



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월30일
(11) 등록번호 10-2184508
(24) 등록일자 2020년11월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 11/07 (2006.01) G01N 31/22 (2006.01)
G01N 33/18 (2006.01) D06M 101/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D06M 11/07 (2013.01)
G01N 31/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0092371
(22) 출원일자 2019년07월30일
심사청구일자 2019년07월30일
(56) 선행기술조사문헌
CN107747212 A*
Quinten A. Akkerman 등, J. Am. Chem. Soc.
2015, 137, 10276-10281 (온라인 공개:
2015.07.27.) 1부.*
J. AM. CHEM. SOC. 2015, 137, 10276-10281
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대
학교)
(72) 발명자
허윤석
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 101동
1002호 (송도동, 송도금호어울림아파트)
강성민
대전광역시 동구 성남로 15, 102동 1701호 (성남
동, 스마트뷰아파트)
박범준
서울특별시 관악구 복은길 132, 202호 (신림동,
태청빌라)
(74) 대리인
김순웅

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 박혜준

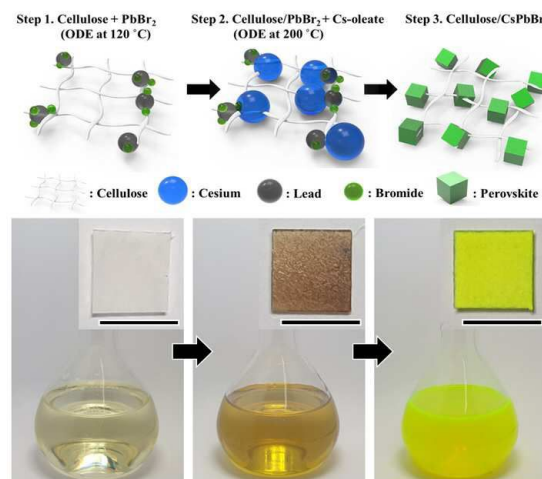
(54) 발명의 명칭 셀룰로오스-CsPbBr₃ 복합체를 포함하는 할로겐 센서

(57) 요약

본 발명은 셀룰로오스 섬유 및 CsPbBr₃을 포함하며,

(뒷면에 계속)

대표도



CsPbBr₃은 셀룰로오스 섬유 사이에 담지되어 있는 것인

셀룰로오스-CsPbBr₃ 복합체에 관한 것이다.

본 발명의 상기 셀룰로오스-CsPbBr₃ 복합체는 실시간 조기진단이 가능하여 실생활에서 쉽게 사용할 수 있으며, 빠른 반응성을 통한 비색변화로 염소, 요오드의 위험성으로부터 보호할 수 있다. 센서제조 공정의 연속화를 통해 비용저감 효과를 기대할 수 있으며, 대량생산으로 이어질 수 있다. 또한 본 발명의 할로젠 센서는 1차 조기진단 센서이므로 기존 시행착오 기반 세부분석에 대한 비용절감 및 시간단축을 유도할 수 있다. 센서사용의 높은 편의성 및 휴대성을 통해 소비자에게 쉽게 보급 가능하며, 값싼 지지체인 셀룰로오스의 사용으로 원가절감의 효과를 얻을 수 있다.

(52) CPC특허분류

G01N 33/182 (2013.01)

D06M 2101/06 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711091142
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	결정 기능화 공정기술 센터
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

셀룰로오스-CsPbBr₃ 복합체를 포함하는 할로겐 검출용 센서로서,
셀룰로오스-CsPbBr₃ 복합체는 셀룰로오스 섬유, CsPbBr₃ 및 계면활성제를 포함하며,
CsPbBr₃은 셀룰로오스 섬유 사이에 담지되어 있으며,
계면활성제는 올레일아민, 올레산 또는 이들의 조합인 것인,
할로겐 검출용 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,
CsPbBr₃은 페로브스카이트 결정형을 갖는 것인
할로겐 검출용 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,
할로겐 이온과 이온교환을 수행하는 것인
할로겐 검출용 센서.

청구항 4

제2항에 있어서,
페로브스카이트 결정형은 입자의 크기가 5 내지 15 nm인 것인
할로겐 검출용 센서.

청구항 5

제2항에 있어서,
페로브스카이트 결정형은 고온 주입법에 의해 합성된 것인
할로겐 검출용 센서.

