

|                                                                                   |                                                                      |                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
|  | (19) 대한민국특허청(KR)<br>(12) 공개특허공보(A)                                   | (11) 공개번호 10-2018-0108069<br>(43) 공개일자 2018년10월04일 |
| <hr/>                                                                             |                                                                      |                                                    |
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br>G01N 21/64 (2006.01) G01J 1/42 (2006.01)                 | (71) 출원인<br>충남대학교산학협력단<br>대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)               |                                                    |
| (52) CPC특허분류<br>G01N 21/6428 (2013.01)<br>G01J 1/42 (2013.01)                     | (72) 발명자<br>이택승<br>대전광역시 유성구 배울2로 78, 611동 2001호(관평동, 대덕테크노밸리6단지아파트) |                                                    |
| (21) 출원번호 10-2017-0037356                                                         | 장근석<br>대전광역시 중구 천근로69번길 55-14 (문화동)                                  |                                                    |
| (22) 출원일자 2017년03월24일<br>심사청구일자 2017년03월24일                                       | (74) 대리인<br>특허법인충정                                                   |                                                    |

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **형광 고분자 나노입자와 그래핀 옥사이드 복합체를 이용한 세습 이온의 검출방법**

### (57) 요약

본 발명은 고분자 나노입자와 그래핀 옥사이드 간의 에너지 전이에 의한 형광강도가 변하는 원리를 바탕으로 세습 이온이 공액화 고분자의 테트라에틸렌 글라이콜 측쇄와 결합을 하게 되어 공액화 고분자가 그래핀 옥사이드 표면에서 이탈 방출됨으로 공액화 고분자의 형광이 복원됨으로 세습 이온을 검출하는 방법에 관한 것이다.

또한 세습 이온의 감지는 공액화 고분자의 측쇄 길이와 종류가 민감성과 선택성에 큰 영향을 미친다는 것을 확인하였다.

(52) CPC특허분류  
*G01N 21/6408* (2013.01)

---

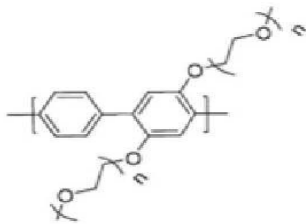
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 공액화 고분자 화합물과 그래핀 옥사이드 간 상호작용에 의하여 서로 결합함으로써 고분자 나노입자의 형광이 감쇄되는 것을 특징으로 하는 고분자 나노입자와 그래핀 옥사이드 복합체를 포함하여 이루어진 센서.

[화학식 1]



(상기 화학식에서 n은 2, 4, 6, 8, 10의 정수이다.)

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자 화합물의 측쇄는 다이에틸렌 글라이콜, 테트라에틸렌 글라이콜, 헥사에틸렌 글라이콜, 옥타에틸렌 글라이콜, 데카에틸렌 글라이콜 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고분자 나노입자와 그래핀 옥사이드 복합체를 포함하여 이루어진 센서.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 공액화 고분자 화합물은 수평균 분자량이 5,000 내지 150,000인 것을 특징으로 하는 고분자 나노입자와 그래핀 옥사이드 복합체를 포함하여 이루어진 센서.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 세슘 이온과 공액화 고분자 화합물 측쇄의 글라이콜이 세슘이온과 결합하는 것을 특징으로 고분자 나노입자와 그래핀 옥사이드 복합체는 형광광도계를 이용하여 세슘이온을 선택적으로 검출하는 것을 특징으로 하는 고분자 나노입자와 그래핀 옥사이드 복합체를 포함하여 이루어진 센서

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 고분자 화합물 측쇄는 테트라에틸렌 글라이콜인 것을 특징으로 하는 센서.

#### 청구항 6

하기 화학식 1로 표시되는 공액화 고분자 화합물을 제조하는 단계;

공액화 고분자 화합물을 클로로폼( $\text{CHCl}_3$ )에 녹이는 단계;

그래핀 옥사이드는 증류수에 분산시키는 단계;

고분자용액과 그래핀 옥사이드 용액을 각각 섞은 후에 음파처리 및 원심분리를 진행하는 단계;

상기 음파처리하는 단계를 거친 후 원심분리 하는 단계; 및

증류수와 에탄올을 이용하여 세척하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 나노입자와 그래핀 옥사이드 복합체를 포함하여 이루어진 센서의 제조방법.

