

2003 추계학술발표회 논문집

한국원자력학회

정전위법을 이용한 고온 붕산수용액 내 용존수소와
과산화수소의 전기화학적 특성 연구

Studies on the Electrochemical Properties of Dissolved
Hydrogen and Hydrogen Peroxide in High-Temperature
Boric Acid Solution by Potentiostatic Method

연제원, 우승균, 최영구, 박영재, 김원호

한국원자력연구소 원자력화학연구부

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

붕산수용액 매질에서 용존수소와 과산화수소의 전기화학적 분극특성을 상온과 200°C에서 각각 측정하였다. 고온에서의 과산화수소 분극 경향은 상온에서와 유사하였으나, 산화와 환원 반응속도는 고온에서 상당히 증가되었다. 용존수소의 산화반응속도는 상온에서는 전자전달, 고온에서는 용존수소의 확산에 지배되는 결과를 관찰하였고, 백금표면에서의 수산화이온의 흡착이 용존수소의 산화반응을 방해하는 전위영역이 관찰되었다.

Abstract

The electrochemical polarization properties of dissolved hydrogen and hydrogen peroxide was measured in boric acid solution at ambient and elevated temperature, respectively. The electrochemical trends of hydrogen peroxide at 200°C was similar with those at 25°C, but the reaction rate of the reduction and oxidation was increased at the elevated temperature. The oxidation rate of dissolved hydrogen at 25°C was controlled by electron transfer step, but at the elevated temperature the rate was limited by diffusion of dissolved hydrogen. And the potential range to reduce the oxidation rate of dissolved hydrogen by the adsorption of hydroxyl ion on the platinum surface was observed.

1. 서론

수용액에서 용존수소와 과산화수소는 용액의 산화환원 상태를 결정하는 중요한 역할을 한다. 수소는 자신이 산화되면서 금속재료를 보호하는 작용을 하며, 과산화수소는 일반적으로 고온에서는 산소기체로 분해되어 금속을 산화시키거나 금속이온의 산화수를 높이는 역할을 한다. 이 두 화학종은 고온 열교환 계통, 특히 발전용 원자로 일차 냉각계통 수질관리를 위하여 오랫동안 사용되어 왔다. 최근, 핵연료교체의 장주기화로 냉각계통의 보수주기가 장기화되고 원자력 분야의 안전규제 강화로 원자로 냉각수 관리가 보다 엄격해짐에 따라 현재 새로운 개념의 화학조절 기술이 요구되고 있다.

지금까지, 수용액 매질에서의 용존 수소에 대한 주요 연구분야는 수소흡착과 재료의 수소취성(hydrogen induced embrittlement)분야이다^{1,2)}. 특히 원자로 핵연료 피복재료인 지르코늄 합금은 대표적인 수소 취성재료이며 전기화학적으로 취화현상을 유도할 수 있으므로 이에 대한 연구가 중점적으로 수행되어왔다²⁾. 이것에 비하여 과산화수소와 용존산소에 대한 연구는 오랫동안 다양한 분야에서 폭넓게 수행되어 왔다. 용존산소와 과산화수소의 반응메커니즘 연구^{3,4)}부터 금속의 부식⁵⁾, 센서개발 그리고 용존산소 환원반응을 이용한 응용기술⁶⁾까지 오랫동안 전기화학자들의 관심을 받아왔다. 그러나 고온·고압 수용액 조건에서의 전기화학적 접근은 고온에서의 기준전극 취급기술의 어려움으로 인하여 그 역사가 길지 않으며, 국내에서는 고온 냉각수 특성에 대한 기반연구보다는 대부분 재료 문제해결을 위하여 금속부식연구가 수행되어 왔다⁷⁾.

