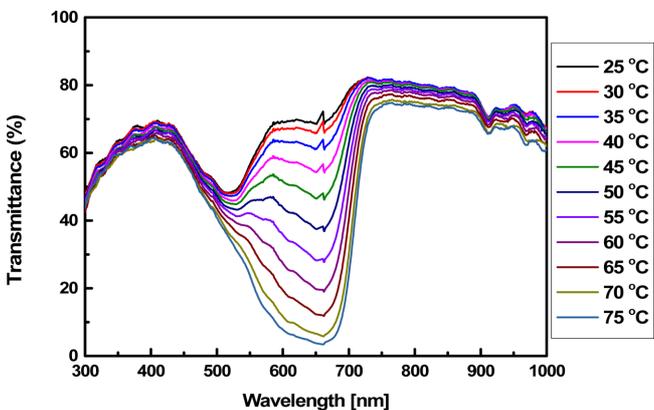


Fig. 6. Transmittance of 30.8 mM CoCl_2 solution with temperature.

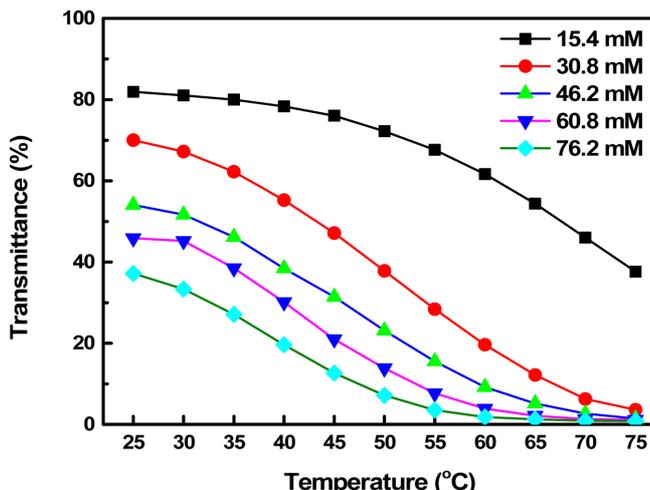


Fig. 7. Transmittance of 30.8 mM CoCl_2 solution at 655 nm wavelength with temperature.

42.6%P로 나타났다.

30.8 mM 용액은 25 °C에서 69.3%, 75 °C에서는 4.1%의 투과도를 각각 나타내었다. 이 용액에 대하여 75 °C에서 25 °C로 온도를 낮추면서 투과도를 측정한 결과도 같은 경향으로 나타나 가역 반응임을 확인하였다. 25 °C와 75 °C에서의 투과도 차이는 65.2%P로 나타났다.

46.2 mM 용액은 25 °C에서 54.1%, 75 °C에서는 1.5%의 투과도를 각각 나타내고, 25 °C와 75 °C에서 투과도 차이는 52.6%P로 나타났다. 또한 60.8 mM 용액은 25 °C에서 45.7%, 75 °C에서는 1.2%의 투과도를 각각 나타내고, 25 °C와 75 °C에서의 투과도 차이로 나타났다. 76.2 mM 용액은 25 °C에서 36.9%, 75 °C에서는 1.3%의 투과도를 각각 나타내고, 25 °C와 75 °C에서의 투과도 차이는 35.6%P로 나타났다. Fig. 7에서 보는 바와 같이, 용액에 용해되어 있는 CoCl_2 의 농도가 증가 할수록 투과도가 감소하는 이유는 용해되어 있는 염화코발트의 양이 증가하여, 푸른색을 나타내는 4면체 구조가 같은 온도에서 더 많이 존재하기 때문으로 판단된다[23].

