(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0063627
(43) 공개일자 2022년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/333 (2006.01) *G01N 27/30* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/333 (2013.01)
G01N 27/301 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0149692
(22) 출원일자 2020년11월10일
심사청구일자 2020년11월10일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
김세일
경상남도 창원시 성산구 동산로 115
유병욱
경상남도 창원시 성산구 창원대로780번길 32
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이인행

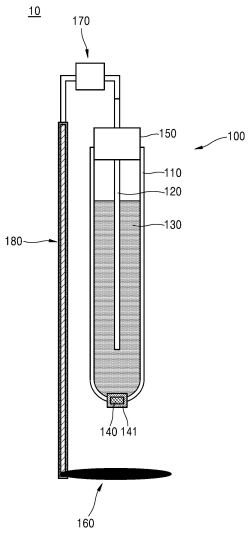
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **염소 이온 측정센서 및 염소 이온 측정센서의 작업전극 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 관점에 따르면, 염소 이온 측정센서가 제공된다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 하우징의 내부 공간에 충진된 전해질 및 상기 전해질 내에 침지되는 Ag/AgCl 전극을 포함하는 기준전극 및 AgCl이 코팅된 Ag 부재로 구성되는 작업전극으로 이루어질 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 작업전극은 표면의 적어도 일부에 그래핀 산화물(graphene oxide)이 코팅된 것일 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G01N 27/304 (2013.01)
(72) 발명자
이주열
경상남도 김해시 장유로288번길 15, 104동 1102호

박광렬
부산광역시 서구 보수대로 283

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711120158
과제번호	PNK6740
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	국가과학기술연구회
연구사업명	재료연구소 운영비지원사업
연구과제명	콘크리트 삽입형 염소센서 소재기술 개발(4/5)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

하우징의 내부 공간에 충진된 전해질 및 상기 전해질 내에 침지되는 Ag/AgCl 전극을 포함하는 기준전극; 및

AgCl이 코팅된 Ag부재로 구성되는 작업전극;으로 이루어지며,

상기 작업전극은 표면의 적어도 일부에 그래핀 산화물(graphene oxide)이 코팅된 것인,

염소 이온 측정센서.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 작업전극은 플레이트 형태(plate type)를 가지는,

염소 이온 측정센서.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 하우징의 일정 영역에 위치하고, 상기 전해질과 접촉하도록 형성되는 멤브레인을 포함하며,

상기 멤브레인은 염소 이온을 선택적으로 투과시키는 막인,

염소 이온 측정센서.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 멤브레인은 규조토(diatomaceous earth)를 포함하는,

염소 이온 측정센서.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 멤브레인은 이온교환 고분자(ionophore)를 포함하는 물질로 표면이 코팅된 것인,

염소 이온 측정센서.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 이온교환 고분자는,

$C_{29}H_{37}N_3O_6$, $C_{33}H_{50}N_4OS_2$, $C_{28}H_4OF_6Hg_2O_6$, $C_{32}H_{56}Cl_2Hg_2O_2$, $C_{32}H_{56}Cl_2Hg_2O_2$ 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인,

염소 이온 측정센서.

청구항 7

기준전극과 작업전극을 포함하는 염소 이온 측정센서의 상기 작업전극을 제조하는 방법으로서,

(a) AgCl이 코팅된 Ag 부재를 준비하는 단계; 및

(b) 상기 AgCl이 코팅된 Ag 부재의 표면에 그래핀 산화물을 코팅하는 단계;를 포함하는,

염소 이온 측정센서의 작업전극 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 (a) 단계 및 (b) 단계 사이에 실란커플링제를 이용하여 상기 Ag 부재의 표면을 전처리하는 단계를 더 포함하는,

염소 이온 측정센서의 작업전극 제조방법.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 (b) 단계는 스프레이 코팅법, 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 낙하(dropping), 페인팅(painting), 프린팅(printing), 스포팅(spotting), 전해 코팅(electroplaing), 이온 교환 코팅, 바코팅(bar coating), 화학반응 코팅 중 어느 하나 이상의 방법으로 수행되는,

