(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0111940
(43) 공개일자 2023년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/552 (2014.01) *G01N 21/78* (2006.01)
B82Y 20/00 (2017.01) *B82Y 30/00* (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
G01N 21/554 (2013.01)
G01N 21/78 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0008009
(22) 출원일자 2022년01월19일
심사청구일자 2022년01월19일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
김문호
부산광역시 남구 수영로 345, 106동 203호(대연동, 대연힐스테이트푸르지오)
심현보
부산광역시 남구 유엔로215번길 25, 305호(대연동)
(74) 대리인
김정수

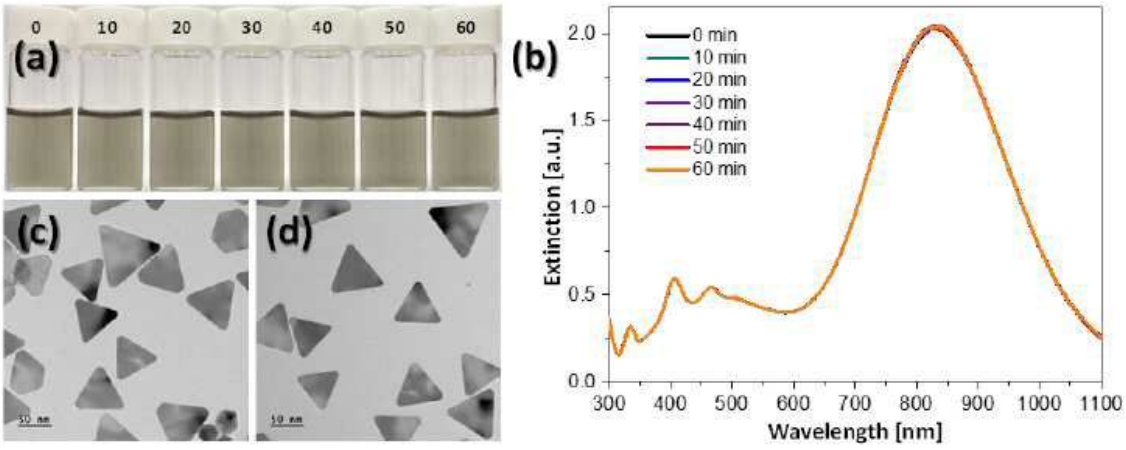
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **향상된 화학적 안정성을 가지는 은(Ag) 나노프리즘의 제조방법, 이에 의해 제조된 은(Ag) 나노프리즘 및 이를 포함하는 요오드 이온 센서**

(57) 요 약

본 발명은 (a) 은(Ag) 나노프리즘을 합성하는 단계, 및 (b) 은(Ag) 나노프리즘 수분산액에 테트라메틸에틸렌디아민(tetramethylethylenediamine, TEMEA)을 첨가하고 교반하여, 은(Ag) 나노프리즘 입자 표면을 테트라메틸에틸렌디아민(TEMEA)으로 캡핑(capping)하는 단계를 포함하는, 향상된 화학적 안정성을 가지는 은(Ag) 나노프리즘의 제조방법, 이에 의해 제조된 은(Ag) 나노프리즘 및 이를 포함하는 요오드 이온 센서에 대한 것으로서, 본 발명에 의하면, 친환경 용매인 물을 기반으로 10분 이내의 짧은 시간이 소요되는 간단한 상온 단일 공정을 통해 테트라메틸에틸렌디아민(TEMEA)으로 은(Ag) 나노프리즘 표면을 패시베이션(passivation) 시킴으로써, 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 특성 등의 광학적 특성 변화 없이 화학적 안정성이 현저히 향상된 은(Ag) 나노프리즘을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B82Y 20/00 (2013.01)
B82Y 30/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711131924
과제번호	2021R1A2C1009832
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	환경 모니터링을 위한 나노복합 하이드로젤 기반 플라즈모닉 센싱 플랫폼
기 여 율	1/1
과제수행기관명	부경대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 은(Ag) 나노프리즘을 합성하는 단계; 및

(b) 은(Ag) 나노프리즘 수분산액에 테트라메틸에틸렌디아민(tetramethylethylenediamine, TEMEA)을 첨가하고 교반하여, 은(Ag) 나노프리즘 입자 표면을 테트라메틸에틸렌디아민(TEMEA)으로 캡핑(capping)하는 단계;를 포함하는,

향상된 화학적 안정성을 가지는 은(Ag) 나노프리즘의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)에서,

은 전구체, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리아크릴아미드(polyacrylamide , PAM) 및 아세토니트릴(acetonitrile)을 포함하는 수계 혼합물 내에서 상기 은 전구체를 환원시켜 은 나노프리즘을 합성하는 것을 특징으로 하는,

향상된 화학적 안정성을 가지는 은(Ag) 나노프리즘의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 은 전구체는 질산은($AgNO_3$)인 것을 특징으로 하는,

향상된 화학적 안정성을 가지는 은(Ag) 나노프리즘의 제조방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 제조방법에 따라 제조된 은 나노프리즘.

청구항 5

제4항에 기재된 은 나노프리즘 입자 및 물을 포함하는 요오드 이온 검출용 비색 센서.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 은 나노프리즘 입자는 요오드 이온(I^-)에 의해 구형 또는 타원형으로 식각되는 것을 특징으로 하는 요오드 이온 검출용 비색 센서.

청구항 7

제5항에 있어서,

요오드 이온 첨가에 의해 회색에서 청록색(cyan), 파란색, 보라색 또는 분홍색으로 색상이 변화하는 것을 특징으로 하는 요오드 이온 검출용 비색 센서.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 화학적 안정성의 향상을 위해 표면 처리된 은(Ag) 나노프리즘의 제조방법, 이에 의해 제조된 은(Ag)

나노프리즘 및 이를 포함하는 요오드 이온 센서에 대한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 은(Ag) 나노프리즘 소재는 매우 탁월한 국소 표면 플라즈몬 공명 특성 (localized surface plasmon resonance, LSPR)을 보유하고 있는 소재이며, 형상의 변화에 따라서 매우 다채로운 색상의 변화를 야기할 수 있는 소재로서 주목받고 있다.

