

# 전기화학적 원리를 이용한 구조물 (배수관, 가스관 등)의 부식방지 시스템 개발

---

2007. 9.

연 구 기 관 / 한국과학기술원  
위탁연구기관 / 대 전 대 학 교

건 설 교 통 부  
한국건설교통기술평가원

## 제 출 문

건설교통부장관(한국건설교통기술평가원장) 귀하

본 보고서를 “전기화학적 원리를 이용한 구조물(배수관, 가스관 등)의 부식방지 시스템 개발”의 최종보고서로 제출합니다.

2007 . 9. .

주관연구기관 : 한국과학기술원

총장 서 남 표

위탁연구기관 : 대전대학교

산학협력단장 최 수 일

| ■ 총괄연구책임자 / 정교수        |       | 박종욱 | 담당업무   |
|------------------------|-------|-----|--------|
| ■ 주관연구기관 참여연구원 / 연구책임자 |       | 박종욱 | 총괄     |
|                        | / 연구원 | 박진수 | 시스템 평가 |
|                        | / 연구원 | 김준웅 | 시스템 제작 |
|                        | / 연구원 | 양영창 | 부식환경조사 |
|                        | / 연구원 | 윤병영 | "      |
|                        | / 연구원 | 허연혁 | 모듈 설계  |
|                        | / 연구원 | 이하영 | "      |
| ■ 위탁연구기관 참여연구원 / 연구책임자 |       | 황정숙 | 전극 개발  |
|                        | / 연구원 | 김하얀 | "      |
|                        | / 연구원 | 김순기 | "      |
|                        | / 연구원 | 송진우 | "      |
|                        | / 연구원 | 윤우섭 | "      |

# 요 약 문

## I. 제목

전기화학적 원리를 이용한 구조물(배수관, 가스관 등)의 부식방지 시스템 개발

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

교량, 상하수관 그리고 가스 공급관 등의 구조물은 천문학적인 비용이 드는 공공적인 성격이 큰 사업이다. 따라서 이들을 유지하고 보수하는 것도 또한 매우 중요한 일이다. 그 중 지하나 수중에 묻혀 있기 때문에 잘 나타나지 않고, 1996년 발생한 성수대교 붕괴와 같이 피해가 어느 순간 우리에게 갑자기 재앙으로 닥쳐오는 부식에 의한 피해는 아무리 강조해도 지나치지 않다. 부식이 발생하게 되면 철 구조물은 그 역할을 제대로 할 수 없기 때문에 대대적인 보수공사가 이루어질 수밖에 없다. 이와 같은 구조물(교량, 배수관, 가스관 등)의 부식에 따른 보수비용은 1992년 미국의 경우, \$127 billion 에 이른다. 그래서 오래 전부터 미국을 비롯한 일본, 이탈리아 등 선진국에서는 구조물 부식방지에 관한 연구가 활발히 진행되고 있고 이를 실제 사용하고 있다.

본 연구에서는 기존의 단점을 보완하여 반영구적으로 부식을 방지하는 시스템 모듈 개발을 목표로 한다. 이는 전기화학적 원리를 전자회로와 결합하여 소모성 희생양극재를 사용하지 않고 구조물의 전압을 평형 부식전압에서 음으로 변위시켜 부식반응을 원천적으로 봉쇄하는 방법이다.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

1차년도 연구개발에서는 기준전극에 초점을 두고 연구를 진행하였다. 먼저 토양

과 수중에서 장시간 안정된 특성을 보여주는 기준전극을 개발하고, 이 기준전극을 적용할 수 있는 전기회로를 설계하였다. 대상 구조물의 평형전위를 낮춰 안정적이고 신뢰도 높은 부식방지 시스템을 개발하였다.

2차년도 연구개발은 실제 부식 환경과 유사한 조건에서의 실험이 이루어졌다. 실험실에서 개발, 제조한 기준전극과 대전극(Counter electrode)을 사용하였고, 실제 구조물에 많이 사용되는 SS400 평판 시편을 방식 대상 구조물로 결정하였다. 가장 부식 환경이 열악하다고 할 수 있는 바닷물과 유사한 농도의 NaCl용액 속에 시편을 담그고 2전극 체제와 3전극 체제 등 다양한 새로운 방식방법을 시도하였다. 그 결과, 가장 효율적이고 신뢰성 있는 방식 방법은 물론이고, 전압, 전류, EMF 등 각각에 해당하는 최적의 수치들을 실험을 통해 도출해 낼 수 있었다.

#### IV. 연구개발결과

토양과 수중에서 장기 안정성을 가진 기준전극의 개발이 첫 번째 목적이었다. 하지만 대상 구조물들의 특성상 대부분이 액체상태의 전해질을 이용할 수 있는 점에 감안하여 은/염화은 기준전극의 개발에 초점이 맞춰졌다. 실제로 수용액 상태의 전해질을 사용할 경우, 신뢰도가 높고 사용가능 범위가 넓은 은/염화은 기준전극이 가장 많이 사용된다. 은선에 염화은을 코팅하는데 성공하였고, 이어 열처리와 폴리머코팅 등의 처리방법으로 그 특성을 향상시킬 수 있었다. 이어서 그 구조의 변화를 피함으로써 기준전극의 수명을 연장시키고 안정성을 확보 하였다. 이어서 방식대상물에 전류를 공급하는 역할을 하는 대전극의 재료에 대한 다양한 실험이 이루어졌고, 그 결과 최상의 기능을 수행할 수 있는 재료를 도출해 낼 수 있었다.

이렇게 개발, 제작된 기준전극과 대전극(counter electrode)을 이용하여 방식대상물인 SS400 평철시편에 대해 현실적으로 가장 유사한 부식환경을 재현한 후, 다양한 방법과 여러 가지 수치를 적용하여 직접적으로 실험해 보았고, 그 결과 최적의 방식 방법을 비롯한 전압, 전류 등의 정량화된 수치들을 도출해 낼 수 있었다. 결국 시스템을 사용하지 않은 자연환경에서의 부식 정도에 대해 약 1/100이상의 효과를 눈으로 확인 할 수 있었다.

## V. 연구개발결과의 활용계획

2년간의 연구개발에서 도출된, 신뢰성 높고 장기 안정성을 가진 은/염화은 기준전극과 시스템에서 최상의 기능을 수행할 수 있는 대전극을 이용하여 부식방지 시스템에 적용하였다. 삼전극 체제(Three electrode system)를 가진 방식방법의 실현이 늦어진 이유가 장기적으로 사용가능한 기준전극과 안정적으로 전류를 공급해 줄 수 있는 대전극이 없었기 때문이므로, 이번 연구개발을 통해 고안해 낸 기준전극과 대전극을 이용한다면 기존의 방법보다 신뢰도나 유지비용면에서 획기적인 발전을 이룰 수 있을 것이다. 아울러, 방식대상물에 안정적으로 전류를 흘려줄 수 있는 대전극을 앞선 기준전극과 함께 부식방지 시스템에 적용하면 구조물의 수명을 획기적으로 연장시킬 수 있을 것으로 판단된다. 이번 연구개발사업을 통해 확인된 방식방법을 기반으로 더 깊은 연구를 수행하여 다양한 논문을 발표할 계획이며, 이를 바탕으로 방식업체와 협력하여 실제 구조물에 적용 가능한 부식방지 시스템을 개발, 사업화를 추진할 계획이다.

# S U M M A R Y

## I . Title of research

Development of corrosion protection system for metal structures using electrochemical principles

## II . Purpose and significance of the research

Building structures such as bridges, sewer pipes and gas pipes is a big public service consuming astronomical cost. So it is very important to maintain and mend these constructions. It is not too much to say that the damage induced by corrosion on structures is the most dangerous disaster among those public constructions. Because corrosion occurs under the ground or in the water, it cannot be detected and misfortunes befell like the accident of Sung-su bridge collapse in 1996. When corrosion occur, the steel-frame structure cannot perform a role and it needs repair works extensively. In 1992, USA spent \$127 billion for repairing these decayed structures by corrosion. Therefore, developed countries such as USA, Japan and Italy have studied about corrosion protection system for a long time ago and used the system in the real construction site.

This research set a goal of making a semi-permanent corrosion protection system module which makes up for the existing weak points of present technologies. It is the method that structure is combined with electrical circuit electrochemically and the blockade corrosion reaction works displacing the potential of structure negatively without using consumptive Sacrificial Anode Methode.

### III. Scope and contents of the research

During the first year, researcher put emphasis on studying reference electrode. At first, reference electrode was developed which had stable property in the soil and water for long time. As equipped this reference electrode, an applicable electric circuit is designed. Target structure's potential went down and high cretible corrosion protection system was developed.

### IV. Results of the research

It is the goal for making semi-permanent stable reference electrode in the soil and water. Target structures have properties that these structure can use liquid phase electrolyte mostly so Ag/AgCl reference electrode is focused to develop. Actually in the aqueous solution phase electrolyte, Ag/AgCl reference electrode is widely used because it has high reliability and large working extent. AgCl coating on silver wire is successful and then the property is improved by heat treatment and polymer coating. Also as changing structure, reference electrode have more long durability and attain stability.

### V. Plans for application of results

Using the data obtained for 1 year, high reliability and long term stability of Ag/AgCl reference electrode is planed to apply to the corrosion protection system. Because there is no long-term stable reference electrode, it is regarded as impossible to make Three electrode system corrosion protection. If this devised reference electrode is used, it can be a breakthrough in reliability and cost reduction effect comparing with the existing technology.

# 목 차

|                                          |     |
|------------------------------------------|-----|
| 제 1 장 서론.....                            | 15  |
| 제 2 장 국내·외 기술개발 현황.....                  | 20  |
| 2.1 음극방식 (Cathodic protection).....      | 20  |
| 2.2 기준전극의 종류 및 원리.....                   | 31  |
| 2.3 대전극 (Counter electrode).....         | 43  |
| 2.4 지시전극(Indicator Electrode)의 종류.....   | 46  |
| 2.5 유리 전극과 pH 감응 원리.....                 | 51  |
| 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과.....                | 64  |
| 3.1 부식방지 시스템의 구성 및 측정.....               | 64  |
| 3.2 Ag/AgCl 기준전극의 제작 및 측정.....           | 75  |
| 3.3 유리전극 (glass electrode)의 제작 및 측정..... | 82  |
| 제 4 장 연구개발목표 달성도 및 관련분야에의 기여도.....       | 86  |
| 4.1 부식 방지 시스템의 특성 평가.....                | 86  |
| 4.2 Ag/AgCl 기준전극의 특성 평가.....             | 107 |
| 4.3 J-type 기준전극.....                     | 133 |
| 4.4 회로설계.....                            | 136 |
| 4.5 Ag/AgCl 전극의 pH센서로의 응용.....           | 138 |

|       |                    |     |
|-------|--------------------|-----|
| 4.6   | 방식분야에의 기여도.....    | 142 |
| 제 5 장 | 연구개발결과의 활용계획 ..... | 143 |
| 5.1   | 1차년도 연구개발의 결론..... | 143 |
| 5.2   | 2차년도 연구개발의 결론..... | 145 |
| 5.3   | 방식분야에의 기여도.....    | 146 |
| 제 6 장 | 참 고 문 헌.....       | 148 |

# C O N T E N T S

|                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----|
| Chapter 1. Introduction.....                                                | 15  |
| Chapter 2. Domestic and international state of the research.....            | 20  |
| 2.1 Cathodic protection.....                                                | 20  |
| 2.2 Kinds of Reference Electrode and Principle.....                         | 31  |
| 2.3 Counter electrode.....                                                  | 43  |
| 2.4 Kinds of Indicator Electrode.....                                       | 46  |
| 2.5 Glass Electrode and pH sensing mechanism.....                           | 51  |
| Chapter 3. Contents and results of research.....                            | 64  |
| 3.1 Composition and measurement of Corrosion protection system.....         | 64  |
| 3.2 Fabrication and measurement of Ag/AgCl reference electrode.....         | 75  |
| 3.3 Fabrication and measurement of glass electrode.....                     | 82  |
| Chapter 4. Degree of accomplishment and contribution to related fields..... | 86  |
| 4.1 Characteristic estimation of Corrosion protection system.....           | 86  |
| 4.2 Characteristic estimation of Ag/AgCl reference electrode.....           | 107 |
| 4.3 J-type reference electrode.....                                         | 133 |
| 4.4 Design of electric circuit.....                                         | 136 |
| 4.5 Ag/AgCl reference electrode and its application to pH sensor.....       | 138 |

|                                                      |     |
|------------------------------------------------------|-----|
| 4.6 Contribution to Corrosion fields.....            | 142 |
| Chapter 5. Application plan of the results.....      | 143 |
| 5.1 Results of 1st year's research.....              | 143 |
| 5.2 Results of 2nd year's research.....              | 145 |
| 5.3 Contribution to Corrosion protection fields..... | 146 |
| Chapter 6 References.....                            | 148 |

## 표 목 차

|                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Table 2.1 Annual cost of corrosion loss of some countries.....                                       | 22  |
| Table 2.2 Comparison between sacrificial anode system and impressed-current system.....              | 30  |
| Table 2.3 Hygroscopicity and pH response of 10 types of glass.....                                   | 61  |
| Table 2.4 Typical glass composition.....                                                             | 62  |
| Table 3.1 Junction Flow Rates.....                                                                   | 80  |
| Table 4.1 Corrosion rate calculation from corrosion weight loss method (area=5cm <sup>2</sup> )..... | 91  |
| Table 4.2 Orthogonal table L9 for AgCl depositon on Ag.....                                          | 113 |

# 그 립 목 차

|                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig 1.1 Cost of corrosion in U.S.....                                                                                     | 18 |
| Fig 1.2 Schematic comparison between three electrodes system(a) and two electrodes system(b).....                         | 19 |
| Fig 2.1 Anodic and cathodic reaction at a metal surface.....                                                              | 26 |
| Fig 2.2 Kinetics of anodic and cathodic reactions.....                                                                    | 27 |
| Fig 2.3 Diffusion-controlled reduction of oxygen.....                                                                     | 28 |
| Fig 2.4 Hydrogen electrode.....                                                                                           | 34 |
| Fig 2.5 Potential of electrodes.....                                                                                      | 35 |
| Fig 2.6 Bottle-type Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (calomel) electrode.....                                           | 38 |
| Fig 2.7 A saturated calomel reference electrode(SCE).....                                                                 | 39 |
| Fig 2.8 A silver-silver chloride reference electrode.....                                                                 | 42 |
| Fig 2.9 Three electrodes system applied counter electrode.....                                                            | 44 |
| Fig 2.10 Discovery of potential between differently concentrated two H <sup>+</sup> solutions.....                        | 52 |
| Fig 2.11. An glass/caromel electrode system for measuring pH.....                                                         | 53 |
| Fig 2.12 Glass membrane electrode for pH measurement.....                                                                 | 54 |
| Fig 2.13 Potential profiles across a glass membrane from the analyte solution to the internal reference solution.....     | 57 |
| Fig 2.14 Diagram of a cell for measurement of pH.....                                                                     | 58 |
| Fig 2.15 Cross-sectional view of a silicate glass structure.....                                                          | 63 |
| Fig 3.1 Schematic structure of J-type Ag/AgCl reference electrode.....                                                    | 65 |
| Fig 3.2 Specification of working electrode(big nail).....                                                                 | 68 |
| Fig 3.3 Experimental composition of corrosion protection system.....                                                      | 70 |
| Fig 3.4 Informal circuit of potentiostat.....                                                                             | 71 |
| Fig 3.5 Flow chart for system measurement procedure.....                                                                  | 73 |
| Fig 3.6 Corrosion potential transient of big nail in DI water.....                                                        | 74 |
| Fig 3.7 Schematic experimental set up for fabrication Ag/AgCl electrode.....                                              | 77 |
| Fig 3.8 Fabrication procedure of Ag/AgCl reference electrode.....                                                         | 78 |
| Fig 3.9 (a) Schematic structure of Ag/AgCl reference electrode (b) Picture of fabricated Ag/AgCl reference electrode..... | 79 |

|                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Fig 3.10 Fabrication procedure of glass electrode.....                                                                   | 83  |
| Fig 3.11 (a) Schematic structure of combined pH sensor (b) Picture of fabricated combined<br>pH sensor.....              | 85  |
| Fig 4.1 Potential transient of two electrodes system.....                                                                | 88  |
| Fig 4.2 Corrosion rate obtained from corrosion loss during each 1.2days in DI water.....                                 | 90  |
| Fig 4.3 Polarization curve(with inflection point) of big nail in 1M NaCl.....                                            | 93  |
| Fig 4.4 Differential curve of (Fig 4.4) and its enlarged graph.....                                                      | 94  |
| Fig 4.5 Polarization curve(without inflection point) of big nail in DI water.....                                        | 95  |
| Fig 4.6 Potential and current density transient for counter electrode made from stainless<br>steel wire (-850mV).....    | 98  |
| Fig 4.7 Potential and current density transient for counter electrode made from stainless<br>steel wire (-950mV).....    | 99  |
| Fig 4.8 Potential and current density transient for counter electrode made from short<br>copper wire.....                | 100 |
| Fig 4.9 Potential and current density transient for counter electrode made from long<br>copper wire.....                 | 101 |
| Fig 4.10 Potential and current density transient for counter electrode made from graphite<br>rod.....                    | 102 |
| Fig 4.11 Current and potential transient for cathodic protection system.....                                             | 105 |
| Fig 4.12 Maintenance of protection potential for corrosion protection.....                                               | 106 |
| Fig 4.13 Current-time curve for various positive voltages applied to Ag.....                                             | 110 |
| Fig 4.14 Current-time curve for the optimum positive voltage range.....                                                  | 111 |
| Fig 4.15 Current-time curve when negative voltages are applied.....                                                      | 112 |
| Fig 4.16 Optimum conditions for AgCl depositon on Ag.....                                                                | 114 |
| Fig 4.17 Three laters of AgCl deposits.....                                                                              | 115 |
| Fig 4.18 Current-time curve when optimized voltage is applied.....                                                       | 116 |
| Fig 4.19 XRD pattern of Ag/AgCl electrode.....                                                                           | 117 |
| Fig 4.20 SEM images showing AgCl deposits: (a) tip view (b) side view: depth of<br>AgCl.....                             | 118 |
| Fig 4.21 EMF between fabricated Ag/AgCl reference electrode and commercial Ag/AgCl<br>reference electrode for a day..... | 119 |
| Fig 4.22 SEM top views showing AgCl deposits: (a) before heat treatment; (b) after heat                                  |     |

|                                                                                                                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| treatment: 120°C, 1h. (c) after heat treatment: 220°C, 1h. (d) after heat treatment: 320°C, 1h.....                                                                                                        | 121 |
| Fig 4.23 EMF between fabricated Ag/AgCl reference electrode and commercial Ag/AgCl reference electrode after heat treatment at 320°C.....                                                                  | 122 |
| Fig 4.24 SEM top views showing dip-coated polymer.....                                                                                                                                                     | 124 |
| Fig 4.25 EMF between fabricated Ag/AgCl reference electrode and commercial Ag/AgCl reference electrode.....                                                                                                | 125 |
| Fig 4.26 EMF between two fabricated Ag/AgCl reference electrodes.....                                                                                                                                      | 126 |
| Fig 4.27 I -V curve for fabricated Ag/AgCl reference electrodes and commercial Ag/AgCl reference electrode.....                                                                                            | 127 |
| Fig 4.28 I -V curve of circled region in Fig 4.27 and second time measurement for I-V.....                                                                                                                 | 128 |
| Fig 4.29 EMF transient comparison between J-type and I-type in 3M KCl.....                                                                                                                                 | 130 |
| Fig 4.30 Theoretical electrode potential of Ag/AgCl reference electrode with changes of Cl <sup>-</sup> activity.....                                                                                      | 131 |
| Fig 4.31 EMF transient of J-type reference electrode and I-type reference electrode in DL.....                                                                                                             | 132 |
| Fig 4.32 EMF between J-type Ag/AgCl reference electrodes and commercial reference electrodes.....                                                                                                          | 134 |
| Fig 4.33 structure of J-type reference electrode.....                                                                                                                                                      | 135 |
| Fig 4.34 Ideal circuit of corrosion protection system for control current and potential independently.....                                                                                                 | 137 |
| Fig 4.35 (a) EMF between fabricated glass electrode and commercial Ag/AgCl reference electrode for various pH solutions (b)Sensitivity of fabricated glass electrode for (a).....                          | 139 |
| Fig 4.36 (a) EMF measurement of fabricated combined pH meter for pH several solution and its comparison with the commercial one (b) Comparison of sensitivity fabricated pH sensor and commercial one..... | 141 |

## 제 1 장 서 론

교량, 상하수관 그리고 가스 공급관 등의 구조물은 천문학적인 비용이 드는 공공적인 성격이 큰 사업이다. 따라서 이들을 유지하고 보수하는 일 또한 매우 중요하다[1]. 그 중에서도 지하나 수중에 묻혀 있기 때문에 잘 나타나지 않고, 1996년 발생한 성수대교 붕괴와 같이, 피해가 어느 순간 우리에게 재앙으로 닥쳐오는 부식에 의한 피해는 아무리 강조해도 지나치지 않다. 부식이 발생하게 되면 철 구조물은 그 역할을 제대로 할 수 없기 때문에 대대적인 보수공사가 이루어질 수밖에 없다. 이와 같은 구조물(교량, 배수관, 가스관 등)의 부식에 따른 보수비용은 1992년 미국의 경우, 그림 1.1에 보인 것과 같이 \$127 billion 에 이른다[2]. 그래서 오래 전부터 미국을 비롯한 일본, 이탈리아 등 선진국에서는 구조물 부식방지에 관한 연구가 활발히 진행되고 있고 이를 실제 사용하고 있다.

부식에 의한 피해는 철 구조물의 극히 일부분의 부식으로 인해, 구조물 전체에 치명적인 손상을 미칠 뿐만 아니라, 귀중한 인명손실과 사회적 혼란, 경제적 손실을 가져오게 한다. 예를 들면 1967년 12월 미국의 Pleasant교(일명 silver교)의 아이바 파단에 이은 전면 붕괴사고, 1996년 서울의 성수대교 붕괴사고는 대표적인 피해 사고사례라 할 수 있다.

기존에 부식을 방지하는 방법으로는 도장이나 도금 등의 표면처리법이 이용되고 있다[3]. 그러나 이는 원자재를 가공함으로써 발생하는 원자재 값의 가격상승으로 건축비의 상승을 가져올 뿐만 아니라 그 수명이 제한적이고 장시간 후 다시 부식이 발생하게 되기 때문에 일시적인 방법일 수밖에 없다. 또한 과거 보편적으로 사용하였던 희생양극재를 이용방법이 있지만 이는 주로 사용하는 Mg의 희생양극재가 소모성 재료이기 때문에 일정한 시간이 지나면 그 역할을 할 수가 없어 다시 새것으로 교체해 주어야 한다는 단점이 있다. 현재는 주로 건축 구조물의 부식 방지를 위해 강제로 전류를 주입시키는 방식법(Two electrodes system)을 시행하고 있지만, 방식전위가 유지되고 있는 지를 수시로 직접 모니터링 해야 하는 단점이 있다. 본 연구에서 제시한 새로운 방식법(Three electrodes system)은 등전위를 유지시켜주는 potentiostat 회로

에 착안하여 OP amp를 이용한 간단한 회로를 이용, 신뢰성 있는 방식전위 유지를 실현시킬 수 있다. 두 방식법의 차이를 그림 1.2에 간단히 나타내었다.

음극방식의 기본은 구조물을 음으로 분극시켜 산화반응을 억제하는 것인데, 특정 전위보다 적게 분극될 때는 부식이 진행되어 버리고(부족방식) 그전위보다 많이 분극될 때에는 수소취성등의 물리적 악화(과방식)를 초래하게된다[4]. 본 연구에서는 기존의 단점을 보완하여 반영구적으로 부식을 방지하는 시스템 모듈 개발을 목표로 한다. 전기화학적 원리를 전자회로와 결합하여 소모성 희생양극재를 사용하지 않고 구조물의 전압을 평형 부식전압에서 음으로 변위시켜 최적의 방식전압으로 유지시킴으로써 부식반응을 원천적으로 봉쇄하는 방법이다.

이 부식 방지 시스템에 적용되는 가장 중요한 요소인 기준전극은, 전기화학적 측정에 있어서도 매우 중요한 부품으로 사용된다[5, 6]. 기준전극으로 사용되는 것에는 표준수소전극(SHE)을 비롯하여  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Calomel) 기준전극,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  기준전극,  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  기준전극 등 여러 가지 종류가 있다. 이러한 기준전극은 이미 상용화되었고, 전량 외국으로부터 수입하여 사용되고 있으나 많은 문제점이 나타나고, 가격이 비싸다는 단점을 가지고 있어서 장기적 특성의 향상과 국산화가 시급한 과제이다.

기준전극을 이루는 부분 중 끝(tip)부분에는 salt bridge역할을 하는 다공성 세라믹이 위치한다. 이곳을 통하여 filling solution에 포함되는 이온이 조금씩 새어 나오는데 이러한 이유에서 기준전극은 소모적이다[7]. 그리고 장시간 사용함에 따라  $\text{AgCl}$ 의 dissolution이 일어나는 등 내구성과 장기안정성에 있어서 문제점이 아직 해결되지 않았다. 기준전극으로서의 가장 중요한 것은 반쪽전지로서의 고정된 포텐셜을 갖는 것인데 앞의 두 원인에 의하여 포텐셜이 조금씩 변하는 문제점을 갖는다. 그래서  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  기준전극의 내구성과 안정성을 최대화하기 위한 많은 연구가 각국에서 행해지고 있다.

은전극 위에  $\text{AgCl}$ 을 증착시키는 방법으로는 크게 전기화학방식과 화학반응방식이 있다. 즉, 전압, 전류를 제어하는 방법[9, 11]과  $\text{FeCl}_3$  용액에 Dipping하여 화학반응을 일으키는 방법[10]이 있다. 후자의 경우는 비교적 제조가 간단하여 후막, 박막의  $\text{AgCl}$ 을 입히는데 널리 사용되고 있다. 그러나 이 방법을 이용하여 제작된 전극은 단시간 측정에서는 안정된 값을 나타내지만 장시간 사용할 경우 전압값이 변하는 특성을 보여준다. 따라서 전압, 전류 등의 제어를 통한 전기화학적 방법을 이용하여  $\text{Ag}$

위에 AgCl을 증착시켜 전극의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다[12]. 그리고 일반적으로 AgCl을 최적조건으로 형성시킨 후, 더욱 견고한 Ag/AgCl전극을 만들기 위해서 polymer코팅을 이용하는 등 후처리가 필요하다[13, 14]. 이 Ag/AgCl전극은 유리관안에 KCl용액을 넣어 염다리와 함께 패키징하여 기준전극으로 사용되어지고, 부식방지 시스템뿐 만 아니라 전기화학 측정 분야, 생체 혈액 센서(analyzer) 등 수많은 곳에 적용 되고있다.

본 연구에서는 기준전극의 제조를 위해 전압을 제어하여 전류의 흐름을 관찰하여 최적조건을 찾고자 하였다. 그리고 열처리, Polymer 코팅, 구조변화 등의 후처리를 통하여 장기안정성을 향상시키는 실험을 하였다. 이렇게 제조된 기준전극을 삼전극체제(Three electrodes system)의 부식방지 시스템에 적용하여 최적의 방식전위를 결정하고, 가장 적합한 대전극(counter electrode)을 선정하였다. 이렇게 구성된 시스템을 설치하고 장기적으로 전위를 관찰하였고, 그 결과 실제 환경으로의 적용가능성을 엿볼 수 있었다.

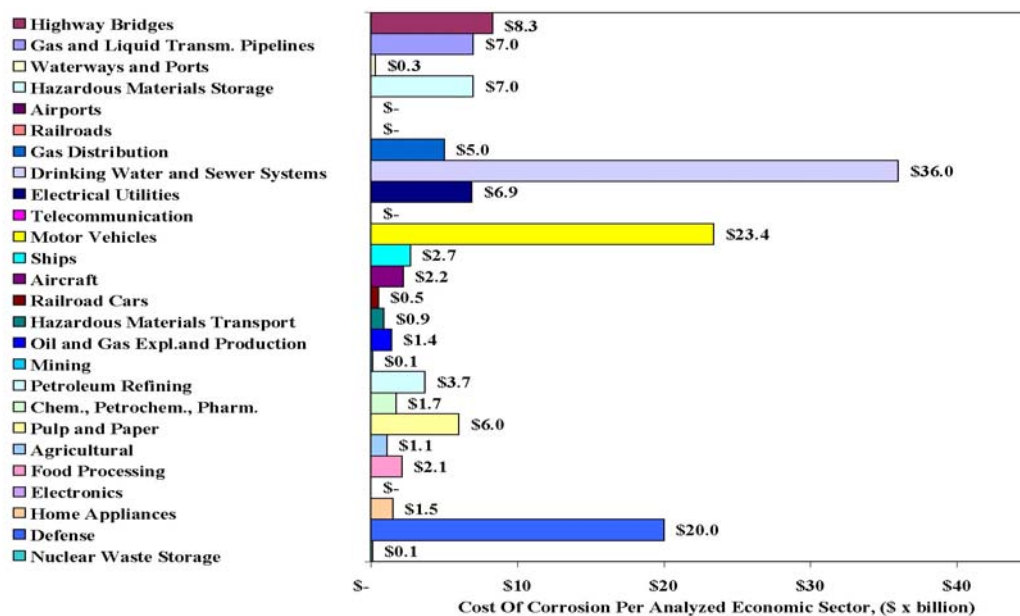


Fig 1.1 Cost of corrosion in U.S.

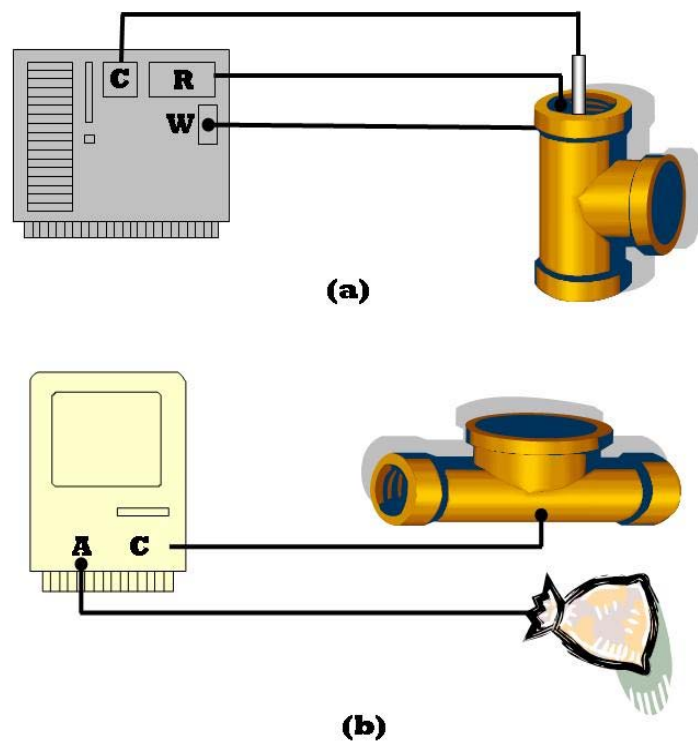


Fig 1.2 Schematic comparison between three electrodes system(a) and two electrodes system(b).

## 제 2 장    국내 · 외 기술개발 현황

### 2.1    음극방식 (Cathodic protection)

#### 2.1.1    음극방식의 역사와 필요성

음극방식은 처음으로 1824년 영국의 Humphry Davy에 의하여 영국해군 선박에 아연판을 설치한 것이 시작이며 그 후로 발전을 거듭하여 수십년간 각종 함선에 이용되고 있으며, 현재는 해안시설, 항만시설, 제철부두, 해중배관, 설비 등에까지 이용되고 있다. 지하매설 배관에 대한 최초의 전기방식은 미국의 New Orleans주의 Robert.J.Kuhn이 1928년 장거리 지하 가스관을 외부 전원법으로 방식한 것으로, 이것의 우수성을 인정받아 현재 전 세계의 기준으로 책정 되었다[15]. 국내에서의 전기방식 적용은 1940년대부터 부식관계에 대한 연구가 부분적으로 이루어졌으나, 본격적인 시공은 1970년대부터 이루어 졌다.

대부분의 금속은 자연 상태에서 산화물이나 황화물 등의 광석으로 존재하며, 여기에 많은 에너지를 가해 환원 작용으로 정련하여 금속으로 취하는 것이 보통이다. 따라서 이러한 금속은 자연 상태에서 불안정한 상태에 있다고 보아야 하므로 그 안정한 상태인 광석중의 산화물이나 황화물로 돌아가려는 자연발생적인 본능이 있으며, 이에 의하여 금속은 부식생성물인 녹을 형성하기도하고 때로는 용해해서 소모되기도 한다. 부식은 선체, 기관, 보일러, 해양구조물, 지하매설물, 화공장치, 원자력 발전소의 냉각수 계통 등에서만 완만하게 일어나고 있으며 철의 생산량의 10~20%가 부식에 의해서 소모되고 있고 그 경제적 손실은 선진공업국에서도 GNP의 2~3%에 도달한다고 한다. 표 2.1에 나타난 금액은 방식 대책에 소요되는 직접손실 금액이며 부식사고로 인한 조업단축, 기계장치의 효율저하, 안정성 때문에 고가재료를 써야하는 소위 과잉설계에 따른 장치비 등을 고려한다면 부식으로 인한 손실은 실로 막대하다고 볼 수 있다. 또한 이상의 경제적 손실뿐만 아니라 성수대교붕괴, 가스누출 및 폭발사고, 당산철교의 철거 등도 시설물에 대한 방식대책을 소홀히 함으로써 초래된 대형 재해

라 볼 수 있다. 따라서 이러한 부식 손실을 줄이기 위해 현재까지 개발된 방식기술을 적용하면 약 25%정도를 절감할 수 있다고 Hoar의 보고서에 나와 있다. 물이나 토양과 같은 전해질 속의 구조물에 대한 부식대책으로는 도장을 주로 사용해 왔으나 도장만으로는 구조물을 100%방식하는 것이 불가능하므로 전기방식을 함께 적용함으로써 부식으로부터 완전히 벗어날 수 있다.

| Country      | Year | Cost of corrosion loss (hundred million \$/year) | proportion of GNP (%) | proportion of reduceable cost (%) |
|--------------|------|--------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| U.S.         | 1975 | 700                                              | 4.2                   | 15                                |
| U.K.         | 1969 | 32                                               | 3.5                   | 23                                |
| West Germany | 1969 | 60                                               | 3                     | 25                                |
| Australia    | 1973 | 5.5                                              | 1.5                   | -                                 |
| U.S.S.R.     | 1969 | 67                                               | 2                     | -                                 |
| Japan        | 1974 | 92                                               | 1.8                   | -                                 |

Table 2.1 Annual cost of corrosion loss of some countries.

## 2.1.2 음극방식의 원리

수용액 속에서의 부식은 전기화학적 과정에 의해 진행되고, 음극과 양극에서의 전기화학적 반응은 동시에 일어나야만 한다[16]. 음극과 양극반응의 속도가 같아야 하므로 부식의 결과로 금속에서는 전체적인 전하의 합이 영(No nett overall charge)이 되어야 한다.

양극반응은 식 2.1과 같이 철에서 철이온으로 녹아나는 것처럼 금속이 금속이온으로 변화하는 산화를 포함한다.



환원이 일어나는 음극과정은 여러 가지 반응이 일어날 수 있다. 수소이온( $H^+$ )이 풍부한 산성용액에서는, 다음의 반응이 일어난다.



수소이온이 귀한 염기성용액에서는 물의 환원반응이 일어나 다음 식과 같이 수소와 염기가 형성된다.



하지만, 산소가 존재하는 물에서는 산소의 환원반응이 우세하게 되고, 다음 식과 같이 금속 표면에서 다시 염기가 생성된다.



반응식 (2.1)과 (2.2)는 그림 2.1에서 나타낸 바와 같이 금속조각의 표면에서 음극과 양극 사이트가 가까이에 존재한다. 우리는 금속에서 전자를 빼내거나 금속에 추가적인 전자를 공급함으로써 이 두 반응의 속도를 변화시킬 수 있다. 만약 평형을 이루고 있는 계에서 하나의 요소가 변한다면 가능한 한 계에서 그 변화의 효과를 스스로 소멸시키려는 경향을 갖는다. 따라서 만약 우리가 금속에서 전자를 빼낸다면 식 (2.1)의 반응속도는 빠진 전자를 벌충하기위한 방향으로 증가하게 되고, 이로써 철의 해리는 빨라지고, 식 (2.2)의 반응은 감소한다. 반대로, 외부 source로부터 금속으로 추가적인

전자를 공급하면 식 (2.1)은 부식을 억제하는 방향으로 감소하게 되고, 반응식 (2.2)는 증가할 것이다. 이 전자 주입이 바로 cathodic protection에 해당한다. 그러므로 부식을 방지하기 위해서, 음극반응의 필요조건을 만족시킬 수 있을 만큼 외부 source로부터 철로 전자를 계속해서 공급해야 한다. 음극과정과 양극과정은 서로 불가결한 관계임을 명심해야 한다. 음극과정의 속도 감소는 양극과정의 속도 증가를 초래하게 된다.

