



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0142036
(43) 공개일자 2017년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 31/22 (2006.01) C07F 7/24 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 31/22 (2013.01)
C07F 7/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0075237
(22) 출원일자 2016년06월16일
심사청구일자 2016년06월16일

(71) 출원인
경북대학교 산학협력단
대구광역시 북구 대학로 80 (산격동, 경북대학교)
충남대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김성훈
대구광역시 수성구 청수로 261, 1409동 906호(황금동, 캐슬골드)
김종현
대전광역시 유성구 노은서로210번길 32, 403동 806호(지족동, 열매마을4단지)
(74) 대리인
남건필, 박종수, 차상윤

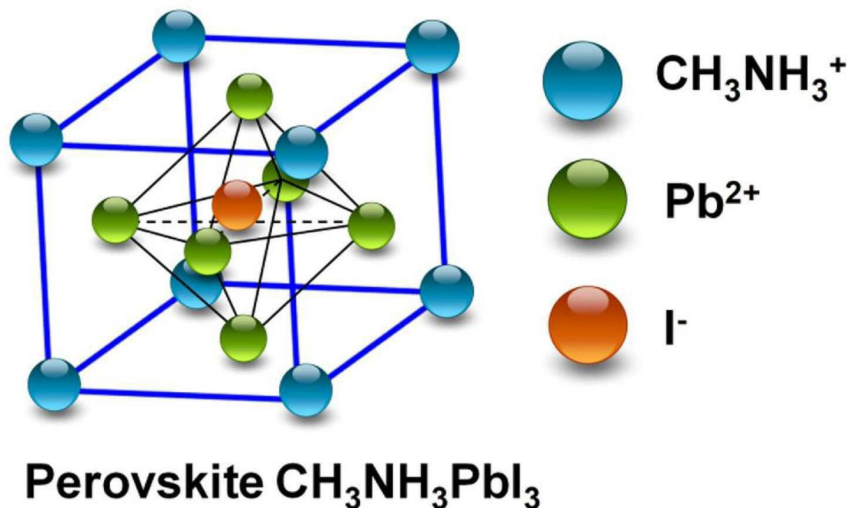
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서

(57) 요약

본 발명의 일실시예는 ABX_3 (여기서, A는 유기 양이온, B는 금속 양이온, 및 X는 할로젠 음이온)의 화학식을 갖는 화합물을 포함하는 극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서를 제공한다. 상기 화학센서는 극성 용매와 신속하게 반응하고, 짙은 갈색에서 노란색으로의 컬러 변화를 통하여, 극성 용매를 육안으로도 검출할 수 있다. 더불어, 극성 용매의 극성의 작은 차이가 반응 속도 및 컬러 변화 시간에 큰 영향을 주기 때문에, 극성 용매 중에서 어떠한 극성 용매가 존재하는지를 정확하게 확인할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711022781
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 핵심연구지원사업
 연구과제명 플랫폼형 센싱 색소의 개발
 기 여 율 0.5/1
 주관기관 경북대학교
 연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1C1A1A01053241
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 신진연구 지원사업
 연구과제명 다기능성 전하수송 소재 기반의 전인쇄공정 유연성 페로브스카이트 태양전지 개발
 기 여 율 0.5/1
 주관기관 충남대학교
 연구기간 2015.11.01 ~ 2018.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

ABX₃(여기서, A는 유기 양이온, B는 금속 양이온을 나타내고 X는 할로겐 음이온을 나타낸다)의 화학식으로 나타내는 화합물을 포함하는,

극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화합물은 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 것을 특징으로 하는,

극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화합물에서,

A는 R-NH₃(이때 R은 알킬기)을 나타내고,

B는 2가 금속 양이온을 나타내며,

X는 F, Cl, Br 또는 I를 나타내는 것을 특징으로 하는,

극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화합물은 극성 용매와 반응하여 컬러가 변화하는 것을 특징으로 하는,

극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화합물은 극성 용매와 반응하여 흡수 스펙트럼이 변화하는 것을 특징으로 하는,

극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화합물과 극성 용매와 반응시, 상기 화합물과 상기 극성 용매 사이에서 수소 결합이 형성되는 것을 특징으로 하는,

로 하는,
극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 극성 용매는 알코올계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는,
극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 알코올계 화합물은
메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올 중 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는,
극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 극성 용매의 극성이 클수록 컬러의 변화 속도가 빠른 것을 특징으로 하는,
극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서와 반응한 시간이 동일한 경우, 상기 극성 용매의 극성에 따라 다른 컬러를 나타내는 것을 특징으로 하는,
극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 극성 용매를 검출할 수 있는 화학센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화학센서는 화학 물질을 수용하는 분자를 포함함으로써, 분석하고자 하는 물질을 선택적으로 검출할 수 있으며, 특히, 측정가능한 광전자적(optoelectronic) 변화를 측정할 수 있다. 화학센서는, 다양한 분석 물질에 대하여, 매우 간편하고, 높은 감도(sensitivity)를 나타내고, 실시간으로 검출할 수 있는 능력이 있기 때문에, 화학 물질의 분석에 널리 이용되고 있다.