온도에 따른 투과도 변화를 관찰한 결과 용액의 가시적인 색 구분 없이 투과도 분석 결과만으로도 온도 측정이 가능할 것으로 판단되며, 본 연구에서는 가장 강한 흡수를 나타내는 655 nm 파장을 선정

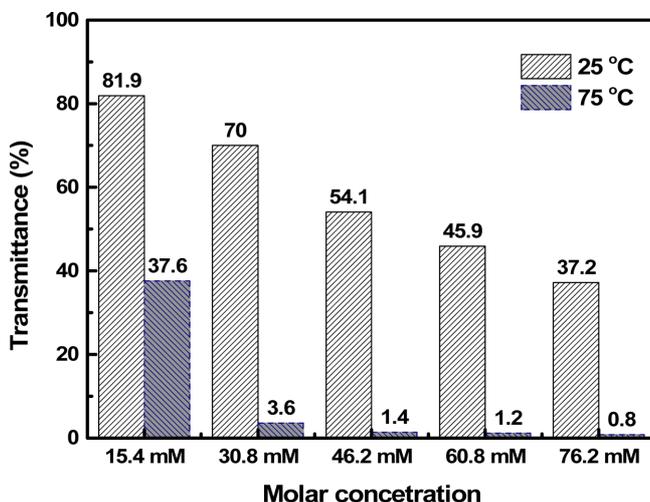


Fig. 8. Transmittance of CoCl_2 solutions at 25 °C and 75 °C.

하여 온도에 따른 투과도를 측정함으로써 온도를 감지하고, 이를 활용하여 655 nm의 파장에 대한 반사 광 파워를 측정하여 온도 측정 센서 물질로 사용하였다.

Fig. 8은 위 5가지 용액들의 25 °C 및 75 °C에서의 투과도를 막대 그래프로 나타낸 것이다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 15.4, 30.8, 46.2, 60.8 및 76.2 mM 용액의 25 °C와 75 °C의 투과도 변화 [(25 °C, 655 nm 투과도) - (75 °C, 655 nm 투과도)]를 보면 42.6%, 65.2%, 52.6%, 44.5%P 및 35.6%P로 각각 나타났으며, 30.8 mM 용액이 25 °C와 75 °C에서의 투과도 차이가 가장 크게 나타남을 알 수 있었다.

염화코발트 용액의 농도가 증가함에 따라, 25 °C와 75 °C의 투과도 차이가 다르게 나타나는 이유는 염화코발트의 농도가 낮을 때는 온도가 상승하더라도 염화코발트의 양이 적어(4배위, 4면체) 구조의 염화코발트의 양이 적으므로 고온에서 655 nm의 파장을 흡수할 수 있는 분자 수가 적기 때문에 투과도 차이가 크게 나타나지 않는 것으로 판단된다[23].

그러나 염화코발트 용액의 농도가 높을 때는, 용해되어 있는 염화코발트의 양이 많아서 25 °C에서 분홍색을 나타내는 (6배위, 6면체) 구조와 75 °C에서 푸른색을 나타내는 (4배위, 4면체) 구조의 염화코발트 분자들이 많이 존재하게 된다, 따라서, 높은 농도의 염화코발트 용액은 낮은 농도의 염화코발트 용액에 비해 상대적으로 25 °C에서 75 °C의 전체 측정 온도 범위에서 낮은 투과도를 보이게 된다. 따라서 용해되어 있는 염화코발트의 농도가 46.2 mM 이상으로 증가하면, 25 °C와 75 °C에서의 투과도 차이가 오히려 감소하는 것으로 관찰되었다. 따라서 용해된 염화코발트의 농도가 30.8 mM 용액이 가장 큰 투과도 차이를 나타내었다.

3-2. 겔형 온도 감지 물질의 온도에 따른 투과도 변화

25 °C와 75 °C에서 투과도 차이가 가장 크게 나타나는 30.8 mM 용액 100 ml에 polyvinyl butyral 5 g을 투입하여 용해시켜 겔화시켰다. 이 겔화된 물질의 온도에 따른 투과도를 측정하기 위하여, 두 장의 slide glass를 접촉시켜 공기를 대조군으로 투과도를 측정하고, 두 장의 slide glass 사이에 겔화된 물질을 1 mm 두께로 도포하여 투과도를 측정하였다.

