

세라믹 막 기반 고온 pH 전극의 개발과 성능평가

정용주, 연재원, 윤명희, 황계식, 송규석, 지광용
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지
sonamu@kaeri.re.kr

고온 수용액 pH 측정 전극으로는 수소전극(hydrogen electrode), 팔라듐-수소(Pd-H) 전극, 금속/금속산화물 전극, 산소이온 전도성 세라믹 막 기반 금속/금속산화물 전극 등이 있다[1]. 수소전극과 팔라듐-수소 전극의 경우, 25 - 300°C 온도 범위에서 적용 가능하지만, 수소에 의한 환원반응에 영향을 받지 않는 시스템에서만 적용할 수 있다는 근본적인 제약이 있다. 금속/금속산화물 전극의 경우 대부분 느린시안 거동을 보이지 않아 pH 센서로서는 적합하지 않다. 가장 뛰어난 특성을 보이는 것으로 알려진 W/WO₃ 시스템의 경우, 높은 고온에서도 적용가능하지만 보정이 필요하고, 텅스텐 산화물의 화학적 형태가 매우 다양하고 내구성이 떨어져 사용하는데 많은 어려움이 있다는 단점도 있다. 반면에, 산소이온 전도성 세라믹 막을 기반으로 하는 금속/금속산화물 전극은 세라믹 막의 화학적 비활성으로 인하여 다양한 화학적 환경에서의 안정성 및 내구성으로 인하여 현재 가장 널리 사용되고 있다[2,3]. 산소이온 전도성의 세라믹 막 기반 수소이온 센서전극(M/MO|ceramic membrane|H⁺, H₂O)은 세라믹 막을 중심으로 두 개의 계면(interface)이 존재한다. 용액 쪽 계면에서는 물의 분해반응이 일어나고, 튜브 안쪽 계면에서는 금속/금속산화물의 전극반응이 일어난다. 세라믹 막에서는 산소이온 전도가 일어나는데 이 전도도가 충분히 큰 경우에만 측정된 전위로부터 pH를 정확히 환산할 수 있다. 산소 이온 전도도가 떨어지는 경우, 세라믹 막에서 측정된 전위는 세라믹 막의 임피던스로 인한 전위차를 내포하게 되어 용액의 pH를 정확히 반영하지 못하게 된다. 세라믹 막의 주성분으로 지르코늄 산화물 (zirconium oxide), 토륨 산화물 (thorium oxide), 세륨 산화물 (cerium oxide), 란타넘 산화물 (lanthanum oxide) 등을 사용하고 [19,20], 첨가제로 이트리아 (yttria), 스칸디아 (scandia), 칼시아 (calcia), 마그네시아 (magnesia) 등을 사용하며, 또한 내부 전극물질로는 구리/구리 산화물, 철/철 산화물, 은/은 산화물, 니켈/니켈 산화물, 수은/수은 산화물 등이 사용된다. 일반적으로 내부 전극물질로는 구리/구리 산화물이나 니켈/니켈 산화물이 사용된다. 현재까지 개발된 여러 종류의 세라믹 막 중에서 YSZ (yttria stabilized zirconia) 막의 특성이 용액의 pH변화에 빠른 응답속도 및 기계적 강도를 비롯한 여러 측면에서 가장 우수한 것으로 알려지고 있다. 세라믹 pH 센서는 측정하고자 하는 고온 시스템 (autoclave)에 필요에 따라 장착 및 탈착을 반복하게 된다. 최근에는 이 과정을 보다 용이하게 하고 세라믹 센서에 물리적인 충격을 최소화하여 내구성을 향상시키기 위한 연구가 활발하게 진행되어 왔다. 일반적으로 pH 센서의 하우징 재료로는 스테인레스 스틸이 많이 사용되고, 오토클레이브 (autoclave)에 안정적으로 장착시키기 위해서 코낙스 (CONAX), 스와지록 (Swagelok) 및 노바 (Nova) 등과 같은 다양한 상용화된 connection 방법들이 적용되어 왔다. 피팅 (fitting) 내부 밀폐 (sealing) 재료로는 흑연 (graphite ferrule), 테플론, 에폭시, 세라믹 접착제 (ceramic glue) 등이 사용된다.