본 연구에서는 고온 전기화학반응 연구에서 기본이 되는 외부 기준전극 보정기술을 검토하였고, 이를 KCl이 포화된 은/염화은 전극에 대하여 적용하였다. 그리고 용존산소와 용존수소가 존재하는 200℃ 붕산수의 전기화학적 특성을 규명하기 위하여 백금전극에서의 분극특성과 산화환원 전위 변화를 상온실험 결과와 비교하였고, 고온 실험에서 고려해야 할 물의 해리도 변화와 분극실험 시 유의해야 할 사항에 대해 언급하였다. 본 연구결과는 고온 냉각수 조건에서 용존기체의 산화환원 특성평가에 기여할 것이며, 향후 본격적으로 수행될 고온 수화학 연구와 초임계수 화학연구의 기반기술 구축에 도움이 될 것으로 예상된다.

2. 고온 측정 시 기준전극 보정

고온 수용액조건에서 전기화학 측정에 사용되는 기준전극은 고온과 고압력에 대한 저항성이 높고, 실험실에서 쉽게 제작이 가능한 은/염화은 기준전극을 주로 사용한다. 은/염화은 기준전극을 사용하여 고온에서 정확한 전위를 측정하고, 측정된 전기화학 실험자료를 열역학 관계식을 이용하여 고온반응 예측과 해석에 활용하기 위해서는 기준전극에 대한 온도보정이 필요하다. 기준전극은 반응기 내부 고온·고압 조건에 직접 사용하는 경우와 반응기 외부로 노출시켜 상온에서 사용하는 두 가지 방법이 있다. 전자인 내부 기준전극의 경우에는 온도 증가로 인한 은/염화은의 표준전극전위($E^{\circ}_{Ag/AgCl}(T)$)의 변화와 염소이온의 활동도 변화

를 보정하여야 한다. 고온에서의 은/염화은 전극의 히스테리시스 현상을 피하고 장기 사용 시 내구성 확보를 위하여 대부분의 경우 외부 기준전극을 채택한다. 외부 기준전극에서 온도차이에 대하여 보정하여야 할 항목은 은/염화은 전극전위의 온도보정(Nernstian thermocell potential), 등온액체접촉전위(Isothermal liquid junction potential), 열액체 접촉전위(thermal liquid junction potential) 그리고 온도차이에 따른 은(Ag)금속의 전위차인 Thompson 효과가 있으나, 등온액체접촉전위와 Thompson 효과는 다른 영향에 비하여 그 크기가 미미하므로⁸⁾, 온도차에 대한 은/염화은 전극전위와 열액체 접촉전위에 대해서만 보정해 주고 있다. 외부 기준전극의 온도보정에 대해서는 D. D. Macdonald 등⁸⁾이 은/염화은 온도셀 (thermocell) 실험결과와 염소이온의 활동도에 대해선 타당성 있는 가정을 통하여, 기준전극 내부 염화은 농도가 0.005~0.505M까지의 보정치를 산출하였다.

본 연구에서는 기준전극 내부용액을 온도에 대한 보정값이 알려지지 않은 포화 KCl로 사용하였으므로, 식 (1)의 보정식을 이용하여 외부 기준전극을 포화 KCl에 대하여 보정하였다. 식 (1)은 문헌⁹⁾의 결과를 보다 간단하게 표현한 식이다.

$$E_{WE}(200^{\circ}\text{C}) = \Delta E(\text{meas.}) - \Delta E_{\text{thermo}}(200^{\circ}\text{C}) + [E_{\text{Ag/AgCl}}(200^{\circ}\text{C}) - E_{\text{SHE}}(200^{\circ}\text{C})] \quad (1)$$

E_{WE} : 200°C SHE 기준으로 산출된 작업전극 전위

$\Delta E(\text{meas.})$: 은/염화은 외부 기준전극으로 측정된 전위

$\Delta E_{\text{thermo}}(200^{\circ}\text{C})$: 200°C 온도셀(thermocell)의 전위 차

$E_{\text{Ag/AgCl}}(200^{\circ}\text{C}) - E_{\text{SHE}}(200^{\circ}\text{C})$: 200°C에서 은/염화은 전극과 SHE 전극의 전위 차