염소 이온 측정센서의 작업전극 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 염소 이온 측정센서에 대한 것으로서, 보다 상세하게는 그래핀 산화물이 코팅된 작업전극을 포함하는 염소 이온 측정센서 및 상기 염소 이온 측정센서의 작업전극을 제조하는 방법에 대한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 콘크리트 구조물은 주택, 도로, 다리, 초고층빌딩, 댐 등 도처에서 발견할 수 있다. 이러한 콘크리트 구조물은 장기간 사용할 경우에 휨 파괴 및 전단 파괴 등과 같은 손상이 발생될 수 있다. 따라서 이러한 콘크리트 구조물에는 여러 가지의 센서들을 설치하여 콘크리트 구조물에 휨 파괴 및 전단 파괴 등과 같은 손상이 발생하였는지 여부를 감시하고, 휨 파괴 및 전단 파괴의 발생이 검출될 경우에 소정의 조치를 취하여 안전사고의 발생을 미연에 방지할 수 있도록 하고 있다.

[0003] 철근 콘크리트는 시멘트와 물의 수화반응(hydration reaction)으로 인해 다양한 수산화칼슘이 만들어져 pH 12~13의 강알칼리성을 띄게 되고 이 상태에서 철은 부동태피막(passivation film)이라는 얇은 산화막을 가지게 되어 철근을 보호하게 된다. 하지만 이러한 부동태피막에 염화물(이하. 염소이온, Cl^-)이 침투하게 되면 부동태피막이 파괴되고 철근의 부식으로 인한 녹이 발생하여 약 2~4배의 부피팽창이 발생하게 된다. 이러한 부피팽창으로 인하여 콘크리트에 크랙(crack)이 발생하게 되고 이로 인하여 물과 공기의 침입이 급속하게 진행되는 문제가 발생하게 된다. 따라서 철근콘크리트 내에 존재하고 있는 염소이온을 미리 감지하고 이에 맞는 조치를 취하는 것이 매우 중요한 사안이고 이러한 이유 때문에 콘크리트 내에 염소이온을 감지하는 센서(sensor)의 설치는 필수적이라 할 수 있다.

[0004] Ag/AgCl 전극 기반의 염소센서의 경우 염소이온과의 반응성이 우수하여 최근까지도 많이 연구되고 있다. 하지만 Ag/AgCl 전극의 경우 고 알칼리성 분위기에서 수산화기(OH^-)와 반응하여 Ag_2O가 형성되게 되고 이는 센서의 장기적 안정성에 좋지 않은 영향을 미치는 문제점이 발생하고 있다. 따라서 이를 해결하기 위한 방안이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 이와 같은 종래의 문제점 및 그 외 여러 가지 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 철근 콘크리트 내에 매립되어 사용되는 비파괴 타입의 염소 이온 측정 센서로서, 염소 이온에 대한 센싱 특성이 우수하면서도 장기

간 안정적으로 사용할 수 있는 장수명을 가지는 염소 이온 측정센서의 제공을 목적으로 한다.

[0006] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 관점에 따르면, 염소 이온 측정센서가 제공된다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 하우징의 내부 공간에 충진된 전해질 및 상기 전해질 내에 침지되는 Ag/AgCl 전극을 포함하는 기준전극 및 AgCl이 코팅된 Ag 부재로 구성되는 작업전극으로 이루어질 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 작업전극은 표면의 적어도 일부에 그래핀 산화물(graphene oxide)이 코팅된 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 작업전극은 플레이트 형태(plate type)를 가질 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 하우징의 일정 영역에 위치하고, 상기 전해질과 접촉하도록 형성되는 멤브레인을 포함하며, 상기 멤브레인은 염소 이온을 선택적으로 투과시키는 막일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 멤브레인은 규조토(diatomaceous earth)를 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 멤브레인은 이온교환 고분자(ionophore)를 포함하는 물질로 표면이 코팅된 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 이온교환 고분자는, $C_{29}H_{37}N_3O_6$, $C_{33}H_5ON_4OS_2$, $C_{28}H_4OF_6Hg_2O_6$, $C_{32}H_{56}Cl_2Hg_2O_2$, $C_{32}H_{56}Cl_2Hg_2O_2$ 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 관점에 의하면, 염소 이온 측정센서의 작업전극 제조방법이 제공된다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (a)AgCl이 코팅된 Ag 부재를 준비하는 단계; 및 (b) 상기 AgCl이 코팅된 Ag 부재의 표면에 그래핀 산화물을 코팅하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 단계는 스프레이 코팅법, 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 낙하(dropping), 페인팅(painting), 프린팅(printing), 스포팅(spotting), 전해 코팅(electroplaing), 이온 교환 코팅, 바코팅(bar coating), 화학반응 코팅 중 어느 하나 이상의 방법으로 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0018] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따른 염소 이온 측정센서 그래핀 산화물이 코팅된 작업전극을 포함함에 따라 염소 이온의 센싱 감도 및 센싱 농도 범위를 향상시킬 수 있으며, 장시간 동안 안정적인 센싱 특성을 유지할 수 있다. 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 염소 이온 측정센서를 도시하는 개략적인 도면이다.