[0003] 상기와 같이 은(Ag) 나노프리즘 소재는 매우 우수한 광학적 특성을 가지고 있지만, 뾰족한 모서리를 포함하는 구조적 약점으로 인해서 화학적 안정성이 좋지 않다는 단점을 가진다.

[0004] 이에, 종래 기술에서는 은(Ag) 나노프리즘의 화학적 안정성을 향상시키기 위해서 금속이나 금속 산화물 소재의 박막을 형성시키는 방법이 주로 이용되었는데, 이와 같은 방법은 은(Ag) 나노프리즘의 광학적 특성을 변화시키는 문제점이 있다.

[0005] 따라서, 은(Ag) 나노프리즘의 광학적 특성을 변화시키거나 악화시키지 않으면서 화학적 안정성을 향상시킬 수 있는 기술의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 중국 공개특허 CN 106423291 A (공개일: 2017.02.22)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 광학적 특성이 변화 또는 약화되지 않으면서도 종래 기술 대비 현저히 향상된 화학적 안정성을 가짐과 동시에 특정 이온(I^-)에 대해서만 선택적 에칭성을 가져 해당 이온에 대한 감지 프로브 소재로 사용할 수 있는 은(Ag) 나노프리즘의 제조방법, 이에 의해 제조된 은(Ag) 나노프리즘 및 이를 포함하는 요오드 이온 센서를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 (a) 은(Ag) 나노프리즘을 합성하는 단계, 및 (b) 은(Ag) 나노프리즘 수분산액에 테트라메틸에틸렌디아민(tetramethylethylenediamine, TEMEA)을 첨가하고 교반하여, 은(Ag) 나노프리즘 입자 표면을 테트라메틸에틸렌디아민(TEMEA)으로 캡핑(capping)하는 단계를 포함하는, 향상된 화학적 안정성을 가지는 은(Ag) 나노프리즘의 제조방법을 제안한다.

[0009] 이때, 상기 단계 (a)에 따른 은(Ag) 나노프리즘 합성 단계에서는, 질산은($AgNO_3$) 등과 같은 은 전구체, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리아크릴아미드(polyacrylamide , PAM) 및 아세토니트릴(acetonitrile)을 포함하는 수계 혼합물 내에서 상기 은 전구체를 환원시켜 은 나노프리즘을 합성할 수 있다.

[0010] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서, 전술한 제조방법에 따라 제조되어 표면이 테트라메틸에틸렌디아민(TEMEA)으로 개질됨으로써 우수한 화학적 안정성을 가지는 은(Ag) 나노프리즘을 제안한다.

[0011] 나아가, 본 발명은 발명의 또 다른 측면에서 상기 표면이 테트라메틸에틸렌디아민(TEMEA)으로 개질된 은 나노프리즘 입자 및 물을 포함하는 요오드 이온 검출용 비색 센서를 제안한다.

[0012] 이때, 상기 요오드 이온 검출용 비색 센서에 포함된 은 나노프리즘 입자는 요오드 이온(I^-)에 의해 구형 또는 타원형으로 식각되는 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 상기 요오드 이온 검출용 비색 센서는 요오드 이온 첨가에 의해 회색에서 청록색(cyan), 파란색, 보라색 또는 분홍색으로 색상이 변화하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 의하면, 친환경 용매인 물을 기반으로 10분 이내의 짧은 시간이 소요되는 간단한 상온 단일 공정을 통해 테트라메틸에틸렌디아민(TEMEA)으로 은(Ag) 나노프리즘 표면을 패시베이션(passivation) 시킴으로써, 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 특성 등의 광학적 특성 변화 없이 화학적 안정성이 현저히 향상된 은(Ag) 나노프리즘을 제조할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명에 따라 제조된 은(Ag) 나노프리즘은 강한 에칭제인 과산화수소(H_2O_2), 브롬 이온(Br^-), 염소 이온(Cl^-) 등에 노출이 되었을 때에도 에칭되지 않고 매우 안정한 특성을 보여주는 반면, 유독 요오드 이온(I^-)에 대해서만 선택적으로 에칭이 되고 형상이 변화하여 은(Ag) 나노프리즘 수용액에 색상 변화를 가져오기 때문에, 기존의 수용액에서 요오드를 검출하는 방법과는 달리 복잡하거나 정교한 장비의 사용 없이 매우 빠르게 현장에서 육안으로 요오드 이온을 높은 정확도로 검출할 수 있는 광학 센서 소재로 대단히 유용하게 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1(a) 및 도 1(b) 각각은 10분에서 최대 60분까지 다양한 시간 동안 2.2mM 나트륨 4-비닐벤젠술포네이트(sodium 4-vinylbenzenesulfonate, Na-SS)에 노출된 수성 Ag 나노프리즘 콜로이드 분산액 수성 Ag 나노프리즘 콜로이드 분산액의 사진 및 소광(extinction) 스펙트럼이며, 도 1(c) 내지 도 1(f)는 각각 0, 10, 30, 60분 동안 실온에서 2.2mM Na-SS에 노출된 Ag 나노프리즘의 TEM 이미지이다.

도 2(a) 및 도 2(b) 각각은 10분에서 최대 60분까지 다양한 시간 동안 2.2mM Na-SS에 노출된 TEMEA 처리 Ag 나노프리즘 수성 분산액의 사진 및 소광 스펙트럼이며, 도 2(c) 및 도 2(d)는 각각 30분 및 60분 동안 2.2mM Na-SS에 노출된 TEMEA 처리된 Ag 나노프리즘의 TEM 이미지이다.

도 3은 각기 다른 강한 에칭제[(a) NaBr, (b) NaCl, (c) Na-PSS, (d) H_2O_2]에 1시간 동안 노출된 순수 Ag 나노프리즘과 TEMEA 처리된 Ag 나노프리즘의 사진과 LSPR 특성 변화를 보여주는 소광 스펙트럼이다.

도 4(a) 및 도 4(b) 각각은 10분에서 최대 60분까지 다양한 시간 동안 0.02mM NaI에 노출된 Ag 나노프리즘 수성 분산액의 사진 및 소광 스펙트럼이며, 도 4(c) 및 4 (d)는 각각 30분 및 60분 동안 0.02mM NaI에 노출된 Ag 나노프리즘의 TEM 이미지이다.