항상 양의 값을 가지는 $\Delta E_{\text{thermo}}(200^{\circ}\text{C})$ 는 D. D. Macdonald의 thermocell 측정결과를 포화 KCl 활동도인 2.74M에 대하여 외삽하여 1.4 mV로 구하였으며, $E_{\text{SHE}}(200^{\circ}\text{C})$ 의 값은 0.034V로 F. King⁹⁾이 인용한 Greeley의 실험치를 사용하였고, Nernst 관계식을 이용하면 $[E_{\text{Ag/AgCl}}(200^{\circ}\text{C}) - E_{\text{SHE}}(200^{\circ}\text{C})]$ 항의 값은 -7 mV 값을 얻을 수 있었다. 따라서 실제 작업전극의 전위 $E_{WE}(200^{\circ}\text{C})$ 는 KCl 포화 은/염화은 외부 기준전극으로 측정된 값에 약 -8 (= -1.4 - 7.0) mV를 보정하여야 한다. 보정과정에서 포화 KCl의 활동도는 온도변화에 크게 변하지 않는다고 가정하였다⁸⁾. 포화 KCl 은/염화은 기준전극에 대한 보정치 -8 mV는 D. D. Macdonald가 KCl 농도 0.005~0.505M 범위에서 구한 보정치를 포화 KCl의 농도와 활동도로 각각 외삽하여 산출한 값인 -9 mV, -4 mV와 크게 차이가 나지 않으므로 보정값으로 사용하는데 무리가 없을 것으로 판단한다. 기준전극의 온도보정 값은 유도하였으나, 본 연구결과의 전위분극 곡선에서는 이를 보정하지 않고 외부전극에 대하여 도시하였다.

3. 실험

고온 전기화학 전위분극 측정장치는 전기화학 실험용 고온 반응기, 컴퓨터로 제어되는 정

전위기(potentiostat) 그리고 온도조절이 가능한 퍼니스(furnace)로 구성하였다. 고온 반응기의 작업전극은 직경 2 mm 백금 봉(rod)을 유리관으로 봉하여 하부단면이 용액에 노출(0.03 cm²)되도록 제작하였고, 대응전극은 직경 1 mm 백금 선(wire)을 가공없이 사용하였다. 고온 기준전극은 일반적으로 고온 실험에 사용되는 Ag/AgCl 외부기준전극⁹⁾과 유사하게 제작하였고, 내부 충전용액은 포화 KCl 용액을 사용하였다. 반응기의 재질은 티타늄이며 내부용량은 1 리터이었다. 정전위기로는 EG&G PARC사의 Versastat를 사용하였다. 반응기는 실험 전 상온에서 99.999% 수소기체로 1 시간 이상 반응기 내부로 불어주어 용존수소 분위기를 유지시켰고, 과산화수소는 농축용액을 봉산수에 희석시켜 사용하였다. 본 실험조건에서는 온도 상승 시 압력조절을 위하여 용액 내 기체를 수 차례 배출시키므로, 반응기 내부는 용존수소와 과산화수소의 분위기는 각각 유지하지만, 그것의 농도는 정확하게 조절되지는 않았다. 분극실험에서 인가전위의 간격은 10 mV이었고 전위가 인가된 후 2 초 후의 전류를 측정하였다.