이러한 원리들은, 전류밀도로 표현된 양극과 음극반응 속도의 logarithm에 대해 금속의 전위를 plotting함으로써, 더 정량적인 방법으로 표현된다. 전형적인 양극과 음극 곡선을 그림 2.2에 나타내었다. 부식전류  $I_{corr}$  과 부식전위  $E_{corr}$  은 음극과 양극반응 속도가 같아지는, 음극곡선과 양극곡선의 교차점에서 나타난다. 만약 전자가 금속으로 “pumped”되어 금속이 평형에서 음극화 되어 전위  $E_1$  이 된다면, 음극 전류 속도는  $I_1$  까지 증가하게 되고, 철의 양극해리는 무시할 수 있을 정도로 감소한다. 그러므로 외부 source로부터, 철의 해리속도가 최소가 되는 전위  $E_1$  을 유지할 수 있는 전류  $I_1$  만큼만을 공급해야만 한다. 만약 전위가  $E_2$  까지 감소하게 되면 외부 source로부터 필요로 하는 전류는  $I_2$  까지 증가하게 된다. 그러나 지나친 금속의 보호는 중요하지 않고, 외부 source로부터 공급되는 거대전류는 낭비이다. 이때 금속은 ‘과보호’되었다고 한다.

산소가 포함된 중성이나 염기성 용액에서의 음극 과정은 보통 산소의 환원 반응이다. 이러한 음극 과정의 kinetics는 산소가 금속의 표면으로 확산할 수 있는 속도에 의해 제어 되는데, 산소의 확산속도는 음극반응에 의해 산소가 소비되는 속도보다 느리다. 그러므로 금속의 전위가 음으로 낮아져도 -유체흐름속도의 증가 등과 같은 이유로 금속 표면으로의 산소 공급 속도가 증가하지 않는다면- 산소의 반응 속도는 증가하지 않고 일정하게 유지된다. 유체흐름 속도가 음극방식 요소에 미치는 영향을 그림 2.3에 표현하였다.  $I_1$  의 전류는 초기에 금속을 방식 전위  $E_1$  으로 유지시키기 위해 필요하다. 하지만, 유체 흐름 속도가 증가하면 산소환원을 위한 limiting current는 증가하고(점선), 따라서 금속을 방식전위로 유지시키기 위해 필요한 전류는  $\Delta I$ 만큼 증가한다. 그러므로 방식전위를 유지시키기 위해 필요한 전류밀도는 부식 환경에 따라 달라진다. 어떤 구조물이 음극방식으로 보호되든 간에, 확실히 음극 전류 밀도는 좋은 척도가 되지 못한다. 부식이 방지되기 위해서는 정확한 방식전위가 유지되어야만

한다.

만약 구조물이 과보호되어 물의 환원 반응(식 2.3)이 일어나는 범위까지 전위가 낮아지면 외부 source로부터 더 많은 전류가 필요하고, 이 전류량은 버려진다. 그림 2.3에서 보는 바와 같이 금속의 전위가  $E_1$ 에서  $E_2$ 로 낮아지면 외부 source로부터 필요한 전류는  $I_1$ 에서  $I_2$ 로 증가하고 그 결과, 물의 환원 속도는 증가하게 된다.

지나치게 낮은 전위로 인해 음극에 혐기성환경이 조성되기 때문에 납이나 알루미늄의 부식을 가속화 시킬 수 도 있다. 이러한 혐기성 조건은 특정 페인트시스템에 치명적일 수도 있고 페인트 필름의 손실을 유발하기도 한다. 고강도 철의 표면에서의 수소 발생은 수소취성을 유발하고 이로 인해 강도가 급격히 감소하게 된다. 이러한 과방식에 의해 대부분의 부도체 코팅이 와해되는데, 이러한 코팅은 음극방식 시스템에서 부도체 방패역할을 하기 때문에 심각하다고 할 수 있다.

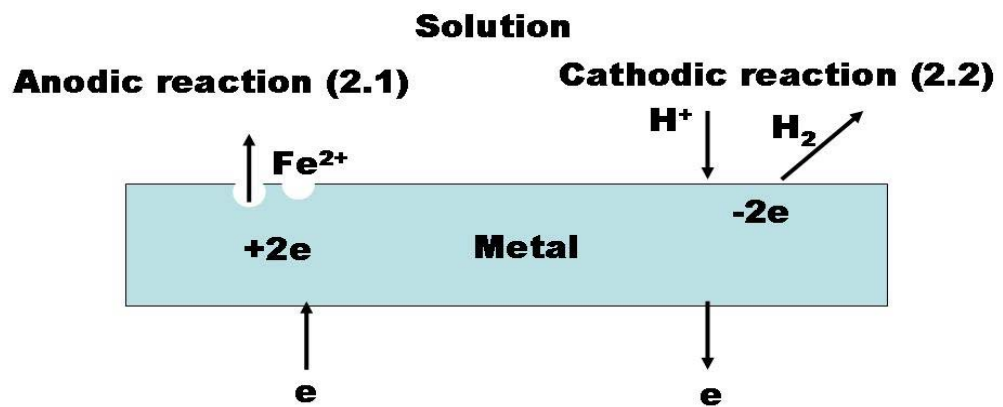


Fig 2.1 Anodic and cathodic reaction at a metal surface

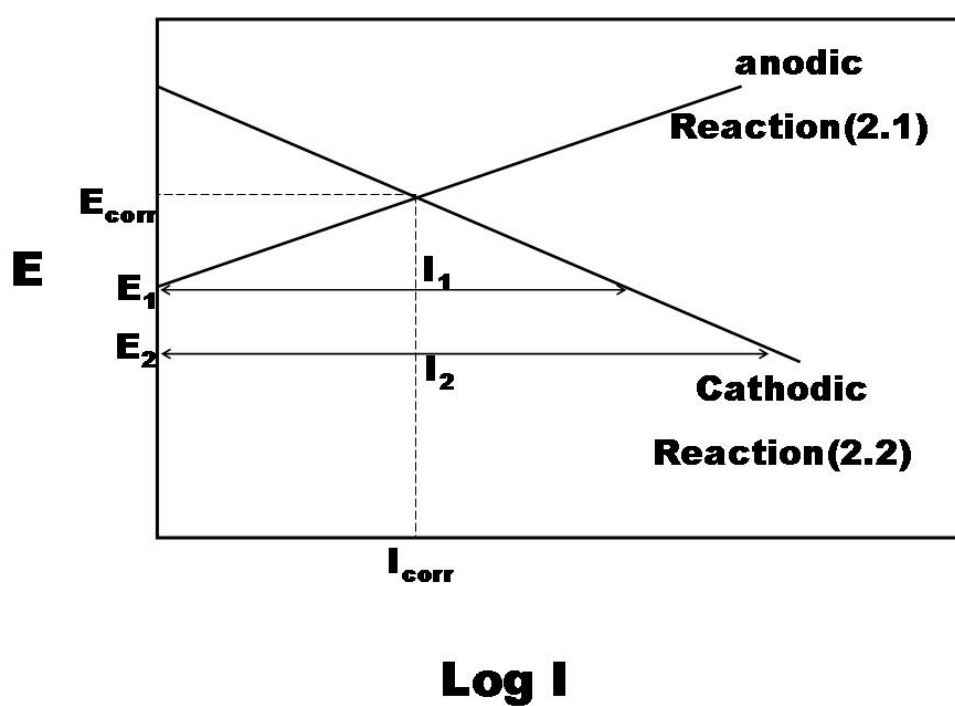


Fig 2.2 Kinetics of anodic and cathodic reactions.

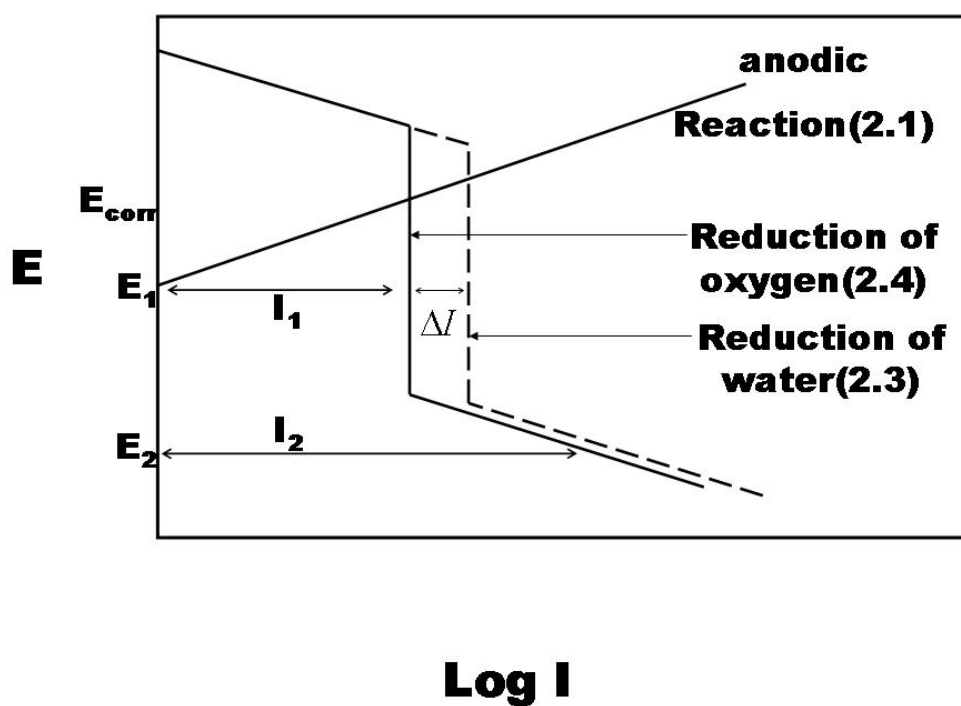


Fig 2.3 Diffusion-controlled reduction of oxygen.

### 2.1.3 음극방식의 장·단점

음극 방식에는 크게 희생양극을 이용하는 방법과 강제로 전류를 흘려주는 방법, 그리고 이 두가지를 혼용하는 방법이 있다.

희생양극을 이용하는 방법의 장점은 다음과 같다. ①설치가 용이하고, ②전력의 어떤 source에도 독립적이며, ③지역적인 부식방지에 적합하고, ④주위 구조물에 상호 작용으로 인한 피해 가능성이 적다.

구조물의 과방식 가능성이 적고, 구조물 전반에 걸친 전극 전위 획득이 유리하다. 그러나 희생양극의 몇 가지 제한점은 잘 코팅된 시스템이나 전도도가 높은 환경에서의 사용을 어렵게 하는 작은 driving force이다. 희생전극으로 배수관과 같은 거대한 구조물의 방식을 위해서 다양한 전기배선과 상당한 설치작업 및 수많은 희생양극이 배치되어야 한다.

강제로 전류를 흘려주는 방법은 다음과 같은 장점을 포함한다. ①저항이 큰 환경에 놓여 있는, 거대한 방식 대상 구조물을 코팅이 되어 있지 않더라도 큰 driving force 로써 보호가 가능하다. ②비교적 작은 양극을 필요로 하며, ③부식 환경이나 코팅 상태가 변하더라도 상황에 따른 전압의 조절이 가능하다.

그러나 강제로 전류를 공급하는 방법은 과방식의 우려가 있고, 심각한 구조물의 전위변화를 피하기 힘들다.

일반적으로 희생양극을 이용하는 방법은 잘 코팅된 전류 요구량이 적은 구조물이거나 지역적 방식에 적합하고, 강제로 전류를 공급하는 방법은 크고 복잡한, 코팅이 되어 있지 않거나 코팅이 부실한 구조물에 적합하다. 그러나 North Sea 해안작업에서 코팅되지 않은 거대한 승선장과 코팅이 금지된 비슷한 구조물을 보호하는데 galvanic protection이 경제적임을 알게 되었다. 게다가 galvanic 양극들은 쉽게 설치할 수 있는 견고한 시스템을 제공하여 전기 source에 독립적이며, 떠도는 구조물의 즉각적인 보호를 공급한다.

| 구분   | 외부 전원법                                                                                                                          | 희생 양극법                                                                                                                                                             |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 효과성  | <ul style="list-style-type: none"> <li>○대규모의 구조물에 효과적</li> <li>○효과범위가 넓다</li> <li>○인접 시설물에 전식 영향의 가능성이 있다.</li> </ul>           | <ul style="list-style-type: none"> <li>○소규모 구조물에 효과적</li> <li>○효과범위가 좁다</li> <li>○양극의 분산 설치가 가능하므로 전류분포 균일</li> <li>○인접한 타 시설물에 영향을 주지 않는다</li> </ul>              |
| 시공성  | <ul style="list-style-type: none"> <li>○협소한 장소에 설치가능</li> <li>○타 공사에 영향이 없다 (독립적 작업 가능)</li> </ul>                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>○시공이 간단하고 편리</li> <li>○타 공정에 영향을 줄 수 있다</li> </ul>                                                                          |
| 경제성  | <ul style="list-style-type: none"> <li>○소규모 구조물: 고비용</li> <li>○대규모 구조물 방식시 초기투입비가 저렴</li> <li>○지속적 전원공급을 요하므로 유지비 필요</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>○소규모 구조물: 저렴</li> <li>○대규모 구조물: 양극당 출력 전류가 적어 많은 양을 설치해야 하므로 자재비, 인건비가 외부전원법보다 많이 소요</li> <li>○비저항이 높은 환경에는 비경제적</li> </ul> |
| 유지관리 | <ul style="list-style-type: none"> <li>○시공후 정류기 조정으로 전류 조절이 가능</li> <li>○정류기 및 배관, 배선등 유지 관리 필요</li> </ul>                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>○인위적인 유지관리 불필요</li> <li>○전류조절이 불가능</li> </ul>                                                                               |

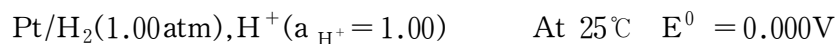
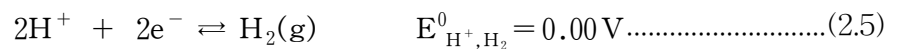
Table 2.2 Comparison between sacrificial anode system and impressed-current system.

## 2.2 기준전극의 종류 및 원리

연구하고자 하는 용액의 조성에 대하여 완전히 감응하지 않는 전극으로 사용되는 전극을 기준전극(reference electrode)이라 한다. 이상적인 기준전극은 가역적이어야 하며 Nernst식에 따라야 한다. 시간에 대하여 일정한 전위를 나타내야 하고, 작은 전류가 흐른 후에는 불래 전위로 돌아와야 한다[14, 17]. 그리고 온도 사이클에 대하여 히스테리시스를 나타내지 않아야 한다. 어떤 기준전극도 이러한 이상적인 조건들에 완전히 일치하지는 않지만 몇 가지 대단히 비슷한 것이 있다. 대표적인 기준전극인 표준수소전극 (Standard Hydrogen Electrode: SHE), 칼로멜(Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)기준전극, 은-염화은(Ag/AgCl)기준전극이 있다.

### 2.2.1 표준수소전극(Standard Hydrogen Electrode)

수소전극은 반쪽셀로써 0 mV를 갖는 가장 표준이 되는 전극이다. 식 (2.5) 반응을 일으키는 wire나 foil의 표면에서 순수한 수소가스를 bubbling 함으로써 수소전극이 형성되는데, 용액 속에 있는 수소분자나 수소이온 사이에 있어서 평형을 유지하게 된다. palladium(Pd)이나 iridium(Ir)도 사용이 가능하지만 가장 유용한 전극은 platinum(Pt)이다.



식 (2.6)의 전극에서 수소가스의 부분압  $p_{\text{H}_2}$ 이 일 때, 반쪽셀의 표준전위  $E^0$ 는 모든 온도에서 zero가 되고, 표준상태에서  $p_{\text{H}_2} = 1$ 이므로 식 (2.7)이 된다.

$$E_H = E_H^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H}{\sqrt{p_{H_2}}} \dots\dots\dots(2.6)$$

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln a_H \dots\dots\dots(2.7)$$

식 (2.7)을 보면, 수소전극 포텐셜은 용액의 proton의 activity( $a_H$ )의 함수이다. 이 전극은 anhydrous media(무수의 매개체)에 있어서 재현성 있는 포텐셜을 나타낸다. 예를 들면, 여러 수용액과 부분적 수용액에서 뿐만 아니라 빙초산과 무수 아세트산에서 그러하다. 그러나 수소전극 포텐셜의 안정성과 재현성에 있어서 proton의 activity ( $a_H$ )는 이러한 매개체에 대해서 일정한 값을 가진다[18]. 전극표면에서 평형에 참여하는 proton이 자유롭거나, 용매나 용액의 종과 함께 존재하는지는 중요하지 않다. Hickling과 Salt는 가역적 수소전극의 메카니즘을 그림으로 제시하였는데[19], 전극의 접촉표면은 에너지 장벽을 제거하고,  $H_2 \rightleftharpoons 2H$  과정에 대해서 수소평형압력을 유지시키며 수소전극을 가역적으로 만든다. 전극의 표면이 수소원자들의 결합에 대해 촉매역할이 약할 경우 수소원자의 평형압력은 유지되지 않을 것이다. 이 반응은  $H \rightleftharpoons H^+$  로 나타내어지며 수소과전압에 대한 원인이 되는 속도결정단계라 할 수 있다.

일반적인 실험에서 수소가스 부분압은 정확히 1기압이 아니며, 식 (2)에서 보여주듯이 가스분압이 증가함에 따라 전극 포텐셜은 음의 방향으로 증가한다. 가스분압에 따른 EMF(기전력)이 변하기 때문에 수정이 필요하고,  $p_{H_2}$  mm와 760mm의 부분압을 가진 두 수소전극을 같은 용액에 담겼을 때, 각각의 전극반응은 식(2.5)와 열역학적 과정에 의해 식 (2.8)과 같이 쓸 수 있다.

$$H_2(g, 760mm) = H_2(g, p_{H_2} mm) \dots\dots\dots(2.8)$$

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{760}{p_{H_2}} \dots\dots\dots(2.9)$$

두 전극 사이에 있어서 발생하는 전압차는 식 (2.9)와 같이 나타낼 수 있다. 수소전극이 가지는 반쪽셀로서의 전위값은 0 mV이고, 그림 2.5는 SHE를 기준으로 다음에 설명되는 Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(Calomel) 기준전극과 Ag/AgCl 기준전극의 전위값을 나타낸다.

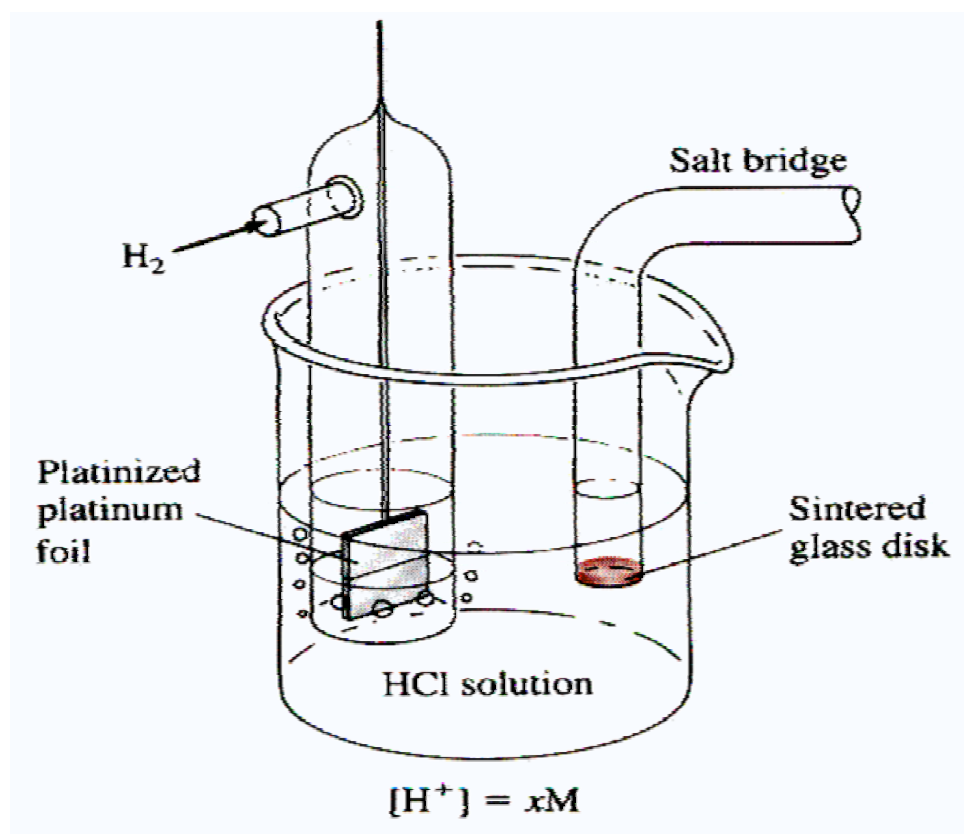


Fig 2.4 Hydrogen electrode.

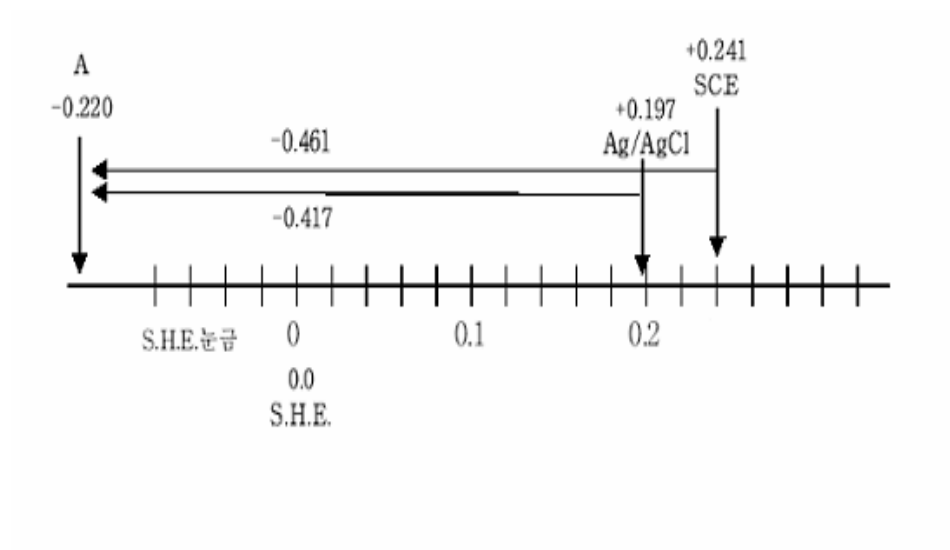


Fig 2.5 Potential of electrodes.

## 2.2.2 Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(Calomel) 기준전극

칼로멜 기준전극은 염화수은(Hg<sup>2</sup>Cl<sub>2</sub>)(calomel)으로 포화되고 일정한 염화칼륨을 포함하는 용액에 수은을 넣어서 만든다. 칼로멜전극은 Hg, Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(calomel),Cl<sup>-</sup>로 구성되는데 이러한 칼로멜 반쪽-전지는 식 (2.10)과 같이 나타낼 수 있다.

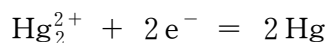


수은(Hg)표면위의 칼로멜과 함께 염화수용액이 채워진다. 온도변화에도 불구하고 고체상태의 칼로멜이 존재하게 되는데, 이러한 칼로멜전극은 염화칼륨(KCl) 수용액의 농도에 따라 크게 세 가지 즉, 0.1M 칼로멜 전극, 3.5M 칼로멜 전극 그리고 포화 칼로멜 전극으로 구분된다. x는 용액 중에 있는 염화칼륨의 몰농도이고, 전극의 전위는 염화이온의 농도 x에 따라 변화한다. 그리고 염다리(salt bridge)와 커넥션(connection and lead wire)을 통하여 반쪽셀이 구성되고, 이상적인 기준전극은 온도변화에 의해 큰 영향없이 일정하고 재현성있는 포텐셜을 갖게 된다. 또 이상적인 염다리는 항상 같은 값의 확산전위를 가지고, liquid junction에에 있어서 매개체가 어떤 pH값을 갖든지 전압차의 발생 없이 전류가 흐르는 도선역할을 한다. 염다리로서 사용되는 재료는 초벌구이 사기마개나 다공성 석면 또는 다공성 vycor(thirsty glass) 등이 있다. 이러한 종류의 접촉은 비교적 큰 저항(2000\_3000Ω)과 제한된 전류운반 용량을 갖고 그 반면에 누출에 의한 분석용액의 오염을 최소화할 수 있다.

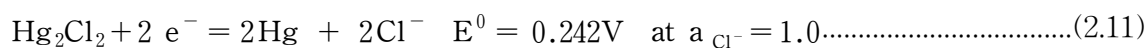
칼로멜 전극은 여러 관점에서 이러한 요구를 충족시킨다. 0.1M 칼로멜 전극은 재현성 있고, 온도의 변화에 따른 전위차(vs. SHE)의 발생이 매우 적다. 반면에 포화 칼로멜전극의 경우 EMF의 온도계수가 훨씬 크다. 즉, 포화되지 않은 칼로멜 전극보다 전위에 있어서 기준전극으로서의 오차가 더 크고 온도가 변할 때 염화칼륨의 용해도 평형에 도달하는 시간이 오래 걸리기 때문에 새로운 전위값에 도달하는 시간이 매우 오래 걸린다. 하지만 포화칼로멜전극의 이용이 더 많은데, 이것은 진한 농도의 KCl염다리 사용이 많고, 제작 등의 실험적 편의가 있기 때문이다. 그리고 25℃에서 포화 칼로멜전극의 전위는 0.2444 V이다. 그림 2.6은 Bottle형태의 고전적인 칼로멜

기준전극 반쪽셀의 모식도이다.

칼로멜전극의 전극반응을 살펴보면 다음과 같다.



-----



$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]}{[\text{Hg}]^2[\text{Cl}^-]^2} \\ &= E^0 + \frac{0.0591}{2} \log [\text{Cl}^-]^{-2} = E^0 - 0.0591 \log [\text{Cl}^-] \\ &= 0.242 - 0.0591 \log [\text{Cl}^-] \dots\dots\dots(2.12) \end{aligned}$$

KCl의 농도가 1.0 M일 경우, E= 0.280 V이고, sat'd KCl의 용액이 채워질 경우 E=0.244 V(vs. SHE)를 나타낸다. 그림 2.7은 또 다른 형태의 포화칼로멜 기준전극의 구조이다.

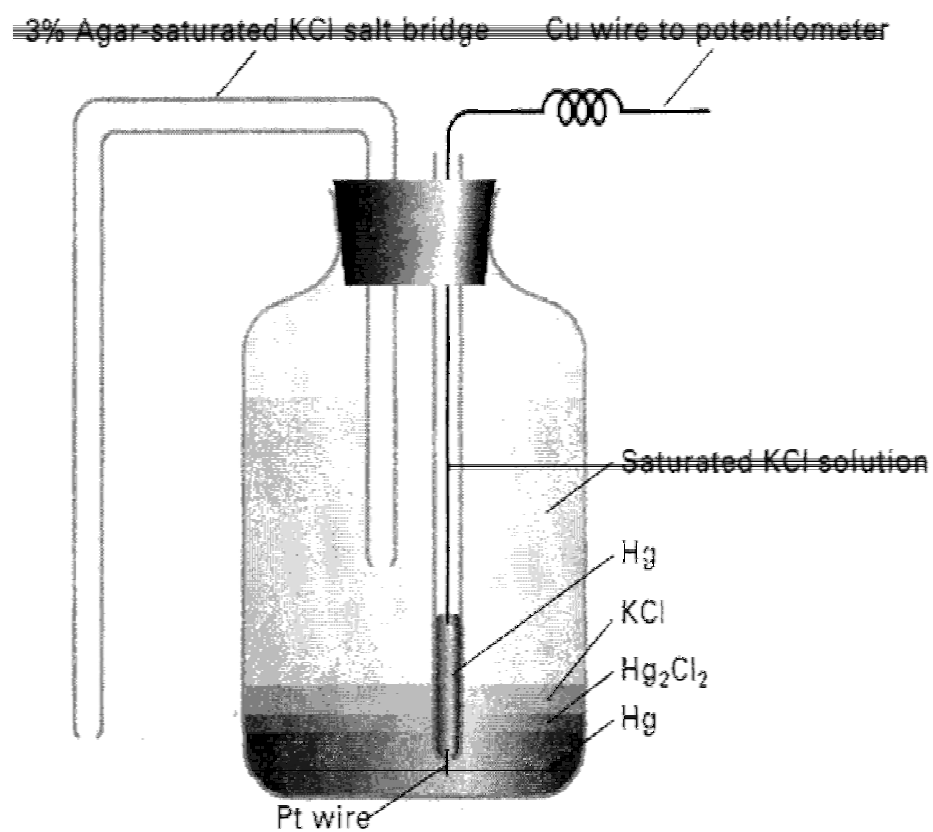


Fig 2.6 Bottle-type Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(calomel) electrode.

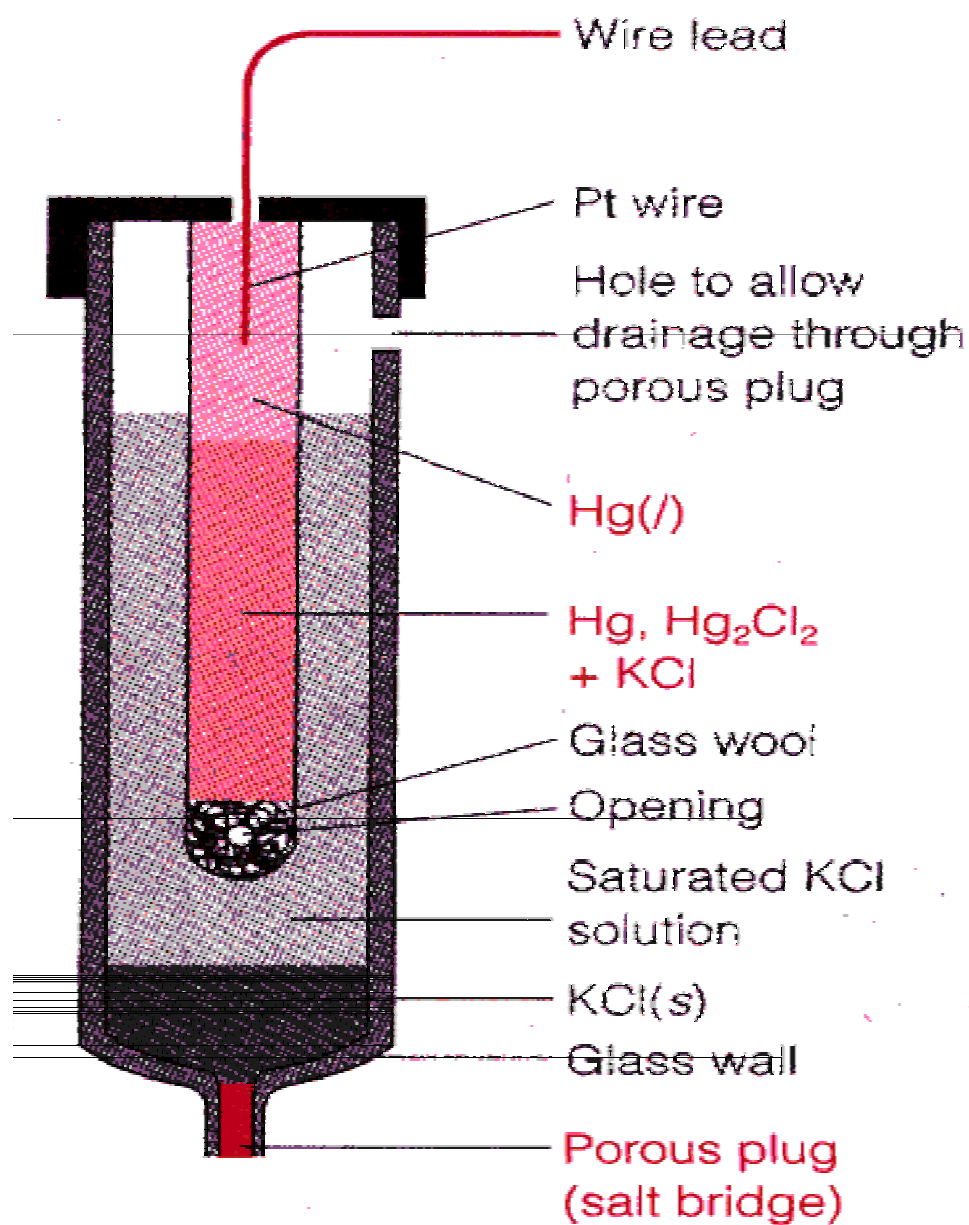
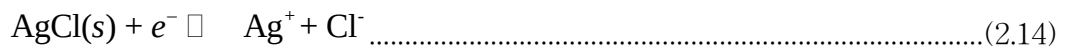
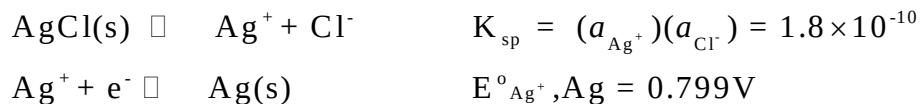
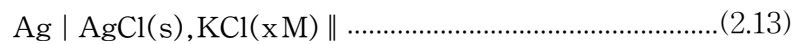


Fig 2.7 A saturated calomel reference electrode(SCE).

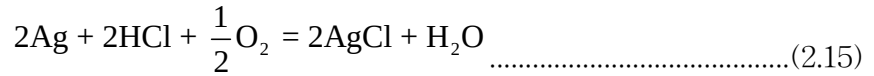
### 2.2.3 은-염화은(Ag/AgCl) 기준전극

Ag/AgCl 전극은 매우 재현성 있는 전극으로 유리전극의 내부기준전극으로 널리 이용되며 기준전극으로 가장 많이 팔리는 기준전극계이다. 이 전극은 칼로멜전극과는 달리 60℃ 이상의 온도에서 사용할 수 있는 장점이 있다. 그리고 liquid junction 없이 셀에 있어서도 자주 이용되며 열역학적 연구의 도구로서 가치가 있다[20]. 식 (2.13)은 KCl 용액이 채워진 Ag/AgCl전극의 반쪽셀을 나타내고, 그 순수 반응은 식 (2.14)와 같다.



Ag/AgCl 전극의 포텐셜은 용액의 bromide(브롬화물)에 매우 민감하고 산성용액의 용존산소량에 따라 변한다[21, 22]. Pinching과 Bates는 KCl의 불순물로서 존재하는 0.01%의 bromide는 Ag/AgCl 전극을 용액에 담겼을 때 포텐셜이 0.1~0.2mV 정도 변화 시킨다는 것을 발견하였다. 그래서 매우 순수한 염화수용액이 사용되어야 한다는 단점을 갖게 된다. 그리고 빛에 민감한 AgCl은 직사광선만 피하면 일상생활 속 빛의 강도에서는 포텐셜 값을 거의 유지한다. 하지만, 묽은 염화용액 속에 담귀두는 것보다는 변화가 크다고 할 수 있다.

공기(air)의 효과를 보면 반응식 (2.15)에서 알 수 있듯이, Cl<sup>-</sup>의 농도가 조금씩 감소하여 air-free electrode의 경우와는 달리 포텐셜이 조금씩 positive 방향으로 변하게 된다.



AgCl은 분명히 염화 수용액에 용해가 일어난다. 그럼에도 불구하고 AgCl 전극이 포화 AgCl 분말과 KCl 용액이 채워지면 기준전극으로 이용이 가능하며, 포화 Ag/AgCl 기준전극의 장시간 사용과 상용화가 가능하다.

Ag/AgCl 기준전극의 전극반응 식 (2.14)를 살펴보면,



으로, 전극전위는 다음과 같다.

$$E_{\text{ind}} = 0.222 - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-} \dots\dots\dots(2.16)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{ind}} &= E^\circ_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}} \\ &= E^\circ_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{a_{\text{Cl}^-}}{K_{\text{sp}}} \dots\dots\dots(2.17) \\ &= E^\circ_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} + \frac{2.303 RT}{F} \log K_{\text{sp}} - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

표준상태 일 경우,  $a_{\text{Cl}^-} = 1$  이므로 3M 의 KCl용액이 채워 졌을 경우의 값으로

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{AgCl, Ag}} &= E^\circ_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} + \frac{2.303 RT}{F} \log K_{\text{sp}} \\ &= 0.799 + 0.0592 \log 1.8 \times 10^{-10} = 0.222\text{V} \end{aligned}$$

$$(E_{\text{ind}} = E^\circ_{\text{AgCl, Ag}} - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{\text{Cl}^-}) \text{를 갖게 되고,}$$

1M, 포화 KCl용액이 채워졌을 경우, 각각 0.288 V, 0.197 V를 갖는다. 그림 2.8은 Ag/AgCl 기준전극의 모식도이다.