청구항 6

삭제

청구항 7

1) 브롬화납 및 1-옥타데센을 반응시키는 단계;
2) 1)단계의 수득물에 계면활성제 및 셀룰로오스 섬유를 담지시키는 단계;
3) 세습원에 1-옥타데센을 첨가한 후 계면활성제를 첨가하여 세습 전구체를 생성시키는 단계;
4) 2)단계의 수득물에 3)단계의 세습 전구체를 주입하는 단계;
를 포함하는 할로겐 검출용 센서의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

계면활성제는 올레일아민, 올레산 또는 이들의 조합인 것인

할로겐 검출용 센서의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

세슘원은 탄산세슘, 플루오르화세슘 (Cesium fluoride), 질산세슘(Cesium nitrate), 아세트산세슘(Cesium acetate)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것인

할로겐 검출용 센서의 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 셀룰로오스-CsPbBr₃ 복합체를 포함하는 할로겐 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 1958년 Moller에 의해 소개된 페로브스카이트 나노입자는 ABX₃의 화학적 구조를 이루고 있으며, A는 1가 금속 양이온, B는 할라이드 계열 음이온인 X에 의해 팔면체의 조건을 유지할 수 있는 무기 금속 양이온으로 구성된다. 이러한 페로브스카이트 나노입자는 기본적으로 유-무기 하이브리드 형태 또는 무기물 형태로 존재하며, 이는 콜로이드 형태로 합성되고, 구조를 이루고 있는 이온을 치환시킴으로써 발광 되는 색 구현이 조절 가능하다는 장점이 있다. 따라서 페로브스카이트에 대한 연구는 현재까지 지속적으로 증가되고 있는 추세이며, 이를 통해 태양열 에너지 저장소자, X-ray 감지기, 광 검출기, 발광 다이오드(LED) 및 레이저와 같은 차세대 발광 소자로 응용연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노입자를 합성하기 위해 수열 반응(hydrothermal), 졸-겔 반응(sol-gel), 연소 반응, 미세반응기(microreactor) 합성법 등 다양한 방법론적 접근법이 제시되고 있으며, 다양한 합성방법은 고품질의 페로브스카이트 나노입자 합성을 수행할 수 있도록 하였다. 뿐만 아니라 할라이드 계열 이온들 간에 이루어지는 이온교환법(ion-exchange method)을 통해 나노입자 구성성분의 결합간격을 조절함으로써 다양한 발광효율을 갖는 페로브스카이트 나노입자 합성이 가능하다. 하지만 합성되는 페로브스카이트 나노입자는 수분 및 열과 같은 외부 극한환경에 노출되면 구조적 안정성이 불안정하다는 고질적인 문제점은 해결되지 않은 상태이며, 특히 산소를 통한 급속한 산화 과정이 진행되어 페로브스카이트 나노입자의 구조가 파괴된다는 한계가 있다. 따라서 페로브스카이트 나노입자의 안정성 증가 및 실제 산업으로 적용을 위해 페로브스카이트-지지체 형태의 복합체 제조연구가 진행되고 있는 추세이다. 예를 들어 Ian Metcalfe 그룹은 페로브스카이트 나노입자 합성시 산화철(iron oxide)을 첨가시켜 복합체를 제조함으로써 외부 환경에 대한 안정성을 향상시켰으며 [Ref. Appl. Energy. 2015, 157, 382-390], 그 밖의 다른 첨가제로 산화아연(zinc oxide)을 혼합해 복합체를 제조하는 방법이 제시된 바 있다 [Ref. RSC Adv. 2016, 6, 67715-67723]. 또한 Wanchun Xiang 그룹은 페로브스카이트 나노입자 위로 poly(dimethylsiloxane)-urea 고분자 물질을 스핀코팅 시킴으로써 보호막(protective layer)을 제조하고 이를 통해 대기중의 산소로부터 물리적으로 보호하는 방법을 제안한 바 있다 [Ref. J. Mater. Chem. A. 2017, 5, 5486-5494]. 추가적으로 루이스 염기 기반 고분자 물질과 페로브스카이트 나노입자 사이의 가교 결합을 통해 복합체를 형성시킴으로써 안정성을 증가시키는 방법이 보고되었다 [Ref. Nature Communications. 2019, 10, 520].