도 2는 작업전극으로 사용되는 AgCl이 코팅된 Ag 플레이트(Ag/AgCl 플레이트)와, 표면에 그래핀 산화물을 코팅하고 건조한 후의 결과를 나타낸 것이다.

도 3본 발명의 실시예에 따른 염소 이온 측정센서가 매립된 콘크리트 시편을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 염소 이온 측정센서의 센싱 특성을 비교한 결과이다.

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 염소 이온 측정센서의 시간에 따른 안정성을 비교한 결과이다.

도 6은 알칼리 조건에서 종래 기준전극의 코팅층이 파괴되는 모습을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 여러 실시예들을 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히

려 이들 실시예들은 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 또한, 도면에서 각 층의 두께나 크기는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장된 것이다. 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 염소 이온 측정센서를 도시하는 개략적인 단면도이다.

[0022] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예를 따르는 염소 이온 측정센서(10)는 기준전극(100) 및 작업전극(160)으로 구성되는 2 전극형 구조를 가진다. 기준전극(100)과 작업전극(160) 사이에는 도선(180)과 연결된 전위차계(170)가 배치된다.

[0023] 기준전극(100)은 내부공간을 포함하는 하우징(110), 하우징(110)의 내부공간으로 삽입되는 전극부(120), 하우징(110)의 내부공간에 충진되고, 전극부(120)가 침지되는 전해질(130) 및 하우징(110)의 일정 영역에 위치하고, 전해질(130)과 접촉하도록 형성되는 멤브레인(140)을 포함한다.

[0024] 하우징(110)은 대략 원통형상으로 구비될 수 있고, PVC(폴리염화비닐) 등과 같은 재질로 이루어질 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0025] 전해질(130)은 알칼리성을 가지는 콘크리트 매립에 적합한 내부전해질로서 겔타입(gel-type) 전해질일 수 있다. 전해질(130)은 염화물 이온을 포함할 수 있다.

[0026] 전극부(120)는 Ag/AgCl 전극으로서, Ag 와이어를 HCl 용액에 담지하고 전착과 탈착을 반복하여 Ag 와이어 표면에 AgCl 코팅층을 형성하여 제조된 것일 수 있다. 전극부(120)은 염화물 이온을 함유한 전해질(130) 중에 침지된다.

[0027] 멤브레인(140)은 규조토(diatomaceous earth)로 이루어질 수 있다. 규조토 멤브레인의 경우 입자 크기가 작아 적층(staking)이 잘될 수 있고, 이로 인해 치밀한 구조를 형성 할 수 있어 내부 전해질의 유출을 효율적으로 방지할 수 있다.