4. 결과 및 토의

그림 1은 25°C 상온에서 봉산수용액의 전위 분극거동을 수소기체, 질소기체, 그리고 공기포화 상태에서 백금전극을 이용하여 측정한 그림이다. 수소기체가 존재하는 경우에는 용존수소의 산화반응과 물의 환원반응으로 산화환원 전위는 $-0.45 V_{SCE}$ 를 유지한다. 용존수소의 산화반응은 물이 산화되는 전위영역까지 산화전위가 증가함에 따라 전류가 증가하는 현상이 관찰되고 있는데, 이는 25°C, 1 기압에서의 용존수소의 산화반응속도는 수소원자에서 백금전극으로 전자가 전달되는 속도에 의존하고 있음을 보여주고 있다. 불활성기체인 질소기체로 퍼지된 경우에는, 환원영역에서는 물의 환원반응으로 수소기체의 경우와 동일한 분극특성을 보이나 $0.50 V_{SCE}$ 에서 $-0.45 V_{SCE}$ 사이의 전위영역에서는 산화될 수 있는 화학종이 없으므로, 극미량의 산화환원제의 존재로도 산화환원전위가 크게 이동할 수 있는 상태를 보이고 있다. 마지막으로 공기포화 상태의 분극곡선은 공기 중의 산소가 봉산수에 용존되어 $0.5 \sim -0.5V_{SCE}$ 전위영역에서 용존산소의 넓은 산화전류를 보이고 있으며, 잘 알려져 있듯이 반응속도가 용존산소의 확산에 지배적인 특성을 보여주고 있다. 그리고 산화환원 전위가 $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ 평형에 의하여 결정되고 있음을 보여준다.

그림 2는 200°C 고온 봉산수 용액에서 백금전극으로 측정한 용존수소 유무에 따른 전기화학 분극곡선이다. 불활성 기체인 Ar 기체로 퍼지한 경우에는, 산화환원 전위는 첨가된 수산화리튬의 영향으로 약간 환원전위 방향으로 이동하였으나, 전반적으로 상온에서의 경우와 유사한 분극거동을 보였다. 반면에, 용존수소의 경우에는 산화영역에서 용존수소가 산화되는 큰 전류가 관찰되었으나, $-0.25 \sim 0.70 V_{ext}$ 전위영역에서 용존 수소의 산화반응이 전류의 요동은 심했으나 인가전위에 의존하지 않은 일정수준의 전류가 관찰되었다. 그리고 $0.70 V_{ext}$ 에서는 산화전류가 갑자기 감소하였다가 $-0.75 V_{ext}$ 에서 물의 산화와 함께 다시 서서히 증가되는 특이한 현상이 관찰되었다. $-0.5 \sim -1.0 V_{ext}$ 전위영역에서 물의 환원전류가 용존 수소

가 있는 조건에서 적은 양이지만 줄어드는 것은, 이 영역에서 발생하는 용존 수소의 산화전류 만큼 상쇄되기 때문이다. $-0.25 \sim 0.70 V_{\text{ext}}$ 전위영역에서 용존수소의 산화반응이 상온에서와는 달리 반응속도가 확산 지배적인 것으로 관찰되는 것은 온도가 증가함에 따라 $H_2(\text{dissol.}) \rightarrow 2H^+ + 2e$ 반응의 전자전달 반응속도가 용존수소의 확산속도보다 급격하게 증가하기 때문에 나타나는 현상이라고 생각된다. 따라서 상온에서는 전극에서 흡착된 수소의 전자전달이 산화반응 속도를 지배하고, 200°C 에서는 용존수소의 확산이 산화반응 속도를 지배하는 결과를 보여주고 있다. 또한, $0.7 V_{\text{ext}}$ 에서 산화전류가 갑자기 줄어드는 현상은 백금전극 표면에 수산화이온의 흡착현상으로 기인된다고 판단된다. 일반적으로 백금전극에서는 수산화 이온이 백금전극 표면에 흡착되어 Pt-OH 형태로 안정하게 존재하는 전위영역이 있다고 알려져 있다¹⁰⁾. 실험결과는 $0.7 V_{\text{ext}}$ 이상의 산화전위영역에서는 백금표면의 반응자리(reaction site)에 수산화이온의 흡착이 용존수소 흡착보다 우세하여 산화전류가 증가함에도 불구하고 수소의 산화반응속도가 급격히 줄어드는 현상이 발생한다고 해석된다.