[0003] 대부분의 화학 반응과 공정이 반응 분자의 극성에 의하여 영향을 받기 때문에, 화합물의 극성에 대한 정확하고 신속한 검출능력은 화학 분야에서 매우 중요한 요소로 작용하고 있다. 특히, 적절한 극성 값을 갖는 유기 용매의 선택은 유기 합성, 재결정, 및 화합물의 크로마토그래피 분리법(chromatographic separation)에서 상당히 중

요한 역할을 한다.

[0004] 최근들어, 환경적으로 유해한 휘발성 유기 화합물(volatile organic compounds, VOCs), 생물학적으로 중요한 양이온, 음이온, 산성(acidity) 및 폭발성 또는 위험한 화합물을 검출할 수 있는 화학센서들이 개발되고 있다. 이에 따라, 극성-감도(polarity-sensitive) 프로브(probe)가 개발되었으나, 그러한 검출 메카니즘은 반응에 따른 컬러의 변화보다는 형광물질(fluorescence)의 방출에 초점을 맞추고 있기 때문에, 육안으로 이를 확인할 수 없는 제약이 따른다. 또한, 이러한 화학센서나 기술들은 매우 작은 극성의 차이를 갖는 화합물들을 구분할 수 있을 정도로 컬러 변화를 나타내지 못하기 때문에, 이러한 화합물들을 분리해낼 수 있을 정도로 정밀하지 못하다.

[0005] 따라서, 분자 수준의 극성 분석물질과 자발적인 상호작용을 하고, 신속하고 정밀한 컬러 변화를 수반할 수 있는 검출용 화학센서에 대한 연구가 필요한 시점이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 극성 용매를 신속하고 정확하게 검출할 수 있는 화학센서를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 따른 극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서는 ABX_3 (여기서, A는 유기 양이온, B는 금속 양이온을 나타내고, X는 할로젠 음이온을 나타낸다)의 화학식으로 나타내는 화합물을 포함한다.

[0008] 일 실시예에서, 상기 화합물은 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0009] 일 실시예에서, 상기 화합물의 A는 $R-NH_3$ (이때 R은 알킬기)을 나타내고, B는 2가 금속 양이온을 나타내며, X는 F, Cl, Br 또는 I를 나타낼 수 있다.

[0010] 일 실시예에서, 상기 화합물은 극성 용매와 반응하여 컬러가 변화하거나 흡수 스펙트럼이 변화될 수 있다.

[0011] 일 실시예에서, 상기 화합물과 극성 용매와 반응시, 상기 화합물과 상기 극성 용매 사이에서 수소 결합이 형성될 수 있다.

[0012] 일 실시예에서, 상기 극성 용매는 알코올계 화합물을 포함할 수 있다. 이때, 상기 알코올계 화합물은 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올 중 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[0013] 일 실시예에서, 상기 극성 용매의 극성이 클수록 상기 극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서의 컬러의 변화 속도가 빠를 수 있다.

[0014] 일 실시예에서, 상기 극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서와 반응한 시간이 동일한 경우, 상기 극성 용매의 극성에 따라 다른 컬러를 나타낼 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 일실시예인 화학센서는 극성 용매와 신속하게 반응하고, 짙은 갈색에서 노란색으로의 컬러 변화를 통하여, 극성 용매를 검출할 수 있다. 또한, 이러한 컬러의 변화는 육안으로 가능하여, 특별한 장비 없이도 극성 용매의 존재를 확인할 수 있다. 더불어, 극성 용매의 극성의 작은 차이가 반응 속도 및 컬러 변화 시간에 큰 영향을 주기 때문에, 극성 용매 중에서 어떠한 극성 용매가 존재하는지를 정확하게 확인할 수 있다. 특히 알코올계 화합물의 검출에 탁월한 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일실시예인 $CH_3NH_3PbI_3$ 의 일반적인 결정 구조에 대한 모식도이다.

도 2는 (a) 본 발명의 일실시예인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 제조방법 중 하나인 블레이드-코팅법의 모식도와, (b) 습식 필름이 건조되고, 어닐링될 때의 UV/가시광의 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프를 나타낸 도면이다.

도 3은 알코올계 화합물의 정전위 표면(electrostatic potential surface)에 대한 다이어그램이다.

도 4는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 필름을 에탄올에 노출시킨 후 0 내지 270초 동안의 UV/가시광 흡수 스펙트럼의 변화를 나타내는 그래프이다.

도 5는 (a) 실험 전 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 필름과 (b) 에탄올에 5분간 노출된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 필름의 XRD 패턴에 대한 그래프이다.

도 6은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 와 에탄올 사이의 결합 관계를 설명하기 위한 도면이다.

도 7은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 필름을 메탄올, 에탄올, 프로판올, 및 부탄올에 노출시켰을 때, 시간 경과(0, 1, 10 및 30 분)에 따른 색깔 변화를 나타내는 사진이다.