[0003] 최근 급속한 도시화 및 인구의 증가, 산업의 고도화, 그리고 생활양식의 변화 등 산업화가 꾸준히 진행됨에 따라 다양한 오염원이 발생되고 있다. 특히, 인간의 삶에 있어 중요한 식수인 수돗물에 대한 안정성 불안감이 조성되면서 정수장에서 이루어지는 소독 및 정화처리 능력에 대한 의문을 통해 최종 소비자를 위한 안전장치 필요성이 급증하고 있다. 비록 원수 자체의 수질 안전성이 높게 평가되어도 수원지, 배수지를 통해 최종적으로 가정에서 제공되는 과정에서 오염 물질인 병원성 미생물의 유입에 대한 가능성이 있으며, 이를 살균하기 위해 염소소독을 통한 살균을 거쳐 안전한 물을 최종적으로 제공해야 한다. 현재 국내 정수장에서는 염소소독 및 고도정수처리인 오존소독을 병행하여 수행하고 있으며, 우리에게 쉽게 노출될 수 있는 위험성을 갖고 있다. 일반적으로 염소의 위험성은 다양한 부산물을 생성시키며, 부산물인 트라이할로메테인(THMs, trihalomethane), 클로로포름(chloroform), 브로모디클로메탄(bromodichloromethane)은 암을 유발하는 원인으로 밝혀졌기 때문에 염소노출의 위험성으로부터 소비자의 지속적인 관심이 필요하다. 또한 수돗물의 소독을 통해 쉽게 노출될 수 있는 요오드는 신체의 성장 및 발달에 관여하는 체내 필수적인 무기질이며, 특히 요오드 결핍을 통해 갑상선호르몬 생산저하로 인한 갑상선기능 저하증(hypothyroidism), 갑상선이 비대해지는 갑상선종(goiter), 크레틴병(cretinism), 다발성 갑상선종(thyrototoxicosis), 그리고 갑상선암(thyroid cancer) 등 다양한 갑상선 질환을 유발할 수 있다. 이와 반대로, 요오드 과잉섭취에 대한 예방도 중요하며, 이를 통해 갑상선염, 갑상선종, 갑상선기능 항진증 및 저하증 등을 초래할 수 있으므로 요오드의 노출 및 섭취에 대한 지속적인 관심이 필요한 실정이다. 일반적으로 요오드는 토양, 비료, 물, 동물사료, 가공방법 등의 요인들에 의한 영향을 크게 받으며, 바닷물로부터 요오드 농축이 이루어진 해조류, 육류 및 유제품, 요오드 함유 살균제 및 소독제의 사용으로 인간에게 노출된다. 따라서 염소 및 요오드는 대부분 수돗물 또는 다양한 처리가 이루어진 음용수를 통해 우리에게 공급되며, 이온 함량은 매우 낮고, 시료의 연소 및 분리과정에서의 손실 및 오염, 그리고 식품내 존재하는 다른 물질들의 영향 때문에 성분함량 분석은 소비자가 직접적으로 가늠하기 어려운 실정이다. 따라서 최종 소비자가 쉽게 식별하고, 심리적 국민의 안정 및 유해성분의 유/무 확인을 위해 1차 조기검진이 가능한 센서보급이 시급한 실정이다.

[0004] 이에 본 발명의 발명자들은 생활하수 및 음용수 내에 존재하는 소독물질인 할라이드 이온(염소, 요오드)에 대한 휴대용 조기진단 센서개발로써, 페로브스카이트 나노입자의 안정성을 셀룰로오스에 담지시켜 향상시켰고 할라이드 이온교환반응을 통한 비색변화 검출가능 조기진단 센서를 제조하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0005] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 001
(비특허문헌 0002) J.am.chem.soc, 2016,138, 8603-8611

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명에서는 셀룰로오스 섬유 및 CsPbBr₃을 포함하며, CsPbBr₃은 셀룰로오스 섬유 사이에 담지되어 있는 것인 셀룰로오스-CsPbBr₃ 복합체를 제공하는 것을 목표로 한다.

[0007] 또한 본 발명에서는 상기 셀룰로오스-CsPbBr₃ 복합체를 포함하는 할로겐 검출용 센서를 제공하는 것을 목표로 한다.

[0008] 또한 본 발명에서는

- [0009] 1) 브롬화납 및 1-옥타데센을 반응시키는 단계;
[0010] 2) 1)단계의 수득물에 계면활성제 및 셀룰로오스 섬유를 담지시키는 단계;
[0011] 3) 세습원에 1-옥타데센을 첨가한 후 계면활성제를 첨가하여 세습 전구체를 생성시키는 단계;
[0012] 4) 2)단계의 수득물에 3)단계의 세습 전구체를 주입하는 단계;

[0013] 를 포함하는 셀룰로오스-CsPbBr₃ 복합체의 제조 방법을 제공하는 것을 목표로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 하나의 양태는

[0015] 셀룰로오스 섬유 및 CsPbBr₃을 포함하며,

[0016] CsPbBr₃은 셀룰로오스 섬유 사이에 담지되어 있는 것인

[0017] 셀룰로오스-CsPbBr₃ 복합체이다.