[0028] 선택적으로 멤브레인(140)은 이온교환 고분자(ionophore)를 포함하는 물질로 표면이 코팅된 것일 수 있다. 이온교환 고분자(141)는 선택적으로 이온을 투과시키며 다른 이온의 투과는 차단시키는 복합분자로, 내부 공동의 크기와 비슷한 직경을 갖는 이온은 이온운반체와 쉽게 이온결합을 형성하여 내부를 이동할 수 있지만 그렇지 않은 이온들은 이온교환 고분자와 복합체를 형성할 수 없다. 멤브레인(140) 표면에 목적 이온인 염화 이온을 선택적으로 감응하는 이온교환 고분자(141) 물질을 코팅함으로써 하우징(110) 내부에 삽입된 전극부(120)가 염소 이온을 선택적으로 검출할 수 있다. 이온교환 고분자(141)는, 예를 들어, $C_{29}H_{37}N_3O_6$, $C_{33}H_5ON_4OS_2$, $C_{28}H_4OF_6Hg_2O_6$, $C_{32}H_{56}Cl_2Hg_2O_2$, $C_{32}H_{56}Cl_2Hg_2O_2$ 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0029] 이 경우, 기준전극(100)은 Cl^- 이온을 선택적으로 투과하는 물질로 코팅된 멤브레인을 포함함으로써 OH^-의 간섭을 받지 않고 전극 성능을 유지할 수 있는 장점이 있다. 멤브레인이 Cl^- 이온을 선택적으로 투과하는 물질이 코팅되지 않은 상용화된 종래의 기준전극을 수산화기가 포함된 환경에서 사용될 경우, OH^- 이온이 Cl^-이온보다 더 강한 환원제이기 때문에 Ag/AgCl 전극에서 AgCl이 Ag_2O로 산화되면서 코팅층이 벗겨지며 표면은 $Ag/AgCl_2O$가 혼합된 상태가 되며 pH에 따라 전압이 변하게 된다. 또한, Ag_2O 침전물이 Frit의 공극(pores)을 손상시킬 수도 있다.

[0030] 도 6은 알칼리 조건에서 종래 기준전극의 코팅층이 파괴되는 모습을 나타낸 것이다.

[0031] 그러나 본 발명의 기술 사상을 따르는 염소 이온 측정 센서(10)는 센싱 환경에 따라 기준전극(100)으로 멤브레인(140)에 이온교환 고분자(141) 코팅 된 것은 물론 코팅되지 않은 것도 선택적으로 포함할 수 있다.

[0032] 작업전극(160)은 AgCl이 코팅된 Ag 부재가 사용될 수 있다. 작업전극(160)이 형상은 플레이트 형(plate type)이 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 와이어 형, 원통형 등 다양한 형상이 사용될 수 있다.

[0033] AgCl이 코팅된 Ag 부재는 Ag 부재를 염소 이온을 포함하는 용액, 예를 들어 HCl 용액에 담지하고 전착과 탈착을 반복하여 Ag 부재 표면에 AgCl 코팅층을 형성한 것일 수 있다. 이하 이를 Ag/AgCl 전극체라 한다.

[0034] 상기 작업전극(160)은 직접 콘크리트 환경에 직접 접촉되어 있으며, 따라서 고 알칼리성 분위기에 노출될 경우 수산화이온(OH^-)과의 반응이 특히 문제가 될 수 있다. 작업전극(160)이 Ag/AgCl 전극체일 경우, 수산화이온과

Ag가 반응하여 Ag_2O가 형성되게 되며, 이는 센서의 감지 특정에 영향을 주며, 특히 장기간 안정적으로 사용하게 하는데 큰 장애가 된다.

[0035] 본 발명의 기술 사상에 따른 작업전극(160)은 Ag/AgCl 전극체의 표면에 보호층으로서 그래핀 산화물(graphene oxide)을 코팅함으로써 상술한 종래의 문제점을 해결한다.

[0036] 상기 그래핀 산화물의 코팅은 그래핀 산화물이 분산된 용액을 이용한 스프레이 코팅법으로 형성할 수 있다. 스프레이 코팅법은 도포액을 미스트 형태로 피코팅재의 표면으로 분무하여 코팅하는 방법으로서, 에어 스프레이 방식, 초음파 스프레이 방식, 정전 스프레이 방식 등이 사용될 수 있다.

[0037] 스프레이 코팅법의 경우, 고 진공 혹은 고온 공정을 필요로 하지 않고 사용 방법이 간단하기 때문에 경제적 측면 및 대량 생산 측면에서 유리한 장점을 가지고 있다.

[0038] 그래핀 산화물 코팅과 Ag/AgCl 전극체와의 접착력을 향상시키기 위해서 Ag/AgCl 전극체의 표면에 전처리가 수행될 수 있다. 예를 들어 실란커플링제(silane coupling agent)가 전처리에 사용될 수 있다. 상기 전처리는 그래핀 산화물의 코팅 전에 실란커플링제를Ag/AgCl 전극체 표면에 먼저 코팅함으로써 수행될 수 있다. 상기 실란커플링제의 전처리는 건식방법 혹은 습식방법으로 수행될 수 있다.