## 청구항 7

제6항에 있어서,

고분자 나노입자와 그래핀 옥사이드 복합체는 10  $\mu\text{m}$  이하의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

## 청구항 8

세슘 이온과 공액화 고분자 측쇄의 테트라에틸렌 글라이콜이 세슘이온과 우선적으로 결합을 하여 상기 고분자 나노입자의 형광이 회복되는 것을 특징으로 하는 세슘 이온의 형광 검출방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 형광 고분자 나노입자와 그래핀 옥사이드 복합체를 이용한 세슘이온의 선택적 검출방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 보다 상세하게는 세슘이온과 공액화 고분자와의 상호작용을 이용하여 복합체 내 공액화 고분자의 형광 변화에 의해 세슘 이온을 검출하는 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 진단, 의학연구, 임상실험 또는 화학분석 등 많은 경우에 시험 용액에 함유되어 있는 다양한 단백질의 농도를 신속 정확하게 분석할 필요가 있다. 이러한 분석에는 특정 단백질에 선택성이 있는 물질을 이용한 다양한 종류의 바이오센서물질들이 사용되며, 센서의 일반적인 감지 신호는 전기, 저항, 전위차 등의 전기적 성질이나색채, 형광 등의 광학적 성질을 이용한다. 이중에서도 색채 및 형광색의 변화는 육안으로도 쉽게 판별이 가능하므로 특별한 장비가 없어도 측정이 용이한 방법 중의 하나이다.

[0003] 상기와 같은 색채 및 형광색의 변화를 나타내는 광센서로는 일반적으로 저분자 물질이 많이 이용되고 있으며, 측정대상물질도 이온뿐만 아니라 분자와 같은 다양한 화학종을 감지할 수 있다.

[0004] 공액화 고분자는 화학신호를 측정 가능한 전기 또는 광신호로 신호변환이 가능하고, 특히 피측정물과 상호작용에 대한 응답으로 신호를 발현할 때 감도가 증가한다는(증폭현상) 장점을 가지고 있어 금속이온 및 음이온감지, 폭발물(방향족 나이트로 화합물) 감지 등의 센서재료로 널리 사용되고 있다(D. T. McQuade, A.E. Pullen, T. M. Swager, Chem. Rev. 100, 2537, 2000). 또한, 수용성 공액화 고분자는 공액화 고분자의 감도 증가의 장점과 물에 녹는다는 특징을 이용하여 저분자량의 바이오물질, 단백질, DNA 등에 대한 센서재료로 널리 사용되고 있다.(C. Li, M. Numata, M. Yu, S. Wang, S. Shinkai, Angew. Chem. Int. Ed. 42, 4803, 2003; I. -B. Kim, J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, Chem. Commun. 10, 1273, 2005; B. S. Gaylord, A. J. Heeger, G. C. Bazan, Proc. Natl. Acad. Sic. USA 99, 10954, 2002)

[0005] 그래핀 옥사이드는 2차 구조를 갖는 탄소물질로 기계적/열적 우수성으로 인하여 많은 관심을 받고 있는 물질이다. 특히 생물화학적 응용에 많은 가능성을 가지고 있는 물질이다. 그래핀의 산화 형태인 그래핀 옥사이드는 물에 잘 분산되고 나노크기의 에너지 전이 특성을 나타내며, 특히 형광 물질과 결합하여 물질의 형광을 감소시키는 기능을 한다(X. Gu, G. Yang, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, ACS Appl. Mater. Interfaces, 3, 1175-1179, 2011; C. Shan, H. Yang, D. Han, Q. Zhang, A. Ivaska, L. Niu, Langmuir, 25, 12030-12033, 2009).

[0006] 세슘은 약 30년의 반감기를 가지고 있는 방사성 동위 원소 중 하나이다. 자연상태에서는 미량으로 존재하여 해가 되지 않고, 공업용 기계, 습도계, X선 치료 등 의료분야에도 폭 넓게 사용되고 있다. 하지만, 핵실험 및 핵발전소에 대한 연구가 진행되면서 핵사고로 인해 많은 양의 방사성 동위원소들이 방출되어 환경에 큰 영향을 미

치고 있다. 대표적인 사고로는 체르노빌 발전소와 후쿠시마 발전소 방사성 유출사고이다. 세슘은 공기 중에 떠다니는 수증기를 통해 인체에 들어가게 되며, 일단 흡수되면 배출이 잘 되지 않는 문제점을 가지고 있으며, 근육에 많이 농축된다. 세슘이 고농도로 축적이 될 경우는 전신마비, 골수암, 폐암, 유방암 등 암질환과 관련된 질병을 유발하는 것으로 알려져 있다. 이렇듯 고농도로 자연계에 존재하게 되면 매우 위험한 원소이기 때문에 세슘을 감지 및 제거하려는 연구가 많이 진행되고 있으며, 주로 ICP-MS(inductively coupled plasma mass spectroscopy)나 AAS(atomic absorption spectroscopy) 등을 사용하여 세슘을 검출하고 있다. 하지만 이러한 감지 방법은 민감하다는 장점을 가지고 있지만, 분석비용이 비싸고 분석조건에 영향을 받으며, 분석 시료가 소모되는 단점을 가지고 있다. 최근에는 유기물의 광학적 특성을 이용하여 세슘을 감지하는 연구에 많은 관심이 모아지고 있다. 세슘 이온을 감지하기 위해 사용되는 유기물들은 일반적으로 에틸렌 글라이콜이나 크라운 이썬과 같이 금속 이온과 결합이 가능한 화학구조를 기본으로 하여, 이러한 관능기가 금속이온을 흡착 감지한다고 알려져 있다. 현재까지 저분자를 이용한 세슘 이온 센서 연구가 극히 일부분 진행되어 왔으며, 고분자를 이용한 연구는 거의 진행되지 않았다. 공액화 고분자의 경우에는 저분자에 비해 타겟 물질에 대한 민감도가 큰 것으로 알려져 있지만 상대적으로 저분자보다 설계, 제조 및 분석이 어려워 세슘 이온 관련 연구는 거의 이루어지지 않았다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2013-0100184호  
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2010-0041735호