[0018] 상기 셀룰로오스 섬유는 친수성(hydrophilic) 표면성질을 갖는 다공성 네트워크 구조를 통해 모세관 현상을 발생시켜 외부 유체의 유입을 촉진시키는 매개체로 작용할 수 있다. 상기 CsPbBr₃는 셀룰로오스 섬유 네트워크 사이에 담지되어 있다.

[0019] 상기 CsPbBr₃의 셀룰로오스 섬유 사이의 균집은 요오드, 염소 이온과 직접적인 접촉을 통해 이온교환이 이루어지는 센서로 역할을 수행할 수 있다.

[0020] 상기 CsPbBr₃은 페로브스카이트 결정형을 갖는 것일 수 있다.

[0021] 상기 페로브스카이트 결정형은 페로브스카이트 나노입자는 ABX₃의 화학적 구조를 이루고 있으며, A는1가 금속 양이온, B는 할라이드 계열 음이온인 X에 의해 팔면체의 조건을 유지할 수 있는 무기 금속 양이온으로 구성된다. 이러한 페로브스카이트 나노입자는 기본적으로 유-무기 하이브리드 형태 또는 무기물 형태로 존재하며, 이는 콜로이드 형태로 합성되고, 구조를 이루고 있는 이온을 치환시킴으로써 발광 되는 색 구현이 조절 가능하다는 장점이 있다.

[0022] 상기 셀룰로오스-CsPbBr₃ 복합체와 할로젠 이온과 이온교환을 수행하는 것일 수 있다. 상기 이온교환 작용을 통해 센서의 비색이 변화함에 따라 할로젠 이온의 존재 여부를 육안으로도 관찰할 수 있다.

[0023] 상기 페로브스카이트 결정형은 입자의 크기가 5 내지 15 nm인 것일 수 있다. 바람직하게는 8 nm일 수 있다.

[0024] 상기 페로브스카이트 결정형은 고온 주입법에 의해 합성된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또다른 양태는 상기 셀룰로오스-CsPbBr₃ 복합체를 포함하는 할로젠 검출용 센서를 제공하는 것이다.

[0026] 또한, 본 발명은

[0027] 1) 브롬화납 및 1-옥타데센을 반응시키는 단계;

[0028] 2) 1)단계의 수득물에 계면활성제 및 셀룰로오스 섬유를 담지시키는 단계;

[0029] 3) 세습원에 1-옥타데센을 첨가한 후 계면활성제를 첨가하여 세습 전구체를 생성시키는 단계;

[0030] 4) 2)단계의 수득물에 3)단계의 세습 전구체를 주입하는 단계;

[0031] 를 포함하는 셀룰로오스-CsPbBr₃ 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0032] 상기 1)단계 및 2) 단계를 통해 셀룰로오스 섬유 가닥 사이에 브롬화 납을 담지시킬 수 있다.

[0033] 상기 3) 단계를 통해 세습원을 이용하여 Cs-oleate를 제조할 수 있다.

[0034] 상기 4) 단계는 고온 주입법으로 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 4) 단계의 주입 과정을 통해 셀룰로오스-CsPbBr₃ 복합체가 제조되며 이 과정에서 CsPbBr₃은 페로브스카이트 결정형을 갖게 된다.

[0035] 상기 계면활성제는 올레일아민, 올레산 또는 이들의 조합인 것인일 수 있다. 상기 계면활성제는 친수성인 셀룰로오스 섬유에 친수성이지 않은 다른 물질들이 잘 혼합되게 하여 원활하게 셀룰로오스 섬유 가닥 사이에 수득물이 담지될 수 있게 하는 역할을 수행한다.

[0036] 상기 세습원은 탄산세습, 플루오르화세습 (Cesium fluoride), 질산세습(Cesium nitrate), 아세트산세습(Cesium

acetate)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 세습원은 탄산세습일 수 있다.

[0037] 본 발명은 또한 상기 방법에 따라 제조된 셀룰로오스-CsPbBr₃ 복합체를 제공한다.