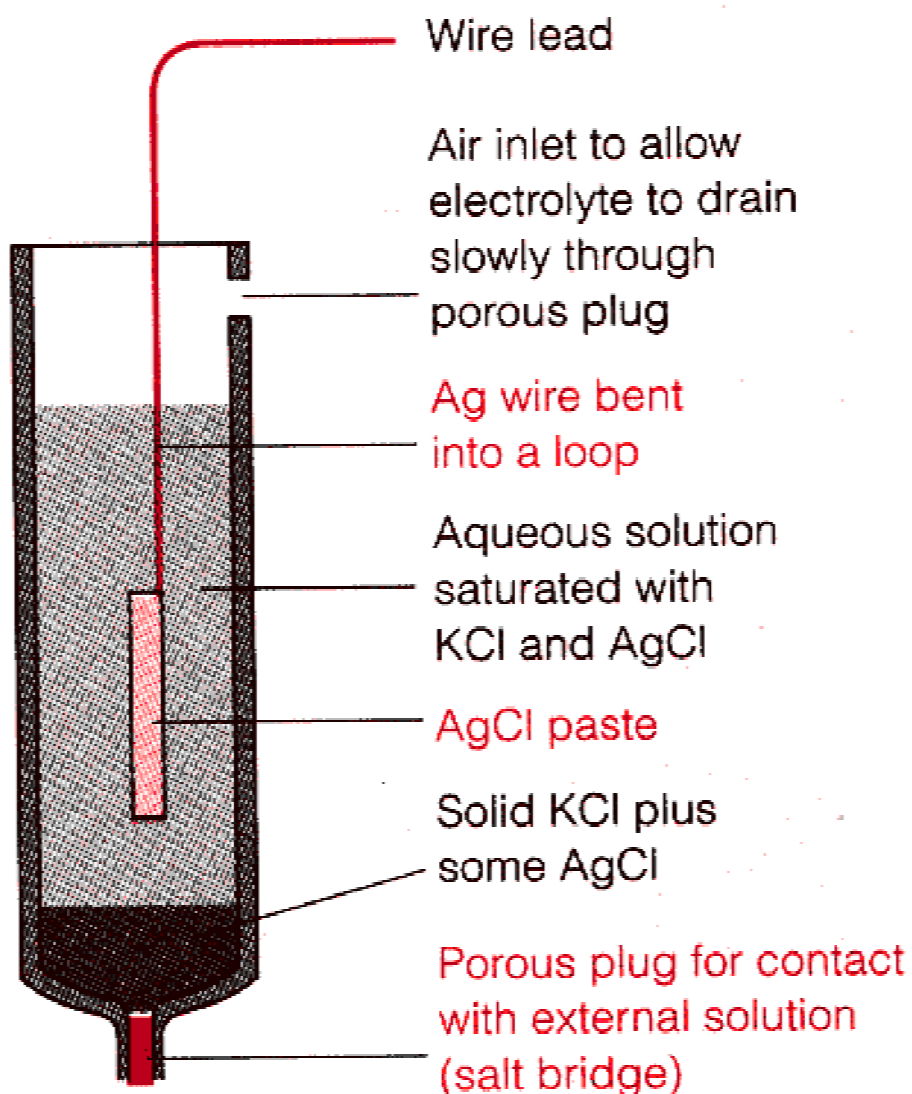


Fig 2.8 A silver-silver chloride reference electrode

## 2.3 대전극 (Counter electrode)

### 2.3.1 대전극의 의미

음극 방식은 크게 두 가지의 방법으로 나눌 수 있다. 희생양극을 이용하는 방법과 전류를 강제로 흘려주는 방법인데[15], 두 방법 모두 부식을 방지하기 위한 대상 구조물에 전자를 공급하여 구조물의 전위를 낮추는 것이 목적이다. 전자를 공급해 주는 역할이 필요하다는 의미에서 두 방식 방법 모두 양극(anode)이 필요한데 본 연구에서 제시한 삼전극 체제에서는 작동전극, 기준전극에 이어 이 양극(anode)을 대전극(counter electrode), 혹은 보조전극(Auxiliary electrode)이라 부른다. 그림 2.9에 나타난 모식도에서 알 수 있듯 대전극의 가장 큰 역할은 대상 구조물로의 안정적인 전류 공급이다.

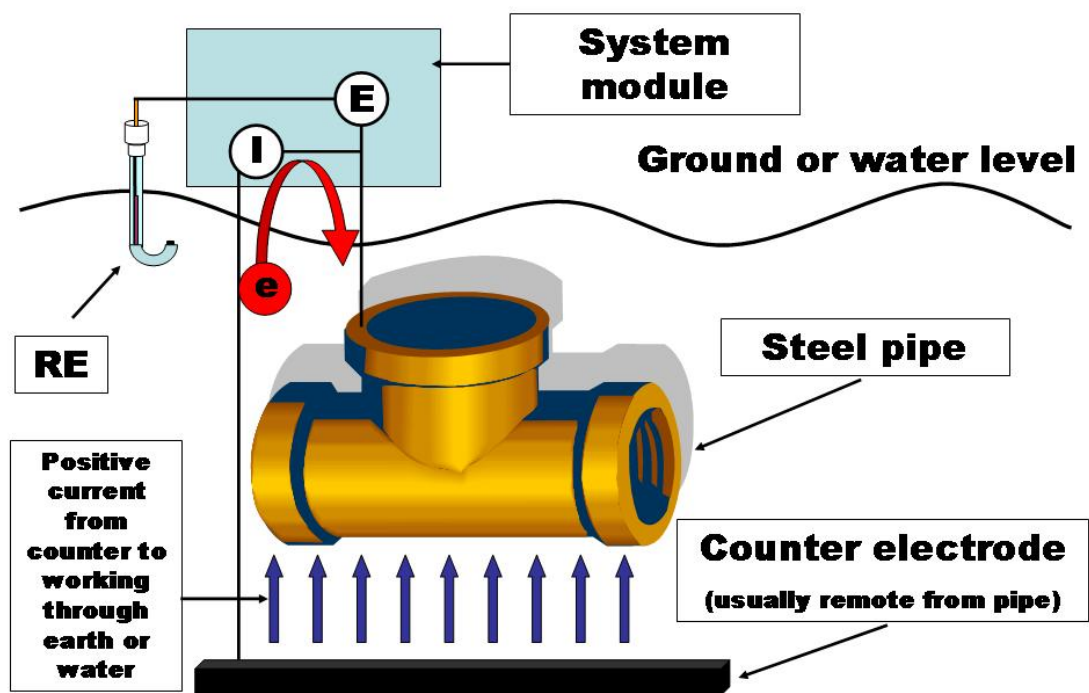


Fig 2.9 Three electrodes system applied counter electrode

### 2.3.2 대전극의 조건

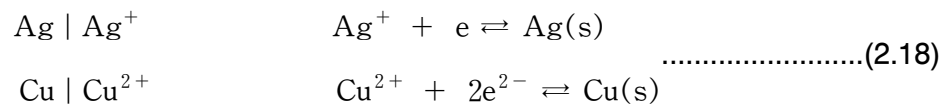
방식 대상 구조물에 전류를 공급하기 위한 대전극으로서의 역할을 수행하기 위해서는 여러 가지 조건들을 만족해야 하는데[15], 먼저 ①좋은 전기 전도도(electrical conductivity)를 가지고 있어야 한다. 전해질과의 계면에서 이온반응이 일어나면서 형성된 전자를 외부 도선을 통해 대상 구조물로 전자를 공급해야 한다. 그러므로 반응을 통해 형성된 전자의 원활한 이동은 첫째 조건이라 할 수 있다. 부식을 방지하기 위한 구조물과 같은 부식 환경에 노출되어 있기 때문에 대전극은 ②부식속도가 낮아야 한다. 부식에 의해 전극이 손상되는 일도 없어야 하지만, 설치후 전류공급의 역할을 함에 따라 희생 양극처럼 전기화학적 반응에 의해 ③소모 되거나 전해질에 녹아서는 안된다. 대전극을 땅속에 묻거나 배수관에 삽입한 형태가 되어야 하므로, ④시공 전,후 동안 받을 수 있는 압력에 견뎌낼 수 있어야 한다. 즉, 좋은 물리적 특성을 가져야 한다. 실용화를 위해서는 ⑤저가(low cost)의 재료 선택 역시 필요하다. 전류량이 아닌 전류밀도를 기준으로 하는 대전극이므로 거대 구조물을 대상으로하는 방식에 적용될 경우, ⑥높은 전류를 견딜 수 있는 재료로 선택하여야 한다. 방식 대상 구조물로의 원활한 전류 공급을 제한 하는 요소가 없어야 하는 이유에서 대전극은 ⑦표면에 산화막을 형성하여 저항으로 작용하는 물질은 배재되어야 한다.

## 2.4 지시전극(Indicator Electrode)의 종류

이상적인 지시전극은 분석이온의 활동도 변화에 빠르고 재현성있게 감응해야 한다. 어떤 지시전극도 완전히 특정 이온에만 감응하는 것은 없지만 오늘날 몇 가지는 대단히 선택적인 것을 구할 수 있게 되었다. 금속전극은 1종 전극, 2종 전극, 3종 전극 및 산화-환원 전극으로 분류할 수 있다.

### 2.4.1 제 1 종 전극 (Electrodes of the first kind)

제 1 종 전극은  $M | M^{n+}$  의 형태로 전극과 분석불질과 직접 가역반응이 일어나는 전극을 말한다. 금속전극으로부터 분리된 양이온과 직접 평형상태에 있다. 여기에는 한 가지 반응만이 포함된다. 예를 들어 은전극과 구리전극은 다음과 같이 쓸 수 있다.



은전극의 경우, 전극의 전위는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} E_{\text{ind}} &= E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 - \frac{2.303 RT}{F} \text{pAg} \\ E_{\text{ind}} &= E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 - \frac{2.303 RT}{F} \text{pCu} \dots\dots(2.19) \end{aligned}$$

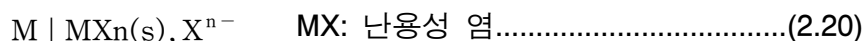
여기에서 pAg, pCu는 각 이온 활동도에 대한 음의 대수값이다.

그러므로 은전극 구리전극은 용액 중의 pAg, pCu를 직접 측정할 수 있다. 가역적으로 작용하는 다른 일반적인 금속으로는 수은, 구리, 카드뮴, 아연 및 납이 있다. 반

면에, 많은 다른 금속들은 가역적인 산화-환원반응을 나타내지 않으며 결과적으로 그들 이온들에 대하여 만족스런 지시전극으로 사용할 수 없다.

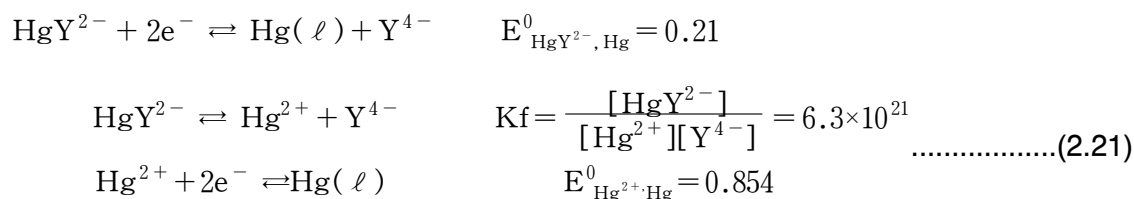
## 2.4.2 제 2 종 전극 (Electrodes of the second kind)

금속전극이 음이온에 감응하는 전극으로서 전극과 분석물질이 간접(이차)적으로 감응하는 경우 제 2 종 전극이라고 한다. 즉, 금속이온이 침전이나 안정한 착물이온을 형성하는 음이온의 활동도에 감응할 수 있다. 제 2 종 전극을 식 (2.20)으로 나타낼 수 있다.



가장 대표적인 전극으로는  $H_2/H_2Cl_2$  (calomel)전극과  $Ag/AgCl$  전극을 들 수 있다. 은전극은 할로젠이나 할로젠과 유사한 음이온에 대한 2종 전극으로 이용될 수 있다. 따라서 염화이온을 측정하려면 염화은으로 분석용액을 포화시켜야 한다.

$Hg | HgY^{2-}, Y^{4-}(x M)$  형태의 전극의 경우, 다음과 같은 전극반응식 (2.21)로 나타낼 수 있다.



이에 대한 Nernst식은 식 (2.22)과 같다.

$$E_{ind} = E^0_{HgY^{2-}, Hg} - \frac{2.303RT}{nF} \log a_{Y^{4-}} \dots\dots\dots (2.22)$$

$$\begin{aligned}
E_{\text{ind}} &= E_{\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}}^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{1}{a_{\text{Hg}^{2+}}} \\
&= E_{\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}}^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{a_{\text{HgY}^{2-}}}{K_f a_{\text{Y}^{4-}}} \quad \dots\dots\dots(2.22a) \\
&= E_{\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}}^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{a_{\text{HgY}^{2-}}}{K_f} + \frac{2.303RT}{nF} \log a_{\text{Y}^{4-}}
\end{aligned}$$

이러한 전극계를 만드는 데는 분석용액에 처음에  $\text{HgY}^{2-}$ 를 약간 넣어야 한다. 이 착물은 매우 안정하다( $\text{HgY}^{2-}$ 의  $K_f = 6.3 \times 10^{21}$ ).  $\text{Hg}^{2+}$ 로 해리되는 농도가 적기 때문에  $\text{Y}^{4-}$ 의 넓은 농도영역에 대하여 착물의 농도는 사실상 일정하게 유지된다. 앞에 설명한 전위 식은 식(2.22b)과 같은 형태로 고쳐 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned}
E_{\text{ind}} &= K - \frac{0.0592}{2} \log a_{\text{Y}^{4-}} \\
&= K + \frac{0.0592}{2} \text{pY} \quad \dots\dots\dots(2.22b)
\end{aligned}$$

표준상태에서  $a_{\text{Y}^{4-}} = 0$ ,  $a_{\text{HgY}^{2-}} = 1.0$  이므로 전극의 전위는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
E_{\text{ind}} &= E_{\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}}^0 + \frac{0.0592}{2} \log k_f \quad \dots\dots\dots(2.22c) \\
&= 0.854 + \frac{0.0592}{2} \log 6.3 \times 10^{21} = 0.21 \text{ V}
\end{aligned}$$

$$E_{\text{HgY}^{2-}, \text{Hg}}^0 = E_{\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}}^0 + \frac{0.0592}{2} \log K_f \quad \dots\dots\dots(2.23)$$

이러한 제 2종 전극은 EDTA 적정법의 당량점 결정에 유용하게 쓰인다.

### 2.4.3 제 3 종 전극 (Electrodes of the third kind)

금속전극은 어떤 경우에는 다른 양이온에 감응할 수 있다. 이 경우 그것은 제 3 종 전극이 된다. 한 예로서, 수은전극은 칼슘을 함유하는 용액의 pCa를 측정하는 데 사용된다. 실제분석에서 Hg지시전극으로 EDTA를 분석할때 소량의  $\text{Hg(II)-EDTA}$  분

석용액에 첨가하는데, Hg(II)EDTA착물은 안정도상수가 아주 크므로 EDTA 소량의 범위내에서 농도가 일정하다. 따라서 식 (2.22b)으로부터 전극의 전위값 식 (2.25)를 얻는다.

$$K = E^0_{\text{HgY}^{2-}, \text{Hg}} - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{1}{a_{\text{HgY}^{2-}}} \dots\dots\dots(2.24)$$

$$E_{\text{ind}} = K - \frac{2.303RT}{nF} \log a_{\text{Y}^{4-}} \dots\dots\dots(2.25)$$

( K : 실험시 검량 )

여기에 만약 칼슘 EDTA 착물의 작은 부피의 용액을 더 넣으면 새로운 평형이 이루어진다. 만약 분석용액과 표준용액 중에 일정한 농도의  $\text{CaY}^{2-}$ 가 존재하면 식 (2.26)과 같이 된다.

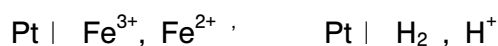
$$E_{\text{ind}} = K' - \frac{0.0592}{2} \text{pCa} \quad K' = K - \frac{0.0592}{2} \log \frac{a_{\text{CaY}^{2-}}}{K_f} \dots\dots\dots(2.26)$$

따라서 수은전극은 칼슘이온에 대한 3종 전극이 된다.

#### 2.4.4 금속 산화-환원전극 (Metallic Redox Electrode)

금속 산화-환원전극이란, 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd) 또는 불활성 금속(inert metal)들로 만들어진 전극들을 말한다. 이 전극은 산화-환원반응에 무관하며 단지 전자를 이동해주는 역할만 한다. 따라서 불활성 전극(inert electrode) 이라고도 한다. 그리고  $\text{Pt} \mid \text{M}^{a+}, \text{M}^{(a-n)+}$  형태를 띈다.

예를 들면,



$$\text{M}^{a+} + ne^- = \text{M}^{(a-n)+} \dots\dots\dots(2.27)$$

식 (2.27)의 식으로 부터의 전극 전위는 식 (2.28)과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_{\text{ind}} = E_{M^{a+}, M^{(a-n)+}}^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{a_{M^{(a-n)+}}}{a_{M^{a+}}} \dots\dots\dots (2.28)$$

## 2.5 유리 전극과 pH 감응 원리

### 2.5.1 유리전극의 발견과 pH 측정

유리전극은  $H^+$  이온의 농도를 넓은 범위에서 측정할 수 있는 지시전극으로서 매우 유용하게 사용된다. 산화, 환원물질에 있어서 영향을 받지 않고 중금속에 의해서도 오염되지 않고, 수용액과 비수용액에서도 작동하여 실용적인 pH 측정에 있어서 가장 이상적인 전극으로 여겨진다. 1906년 초기 Cremer 와 Haber에 의해 농도가 다른 두  $H^+$  용액의 특수 유리막(glass membrane) 사이에서 potential 형성되는 것을 발견되었다[17, 18]. 이후,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $F^-$  및  $NO_3^-$  등 많은 이온에 감응하는 전극 개발이 개발되었다. 그림 2.10은 처음 유리전극막에서의 포텐셜 발견의 모식도이다[19].

이온 선택성 막전극의 성질을 살펴보면, 최소 용해도는 분석물질 용액에서 막의 용해도가 거의 0에 접근해야 한다. 대부분 membrane은 거대분자 또는 silica glass, 고분자수지와 같은 분자화합체 및 AgCl와 같은 불용성 무기 이온 화합물로 형성된다. 그리고 전기전도도는 작지만 전기전도성을 나타내어야 하고, 일반적으로 전도도는 막 내부에 전하를 띤 이온의 이동에 의하여 일어난다. 분석물질과 선택적 반응성에 있어서 막의 내부에 포함된 어떤 물질 종이 분석물질과 선택적으로 결합할수 있어야 하고, 이러한 결합은 이온교환, 결정화, 착물형성으로 이루어진다[20]. 이러한 특성의 이온 선택성 막전극(ISE) 중 pH 측정에 대한 유리막전극을 이용한 pH 측정 시스템의 모식도를 살펴보면 그림 2.11과 같다. 그림 2.12는 bulb형태의 유리전극을 나타내는데, 내부는 KCl용액이나 HCl용액으로 채워지고, 내부기준전극으로 Ag/AgCl 전극이 사용된다.

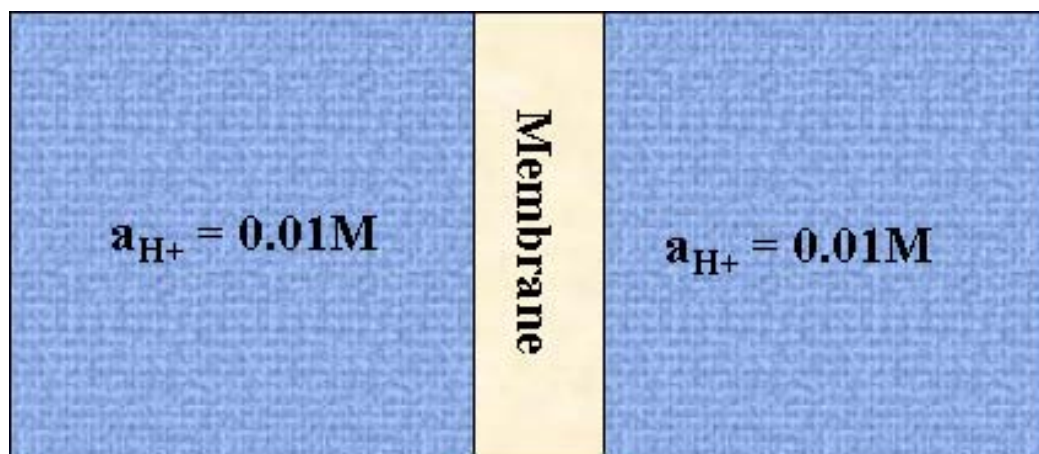


Fig 2.10 Discovery of potential between differently concentrated two  $H^+$  solutions

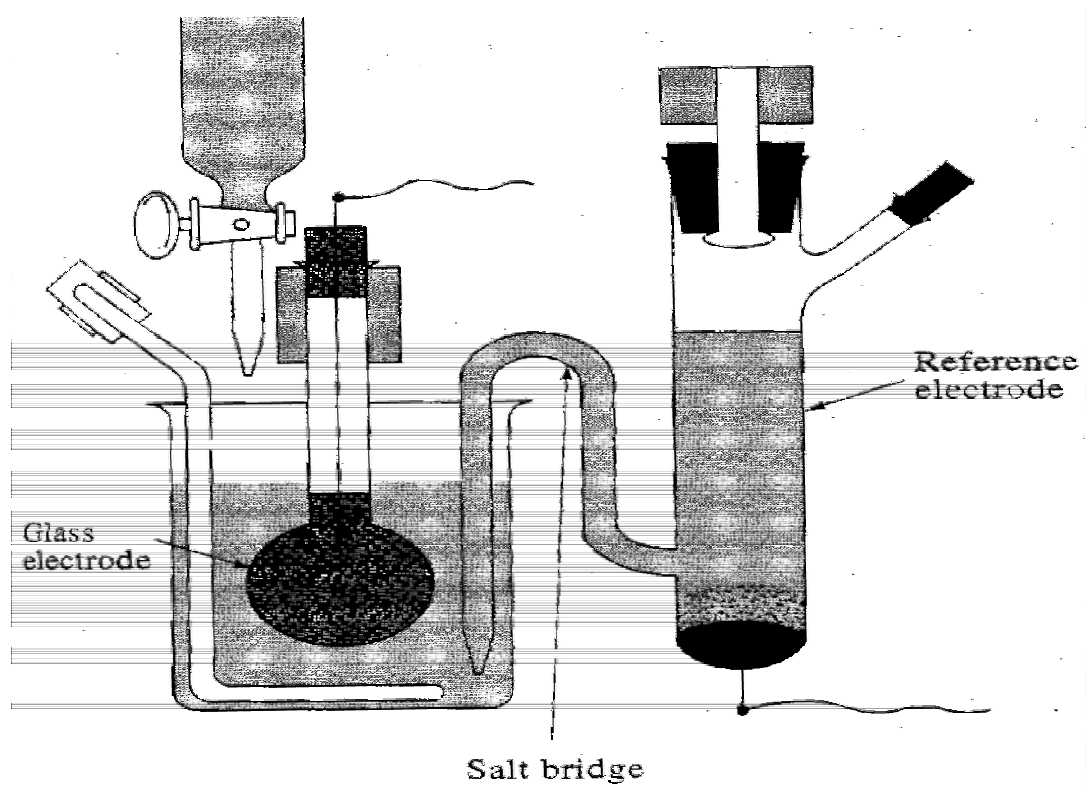


Fig 2.11. An glass/calomel electrode system for measuring pH

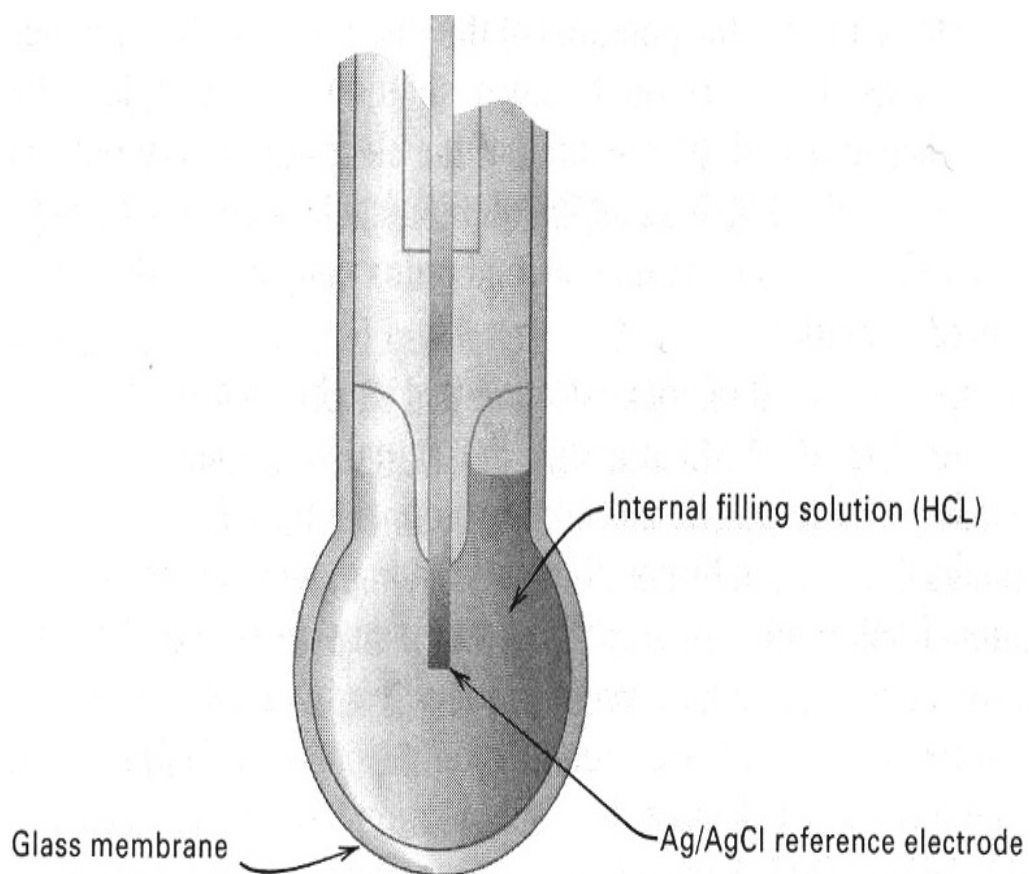


Fig 2.12 Glass membrane electrode for pH measurement

## 2.5.2 pH센서의 작동원리

유리전극 포텐셜(Membrane Potential)을 측정하기 위해서 측정하고자 하는 분석용액에 담구면, pH에 따라 유리막(glass membrane)의 내부와 외부 표면 사이에 포텐셜 차가 발생하고, 이 때 전극에서는 네 종류의 전위가 형성된다. 복합전극에서의 두 기준전극 포텐셜 즉, 유리전극의 Ag/AgCl 내부기준전극과 기준전극에서 발생하는, 고정된 전위값의 포텐셜 각각  $E_{ref1}$ ,  $E_{ref}$ , 기준전극의 tip부분의 Salt bridge 면에 형성되는 potential  $E_j$ , 유리막의 외부와 내부에  $H^+$ 의 농도에 의해 형성되는 Boundary potential( $E_b$  막경계전위:  $E_1$ 과  $E_2$  사이)가 형성된다. 그리고 Hydrated membrane 내의  $H^+$ 가 dry membrane으로 확산할 때 dry membrane 내의  $Na^+$ (or  $Li^+$ )이온의 확산 속도 차이로 발생하는 확산 전위 (Diffusion potential,  $E_d$ )가 있는데, 이 확산전위는 양쪽 막에서 동시에 생기고 방향이 서로 반대이므로 상쇄되어  $E_d = 0$ 가 된다. 그리고 유리막의 비대칭(제조당시 불균형, 사용중 부식 훼손)에 의해 형성 되는 포텐셜로 비대칭전위(Asymmetry Potentntial:  $E_{asy}$ )가 있다[20].

그림 2.13은 복합전극을 표현한 것인데, 막 경계전위는  $E_1$ 과  $E_2$ 의 차로 식 (2.29)로 나타낼 수 있다.

$$E_b = E_1 - E_2 \dots\dots\dots(2.29)$$

$E_1$  : 외부용액  $H^+$  와 Gel 사이 접촉면에서 생긴 전위

$E_2$  : 내부용액  $H^+$  와 Gel 사이 접촉면에서 생긴 전위

식 (2.29)의  $E_1$ 과  $E_2$ 는 Nernst식에 의하여 각 계면에 있는 수소이온의 활동도와외의 관계를 나타낼 수 있다.

$$E_1 = k_1' - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{a_{H^+ext}}{a_{H^+ext}} \dots\dots\dots(2.30)$$

$$E_2 = k_2' - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{a_{H^+int}}{a_{H^+int}} \dots\dots\dots(2.31)$$

$a_{H^+ext}(a_1)$  and  $a_{H^+int}(a_2)$  : 유리막 양쪽의  $H^+$  의 활동도

$a'_{H^+ext}(a_1)$  and  $a'_{H^+int}(a_2)$  : 두 용액이 접하고 있는 Gel층의  $H^+$  의 활동도

$$E_b = k_1' - k_2' - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{a'_{H^+ext} \cdot a_{H^+int}}{a_{H^+ext} \cdot a'_{H^+int}}$$

$$(a_{H^+int} = \text{constant}, \quad a'_{H^+ext} = a'_{H^+int})$$

$$E_{glass} = E_b + E_d + E_{asy} + E_{ref}(Ag/AgCl.Cl^-)$$

$$E_{asy}, E_{ref}(Ag/AgCl.Cl^-) : \text{constant}, \quad E_d = 0$$

경계전위는 막의 양쪽에 있는 용액의 수소이온 활동도에 따라 결정된다. 유리 pH 전극에서 내부용액  $a_{H^+int}$ 가 일정하므로 식 (2.32)로 나타낼 수 있다.

$$\therefore E_{ind} = E_{glass} = E_b = k + \frac{2.303RT}{F} \log a_{H^+ext} \dots \dots \dots (2.32)$$

즉,  $E_{glass} = k - 0.0592pH$  가 된다.  $k$  : pH 측정시 검량(표준 pH 용액)

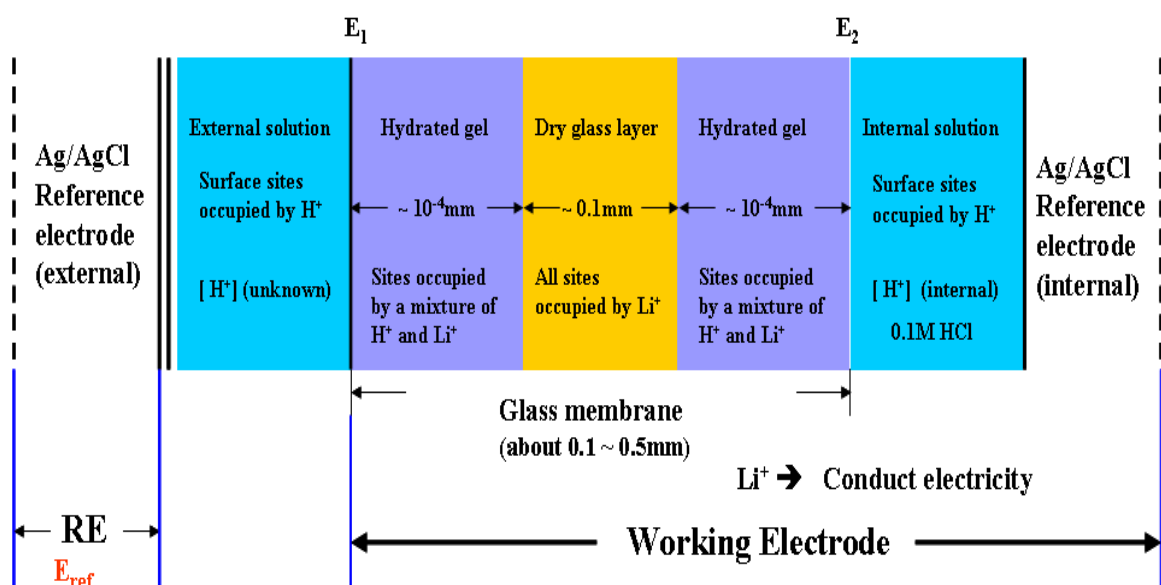


Fig 2.13 Potential profiles across a glass membrane from the analyte solution to the internal reference solution.

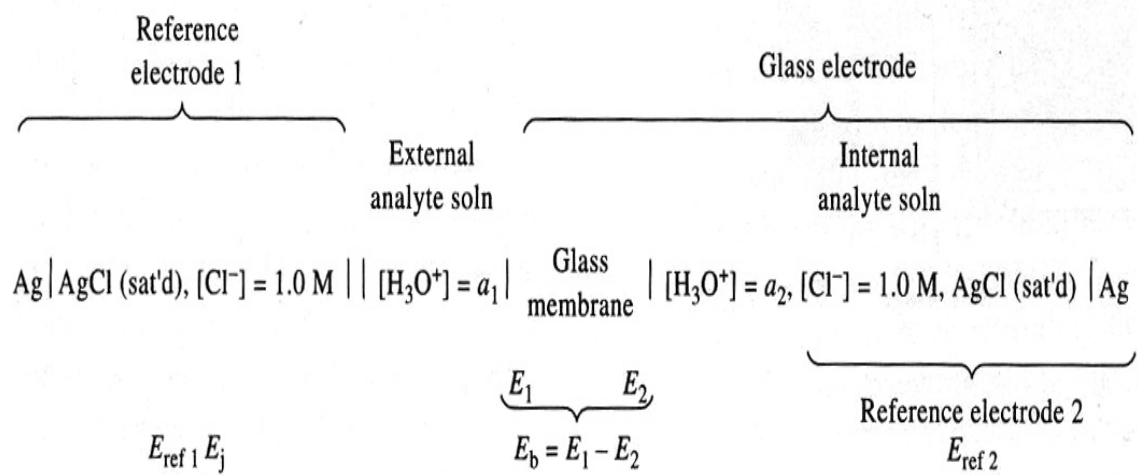


Fig 2.14 Diagram of a cell for measurement of pH

### 2.5.3 Glass Electrode의 조성, 구조 및 특성

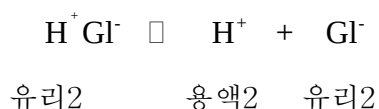
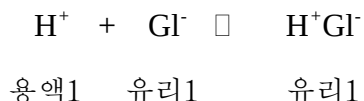
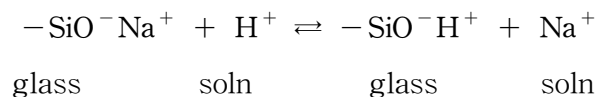
유리전극은 많은 수의 요구를 충족해야만 한다. 강산성 및 강알칼리성 용액에 있어서 pH 에 따른 오차가 적으면서 감도가 높아야만 하고, 제작할 때 낮은 녹는점(m.p) 가지며 pH 감응전극으로서 화학적으로 그리고 물리적으로 견고해야 한다. 그리고 낮은 저항을 가져야 하기 때문에 유리전극은 너무 두꺼워서 안 되며, pH에 반응하기 위해서 유리bulb 수화가 잘 되어야 하는 등의 높은 hygroscopicity를 가져야만 하는 동시에, 낮은 asymmetry potential(비대칭 포텐셜)을 가져야한다. 이러한 모든 요구들은 유리전극의 조성과 제작에 있어서의 적절한 조합이 필요하다.

외부 유리표면은 측정용액에 담구어졌을 때 이온교환반응을 일으킨다. 유리의 구조는 이온교환을 하기 위한 음이온 site들을 유지해야 하는데, 이러한 특성을 갖기 위해서 유리전극 조성은 50% 보다 훨씬 많은 양의  $\text{SiO}_2$ (silica)로 이루어져야 하고, 전극의 안정성, 전기전도도 및  $\text{Na}^+$  오차는 다소 유리성분의 이온적 특성에 의존한다. 유리전극으로 많이 사용하는 것은 Corning 015 glass 인데 주성분은 Sodium silicate, 22%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6%  $\text{CaO}$  및 72%  $\text{SiO}_2$  이고, pH 9까지  $\text{H}^+$ 에 감응하며 pH 9 이상에서  $\text{Na}^+$ 과 같은 1가 양이온에 대해서 일부 감응하는 특성을 지닌다. 표 1은 상용화된 유리의 pH 감지 특성을 나타내는 자료이다[19].

유리의 조성은 보통 알칼리금속, 2가나 3가 금속과  $\text{SiO}_2$ 로 이루어지는데, pH 반응성과 저항 등에 사용범위와 목적에 따라 달리할 수 있다. 표 2는 전형적인 유리전극의 조성을 나타낸다.

Silicate glass 구조를 살펴 보면, 그림 2.15에서 보는 바와 같이 각 Si 원자 지면의 평면으로 3개의 O와 지면의 위 또는 아래에 1개의 다른 산소와 결합한 3차원적 구조  $\text{SiO}_4^{4-}$  망사구조를 지닌다. 이 구조의 내부에는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ 와 같은 1가의 양이온 채워져서 전기적으로 중성을 이룬다. 이 양이온들은 격자내에서 이동하여 전기전도를 나타낸다. 이 때, 유리막은 표면이 수화(hydration) 되어야 pH에 감응할 수 있고, 수화유리막은  $\text{H}^+$  와 유리막내의 양이온( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ )과 이온교환이 일어난다. 유리막의 조성을 변화시킴으로 다른 양이온에 선택적으로 전위를 형성하고, 유리에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 가 들어가면 알칼리 이온에 감응하며 2가 이온이나 3가 이온은 결합이 강하여 교환이 일

어나지 않는다. 이온교환반응은 다음과 같이 일어난다.