도 5(a) 및 도 5(b) 각각은 10분에서 최대 60분까지 다양한 시간 동안 0.02mM NaI에 TEMEA 처리 Ag 나노프리즘 수성 분산액의 사진 및 소광 스펙트럼이며, 도 5(c)는 실온에서 I^-가 없을 때의 TEMEA 처리 Ag 나노프리즘의 TEM 이미지이고, 도 5(d) 내지 도 5(f)는 각각 실온에서 I^-에 10분, 30분 및 60분 동안 노출된 TEMEA 처리된 Ag 나노프리즘의 TEM 이미지이다.

도 6(a) 및 도 6(b) 각각은 실온에서 다양한 농도의 NaI에 20분 동안 노출된 TEMEA 처리된 Ag 나노프리즘 콜로이드 분산액의 사진 및 LSPR 특성 변화를 보여주는 소광 스펙트럼이며, 도 6(c)는 도 6(b)의 소광 스펙트럼 데이터를 사용해 작성한 I^- 농도에 대한 파장 이동($\Delta\lambda$)의 플롯이다.

도 7(a)는 실온에서 20 μM I^- 또는 100 μM의 다양한 할로겐화물 이온 또는 중금속 이온에 60분 동안 노출된 TEMEA 처리된 Ag 나노프리즘 콜로이드 분산액의 UV/Vis/NIR 소광 스펙트럼이다. 도 7(b)는 도 7(a)에서 관찰된 파장 이동($\Delta\lambda$) 값의 플롯이다(내삽도는 20 μM I^- 또는 100 μM의 다양한 할로겐화물 이온 또는 중금속 이온에 노출된 TEMEA 처리된 Ag 나노프리즘 콜로이드 분산액의 사진임).

도 8(a) 및 도 8(b) 각각은 다시마와 수돗물을 사용하여 얻어지며 표시된 다양한 I^- 농도를 가지는 실제 샘플에 노출시켜 실온에서 20분간 숙성(aging)시킨 후의 TEMEA 처리 Ag 나노프리즘 콜로이드 분산액의 사진 및 소광 스펙트럼이며, 도 8(c)는 도 8(b)의 소광 스펙트럼 데이터를 사용해 작성한 I^- 농도에 대한 파장 이동($\Delta\lambda$)의 플롯이다.

도 9는 도 6(c)와 도 8(c) 각각에서의 탈이온수와 NaI를 포함하는 샘플 및 수돗물과 다시마를 포함하는 샘플에 대한 I^- 농도에 대한 파장 이동($\Delta\lambda$)의 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

[0018] 본 발명의 개념에 따른 실시 예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0019] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 설시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0020] 이하, 실시 예를 들어 본 발명에 대해 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0021] 본 명세서에 따른 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시 예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시 예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0022] **<실시예>**

[0023] **1. Ag 나노프리즘의 합성**

[0024] 5 중량%의 폴리아크릴아미드(PAM) 수용액 0.1g과 폴리비닐피롤리돈(PVP) 1.870g을 탈이온수(DI water) 8mL가 들어있는 20mL 바이알에 넣고 자기 교반을 통해 균일하게 교반하였다. 이어서, 바이알에 282 mM 질산은($AgNO_3$) 수용액 2mL와 아세토니트릴(acetonitrile) 1mL를 차례로 첨가한 후, 얻어진 혼합물을 80℃에서 자기 교반하면서 24시간 동안 가열하였다. 가열된 교반 혼합물을 10분 동안 13,000 rpm에서 원심분리하고 생성된 최종 생성물을 탈이온수로 3회 세척하여 PVP 및 용매를 제거하였다.

[0025] **2. Ag 나노프리즘의 특성화 분석 및 화학적 안정성 고찰**

[0026] 무독성 수용성 고분자인 폴리비닐피롤리돈(PVP)를 환원제로 사용해, 단일 단계 수계 화학 환원법(one-step water-based chemical reduction method)을 사용하여 Ag 나노프리즘을 합성했다. 합성된 Ag 나노프리즘의 수성 콜로이드 분산액은 도 1(a)의 가장 왼쪽 바이알과 같이 회색을 나타내며 Ag 나노프리즘의 평균 가장자리 길이(edge length)는 약 78(± 8.6) nm로 측정되었다(도 1(c) 참조). 수성 Ag 나노프리즘 콜로이드 분산액에서 얻은 UV/Vis/NIR 소광 스펙트럼은 약 830 nm에서 강한 피크를 나타냈으며(도 1(b)), 이는 Ag 나노프리즘의 면내(in-plane) 쌍극자 LSPR 밴드에 기인한다.

[0027] 나트륨 4-비닐벤젠술포네이트(sodium 4-vinylbenzenesulfonate, Na-SS)는 친수성 설포네이트기를 함유한 고반응성 비닐계 단량체로서 자유 라디칼과 통제된 라디칼 중합을 통해 폴리스티렌술폰산나트륨(sodium polystyrenesulfonate, Na-PSS)를 합성하기 위한 출발 물질로 사용되어 왔으며, 독성이 낮고 높은 열 안정성을 가진다. 본 실시예에서 설명한 합성법으로 제조된 Ag 나노프리즘은 Na-SS에 의한 화학적 에칭에 매우 취약한 것으로 나타났다. Ag 나노프리즘의 수분산액은 도 1(a)와 같이 2.2mM Na-SS(Na-SS/Ag 몰비 ~ 5.0)를 첨가했을 때 60분 이내에 극적인 색상 변화를 보였다. 증가된 기간 동안 2.2mM Na-SS에 노출된 Ag 나노프리즘 분산액의 UV/Vis/NIR 스펙트럼은 면내 쌍극자 LSPR 피크가 연속적으로 청색 편이(blue shift)하는 것을 보여줬다(도 1(b)). Ag 나노구조체의 LSPR 특성 변화는 입자 크기 및 모양의 변화와 밀접한 관련이 있음이 밝혀졌기 때문에 본 실시예에서는 Na-SS에 노출된 Ag 나노프리즘의 이미지를 얻어 TEM 분석을 실시했다. 도 1(c) 내지 도 1(f)에 도시된 바와 같이, Na-SS에 더 많은 시간 동안 노출된 Ag 나노프리즘은 점차 작아지고 날카로운 모서리가 점점 무뎌졌다. 60분의 노출 시간에서 Ag 나노프리즘은 타원형의 Ag 나노구조체로 변형되었다. 따라서, 도 1(b)에 따른 LSPR 특성의 변화는 Na-SS에 의한 화학적 에칭에 따른 Ag 나노프리즘의 크기 및 형태 변화와 관련이 있는 것으로 보인다. 상기 결과로부터 본 실시예에서 얻어진 Ag 나노프리즘이 Na-SS에 의한 화학적 에칭에 취약하고 이러한 화학물질에 노출되면 쉽게 손상된다는 것을 확인할 수 있었다.