[0039] 실란커플링제는 분자 내에 유기재료와 화학결합할 수 있는 반응기와 무기재와 화학결합할 수 있는 반응기를 함께 갖기 때문에 계면의 결합력을 향상시키기 위하여 사용될 수 있다. 상기 유기재료와 결합할 수 있는 반응기는 비닐기, 에폭시기, 아미노기, 메타그릴기, 메르카프토기 등을 포함할 수 있다. 상기 무기재료와 결합할 수 있는 반응기는 메톡시기, 에톡시기 등을 포함할 수 있다.

[0040] 그래핀 산화물의 코팅방법으로서 스프레이 코팅법이 예시적으로 제시되었으며, 이 외에도 그래핀 산화물을 코팅할 수 있는 여러 다른 방법이 적용될 수 있다. 예를 들어, 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 낙하(dropping), 페인팅(painting), 프린팅(printing), 스포팅(spotting), 전해 코팅(electroplaing), 이온 교환 코팅, 바코팅(bar coating), 화학반응 코팅 등의 방법으로 코팅할 수 있다.

[0041] 작업전극의 표면에 보호층으로 그래핀 산화물층을 형성함에 따라 주변 환경으로부터의 수산화기가 Ag/AgCl 전극체로 확산되는 것을 방지하여, Ag/AgCl 전극이 수산화기 감응하는 것을 감소시키는 효과를 얻을 수 있다.

[0042] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위한 실험예에 대해서 기술한다. 본 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제공되는 것으로서 본 발명이 본 실험예에 한정되지 않음은 물론이다.

[0043] 실시예로서 도 1에 도시된 기준전극 및 작업전극으로 이루어진 염소 이온 측정센서를 제작하였다.

[0044] 우선, 기준전극을 다음과 같이 제작하였다. 규조토를 압출 공정을 이용하여 규조토 필터를 제작한 후, 기준전극에 맞는 멤브레인 사이즈로 가공하여 규조토 멤브레인을 제조하였다. 이온교환 고분자인 $C_{29}H_{37}N_3O_6$를 아세톤에 용해하여 규조토 멤브레인 표면에 딥코팅하였다. PVC(Polyvinyl Chloride) 시험관을 구매하여 멤브레인 크기에 맞게 가공하였다. 가공한 PVC 하우징에 규조토 멤브레인을 삽입 후 전해질 및 전극을 함께 넣어 고무마개로 밀봉하였다.

[0045] 다음, 작업전극을 제작하기 하기 위하여 AgCl이 코팅된 Ag 플레이트(plate)을 준비하였다. 준비된 Ag 플레이트를 실란커플링제로 전처리하였다. 실란커플링제는 (3-mercaptopropyl)triethoxysilane와 Ethyl alcohol을 1:9로 혼합한 용액을 사용하였다. 전처리는 상기 혼합된 용액에 준비된 Ag 플레이트를 소정 시간 동안 침지시켜 수행하였다. 그래핀 산화물 입자를 물에 분산한 그래핀 산화물 수분산액을 준비한 후, 이를 이용한 스프레이 코팅법으로 Ag 플레이트의 표면에서 그래핀 산화물 분산액을 분사하여 도포하였다. 도포가 완료된 후 건조하여 잔류하는 액상을 모두 제거하여 그래핀 산화물이 코팅된 작업전극을 제조하였다. 도 2에는 AgCl이 코팅된 원형의 Ag 플레이트(좌측 사진), 상기 Ag 플레이트 상에 그래핀 산화물을 코팅한 후의 결과(중간 사진)및 건조 처리를 완료한 후의 결과(우측 사진)이 나타나 있다.

[0046] 다음, 작업전극와 기준전극을 구리선으로 연결하여 염소 이온 측정센서를 제작하였다.

