<研究論文>

小型·耐破型 鹽化銀電極의 試作과 그 電位特性

田 大 熙*

Making up Small-unbroken Silver Chloride Electrodes and those Potential Characteristics

Dae H. Jeon

Abstract

Many small-unbroken AgCl electrodes of the saturated KCl type and the natural sea water type, for use in sea water, are made up, easily and cheaply, with crystal ball pen holders and pure silver rods. Those electrodes have good stability and reproducibility of potential, the latter electrodes are handled more simply than the former, and the silver rods of those electrodes are better plated with AgCl in saturated KCl sclution than in 0.12 N HCl solution.

The potential-temperature characteristics of those electrodes are as follow:

1. Saturated KCl type AgCl electrodes;

   At the temperature, $t<35°C$

   $E = -46.4-0.34(t-25)$, mV(SCE)

   At the temperature, $t>35°C$

   $E = -49.8-0.54(t-35)$, mV(SCE)

2. Natural sea water type AgCl electrodes;

   At the temperature, $t<25°C$

   $E = 6.9+0.12(t-25)$, mV(SCE)

   At the temperature, $t>25°C$

   $E = 7.0-0.16(t-25)$, mV(SCE)

초 록

透明보올펜대와 純銀棒을 使用해서 小型이고 잘 깨어지지 않는 海水用의 飽和 KCl型 AgCl電極과 天然海水型 AgCl電極을 손쉽고 값싸게 많이 試作하였다. 이들 電極電位는 相當히 安定하고, 再現性이 좋으며, 後者의 電極이 前者의 電極보다 取扱이 더 簡單하다. 그리고 이 兩種의 電極에서 AgCl은 0.12N HCl溶液中에서 보다 飽和溶液中에서 電着시키는 것이 더 좋다.

이 試作電極의 電位溫度特性은 飽和 KCl型 KCl 電極이 35°C 以下의 溫度에서

$E = -46.4-0.34(t-25)$, mV(SCE)

35°C 以上의 溫度에서

$E = -49.8-0.54(t-35)$, mV(SCE)

이고, 天然海水型 AgCl 電極은 25°C 以下의 溫度에서

$E = 6.9+0.12(t-25)$, mV(SCE)

25°C 以上의 溫度에서

$E = 7.0-0.16(t-25)$, mV(SCE)

이다.

* 韓國海洋大學 副敎授

1. 序 論

電極電位 測定用의 補助電極으로는 카로멜電極, 鹽化銀電極, 및 黃酸銅電極이 널리 使用되고 있다. 이들 電極中에서 前二者는 海水中에서 鹽橋없이 電位를 測定할 수 있으므로 海水中의 金屬體의 電位測定에 많이 使用된다. 特히 鹽化銀電極은 (1) 海水中에서 鹽橋가 必要없을 뿐 아니라, (2) 電位의 再現性이 좋고, (3) 溫度히스테리시스가 작으며, (4) 簡單히 製作할 수 있고, (5) 電極物質이 固體狀이라 取扱이 아주 容易하다. 그러므로 M. P. Peterson[1]은 「鹽化銀電極은 海水用의 理想的인 補助電極이라고 하였다. 또 黃酸銅電極은 精度가 낮으나 構造가 簡單하고 强固히 만들 수 있으므로 土中電位의 測定에 많이 使用된다. 그러나 海水中에 鹽橋없이 使用하면[2] 電極內部로 海水가 浸透해서 電位低下를 招來하므로 不適當하다.

이들 電極은 製作條件, 測定條件, 老化程度 등에 따라 그 電位特性이 달라지므로 一般的으로 1mV 以下의 精度[3]를 要할때는 電位를 再標定해서 使用한다. 그러나 發表되어 있는 電極의 電位特性値에는 相當히 큰差를 보이는 것이 있으므로 使用者에 不便이 많다. 또 市販되고있는 카로멜電極이나 鹽化銀電極은 外筒이 유리製이므로 若干의 衝擊으로 破損되고 이들은 너무커서 高速流水의 狹水路에 設置해서 使用하기에 不適當하고, 값이 비싸다.

筆者는 海水콤프內나 海水冷却 熱交換器內등의 高速流水의 狹水路에 設置해서 電位를 測定할 수 있도록 小型이고, 製作이 簡單하고, 特히 잘 破損되지 않는 廉價의 鹽化銀電極을 많이 試作하고, 海水中에서 그 電位特性을 調査하여 實用性을 檢討하였다.

2. 補助電極의 電位特性

카로멜電極과 鹽化銀電極의 電位特性은 다음과 같은 값이 發表되어 있다.

標準水素電極(NHE)基準으로 表示한 飽和 KCl型 카로멜電極의 電位特性은

(1) Uhlig[4]의 著書에 의하면 液間電位差가 없을 때에(但, t=溫度 °C)

$E = 241.5 - 0.76(t-25)$, mV(NHE) ……(1)

强酸中에서는 液間電位差를 包含해서

$E = 245.7 - 0.76(t-25)$, mV(NHE) ……(2)

緩衝溶液中에서는 液間電位差를 包含해서

$E = 243.4 - 0.76(t-25)$, mV(NHE) ……(3)

(2) Sikeno(重野)[5]의 著書에 의하면

$E = 242.0 - 0.76(t-25)$, mV(NHE) ……(4)

(3) Sodoshima(外島)[6]의 著書에 의하면

0~16°C 範圍에서

$E = 260.3 - 0.55t$, mV(NHE) ……(5)

16~40°C 範圍에서는

$E = 249.0 - 0.65(t-20)$, mV(NHE) ……(6)