[0028] **3. TEMEA를 사용한 Ag 나노프리즘의 화학적 패시베이션**

[0029] N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(*N,N,N′ ,N′* -tetramethylethylenediamine, TEMEA)은 금속 이온의 리간드로

사용되었다. Ag 나노결정과 TEMEA 사이의 상호작용은 아직 자세히 연구되지 않았지만, 본 발명자는 유기 리간드로 기능하는 TEMEA가 Ag 나노프리즘의 표면을 부동태화(passivation)함으로써 Ag 나노프리즘 고유의 불안정성을 극복하는데 매우 효과적일 수 있음을 규명하였다. 유기 리간드로서 TEMEA가 Ag 나노프리즘의 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위해 Ag 나노프리즘의 수분산액에 TEMEA를 도입하고 실온에서 5분간 교반 및 숙성(aging)시켰다. 첨가된 TEMEA의 최종 농도는 5 mM으로 설정하였다(TEMEA/Ag 몰비 ~ 11.4). TEMEA로 처리된 Ag 나노프리즘 콜로이드 분산액은 대기 조건(ambient condition)에서 24시간 동안 색상 변화가 없었으며 해당 기간 동안 UV/Vis/NIR 소광 스펙트럼은 거의 변화하지 않았다. TEMEA 도입 시 Ag 나노프리즘의 고유한 LSPR 특성에 실질적인 변화가 없다는 것은 TEMEA 처리가 Ag 나노프리즘의 분산 안정성에 영향을 주지도 않고 나노프리즘을 손상시키지도 않았음을 나타낸다. TEMEA가 실제로 Ag 나노프리즘의 표면을 캐핑(capping)한다는 것을 입증하기 위해 나노프리즘에 대해 TGA 분석을 수행한 결과, TEMEA 처리된 Ag 나노프리즘은 TEMEA로 처리되지 않은 Ag 나노프리즘보다 더 많은 유기 화합물을 함유하는 것으로 확인되었다.

[0030] 또한, XPS를 사용하여 수행된 원소 분석에서는 Ag에 대한 N의 원자비가 TEMEA로 처리되지 않은 샘플의 36/64에서 TEMEA 처리된 샘플의 40/60으로 증가하여 TGA 분석 결과와 마찬가지로 TEMEA가 Ag 나노프리즘의 표면을 덮고 있음을 보여줬다.

[0031] 도 2(a)를 참조하면, 서로 다른 시간 동안 2.2mM Na-SS에 노출된 TEMEA 처리된 Ag 나노프리즘 분산액은 최대 60분 간의 노출 동안 색상 변화를 나타내지 않았다. 이러한 결과는 도 1(a)에서와 같이 TEMEA를 포함하지 않는 Ag 나노프리즘 수용액의 극적인 색상 변화와는 완전히 달랐다. 도 2(b)는 TEMEA 처리된 Ag 나노프리즘 분산액의 UV/Vis/NIR 소광 스펙트럼을 나타내며, 스펙트럼 분석은 60분 노출에도 NaSS 첨가로 인한 LSPR 특성의 변화가 거의 없음을 나타낸다. 30분과 60분 동안 NaSS에 노출된 TEMEA 처리된 Ag 나노프리즘의 TEM 이미지는 도 2(c) 및 2(d)에 나와 있다. 이 이미지를 검사한 결과 TEMEA 처리된 Ag 나노프리즘이 NaSS에 노출된 60분 동안 날카로운 모서리가 있는 삼각형 모양을 유지했음을 확인했다. 이러한 결과는 수용액에서 TEMEA를 사용한 Ag 나노프리즘의 간단한 처리가 나노프리즘이 Na-SS에 의해 화학적으로 에칭되는 것을 보호할 수 있음을 분명히 보여주었다.

[0032] TEMEA에 의해 유도된 Ag 나노프리즘의 표면 패시베이션의 견고성을 입증하기 위해 Ag 나노프리즘을 짧은 시간 내에 화학적으로 에칭할 수 있는 다른 강력한 에칭제로서 할로겐화물 이온(Br^- 및 Cl^-), 고분자 전해질(나트륨-폴리스티렌술포네이트(sodium-polystyrenesulfonate, Na-PSS)) 및 강력한 산화제(H_2O_2)를 사용해 테스트를 실시했다. 상기 에칭제를 이용한 각각의 실험에서 TEMEA의 농도는 5 mM(TEMEA/Ag 몰비 ~ 11.4)으로 설정했지만, 각 에칭제의 식각력이 다르기 때문에 에칭액의 농도는 각각 달리했다. 본 발명자의 이전 연구에서 Ag 나노프리즘은 다른 할로겐화물 이온보다 Br^-에 특히 취약한 것으로 밝혀졌다. 도 3(a)에서 볼 수 있듯이 실온에서 NaBr(NaBr의 최종 농도 ~ 0.5mM)에 노출된 Ag 나노프리즘의 수분산액은 60분 이내에 주황색으로 변해 해당 UV/Vis/NIR 소광 스펙트럼의 LSPR 결과와 일치했으며, 이는 Ag 나노프리즘 분산 샘플이 60분 동안 NaBr에 노출되면 Ag 나노프리즘의 면내 쌍극자 공명 피크에 330nm를 초과하는 청색 편이(blue shift)가 발생함을 보여준다. 그러나, TEMEA로 처리한 Ag 나노프리즘 샘플에서는 Br^-에 의한 색 변화가 관찰되지 않았다(도 3(a) 참조). 다른 테스트에서 NaCl(NaCl의 최종 농도 ~ 200mM) 및 Na-PSS(Na-PSS의 최종 농도 ~ 20mM(Na-PSS의 반복 단위를 기반으로 계산됨))에 각각 60분 동안 노출된 Ag 나노프리즘 수성 분산액은 회색에서 각각 청색과 분홍색으로 변화되었으며, 면내 쌍극자 LSPR 모드의 파장 이동($\Delta\lambda$) 값은 각각 약 240 및 300 nm인 것으로 나타났다(도 3(b) 및 도 3(c) 참조). 그러나, NaBr의 경우와 마찬가지로 TEMEA를 처리한 Ag 나노프리즘의 수분산액에서는 색의 변화가 관찰되지 않았다. H_2O_2에 노출된 Ag 나노프리즘 수분산액 샘플은 밝은 파란색으로 변했다. 또한, 소광 스펙트럼에서 상대적으로 작은 파장 이동($\Delta\lambda$) 값을 나타내었지만 소광 강도가 상당히 감소했다(도 3(d) 참조). 그러나, TEMEA를 처리한 Ag 나노프리즘에서는 이러한 색 변화가 일어나지 않았다. 상기 결과로부터 TEMEA가 Ag 나노프리즘의 표면을 효과적으로 보호함으로써 강한 에칭제로부터 나노프리즘을 보호해 나노프리즘의 화학적 안정성을 극적으로 향상시킬 수 있음을 확인했다.

