

ZrO₂가 첨가된 SnO₂를 이용한 신경 및 수포작용제 검지에 대한 연구

윤기열 · 차건영 · 최낙진* · 이덕동* · 김재창** · 허증수†

Sensing Properties of ZrO₂-added SnO₂ for Nerve and Blister Agent

Ky-Youl Yun, Gun-Young Cha, Nak-Jin Choi*, Duk-Dong Lee*,
Jae-Chang Kim**, and Jeung-Soo Huh†

Abstract

N-type semi-conducting oxides such as SnO₂, ZnO, and ZrO₂ have been known for the detecting materials of inflammable or toxic gases. Of those materials, SnO₂-based sensors are well known as high sensitive materials to detect toxic gases. And the sensitivity is improved if catalysts are added. Detecting toxic gases, especially DMMP (di-methyl-methyl-phosphonate) and DPGME (Dipropylene glycol methyl ether), was performed by a mixture of Tin oxide (SnO₂) and Zirconia (ZrO₂). The films consist of each three different mass% of Zr (from 1 mass% to 5 mass%), and they were tested by XRD, SEM, TEM, BET. Nano-structure, pore and particle size was controlled to verify the sensor's sensing mechanism. The sensors was evaluated at five different degrees (from 200°C to 400°C) and three different concentrations (from 500 ppb to 1500 ppb). The sensors had good sensitivity of both simulants, and high selectivity of DMMP.

Key Words : DMMP, DPGME, Chemical weapon, Gas sensor

1. 서 론

9.11 테러 사건 등 최근 일어나고 있는 세계적인 사건들이 사람의 인명을 위협하고 있는 상황이다. 또한 상당수의 국가들이 국제 협약에 의해 생산 및 사용이 금지된 화학작용제를 비축해 둔 상태이고 유사시에는 화학전이 일어날 가능성도 배제할 수 없다. 독성 가스의 검지방법은 각 국가마다 고도의 기밀성을 요하고 있으므로 거의 알려지지 않고 있다. 이러한 독성 가스의 독자적인 검지 방법 개발이 절실히 요구되고 있으며 기술 축적의 의미에서도 한층 더 필요할 것으로 사료된다.

화학작용제 중에서도 특히 살상효과가 뛰어난 것이

신경계통의 작용제이다. 신경가스는 유기인화합물류의 살충제 개발 과정에서 파생된 것이 많으며, 특히 제2차 세계대전 중 영국과 독일에서 집중적으로 개발되었다. 대부분의 화학작용제는 무색, 무취의 특성이기 때문에 피부나 호흡기로 흡수되어 신체의 신경망에 전달되어 신경전달망의 중요한 역할을 담당하는 acetylcholine의 수화반응에 관여하는 cholinestese라는 효소의 억제제로 작용하여 신경계의 마비 및 의식불능, 혹은 치사에 이르게 한다^[1].

산화물 반도체를 이용한 가스 센서의 검지물질은 SnO₂^[2], ZnO^[3], WO₃^[4], TiO₂^[5], In₂O₃^[6] 등이 개발 연구되어오고 있다. 그 중 SnO₂는 다양한 가연성 및 유독가스에 대한 검지 능력과 감도가 우수하여 가스센서로 널리 쓰이고 있다^[7]. SnO₂에 다른 첨가 물질을 사용하여 소형의 센서를 제작하여 화학작용제에 대한 반응 및 회복에 관하여 연구를 하였다. 센서의 특성은 scanning electron microscope(SEM), transmission electron microscope(TEM), X-ray diffraction analysis(XRD분석), surface area & pore size analyzer(BET분석)를 통하여 기존의 SnO₂ 센서와 비교 분석하였다.

경북대학교 금속공학과(Kyungpook National University Materials Science & Metallurgy)

*경북대학교 전자전기공학부(Kyungpook National University Electronic and Electrical Engineering)

**경북대학교 화학공학과(Kyungpook National University Chemical Engineering)

†Corresponding author: jshuh@knu.ac.kr

(Received : February 3, 2004, Accepted : July 1, 2004)