Polyvinyl butyral 5 g을 첨가한 용액을 UV-Visible spectrometer로 300 nm에서 1,000 nm까지 10회 스캔하여 측정된 결과들을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9를 보면 450 nm 이상의 파장 범위에서 온도가 증가할수록 투과도가 낮아지며, 이는 Fig. 6의 30.8 mM 염화코발트 용

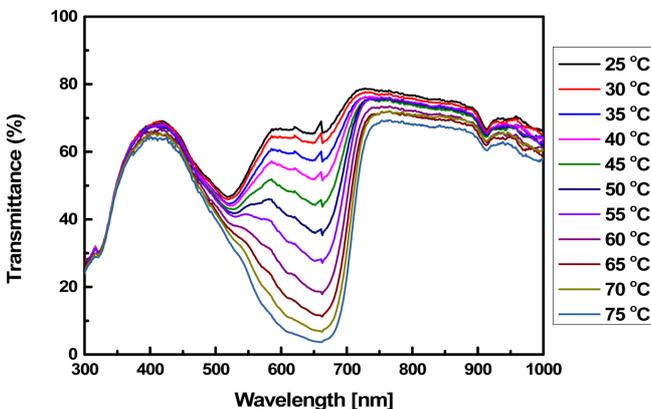


Fig. 9. Transmittance of the gel type material made with 30.8 mM CoCl₂ solution and polyvinyl butyral with temperature.

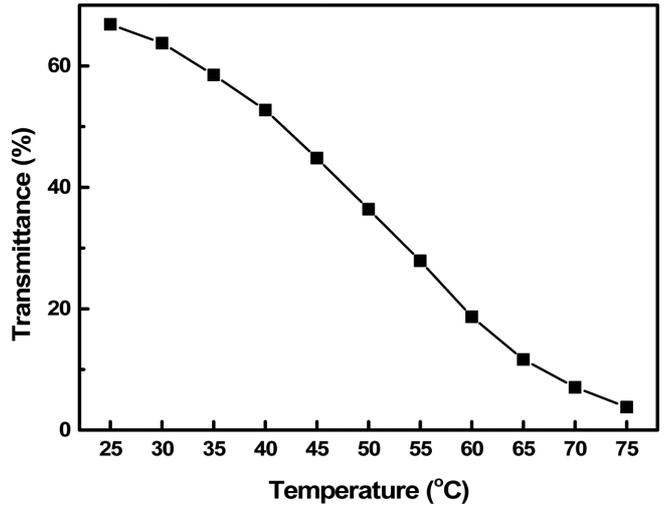


Fig. 10. Transmittance of the gel type material made with 30.8 mM CoCl₂ solution and polyvinyl butyral at 655 nm wavelength with temperature.

액의 온도에 따른 투과도 변화와 같은 경향을 보이는 것을 알 수 있었다. 30.8 mM 염화코발트 용액에 polyvinyl butyral이 투입되어 겔화됨에 따라, polyvinyl butyral matrix 내에서 염화코발트가 온도에 따라 (6배위, 6면체)에서 (4배위, 4면체)로 또는 그 반대로 구조 변화가 잘 이루어져서, 온도 감지 물질의 역할을 훌륭히 수행하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 9와 Fig. 6을 비교하여 보면 polyvinyl butyral을 포함한 용액이 CoCl₂ 용액보다 25 °C에서 투과도가 약간 낮게 나타남을 알 수 있다. 이는 겔형 온도 감지 물질을 제조하기 위하여 사용한 polyvinyl butyral에 의하여 얼마의 빛의 흡수가 일어나는 것으로 판단된다[24].