[0038] 상기 셀룰로오스-CsPbBr₃ 복합체는 할로젠 이온과의 이온교환을 통해 비색이 변화할 수 있기 때문에 셀룰로오스-CsPbBr₃ 복합체를 포함하는 할로젠 검출용 센서를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0039] 본 발명의 할로젠 센서는 실시간 조기진단이 가능하여 실생활에서 쉽게 사용할 수 있으며, 빠른 반응성을 통한 비색변화로 염소, 요오드의 위험성으로부터 보호할 수 있다. 센서제조 공정의 연속화를 통해 비용저감 효과를 기대할 수 있으며, 대량생산으로 이어질 수 있다. 또한 본 발명의 할로젠 센서는 1차 조기진단 센서이므로 기존 시행착오 기반 세부분석에 대한 비용절감 및 시간단축을 유도할 수 있다. 센서사용의 높은 편의성 및 휴대성을 통해 소비자에게 쉽게 보급 가능하며, 값싼 지지체인 셀룰로오스의 사용으로 원가절감의 효과를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 발명의 CsPbBr₃-셀룰로오스 복합체 센서의 제조하는 방법을 나타낸 개략도이다.

도 2는 CsPbBr₃-셀룰로오스 복합체 센서의 주사전자현미경 이미지이다.

도 3은 CsPbBr₃-셀룰로오스 복합체 센서의 수분안정성 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 CsPbBr₃-셀룰로오스 복합체 센서의 비색변화를 검증한 것이다.

도 5는 인공 음용수 상에서 센서의 비색 변화를 관찰한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0042] 실시예

[0043] 실시예 1. CsPbBr₃-셀룰로오스 복합체의 제조

[0044] CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노입자는 고온주입법 (hot injection) 방법으로 합성되며, 0.089 g의 브롬화납 (PbBr₂)과 5.0 ml의 1-옥타데센 (ODE, 1-octadecene)을 질소환경에서 120도로 1시간 동안 반응시킨다. 반응 후 계면활성제로써 1.0 mL 올레일아민(OAm, oleylamine)과 1.0 ml 올레산(OA, oleic acid)을 첨가하고 15 분 동안 교반 시킨 뒤 셀룰로오스 섬유를 담지시켜 브롬화납/셀룰로오스 복합체를 형성한다 (도 1, step 1). 세습 전구체(Cs-oleate)를 제조하기 위해 0.704 g의 탄산세습(Cs₂CO₃)을 20 ml 1-옥타데센과 섞어주고 120도 질소환경에서 1시간 동안 반응시켜 준비한다. 그 후 순차적으로 1.3 ml올레산을 첨가시켜 30분동안 교반하고 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노입자/셀룰로오스 복합체 합성을 위해 100도로 가열된 환경에서 세습 전구체를 준비한다 (도 1, step 2). 마지막으로 브롬화납/셀룰로오스 반응용액을 200 도에서 5분동안 가열시키고 0.8 ml의 세습 전구체를 주입함으로써 결정화 수행한다. (도 1, step 3). 제조 단계에 대한 개략도를 도 1에 나타내었다.

[0045] 실시예 2. CsPbBr₃-셀룰로오스 복합체의 형태 관찰

[0046] 합성된 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노입자/셀룰로오스 복합체의 주사전자현미경 이미지 분석을 수행한 결과, 셀룰로오스 섬유 가닥과 섬유 사이에 존재하는 기공 내부로 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노입자가 합성되었음을 확인할 수 있다. 가닥사이에 존재하는 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노입자의 군집은 요오드, 염소 이온과 직접적인 접촉을 통해 이온교환이 이루어지는 센서로 역할을 수행하며, 셀룰로오스 섬유는 친수성(hydrophilic) 표면성질을 갖는 다공성 네트워크 구조를 통해 모세관 현상을 발생시켜 외부 유체의 유입을 촉진시키는 매개체로 작용할 수 있다. 구체적인 이미지를 도 2에 나타내었다. 도 2(a)는 200 μm를 기준으로 확대한 것이며, 도 2(b)는 100 μm

를 기준으로 더욱 확대한 것이다.

[0047] **실시예 3. CsPbBr₃-셀룰로오스 복합체의 수분안정성 실험**

[0048] CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노입자/셀룰로오스 복합체의 센서로 응용을 위해 다양한 습도 환경에서 안정성 검증을 수행하여 그 결과를 도 3에 나타낸다. 안정성 검증은 상대습도 100% (물에 담지), 상대습도 25% (대기) 환경에서 수행되었으며, 도3a와 같이 상대습도 25% 환경에서 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노입자/셀룰로오스 복합체는 자외선을 비추었을 때 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노입자의 초록색 발광이 지속적으로 유지됨을 확인할 수 있다. 이와 대조적으로 도3b와 같이 상대습도 100% 환경에서 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노입자/셀룰로오스 복합체는 초록색 발광이 감소되는 추세를 보이며, 외부환경 노출시간 80분 후에 발광이 완전 상쇄됨을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 상대습도가 낮은 환경에서 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노입자/셀룰로오스 복합체 합성 시 사용된 올레산, 올레일아민이 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노입자를 보호하는 보호제(capping agent)로 사용되어 수분으로부터 막아주는 역할을 수행하며, 이를 통해 외부와 차단되고 지속적으로 발광을 유지할 수 있게 된다. 뿐만 아니라, 친수성 셀룰로오스 섬유의 수산화(-OH) 작용기(functional group)를 통해 대기내에 존재하는 물분자에 대한 친화력(affinity)을 바탕으로 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노입자/공기 계면에 존재하는 물분자에 대한 상대적 농도를 낮춰 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노입자의 분해를 지연시킬 수 있다.