2. 실험 방법

2.1. 감지물질 합성

사염화주석(SnCl₄, 99%, Aldrich, USA)과 Zirconium acetate(C₂H₄O₂Zr, 99%, Aldrich, USA)를 각각의 비율(1, 3, 5 mass%Zr)에 맞추어 탈이온수로 용해하고 주석과 지르코늄의 혼합침전물을 얻기 위하여 Ammonium hydrogen carbonate(NH₄HCO₃, 99%, Aldrich, USA)를 탈이온수에 용해한 용액으로 적정하였다. 자기 교반기를 이용하여 교반하고 24시간동안 침전시킨 다음 Cl⁻ 및 기타 이온들을 제거하기 위하여 여과지(300mm, 5C)로 여과를 하면서 탈이온수로 세척하였다. 잔류 Cl⁻은 은거울 반응을 통하여 확인하면서 반응이 나타나지 않을 때 까지 세척을 하고, 24시간동안 가열판에서 100°C로 건조한 후 유발을 이용하여 잘게 부수어 주었다. 기타 물질과 수분 등을 제거하기 위하여 600°C에서 1시간 하소를 하고 유발에서 분쇄하여 감지물질을 완성하였다.

2.2. 센서제작

결합제인 α-terpineol(C₁₀H₁₈O, 90%, Aldrich, USA)과 감지물질을 교반하여 알루미늄 기판위에 스크린프린트를 했다. 제작된 센서 모형을 그림 1에 나타내었다. 감지물질이 도포되는 부분은 6×4 mm²이고 뒷면의 히터저항은 레이저 식각기를 이용하여 10 Ω으로 조절하였다. 도포된 센서는 결합제를 제거하기 위하여 다시 600°C에서 1시간 하소하였다.

2.3. 측정

실험에 사용한 측정 장치의 모식도를 그림 2에 나타내었다.

버블러와 mass flow controller(MFC)를 이용하여 총 1000 sccm/min의 유량이 흐르게 하였고, 각각의 농도별(500 ppb, 1000 ppb, 1500 ppb)로 측정을 하였다.

$$P = 2.844 \times 10^8 \exp\left(-\frac{11500}{RT}\right) \quad (1)$$

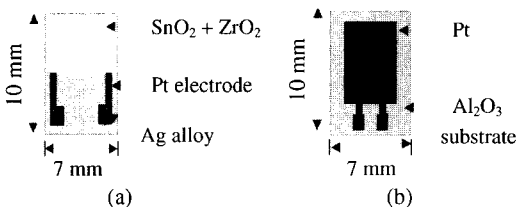


그림 1. 센서 모형도; (a) 전면, (b) 후면
Fig. 1. Sensor sample; (a) front and (b) back.

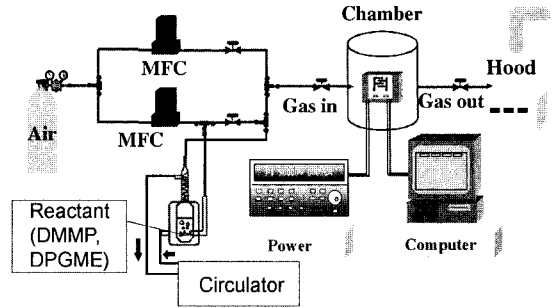


그림 2. 측정장치 모식도
Fig. 2. Measurement system.

- P : vapor pressure of DMMP, torr
- R : ideal gas constant, 1.98 kcal/mol/K
- T : temperature, Kelvin

DMMP는 일반적으로 알려진 식 (1)^[8]에 의하여 농도를 조절하였고 DPGME는 알려져 있는 25°C에서의 증기압(0.375 torr)을 이용하여 농도를 조절하였다.

센서의 감도는 공기 분위기에서의 저항(R_a)에 대한 DMMP 가스에 의한 저항(R_g) 변화 비율로 계산하였으며 식 (2)에 나타내었다.

$$Sensitivity(\%) = \frac{(R_a - R_g)}{R_a} \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

감지물질별 XRD 그래프를 그림 3에 나타내었다. 식

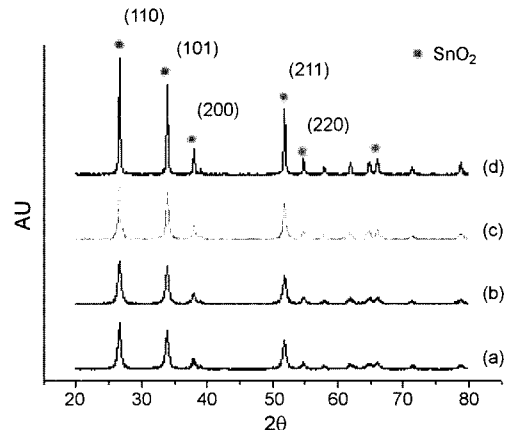


그림 3. XRD 그래프; (a) 1 mass%Zr, (b) 3 mass%Zr, (c) 5 mass%Zr, (d) 0 mass%Zr
Fig. 3. XRD graph; (a) 1 mass%Zr, (b) 3 mass%Zr, (c) 5 mass%Zr, and (d) 0 mass%Zr.