[0047] 제작된 염소 이온 측정센서의 특성을 테스트하기 위하여 콘크리트 시편을 제작하였다. 소정의 틀 내에 제작된 염소 이온 측정센서를 미리 장착하고 상기 틀 내에 모래 2.5 :시멘트 1 : 물 0.5 중량비로 혼합된 용액을 상온에서 1일 건조 후 60 Ć오븐에서 3일간 건조시켜 지름 6cm, 높이 7. 5cm 크기의 콘크리트 시편을 제작하였다. 도 3에는 콘크리트(300) 내에 염소 이온 센서(100)가 매립된 콘크리트 시편이 도시되어 있다.

[0048] 비교예로서, 실시예의 염소 이온 측정센서와 비교하여 작업전극으로 그래핀 산화물이 코팅되지 않은 Ag/AgCl 전극체를 사용했다는 것을 제외하고는 동일한 구성을 가지는 염소 이온 측정센서를 제작하였다. 또한 비교예의 염소 이온 측정센서도 상술한 방법과 동일하게 콘크리트 시편을 제작하였다.

[0049] 염소 이온에 대한 검출 능력을 비교하기 위하여 실시예 및 비교예의 콘크리트 시편을 NaCl 용액에 침지한 후 NaCl의 농도에 따른 기준전극과 작업전극과의 전위차를 관찰하였다.

[0050] 도 4에는 NaCl 용액의 농도에 따른 실시예 및 비교예의 전위차를 관찰한 결과이다. 도 4를 참조하면, 실시예의 센서가 비교예의 센서에 비해 더 높은 전위차를 나타내었으며 이로부터 실시예의 센서가 더 우수한 센싱 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0051] 비교예를 따르는 센서의 경우 10mM 내지 1000mM NaCl 농도에서는 선형성(linearity)를 나타내었으나 10mM 미만의 낮은 농도에서는 선형성을 벗어나는 결과를 나타내었다. 이에 비해 실시예를 따르는 센서의 경우에는 10mM 내지 1000mM NaCl 농도는 물론, 10mM 미만인 1mM 까지도 선형성은 나타냄을 확인할 수 있었다. 표 1에는 비교예 및 실시예를 따르는 센서의 NaCl의 농도에 따른 전위차 측정 결과를 선형회귀 분석한 결과를 나타내었다.

표 1

[0052]

	R^2	기울기(mV/mM)
비교예	0.9251	-26
실시예	0.9982	-48

[0053] 표 1을 참조하면, 실시예를 따르는 센서의 R^2값이 0.9982로 비교예의 0.9252에 비해 더 큰 값을 나타내어 현저하게 더 높은 선형성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한 센서 감지도에 해당되는 기울기에 있어서도 더 높은 값을 나타내어 더 높은 센싱 능력을 가짐을 확인할 수 있었다. 센서의 시간에 따른 안정성을 확인하기 위하여 실시예 및 비교예를 따르는 센서를 NaCl 용액 내에 넣은 후 항온/항습 조건(온도 30℃, 습도 60%)에서 장시간 유지하며 전위차의 변화를 측정하였으며, 이 결과를 도 5에 나타내었다.