Fig. 10은 30.8 mM 용액에 polyvinyl butyral을 첨가하여 겔화시킨 소재의 655 nm 파장에서 온도에 따른 투과도 분석 결과이다. Fig. 10에서 보면 25 °C의 66.8%에서 60 °C에서는 18.7%로 투과도가 급격하게 거의 직선적으로 감소하고, 60 °C에서부터 75 °C까지는 60 °C 이하의 온도 보다는 완만하게 감소하여 온도 증가에 대한 투과도 감소의 기울기가 다른 선형을 보이고 있으며, 75 °C에서의 투과도는 3.8%를 나타내었다. Fig. 10에서 보면 25 °C와 75 °C의 투과도 차이는 63%P를 나타내고, 거의 두 가지 기울기의 선형적 변화를 나타내고 있으나, 온도 증가에 따른 투과도 변화가 확연히 관찰됨에 따라 온도 감지 센서로 사용하기에 적절함을 보여준다. 온도 증가에 따른 투과도 감소의 이유는 순수 염화코발트 용액에 대한 이유와 같다.

3-3. 겔형 온도 감지 물질을 이용한 온도 감지 장치에서의 광파워

30.8 mM 용액에 polyvinyl butyral 5 g을 용해시켜 겔화시킨 소재를 원거리에서 광학적으로 감지기(detector)로 사용하기 위하여 앞서 제작된 Fig. 5의 온도 센서 측정 기구를 제작하여 온도에 따른 광 파워를 측정하였다. Fig. 11은 온도에 따른 광 파워 변화를 측정된 결과를 나타내었다. Fig. 11의 결과를 보면, 25 °C에서는 149.5 nW, 70 °C에서는 48 nW로 나타나 온도 증가에 따른 광 파워는 일정하게 감소함을 알 수 있었다. 25 °C에서 70 °C로 온도가 45 °C 변화하면, 약 100 nW의 광파워 변화가 나타남을 측정하였다.

온도 증가에 따른 광파워 감소는 온도감지 겔형 염화코발트/polyvinyl butyral 물질의 온도에 따른 투과도 차이에 기인하는 것

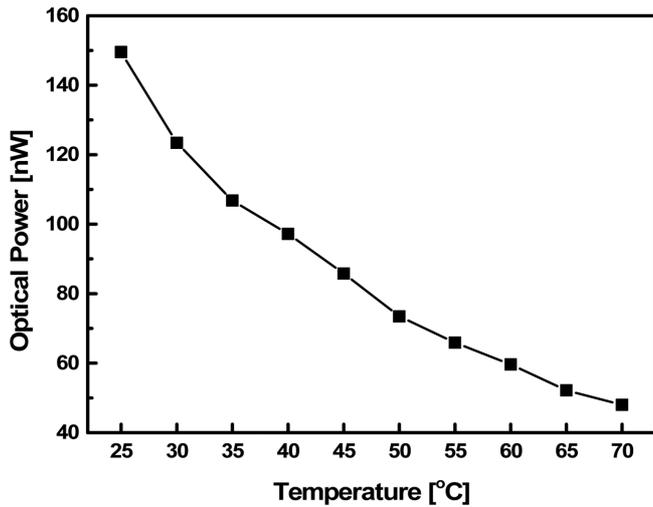


Fig. 11. Optical power curves with temperature.