그림 3은 과산화수소를 첨가한 200°C 붕산수 매질에서 측정된 전위분극곡선이다. 물이 환원되는 전위에서 $0.3 V_{\text{ext}}$ 까지 넓은 영역에서 과산화수소에서 분해된 산소의 환원전류가 관찰되었다. 실험에 사용된 반응장치는 온도상승 과정에서 반응기 내부기체를 제거해야함으로 과산화수소 농도가 정밀하게 조절되지 않지만, 투입된 과산화수소의 농도가 높을수록 높은 환원전류가 관찰되었으며, 상온에서의 경우와 같이 확산지배적인 전위영역이 존재하였다. 산화환원 전위는 과산화수소 농도가 높은 경우 환원전위 방향으로 이동하였으나 전체적으로 농도증가에 크게 의존하지 않았다. 과산화수소의 농도 증가는 환원과 산화반응 속도를 모두 증가시키지만, 환원반응은 과산화수소에서 분해된 산소의 환원반응이고, 반응속도는 산소의 용해도와 용존산소의 확산속도에 의존할 것으로 판단된다. 반면에 산화반응은 전형적인 과산화수소의 산소발생 반응이었다. 산화환원 전위의 변화로부터 산화환원 전위부근에서 산화반응이 환원반응보다 과산화수소 농도변화에 좀 더 민감하게 작용하는 것으로 판단되어진다.

5. 결론

상온에서 용존산소와 용존수소가 각각 존재하는 붕산수용액의 산화환원 전위는 산화제로 작용하는 용존산소와 환원제로 작용하는 용존수소에 의하여 각각 안정하게 결정되었다. 질소기체로 퍼지한 용액의 산화환원 전위는 물의 환원반응에 의하여 용존수소의 경우와 유사하게 $-0.5V$ SCE 부근에서 전위가 결정되었으나, 교환전류가 적어 미량의 산화제로도 산화환원전위가 큰 폭으로 변화될 수 있는 상태를 나타내었다. 200°C 조건에서 과산화수소는 산화제로 작용하여 산화환원 전위를 산화방향으로 이동시키고, 용존수소는 환원제로 작용하여 산화환원 전위를 환원방향으로 이동시켰다. 이것은 상온의 경우와 유사한 경향을 보이나, 교환전류가 상온에 비하여 수십 수백 배로 증가하여 상당히 안정화된 전위가 유지되었다. 이는 밀폐상태에서 온도가 증가함에 따라 용존기체의 용해도가 증가되고, 온도에 의존적인 환

산계수의 증가 때문으로 사료된다. 고온에서 용존수소의 산화반응은 상온에서와는 달리, 인가전위 증가에 대하여 반응속도가 일정한 독립적인 확산지배영역이 존재하고 있음을 확인하였다. 이는 백금전극에서 용존수소로의 전자전달 반응이 온도가 증가함에 따라 용이해지는 것으로 판단되어 진다. 용존수소의 산화반응과 물의 산화반응 사이에 전류가 감소하는 전위 영역이 확인되었다. 이것은 물의 산화반응 이전 전위에서 백금표면에 수산화이온의 흡착 (Pt-OH)이 안전한 영역이 존재하기 때문이라고 해석된다.

References

1. X. Xu, D. Wu, B. Ren, H. Xian, and Z. Tian, *Chemical Physics Letters*, **311**, 193 (1999)
2. A. Zielinski, *Journal of Materials Processing Technology*, **109**, 206 (2001)
3. S. Hall, E. Khudaish, and A. Hart, *Electrochimica Acta*, **43**, 579 (1997)
4. F. King, M. Quinn, and C. Litke, *J. Electroanal. Chem.*, **385**, 45 (1995)
5. J. W. Yeon, S. I. Pyun, W. J. Lee, I. K. Choi, and K. S. Chun, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **3**, 5 (2000).
6. J. W. Yeon, S. I. Pyun, W. J. Lee, and I. K. Choi, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **3**, 49 (2000).
7. K. R. Yang, "Water Chemistry and Failure Analysis on Nuclear Power Plant", KAERI/RR-416/83, KAERI (1984).
8. D. Macdonald, A. Scott, and P. Wentrczek, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1618 (1979).
9. F. King, M. Bailey, C. Clarke, B. Ikeda, C. Litke, and S. Ryan, "A High-Temperature, High-Pressure, Silver-Silver Chloride Reference Electrode", AECL-9890, AECL (1989).
10. M. Tarasevich, A. Sadkowsky, and E. Yeager, "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", 314, Plenum Press, New York and London (1983).