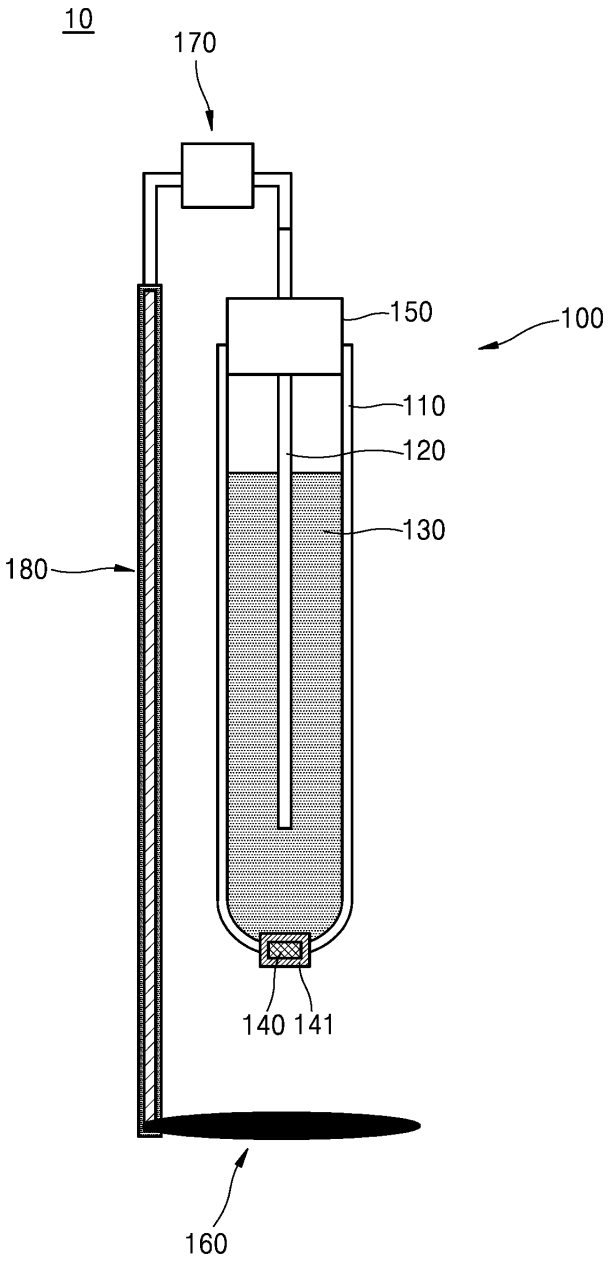
[0054] 도 5를 참조하면, 비교예는 시간에 따른 전위차의 변동이 관찰되었으나 실시예는 시간에 따른 전위차의 변동이 실질적으로 나타나지 않고 매우 안정한 값이 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[0055] 이러한 실험결과로부터 작업전극의 표면에 그래핀 산화물이 코팅된 실시예가 센싱 감지도, 센싱 범위 및 센서 안정성 측면에서 비교예에 비해 현저하게 우수한 결과를 나타냄을 확인할 수 있다.

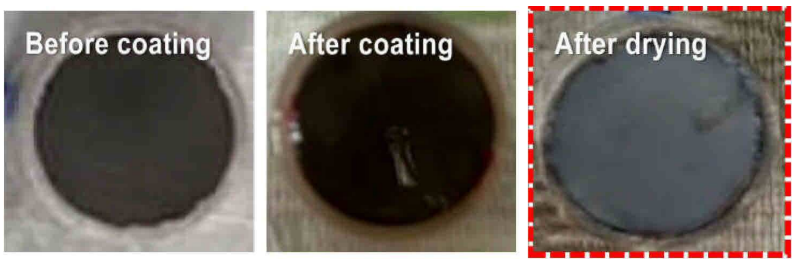
[0056] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