로 판단된다. 젤형 염화코발트/polyvinyl butyral 물질의 투과도는 온도가 증가함에 따라 655 nm 파장에서 낮아지는 것을 Fig. 10에서 나타내었고, 온도 증가에 따라 655 nm 조사 광에 대해 흡광과 반사 후 투과되는 빛의 양이 감소함에 따라 광 파워도 감소하여 Fig. 11과 같은 경향을 보이는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 전자기파 및 진동의 영향을 받지 않는 광학적 특성을 이용한 온도 감지 센서 개발을 위하여 염화코발트를 물과 ethanol에 용해한 용액과 이 용액에 polyvinyl butyral을 용해시켜 젤화시킨 소재들을 활용하여 온도 감지 가능성 연구를 수행하였다. 25 °C부터 75 °C까지의 온도 범위에서 온도 감지 센서로 사용하기 위해 물과 ethanol의 부피 비율을 10%와 90%로 고정한 용액에, 염화코발트 투입량을 조절하여 농도를 15.4, 30.8, 46.2, 60.8 및 76.2 mM로 변화시켜 투과도 변화를 측정하였다. 염화코발트 농도에 따른 투과도 변화를 측정할 결과, 30.8 mM 염화코발트 수화물 용액의 온도에 따른 투과도 변화가 가장 큰 것을 알 수 있었다. 또한, 이 용액을 polyvinyl butyral을 사용하여 젤화한 소재도 투과도 변화가 크게 나타나는 것을 관찰 하였다. 젤화된 온도 감지 물질을 사용하여 온도 감지 센서 제작 후 온도에 따른 광 파워 변화를 측정할 결과 25 °C에 비해 70 °C의 광 파워는 약 68% 감소하였고, 온도 증가에 따라 일정 비율로 선형적으로 광 파워가 감소함을 알 수 있었다. 따라서 온도 변화에 따라 투과도 및 광 파워 변화를 데이터화하여 광섬유 온도 센서에 적용되는 원거리 실시간 온도 감지 센서 물질로 적용이 가능함을 확인하였다.

다만, 본 연구에서 제조한 젤화 염화코발트 소재는 온도 감지 범위가 25 °C에서 75 °C로 좁은 한계가 있으나, 본 연구에서 수행된 결과를 바탕으로 필요에 따라 물과 ethanol의 혼합비를 조절하거나, 다양한 종류의 alcohol를 사용하여 용액의 비등점을 변화시킴으로써 측정 온도 범위를 조정할 수 있을 것으로 판단된다. 또 다른 방법으로는 염소 작용기가 아닌 다른 작용기를 도입하여 새로운 코발트 화합물의 합성 연구가 다양하게 연구[25,26]되고 있어, 이러한 방법을 통하여 상변화 평형 온도를 조절할 수 있을 것으로 판단된다.

References

1. Park, B. W., Yoon, D. Y. and Kim, D. S., "Optical Communication and Sensing Modules for Plastic Optical Fibers," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 558-564(2009).
2. Shao, L.-Y., Shevchenko Y. and Jacques A., "Intrinsic Temperature Sensitivity of Tilted Fiber Bragg Grating Based Surface Plasmon Resonance Sensors," *Opt. Exp.*, **18**, 11464-11471(2010).
3. Choi, H. Y., Park, K. S., Park, S. J., Peak, U. C., Lee, B. H. and Choi, E. S., "Miniature Fiber-optic High Temperature Sensor Based on a Hybrid Structured Fabry-Perot Interferometer," *Opt. Lett.*, **33**, 2455-2457(2008).
4. Braginsky, V. B., Strigin, S. E. and Vyatchanin, S. P., "Parametric Oscillatory Instability in Fabry-Perot Interferometer," *Phys. Lett. A*, **287**, 331-338(2001).
5. David, R. and Hunter, I. W., "A Liquid-in-glass Thermometer Read by an Interferometer," *Sens. Act. A*, **121**, 31-34(2005).
6. Nakai, T., Ueno, Y., Kaneko, K., Tanahashi, S. and Takeda, S., "A Siloxane Polymer Lightwave Circuit on Ceramic Substrate Applicable to Ultrafast Optoelectronic Multi-chip-modules," *Opt. Quant. Elect.*, **33**, 1113-1124(2001).
7. Tapia-Mercado, J., Khomenko, A. V. and Garcia-Weidner, A., "Precision and Sensitivity Optimization for White-Light Interferometric Fiber-Optics Sensors," *J. Lightwave Technol.*, **19**, 70-74(2001).
8. Brambilla, G., "High-temperature Fiber Bragg Grating Thermometer," *Elec. Lett.*, **38**, 954-956(2002).
9. Wolithuis, R. A., Mitchell, G. L., Saaski, E., Hartl, J. C. and Afromowitz, M. A., "Development of Medical Pressure and Temperature Sensors Employing Optical Spectrum Modulation," *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **38**, 974-981(1991).
10. Fernandez-Valdivielso, C., Egozkue, E., Matias, I. R., Arregui, F. J. and Barriain, C., "Experimental Study of a Thermochromic Material Based Optical Fiber Sensor for Monitoring the Temperature of the Water in Several Applications," *Sens. Act. B*, **91**, 231-240(2003).
11. Yoo, W. J., Seo, J. K., Jang, K. W., Heo, J. Y., Moon, J. S., Park, J. Y., Park, B. G. and Lee, B. S., "Fabrication and Comparison of Thermochromic Material-based Fiber-optics Sensors for Monitoring the Temperature of Water," *Optical Review*, **18**, 144-148(2011).
12. Jung, O. J., Kim, Y. H., Maeda, K. and Fukui, K., "Measurement of Hysteresis in Crystallization with a Quartz Crystal Sensor," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**, 99-102(2005).
13. Chandrasekharan, N. and Kelly, L. A., "A Dual Fluorescence Temperature Sensor Based on Perylene/Exciplex Interconversion," *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9898-9899(2001).
14. Dybko, A., Wroblewski, W., Rozniecka, E., Maciejewski, J. and Brzozka, Z., "Comparison of Two Thermochromics Solutions for Fiber Optics Temperature Probes," *Sens. Act.*, **76**, 203-207(1999).
15. Bai, H.-X. and Tang, X.-R., "Spectrophotometric Determination of Water Content in Alcohol Organic Solvents," *J. Chin. Chem. Soc.*, **54**, 619-624(2007).
16. Ferguson, J. and Wood, T. E., "Electronic Absorption Spectra of Tetragonal and Pseudotetragonal Cobalt (II). II. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$," *Inorgan. Chem.*, **14**, 184-189(1975).
17. Boltinghouse, F. and Abel, K., "Development of an Optical Relative Humidity Sensor. Cobalt Chloride Optical Absorbency Sen-