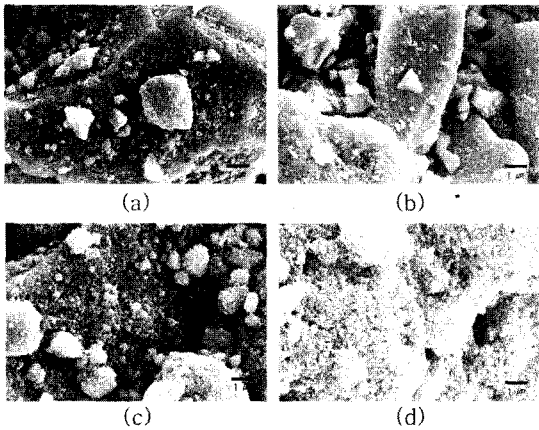


그림 4. SEM(1만 배); (a) 1 mass%Zr, (b) 3 mass%Zr, (c) 5 mass%Zr, (d) 0 mass%Zr

Fig. 4. SEM ($\times 10000$); (a) 1 mass%Zr, (b) 3 mass%Zr, (c) 5 mass%Zr, and (d) 0 mass%Zr

(3)의 Scherrer의 식¹⁾을 이용하여 입자의 크기를 계산해본 결과 Zr의 첨가량과는 관계없이 4 nm 정도이다. Zr의 양이 많아질수록 peak가 낮아지면서 넓어지는 것을 볼 수 있다. 이것은 Zr이 Sn의 자리에 치환되면서 격자구조가 변형되어서 peak의 강도가 낮아지고 폭이 넓어지는 것으로 보인다.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

D : 결정립 크기

λ : 측정 X선 파장

β : 결정립 크기에 의한 회절선의 퍼짐(라디안)

θ : 회절선의 브래그각

K : 상수

SEM 사진을 그림 4에 보였다. 그림 4의 SEM 표면 분석결과를 살펴보면, 기존의 센서로 많이 사용되었던 SnO₂의 분말은 2차 입자가 구형인데 반하여 ZrO₂가 첨가되면 2차 입자가 둥글지 않고 파쇄형을 나타냈다. 이것은 짧은 소결시간으로 인하여 입자성장이 충분하지 않았다고 생각할 수 있다.

비표면적은 BET 결과, Zr이 첨가되지 않은 SnO₂는 20 m²/g, 1 mass%Zr, 3 mass%Zr와 공침한 SnO₂에서는 26 m²/g인 반면 5 mass%Zr와 공침한 SnO₂에서는 20 m²/g으로 Zr의 첨가량에 영향을 크게 받지 않는 것으로 나타났다. 기공 크기는 전반적으로 비슷하여 3.5 nm 정도였다.

그림 5는 TEM을 이용하여 0 mass%Zr~5 mass%Zr 의

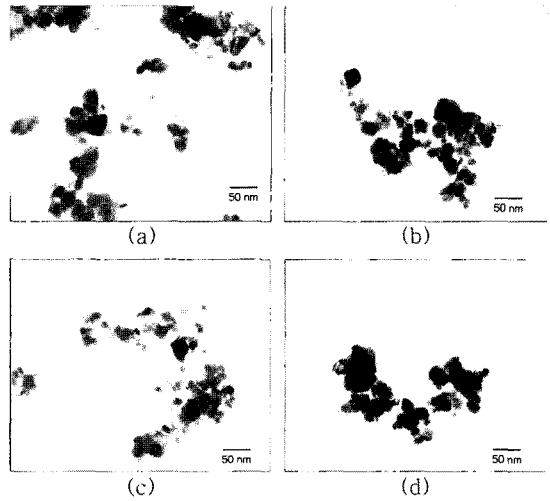


그림 5. TEM. (20만 배); (a) 1 mass%Zr, (b) 3 mass%Zr, (c) 5 mass%Zr, (d) 0 mass%Zr

Fig. 5. TEM. ($\times 2 \times 10^6$); (a) 1 mass%Zr, (b) 3 mass%Zr, (c) 5 mass%Zr, and (d) 0 mass%Zr

입자에 대하여 10만 배로 촬영한 사진이다. 입자의 크기를 미루어 봐서 XRD의 결과와 유사함을 알 수 있다.