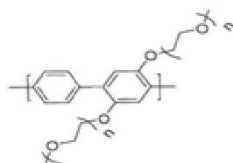
## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상기한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 먼저 소광된 GO-CP를 제조하고, 공액화 고분자 측쇄인 테트라에틸렌 글라이콜과 세슘 이온과 상호작용을 이용하여 GO와 CP를 서로 분리시켜 공액화 고분자의 형광이 다시 복원되는 원리를 이용하여 세슘 이온을 검출하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 또한 본 발명은 세슘이온만을 선택적으로 인지하여 형광강도가 변화함으로써 감지신호를 나타내는 화학센서 및 바이오 센서로 응용이 가능한 공액화 고분자 나노입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 고분자 나노입자와 그래핀 옥사이드 복합체를 포함하여 이루어진 센서는 하기 화학식 1로 표시되는 공액화 고분자 화합물을 이용하여 제침전법으로 제조된 고분자 나노입자에서 상기 고분자 나노입자와 그래핀 옥사이드 간 상호작용에 의하여 서로 결합함으로써 고분자 나노입자의 형광이 감쇄되는 것을 특징으로 한다.
- [0011] [화학식 1]



(상기 화학식에서 n은 2, 4, 6, 8, 10의 정수이다.)

- [0012]
- [0013] 나아가 이렇게 제조된 공액화 고분자 및 그래핀 옥사이드 복합체의 수용액은 소광된 상태에서 시작하여 세슘이온이 공액화 고분자 화합물의 측쇄와 상호작용을 하여 그래핀 옥사이드와 공액화 고분자를 서로 분리시켜 공액화 고분자의 형광이 다시 복원되는 것을 특징으로 한다.

- [0014] 또한 상기 고분자 화합물의 측쇄는 다이에틸렌 글라이콜, 테트라에틸렌 글라이콜, 헥사에틸렌 글라이콜, 옥타에틸렌 글라이콜, 데카에틸렌 글라이콜 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 테트라에틸렌 글라이콜인 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또한 상기 복합체에서의 고분자 화합물은 수평균 분자량이 5000 내지 150000인 것을 특징으로 한다.
- [0016] 한편 본 발명의 그래핀 고분자 나노입자와 그래핀 옥사이드 복합체로 이루어진 센서 복합체의 제조방법은 하기 화학식 1로 표시되는 공액화 고분자 화합물을 제조하는 단계; 공액화 고분자 화합물을 클로로폼( $\text{CHCl}_3$ )에 녹이는 단계; 그래핀 옥사이드를 증류수에 분산시키는 단계; 공액화 고분자 용액과 그래핀 옥사이드 용액을 각각 섞은 후에 음과처리하는 단계; 상기 음과처리하는 단계를 거친 후 원심분리 하는 단계; 및 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 이렇게 제조된 그래핀 고분자 나노입자와 그래핀 옥사이드 복합체는  $10\ \mu\text{m}$  이하의 크기를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명의 세습 이온의 형광 검출방법은 소광되는 것을 특징으로 하는 공액화 고분자 및 그래핀 옥사이드에 세습이온이 결합시 공액화 고분자의 측쇄인 테트라에틸렌 글라이콜이 세습이온과 우선적으로 결합을 하여 그래핀 옥사이드와 복합체를 이루고 있는 공액화 고분자가 유리 방출되고, 이로 인해 그래핀 옥사이드에 의한 소광 효과가 사라지게 되어 공액화 고분자의 형광이 회복되는 것을 이용하여 세습이온을 감지하는 것을 특징으로 한다.

### 발명의 효과

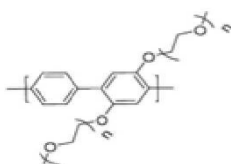
- [0019] 본 발명에 따른 그래핀 옥사이드 및 공액화 고분자의 복합체는 소광된 특성을 가지며 수용액에 대한 분산성이 우수하다. 나아가 형광이 소광된 상태에서 시작하여 세습의 존재에 따라 형광이 회복되는 원리로 감지되기 때문에 세습농도가 낮은 경우에도 쉽게 감지할 수 있다는 장점이 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 본 발명의 실시예 등에서 사용된 용어 등은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 예시한 것에 불과할 뿐 본 발명의 청구범위가 이에 한정되어 해석되어서는 아니됨이 명백하다.

- [0024] 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 고분자 나노입자와 그래핀 옥사이드 복합체를 포함하여 이루어진 센서는 하기 화학식 1로 표시되는 공액화 고분자 화합물을 이용하여 제침전법으로 제조된 고분자 나노입자에서 상기 고분자 나노입자와 그래핀 옥사이드 간 상호작용에 의하여 서로 결합함으로써 고분자 나노입자의 형광이 감쇄되는 것을 특징으로 한다.