이 과정의 평형상수는 매우 커서 수화된 유리막의 표면은 거의  $\text{H}^+\text{Gl}^-$ 로 이루어져 있다. 진한 알칼리용액에서는 예외인데, 이 경우에는 수소이온 농도가 매우 적고 나트륨이온 농도가 크므로 많은 자리를 나트륨이온이 차지하게 된다. 위 식에서 1은 유리와 분석용액 사이의 경계면을 나타내고 2는 내부용액과 유리 사이의 접촉면을 나타낸다. 이들 두 평형반응의 위치는 막 양쪽 용액의 수소이온 활동도에 의하여 결정된다. 더 많은 해리가 일어나는 표면은 해리가 적게 일어나는 표면에 대해서 음성을 가질 것이다. 그러므로 막경계전위  $E_b$ 는 막의 양쪽 용액의 수소이온 활동도의 차이에 의존하는 값을 나타낼 것이다. 이 전위차는 막전극의 전위차법 pH측정의 분석 파라미터로 사용된다.

| Glass                            | Water sorbed<br>(mg cm <sup>-3</sup> ) | pH response<br>(mV/pH unit) |
|----------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|
| Corning 015                      | 358                                    | 59                          |
| Dish                             | 88                                     | 58                          |
| American Ceramic Society<br>No.1 | 40                                     | 57                          |
| Window                           | 39                                     | 56                          |
| Electric hygrometer              | 39                                     | 56                          |
| Blue bottle                      | 30                                     | 54                          |
| BSC 517                          | 5.5                                    | 43                          |
| F 620                            | 4.8                                    | 39                          |
| Ba C 572                         | 2.2                                    | 33                          |
| Pyrex                            | 1.8                                    | 18                          |

Table 2.3 Hygroscopicity and pH response of 10 types of glass

| Electrode<br>pH range | Alkali metal(s)<br>17-32%            |                   | Rare earth<br>or alkali earth metal(s)<br>3-16% |                                | Silicon<br>dioxide<br>60-75% |
|-----------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
|                       | Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O | Cs <sub>2</sub> O | BaO                                             | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub>             |
| 0-14                  | 28                                   | 2                 | 5                                               | 2                              | 63                           |
| 0-11                  | 25                                   |                   | 7                                               |                                | 68                           |
| 0-14                  | 28                                   | 3                 |                                                 | 4                              | 65                           |

Table 2.4 Typical glass composition

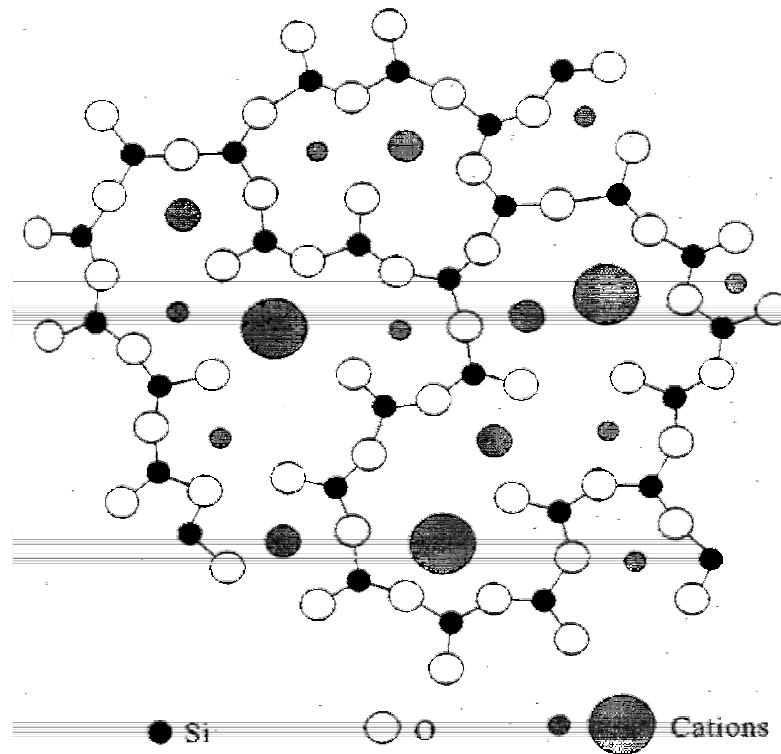


Fig 2.15 Cross-sectional view of a silicate glass structure.

## 제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

### 3.1 부식방지 시스템의 구성 및 측정

#### 3.1.1 기준전극(reference electrode)의 제작

서론에서 밝힌 바와 같이 본 연구의 목적 달성을 위해 기준전극의 역할은 가장 중요하다고 할 수 있다. 기준전극의 제작방법은 무엇보다 중요하고, 자세히 다룰 필요성이 있다고 판단하여, 다음에 나올 3.2절에서 보다 자세하게 설명하였다. 3.2절에서 제시된 바와 같이 J-type 형태의 기준전극을 제작하여 보관액에 보관하였다. 이때 기준전극 내부의 충전용액이 외부로 확산되어 나가는 것을 방지하기 위해 보관액의 염소이온 농도는 충전용액의 염소이온 농도와 같은 3M KCl 용액을 사용하였고[7], 충전용액 자체가 빠져나가는 현상을 막기위해 기준전극 내부에 포함된 충전용액의 수위와 보관액의 수위가 같도록 하였다.

그림 3.1에 J-type 기준전극이 완성된 상태의 모식도를 나타내었다. 기준전극의 수명에 영향을 미치는 요소는 다양하다[7]. 대표적인 예로, 기준전극 내부에 충전된 용액의 염소이온 농도가 감소함에 따라 기준전극의 전극전위가 양으로 증가하는 현상을 들 수 있는데, 이온 농도의 감소를 유발하는 요소 중에서 중력에 의해 salt bridge를 통해 빠져나가는 이온을 차단하기 위해, 기존의 기준전극에서 그 구조에만 변화를 주었다.

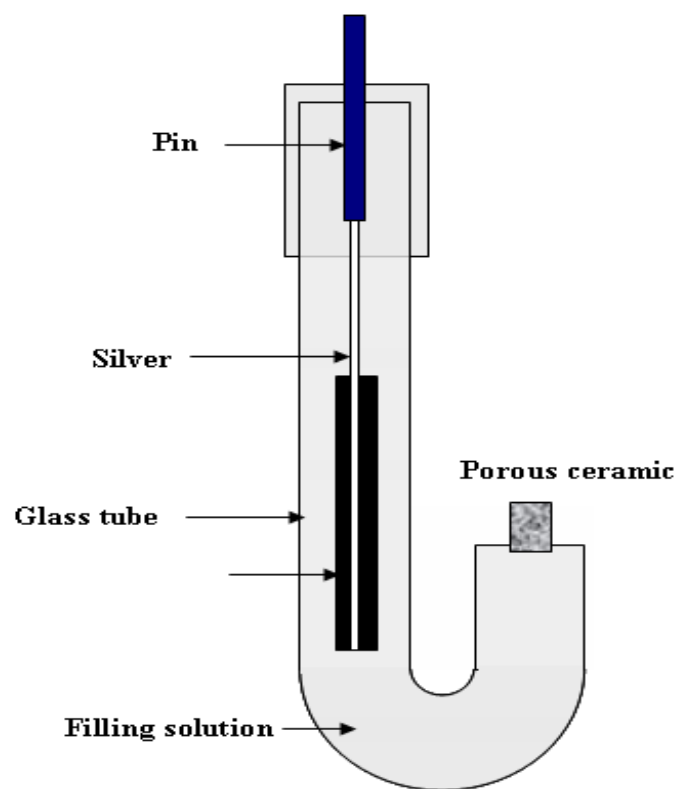


Fig 3.1 Schematic structure of J-type Ag/AgCl reference electrode

### 3.1.2 대전극(counter electrode)의 제작

방식 대상 금속에 전류를 흘려주는 역할을 하는 대전극의 제작을 위해 먼저 구리선과 스텐레스 스틸선, 백금선, 그리고 흑연 벌크를 준비하였고 대전극의 면적 효과를 알아보기 위해 각각의 대전극은 그 표면적이 다르게 제작 되었다. 방식실험 중에 삼상계면(Tree phase interface)에서 일어날 수 있는 부식을 감안하여 그 주위에는 sealing Tape을 이용하여 전기화학적 반응을 차단하였다. 실험에 앞서 대전극에서 이미 진행된 부식을 제거하고, 사전에 일어날 수 있는 산화막 형성을 방지하기 위해 시편을 연마하고 아세톤과 에탄올에서 세척한 후 염산이 포함된 산세용액에서 활성화 작업을 하였다.

### 3.1.3 작동전극(working electrode)의 제작

방식 대상 금속인 작동전극(시편)으로는 대부분의 금속이 적용 가능하지만, 가장 흔히 구할 수 있는 대못으로 결정하였다. 대표적인 저순도, 저가의 카본스틸(carbon steel)인 대못은 실제 건축구조물에 사용되고 있는 금속들과 그 성분이 유사하며, 실험을 통해 방식 특성 및 효과를 단시간에 확인할 수 있다는 장점이 있다. 실험이 끝난 후에 이어질 부식속도 계산의 편의를 위해 같은 질량을 갖도록 시편을 연마하였고, 표면적의 계산 오차를 최소화하기 위해 전해질에 잠긴 면적이 같도록 위치를 조정, 고정하였다. 작동전극 역시 삼상계면에서 일어날 수 있는 부식을 방지하기 위해 sealing Tape을 이용하여 부식을 차단하였고 표면의 활성화와 이미 형성되어 있을 수 있는 산화피막의 제거를 위해 polishing과 아세톤, 에탄올 세척 및 산처리(산세)를 수행하였다. SS400 평철은 실제 건설 환경에서 가장 많이 쓰이는 구조재료이다. 처음에 시도하였던 대못을 대체하여, 대표적인 탄소강인 SS400 평철을 이용하였기 때문에 좀 더 현실에 맞는 실험을 할 수 있었다.

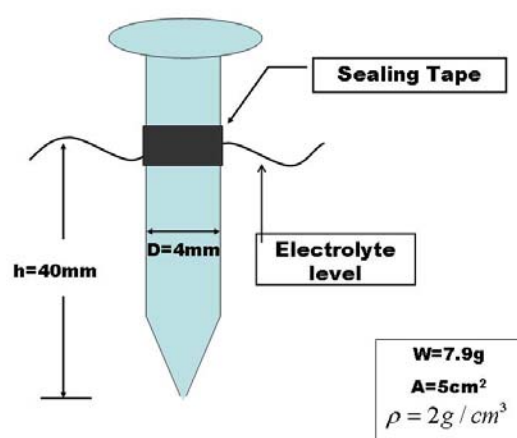


Fig 3.2 Specification of working electrode(big nail).

### 3.1.4 부식방지 시스템의 구성

그림 3.3에 나타난 바와 같이 Potentiostat/Galvanostat을 이용하여 기준전극과 대전극, 그리고 작동전극을 연결하여 회로를 구성하였다. 실제 현장으로의 적용을 위해 그림 3.4와 같은, 적은 비용으로 만들 수 있는 회로[23]를 이용하여 시스템을 꾸려야 하지만, 정확한 방식전위와 정밀한 전류의 거동을 확인하기 위해 Autolab社의 Potentiostat/Galvanostat(P/G)을 이용하였다.

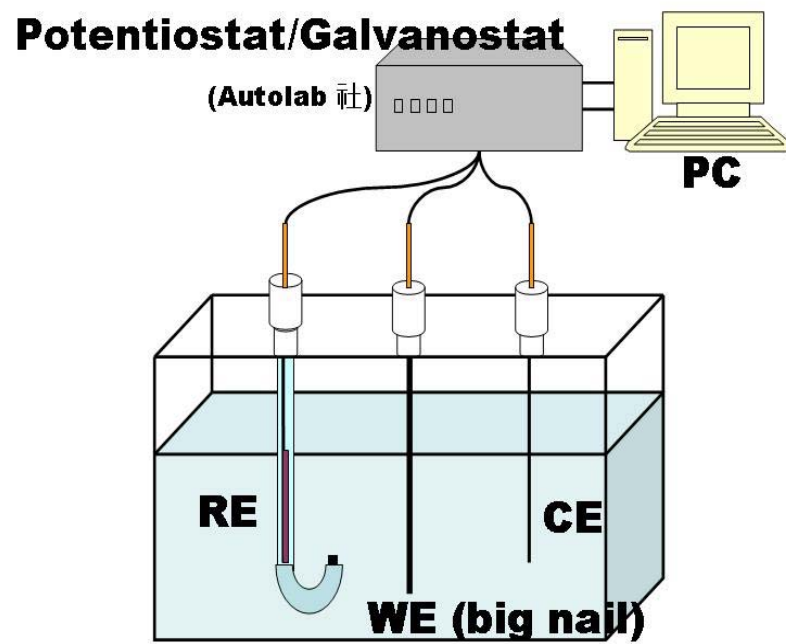


Fig 3.3 Experimental composition of corrosion protection system.

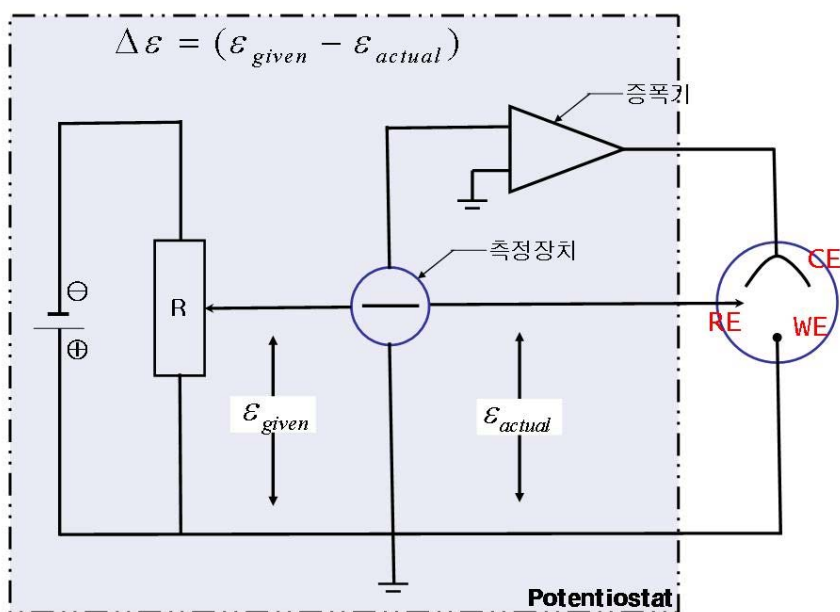


Fig 3.4 Informal circuit of potentiostat

### 3.1.5 부식방지 시스템의 측정

그림 3.3과 같이 시스템의 구성을 마친 후 그림 3.5의 순서로 시스템을 측정을 하였다. 최적 방식전위의 결정은 그림 3.5 (a)에 보인 질량감소법을 이용하는 방법과 (b)에서 보인 음분극곡선으로부터 구하는 방법을 보완적으로 적용하였다. 선행 실험을 통해 그림 3.6과 같이 대못의 경우 액체내부의 부식 환경에서 약 6시간이 지나면 부식정도를 사람이 시각적으로 확연히 감지할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 그래프에서 알 수 있듯이, 안정적인 부식 전위를 갖는 시간이 대략 4~5시간 정도 소요된다는 사실에, 각각의 실험은 전해질 속에서 4시간 동안 평형에 이르게 한 후 실시하였다. 정량적인 부식 속도계산을 위해서는 인가시간으로 100000초(1.2day)가 가장 효율적이라 판단하여 일률적으로 진행하였다. 현재 현장에서 적용중인 방식 방법(Two electrode system)과 본 연구에서 도출된 시스템(Three electrode system)의 결과 차이를 확인하기 위해 일정한 전류, 혹은 전압을 인가해 주는 실험을 선행하였고, 그 후에 기준전극이 설치된 상태에서 정포텐셜 방법의 방식시스템을 활용하여 측정을 시도하였다. Autolab社의 Potentiostat/Galvanostat 장비가 미세한 전류, 전압의 제어가 가능하도록 설계되어 있어서, 쉽게 방식전위의 유지가 가능하다는 장점을 이용하였다.

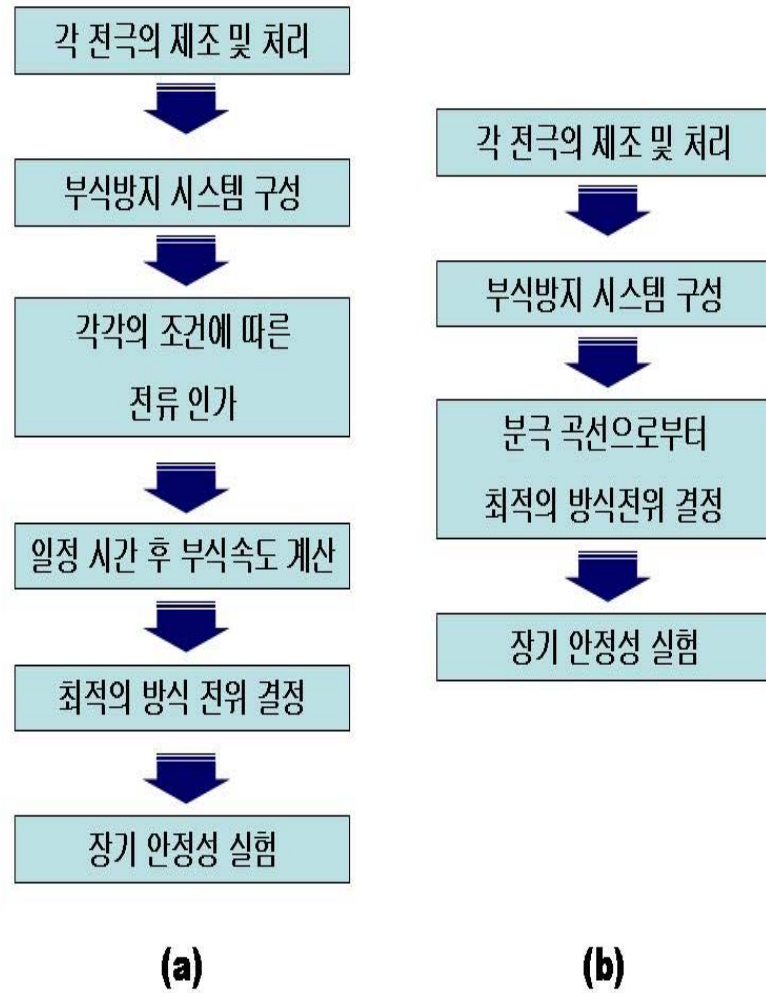


Fig 3.5 Flow chart for system measurement procedure.

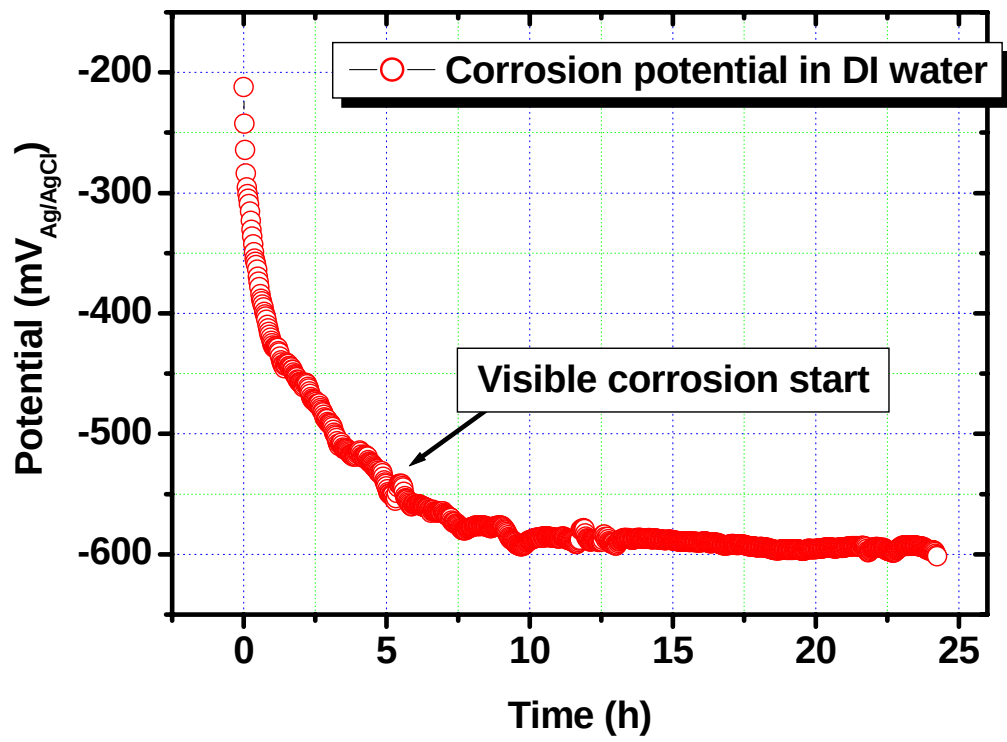


Fig 3.6 Corrosion potential transient of big nail in DI water.

## 3.2 Ag/AgCl 기준전극의 제작 및 측정

### 3.2.1 Ag/AgCl 기준전극의 제작

은(Ag)전극 위에 염화은(AgCl)을 증착시키는 방법으로는 크게 전기화학방식과 화학반응방식이 있다. 즉, 전압, 전류를 제어하는 방법과  $\text{FeCl}_3$  용액에 Dipping하여 화학반응을 일으키는 방법이 있다. 후자의 경우는 비교적 제조가 간단하여 후막, 박막의 AgCl을 입히는데 널리 사용되고 있다. 그러나 이 방법을 이용하여 제작된 전극은 단시간 측정에는 안정된 값을 나타내지만 장시간 사용할 경우 전압값이 변하는 특성을 나타내었다. 그래서 본 실험에서는 전압과 전류를 제어하여 Ag/AgCl 기준전극을 제작하는 실험을 깊이 다루었다. 그림 3.7은 전압과 전류를 인가하여 Ag 위에 AgCl을 증착시키기 위한 장치의 모식도를 나타내고, 그림 3.8은 Ag/AgCl 기준전극을 제작하는 공정순서를 나타낸다.

원재료로 사용되는 은선(silver wire)은 순도 99.99% 에 0.5mm $\phi$  (Nilaco社)이 사용된다. 우선, 이 은선을 57mm 길이로 자르고, 금(gold)으로 코팅된 핀(pin)과 연결한다. 은선의 끝부분을 연마하여 최대한 uniform하도록 한 후, acetone에 담구어 30분간 ultra sonic을 이용하여 degrease시키고 DI water에서 세척한다. 세척된 은선에 에탄올(ethanol)에 담구어 30분간 ultra sonic처리를 하고, DI water에 세척한 후 130°C 오븐에서 30분간 건조시키면 염화은을 코팅하기 전 은전극이 된다.

이렇게 준비된 은전극은 Autolab사의 Potentiostat/Galvanostat (P/G) 장비를 이용하여 AgCl이 증착된다. 그림 3.7을 보면, 은선이 작동전극(Working Electrode: WE)으로 연결되어 사용되고, 기준전극(reference electrode: RE)은 CHI111 Ag/AgCl reference electrode가 사용되었으며, 대전극(Counter Electrode: CE)으로는 CHI102 Pt wire가 사용되었다. 도금조의 용액은 0.2M의 KCl + HCl 용액을 사용하였다. 전압을 인가하기 전에 HCl 30%용액에 10초간 담군 후, DI water에 세척한다. 그 다음에 P/G를 이용하여 기준전극과 작동전극의 은선 사이에 전압을 인가하는데 이 때, 은선과 대전극 사이에 전류(Current: I)가 흐른다. 양전압(positive voltage)이 흐를 경우, 은선 위에 AgCl이 증착된다.

이렇게 일차적으로 제작된 Ag/AgCl 전극은 300℃에서 1hour 동안 열처리된다. 열처리를 통하여 AgCl grain의 성장이 일어나고 pore가 줄어들어 더 견고해질 수 있다. 열처리된 Ag/AgCl 전극은, Nafion이나 polyurethane으로 코팅이 되었을 때 좋은 성능을 나타낸다는 보고에 착안하여 polymer에 dip-coating 하였다[28, 29]. 이 때 사용되는 Polymer재료로는 Triethylamine solution 10ml 과 Poly (vinylbenzylechloride) 2g을 화학반응 시킨 후, 2-Methoxyethanol(ME) 용매 30ml에 녹인 다음, 24시간이 지난 후에 만들어지는 용액을 사용한다. 이렇게 Polymer 코팅을 한 후, 130℃에서 2시간 30분동안 건조시킨다. 건조된 Ag/AgCl 전극을 glass tube, Teflon, Heat shrinkable tube 및 vycor tip을 이용하여 패키징한다. Filling solution으로는 saturated AgCl을 포함한 3M의 KCl용액을 사용한다. 염다리 역할을 하는 vycor tip을 열수축튜브로 sealing하여 패키징하였다. 현재 상용화된 염다리는 용액에 담구었을 때 적셔지면서 glass tube를 채우고 있는 filling solution의  $\text{Cl}^-$  이온들이 조금씩 새어 나오면서 하나의 circuit을 이룬다. 표 3.1은 염다리로 사용되는 재료들과 각각의 이온이 새어나오는 속도를 나타낸 것이다. 결국은 염다리 재료에서 최대한  $\text{Cl}^-$  이온이 적게 새어 나오도록 하는 재료일수록 기준전극의 수명을 길게 할 수 있다고 하겠다[7].

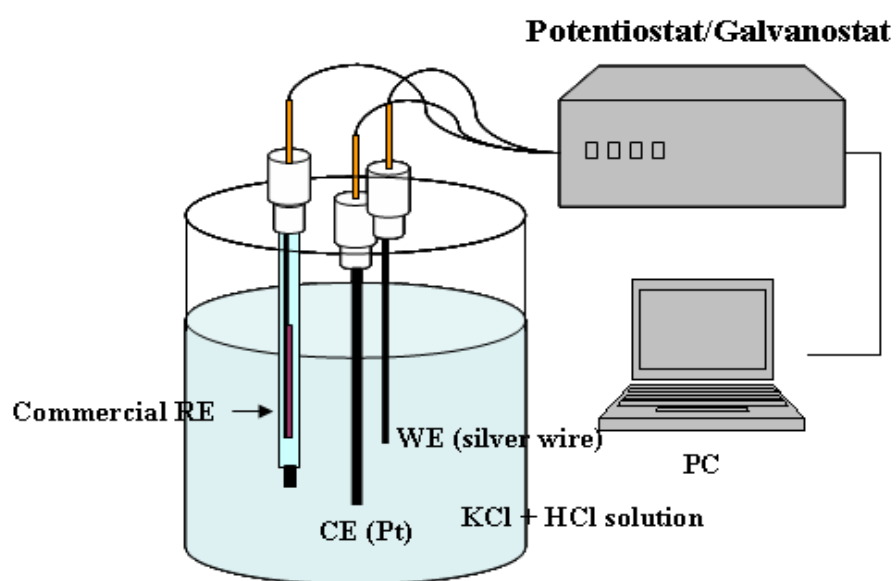


Fig 3.7 Schematic experimental set up for fabrication Ag/AgCl electrode.

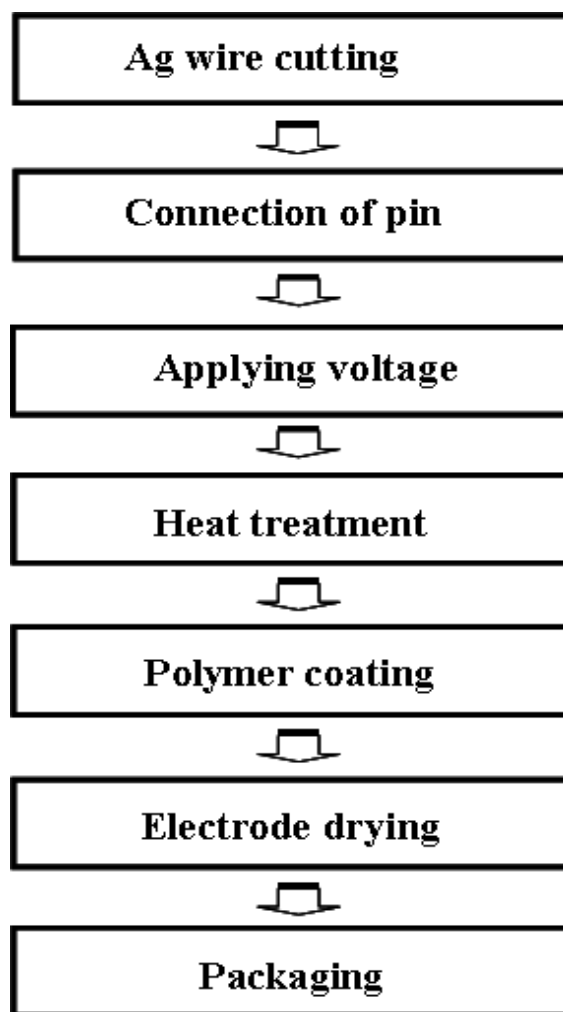


Fig 3.8 Fabrication procedure of Ag/AgCl reference electrode.

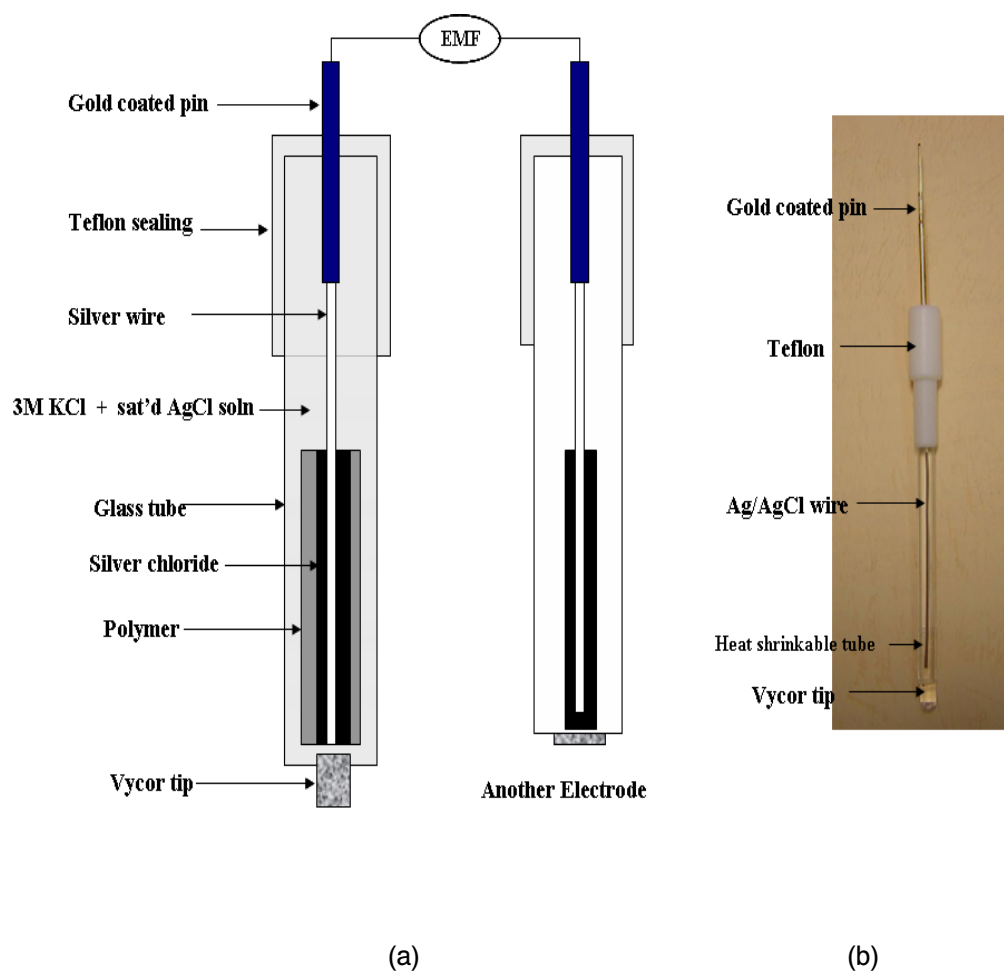


Fig 3.9 (a) Schematic structure of Ag/AgCl reference electrode  
(b) Picture of fabricated Ag/AgCl reference electrode

|                        |                                                    |
|------------------------|----------------------------------------------------|
| <b>Ceramic plug</b>    | $\approx 5 \text{ } \mu\text{M Cl}^-/\text{hour}$  |
| <b>Quartz fiber</b>    | $\approx 50 \text{ } \mu\text{M Cl}^-/\text{hour}$ |
| <b>Annular ceramic</b> | $\approx 50 \text{ mM Cl}^-/\text{hour}$           |
| <b>Sleeve</b>          | $\approx 500 \text{ mM Cl}^-/\text{hour}$          |

Table 3.1 Junction Flow Rates

### 3.2.2 Ag/AgCl 기준전극의 측정

우선, 위의 과정에서 제작된 Ag/AgCl 기준전극과 상용화된 Ag/AgCl 기준전극이 가진 특성을 비교하였다. 그 방법으로는 제작된 Ag/AgCl 기준전극의 EMF (vs. Commercial Ag/AgCl RE)를 0.1M KCl 용액 속에서 측정해 보았고, 제작된 Ag/AgCl 기준전극의 전기적 안정성을 상용화된 Ag/AgCl 기준전극과 비교하여 비교해 보았다. 즉, Current를 전극에 흘려주었을 때 I-V curve에서의 기울기와 처음 갖고 있던 전압을 유지하는지의 여부를 살펴보았다. 두 번째로, 제작된 두 Ag/AgCl 기준전극 사이의 EMF를 측정하여 전극의 재현성을 포함한 안정성을 측정하였고, 상용화된 기준전극의 경우와 비교해 보았다. 세 번째로, 온도의 영향을 받는 정도를 상온 27℃부터 10℃ 간격으로 37℃, 47℃, 57℃에서 제작된 기준전극의 EMF거동을 살펴 보았으며 끝으로, filling solution KCl용액의 농도를 달리 하면서 EMF변화를 살펴 보았다.

### 3.3 유리전극 (glass electrode)의 제작 및 측정

#### 3.3.1 유리전극 (glass electrode)의 제작

유리전극을 만드는 과정은 그림 3.10에서 나와 있듯이, 우선 유리의 조성을 문헌조사 등을 통하여 결정하여야 한다. 본 연구에서 사용된 재료는 silica 계열의 유리를 선택하였다. 66%의  $\text{SiO}_2$ 를 주 원료로 하고, 1가 금속산화물로는 8%  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 2가 금속산화물로는 22%의  $\text{BaO}$ 를 사용하였고, Ge는 Si의 atom site를 차지하면서 유리전극의 성형성을 좋게하는 이유로 4%의  $\text{GeO}_2$ 를 첨가하였다. 이 조성의 혼합물을 에탄올과 함께 ball milling을 통하여 잘 섞은 후, 오븐에서  $120^\circ\text{C}$  12시간 동안 건조시켰다. 건조된 분말을 막자사발에서 잘게 분쇄한 후, furnace에서  $1350^\circ\text{C}$  4시간 동안 유지하면서 완전히 bubble이 없어졌을 때 Pt도가니에 pouring하여 급냉시켜서 유리 원재료(raw material)를 만들었다. 굳어진 유리를 약  $1000^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ 의 열을 가하여 유체로 만든 뒤 pyrex세관을 seed로 하여 유리전극 세관을 뽑아내었다. 뽑아낸 세관을 70mm로 cutting한 후, 약  $1000^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ 에서 가열하면서 blowing하여 bulb형태의 유리막(glass membrane)을 가진 유리전극을 만들 수 있었다.