[0033] **4. TEMEA로 처리한 Ag 나노프리즘의 요오드화물에 대한 화학적 패시베이션**

[0034] 본 실시예에서 합성한 Ag 나노프리즘은 I^-에 대해서도 취약했다. 도 4(a)에 도시한 것처럼 초기에 회색을 띠는 Ag 나노프리즘 수성 분산액은 실온에서 60분 동안 NaI(NaI의 최종 농도 ~ 0.02mM, NaI/Ag 몰비 ~ 0.05)에 노출되었을 때 진한 파란색으로 변했다. 대응하는 UV/Vis/NIR 소광 스펙트럼은 이러한 색상 변화와 일치했으며, 반응 시간이 최대 60분까지 증가함에 따라 면내 쌍극자 공명 피크의 청색 방향으로의 파장 이동($\Delta\lambda$) 값이 최대

약 240nm까지 증가했다(도 4(b) 참조). 이러한 색상 변화 및 Δλ 값 측정 결과는 Ag 나노프리즘이 0.02 mM NaI에 노출되어도 크게 손상되지 않았음을 시사한다. 0.02mM NaI에 노출된 Ag 나노프리즘의 TEM 이미지에서도 동일한 결과를 보여주었다(도 4(c) 및 도 4(d)). 즉, Ag 나노프리즘은 가장자리가 약간 무뎌지고 크기가 약간 감소했지만 삼각형 모양을 유지했다.

[0035] Ag 나노프리즘을 TEMEA로 처리하여 Ag 나노프리즘 고유의 불안정성을 개선하기 위한 본 발명에 있어서 에칭제로 I^-를 사용한 테스트는 탁월한 결과를 보여주었다. TEMEA 처리된 Ag 나노프리즘의 수분산액은 1시간 동안 I^-에 노출되었을 때 순수한 Ag 나노프리즘(도 4)보다 더 빠르고 다채로운 변화를 보였다(도 5(a)). UV/Vis/NIR 소광 스펙트럼에서 관찰된 LSPR 특성은 이러한 색상 변화와 일치했다. 1시간 동안 I^-에 노출된 TEMEA 처리된 Ag 나노프리즘에 의해 나타나는 파장 이동(Δλ ~ 310 nm)은 순수한 Ag 나노프리즘의 파장 이동(Δλ ~ 230) 값보다 컸습니다(도 5(b)).

[0036] 도 5(c) 내지 도 5(f)에서 도시된 바와 같이, TEMEA로 처리된 Ag 나노프리즘은 타원형 나노구조로 변형되었고 I^-와 반응하는 60분 동안 이들 입자의 평균 크기는 상당히 감소하였다. 동일한 농도 및 동일한 조건에서 NaI 대신 KI를 사용한 실험에서도 NaI로 얻은 결과와 거의 동일한 결과가 얻어지는 것을 확인했으며, 이는 반대 이온의 유형이 Ag 나노프리즘의 형태학적 발달에 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 나타낸다. 이러한 결과는 TEMEA가 제공하는 표면 패시베이션 효과가 I^-가 에칭제로 사용될 때 선택적으로 발생하지 않고 오히려 Ag 나노프리즘의 에칭 속도와 손상 정도가 실제로 더 증가했음을 분명히 보여준다.

[0037] **5. 물속에서의 요오든 이온(I^-)의 비색 감지(colorimetric sensing)**

[0038] I^- 에칭제에 노출된 TEMEA 처리된 Ag 나노프리즘 콜로이드 분산액에서 색상과 스펙트럼이 변하는 속도는 수분산액의 I- 농도에 따라 달라지는 것으로 나타냈는데, 이는 에칭제의 농도가 증가함에 따라 Ag 나노프리즘이 더 빠르게 에칭되기 때문이다. 도 5(a)에서 보는 바와 같이 Ag 나노프리즘 콜로이드 분산액의 색상은 20 μM I^- 존재하에서 약 20분 만에 회색에서 파란색으로 변하였다. 한 시험에서는 I^- 농도가 감소하고 다른 시험에서는 이 수준에서 I^- 농도가 증가할 때 Ag 나노프리즘 콜로이드 분산액의 색상 변화율도 각각 감소하고 가속화되었다. 그 결과, 도 6에서 고정된 반응시간(여기서는 20분) 후에 I^-의 농도에 따라 콜로이드 분산액의 색상이 초기 회색에서 청록색(cyan), 파란색, 보라색 또는 분홍색으로 현저하게 변했다. 또한, 도 6(b)에 도시한 각 콜로이드 분산액에서 얻은 UV/Vis/NIR 소광 스펙트럼을 조사한 결과 20분 후 Ag 나노프리즘 공명 피크가 I^- 농도에 비례하여 점차 파란색으로 이동하는 것으로 나타났다. 이러한 파장 이동(Δλ)은 도 6(c)에서와 같이 I^- 농도에 대해 표시했다. 이때, 곡선의 오차 막대가 나타내는 표준편차 값은 동일한 실험을 5회 반복하여 구하였다. 도 6(c)에서 Δλ와 I^- 농도 사이에는 명확한 상관관계가 관찰되었으며, 0 μM ~ 100 μM 범위에서 I^-의 농도가 증가할수록 Δλ가 증가하는 것으로 나타났다. 종합하면, TEMEA 처리된 Ag 나노프리즘 콜로이드 분산액은 이 0 ~ 100 μM 범위에서 I^- 농도에 따라 구별되는 색상을 나타내었고 색상의 변화를 시각적으로 인식하고 파장 이동(Δλ)에 의해 정량화할 수 있었다. 이러한 결과는 I^-를 검출하기 위한 새로운 플라즈몬 감지 프로브(plasmonic sensing probe)가 I^-에 유도되는 TEMEA 처리 Ag 나노프리즘의 화학적 에칭을 활용하여 개발될 수 있음을 명확히 보여주었다.