- [0025] [화학식 1]



(상기 화학식에서  $n$ 은 2, 4, 6, 8, 10의 정수이다.)

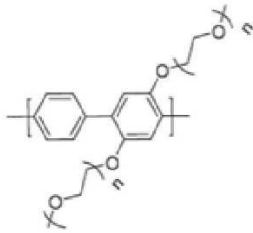
- [0026]
- [0027] 나아가 이렇게 제조된 공액화 고분자 및 그래핀 옥사이드 복합체의 수용액은 소광된 상태에서 시작하여 세습이온이 공액화 고분자 측쇄인 테트라에틸렌 글라이콜과 상호작용을 하여 그래핀 옥사이드와 공액화 고분자를 서로 분리시켜 공액화 고분자의 형광이 다시 복원되는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 본 발명에 따른 공액화 고분자 화합물의 분자량은 원칙적으로 제한이 없으나, 수평균 분자량( $M_n$ )으로 5,000 내

지 150,000이 바람직하고, 그 용도에 요구되는 특성에 따라 그 범위를 적절히 조절하여 사용할 수 있다.

[0029]

본 발명은 하기 화학식으로 표시되는 공액화 고분자로 표시되는 공액화 고분자를 포함하는 GO-CP를 제공한다. 하기 공액화 고분자는 측쇄의 테트라에틸렌 글라이콜을 이용하여 세슘이온과 선택성을 부여하고 에틸렌 글라이콜의 길이 변화에 따라 세슘 이온에 대한 민감성이 변화하는 특징을 가진다. 측쇄가 알킬기로 구성되어 있는 공액화 고분자나 테트라에틸렌 글라이콜을 제외한 다른 길이의 에틸렌 글라이콜 기를 갖는 공액화 고분자의 경우, 세슘 이온과 결합성이 떨어지며, 이들을 테트라에틸렌 글라이콜과 세슘이온과 선택적 결합에 대한 비교군으로 활용한다.

[화학식]



(상기 화학식에서 n은 2, 4, 6, 8, 10의 정수이다.)

[0030]

제조된 상기 화학식의 구조로 이루어진 공액화 고분자는 청색 발광을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0031]

[0032]

본 발명에서는 GO-CP를 제조하기 위해 음파처리(sonication)를 이용하였다. 먼저, 공액화 고분자를 클로로폼( $\text{CHCl}_3$ )에 녹이고 그래핀 옥사이드는 증류수에 분산시킨다. 고분자 용액과 그래핀 옥사이드 용액을 각각 섞은 후에 음파처리를 진행하고, 원심분리를 통해 GO-CP를 회수하고, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하였다. 그래핀 옥사이드와 공액화 고분자는  $\pi$ - $\pi$  상호작용과 소수성 작용에 의해 복합체를 형성하며, 이로 인해 공액화 고분자의 형광이 소광된 GO-CP가 제조되었다. GO-CP 제조시 그래핀 옥사이드의 양이 증가하면 공액화 고분자의 형광 감소는 크지만 세슘 이온 첨가 후 형광 복원이 약하게 나타나므로, 투입되는 그래핀 옥사이드의 양을 조절하여야 한다. 그래핀 옥사이드와 공액화 고분자 양의 비율을 조절하여 실험을 진행하면, GO-CP의 형광 소광 대비 세슘 첨가 후 형광 증가 폭 변화가 가장 큰 실험 조건을 확인할 수 있다.

[0033]

이 때 상기 화학식에서 에틸렌 글라이콜 측쇄의 길이를 다르게 설정하여 실험을 진행하게 되면, 길이 변화에 따라 세슘 이온 감지의 민감도가 다른 것을 확인할 수 있다. 민감도 실험을 진행하는 경우에는 세슘 이온의 농도를 10-100ppm 사이로 설정하여 실험을 진행하였다. 에틸렌 글라이콜 측쇄가 n=4인 테트라에틸렌 글라이콜 경우에는 세슘 이온 농도가 진해질수록 첨가 전 상태인 GO-CP와 비교하였을 때, 점점 형광 증가 폭이 더 커지게 되어 공액화 고분자의 청색형광이 약 5배까지 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 n=2, 6, 8, 10인 다이에틸렌 글라이콜, 헥사에틸렌 글라이콜, 옥타에틸렌 글라이콜, 데카에틸렌 글라이콜의 경우에는 다른 금속이온들과 비교하였을 때 형광 증가 폭이 10% 정도로 첨가 전후의 차이가 거의 없다는 것을 알 수 있었다. 이러한 실험결과를 세슘 이온과 공액화 고분자 측쇄의 테트라에틸렌 글라이콜과의 상호작용이 그래핀 옥사이드와 공액화 고분자와의 상호작용보다 강하기 때문에 공액화 고분자가 그래핀 옥사이드에서 방출되어서 나타나는 현상임을 확인하였다. 또한 탄소가 8개인 옥틸 기를 측쇄로 갖는 공액화 고분자를 이용하여 GO-CP를 제조한 경우에는 형광 증가 자체가 거의 나타나지 않았으며, 이는 테트라에틸렌 글라이콜 측쇄가 존재해야 금속이온을 감지할 수 있다는 것을 의미한다.