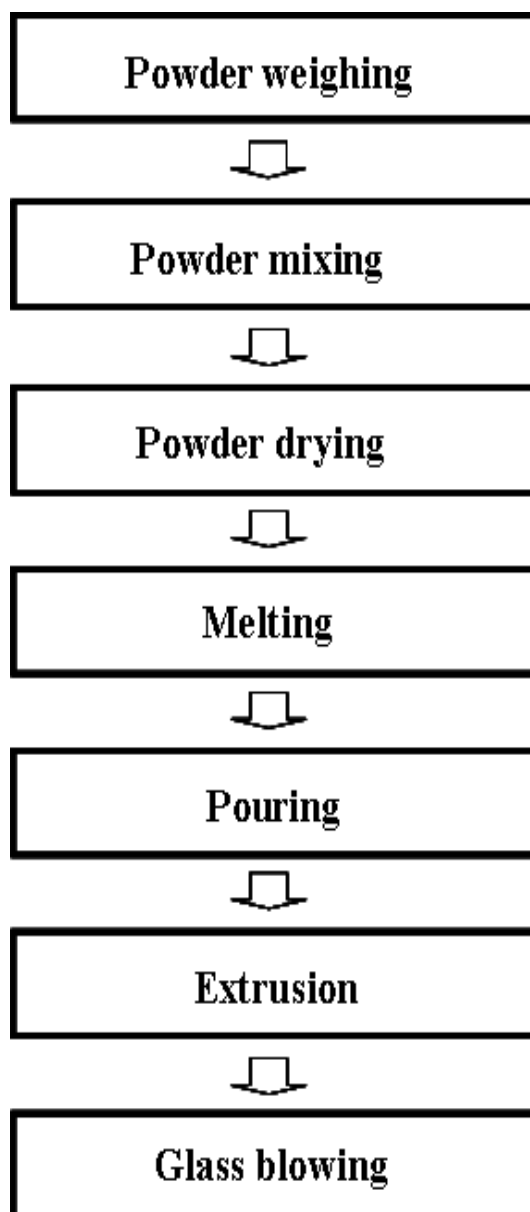


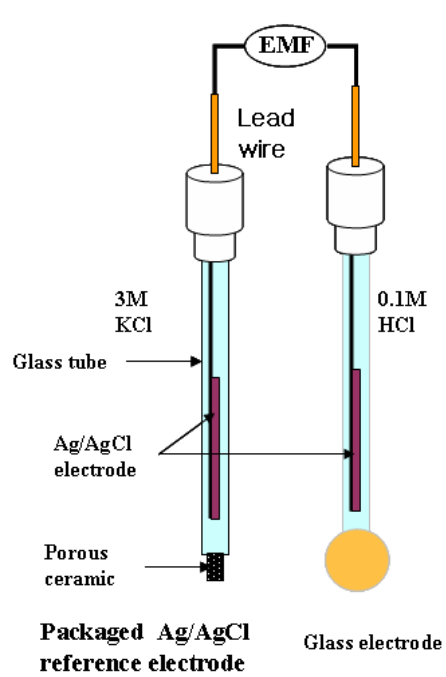
Fig 3.10 Fabrication procedure of glass electrode

### 3.3.2 유리전극 (glass electrode)의 측정

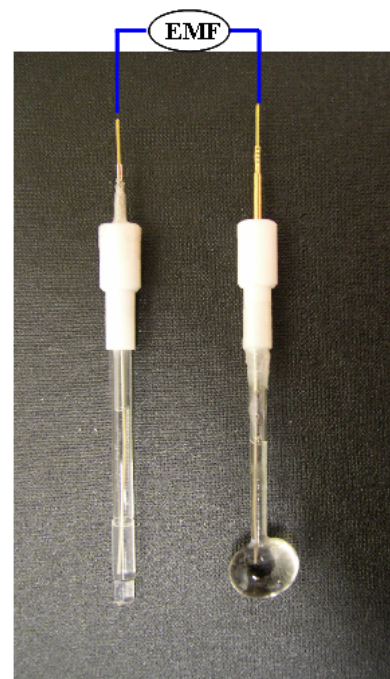
위의 과정에서 제작된 glass electrode와 Ag/AgCl 전극을 0.1M HCl용액과 함께 패키징하여 EMF(vs. commercial RE)를 측정하였다. 측정용액을 pH4, 7, 9 별로 측정하여 pH 유리전극으로서의 특성을 평가하였다.

### 3.3.3 pH 복합전극 (combined electrode)의 제작 및 측정

Ag/AgCl 전극을 pH sensor로서의 응용을 위하여 pH복합전극으로 실험장치를 꾸며 실험하였다. 제작된 Ag/AgCl 기준전극과 지시전극으로서의 pH유리전극을 함께 측정하여 pH sensor로의 성능을 평가하고, Ag/AgCl의 안정성을 pH용액별로 상용화된 pH 복합전극과 EMF를 동시측정함으로써 비교 분석하였다. 그림 3.11은 pH 복합전극의 모식도와 제작된 pH 복합전극 사진이다.



(a)



(b)

Fig 3.11 (a) Schematic structure of combined pH sensor  
(b) Picture of fabricated combined pH sensor

## 제 4 장 연구개발목표 달성도 및 관련분야에의 기여도

문헌조사를 통하여 부식방지 방법에 대한 이론과 국,내외 기술개발 현황에 대해 이해하였으며, 현재 실제 현장에서 주로 쓰이고 있는 방식방법을 재현하여, 본 연구개발이 목표로 하는 다양한 새로운 방법을 시도해 보았다. 제 4장에서는 앞서 설명한 연구개발 수행내용에 대한 실험 결과를 서술하고, 그 고찰을 통해 초기 제시하였던 연구개발의 목표 달성도를 가늠해 보고자한다. 끝으로 본 연구개발이 미친 방식분야에의 기여도에 대해 평가하며 본 장을 마무리 하겠다.

### 4.1 부식 방지 시스템의 특성 평가

#### 4.1.1 현재 현장에서 적용되고 있는 전기방식의 특성 평가

실제 현장에서 구조물(배수관, 가스관 등)의 부식을 방지하기 위해 가장 많이 사용하고 있는 방법은 방식전위를 유지시키기 위한 전류 혹은 전압을 경험에서 도출하여 인가하고, 이후 방식상태에 문제가 있거나 일정한 시간(대개 6개월)이 지나면, 관대지전위(protection potential)를 측정하여 보정하는 방법을 쓰고 있다. 그림 4.1은 실제 현장에서 쓰고 있는 방법을 재현해 보기 위해 대상 방식 구조물(대못)에  $-2.4V$ 를 가해준 결과이다. 여기서  $-2.4V$ 는 2전극 체제에서 방식대상물(음극)이 갖는 양극과의 전위차인데, 방식전위를  $-800\text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ 라고 판단하고(경험적)  $\text{Ag/AgCl}$  기준전극과 방식전위( $-800\text{mV}$ ) 만큼의 전위차를 유지해 주기 위한 전압(경험적)이다. 그래프에서 보는 바와 같이 10시간 후까지는 비교적 안정적인 방식전위를 유지하고 있는 것을 볼 수 있다. 하지만 10시간 경에 가해준 소량의  $\text{NaCl}$ 에 전위가 심하게 흔들림을 알

수 있다. 즉, 부식환경이 변해도 시스템에서는 계속해서  $-2.4V$  만을 인가하게 되어 부식 진행의 가능성을 야기 시킨다고 할 수 있다. 이와 반대로 인가해주는 전압보다 적은 양의 전류가 필요한 경우로의 부식 환경 변화에도 기존의 시스템에서는 계속해서 동일한 전압을 인가하게 될 것이다. 예를 들어  $-2.3V$ 만 필요한 부식 환경에서도  $-2.4V$ 를 계속해서 인가하게 되는데, 앞에서 설명한 경우와 반대로 필요이상의 전류가 흐르게 되므로(over-protection) 쓸모없는 비용이 낭비됨은 물론이고, 수소취성등의 치명적인 물리적 악화를 초래할 수 있게 된다. 이와 같이 전압을 인가하는 방법 외에 일정한 전류를 인가하는 방법도 있다. 이 방법 역시 방식전위의 상태와는 무관하게 양극에서 대상 구조물(음극)로 고정된 전류를 흘려주므로 일정한 전압을 가하는 방법의 단점이 그대로 나타나게 된다.

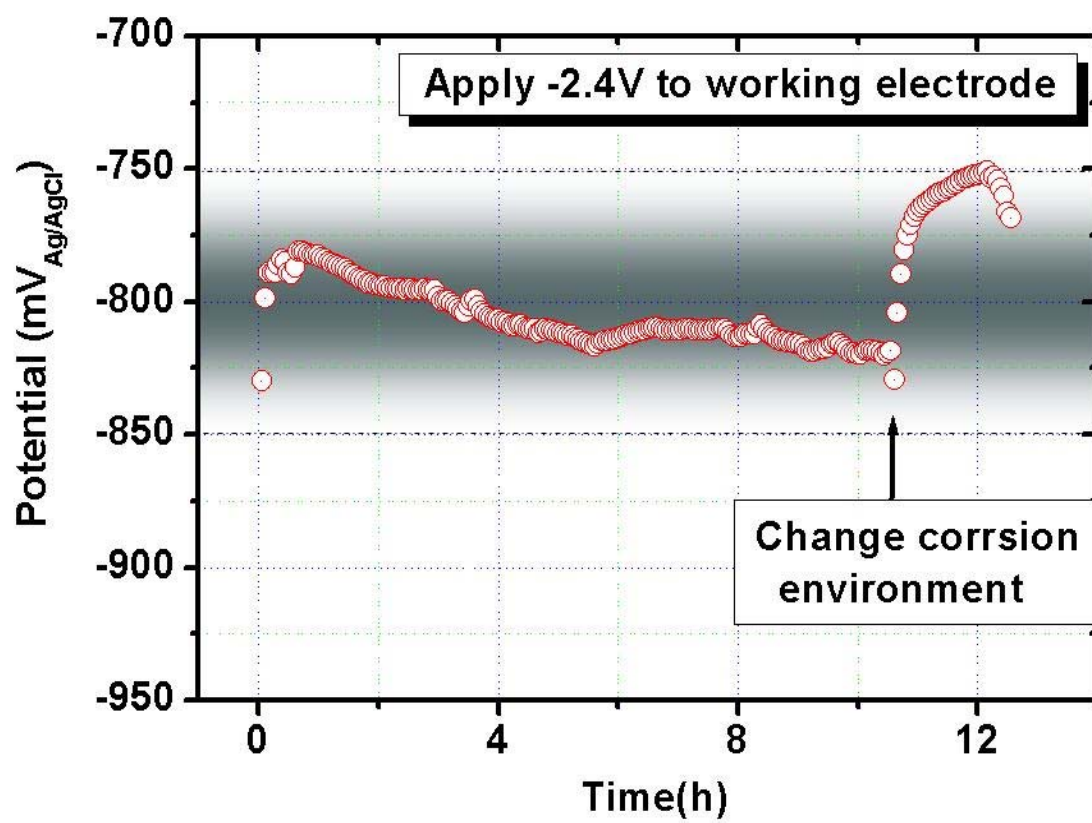


Fig 4.1 Potential transient of two electrodes system.

#### 4.1.2 최적 방식 전위의 결정(1)

부식 분야 중에서도 특히 음극 방식 방법은 다른 분야에 비해 상대적으로 정량화 되어 있지 못하다. corrosion rate를 구하는 가장 보편화 되고 정확한 방법은 분극곡선에서 외삽한 직선과 부식전위와의 교점으로 구하는 ‘Tafel 외삽법’이다. 하지만 음극에 전류를 흘려주는 operating 중에 corrosion rate를 실시간으로 측정하는 것이 불가능하기 때문에 전통적으로 전기방식에서의 최적 방식전위를 결정할 때는 부식 중량 감소법을 이용한다. 중량감소법은 많은 방식전위 결정 방법들 중에서 가장 적합하다고 할 수 있지만, 시간적 소비가 크고 작은 면적을 가진 시편에 대해서 정량화하기에는 지나치게 큰 오차를 수반한다는 단점이 있다. 또한 각각의 인가 전력들을 서로 비교하여 방식전위를 결정하는 것은 이치에 맞지만, 중량감소만으로 구한 절대적인 corrosion rate 수치를 신뢰하는 것에는 무리가 있다. 중량 감소법을 통해 구한 corrosion rate는 대체로 다음 식과 같은 mmd(milli grams per square decimeter per day)단위를 사용하여 표현한다.

$$1\text{mpy} = 1.44\text{mdd}\left(\frac{\text{mg}}{\text{dm}^2 \times \text{day}}\right) / D \dots\dots\dots (4.1)$$

여기서 D는 금속의 비중 ( $\text{g/cm}^3$ )을 의미한다. DI water를 부식 환경으로 하는 대못의 최적 방식전위의 측정을 위해 표 4.1과 같이 각각의 방식전위에 대해 100000초 (1.2day) 동안 방식 실험을 한 후 corrosion rate를 계산하였다. 이와 같은 방법으로 최적의 방식 전위를 결정하는 데에 장비가 하나만 있다면 적어도 20일이 소요됨을 쉽게 알 수 있다. 방식전위는 NACE나 한국 가스 공사와 같은 단체에서 금속의 종류와 피복의 종류에 따른 방식 전위 기준을 제시하고는 있지만[30], 실제 부식 환경이 무한히 많고, 제시된 수치가 거의 경험에서 도출된 것이므로 절대적으로 신뢰하기에는 무리가 있다. 그림 4.2에 corrosion rate로부터 최적 방식 전위를 결정하는 과정을 나타내었다.

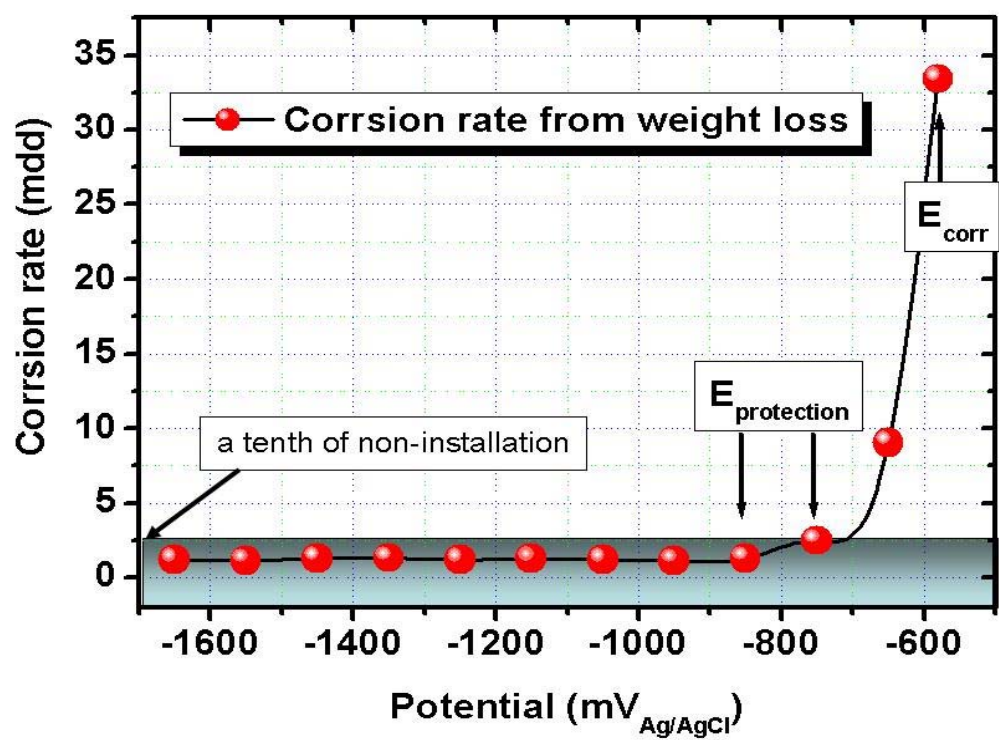


Fig 4.2 Corrosion rate obtained from corrosion loss during each 1.2days in DI water.

| applied voltage | initial weight (g)  | final weight (g)    | mdd(mg/dm <sup>2</sup> day) |
|-----------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
| -580mV          | 8.245 <sup>57</sup> | 8.239 <sup>55</sup> | 100                         |
| -650mV          | 8.023 <sup>74</sup> | 8.021 <sup>79</sup> | 33                          |
| -750mV          | 7.917 <sup>62</sup> | 7.916 <sup>66</sup> | 17                          |
| -850mV          | 7.910 <sup>19</sup> | 7.909 <sup>97</sup> | 3                           |
| -950mV          | 7.841 <sup>57</sup> | 7.841 <sup>61</sup> | 0                           |
| -1050mV         | 7.825 <sup>57</sup> | 7.825 <sup>47</sup> | 2                           |
| -1150mV         | 8.190 <sup>32</sup> | 8.190 <sup>28</sup> | 0                           |
| -1250mV         | 7.934 <sup>10</sup> | 7.934 <sup>08</sup> | 0                           |
| -1350mV         | 8.122 <sup>31</sup> | 8.122 <sup>35</sup> | 0                           |
| -1450mV         | 8.014 <sup>96</sup> | 8.014 <sup>74</sup> | 3                           |
| -1550mV         | 7.880 <sup>20</sup> | 7.880 <sup>17</sup> | 0                           |
| -1650mV         | 7.919 <sup>61</sup> | 7.919 <sup>48</sup> | 2                           |

Table 4.1 Corrosion rate calculation from corrosion weight loss method (area=5cm<sup>2</sup>)

### 4.1.3 최적 방식 전위의 결정(2)

위에서 예를 든 중량 감소법으로부터 최적 방식전위를 결정하기에는 너무 많은 시간적 소비가 필요하다. 하지만 그림 4.3에서 보여준 예와 같이 분극곡선에서 변곡점이 나타난다면 방식전위를 대단히 빠르고 간단하게 결정할 수 있게 된다. 왜냐하면 분극 곡선에서의 cathodic branch가 미소 전위 변화에 많은 전류 증가를 보인다면, 그 변곡점 부위에서 수소 발생반응이 활발하게 일어남을 유추할 수 있고, 방식전위 결정의 큰 이유 중 하나가 수소 환원 반응을 피하는데 있으므로, 그 변곡점이 최적의 방식전위라 할 수 있다. 분극 곡선상의 기울기( $\frac{\Delta E}{\Delta I}$ )를 분극 저항(polarization resistance)이라고 한다. 부식 속도는 분극저항에 반비례한다고 할 수 있으므로, 분극 저항이 최대가 될 때 부식속도는 최소가 되고 그때의 전위를 최적의 방식전위로 봐도 무방하다. 분극저항이 최대가 되는 potential을 찾기 위해 그림 4.3을 미분하여 그림 4.4의 그래프를 그렸고 정확한 방식전위를 찾기 위해 최대 분극저항이 나타나는 곳을 확대 해 보았다. 저항은 양수를 가져야 하지만 cathodic branch에서 그 기울기가 음이 되므로 저항 값이 음수가 되었지만, 절대값의 최대가 될 때의 의미로 해석하면 되겠다. 실제로 분극 곡선으로부터 구한 방식전위(-820mV, 그림 4.4)와 중량감소법으로부터 구한 방식전위(-800mV~-850mV, 표 4.1)에는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 하지만 그림 4.5에서의 경우처럼 이온이 거의 없는 DI water에서는 이온에 의한 전기 화학반응, 특히 음극 환원 반응이 억제 되므로 polarization curve에서 변곡점이 나타나지 않는다. 이때에는 임피던스 분석법이나 noise 분석법과 같은 다른 전기화학적 방법을 사용하면 시간을 줄일 수 있다[16]고 하지만 여기서는 다루지 않겠다.

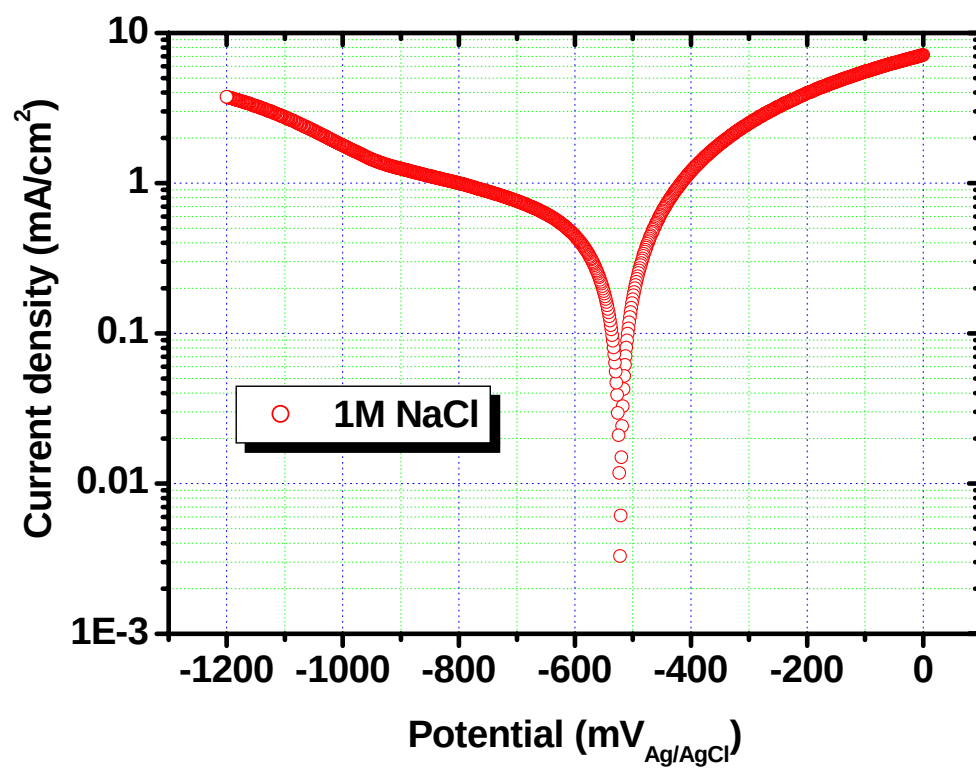


Fig 4.3 Polarization curve(with inflection point) of big nail in 1M NaCl.

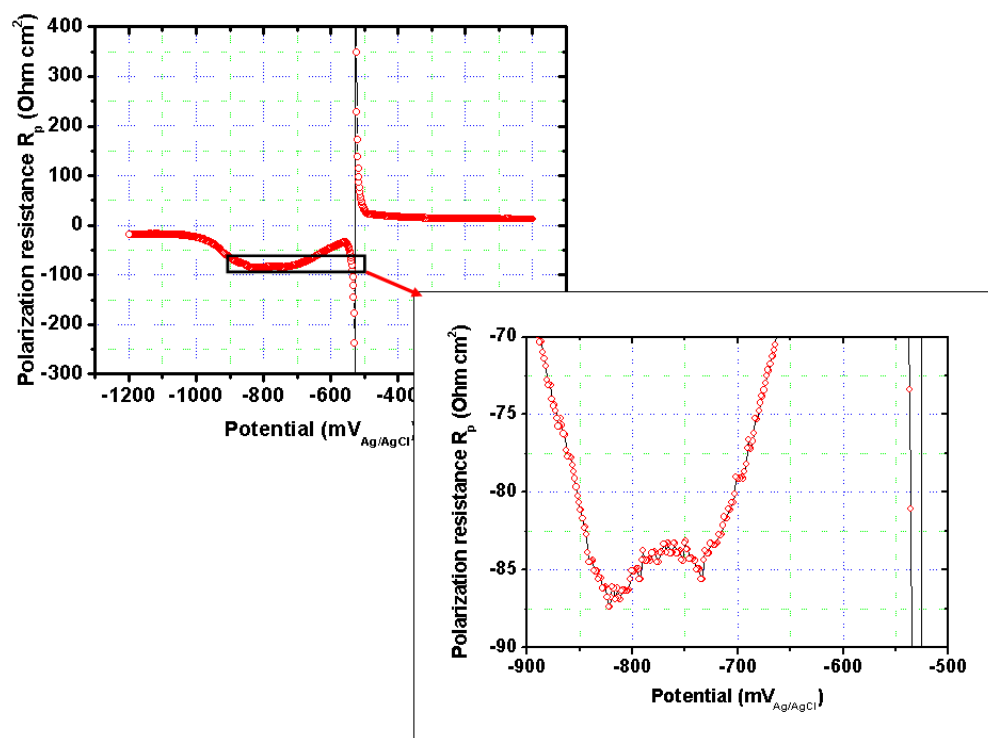


Fig 4.4 Differential curve of (Fig 4.4) and its enlarged graph.

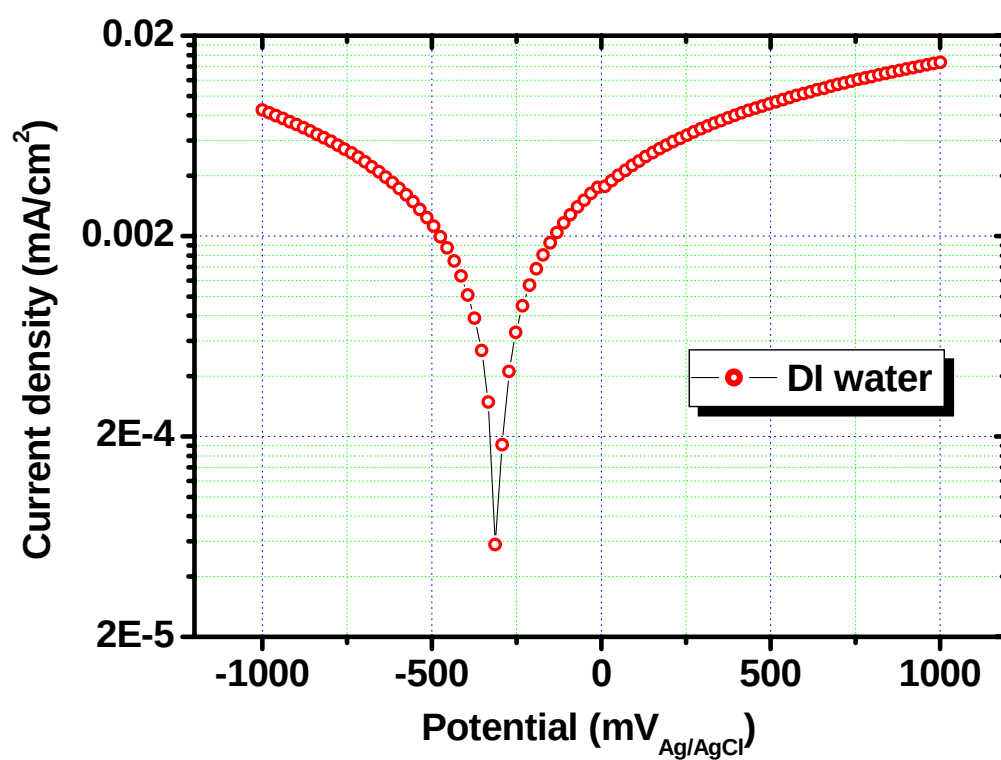


Fig 4.5 Polarization curve(without inflection point) of big nail in DI water.

#### 4.1.4 제작된 대전극의 특성 평가

대전극(counter electrode)은 부식을 방지하고자 하는 구조물에 전류를 흘려주는 역할을 한다. 본 연구에서 실제 구조물로의 적용가능성에 초점을 맞추고 있는 만큼 실현 가능한 대전극으로써의 재료 선택이 중요하다. 즉, 백금전극은 특성이 우수하지만 비용이 지나치게 커지기 때문에 실제 현장으로의 적용은 부적합하다고 할 수 있다. 앞서 설명한 여러 가지 대전극이 갖춰야 할 조건들을 고려하여 몇몇 재료에 대해 특성을 평가해 보았다. 처음으로 실험해 본 재료는 스테인리스 스틸 와이어(stainless steel wire)이다. 그림 4.6은 Potentiostat에 기준전극과 작동전극을 연결하고 대전극으로 스테인리스 스틸 와이어를 사용해서 얻은 데이터로부터 나온 그래프이다. 10000 초씩 10번의 step으로 총 100000초(1.2day)동안 측정 하였고, 앞 장에서 구한 방식전위를 적용하여 작동전극과 Ag/AgCl 기준전극이  $-850\text{mV}$ 를 유지하도록 설계하였다. 하지만 6시간이 지나면서부터 전해질의 색깔이 변하기 시작하면서 육안으로도 부식이 일어나고 있음을 쉽게 인지 할 수 있었다.

방식전위를 결정할 때, 열악한 부식 환경에서는 방식전위를 음으로 증가시키는 것이 효과적이기 때문에 다음 실험에서는 방식전위를  $-950\text{mV}$ 로  $100\text{mV}$ 를 더 음으로 낮춰 같은 시간동안 측정하였고 그 결과로 나온 그래프를 그림 4.7에 나타내었다. 두 그래프를 비교해 보면, 대전극과 작동전극 사이의 전위에는 큰 차이가 없지만, 방식전위를  $100\text{mV}$  더 낮춘 시스템에서 더 많은 전류가 흐름을 쉽게 알 수 있다. 작동전극에서 일어나는 부식을 방지하기위해 더 많은 전자를 공급해 준 것인데, 이 경우에도 6시간 후 부터는 가시적으로 부식이 일어남을 알 수 있었다. 스테인리스 스틸은 전기저항이 약  $4\Omega$ 정도로 전기 전도도가 낮기 때문이라고 판단하여 다음 실험으로 구리선을 이용하였다.

구리선은 전기전도도가 좋은 대표적인 금속이며, 부식 저항성도 크다고 인식되어 보일러나 부식에 민감한 장치에 많이 쓰이고 있는 금속 중 하나이다. 방식 전위를  $-850\text{mV}$ 로 유지하고, 스테인리스 스틸 와이어와 같은 조건에서 실험하였다. 그림 4.8에 대전극과 작동전극 사이의 전위와 전류를 그래프로 나타내었다. 앞서 설명한 것과 같이 삼전극 체제에서 대전극은 방식 대상 구조물에 전류를 흘려주는 역할만을 하기

때문에 2전극 체제와는 달리 대전극과 작동전극 사이의 전위는 큰 의미를 갖지 않는다. 구리선을 이용한 시스템으로부터 도출된 그래프(그림 4.8)를 살펴보면 전류가 일정하게 흐르다가 60000초 정도가 지나면서 흔들리고 있음을 쉽게 알아차릴 수 있다. 실제로 60000초 정도부터 급격하게 전해질의 색깔 변화가 있었으며 이후로 심하게 부식이 진행 되었다. 대전극이 작동전극으로 전해질을 통해 전류를 공급하고 있으므로 대전극의 표면적을 넓힘으로써 전류가 불안정하게 흐르는 것을 방지할 수 있을 것이라고 판단하고 구리선의 표면적을 넓힌 실험을 수행하였다.

전해질에 잠긴 구리선의 길이를 10배 이상 늘여서 실험을 수행하였고, 결과로 나온 데이터로부터 그림 4.9의 그래프를 구하였다. 공교롭게도 긴 구리선으로 실험한 시스템에서도 일정시간(70000초)후부터 전류가 흔들리기 시작하였고 이와 동시에 급격한 부식의 진행을 인지할 수 있었다. 구리선 역시 대전극으로써의 역할에는 문제가 있다고 판단하고 다음 실험을 진행하였다.

대전극의 재료로 적합한 물질을 찾는 마지막 실험은 흑연이었다. 많은 분야에서 널리 이용되고 있는 탄소는 여러 가지 물리, 화학적 장점을 가지고 있고, 앞서 설명한 대전극의 조건을 대체로 만족하기 때문에 좋은 결과를 예상할 수 있었다. 실제로 100000초 동안의 실험에서 안정된 전류 밀도 거동을 보였고, 작동전극과의 전위도 비교적 안정적인 패턴을 가지고 있었다. 다른 재료를 대전극으로 사용한 경우와는, 시각적인 면에서도 큰 차이를 보였다. 6~7시간을 못 넘기던 이전의 실험과는 달리 1.2일 동안의 실험 후에도 전해질에서 어떤 변화도 포착되지 않았고, 이후 장기적인 실험에서는 탄소의 장점을 확신할 수 있는 기회가 되었다. 탄소(graphite)는 가격이 저렴해서 실제 현장으로의 적용 가능성이 충분하고 안정된 물질이기 때문에 전해질에 녹을 염려가 없다. 공유결합과 판상결합으로 이루어져 부식의 가능성이 없는 장점 외에도, 이런 이유로 인해 operating중에 소모되지 않는 좋은 특성을 가졌다. 최대 단점으로 꼽히는 물리적 특성은 다른 물질과의 alloy로 충분히 해결할 수 있을 것이라 판단된다. 탄소를 대전극으로 사용하여 얻은 전류밀도와 전위 거동을 표현하는 그래프를 그림 4.10에 나타내었다. 실제로 백금전극을 사용하여 구한 그림 4.11과 가장 유사한 전류특성을 가졌다.

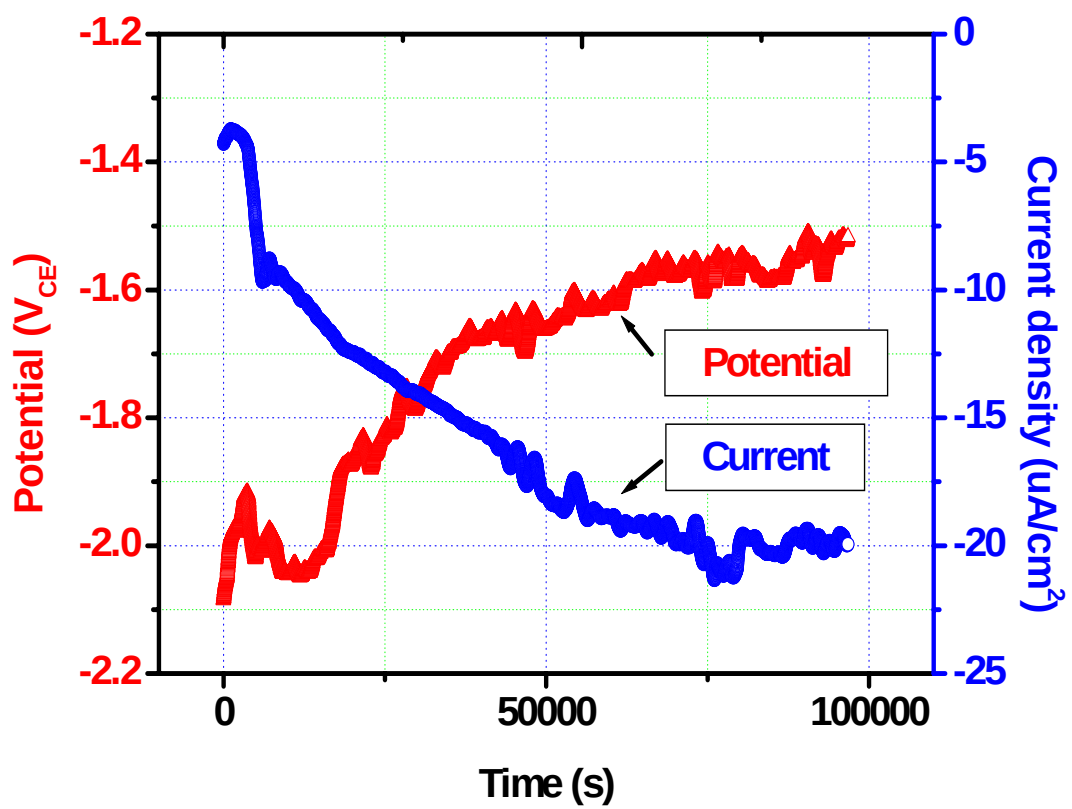


Fig 4.6 Potential and current density transient for counter electrode made from stainless steel wire (-850mV).

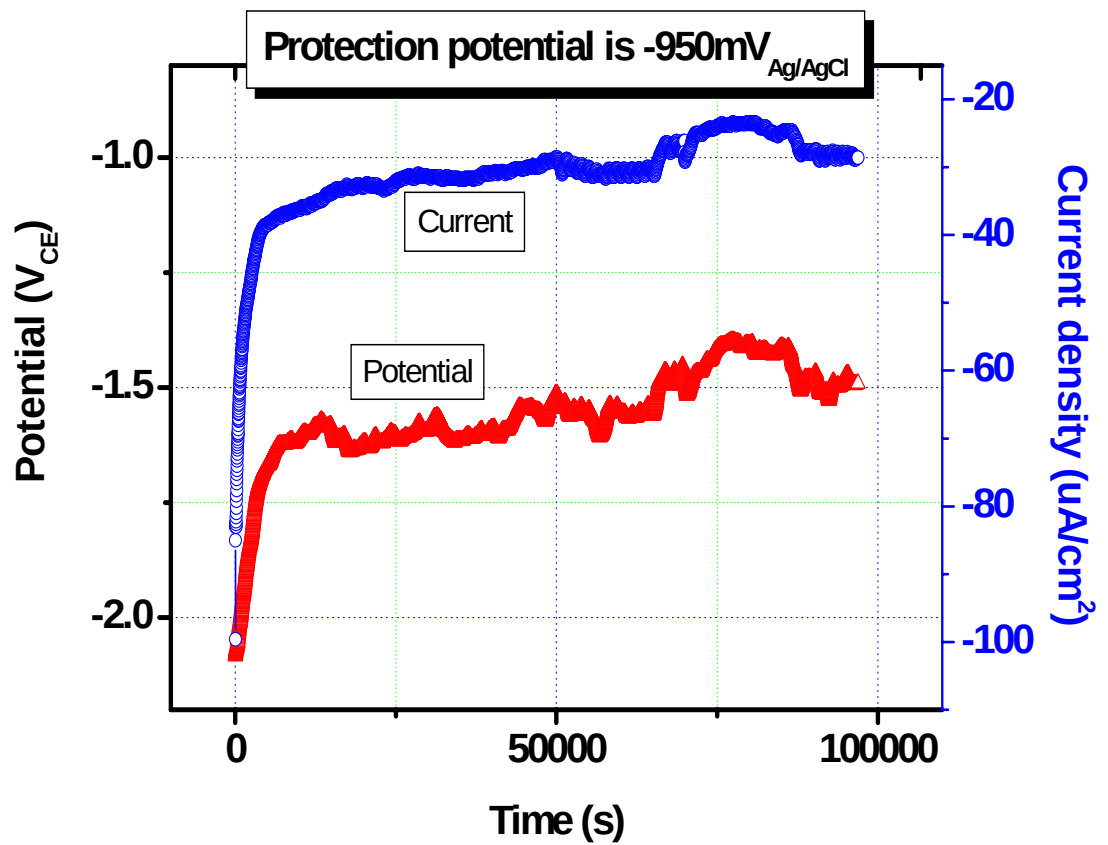


Fig 4.7 Potential and current density transient for counter electrode made from stainless steel wire (-950mV).