[0049] **실시예 4. CsPbBr₃-셀룰로오스 복합체 센서의 비색변화 검증**

[0050] CsPbBr₃-셀룰로오스 복합체 센서의 비색 변화 실험 결과를 도 4에 나타내었다. 본 발명에서 개시하는 CsPbBr₃ 페로브스카이트 담지 셀룰로오스 조기진단 센서는 10 mM 요오드 1-옥타데센 용액에 노출되었을 때 초록색에서 빨간색으로 비색변화가 5초 이내에 발생되는 것을 확인할 수 있었다(도 4a). 또한 10 mM 염소 용액에 노출되었을 때 150초 내에 변화가 이루어지는 것을 확인할 수 있으며 (도 4b), 이는 조기진단 센서로 사용하였을 경우 현장에서 빠른 시간내에 조기 검출이 가능함을 의미한다. 이러한 실시간 검출 가능성은 다공성 구조인 셀룰로오스 지지체의 용액에 대한 모세관현상 때문이며, 이를 통해 Br⁻ 이온과 Cl⁻ 또는 I⁻ 이온 간의 이온교환이 효율적으로 발생할 수 있도록 해준다. 뿐만 아니라 염소(파랑, 하늘색), 요오드(노랑, 주황, 빨강색)의 이온 농도에 따라 도 4c와 같이 다양한 비색이 나타나며, 눈으로 직접 식별할 수 있는 센서로 사용할 수 있게 된다.