1 mass%Zr, 3 mass%Zr, 5 mass%Zr과 SnO₂ 센서를 flow system으로 DMMP에 대하여 동작 온도(200~400°C) 및 농도(500~1500 ppb)를 변화시키며 측정하였다. Flow type system에서의 DMMP에 대하여 실시간 측정 그래프를 그림 6에 나타내었다.

300 및 400°C의 동작 온도에서 DMMP 500 ppb를 10분간 흘려주었을 때 나타난 결과이다. 300°C와 400°C에서 확연한 차이를 나타내는데 이 중 순수 SnO₂ 센서의 변화 폭이 상당히 큰 것으로 나타난다. 400°C에서는 SnO₂ 센서에 비하여 Zr을 공침한 센서가 반응 특성은 떨어지는 경향을 보이지만 회복 시간이 짧은 것을 알 수 있다.

그림 6에서 볼 수 있듯이 동작 온도에 대한 감도의 변화를 살펴보면 전반적으로 SnO₂에 비해 Zr이 첨가되어서 감도가 증가했음을 알 수 있다. 하지만 낮은 온도에서는 가스의 흡착 및 탈착이 느린 DMMP의 특성에 의하여 회복이 잘 되지 않지만 높은 온도에서 실험을 하게 되면 흡착 및 탈착이 좀 더 용이하게 이루어진다. 온도가 높아지면 SnO₂를 이용한 센서는 감도는 더 높게 나오는 반면에 센서의 회복이 상당히 느리고 또한 수 시간을 회복을 시켜도 회복이 잘 되지 않는 특성을 보여주었다.

그림 7에는 DPGME에 대하여 350°C 및 400°C에서 실시간 측정한 그래프를 나타내었다. 공침한 센서와

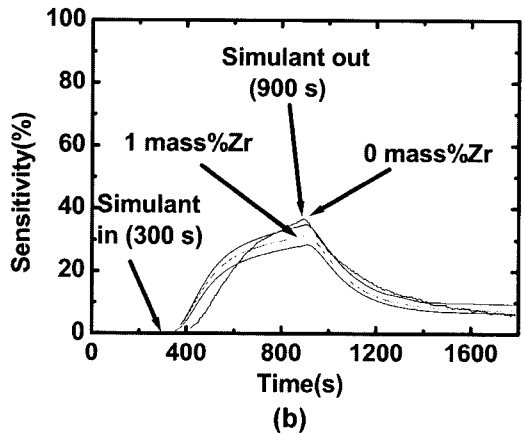
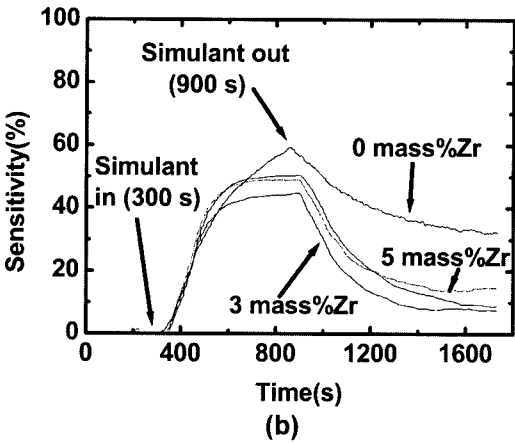
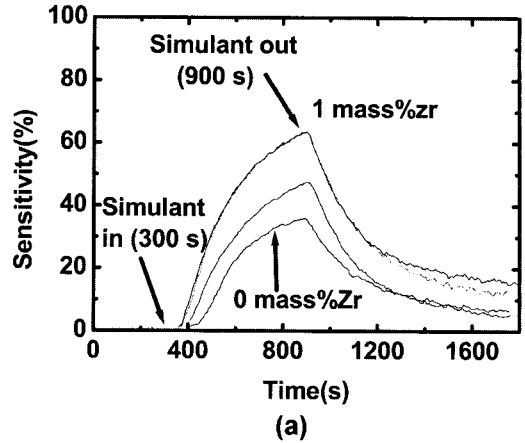
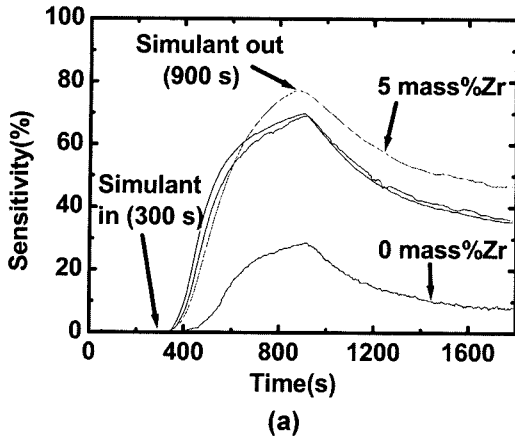