[0034]

선택성 실험을 진행하기 위해 사용한 다른 종류의 금속 이온인 아연, 구리, 소듐, 코발트, 스트론튬, 포타슘 이온들은 세슘 이온과 동일한 100 ppm 농도에서 용액화 고분자의 형광 복원을 시키지 않는다는 것을 확인하였다.

[0035]

또한 추가적으로 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용하여 GO-CP의 표면 변화도 분석하였다. 그 결과, 세슘 이온에 의해 공액화 고분자가 그래핀 옥사이드에서 유리 방출되는 것을 확인하였다. GO-CP를 제조하면 공액화 고분자가 그래핀 옥사이드의 표면에 결합하게 되면서 그래핀 옥사이드의 표면이 거칠어진 것을 SEM 통해 확인하였으며, 세슘을 제외한 다른 금속이온을 첨가한 GO-CP는 첨가 전후의 표면이 큰 변화가 없었지만, 세슘 이온을 첨가한 경우에는 GO-CP의 CP가 방출되어 그래핀 옥사이드 표면이 매끄러워진 것을 확인하였다.

- [0036] 따라서 본 발명에서 언급된 방법을 통해 GO-CP를 이용하여 세슘 이온을 감지할 수 있으며, 공액화 고분자의 에틸렌 글라이콜 측쇄 길이를 조절하여 세슘 이온 감지의 민감도를 조절할 수 있다. 즉 측쇄의 길이가 테트라에틸렌 글라이콜인 경우에만 세슘 이온과 결합한다는 것을 확인하였다.
- [0037] 이하 하기 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명하는 바, 하기 실시예는 예시적인 목적일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 다른 구조를 갖고 있는 공액화 고분자를 제조 방법에 적용하여 다른 형광색을 이용한 실험에 적용할 수 있다.
- [0038] **[실시예 1] 다이에틸렌 글라이콜 측쇄를 가지고 있는 공액화 고분자의 제조(상기 화학식, n=2)**
- [0039] 1,4-비스(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-2,5-다이브로모벤젠 0.291g(0.617mmol)과 1,4-벤젠다이보로닉엑시드 비스(피나콜)에스터 0.215g(0.650 mmol)을 아르곤 분위기의 둥근 플라스크에 첨가한다. THF 8 ml와 톨루엔 1ml 그리고 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 4ml를 첨가하여 두 반응물을 녹인다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.038g(5 mol%)와 aliquot 336을 첨가 시킨 뒤 70도에서 3일간 환류시킨다. 반응 후에 냉각하여 메탄올에 부어 생성물을 석출시킨 다음 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체는 메탄올과 아세톤으로 수세하여 건조하였다. 65%(0.33g) 수율로 고체를 회수하였다.
- [0040] <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=7.70(4H, 방향족), 7.12(2H, 방향족) 4.18(4H, 알킬기), 3.82-3.59(12H, 알킬기), 3.35(6H, 알킬기)ppm.
- [0042] **[실시예2] 테트라에틸렌 글라이콜 측쇄를 가지고 있는 공액화 고분자의 제조(상기 화학식, n=4)**
- [0043] 1,4-비스(2-(2-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)에톡시)-2,5-다이브로모벤젠 0.4g(0.617 mmol)과 1,4-벤젠다이보로닉엑시드 비스(피나콜)에스터 0.215g(0.650mmol)을 아르곤 분위기의 둥근플라스크에 첨가한다. THF 7 ml와 톨루엔 1ml 그리고 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5ml를 첨가하여 두 반응물을 녹인다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.038g(5 mol%)와 aliquot 336을 첨가시킨 뒤 70도에서 3일간 환류시킨다. 반응 후에 냉각하여 메탄올에 부어 생성물을 석출시킨 다음 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체는 메탄올과 아세톤으로 수세하여 건조하였다. 71%(0.43g) 수율로 고체를 회수하였다.
- [0044] <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=7.71(4H, 방향족), 7.12(2H, 방향족) 4.17(4H, 알킬기), 3.82-3.64(28H, 알킬기), 3.35(6H, 알킬기)ppm.
- [0046] **[실시예 3] 헥사에틸렌 글라이콜 측쇄를 가지고 있는 공액화 고분자의 제조(상기 화학식, n=6)**
- [0047] 1,4-비스(2-(2-(2-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)에톡시)에톡시)-2,5-다이브로모벤젠 0.509g(0.617 mmol)과 1,4-벤젠다이보로닉엑시드 비스(피나콜)에스터 0.215g(0.650mmol)을 아르곤 분위기의 둥근플라스크에 첨가한다. THF 7 ml와 톨루엔 1ml 그리고 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5ml를 첨가하여 두 반응물을 녹인다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.038g(5 mol%)와 aliquot 336을 첨가시킨 뒤 70도에서 3일간 환류시킨다. 반응 후에 냉각하여 메탄올에 부어 생성물을 석출시킨 다음 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체는 메탄올과 아세톤으로 수세하여 건조하였다. 70%(0.51g) 수율로 고체를 회수하였다.
- [0048] <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=7.70(4H, 방향족), 7.12(2H, 방향족) 4.16(4H, 알킬기), 3.80-3.65(44H, 알킬기), 3.35(6H, 알킬기)ppm.
- [0050] **[실시예 4] 옥타에틸렌 글라이콜 측쇄를 가지고 있는 공액화 고분자의 제조(상기 화학식, n=6)**
- [0051] 1,4-비스(2-(2-(2-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)에톡시)에톡시)-2,5-다이브로모벤젠 0.617g(0.617 mmol)과 1,4-벤젠다이보로닉엑시드 비스(피나콜)에스터 0.215g(0.650mmol)을 아르곤 분위기의 둥근플라스크에 첨가한다. THF 9 ml와 톨루엔 1ml 그리고 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5ml를 첨가하여 두 반응물을 녹인다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.038g(5 mol%)와 aliquot 336을 첨가시킨 뒤 70도에서 3일간 환류시킨다. 반응 후에 냉각하여 메탄올에 부어 생성물을 석출시킨 다음 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체는 메탄올과 아세톤으로 수세하여 건조하였다.