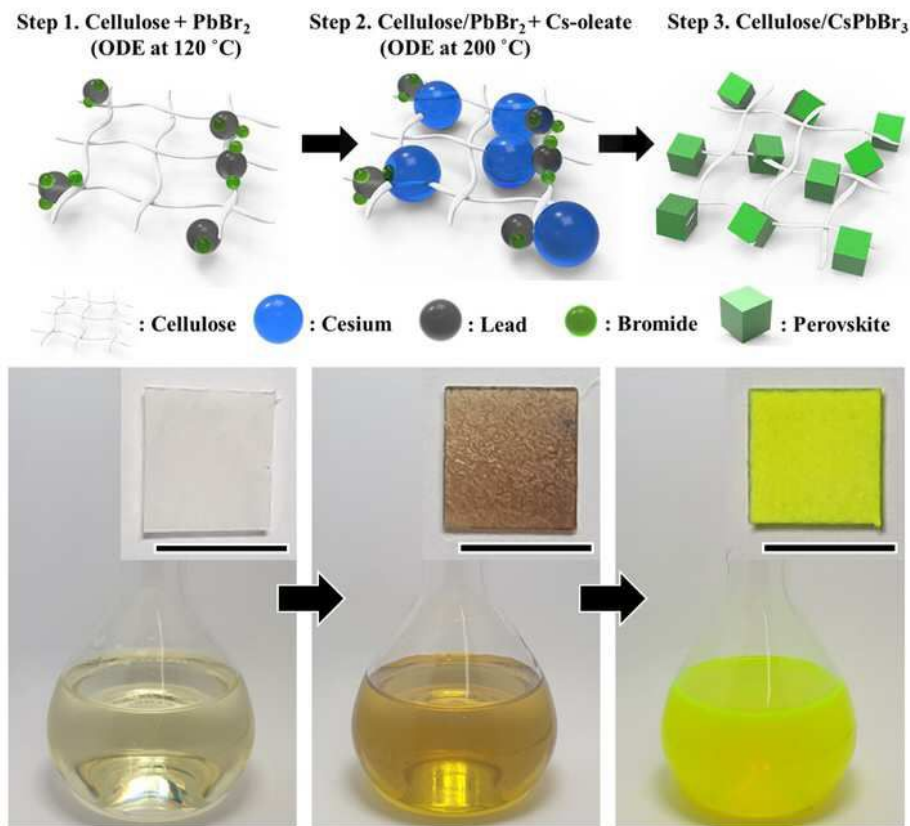
[0051] **실시예 5. 실제 인공 음용수 상에서 센서능 측정**

[0052] 실제 인공 음용수 상에서 본 발명 센서의 센서능 측정 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5는 실제 수용액 내에서 검출한 실험으로써 도 5a는 자연광내에서 검출할 때 비색변화와 자외선을 비췄을 때, 요오드(도 5b), 염소 (도 5c) 검출결과이다. 본 발명에서 제안하는 센서는 수용액상에서도 구조적 파괴없이 안전하게 염소 및 요오드 검출이 가능하였으며, 검출 후 비색변화는 RGB 비색변화 측정(도 5d: 염소, 도 5e: 요오드)을 통해 정량분석이 가능하다. 측정결과 검출한계(LOD, limit of detection)는 염소 4.11 mM, 요오드 2.56 mM로 분석되었다.

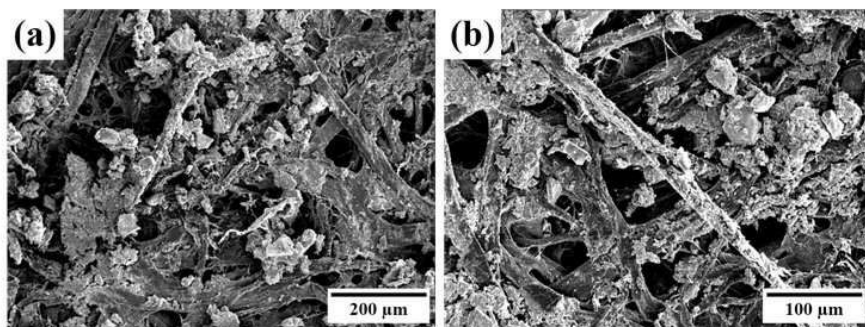
[0053] 이상과 같이 실시예를 통하여 본 발명을 설명하였다. 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 기술자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 상술한 실험예들은 모든 면에 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 한다. 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