도 8은 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 및 n-부탄올 각각의 존재하에서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 필름의 1차 키네틱 플롯(kinetic plot)이다.

도 9는 알코올계 화합물의 극성과 반응속도에 사이의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0018] 본 발명을 설명하기 위하여 이용된 화합물들은 특별한 정제 과정 없이 사용되었다. 메틸암모늄 아이오다이드(Methylammonium iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)) 및 납(II) 아이오다이드(lead (II) iodide (PbI_2))는 도쿄 케미칼 인더스트리(Tokyo Chemical Industry (TCI))에서 구입하였다. 다이메틸 설펡사이드(Dimethyl sulfoxide (DMSO)), 메탄올(methanol (MeOH)), 에탄올(ethanol (EtOH)), n-프로판올(n-propanol (n-PrOH)), 및 n-부탄올(n-butanol (n-BuOH))은 시그마-알드리히(Sigma-Aldrich)에서 구입하였다. 다만, 본 발명은 이러한 사용에 한정되는 것은 아니다.
- [0019] 본 발명의 일실시예는 극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서에 관한 것으로서, 상기 화학센서는 ABX_3 의 화학식을 갖는 화합물을 포함한다. 상기 화합물에서, A는 유기 양이온, B는 금속 양이온, 및 X는 할로젠 음이온이다.
- [0020] 상기 화학센서는 유기금속 할라이드계 하이브리드 페로브스카이트(pevroskite) 구조를 갖을 수 있다. 상기 화합물은 300-800nm의 넓은-밴드의 UV/가시광 흡수를 나타내며, 종래의 광-흡수성의 루테튬계(ruthenium-based) 분자보다 10배 이상의 흡수 계수(absorption coefficient)(550nm에서 $\epsilon = 1.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)를 나타낸다.
- [0021] 상기 화합물에서 A는 R-NH_3 (이때 R은 알킬기)을 나타낼 수 있다. 이때, A의 R이 나타나는 알킬기는 탄소수 1 내지 10을 가질 수 있고, 바람직하게는 1 내지 5를 가질 수 있다. 이때, R이 나타내는 알킬기는 직쇄형 뿐만 아니라 이들의 이성질체(분지형)를 포함한다.
- [0022] 상기 화합물에서 B는 2가 금속 양이온을 나타낼 수 있다. 2가 금속 양이온의 예로서는, Sn^{2+} 또는 Cu^{2+} 등을 들 수 있다.
- [0023] 상기 화합물에서 X가 나타내는 할로젠 음이온은 F, Cl, Br 또는 I를 의미한다.
- [0024] 구체적인 일례로서, 상기 화합물은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 를 포함할 수 있다. 이러한 화합물은, 극성 환경에서, 결정구조가 자발적으로 하기 반응식 1과 같이, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 에서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 과 PbI_2 로 분해된다. 이 때, 식별가능한 컬러의 변화가 빠르게 수반된다.