66%(0.55g) 수율로 고체를 회수하였다.

[0052]  $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =7.71(4H, 방향족), 7.11(2H, 방향족) 4.18(4H, 알킬기), 3.80-3.66(60H, 알킬기), 3.36(6H, 알킬기)ppm.

[0054] [실시예 5] 데카에틸렌 글라이콜 측쇄를 가지고 있는 공액화 고분자의 제조(상기 화학식, n=10)

[0055] 1,4-비스(2-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)에톡시)-2,5-다이브로모벤젠 0.73g(0.617 mmol)과 1,4-벤젠 다이보로닉엑시드 비스(피나콜)에스터 0.215g(0.650mmol)을 아르곤 분위기의 둥근플라스크에 첨가한다. THF 9 ml와 톨루엔 1ml 그리고 2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  5ml를 첨가하여 두 반응물을 녹인다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.038g(5 mol%)와 aliquot 336을 첨가시킨 뒤 70도에서 3일간 환류시킨다. 반응 후에 냉각하여 메탄올에 부어 생성물을 석출시킨 다음 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체는 메탄올과 아세톤으로 수세하여 건조하였다. 72%(0.68g) 수율로 고체를 회수하였다.

[0056]  $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =7.71(4H, 방향족), 7.12(2H, 방향족) 4.18(4H, 알킬기), 3.82-3.65(44H, 알킬기), 3.35(6H, 알킬기)ppm.

[0057] [실시예 6] 옥틸기를 측쇄로 가지고 있는 공액화 고분자의 제조

[0058] 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸옥시)벤젠 0.448g(0.91 mmol)과 1,4-벤젠-다이보로닉엑시드 비스(피나콜)에스터 0.330g(1 mmol)을 아르곤 분위기의 둥근 플라스크에 첨가한다. THF 1ml와 2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  3ml를 첨가하여 두 반응물을 녹인다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.053g(0.045 mmol)를 첨가시킨 뒤 100도에서 30시간 환류시킨다. 반응 후에 냉각하여 메탄올에 부어 생성물을 석출 시킨 다음 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체는 메탄올과 아세톤으로 수세하여 건조하였다. 38%(0.15g) 수율로 고체를 회수하였다.

[0059]  $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =7.71(4H, 방향족), 7.10(2H, 방향족) 3.99(4H, 알킬기), 1.75(4H, 알킬기), 1.41(20H, 알킬기), 0.88(6H, 알킬기)ppm.

[0061] [실시예 7] 형광 소광이 된 GO-CP의 제조(상기 화학식, n=2)

[0062] 제조예1에서 중합한(상기 화학식에서 n=2인) 다이에틸렌 글라이콜을 측쇄로 갖는 공액화 고분자 5mg을 클로로폼 5ml에 녹이고, 그래핀 옥사이드 8mg을 40ml 증류수에 분산시켜 준비한다. 공액화 고분자 용액을 0.8ml를 1.2ml의 클로로폼에 섞어 희석한 뒤 7ml 증류수에 3ml 그래핀 옥사이드 분산용액에 섞는다. 음파처리를 50분간 진행하고 원심분리를 이용하여 GO-CP를 회수한다. 회수한 GO-CP는 증류수와 에탄올을 이용하여 수세한다. 수세한 GO-CP는 5ml의 증류수에 분산시켜 보관한다. 형광 소광 대비 세습 첨가 후 형광 증가 폭 최대 변화 실험 조건을 찾기 위해 그래핀 옥사이드 분산용액을 2.5, 2, 1.5, 1ml 5종류를 준비하여 동일한 양의 고분자 용액을 첨가하여 동일한 음파처리 방식을 이용하여 GO-CP를 제조하여 증류수에 보관한다.