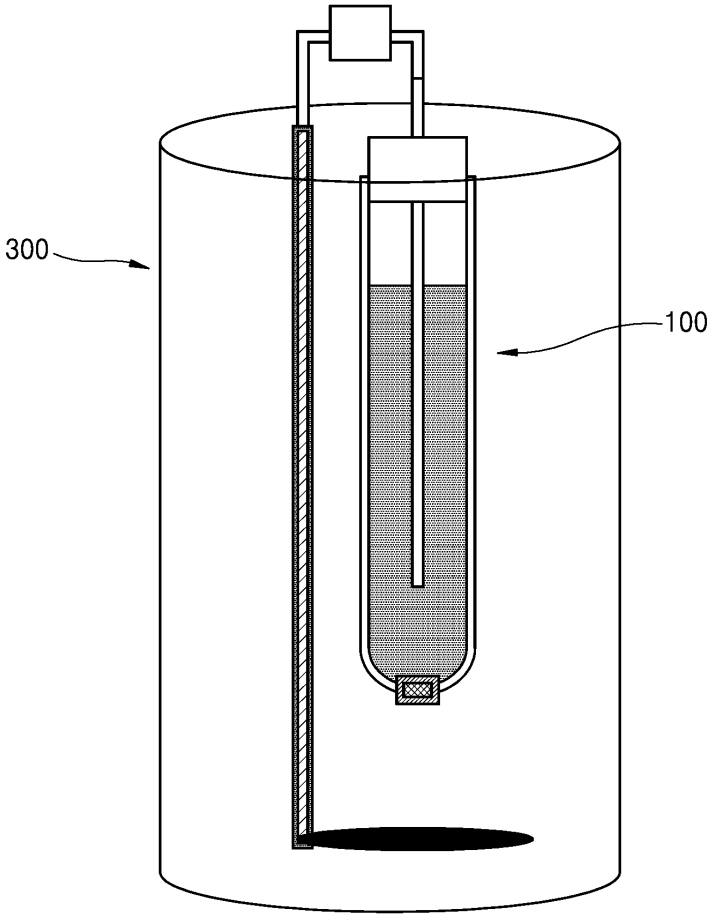
도면1


10
170
150
100
110
120
130
180
140 141
160

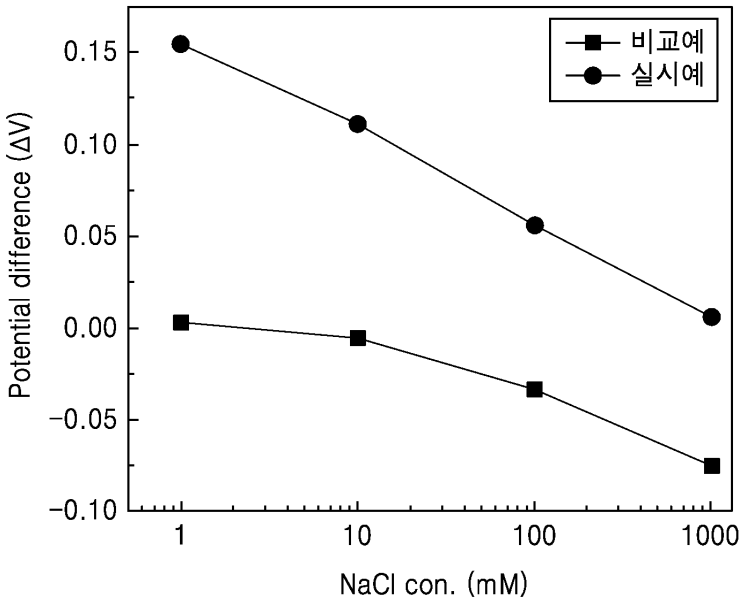
도면2


Before coating
After coating
After drying

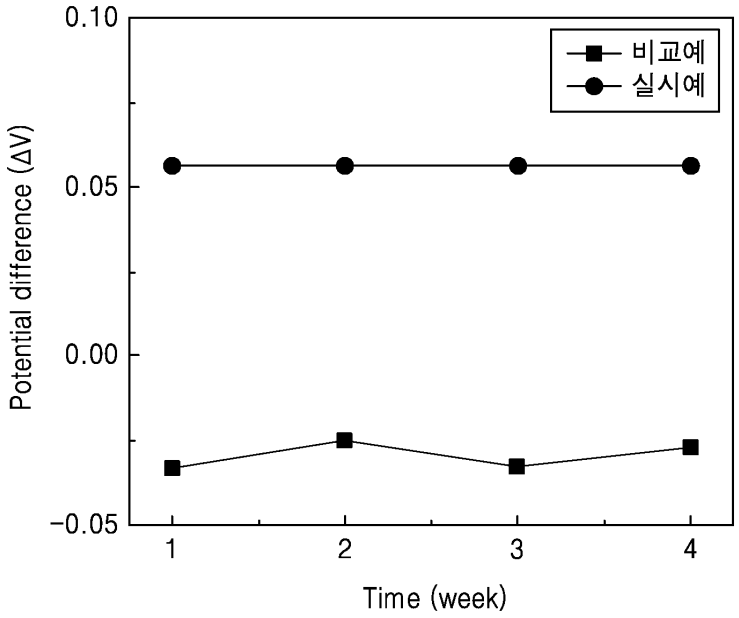
도면3


300
100

도면4


비교예
실시예
Potential difference (ΔV)
0.15
0.10
0.05
0.00
−0.05
−0.10
1
10
100
1000
NaCl con. (mM)

도면5


0.10
0.05
0.00
−0.05
Potential difference (ΔV)
1
2
3
4
Time (week)
비교예
실시예

도면6


AgCl이 산화된 Ag2O