- [0025] (반응식 1)
- [0026] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} + \text{PbI}_2$
- [0027] 도 1은 본 발명의 일실시예인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 일반적인 결정 구조에 대한 모식도이다.
- [0028] 도 1을 참조하면, 청색 점은 CH_3NH_3^+ 을 나타내고, 녹색 점은 Pb^{2+} 를 나타내며, 적색 점은 I^- 를 나타낸다. 상기 유기-무기 하이브리드 결정구조는 유기 양이온(CH_3NH_3^+)과 무기 음이온(PbI_3^-) 사이에서, NH_3^+ 의 수소와 요오드화물 원자(I^-) 사이의 수소결합 및 CH_3 의 수소와 요오드화물 원자(I^-) 사이의 수소결합을 통한 상호작용에 의하여 고정된다.
- [0029] 도 2는 (a) 본 발명의 일실시예인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 제조방법 중 하나인 블레이드-코팅법의 모식도와, (b) 습식 필름이 건조되고, 어닐링될 때의 UV/가시광 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프를 나타낸 도면이다.
- [0030] 도 2의 (a)를 참조하면, 본 발명의 일실시예인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 필름을 제조하기 위하여, 먼저 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 과 PbI_2 를 준비한다. DMSO에 상기 준비한 화합물을 첨가하여, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 전구체를 제조한다. 상기 전구체를 블레이드-코팅법(blade-coating)에 의하여 기판에 코팅할 수 있다.
- [0031] 본 발명에서는, 페로브스카이트 필름을 제조하기 위하여, 유리 기판(glass substrate) 위에 페로브스카이트 필름을 코팅한다. 상기 기판은 코팅 전에 먼저 세척액 및 탈이온수(deionized water), 아세톤(acetone), 및 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol)로 세척되는 것이 바람직하다. 이 후, 습식 필름을 건조시킨다. 이 때, 실온에서 40분 동안 건조하는 것이 바람직하다. 이를 통하여, DMSO 용매의 대부분은 건조되거나 증발될 수 있다. 이후 상기 기판을 어닐링(annealing)한다. 이 때, 100℃에서 15분 동안 어닐링하는 것이 바람직하다. 이를 통하여, 400nm 이하의 두께를 갖는 필름을 형성할 수 있다. 추가적으로, 블레이드-코팅법은 실온에서 실시되는 것이 바람직하고, 블레이드와 기판 상의 갭(gap)은 10μm인 것이 바람직하며, 코팅 속도는 10mm/s인 것이 바람직하다. 여기서, 나이프-코팅 디바이스(knife-coating device(KP-3000H, KIPAE))가 이용되었다. UV-가시광 흡수 스펙트럼은 Agilent 8457 UV-가시광 spectrophotometer를 이용하여 측정하였다.
- [0032] 도 2의 (b)를 참조하면, 흡수 스펙트럼 및 필름의 컬러 변화가 점진적으로 이루어짐을 통하여, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 가 형성됨을 확인할 수 있다.
- [0033] 본 발명에서, 상기 극성 용매는 알코올계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 알코올계 화합물은 R-OH의 형태를 가지는 화합물로서, R은 탄소수 1 내지 10을 갖는 알킬기일 수 있다. 이 때, R이 나타내는 알킬기는 직쇄형 뿐만 아니라 이들의 이성질체(분지형)를 포함한다. 상기 알코올계 화합물의 예로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올(n-프로판올 또는 iso-프로판올), 부탄올 등을 들 수 있고, 이들은 각각 단독으로 또는 2 이상이 조합되어 이용될 수 있다. 상기 알코올계 화합물의 정전위 표면(electrostatic potential surface)은 Avogadro 및 Jmol software를 이용하여 측정하여, 도 3에 도 3은 알코올계 화합물의 정전위 표면(electrostatic potential surface)에 대한 다이어그램으로 나타내었다.
- [0035] λ_{max} (420 nm)에서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 흡수 강도를 측정함으로써, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 필름과 에탄올 사이의 반응을 연구할 수 있다.
- [0036] 도 4는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 필름을 에탄올에 노출시킨 후 0 내지 270초 동안의 UV/가시광 흡수 스펙트럼의 변화를 나타내는 그래프이다.
- [0037] 도 4를 참조하면, 에탄올에 노출시켰을 때, 5분 이내에 초기 화합물의 60.2%가 신속히 사라지고, 강한 흡수 밴드가 나타남을 확인할 수 있으며, 진한 갈색에서 노란색으로 변색됨을 알 수 있다.
- [0038] X-레이 회절을 측정함으로써, 이러한 컬러가 변화하는 이유에 대하여 살펴볼 수 있다. X-레이 회절(XRD) 데이터는 Rigaku D/max-25000 diffractometer를 사용하여 확보하였다.
- [0039] 도 5는 (a) 실험 전 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 필름과 (b) 에탄올에 5분간 노출된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 필름의 XRD 패턴에 대한 그래프이다.