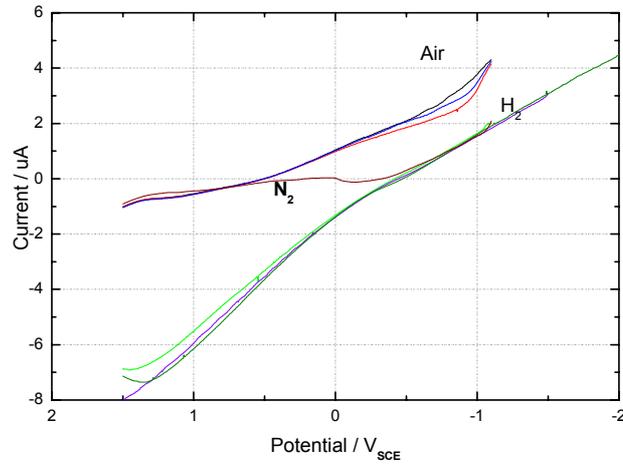


Fig. 1. Potentiostatic polarization curves of boric acid solution saturated with air, nitrogen, and hydrogen gases, respectively, at room temperature

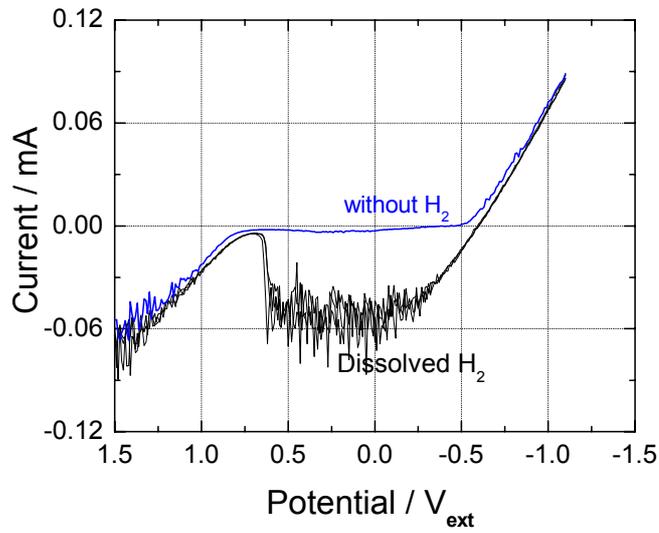


Fig. 2. Potentiostatic polarization curves of boric acid solution saturated with and without hydrogen gas at 200°C

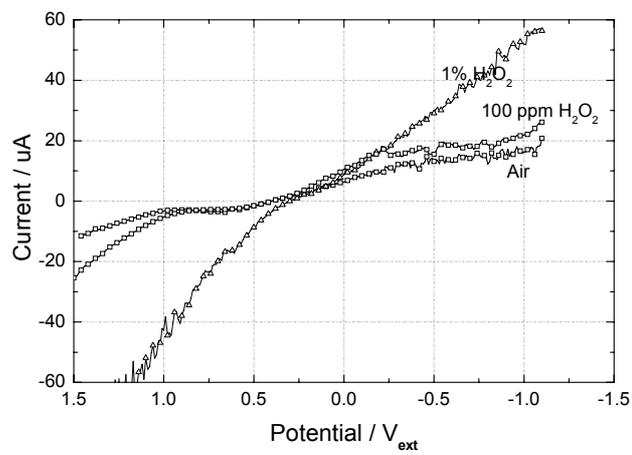


Fig. 3. Potentiostatic polarization curves of boric acid solution containing two different concentration of hydrogen peroxide and saturated with air at 200°C