[0039] 본 실시예에서 개발된 감지 프로브(sensing probe)의 I^-에 대한 높은 선택성(selectivity)은 Ag 나노프리즘 콜로이드 분산액이 다른 이온에 노출될 때 원래의 어두운 회색을 유지하는지 여부에 의해 확인할 수 있다. 본 실시예에서 개발된 감지 프로브의 I^-에 대한 선택성을 테스트하기 위해 할로겐화물 이온(F^-, Cl^- 및 Br^-) 및 중금속 이온(Pb^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Cu^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+} 및 Ga^{3+})을 각각의 Ag 나노프리즘 콜로이드 현탁액 샘플에 주입한 다음 실온에서 1시간 동안 숙성시켰다. 각 실험에서 Ag 나노프리즘은 5 mM TEMEA로 처리되었고 최종 이온 농도는 100 μM(Ag에 대한 각 이온의 몰비 ~ 0.05)로 설정되었다. 60분 후, 20 μM I^-를 포함하는 샘플을 제외한 모든 샘플은 초기의 짙은 회색을 유지했다(도 7(b) 내삽도 참조). 각 콜로이드 분산액의 UV/Vis/NIR 소광 스펙트럼을 도시한 도 7(a)을 참조하면, I^-를 포함하는 샘플을 제외한 모든 샘플에서 Ag 나노프리즘의 LSPR 특

성 변화가 거의 없었다. 각 샘플의 파장 이동(Δλ) 값을 나타낸 도 7(b)에 따르면 I^-가 있는 경우에만 피크 강도 파장의 상당한 이동이 발생했음을 보여준다. 이때, 플롯의 오차 막대는 실험을 3회 반복하여 얻은 표준 편차 값을 나타낸다. 나아가, 다른 할로겐화물 이온이 I^-와 함께 존재하더라도 I^-의 존재하에서 Ag 나노프리즘의 콜로이드 분산액의 색상이 변하는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 본 발명에 따른 I^-에 대한 플라즈몬 감지 프로브의 탁월한 선택성을 입증한다.

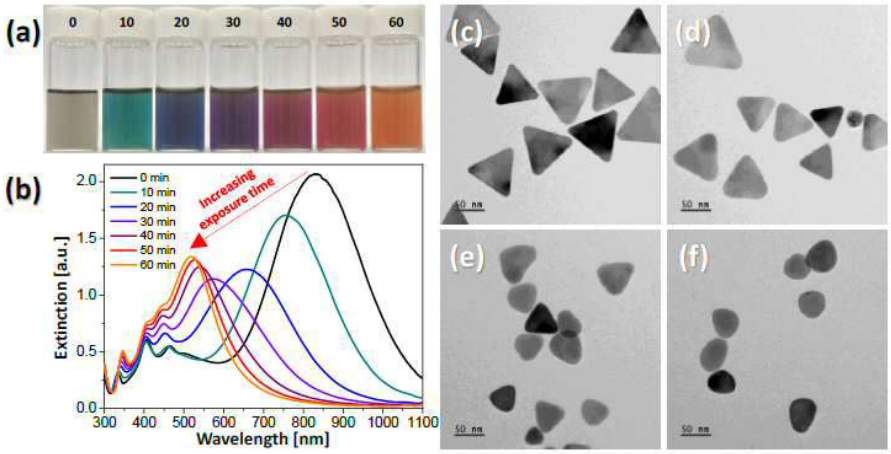
[0040] **6. 수돗물 내 실제 식품 샘플에 대한 감지 프로브의 적용**

[0041] 본 발명에 따른 Ag 나노프리즘 기반 감지 프로브을 수돗물에 용해된 식품 샘플의 요오드화물 검출에 적용했다. 건조 다시마를 식품 샘플로 사용하였고, 다시마를 태우고 잔류물을 끓는 수돗물에 녹여 요오드화물을 함유한 수용액을 제조하였다. 사용된 수돗물에 대한 이온 크로마토그래피 분석 결과에 따르면 해당 수돗물에서 0.1 ppm 이상의 요오드화물은 검출되지 않았다. 다시마를 이용하여 얻은 최종 여과 수용액의 요오드화물 농도는 이온 크로마토그래피 분석 결과 약 436.3 μM로 나타났다. 후속 요오드화물 검출 실험을 위해 수용액 샘플을 각기 다른 양의 수돗물로 희석하고 TEMEA 처리된 Ag 나노프리즘 분산액의 분산액을 각각의 희석된 용액에 첨가하여 Ag에 대한 요오드화물의 몰비가 0.0025 내지 0.05인 5 내지 100 μM 범위의 요오드화물의 최종 농도를 산출했다. 그런 다음, Ag 나노프리즘 분산액을 실온에서 숙성시켰다. 20분 후 콜로이드 분산액의 색상은 도 8(a)에서와 같이 I^-의 농도에 따라 초기 회색에서 청록색, 파란색, 자주색, 자주색 또는 분홍색으로 현저히 변화되었다. 콜로이드 분산액의 UV/Vis/NIR 소멸 스펙트럼은 도 8(b)에 도시했으며, 20분 후 공명 피크가 I^- 농도에 비례하여 파란색 방향으로 점진적으로 이동함을 보여준다. 파장 이동(Δλ)은 도 8(c)에서와 같이 I^- 농도에 대해 표시했으며, 이때, 곡선의 오차 막대로 표시된 표준편차 값은 실험을 3회 반복하여 구하였다. Δλ의 값은 I^- 농도가 0 μM에서 100 μM로 증가함에 따라 함께 증가하는 것으로 드러났다. 실제 샘플을 사용하여 얻은 이러한 결과는 탈이온수와 NaI를 사용해 실험실에서 조성한 조건 하에서 얻어진 도 6에 도시된 결과와 매우 유사한 것으로 나타났다. 구체적으로, 실제 샘플의 Δλ 값은 탈이온수와 함께 NaI를 사용하여 얻은 값과 거의 동일했다(도 9 참조). 이러한 결과는 본 발명에 따른 Ag 나노프리즘 기반 감지 프로브가 실제 응용에 있어서도 탁월함을 보여준다.