- [0040] 도 5를 참조하면, 에탄올에 노출되기 전 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 필름은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 결정의 (110) 및 (220) 면에서, $2\theta = 14.08^\circ$ 및 28.38° 에서 강한 XRD 피크를 보이며, 이는 유기금속 할라이드 페로브스카이트의 사방정계(orthorhombic) 결정 구조를 나타낸다. 그러나, 에탄올 용매에 5분간 노출시킨 후, 페로브스카이트 결정의 XRD v/zmsms 모두 사라지는 것을 확인할 수 있다. PbI_2 의 (001) 회절 피크로서, $2\theta = 12.63^\circ$ 에서 강한 신호가 형성됨을 확인할 수 있다. 이를 통하여, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 필름이 에탄올 용매에 노출되었을 때, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 가 PbI_2 으로 변경되었음을 확인할 수 있다.
- [0041] 도 6은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 와 에탄올 사이의 결합 관계를 설명하기 위한 도면이다.
- [0042] 도 6에서, (a)는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 내에서 CH_3NH_3^+ 과 PbI_3^- 사이의 수소결합을 보여주는 모식도이고, (b)는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 과 하나의 에탄올 분자 사이의 수소결합을 보여주는 모식도이며, (c)는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 과 두개의 에탄올 분자 사이의 수소결합을 보여주는 모식도이다.
- [0043] 도 6을 참조하면, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 은 H_2O 와 같은 극성 물질과 함께 존재시, 복합체를 형성할 수 있다. 구체적으로 하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이, 일수화물(monohydrate) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 및 이수화물(dihydrate) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 형성할 수 있다.
- [0044] (반응식 2)
- [0045]
$$4\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \leftrightarrow (\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{PbI}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- [0046] 이는 페로브스카이트 격자구조 내에 분자, 원자 등이 삽입되는 인터칼레이션(intercalation) 과정이며, 이러한 수화 과정이 진행되는 구동력(driving force)은 H_2O 의 수소 원자와 요오드화물 원자(I^-) 사이의 수소결합과 H_2O 의 산소 원자와 NH_3^+ 의 수소 원자 사이의 수소결합에 기인한다. -OH 작용기를 갖는 극성 알코올계 화합물도 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 페로브스카이트 결정 구조와 유사한 수소 결합을 형성한다.
- [0047] 도 6과 더불어, 이론적으로 N-H/O의 수소 결합의 안정화 에너지(stabilization energy)가 N-H/ I^- 및 C-H/ I^- 의 수소 결합의 안정화 에너지보다 강하다. 따라서, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 가 에탄올에 노출되면, CH_3NH_3^+ 와 알코올계 화합물 사이의 새로운 수소 결합이 CH_3NH_3^+ 와 PbI_3^- 사이의 수소 결합보다 강하기 때문에, 이는 결정 구조와 흡수 스펙트럼의 변화를 이끌고, 결과적으로 드라마틱한 컬러의 변화를 가져온다. 이러한 특성 때문에, 유기금속 할라이드 화합물을 알코올계 화합물이 포함된 용매의 검출용 센서로서 이용할 수 있는 것이다.
- [0048] 다양한 극성 용매와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 를 반응시키는 경우, 극성 용매의 극성에 따라 나타나는 컬러변화의 정도가 상이하다. 즉, 극성 용매의 극성에 따라서 컬러의 변화 속도에 차이가 있다. 극성 용매의 극성이 클수록 컬러의 변화 속도가 빠르고, 극성 용매의 극성이 작을수록 상대적으로 느리게 컬러가 변화한다. 다시 말하면, 극성이 큰 극성 용매의 경우, 단시간에 초기 상태의 제1 컬러와 다른 제2 컬러로 변화하는 반면, 상대적으로 극성이 작은 경우에는, 컬러의 변화 속도가 느려 제1 컬러에서 제2 컬러로 변화하는데 시간이 많이 소요된다.
- [0049] 일 관점에서, 동일한 시간이 경과한 후 제2 컬러를 먼저 나타내는 극성 용매의 극성이 다른 극성 용매보다 높다는 것을 유추할 수 있다.
- [0050] 다른 관점에서, 동일한 시간이 경과한 후, 다양한 극성 용매들은 극성에 따라서 제1 컬러와 제2 컬러 사이에서 채도가 다른 컬러를 나타낼 수 있다. 채도가 상대적으로 높은 극성 용매의 극성이 다른 것들에 비해 극성이 높다는 것을 유추할 수 있다.
- [0051] 일례로서, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 필름을 알코올계 화합물에 노출시킬 경우, 컬러가 진한 갈색에서 노란색으로 변한다. 이의 확인을 위해, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 을 메탄올, 에탄올, 프로판올, 및 부탄올에 각각 노출시켰으며, (a) 초기 상태, (b) 1분, (c) 10분 및 (d) 30분간 노출될 경우 각각의 컬러의 변화를 사진으로 찍어서 도 7에 나타내었다.
- [0052] 도 7은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 필름을 메탄올, 에탄올, 프로판올, 및 부탄올에 노출시켰을 때, 시간 경과(0, 1, 10 및 30

분)에 따른 색깔 변화를 나타내는 사진이다.

[0053] 도 7을 참조하면, 알코올계 화합물의 종류에 따라서 컬러의 변화 속도가 차이가 남을 확인할 수 있다. 이는 극성(E_T)의 차이 및 다이폴 모멘트(dipole moment(μ))의 차이에 기인한다. 가장 극성이 큰 메탄올($E_T = 55.4$ kcal/mol, $\mu = 1.70D$)은 2분 안에 제1 컬러인 갈색에서 제2 컬러인 노란색으로 컬러의 변화가 관찰되는 반면에, 상대적으로 극성이 작은 n-부탄올($E_T = 50.2$ kcal/mol, $\mu = 1.63D$)은 제1 컬러에서 제2 컬러로 변화하는데 30분이 걸렸다. 한편, 도 7의 (b)에서와 같이 1분이 경과한 시점에 $CH_3NH_3PbI_3$ 의 컬러를 서로 비교함으로써 노란색으로 변환 경우 가장 극성이 큰 극성 용매와 반응하였고 나머지는 상대적으로 낮은 극성을 갖는 극성 용매와 반응한 것을 알 수 있으며 이들을 서로 비교함으로써 극성이 서로 다른 알코올계 화합물의 종류를 유추할 수도 있다.

[0054] 극성 값의 작은 차이가 있더라도, 이는 $CH_3NH_3PbI_3$ 필름을 알코올계 화합물 사이의 상호작용에 큰 영향을 준다. 하기 표 1에 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 및 n-부탄올의 각각의 유전 상수(dielectric constant), 극성, 및 다이폴 모멘트 값을 나타내었다.

[0055] $CH_3NH_3PbI_3$ 과 알코올계 화합물의 극성에 대한 인지를 깊이 연구하기 위하여, $CH_3NH_3PbI_3$ 과 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 및 n-부탄올의 각각의 1차 반응(first-order reaction)의 키네틱 프로파일(kinetic profile)을 연구하였다. 1차 반응 속도 상수(first-order rate constant)(k)는 하기 방정식에 의하여 도출된다.