[0064] [실시예 8] 형광 소광이 된 GO-CP의 제조(상기 화학식, n=4)

[0065] 제조예2에서 중합한(상기 화학식에서 n=4인) 테트라에틸렌 글라이콜을 측쇄로 갖는 공액화 고분자 5mg을 클로로폼 5ml에 녹이고, 그래핀 옥사이드 8mg을 40ml 증류수에 분산시켜 준비한다. 공액화 고분자 용액을 0.8ml를 1.2ml의 클로로폼에 섞어 희석한 뒤 7ml 증류수에 3ml 그래핀 옥사이드 분산용액에 섞는다. 음파처리를 50분간 진행하고 원심분리를 이용하여 GO-CP를 회수한다. 회수한 GO-CP는 증류수와 에탄올을 이용하여 수세한다. 수세한 GO-CP는 5ml의 증류수에 분산시켜 보관한다. 형광 소광 대비 세습 첨가 후 형광 증가 폭 최대 변화 실험 조건을 찾기 위해 그래핀 옥사이드 분산용액을 2.5, 2, 1.5, 1ml 5종류를 준비하여 동일한 양의 고분자 용액을 첨가하여 동일한 음파처리 방식을 이용하여 GO-CP를 제조하여 증류수에 보관한다.

[0067] [실시예 9] 형광 소광이 된 GO-CP의 제조(상기 화학식, n=6)

[0068] 제조예3에서 중합한(상기 화학식에서 n=6인) 헥사에틸렌 글라이콜을 측쇄로 갖는 공액화 고분자 5mg을 클로로폼 5ml에 녹이고, 그래핀 옥사이드 8mg을 40ml 증류수에 분산시켜 준비한다. 공액화 고분자 용액을 0.8ml를 1.2ml

의 클로로폼에 섞어 회석한 뒤 7ml 증류수에 3ml 그래핀 옥사이드 분산용액에 섞는다. 음파처리를 50분간 진행하고 원심분리를 이용하여 GO-CP를 회수한다. 회수한 GO-CP는 증류수와 에탄올을 이용하여 수세한다. 수세한 GO-CP는 5ml의 증류수에 분산시켜 보관한다. 형광 소광 대비 세습 첨가 후 형광 증가 폭 최대 변화 실험 조건을 찾기 위해 그래핀 옥사이드 분산용액을 2.5, 2, 1.5, 1ml 5종류를 준비하여 동일한 양의 고분자 용액을 첨가하여 동일한 음파처리 방식을 이용하여 GO-CP를 제조하여 증류수에 보관한다.

[0070] [실시예 10] 형광 소광이 된 GO-CP의 제조(상기 화학식, n=8)

[0071] 제조예4에서 중합한(상기 화학식에서 n=8인) 옥타에틸렌 글라이콜을 측쇄로 갖는 공액화 고분자 5mg을 클로로폼 5ml에 녹이고, 그래핀 옥사이드 8mg을 40ml 증류수에 분산시켜 준비한다. 공액화 고분자 용액을 0.8ml를 1.2ml의 클로로폼에 섞어 회석한 뒤 7ml 증류수에 3ml 그래핀 옥사이드 분산용액에 섞는다. 음파처리를 50분간 진행하고 원심분리를 이용하여 GO-CP를 회수한다. 회수한 GO-CP는 증류수와 에탄올을 이용하여 수세한다. 수세한 GO-CP는 5ml의 증류수에 분산시켜 보관한다. 형광 소광 대비 세습 첨가 후 형광 증가 폭 최대 변화 실험 조건을 찾기 위해 그래핀 옥사이드 분산용액을 2.5, 2, 1.5, 1ml 5종류를 준비하여 동일한 양의 고분자 용액을 첨가하여 동일한 음파처리 방식을 이용하여 GO-CP를 제조하여 증류수에 보관한다.

[0074] [실시예 11] 형광 소광이 된 GO-CP의 제조(상기 화학식, n=10)

[0075] 제조예5에서 중합한(상기 화학식에서 n=2인) 다이에틸렌 글라이콜을 측쇄로 갖는 공액화 고분자 5mg을 클로로폼 5ml에 녹이고, 그래핀 옥사이드 8mg을 40ml 증류수에 분산시켜 준비한다. 공액화 고분자 용액을 0.8ml를 1.2ml의 클로로폼에 섞어 회석한 뒤 7ml 증류수에 3ml 그래핀 옥사이드 분산용액에 섞는다. 음파처리를 50분간 진행하고 원심분리를 이용하여 GO-CP를 회수한다. 회수한 GO-CP는 증류수와 에탄올을 이용하여 수세한다. 수세한 GO-CP는 5ml의 증류수에 분산시켜 보관한다. 형광 소광 대비 세습 첨가 후 형광 증가 폭 최대 변화 실험 조건을 찾기 위해 그래핀 옥사이드 분산용액을 2.5, 2, 1.5, 1ml 5종류를 준비하여 동일한 양의 고분자 용액을 첨가하여 동일한 음파처리 방식을 이용하여 GO-CP를 제조하여 증류수에 보관한다.