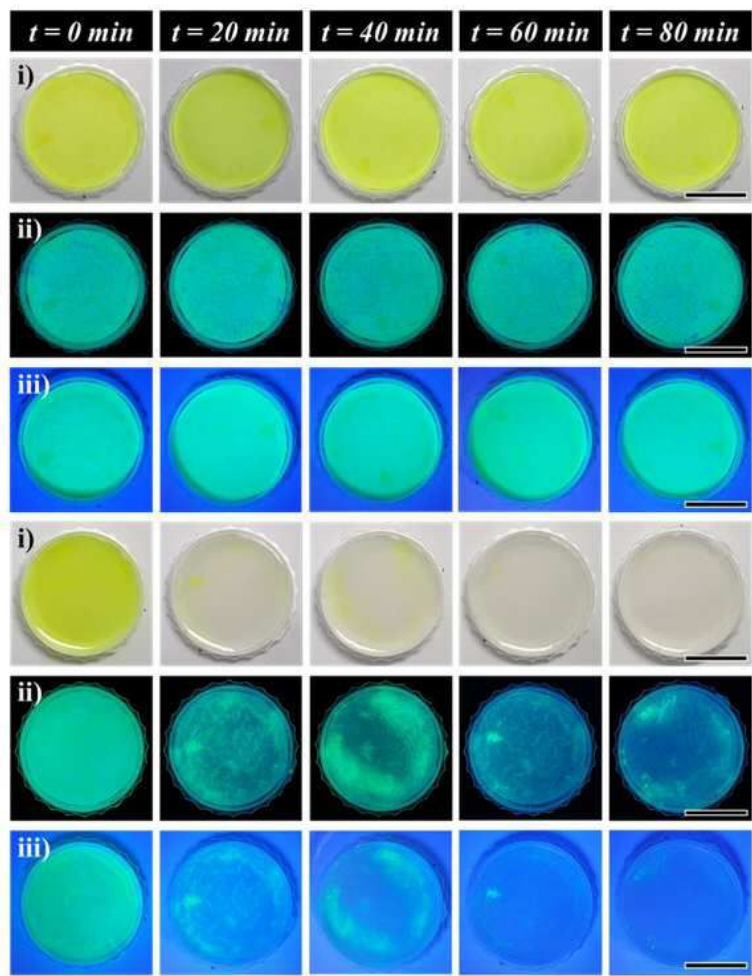
도면1



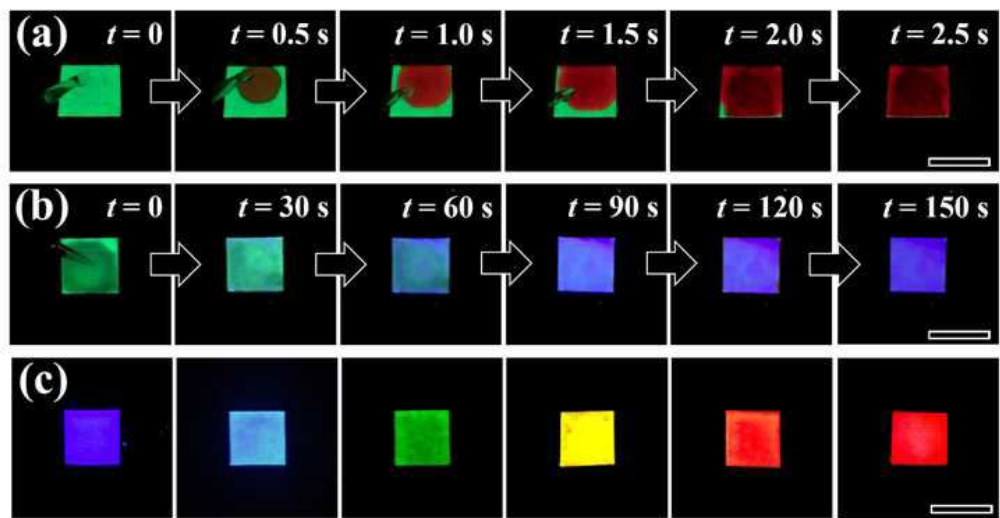
도면2



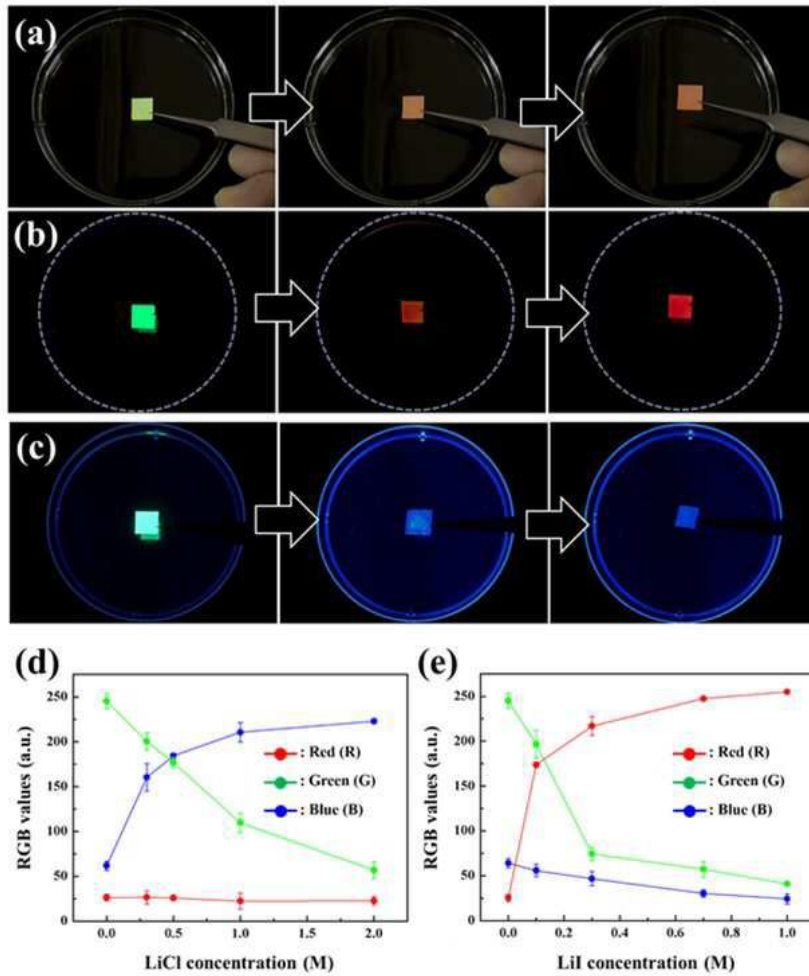
도면3



도면4



도면5



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 9

【변경전】

제7항에 있어서,

세슘원은 탄산세슘, 플루오르화세슘 (Cesium fluoride), 질산세슘(Cesium nitrate), 아세트산세슘(Cesium acetate)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것인

할로겐 검출용 센서의 제조 방법.

【변경후】

제7항에 있어서,

세슘원은 탄산세슘, 플루오르화세슘 (Cesium fluoride), 질산세슘(Cesium nitrate), 아세트산세슘(Cesium acetate)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것인

할로겐 검출용 센서의 제조 방법.