- sor Study," *Anal. Chem.*, **61**, 1863-1866(1989).
18. The Merck Index, 7th Edition, Merck & Co, Rahway, New Jersey, USA, P. 957(1960).
 19. Savović, J., Nikolić, R. and Veselinović, D., "Cobalt (II) chloride Complex Formation in Acetamide-Calcium Nitrate Tetrahydrate Melts," *J. Solution Chem.*, **33**, 287-300(2004).
 20. Wang, K., Zeng, Y., He, L., Yao, J., Suresh, A. K., Bellare, J., Sridhar, T. and Wang, H., "Evaluation of Quaternary Phosphonium-based Polymer Membranes for Desalination Application," *Desalination*, **292**, 119-123(2012).
 21. Eberhardt, W. H., "Concerning Equilibrium, Free Energy Changes, Le Chatelier's Principle II," *J. Chem. Educ.*, **41**, A591(1964).
 22. Lam, D., Branda, N. R., Smit, M. P. and Von Hahn, P. A., "Variable Transmittance Optical Devices," US Patent, US 20130278989 A1.
 23. Francisca, B. and Kenneth, A., "Development of an Optical Relative Humidity Sensor. Cobalt Chloride Optical Absorbency Sensor Study," *Anal. Chem.*, **61**, 1863-1866(1989).
 24. Tong, Y. H., Liu, Y. C., Lu, S. X. and Dong, L., "The Optical Properties of ZnO Nanoparticles Capped with Polyvinyl Butyral," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **30**, 157-161(2004).
 25. Andre, C., Andre, D., Fabrizia, F. B., Phillipp, G., Vadim, K., George, L., Andre, H. and Franze, R., "Pressure- and Temperature-Induced Valence Taumetric Interconversion in a *o*-Dioxolene Adduct of a Cobalt-Tetraazamacrocyclic Complex," *Chem. A Eur. J.*, **7**, 3926-3930(2001).
 26. F. Ann Walker, "Steric and Electronic Effects in the Coordination of Amines to a Cobalt(II) Phorpyrine^{1a,b}," *J. Am. chem. Soc.*, **95**, 1150-1153(1973).