[0077] [실시예 12] 형광 소광이 된 GO-CP의 제조(옥틸기 공액화 고분자)

[0078] 제조예6에서 중합한 탄소가 8개인 옥틸기를 측쇄로 갖는 공액화 고분자 5mg을 클로로폼 5ml에 녹이고, 그래핀 옥사이드 8mg을 40ml 증류수에 분산시켜 준비한다. 공액화 고분자 용액을 0.8ml를 1.2ml의 클로로폼에 섞어 회석한 뒤 7ml 증류수에 3ml 그래핀 옥사이드 분산용액에 섞는다. 음파처리를 50분간 진행하고 원심분리를 이용하여 GO-CP를 회수한다. 회수한 GO-CP는 증류수와 에탄올을 이용하여 수세한다. 수세한 GO-CP는 5ml의 증류수에 분산시켜 보관한다. 형광 소광 대비 세습 첨가 후 형광 증가 폭 최대 변화 실험 조건을 찾기 위해 그래핀 옥사이드 분산용액을 2.5, 2, 1.5, 1ml 5종류를 준비하여 동일한 양의 고분자 용액을 첨가하여 동일한 음파처리 방식을 이용하여 GO-CP를 제조하여 증류수에 보관한다.

[0080] [실시예 13] 측쇄 구조 변화에 따른 세습 이온 감지 실험

[0081] 제조예1-6에서 제시한(상기 화학식에서 다이에틸렌 글라이콜(n=2), 테트라에틸렌글라이콜(n=4), 헥사에틸렌 글라이콜(n=6), 옥타에틸렌 글라이콜(n=8), 데카에틸렌 글라이콜(n=10)을 측쇄로 갖는 공액화 고분자와 탄소가 8개인 옥틸기를 측쇄로 갖는 공액화 고분자) 여섯 종류의 공액화 고분자를 이용하여 테트라 에틸렌 글라이콜을 측쇄로 가지는 공액화 고분자와 에틸렌 글라이콜 길이가 다르거나 에틸렌 글라이콜이 없는 알킬사슬을 측쇄로 갖는 공액화 고분자를 각각 GO-CP로 제조하여 세습에 대한 테트라 에틸렌 글라이콜의 상호작용 비교실험을 진행하였다. 제조예7-12에서 제시한 동일한 방법으로 GO-CP를 각각 준비하고 세습 이온을 100ppm 첨가하여 PL을 측정하여 형광변화를 확인하였다. 알킬 사슬을 측쇄로 가지는 공액화 고분자로 제조한 GO-CP는 형광 증가가 되지 않는 것을 확인하였다. 또한, 에틸렌 글라이콜 사슬을 측쇄로 갖는 공액화 고분자의 경우에도 다이에틸렌 글라이콜(n=2), 헥사에틸렌 글라이콜(n=6), 옥타에틸렌 글라이콜(n=8), 데카에틸렌 글라이콜(n=10)을 측쇄로 갖는 각각의 공액화 고분자로 제조한 GO-CP도 형광 증가가 최대 10%정도만 변한 것을 확인하였다. 테트라 에틸렌 글

라이콜을 측쇄로 가지고 있는 공액화 고분자로 제조한 GO-CP 만이 세슘 이온을 첨가했을 경우, 첨가 전보다 약 5배 정도 형광이 회복되는 것을 확인하였다.

**[0083] [실시예 14] GO-CP의 세슘 이온 민감성 실험**

**[0084]** 제조예2에서 중합한 공액화 고분자를(상기 화학식에서  $n=4$ 인 테트라에틸렌 글라이콜을 측쇄로 갖는 공액화 고분자) 이용하여 GO-CP를 제조하고 세슘 이온을 10-100ppm 사이의 다양한 농도로 설정하여 세슘이온에 대한 민감성 실험을 진행하였다.

**[0086] [실시예 15] GO-CP의 세슘 이온 선택성 실험**

**[0087]** 제조예2에서 중합한(상기 화학식에서  $n=4$ 인) 테트라에틸렌 글라이콜을 측쇄로 가지는 공액화 고분자를 이용하여 제조한 GO-CP로 금속 이온에 대한 선택성 실험을 진행하였다. 희석된 GO-CP 용액에 포타슘, 세슘, 아연, 소듐, 구리, 코발트, 스트론튬, 철 이온을 각각 100ppm씩 첨가한 후 PL을 측정하여 형광 변화를 관찰하였다. 세슘 이온만 GO-CP의 형광이 첨가 전과 비교하여 약 5배 증가하는 것을 확인하였다. 이 실험 결과를 바탕으로 테트라에틸렌 글라이콜( $n=4$ )을 측쇄로 갖는 공액화 고분자를 이용하여 제조한 GO-CP가 세슘에 대해 선택성을 가지고 있다는 것을 확인하였다.