[0056] (방정식)

[0057] $\ln(A_t - A_\infty) / ((A_i - A_\infty) = kt$

[0058] 여기서, A_i 는 420 nm에서의 흡광도(absorbance)이고 A_t 는 알코올계 화합물에 t(시간) 동안 노출된 후, 420 nm에서의 흡광도이다. 또한, A_∞ 는 완전히 컬러가 변환 후의 420 nm에서의 흡광도이고, k 는 1차 반응 상수이다. 각각의 알코올계 화합물에 대한 k 값을 계산한 후 하기 표 1에 함께 나타내었다.

표 1

알코올계 화합물 종류	극성 (E_T , Kcal/mol)	유전상수	다이폴 모멘트 (μ , D)	k (sec^{-1})
메탄올	55.4	33	1.70	1.13×10^{-1}
에탄올	51.9	30	1.69	9.78×10^{-3}
n-프로판올	50.7	20	1.68	1.14×10^{-3}
n-부탄올	50.2	18	1.63	3.76×10^{-4}

[0060] A_∞ 와 A_t 의 차이의 로그(logarithm) 값은 시간에 따라서 선형(linear)임이 예측되며, 그 기울기는 컬러 변화 속도 상수(k)를 나타낸다. 상기 방정식에 따른 1차 도표를 도 8에 나타내었다.

[0061] 도 8은 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 및 n-부탄올 각각의 존재하에서 $CH_3NH_3PbI_3$ 필름의 1차 키네틱 플롯(kinetic plot)이다.

[0062] 도 8을 참조하면, 수소 결합이 메탄올 $\gg$ 에탄올 > n-프로판올 > n-부탄올 순서로 용이하게 일어남을 알 수 있다.

[0063] 도 9는 알코올계 화합물의 극성과 반응속도에 사이의 관계를 나타내는 그래프이다.

[0064] 도 9를 참조하면, 산소 원자에 결합된 알킬 체인(alkyl chain)이 길어지거나 탄화수소(hydrocarbon)의 수가 증가할수록 반응속도가 감소한다. C-O 결합에서 탄소(2.55)와 산소(3.44)의 전기음성도(electronegativity (χ)) 차이는 알코올계 화합물의 극성을 유발시키는데 큰 역할을 하며, 알킬 체인이 길어질수록, 비극성인 탄화수소의 영역이 증가함에 따라, 산소 원자의 음전하(negative charge)가 약화된다.

[0065] 분자의 정전위(MEP) 표면은 분자 표면의 정전위를 나타냄으로서, 수소 결합 상호작용, 친전자적/친핵성

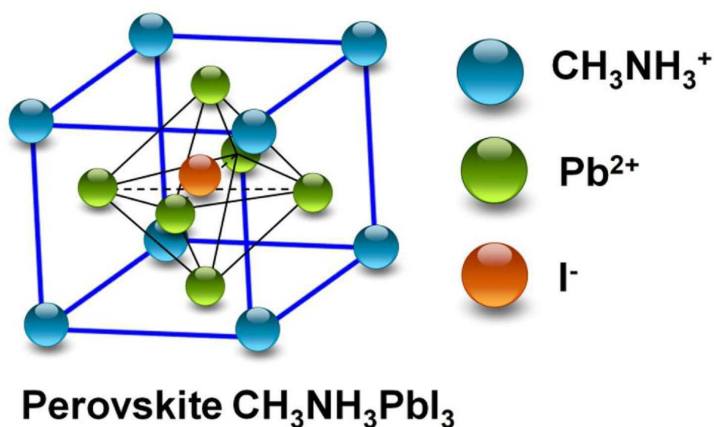
(electrophilic/nucleophilic) 반응에 대한 상대적 반응성 또는 반응성 자리나, 분자 클러스터 및 결정구조 등을 해석하거나 비교하는데 유용하다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 빨간 부분은 부분적인 음전하를 갖는 전자-풍부(electron-rich) 지역이고, 파란 부분은 부분적인 양전하를 갖는 전자-결핍(electron-deficient) 지역이다. 반면에, 노란색은 약간 전자-풍부 지역이고, 초록색은 중성 부분이다. 알코올계 화합물의 전자-결핍 지역은 히드록실기(hydroxyl group)의 산소 원자 쪽이며, 전자-풍부 지역은 히드록실기의 수소 원자 쪽이다. 알킬 체인의 길이 증가함에 따라서, 비극성인 탄화수소의 영역이 증가하기 때문에, 중성 부분이 증가한다. 산소 원자의 감소된 음전위(negative potential)는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 극성 부분(CH_3NH_3^+ 와 I^-)과 알코올계 화합물의 OH 사이의 수소 결합을 약화시키고, 종국적으로 분자간 상호반응 속도를 늦추고, 컬러의 변화 속도를 감소시키게 된다. 또한, 알킬 체인이 길어짐에 따라서, 입체적 장애 역시 수소 결합을 방해하고 반응속도를 저하시킨다.