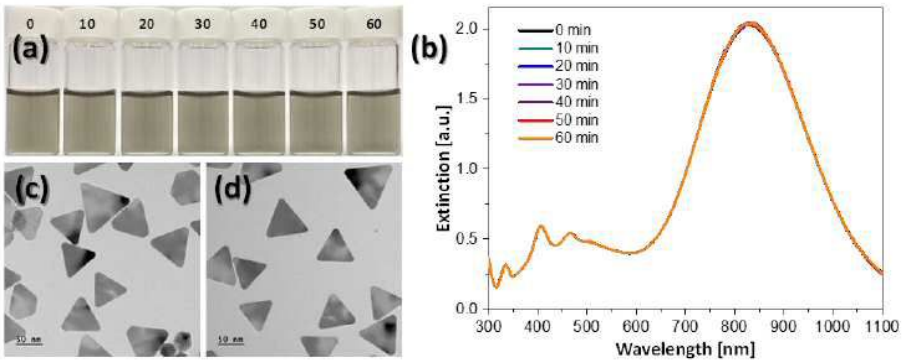
[0042] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

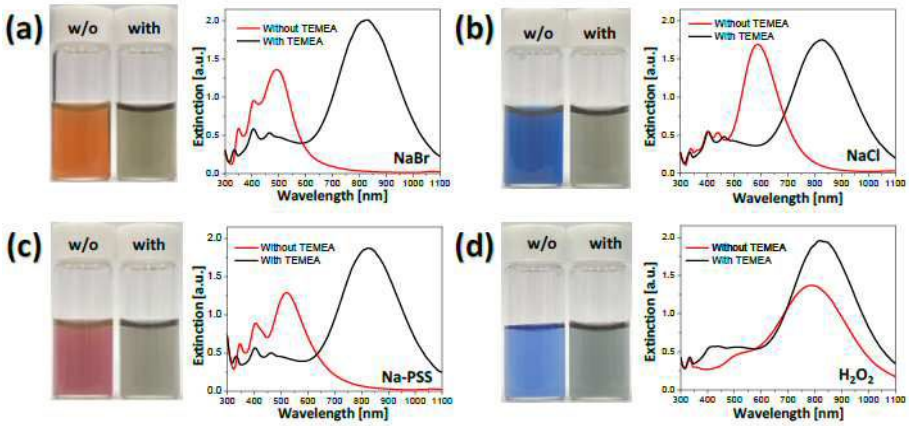
도면1



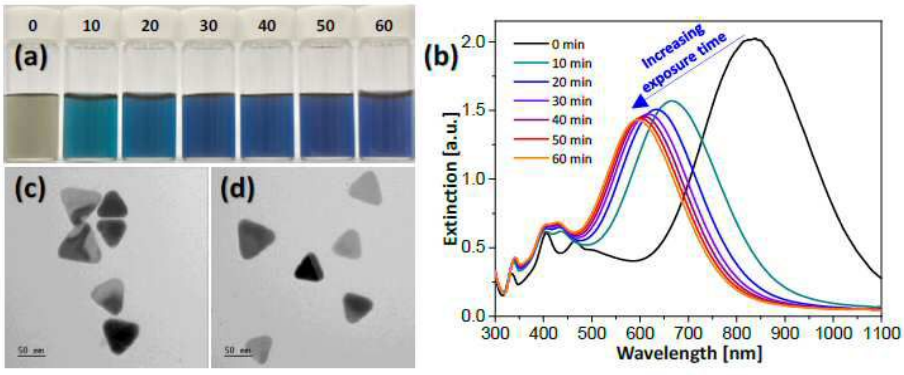
도면2


0
10
20
30
40
50
60
(a)
(b)
(c)
(d)
0 min
10 min
20 min
30 min
40 min
50 min
60 min
Extinction [a.u.]
Wavelength [nm]

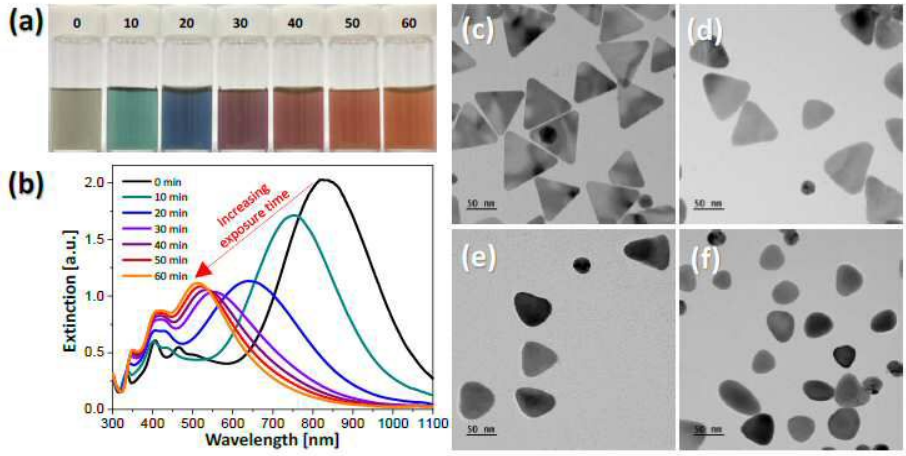
도면3


(a)
w/o
with
Without TEMEA
With TEMEA
NaBr
(b)
NaCl
(c)
Na-PSS
(d)
H_2O_2
Extinction [a.u.]
Wavelength [nm]