본 연구에서는 새로운 전극물질과 피팅(fitting) 방법을 사용하여 고온 pH 센서 전극을 개발하였다. 산소이온 전도성 막으로는 YSZ (yttria stabilized zirconia, yttria content = 8.5 wt%) 세라믹 막(membrane)을 사용하고, 내부 전극반응 물질로는 NiO/Ni 복합체 분말을 사용하여 자체적으로 pH 센서 개발하였다. 그림 1은 pH 센서와 Ag/AgCl 외부기준 전극이 장착된 pH 측정시스템의 개략도를 보이고 있다. AgCl의 고온에서 진행되는 열가수분해 현상을 막기 위해 외부기준전극 방식을 채택하였다. 리튬/붕산수 용액을 시험용액으로 사용하여 개발된 pH 전극의 성능을 250°C에서 평가하였다. 그림 2에서 보이는 바와 같이 다양한 리튬 농도에서 KAERI pH 전극은 이론값에 매우 근접한 pH 값을 보여주었다. 핀란드 VTT/Cormet 연구소에서 개발한 pH 전극과 비교할 때, 다양한 리튬 농도 범위에서 3% 이내의 오차로 매우 잘 일치하는 것을 확인하였다.

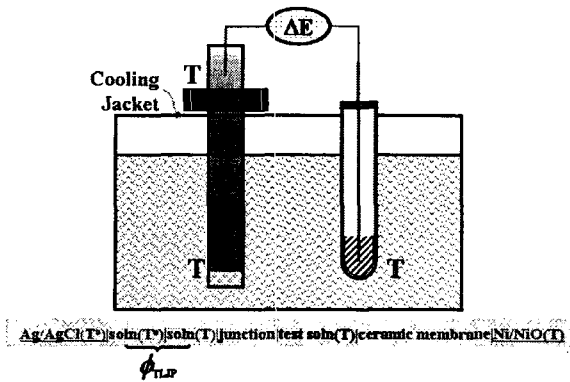


그림 1. 고온 pH 측정시스템의 개략도

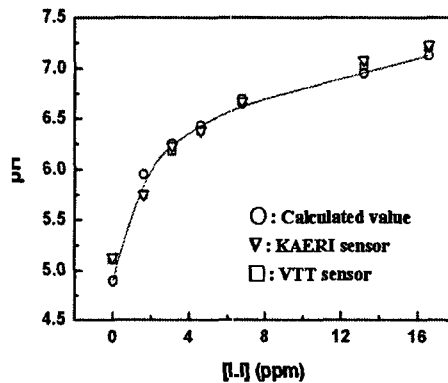


그림 2. 250에서 측정된 리튬/붕산수 용액의 pH: [Li] = 0 - 18 ppm, [B] = 2000 ppm

참고문헌

1. D. Midgley, "A Review of pH Measurement at High Temperatures", *Talanta*, **37**, pp. 767-781(1990).
2. D.D. Macdonald, P.R. Wentrcek and A. C. Scott, "The Measurement of pH in Aqueous Systems at Elevated Temperatures Using Palladium Hydride Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **127**, pp. 1745-1751(1980).
3. L.B. Kriksunov and D.D. Macdonald, "Tungsten/Tungsten Oxide pH Sensing Electrode for High Temperature Aqueous Environments", *J. Electrochem. Soc.*, **141**, pp. 3002-3005(1994).
4. T. Tsuruta and D.D. Macdonald, "Stabilized Ceramic Membrane Electrodes for the Measurement of pH at Elevated Temperatures", *J. Electrochem. Soc.*, **129**, pp. 1221-1225(1984).
5. S.N. Lvov, X.Y. Zhou, G.C. Ulmer, H.L. Barnes, D.D. Macdonald, S.M. Ulyanov, L.G. Benning, D.E. Grandstaff, M. Manna and E. Vicenzi, "Progress on Ytria-Stabilized Zirconia Sensors for Hydrothermal pH Measurements", *Chem. Geology*, **198**, pp. 141-162(2003).