[0066]

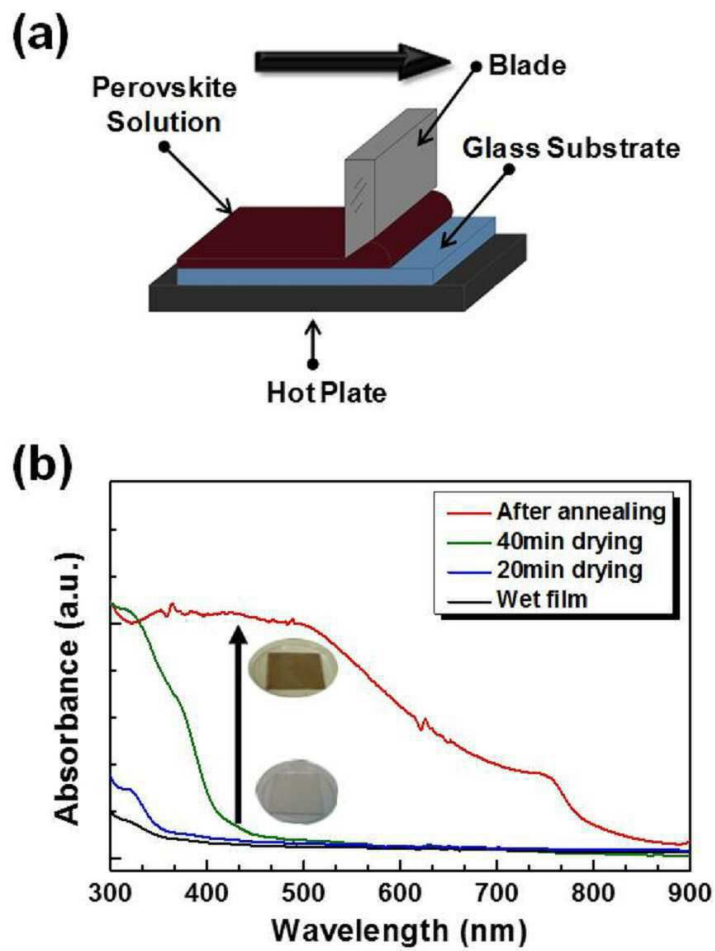
상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