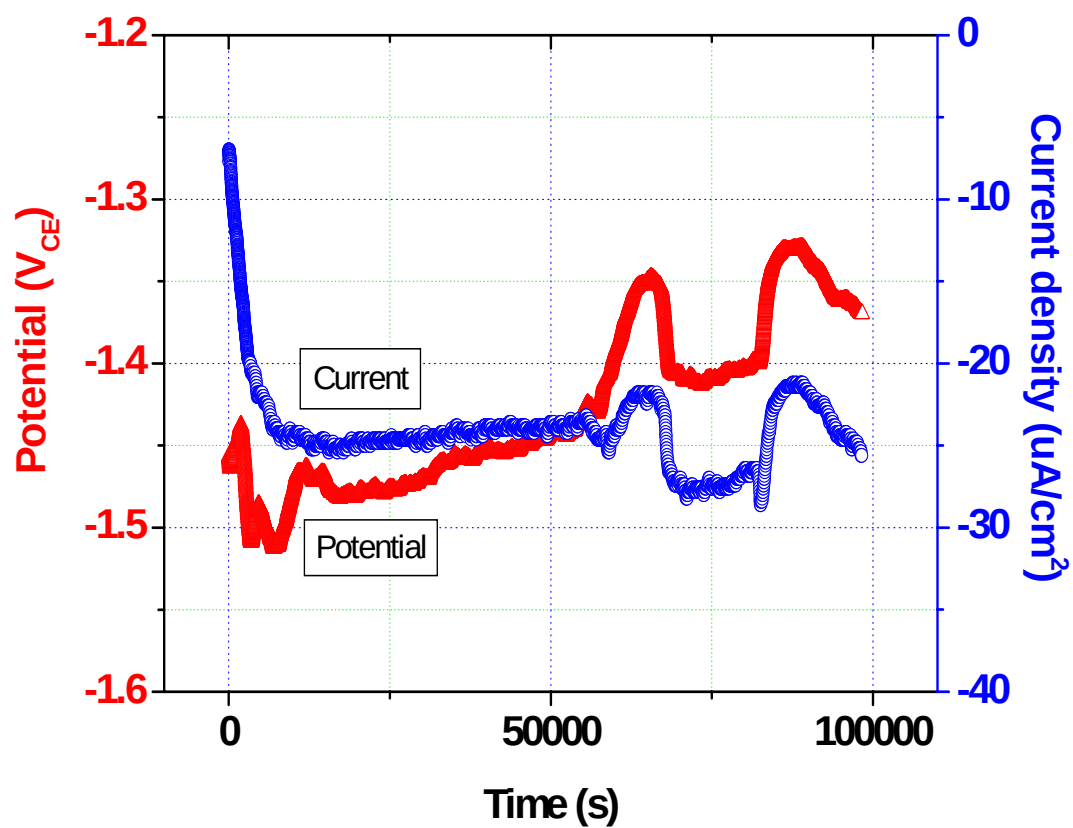


Fig 4.8 Potential and current density transient for counter electrode made from short copper wire.

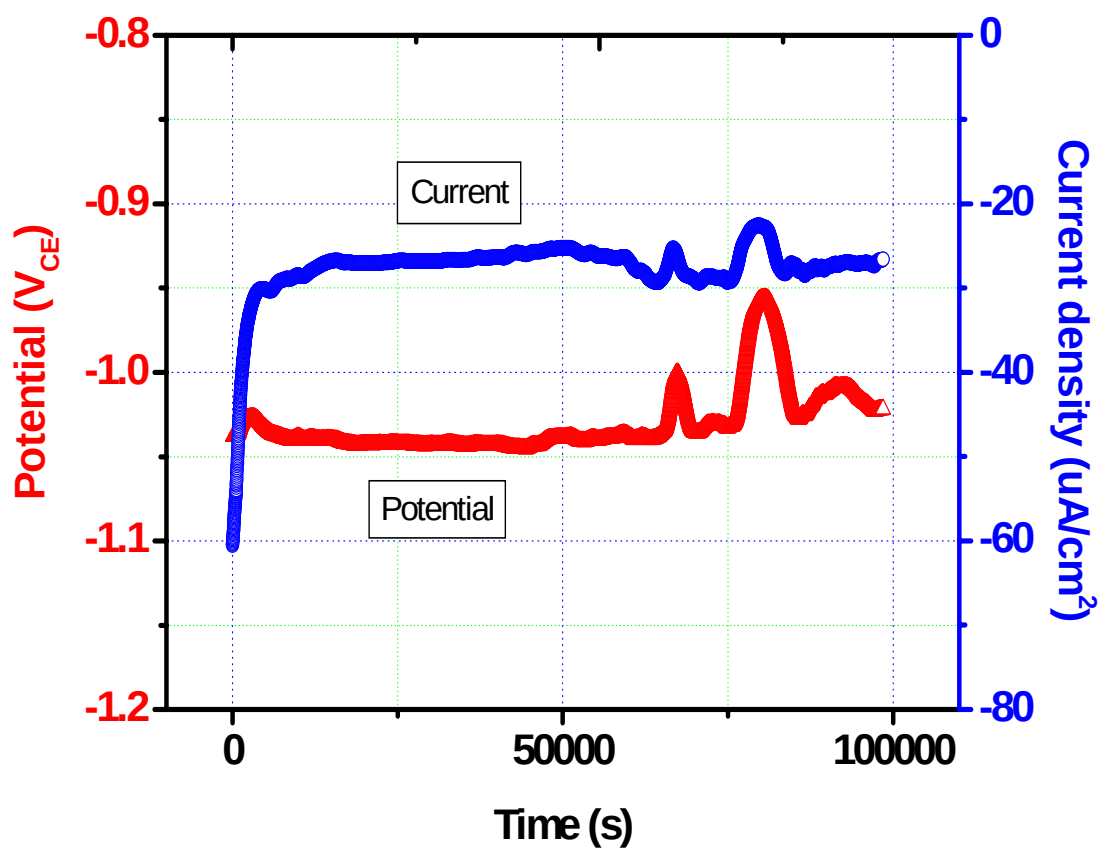


Fig 4.9 Potential and current density transient for counter electrode made from long copper wire.

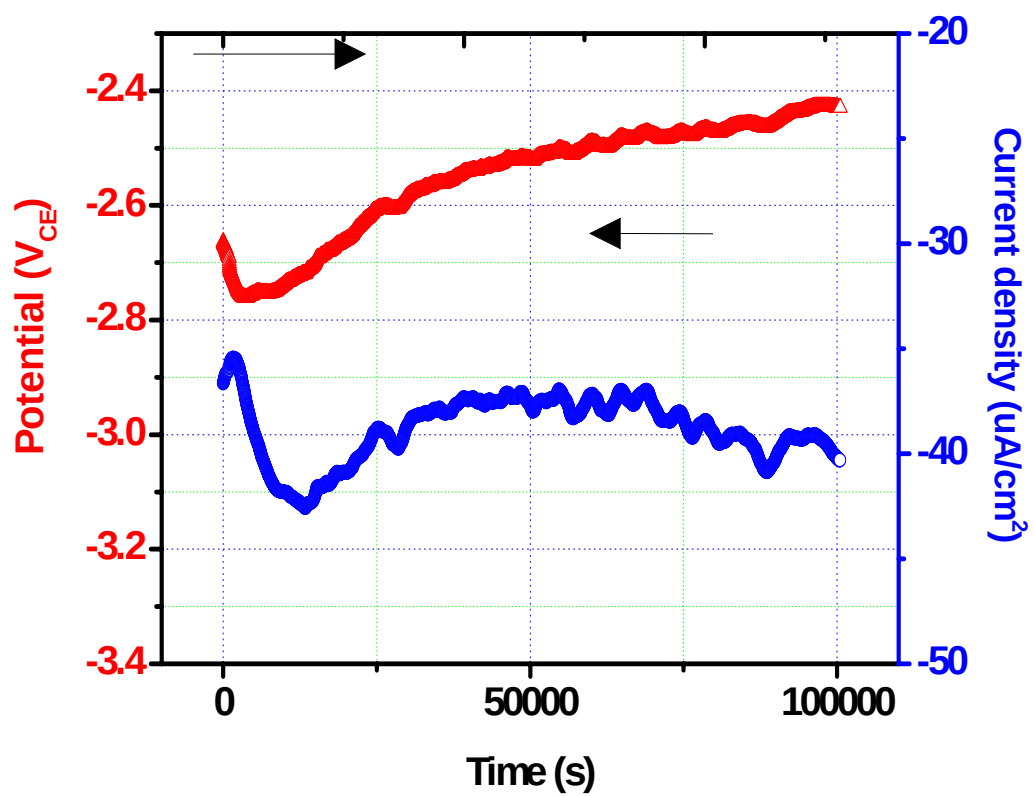


Fig 4.10 Potential and current density transient for counter electrode made from graphite rod.

#### 4.1.5 제작된 기준전극의 특성 평가

위의 실험에서 사용된 모든 기준전극은 실험실 내에서 제작한 J-type 기준전극이다. 본 연구에서 수행한 부식방지 시스템에 있어서 방식전위의 유지는 가장 중요한 요소라 할 수 있다. 방식 전위를 유지하기 위해서는 무엇보다도 안정된 전위를 가지는 기준전극이 필요한데, 기준전극의 제조 및 특성 평가는 다음 4.2절에서 자세히 다루기로 하겠다.

#### 4.1.6 제작된 부식방지 시스템의 특성 평가

본 연구의 취지에 맞게 현장으로의 적용 가능성을 엿보기 위해서는 위에서 시도하였던 다양한 실험들로부터 도출된 대전극을 사용해서 특성평가를 실시해야 하지만, 각각의 대전극에 대한 특성평가를 이미 마친 상황이므로 여기서는 가장 특성이 좋은 대전극인 백금을 사용하였다. 앞서 보였던 대전극들과는 전류 밀도 거동 면에서 눈에 띄게 큰 차이를 보였는데 그 결과를 그림 4.11에 나타내었다. 연구의 가장 큰 목적인 기준전극과 작동전극 사이의 방식전위 유지에 관련된 결과는 그림 4.12에 나타내었다.

결과 그래프들에서 알 수 있듯이 실험이 끝나는 시점까지 전류는 안정성을 유지했고, 방식전위는 0.1mV의 오차도 나타나지 않았다. 실험에 사용한 Potentiostat 장비가 아주 정밀한 전류, 전압을 제어할 수 있기 때문인데, 앞서 보인 약식 회로를 이용하여도 큰 오차를 보이지 않을 것으로 판단된다. 대전극의 경우 역시 위에서 보인 탄소전극을 이용하여도 백금의 경우와 크게 차이가 나지 않음을 알 수 있다.

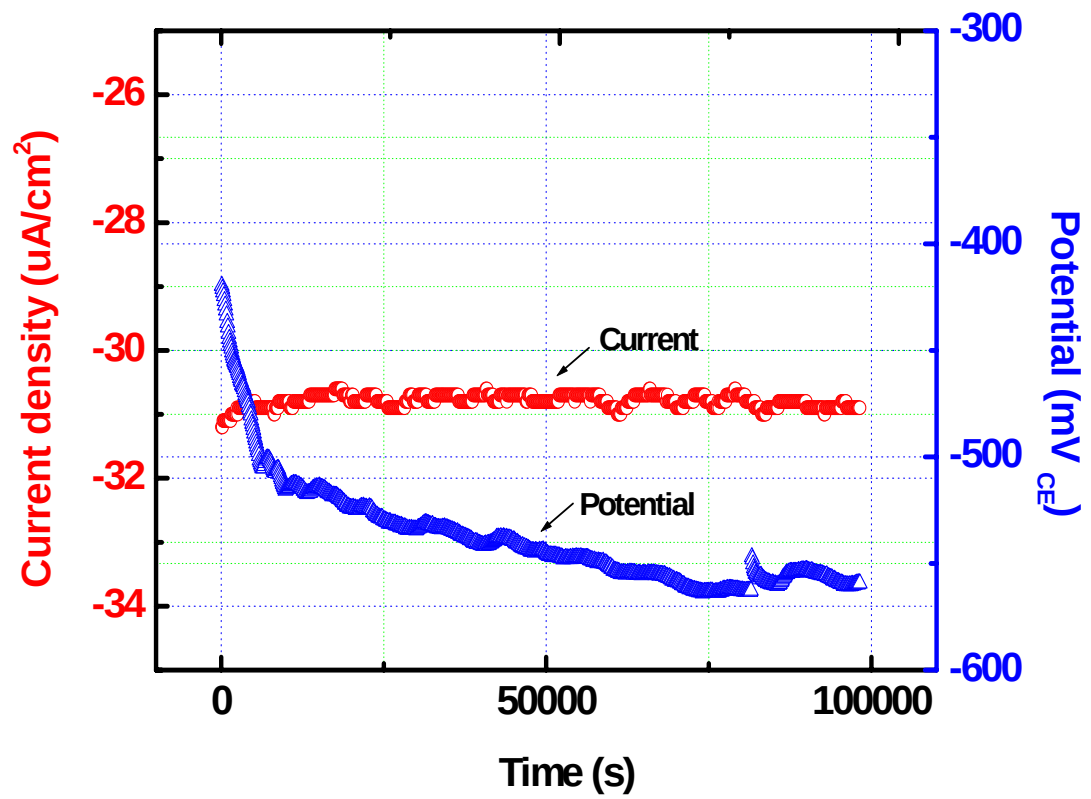


Fig 4.11 Current and potential transient for cathodic protection system.

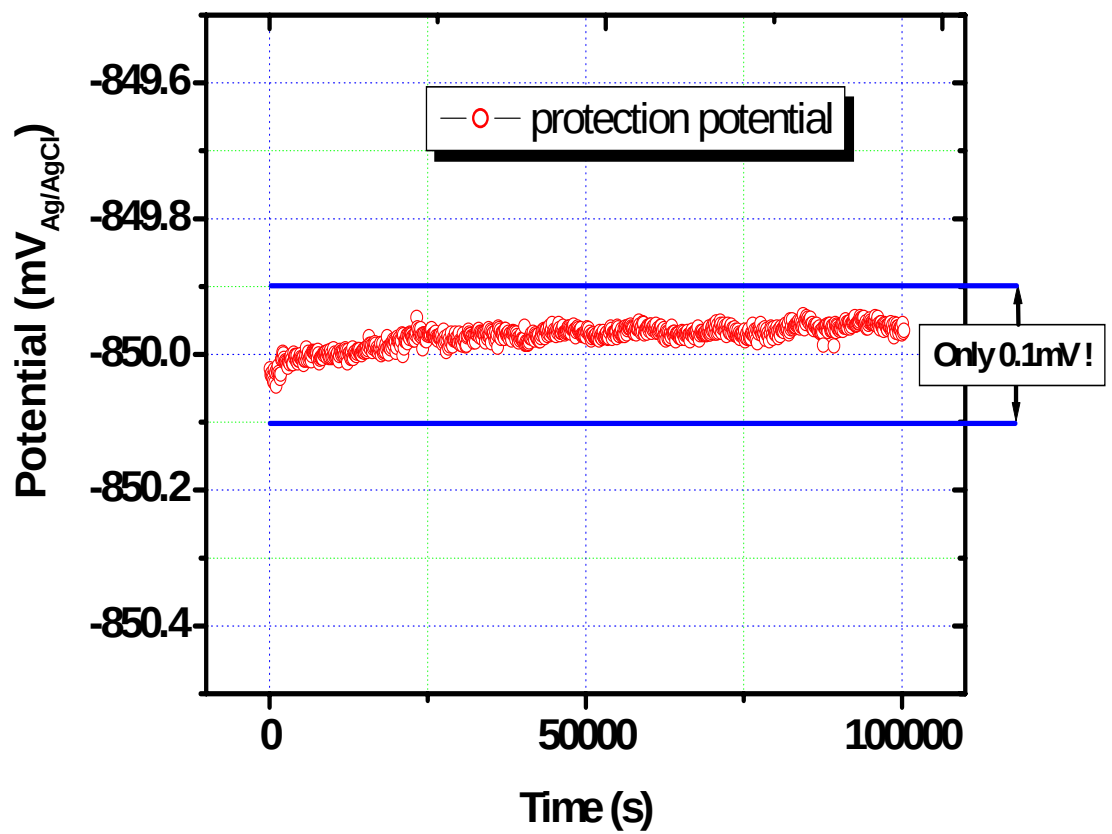


Fig 4.12 Maintenance of protection potential for corrosion protection

## 4.2 Ag/AgCl 기준전극의 특성 평가

### 4.2.1 AgCl 형성의 최적조건 실험

은전극 위에 염화은(AgCl)을 형성시키는데 Potentiostat/Galvanostat 장비를 이용하였다. AgCl 형성에 영향을 미치는 여러 가지 인자(factor)가 있고, 대략적인 범위와 값을 알기 위하여 전압, 전류 그리고 시간에 관한 초기실험을 하였으며 AgCl 증착조건을 찾아보았다. 그림 4.13은 P/G를 이용하여 일정한 positive voltage를 인가했을 때, 시간(t)에 따른 Current변화를 나타낸 그림이다. +V 크기에 비례하여 current peak 높이가 높고 steady state 도달 시간이 늦으나, steady state current 값이 같다는 사실을 알 수 있었다. Current값이 saturation되는 시간은 대략 50~120초 정도 걸린다. 그리고 positive voltage가 인가되어 current가 흐르면  $\text{Ag} \Rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}$ 의 반응이 일어나는데 이 산화반응은 V값의 크기에 비례하여 생성되는  $[\text{Ag}^+]$ 가 많다. 하지만 Ag의 산화가 일어나서  $\text{Ag}^+$  이온이 많이 생성되더라도 solution 속의  $\text{Cl}^-$ 과 반응되는 그 양이 정해져 있다.  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \Rightarrow \text{AgCl}$  반응에서 각 이온의 농도가 1:1 비율이다. 그래서 불필요한 Ag의 산화는 필요 없고, 오히려 많은 양의  $\text{Ag}^+$ 는 AgCl 형성에서의 dissolution경향성을 높이게 된다. 그래서 positive voltage의 크기는, current가 saturation되는 점의 값에 최대한 빨리 도달하는 값이 적절하다. 그림 4.14에서 보는 것과 같이 AgCl이 형성되는 current값은 2~4mA로 나타났으며, 이 때 인가되는 positive voltage의 크기는 0.3~0.5V 안팎에서 AgCl형성 시의 current peak가 가장 안정된 EMF(vs. Commercial RE)를 갖는 것을 알 수 있었다.

negative voltage를 인가한 경우, +V를 인가한 경우와는 saturated current가 다르게 나타났다. 그 current-time curve가 그림 4.15에서 나타나듯 negative voltage의 크기에 따라 peak의 높이가 비례하지만, -V의 값에 따라 current의 steady state가 다른 것을 볼 수 있다. -V를 인가하면,  $\text{AgCl} \Rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ 로 dissolution이 일어난다. 하지만 AgCl layer중 first layer는 dissolution이 완전하게 일어나지 않고 second 혹은 그 이상의 layer들에서만 일어나고 너무 긴 시간으로 -V를 인가하면 오히려 AgCl의 형성에 방해가 된다. 그러므로 적절한 positive voltage와 negative voltage를

인가해야 함을 알 수 있다. 그림 4.15는 positive voltage가 1V이하로 인가되었을 경우의 current-time curve를 나타내는데 3mV 정도를 가리키고 있다.

AgCl을 증착시킬 때 인자로써 인가전압의 크기와 그 시간, 증착을 위한 용액의 종류와 농도 그리고 증착용액의 온도가 있다. 각 인자의 수준 수를 3가지만 잡더라도 81번의 실험이 필요하고, 실험의 정확성을 위한 재차 실험의 경우 아주 많은 실험을 해야하기 때문에 실험계획법을 활용하여 9번의 실험으로 각 인자의 중요성과 AgCl 증착을 위한 최적조건을 알 수 있었다. 표 4.2는 샘플 9개를 각 조건에 맞게 제작하여 24시간동안 EMF의 변화를 측정한 결과이다. 전압의 수준은 0.2V, 0.3V, 0.5V로, 인가해준 시간의 수준은 30s, 60s, 90s로, 용액의 수준은 0.1M HCl, 0.1M KCl, 0.1M KCl+HCl로 하였으며 용액의 온도 수준은 25℃, 40℃, 55℃로 각 세 가지 수준을 잡았다. 그림 4.16은 이러한 방법으로 나온 결과값을 토대로 EMF(vs. Commercial RE) 값에 대한 최적조건과 current-time의 기울기값에 대한 최적조건을 원으로써 표시하였다. 기울기와 EMF값이 작을수록 좋은 기준전극이라고 할 수 있겠다.

그림 4.17은 이러한 실험결과를 바탕으로 은전극 위에 형성된 AgCl의 층들이 존재함을 나타낸다. AgCl이 가지는 layer는 세 가지가 있다. 가장 견고하게 은전극 위에 먼저 생기는 1st layer와 그 위에 형성되는 2nd layer 그리고 decomposition이 일어나는 3rd layer이 은전극 위에 생긴다. 은전극에 +V를 인가할 경우에는 은전극에서  $\text{Ag} \Rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}$ 의 산화반응이 일어난다. 동시에 은전극 표면을 따라  $\text{Cl}^-$ 이온이 배열을 하게 되는데, 이 배열된 이온과  $\text{Ag}^+$ 이온이 만나  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \Rightarrow \text{AgCl}$  반응을 하게 된다. 이렇게 전극의 산화반응 즉, electrochemical reaction과 chemical reaction이 동시에 일어난다.

단시간 +V를 인가할 경우, 연한 갈색을 띤 AgCl(1st)이 형성된다. 그리고 인가 시간을 증가 시킬 경우 짙은 갈색(2nd layer)을 띄게 되고, 계속적으로 전압을 인가할 경우에는 흰 색깔의 AgCl(3rd layer)을 형성시킨다. 이 때, 전압의 크기가 약 1V이하를 인가할 경우에는 짙은 갈색의 2nd layer가 생기고, 전압의 크기를 1V이상으로 인가할 경우, AgCl표면이 uniform하지 않은 흰색의 3rd layer가 생기고 그 특성이 나뉘었다. 앞서 언급하였듯이 너무 큰 +V를 인가하게 되면 은전극표면에  $\text{Ag}^+$  이온의 양이 많아지고,  $\text{Cl}^-$  이온이 만날 확률이 증가하지만 너무 많은  $\text{Ag}^+$  이온의 형성은 오히려 견고한 AgCl형성에 방해가 된다.

AgCl증착의 최적조건을 보면 0.3~0.5V, 60~90s, 약 30℃였다. 그리고 +V를 인가하기 전 -V를 인가하여 은전극의 표면을 깨끗한 상태로 만들 수 있기 때문에, 모든 AgCl 증착시작 전에 -0.3V를 60초간 인가하였다. 그림 4.18은 본 연구를 바탕으로 최종적으로 인가한 전압과 시간에 따른 current-time curve이다. 여러 시편에 대해서 그래프는 항상 같다는 것을 알 수 있다. -0.1V 60초, 0.25V 20초, -0.1V 5초, 0.3V 25초, -0.1V 5초, 0.35V 30초, -0.1V 5초, 0.4V 35초, -0.1V 5초 그리고 0.45V 40초 간 인가하였다. AgCl이 조금씩 형성될 때마다 인가하는 +V값을 증가시켰다. 그 이유는 우선 AgCl이 형성되기 시작하고 나서는  $Ag^+$  이온이 AgCl층을 diffusion해서 표면에  $Cl^-$  이온을 만나야 하기 때문에 전압값을 증가시키면서 증착시켰다. 이 경우, -V는 AgCl층이 생길 때 견고하지 못하게 붙어 있는 AgCl들의 decomposition을 위하여 짧은 시간 인가하였다. 그림 4.19는 은전극 위에 형성된 AgCl의 XRD 패턴을 나타낸 것으로, Ag와 AgCl peak만 나타난다. 그림 4.20은 Ag/AgCl전극의 1 $\mu$ m이하의 AgCl 입자들과 약 3 $\mu$ m 두께의 AgCl층을 보여주고 있다. 이러한 과정에서 제작된 Ag/AgCl 기준전극의 EMF(vs. Commercial Ag/AgCl RE)를 측정해본 결과 그림 4.21에서 보여주듯이 24시간동안 3mV정도 변했다. EMF안정성을 좀 더 증가시키기 위해서 AgCl 증착물의 pore를 없애고자 하였고, 열처리를 하였다.

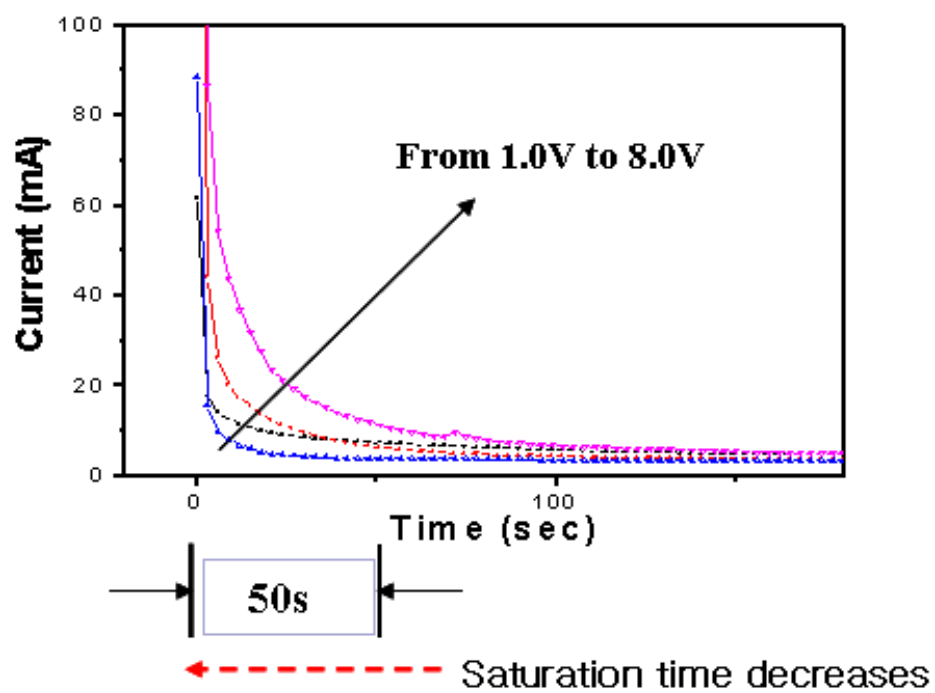


Fig 4.13 Current-time curve for various positive voltages applied to Ag.

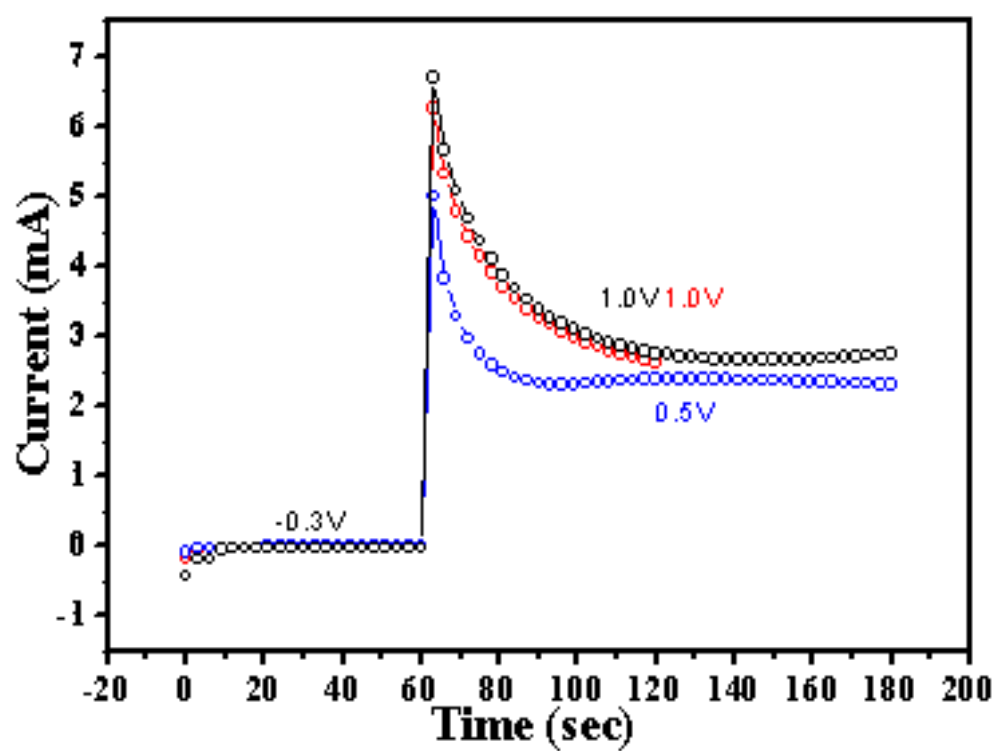


Fig 4.14 Current-time curve for the optimum positive voltage range.

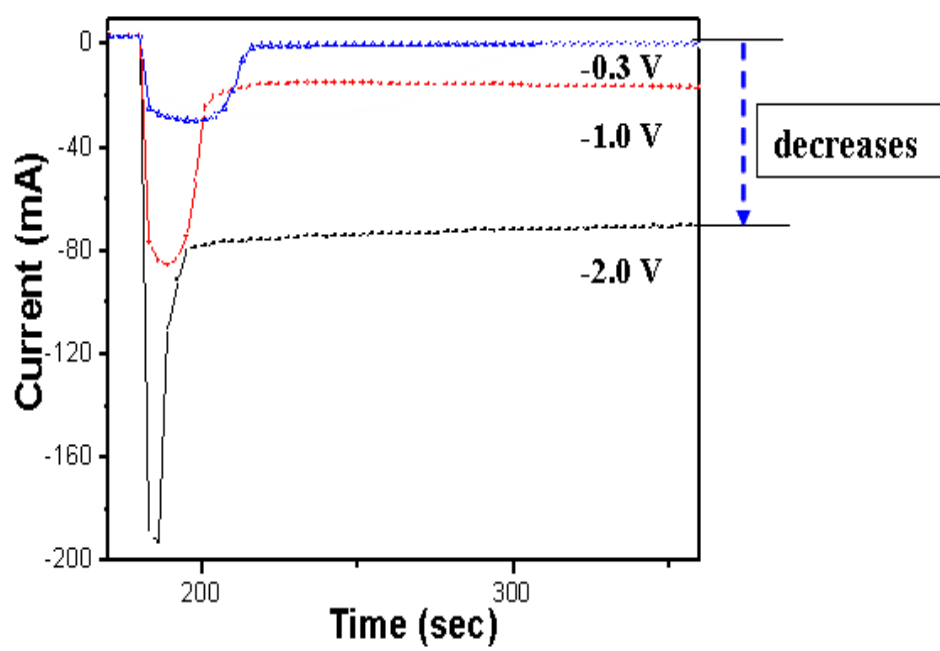


Fig 4.15 Current-time curve when negative voltages are applied.

| Factor<br>No. | Voltage | Time | Solution      | Temp. | EMF  |
|---------------|---------|------|---------------|-------|------|
| S1            | +0.2V   | 30s  | 0.1M HCl      | 25°C  | 40   |
| S2            | +0.2V   | 60s  | 0.1M KCl      | 40°C  | 10.5 |
| S3            | +0.2V   | 90s  | 0.1M KCl, HCl | 55°C  | 10   |
| S4            | +0.3V   | 30s  | 0.1M KCl      | 55°C  | 17   |
| S5            | +0.3V   | 60s  | 0.1M KCl, HCl | 25°C  | 5    |
| S6            | +0.3V   | 90s  | 0.1M HCl      | 40°C  | 5    |
| S7            | +0.5V   | 30s  | 0.1M KCl, HCl | 40°C  | 9    |
| S8            | +0.5V   | 60s  | 0.1M HCl      | 55°C  | 20   |
| S9            | +0.5V   | 90s  | 0.1M KCl      | 25°C  | 4    |

Table 4.2 Orthogonal table L9 for AgCl depositon on Ag.

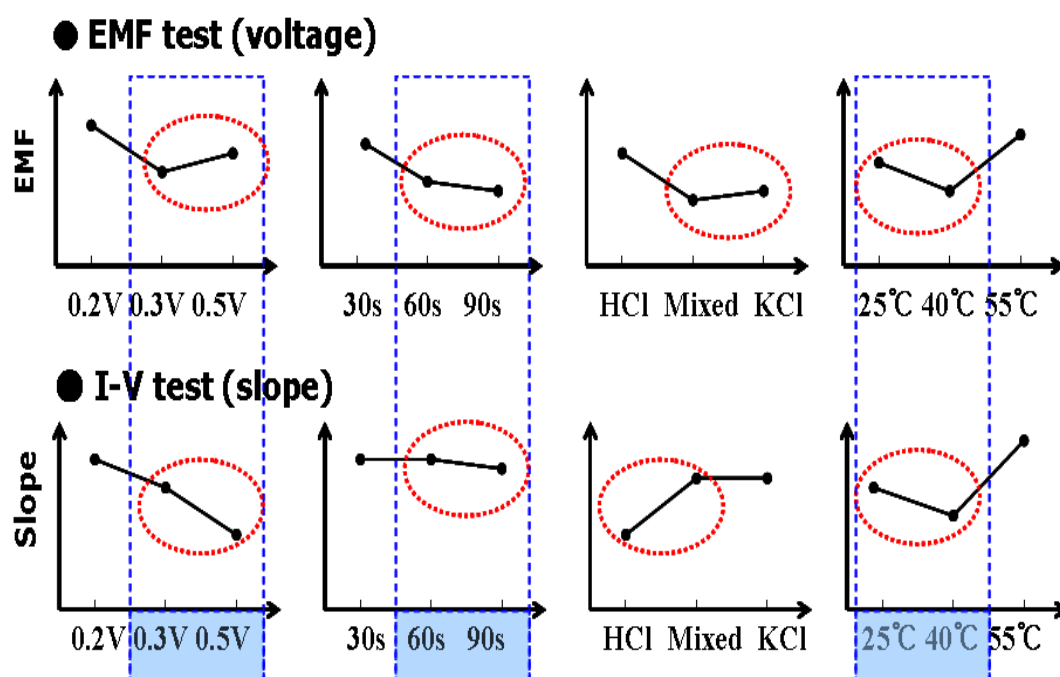


Fig 4.16 Optimum conditions for AgCl depositon on Ag

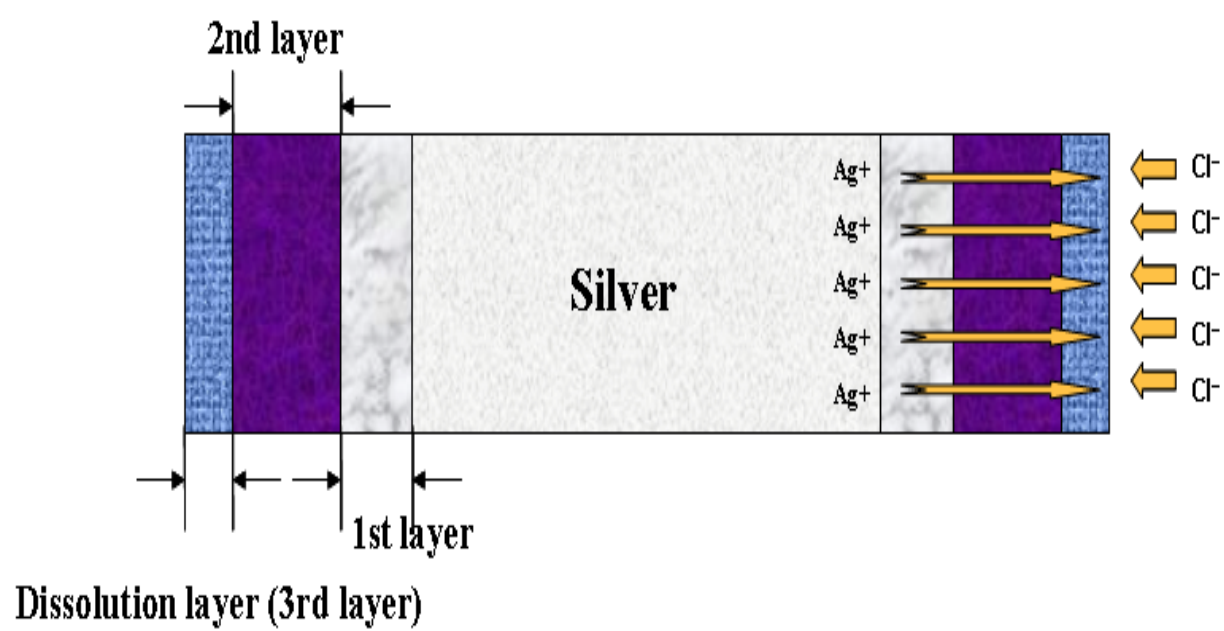


Fig 4.17 Three layers of AgCl deposits.