그림 6. DMMP의 동작온도별 반응곡선(500 ppb); (a) 300°C, (b) 400°C

Fig. 6. Sensitivity of DMMP at different temperature (500 ppb); (a) 300°C and (b) 400°C.

그림 7. DPGME의 동작온도별 감응특성(500 ppb); (a) 350°C, (b) 400°C

Fig. 7. Sensitivity of DPGME at different temperature (500 ppb); (a) 350°C and (b) 400°C.

SnO₂는 감도가 급격하게 떨어진 것을 볼 수 있다. 그림 6과 그림 7을 서로 비교해 보면 400°C에서 DPGME와 DMMP의 선택성이 상당히 우수하다.

그림 6과 그림 7에서 보면 센서의 특성 중 중요한 것은 선택성, 감응특성 및 회복특성인데 센서의 재현성을 높이고 센서의 수명을 늘리기 위해서는 회복특성이 좋은 감지물질이 센서로서 적합하므로 400°C의 회복특성이 두 반응가스에 대하여 더 좋은 것을 알 수 있다. 특히 온도에 따라 감응 강도가 역전되는 현상이 나타나므로 선택성이 아주 우수함을 보여준다.

그림 8, 그림 9에는 DMMP와 DPGME에 대하여 200°C부터 400°C까지 각 동작온도별 감도의 변화를 나타내었다. 각 그림을 비교해 보면 농도가 증가함에 따라 감도도 증가함을 보여주고 있으며 DPGME에 대해서는 온도에 따라서 크게 변화가 없는 반면에 DMMP

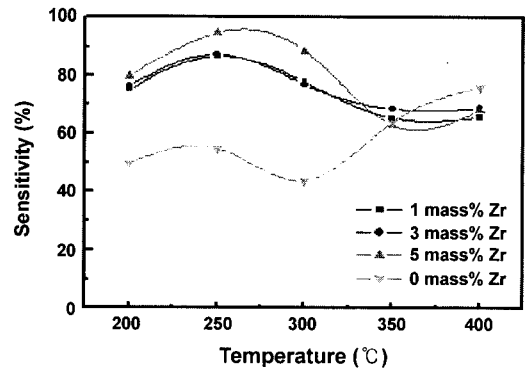


그림 8. DMMP의 동작온도에 따른 감응특성(500 ppb)
Fig. 8. Sensitivity of DMMP at different temperature (500 ppb).

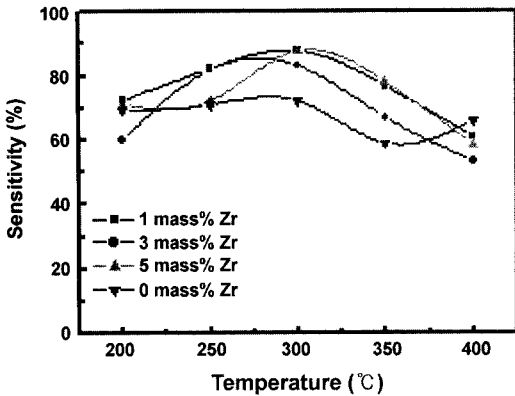


그림 9. DPGME의 동작온도별 감응특성(500 ppb)
Fig. 9. Sensitivity of DPGME at different temperature (500 ppb).

에 대해서는 상당히 큰 폭의 변화가 있는 것을 알 수 있다. 반응물질의 특성 때문에 낮은 온도에서는 반응 시간 및 회복시간이 상당히 걸리는 것을 알 수 있었다. 이것으로 미루어 보았을 때 고온에서 각 반응 물질이 열분해가 일어나서 센서의 표면에 흡착을 하는 것으로 알 수 있다⁸⁾.