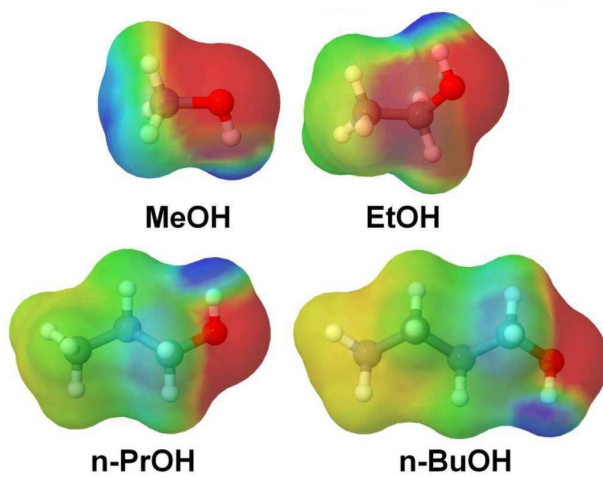
도면1



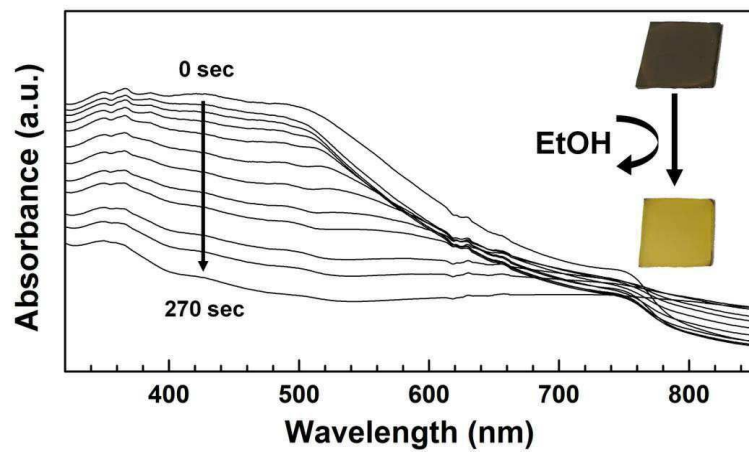
도면2



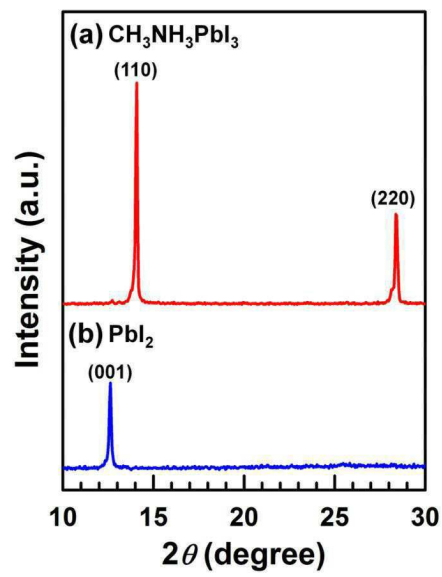
도면3



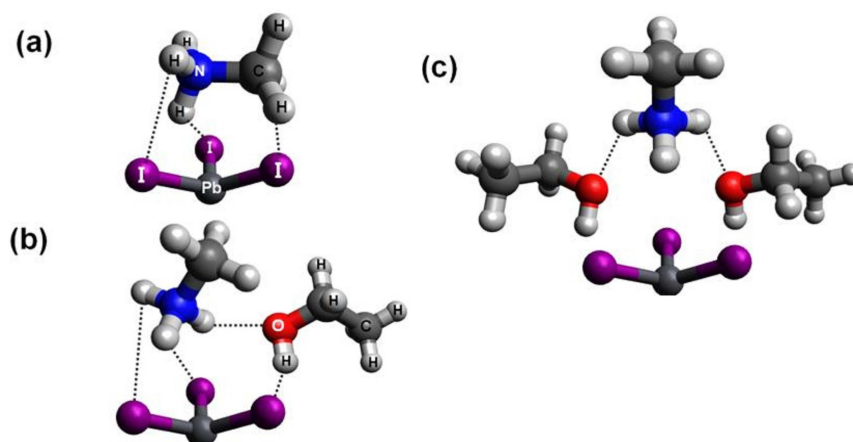
도면4



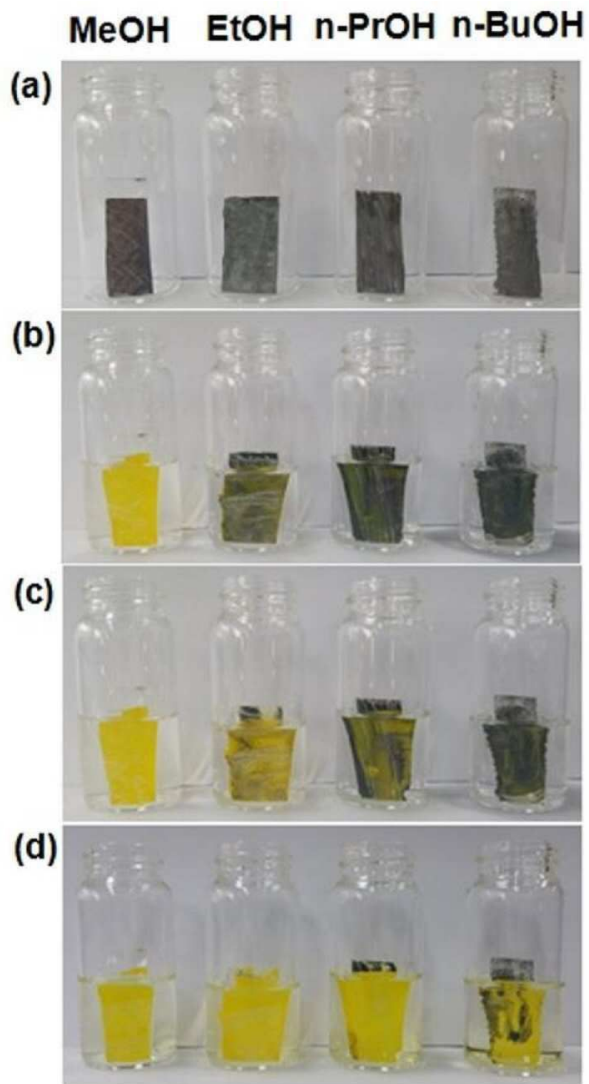
도면5



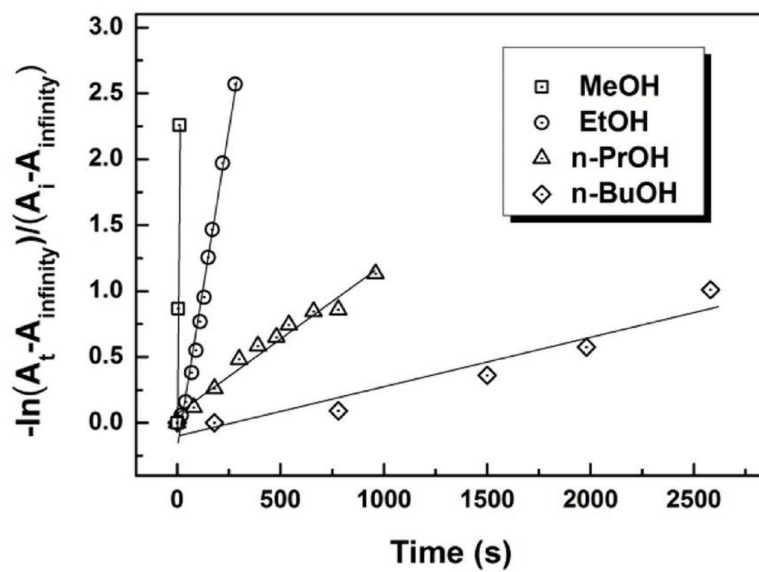
도면6



도면7



도면8



도면9