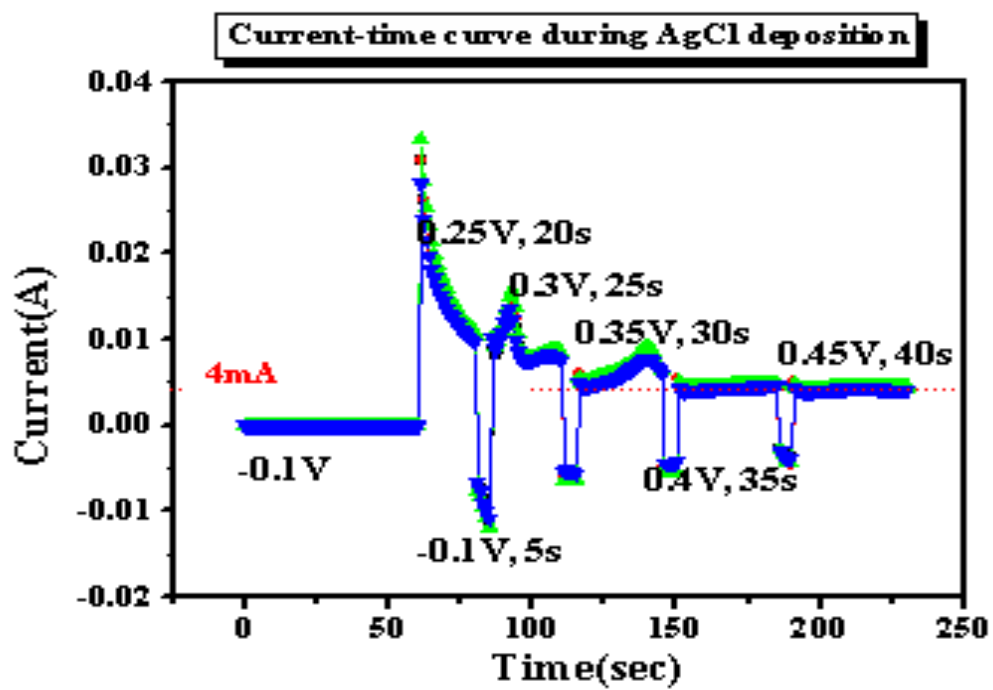


Fig 4.18 Current-time curve when optimized voltage is applied.

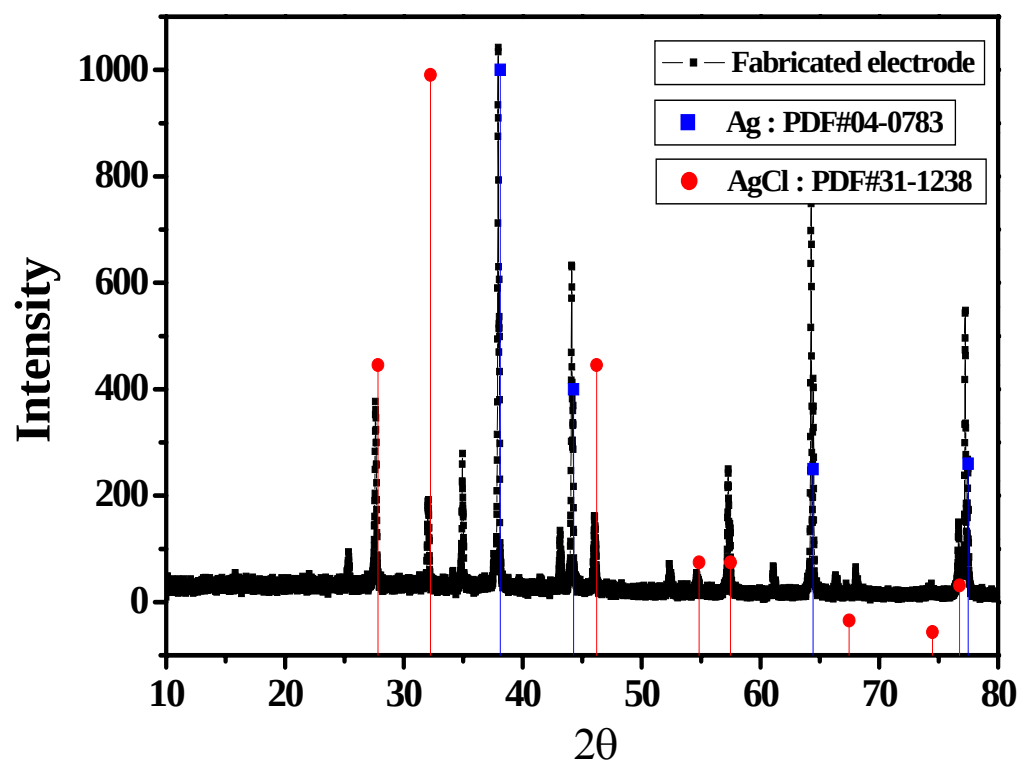
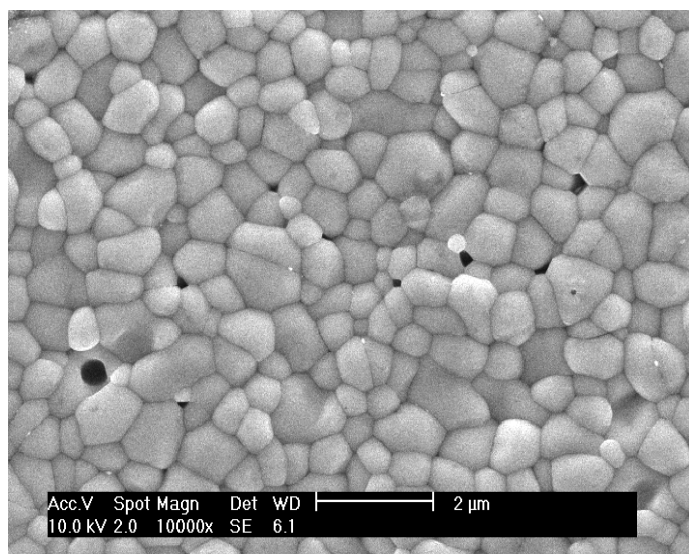
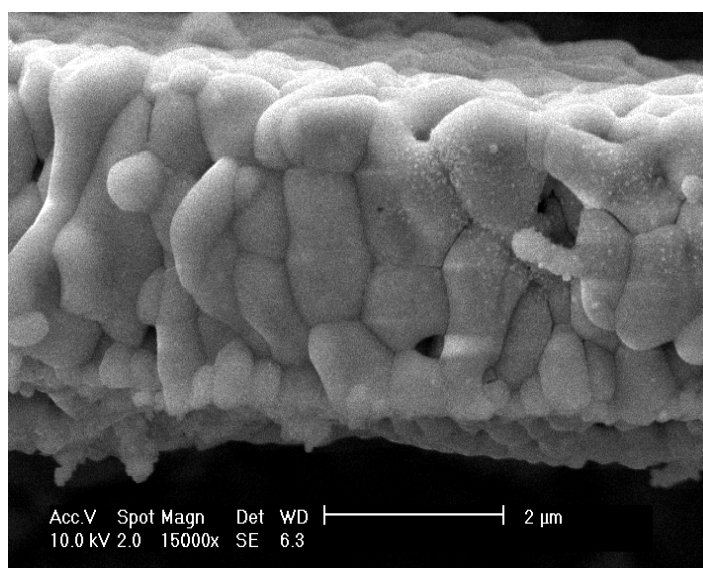


Fig 4.19 XRD pattern of Ag/AgCl electrode.



(a)



(b)

Fig 4.20 SEM images showing AgCl deposits:

(a) tip view (b) side view: depth of AgCl

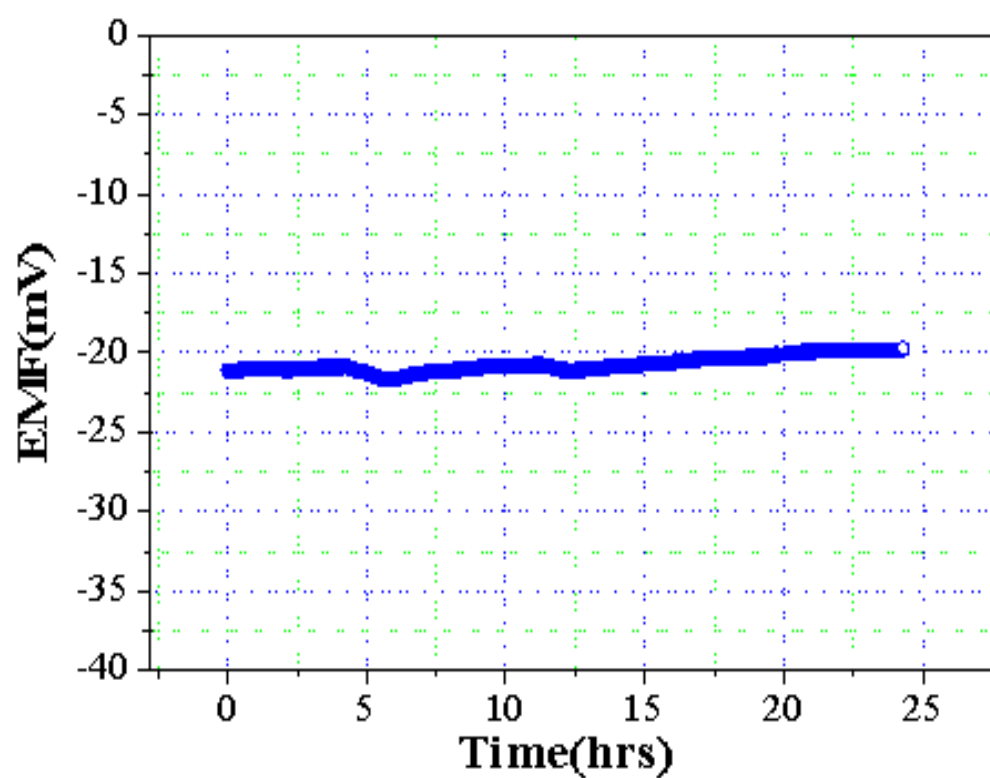


Fig 4.21 EMF between fabricated Ag/AgCl reference electrode and commercial Ag/AgCl reference electrode for a day.

#### 4.2.2 열처리 효과

위의 과정에서 제작된 기준전극의 경우는 은전극 위에 형성된 AgCl 입자들 사이에 pore가 다수 존재한다. 그래서 filling solution에 더욱 빨리 용해가 일어나는 것으로 추측되어, 열처리를 120℃, 220℃, 320℃ 그리고 400℃에서 해 보았다. 120℃와 220℃의 경우의 AgCl 증착물의 크기는 거의 열처리 전의 경우와 같았고, 기공의 수가 크게 줄지 않았다. 400℃에서 열처리한 경우는 AgCl이 지나치게 많이 녹아버려 Ag가 드러난 것을 볼 수 있었다. 320℃의 경우는 AgCl 입자의 크기가 증가하면서 pore가 거의 사라지고 견고한 AgCl이 형성됨을 발견 할 수 있었다. 그림 4.22는 각 온도에 따라 열처리된 AgCl SEM 조직 사진이다. 일반적으로 AgCl 입자의 크기는 1μm 안팎인데 반해 320℃에서 한시간 열처리를 한 후에는 2μm~5μm 크기를 갖고 둥근모양이 아닌 납작한 모양을 가짐을 알 수 있다. 320℃에서 1시간 동안 열처리를 한 Ag/AgCl 기준전극의 EMF(vs. commercial RE)와 비교해 본 결과 그림 4.23과 같았다. 40시간 이상의 시간동안 1.5mV 오차를 지남을 볼 수 있었고, 열처리하기 전의 기준전극보다 적은 오차범위를 가짐을 알 수 있었다. 좀 더 안정된 기준전극을 제작을 위해서 AgCl 증착물의 filling solution인 KCl용액에서의 dissolution을 줄이면서 장기적인 안정성을 증가시키기 위하여 polymer 코팅을 시도하였다.

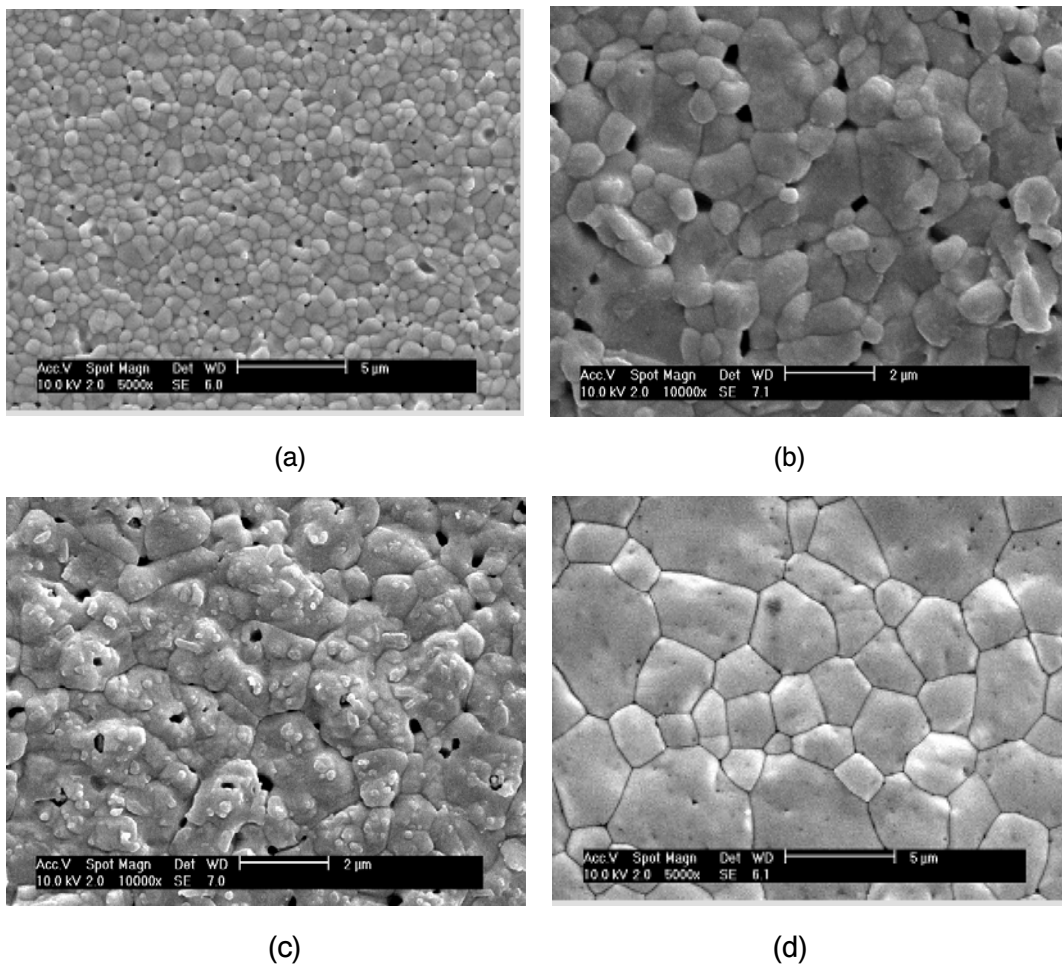


Fig 4.22 SEM top views showing AgCl deposits:

- (a) before heat treatment; (b) after heat treatment: 120°C, 1h.  
(c) after heat treatment: 220°C, 1h. (d) after heat treatment: 320°C, 1h.

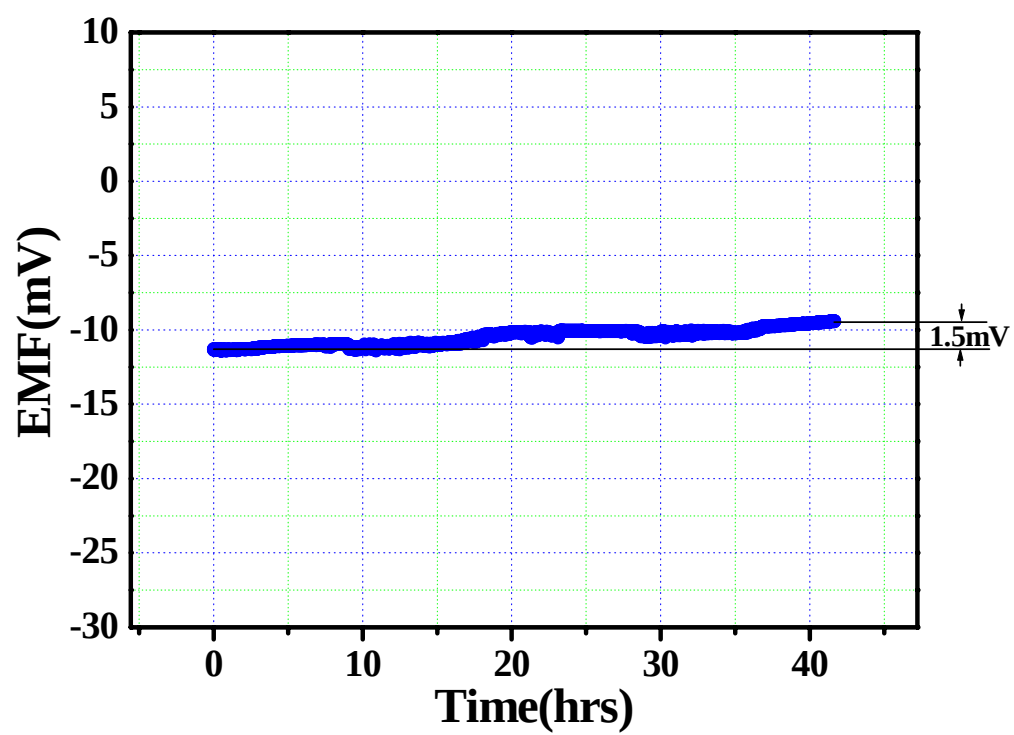


Fig 4.23 EMF between fabricated Ag/AgCl reference electrode and commercial Ag/AgCl reference electrode after heat treatment at 320°C.

### 4.2.3 Polymer 코팅 효과

Ag/AgCl 전극을 만든 후, poly(vinylbenzylechloride)와 Triethylamine solution의 화학반응과 2-ME용매를 사용해서 만들어진 polymer용액에 dip-coating하여 새로운 Ag/AgCl기준전극을 제작하였다. 그림 4.25는 Ag/AgCl전극 위에 코팅된 polymer층을 보여주는데, 이렇게 제작된 기준전극은 기존의 것과는 달리, 코팅된 polymer가 filling solution인 3M KCl 용액 속에서의 AgCl deposit의 용해를 막아준다. 이 기준전극의 EMF특성과 전기적인 특성을 측정해 보았다.

그림 4.25는 제작된 Ag/AgCl 기준전극과 상용화된 Ag/AgCl 기준전극과의 EMF를 보여주는데, 4mV로 6일이상 유지하였다. 그리고 그림 4.26은 제작된 두 Ag/AgCl 기준전극 사이에서의 EMF를 나타내는데 0mV로 매우 안정된 값을 나타내었고, 이것은 재현성이 있음을 보여준다. 이 기준전극의 전기적인 특성을 평가하기 위해서 I-V를 측정해 보았다. 그림 4.27은 상용화된 Ag/AgCl 기준전극의 I-V curve, 열처리를 한 경우의 제작된 Ag/AgCl 기준전극 및 polymer 코팅을 하여 제작된 Ag/AgCl 기준전극의 I-V 거동을 보여준다. 이상적으로는 I-V curve에서 전류가 흐르더라도 전압이 변하지 않아서 그 기울기가 0이 나와야 한다[10]. 실험 결과를 보면, 상용화된 기준전극의 기울기가 가장 크게 나왔고, 그 다음이 열처리를 해서 만들어진 기준전극이며 가장 작은 기울기를 갖는 것은 polymer코팅을 해서 만들어진 기준전극이었다. 이 결과를 볼 때, polymer 코팅을 통해 제작된 Ag/AgCl 기준전극이 전류의 영향을 가장 적게 받으며 전기적 특성이 더욱 우수하다고 할 수 있겠다. 그림 4.28은 그림 4.27의 원(circle) 부분을 확대한 것이다. 그리고 I-V 테스트를 두 번하였을 경우의 거동도 함께 나타내고 있는데, 상용화된 기준전극의 경우는 I-V 기울기가 처음 측정한 경우보다 두 번째 측정한 경우 크게 변하였지만, polymer코팅을 통해 제작된 기준전극의 경우는 거의 변화지 않았고 EMF값이 원래 상태로 돌아왔다. 이 결과 polymer 코팅을 통해서 제작된 Ag/AgCl 기준전극이 상용화된 것보다 더 좋은 특성을 나타냄을 알 수 있다.

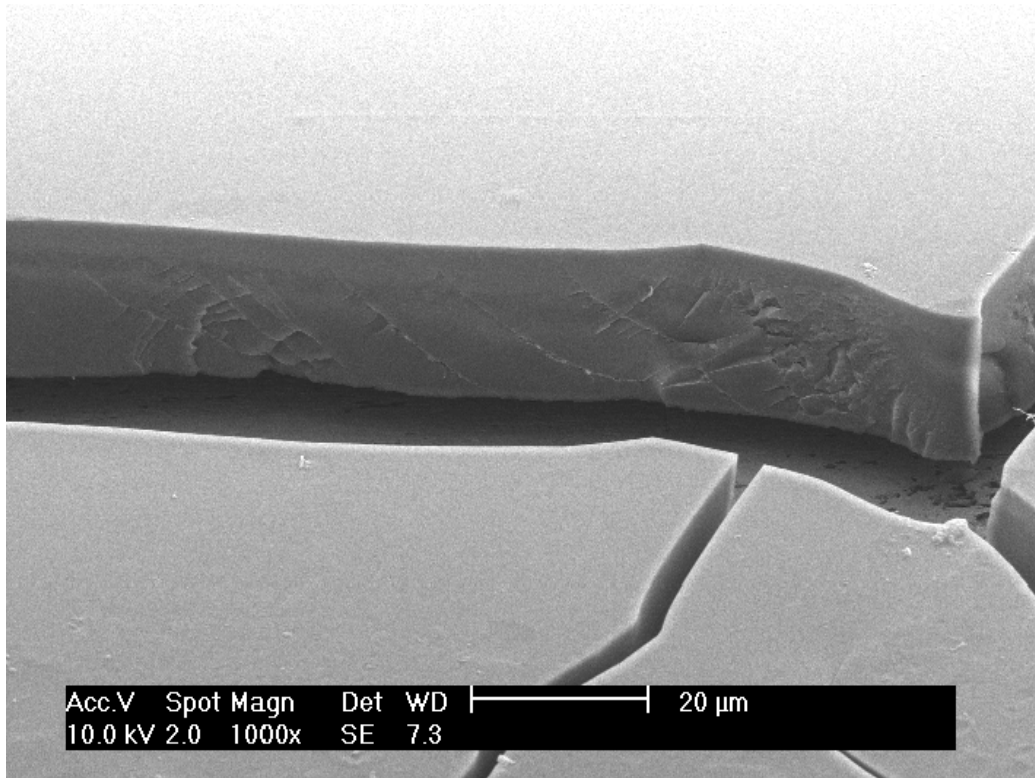


Fig 4.24 SEM top views showing dip-coated polymer.

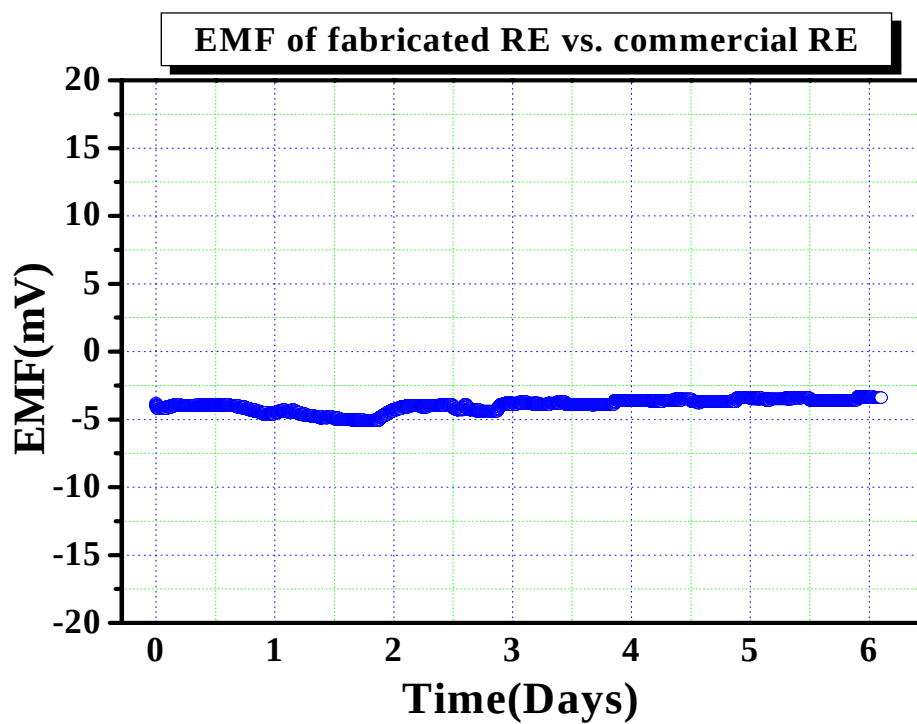


Fig 4.25 EMF between fabricated Ag/AgCl reference electrode and commercial Ag/AgCl reference electrode.

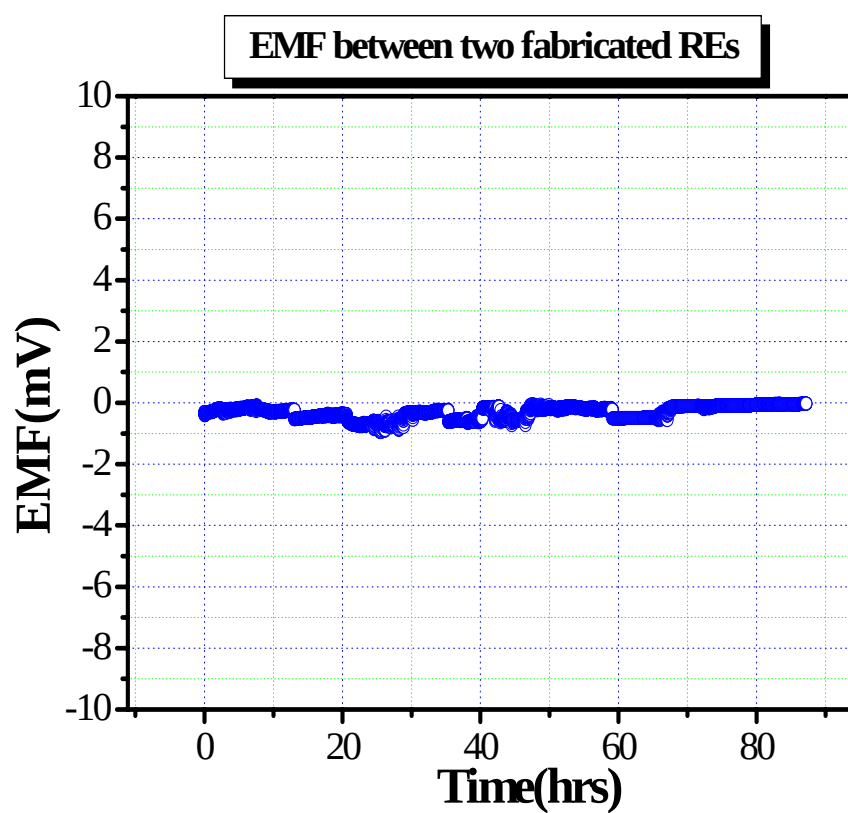


Fig 4.26 EMF between two fabricated Ag/AgCl reference electrodes.

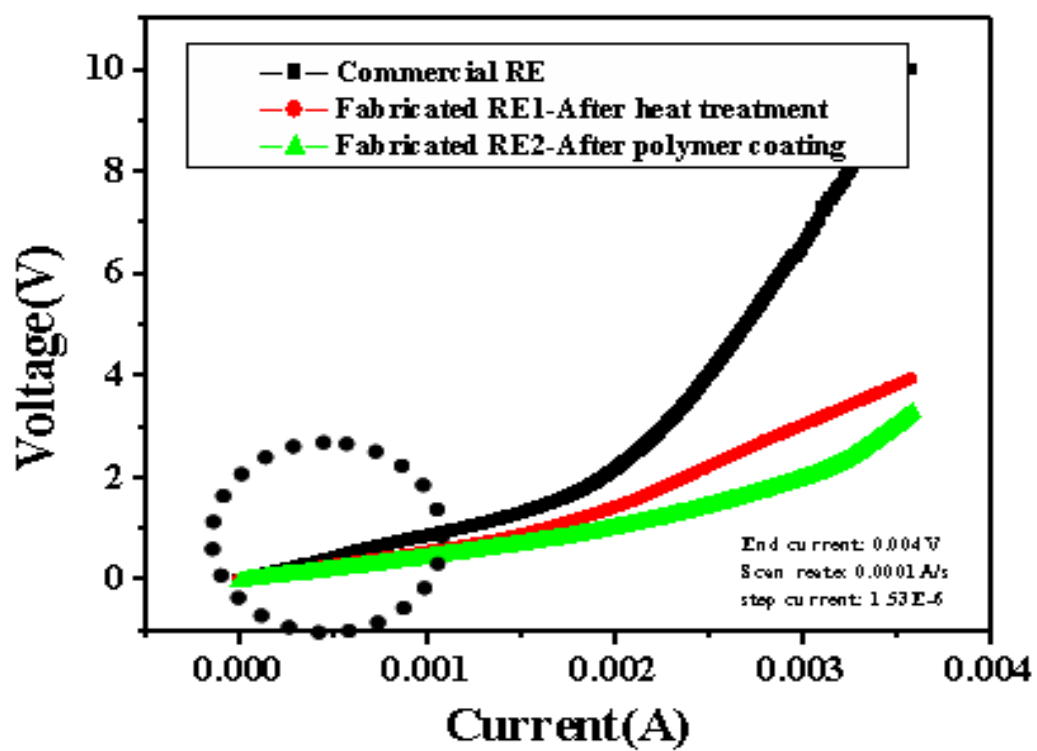


Fig 4.27 I -V curve for fabricated Ag/AgCl reference electrodes and commercial Ag/AgCl reference electrode.

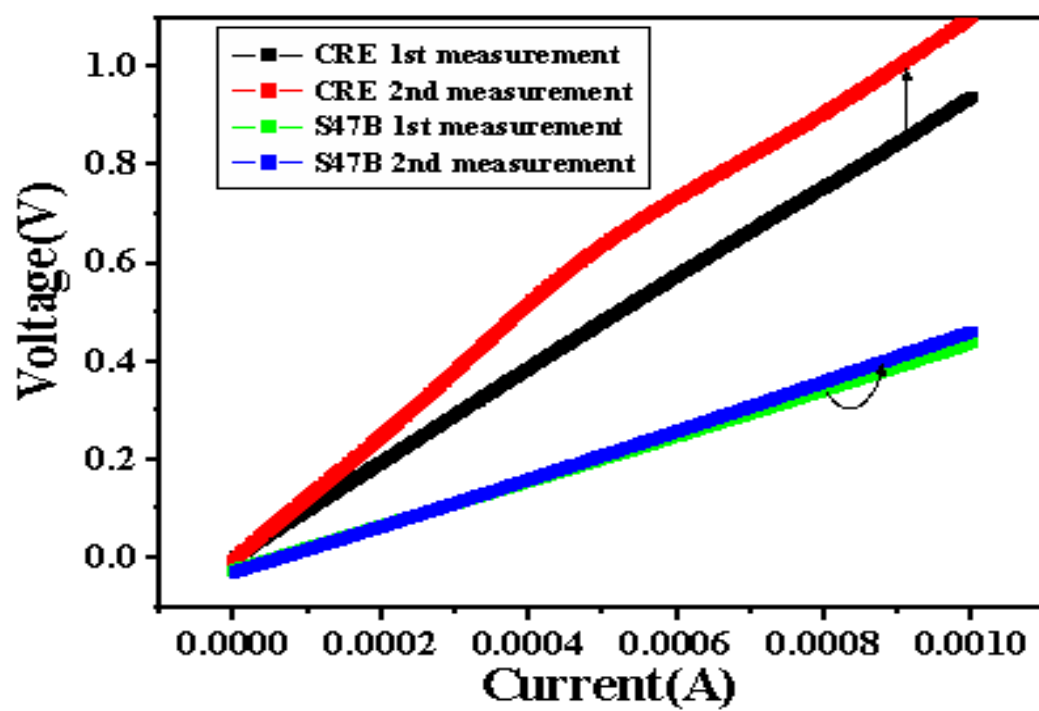


Fig 4.28 I -V curve of circled region in Fig 4.27 and second time measurement for I-V.

#### 4.2.4 구조변화에 의한 효과 (J-type 기준전극)

앞에서는 다양한 조건에서 Ag/AgCl 전극을 제조한 후, 가장 적합한 전압값과 시간을 알아보았고 열처리와 고분자코팅을 이용하여 특성을 향상시켰다. 모든 특성평가는 세라믹 플러그에서 빠져나가는 염소이온의 효과를 방지하기 위해 충진용액과 같은 농도의 전해질을 이용하였다. 기준전극 속에 포함된 염소이온이 전해질로 흘러 나가는 것을 차단하는 효과가 가장 크다고 알려진, 세라믹 플러그(표 )를 사용한다고 해도, 6개월이 지나면 약 0.1M이 감소하게 된다. 그림 4.30에서 보듯이 0.1M에 대한 효과는 고농도의 충진용액에서, 전위차 오차를 무시할 수 없을 만큼 크고, 특히 저농도의 충진용액에서는 치명적인 전위차 오차를 유발한다. 예를 들면 3M KCl을 포함하는 충진용액에서는 0.1M에 해당하는 전위오차가  $2.6 \times 10^{-4} V$ 이지만 0.1M KCl을 포함하는 충진용액에서의 전위오차는 18mV에 이른다. 염소이온이 salt bridge를 통해 빠져나가는 이유는 크게 두 가지로 판단되는데, 첫째 이유는 salt bridge 사이의 농도차에 의한 이온이동이고 둘째 이유는 비교적 분자량이 큰 염소이온이 중력에 의해 salt bridge를 통해 빠져나가는 현상이다. 실제 그림 4.29와 그림 4.30을 비교해 보면 충진용액과 같은 농도의 전해질에서 측정을 해 보면 I-type 과 J-type의 차이는 크게 나지 않지만, 이온이 배재된 DI water를 전해질로 사용한 경우에는 눈에 띄는 전위 특성을 보였다. 전해질의 염소이온 농도가 3M인 경우에는 확산에 의해 염소이온이 전해질로 빠져나오는 것을 차단할 수 있기 때문에 I-type과 J-type이 큰 차이를 나타내지 못하지만, 전해질을 DI water로 교체했을 경우 I-type에서는 중력에 의해 염소이온이 급격히 빠져나오게 되어 식 2.16을 따라 EMF가 증가하게 된다. 부식방지 시스템에 적용하기 위해서는 장기적으로 안정성을 가진 기준전극을 사용해야 한다. 또한, 전해질로 사용되는 물질이 특정한 조성과 농도를 가진 액체가 아니기 때문에 기존에 상용화된 기준전극은 이 시스템에 적용하는데 한계가 있다고 하겠다. 하지만, 이와 같이 열처리와 고분자코팅을 이용하여 장기안정성을 확보하고, 기준전극의 구조를 변경시켜 전해질의 제한성을 극복한다면 본 연구에서 제안된 부식방지 시스템에 충분히 적용가능하다.

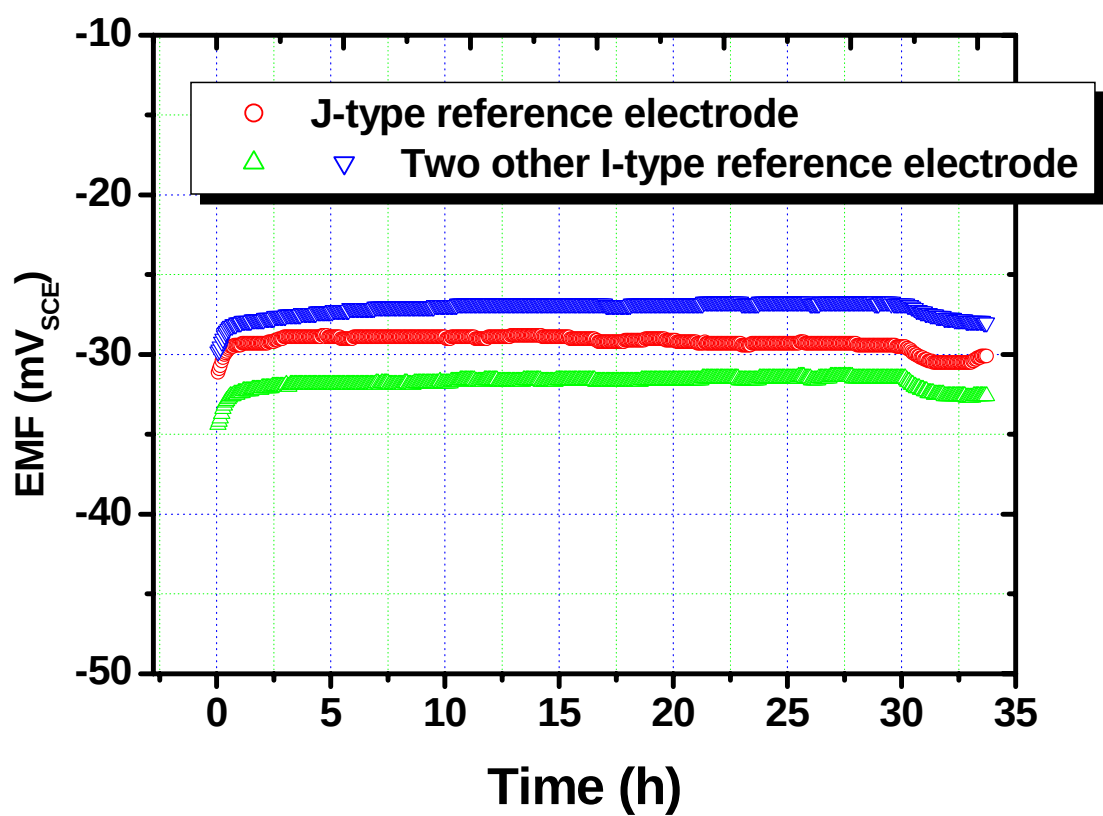


Fig 4.29 EMF transient comparison between J-type and I-type in 3M KCl.