또한 DMMP와 DPGME의 동작온도에 따른 감응 곡선이 S자형 곡선으로 나타나며 350°C 부근에서 낮은 감도를 보여준다. 이것은 DMMP와 DPGME가 온도별로 열반응을 일으켜 분해되면서 흡착종의 변화로 인한 현상으로 보인다. 350°C 이상이 되면 DMMP의 O, H 이온들은 산화 또는 분해되어 더 이상 남아있지 않지만, P 이온은 남아서 센서의 표면에 흡착하게 된다. 이때 표면의 O와 결합할 때 2중 결합을 형성하여 흡착 후 탈착이 용이하지 않아 회복시간이 길어지는 것으로 생각된다⁸⁾.

4. 결 론

공침법에 의한 Zr의 함량에 따른 특성을 SnO₂ 분말과 비교, 분석하였다. 공침 이후에 입자의 크기 및 비표면적은 변화가 나타나지 않았다.

DMMP 및 DPGME에 대하여 Zr을 공침한 센서의 반응 및 회복 특성을 기존의 SnO₂ 분말을 이용한 센서와 비교하였다. DMMP, DPGME 모두 400°C에서 우

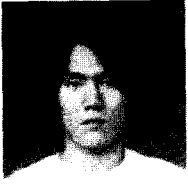
수한 반응 및 회복 특성을 나타내었고 특히 DMMP에서는 공침한 센서가 우수하였으며 3 mass%Zr이 첨가된 센서와 SnO₂ 센서의 감응특성을 비교해 본 결과로 우수한 선택성을 나타내었다. DPGME에서는 전반적으로 큰 차이는 보이지 않았다.

감사의 글

본 연구는 과학 기술부 국책 연구 개발사업(생화학 테러 대비 기술개발사업)의 국가지정연구실 사업비에 의해 이루어 졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] Corbridge, D. E. C., "Phosphorus, an outline of its chem. biochem. and technology", 4th edition, Elsevier, 1990.
- [2] K. D. Schierbaum, "Application of organic supramolecular and polymeric compounds for chemical sensors", *Sensors and Actuators B*, vol. 18, pp. 71-76, 1989.
- [3] J. D. Choi and G. M. Choi, "Electrical and CO gas sensing properties of layered ZnO-CuO sensor", *Sensors and Actuators B*, vol. 69, pp. 120-126, 2000.
- [4] J. L. Solis, S. Saukko, L. Kish, C. G. Granqvist, and V. Lantto, "Semiconductor gas sensors based on nanostructured tungsten oxide", *Thin Solid Films*, vol. 391, pp. 255-260, 2001.
- [5] N. Savage, B. Chwieroth, A. Ginwalla, B. Patton, S. Akbar, and P. Dutta, "Composite n-p semiconducting titanium oxides as gas sensors", *Sensors and Actuators B*, vol. 79, pp. 17-27, 2001.
- [6] H. Yamaura, T. Jinkawa, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura, and N. Yamazoe, "Indium oxide-based gas sensor for selective detection of CO", *Sensors and Actuators B*, vol. 35-36, pp. 325-332, 1996.
- [7] N. Yamazoe, "New approaches for improving semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators B*, vol. 5, pp. 7-19, 1991.
- [8] 송영일, "백금계 촉매를 이용한 DMMP 제거에 관한 연구", *포항공과대학원 화학공학과 공학석사학위논문*, 1993.
- [9] 이형직 역, "실용 X선 회절 분석", *Pearson Education Korea*, 서울, pp. 157-165, 2000.



윤 기 열 (尹己烈)

- 1976년 10월 2일생
- 2003년 경북대학교 금속공학과 졸업 (공학사)
- 2003년 ~ 현재 경북대학교 금속공학과 석사과정
- 주관심분야 : 화학센서, 가스검지



허 증 수 (許增秀)

- 1960년 6월 10일생
- 1983년 서울대학교 졸업 이학사
- 1985년 서울대학교 졸업 공학석사
- 1993년 M.I.T 졸업 공학박사-전자재료
- 1995년 ~ 현재 경북대학교 부교수
- 현재 NRL(국가지정연구실)연구실장
- 주관심분야 : 화학센서, CNT센서, 폴리머센서, SAW센서