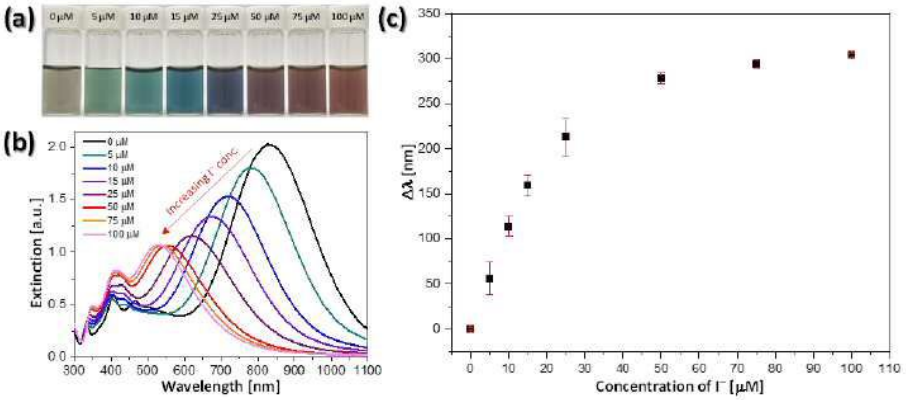
도면4


0
10
20
30
40
50
60
(a)
(b)
(c)
(d)
0 min
10 min
20 min
30 min
40 min
50 min
60 min
Increasing exposure time
Extinction [a.u.]
Wavelength [nm]

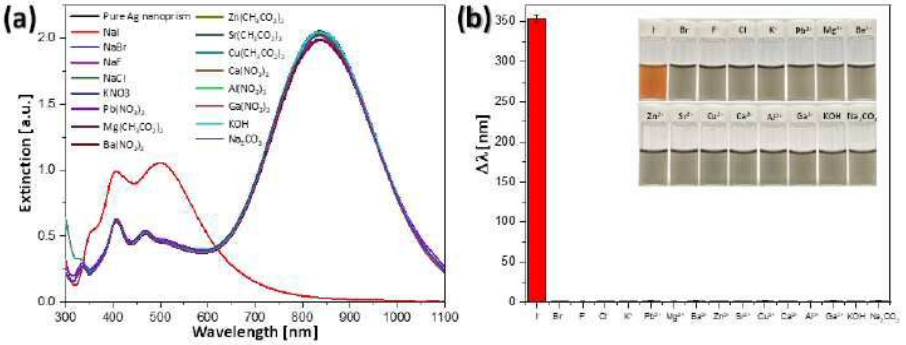
도면5


(a)
0
10
20
30
40
50
60
(b)
0 min
10 min
20 min
30 min
40 min
50 min
60 min
Increasing exposure time
Extinction [a.u.]
Wavelength [nm]
(c)
(d)
(e)
(f)
50 nm

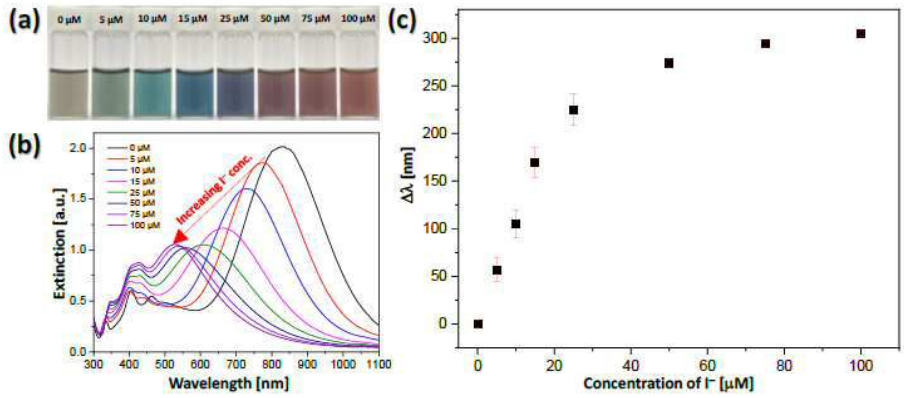
도면6


(a)
0 μM
5 μM
10 μM
15 μM
25 μM
50 μM
75 μM
100 μM
(b)
Increasing I⁻ conc.
Extinction [a.u.]
Wavelength [nm]
(c)
Δλ [nm]
Concentration of I⁻ [μM]

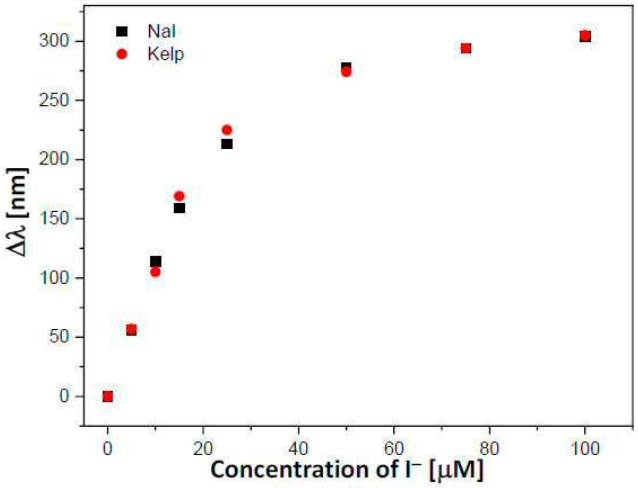
도면7


(a)
Pure Ag nanoprism
NaI
NaBr
NaF
NaCl
KNO3
Pb(NO3)2
Mg(CH3CO2)2
Ba(NO3)2
Zn(CH3CO2)2
Sr(CH3CO2)2
Cu(CH3CO2)2
Ca(NO3)2
Al(NO3)3
Ga(NO3)3
KOH
Na2CO3
Extinction [a.u.]
Wavelength [nm]
(b)
Δλ [nm]

도면8


(a)
0 μM
5 μM
10 μM
15 μM
25 μM
50 μM
75 μM
100 μM
(b)
Extinction [a.u.]
Wavelength [nm]
Increasing I⁻ conc.
(c)
Δλ [nm]
Concentration of I⁻ [μM]

도면9


NaI
Kelp
Δλ [nm]
Concentration of I⁻ [μM]