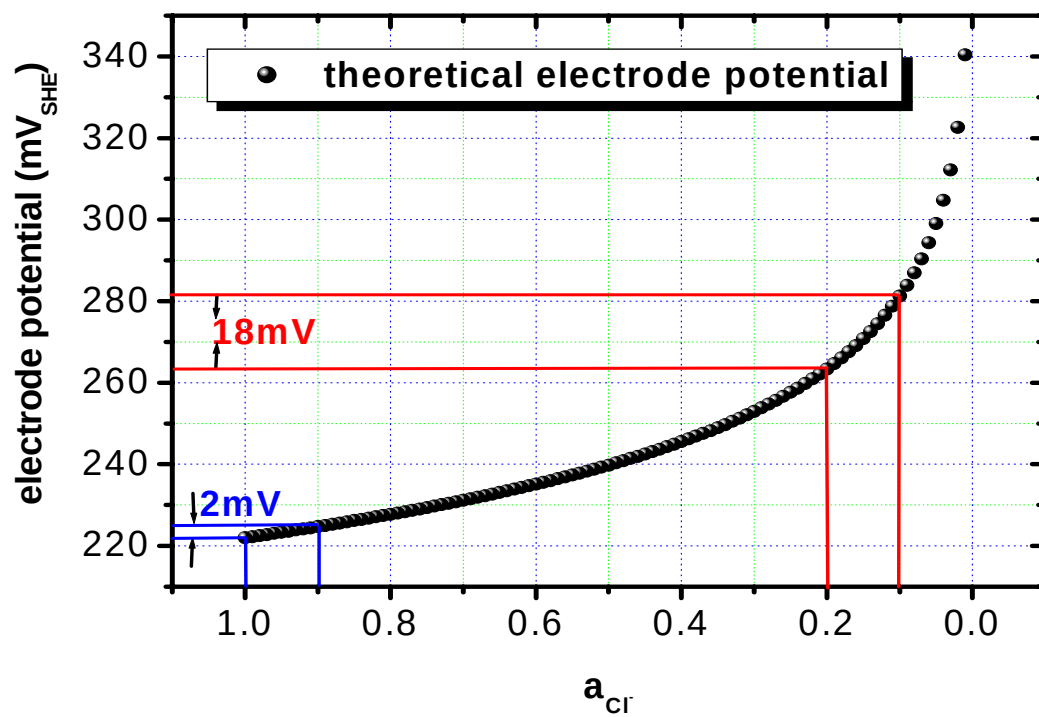


Fig 4.30 Theoretical electrode potential of Ag/AgCl reference electrode with changes of  $\text{Cl}^-$  activity.

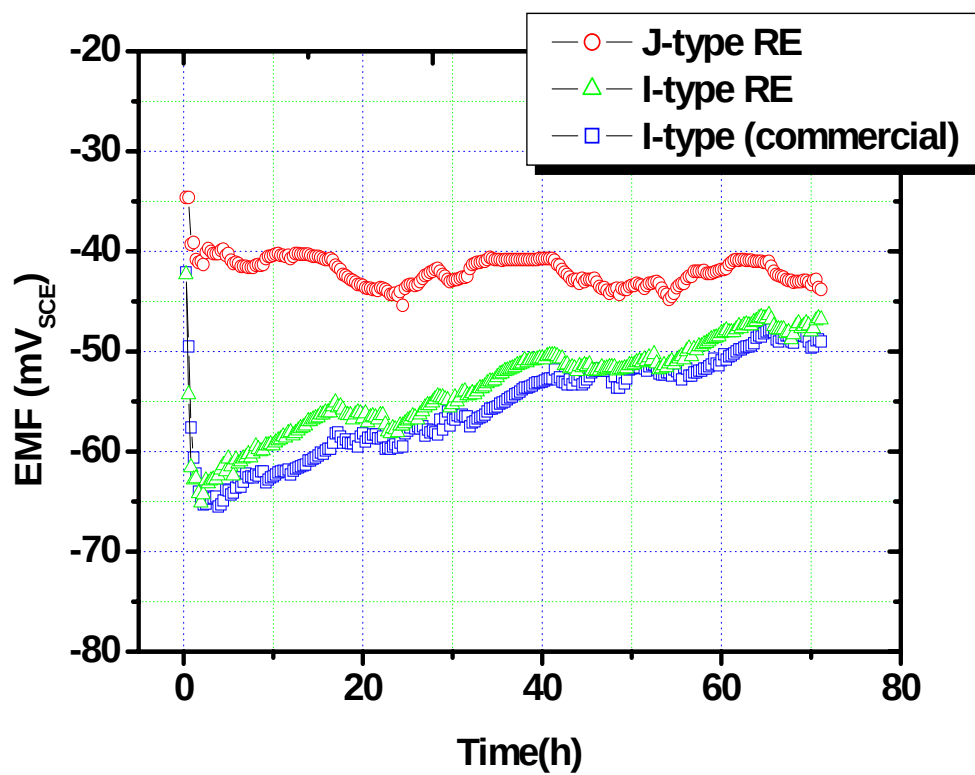


Fig 4.31 EMF transient of J-type reference electrode and I-type reference electrode in DI water.

### 4.3 J-type 기준전극

기존의 기준전극이 가진 가장 큰 문제점은 제한된 수명이다. 특히 충전용액과 다른 염소이온농도를 가진 전해질에 기준전극을 사용하면 그림 4.32와 같이 현저한 수명 변화를 보이게 된다. 그 이유는 충전용액속에 들어있는 염소이온이 전해질로 누수되기 때문인데, 전압을 고정하는 원리가 염소이온의 고정된 농도임을 고려하면 중력의 영향을 최소화 시킬 수 있는 구조적인 변화가 필요하게 된다.

이를 해결한 새로운 구조의 기준전극이 그림 4.33에 나타나 있다. 세라믹 플러그가 중력과 반대되는 방향으로 설계되어 있어 확산에 의한 누수는 있겠지만 이온 자체의 중력에 의한 누수를 차단할 수 있게 되었다. 뿐만아니라 충전용액이 다공성 세라믹을 통해 용액이 세어나가는 것을 눈으로 쉽게 확인할 수 있는 알람띠를 표시함으로써 기준전극의 교체시기를 쉽게 예측할 수 있게 하였다.

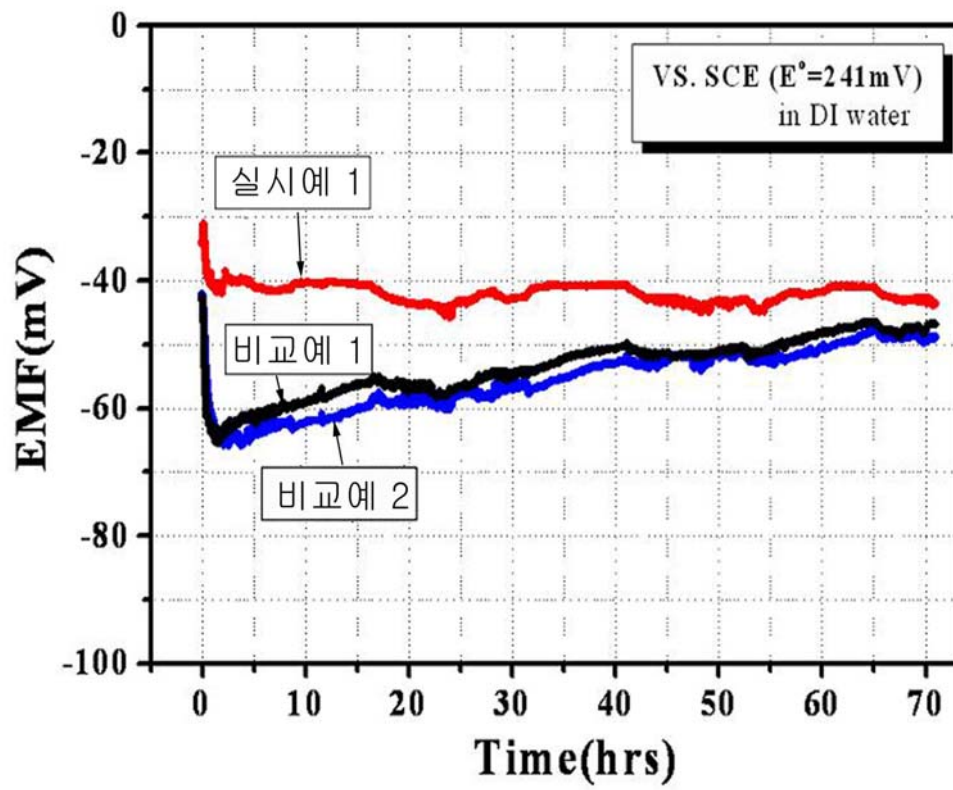


Fig 4.32 EMF between J-type Ag/AgCl reference electrodes and commercial reference electrodes.

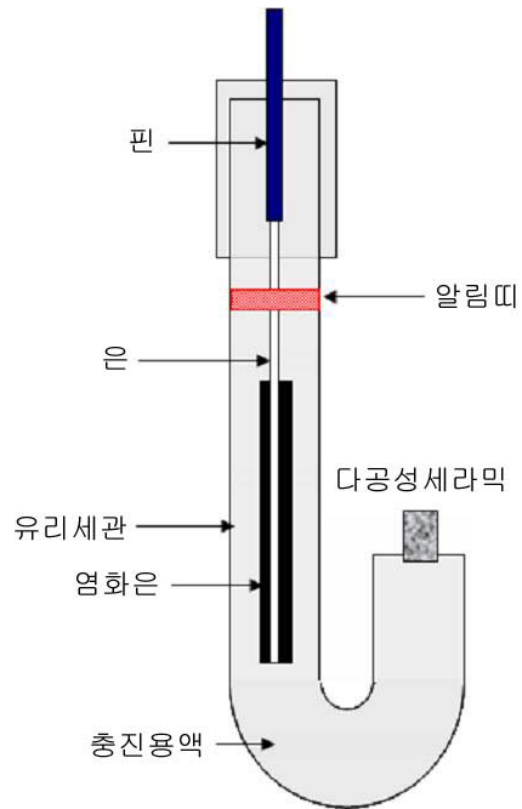
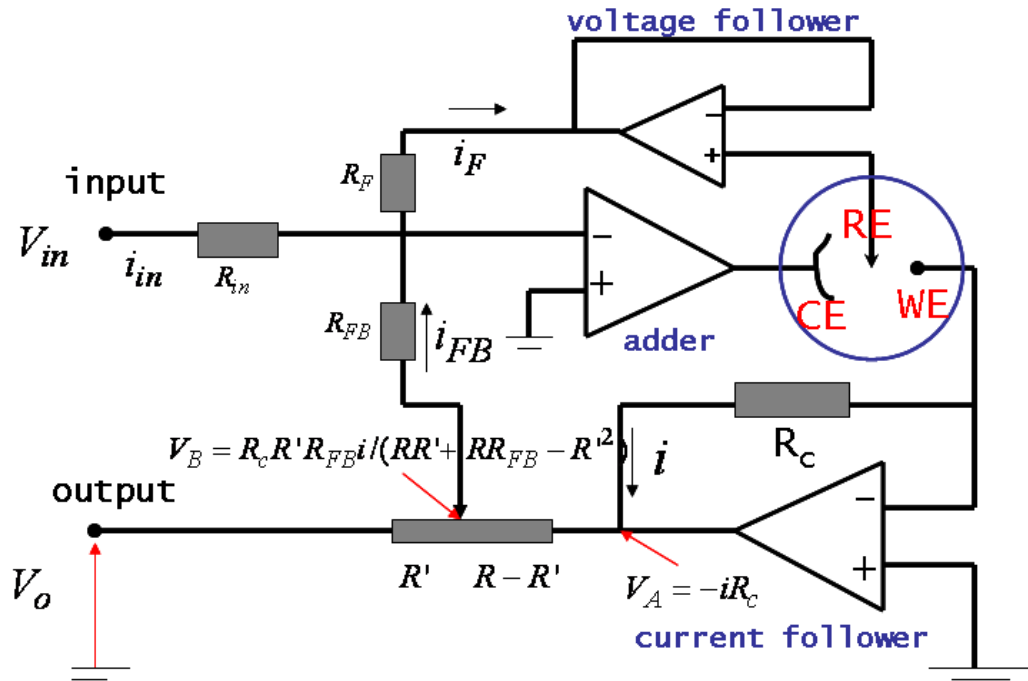


Fig 4.33 structure of J-type reference electrode

## 4.4 회로설계

위의 실험들을 통해서 도출해 낼 수 있는, 부방 방지 시스템 모듈이 갖춰야 할 기능은 총 세 가지로 요약된다. 첫째, 정전압 방식(Voltage Control Mode)으로써 시간에 관계없이 일정한 전압(예를 들어  $-1.85\text{V}$ )을 인가할 수 있어야한다. 둘째, 정전류 방식(Current Control Mode)으로써 고정된 전류밀도(예를 들어  $-25\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )를 지속적으로 흘려줄 수 있어야한다. 셋째, 정전위 방식(Potentiostat Mode)으로써 기준전극과 방식대상물 사이의 전위(예를 들어  $-800\text{mV}$ )를 일정하게 유지하기 위해 실시간으로 필요한 전류를 대전극으로부터 흘려줄 수 있어야한다.

3전극 체제의 부식방지 시스템에 들어갈 Potentiostat을 기반으로 하는 이상적인 기본 회로도 는 그림 4.34와 같다. 이때 가장 중요한 요소는 방식을 위한 정확한 전류와 전압의 값을 구해내고 이를 각각 제어할 수 있는 기능이다. 아직 시제품이 나오지 않아 특성이나 기능에서 가시적인 결과를 볼 수는 없지만 조만간 주문 제작에 들어가고 앞서 제작한 기준전극과 안정적인 대전극을 이용하면, 정확한 전압과 전류의 인가가 가능하게 될 것이다. 궁극적으로 목적하는 시스템은 제작된 모듈 하나가 실시간으로 부식 환경을 측정하고, 그 부식 환경에 가장 효율적이고 적합한 방식방법을 결정해서 최상의 방식(mode)으로 부식을 방지하는 것이다.



$$i_{FB} = R_c R' i / (R R' + R R_{FB} - R'^2)$$

$$i_{in} = V_{in} / R_{in} + R_c R' i / (R R' + R R_{FB} - R'^2)$$

$$i R_u + V_R = -(R_F / R_{in}) V_{in} - R_F R_c R' i / (R R' + R R_{FB} - R'^2)$$

Choosing suitable  $R'$ ,  $V_R = -(R_F / R_{in}) V_{in}$

Fig 4.34 Ideal circuit of corrosion protection system for control current and potential independently

## 4.5 Ag/AgCl 전극의 pH센서로의 응용

### 4.5.1 제작된 유리전극의 특성 평가

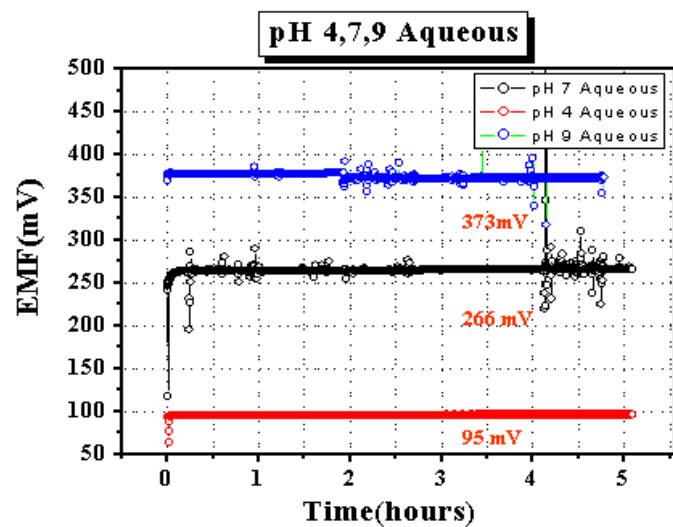
위의 방법으로 제작된 Ag/AgCl전극을 유리전극의 내부기준전극으로 사용하여 상용화된 기준전극 사이에서의 EMF를 측정하여 제작된 유리전극 자체의 특성을 살펴 보았다. 그림 4.35(a)는 pH용액 4, 7, 9에 따른 EMF 값을 나타내는 것으로, 각각 95mV, 266mV 그리고 373mV를 나타낸다.

$$EMF = E_1 - E_2 = \{E_1^0 - \frac{RT}{nF} \log(a_1)\} - \{E_2^0 - \frac{RT}{nF} \log(a_2)\} \dots\dots\dots(4.2)$$

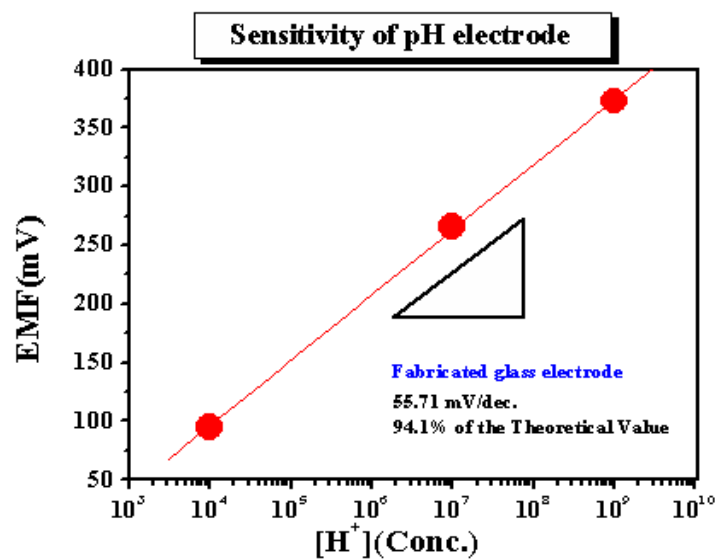
$$EMF = E_0 - \frac{8.3144 \cdot 298}{96485} \cdot 2.303 \cdot \log[H^+] - 0.197 \dots\dots\dots(4.3a)$$

$$pH = -\log[H^+] = -(E - E_0)/0.05916 \dots\dots\dots(4.3b)$$

EMF값이 감소하면 할수록  $[H^+]$ 가 감소하고 즉 pH 값이 증가하며 염기성을 띄게 된다. 반대로 EMF값이 증가하면  $[H^+]$ 가 증가하고 즉 pH 값이 감소하며 산성을 띄게 된다. 식 (4.3)에서처럼 pH이 1변할 때 이론적으로 59.16mV가 변한다. 그림 4.35(b)는 유리전극이 갖는 sensitivity를 나타내는데, 55.71mV로 이론감도와 비교하여 94.1%를 나타낸다. 오차가 생기는 이유는 유리전극을 기계가 아닌, 입으로 직접 blowing하는 과정에서 생기는 유리전극의 asymmetric요인 때문인 것으로 여겨진다.



(a)

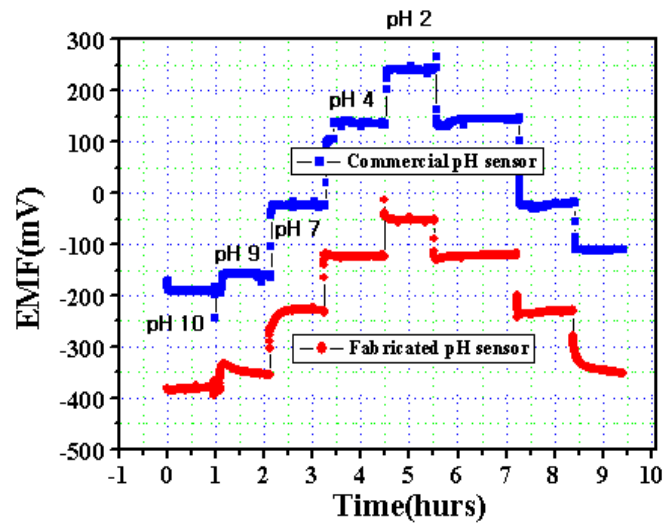


(b)

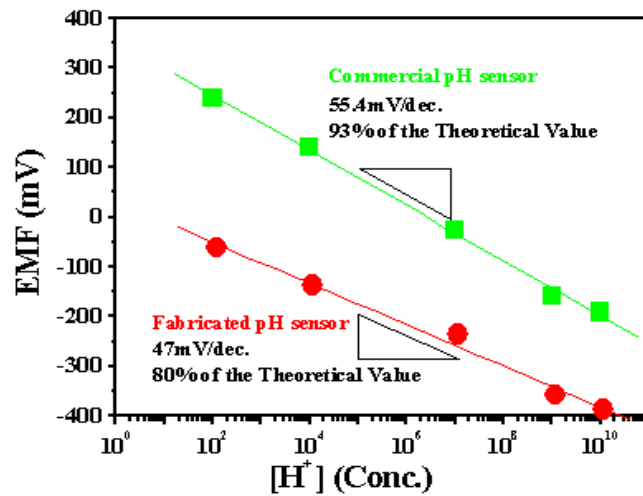
Fig 4.35 (a) EMF between fabricated glass electrode and commercial Ag/AgCl reference electrode for various pH solutions (b) Sensitivity of fabricated glass electrode for (a)

#### 4.5.2 제작된 pH 복합전극의 특성 평가

최종적으로 Ag/AgCl 기준전극과 Ag/AgCl전극을 포함하고 있는 유리전극을 모두 제작하여 pH복합전극으로 응용을 하여 실험해 보았다. 다양한 pH용액에서 상용화된 pH전극과 동시측정을 함으로써 그 성능을 비교해 보았다. 그림 4.36은 각 pH 복합전극의 pH용액에 따른 EMF를 나타내는 것과 sensitivity를 나타낸다. 제작된 pH 복합전극의 각각의 용액에서의 반응시간이 상용화된 pH 복합전극과 비교해 볼 때, 용액의 변화에 따라 거의 비슷하게 빠른 반응을 보인다. 하지만, 상용화된 것에 비해서 그 값의 변화가 비교적 크게 나타난다. 그리고 감도는 유리전극 자체의 테스트의 경우보다 더 낮아진, 이론감도의 약 80%정도를 나타낸다. 이러한 이유는 앞에서 사용된 유리전극과는 다른 유리전극의 사용과 유리전극의 제작에 있어서의 재현성이 적기 때문인 것으로 여겨진다. Ag/AgCl 전극자체의 안정성은 매우 뛰어나지만, 유리전극을 제작할 때의 uniform하지 않은 유리막(glass membrane)의 두께와 불균형의 유리bulb 형태를 좀 더 정밀하게 제어할 필요가 있다고 여겨진다[19].



(a)



(b)

Fig 4.36 (a) EMF measurement of fabricated combined pH meter for pH several solution and its comparison with the commercial one (b) Comparison of sensitivity fabricated pH sensor and commercial one.

## 4.6 방식분야에의 기여도

현재까지의 방식 방법은 지속적인 에너지 공급이 필요 없는 희생양극방식이 주를 이루고 있었다. 하지만 주기적으로 교체해 주어야 하는 번거로움 때문에 야기되는 비효율적인 문제점 뿐 만 아니라, 희생양극이 공급하는 전류밀도의 조절이 불가능하고, 일정하지 못하는, 신뢰성과 관련된 단점 때문에 완전히 부식을 방지하기에는 무리가 있었다. 하지만 이번 연구개발을 통해 장시간 사용가능한 기준전극과 안정적인 전류 공급이 가능한 대전극의 개발로 인해 방식분야에 획기적인 방식 방법을 제안할 수 있게 되었다. 또한, pH센서나 나노염 와이어(nano salt wire)와 같이 이번 연구개발 과정에서 파생적으로 발견된 다양한 이론들 역시 전기화학 분야에 새로운 장을 제시할 수 있었고, 사업화로의 충분한 가능성을 확인시켜 주었다. 여러 논문의 발표로 학술적인 발전을 이루었을 뿐만 아니라, 실제 사업화로의 시도로 실용적인 발전까지도 이룰 수 있었다고 평가된다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 5장에서는 2년간의 연구개발의 최종 결론을 내리고, 추후의 활용 계획에 대하여 서술하도록 하겠다.

### 5.1 1차년도 연구개발의 결론

은전극 위에 AgCl을 형성시키기 위하여 전압을 인가하고 열처리 하였으며, polymer를 코팅하였다. 그리고 이렇게 제작된 Ag/AgCl 기준전극과 pH 센서로의 응용을 한 결과는 다음과 같다.

[1] KCl + HCl 용액 속에서 은전극과 기준전극 사이에 전압을 인가하면 대전극과 은전극 사이에서 전류가 흐르고, 전기화학반응에 의하여 AgCl이 은전극 표면에 형성이 된다. 가장 uniform한 AgCl을 형성시키기 위해서는 -V로써 cleaning(Ag전극 표면의 활성화)해 준 다음, +V와 그 시간을 증가시키면서 AgCl을 형성시키는 것이 견고한 AgCl형성에 도움이 되며, +V를 인가 해주는 가운데 -V를 적절히 인가하여 불안정한 AgCl을 제거할 필요가 있다.

[2] 전압을 가해 일차적으로 형성된 AgCl의 표면은 많은 pore가 존재한다. 이러한 pore를 제거하기 위해서 열처리가 필요하다. 320℃에서 한 시간동안의 열처리를 함으로써 AgCl 입자의 크기를 증가시키는 동시에 pore를 제거함으로써 안정된 AgCl을 형성시킬 수 있고, 더 안정된 값의 기전력(vs. commercial RE)을 가질 수 있었다.

[3] 장기 안정성에 있어서 더욱 안정된 Ag/AgCl전극을 얻기 위해서 polymer 코팅을 할 필요가 있고, Cl<sup>-</sup> 이온을 포함한 poly(vinylbenzylechloride) 과 Triethylamine solution의 화학반응을 일으킨 후 2-ME 용매에 녹인 용액으로의 dip-coating을 통해서 장기적으로 안정한 Ag/AgCl 기준전극을 얻을 수 있었다. 이 전극의 EMF(vs. commercial

Ag/AgCl RE and fabricated Ag/AgCl RE respectively)와 I-V 에서의 안정성에 있어서 상용화된 Ag/AgCl 기준전극 이상으로 좋은 성능을 나타내었다. 하지만, 기준전극의 패키징에 사용되는 tip부분의 염다리로 사용된 vycor tip은  $\text{Cl}^-$  이온이 시간당 수  $\mu\text{moles}$ 이 새어나오는 이유로 영구적이지는 못하고 더 적은 이온수의 이온을 통과시키면서 염다리 역할을 할 수 있는 재료의 사용이 필요하겠다.

[4] Ag/AgCl전극을 사용하여 만든 pH 복합전극의 성능은 상용화된 것과 비교하여, 재현성이 부족한 동시에 감도가 약 80%정도로 낮은 편이다. 유리전극의 조성의 변화를 통하여 좀 더 안정된 pH 복합전극으로의 향상이 필요하겠다.

## 5.2 2차년도 연구개발의 결론

전기화학적 방법을 이용한 부식방지 시스템을 설계하고 다양한 조건에서의 실험을 수행한 결과 다음의 네 가지 결론을 내릴 수 있었다.

- [1] 현재 산업 현장에서 적용되어 시행되고 있는 정류기를 이용한 전기 방식은 과방식에서 발생할 수 있는 수소취성과 부족 방식에서 발생할 수 있는 부식 진행 등의 문제점이 있다. 이러한 문제점들은 대부분 정밀한 방식전위의 유지가 힘들기 때문에 일어난다. 그러므로 potentiostat의 약식 회로를 이용한 신뢰성 있는 부식 방지 시스템이 필요하다.
- [2] 전류를 흘려주는 역할을 하는 대전극의 경우, 백금 선(Pt wire)이 가장 좋은 특성을 보였지만, 실제 산업 현장으로의 적용을 감안하면, 백금선과 가장 비슷한 특성을 보인 탄소(graphite)전극이 경제적인 면에서 더 적합하다고 할 수 있겠다.
- [3] 기존에 상용화된 Ag/AgCl 기준전극은 많은 문제점들을 가지고 있다. 이를 보완하기 위해서는 cyclic current method가 필요하고, 열처리 및 고분자 코팅법을 이용하면 눈에 띄는 특성향상을 확인할 수 있다. 특히 J-type으로 기준전극 구조의 변화를 꾀함으로써, 다양한 전해질에서의 사용이 가능해진다.
- [4] 기준전극과 대전극의 특성실험들로부터 경제적이고 현실성 있는 재료를 찾아냈고, 다양한 방법으로 신뢰성 있는 방식전위를 도출하였다. 이러한 결과들은 실제 현장으로의 적용 가능성을 보여주었다.

### 5.3 연구개발의 활용 계획

먼저, 성공적으로 마무리 된 안정한 기준전극을 이용하여 3전극 체제 (기준전극, 대전극, 작동전극)에 적용 하면 전기화학 방식의 부식 방지 시스템이 완료 될 것이다. 현재 아날로그 회로설계까지 마친 상태이며 전류와 전압을 각각 제어할 수 있는 기판이 마련되면 각종 구조물 및 시설물에 적용가능 하며, 이로 인한 산업이 활기를 띠게 될 것이다. 기업으로의 기술이전을 통해 방식 산업이 활성화 될 수 있는 발판이 마련될 것이며, 기존 방식방법보다 안정성과 효율성 면에서 획기적인 발전이 이루어져 부식문제에 따른 재건축비용을 절약할 수 있게 된다.

2차년도 연구개발에서는 구조물의 종류 및 부식 환경을 다양하게 변화시켜가면서 최적의 조건을 찾아 실제 구조물과 현장에 적용할 수 있도록 데이터베이스를 구축하였다. 이를 바탕으로 사업화를 추진할 계획이며, 지금까지의 연구결과를 수정, 보완하여 완전한 부식방지 시스템을 개발, 제작할 계획이다.

이미 완성된 장기 안정성을 지닌 기준전극 자체로도 기술적 가치를 인정받고 있으며, 실험실 내에서 벤처를 창업, 판매 중에 있다. 구조를 변경한 새로운 J-type 기준전극을 발명함에 따라 더욱 활기를 띠게 되었으며, 아직 국내에서 제작 및 판매하는 기업이 없는 현실에서 전기화학 계측분야에 선두적인 입지를 확보하게 되었다. 관련 산업이 더욱 확장될 것이며 기업으로의 발전가능성은 충분하다.

연구개발이 종료된 후에도 계속해서 각종 학회 논문발표 뿐만 아니라 더 많은 특허를 출원할 계획이며, 완전한 시제품의 제작을 통해 기업으로의 확장을 가시화 시킬 계획이다. 2년 동안의 연구를 계속하면서 부식분야에 더 많은 관심을 갖게 되었다. 남은 연구기간동안 더욱 열심히 연구에 임하여 논문이나 특허와 같이 눈에 띄는 많은 성과를 낼 계획이다.

2년간의 연구개발에서 도출된, 신뢰성 높고 장기 안정성을 가진 은/염화은 기준전극과 시스템에서 최상의 기능을 수행할 수 있는 대전극을 이용하여 부식방지 시스템에 적용하였다. 삼전극 체제(Three electrode system)를 가진 방식방법의 실현이 늦어진 이유가 장기적으로 사용가능한 기준전극과 안정적으로 전류를 공급해 줄 수 있는 대전극이 없었기 때문이므로, 이번 연구개발을 통해 고안해 낸 기준전극과 대전극

을 이용한다면 기존의 방법보다 신뢰도나 유지비용면에서 획기적인 발전을 이룰 수 있을 것이다. 아울러, 방식대상물에 안정적으로 전류를 흘려줄 수 있는 대전극을 앞선 기준전극과 함께 부식방지 시스템에 적용하면 구조물의 수명을 획기적으로 연장시킬 수 있을 것으로 판단된다. 이번 연구개발사업을 통해 확인된 방식방법을 기반으로 더 깊은 연구를 수행하여 다양한 논문을 발표할 계획이며, 이를 바탕으로 방식업체와 협력하여 실제 구조물에 적용 가능한 부식방지 시스템을 개발, 사업화를 추진할 계획이다.

## 제 6 장 참 고 문 헌

- [1] Herbert H.Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, Press, John Wiley & Sons, 1971
- [2] M.G. Fontana, Corrosion Engineering, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, p.1-5,1986.
- [3] C. J. Munger , Corrosion Prevention by Protective Coating, NACE, Houston, p.176, 1984
- [4] M.A. Warne, Cathodic Protection Theory and Practice, V.Ashworth and C.J.L. Booker, eds., Wiley (Horwood), Chichester, West Sussex, England, 1986
- [5] D.J.G. Ives, G.J. Janz, in "Reference Electrodes", Academic Press, New York, p. 54, 184, 1961
- [6] H. Suzuki, H. Ozawa, S. Sasaki and I. Karube Sens. Actuat. B 53, p. 140, 1998
- [7] C.Clark Westcott, "pH measurement", Academic Press, New York, 1978
- [8] H. Suzuki, "Problems associated with the thin-film Ag/AgCl reference electrode and a novel structure with improved durability" Sensors and

Actuators B 46 104-113, 1998

- [9] H. Suzuki, "Micromachined liquid-junction Ag/AgCl reference electrode" Sensors and Actuators B 46, 146-154, 1998
- [10] Kirchnerova, J.; Pelton, A.D. "Solid electrolyte probes for strontium employing a SrCl<sub>2</sub>-AgCl/Ag reference and thermodynamic evaluation of the SrCl<sub>2</sub>-AgCl system", Solid state ionics, v.93 no.1/2, 1996
- [11] Xianbo Jin, Juntao Lu, "The electrochemical formation and reduction of a thick AgCl deposition layer on a silver substrate", Journal of Electroanalytical Chemistry , 542, p85-96, 2002
- [12] Francis Moussy, D. Jed Harrison, "Prevention of the Rapid Degradation of Subcutaneously Implanted Ag/AgCl reference electrodes Using Polymer Coatings", Analytical Chemistry, v66, No.5, 1994
- [13] Patrick J. Kinlen, John E. Heider, "A solid-state pH sensor based on a Nafion-coated iridium oxide indicator electrode and a polymer-based silver chloride reference electrode", Sensors and Actuators B22, 13-25, 1994
- [14] D.J.G. Ives and G.J.Janz in Chapter 1, "Reference electrodes", ed., Academic Press, New York, 1961
- [15] Denny A. Jones, Principle and Prevention of Corrosion, 2nd ed. Prentice-Hall, 1996

- [16] 변수일 저, “금속 부식의 기초와 실제”, 청문각, 2006
- [17] 변수일 저, "재료전기화학개론", 시그마 프레스, 241, 2000
- [18] G. Kortum, Z. "Electrochem", 48, 145, 1942
- [19] A. Hickling and F. W. Salt, Trans. Faraday Soc., 38, 474, 1942.  
 Later illuminating discussions of the mechanism of the hydrogen electrode have given by G.J.Hills and D.J.G. Ives in Chapter 2, "Refernece electrodes", D.J.G. Ives and G.J.Janz, eds., Academic Press, New York, 1961, and by A. M. Feltham and M. Spiro, Chem. Rev., 71, 177, 1971. See also J. Horiuti, "Transactions of the Symposium on Electrode Processes", edited by E. Yeager, p.17, John Wiley and Sons, New York, 1961.
- [20] H. S. Harned and B. B. Owen, "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", 3rd ed., Chapter 15, Reinhold Publishing Corp., New York, 1958
- [21] E. Guntelberg, "Studier over Elektrolyt-Aktiviteter", G. E. C. Gads Forlag, Copenhagen(dissertation, 1938); G. D. Pinching and R. G. Bates, J. Res. Nat. Bur. Stand., 37, 311, 1946
- [22] E. Guntelberg, Z. Physik. Chem., 123, 199, 1926; J. K. Taylor and E. R. Smith, J. Res. Nat. Bur. Stand., 22, 307, 1939
- [23] 변수일 저, “금속 부식의 기초와 실제”, 청문각, 2006 p.187
- [24] Kratz, L. , "Die Glaselektrode und Ihre Anwendungen", Steinkopff,

Frankfurt am Main, Germany, 1950

- [25] Cremer, M., Z. Biol. 29, 262, 1906
- [26] D.J.G. Ives and G.J.Janz in Chapter 5, "Reference electrodes", des., Academic Press, New York, 1961
- [27] Skoog, Leary, 기기분석의 원리, 심구당, p. 572, 1991
- [28] S.P. Kounaves, W. Deng, P.R. Hallock, G.T.A. Kovcs, C.W. Storment, Iridium-based ultramicroelectrode array fabricated by microlithography, Anal. Chem. 66, p418-423, 1994
- [29] F. Moussy, D.J. Harrison, Prevention of rapid degradation of subcutaneously implanted Ag/AgCl reference electrodes using polymer coatings, Anal. Chem. 66, p674-679, 1994
- [30] KOGAS Technical Report, DF-PI-146-97038904 (1998)
- [31] 박 운 익. Park, Woon Ik. Ag/AgCl 기준전극의 제조와 특성 및 pH 센서로의 응용. Fabrication and performance of Ag/AgCl reference electrode and its application to pH sensor. 2005. p77.
- [32] 허 연 혁. Heo, Yeon Hyuk. 음극방식 원리를 이용한 부식방지 시스템 개발. Corrosion protection system using cathodic protection principles. 2007. p73.