40~50°C 範圍에서는

$E = 235.9 - 0.69(t-40)$, mV(NHE) ……(7)

(6)式을 16~40°C 範圍內에서 25°C基準으로 換算하면

$E = 245.7 - 0.65(t-25)$, mV(NHE) ……(6 b)

(4) Ido(伊藤)[7]의 著書에 의하면

$E = 244.4 - 0.57(t-25)$, mV(NHE) ……(8)

飽和 KCl 型 鹽化銀電極의 電位特性은 NHE 基準으로 表示하면

(5) Sikeno[5]의 著書에 의하면

$E = 196.0 - 1.10(t-25)$, mV(NHE) ……(9)

(6) Ido[6]의 著書에 의하면

$E = 225.0 + 0.60(t-25)$, mV(NHE)……(10)

그리고 人工海水型 鹽化銀電極의 電位特性은

(7) Sikeno[5]의 著書에 의하면

$E = 250.0 - 0.62(t-25)$, mV(NHE)……(11)

(8) Ido[6]의 著書에 의하면(但, 海水型이라고만 表示되어 있음)

$E = 250.5 - 0.50(t-25)$, mV(NHE)……(12)

그러므로 飽和KCl 型 鹽化銀電極의 電位特性을 飽和 KCl 型 카로멜電極(SCE)基準으로 表示하면

(9) Sikeno 特性은 (9)－(4)式에 의해서

$E = -46.0 - 0.34(t-25)$, mV(SCE)……(9b)

(10) Ido 特性은 (10)－(8)式에 의해서

$E = -19.4 + 1.17(t-25)$, mV(SCE)……(10b)

또 人工海水型 鹽化銀電極의 電位는 SCE基準으로

(11) Sikeno 特性은 (11)－(4)式에 의해서

$E = 8.0 + 0.14(t-25)$, mV(SCE) ……(11b)

(12) Ido特性은 (12)－(8)式에 의해서

$E = 6.1 + 0.07(t-25)$, mV(SCE) ……(12b)

以上과 같이 補助電極의 電位特性에는 相當히 큰 差異를 보이는 것이 있으므로 어떤 값을 使用할 것인가가 問題로 된다. 筆者는 많은 鹽化銀電極을 試作하여 그 電位特性이 Sikeno 特性 및 Ido 特性과 어떻게 다른가를 比較해 본다.

3. 鹽化銀電極의 試作條件

飽和 KCl 型 鹽化銀電極과 天然海水型 鹽化銀電極을

다음과 같은 同一條件으로 10個 1組씩 여러組를 試作하였다. **Photo. 1**의 (B)는 이들 試作電極의 外貌이다.

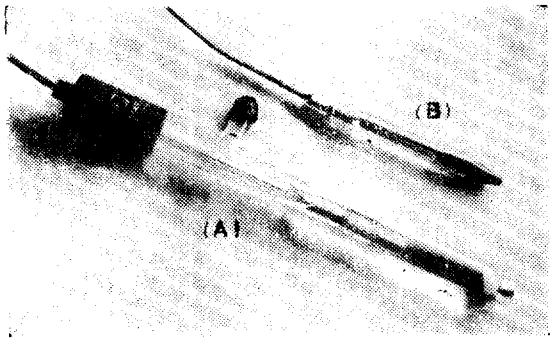

Photo. 1 Calomel electrode (A), and AgCl electrode (B)

1. 飽和 KCl 型 鹽化銀電極

(1) 1.5 mmϕ×40 mm의 純銀線棒(市販品)의 一端에 電線을 납땜하고, 그 部分을 비닐管과 본드로 Sealing한 다음에, 비닐테이프로 電極의 外筒에 맞게 한다.

(2) 이 銀棒部를 샌드페이퍼 #600으로 硏磨하고, 純水와 아세톤으로 洗淨하고, 60°C로 60分間 뜨임한다. 다시 **Table 1**의 Ag 渡金液[8] 中에서 陽極으로 하여 3分間 電解脫脂한 後에, 同液中에서 陰極으로 하여 30分間(定電壓裝置 使用) Ag鍍金을 하고, 溫純水로 洗滌한다.

(3) Ag液金棒 表面을 飽和 KCl溶液中에서 3.0 V DC로 120分間 陽極酸化하여 AgCl을 電着(不動態化)시키고, 溫純水로 洗滌한다. 또, 한 組는 0.12N HCl 溶液中에서1.0 V DC로 90分間 陽極酸化시켜 AgCl을 電着하고, 溫純水로 洗滌한다.

(4) 위 過程과 並行해서 淡靑色 透明보올펜대를 60 mm길이로 자르고, 그 끝部를 木質纖維로 막은 뒤에, 입김으로 氣密檢査를 하여 電極外筒을 만든다. 이 內部에 飽和 KCl 溶液을 넣고, 海水中에 1週日間 세워 두었다가 溫純水로 그 內外部를 洗滌해서 異物을 溶出·除去한다.

(5) 特級 KCl 試藥을 純水中에 過量 添加하여 沸騰·溶解시킨 後에, 다시 冷却해서 KCl의 再結晶粒과 飽和 KCl 溶液을 얻는다. 그리고 電極外筒에 特級 KCl 粉末을 若干 넣고, 그 飽和 KCl 溶液과 再結晶 KCl 粒을 加한다.

(6) 이 電極外筒에 AgCl電着 銀棒을 挿入해서 電極을 完成하고, 海水中에 세워 둔다.

電極試作에 使用한 純水는 다 5分間 沸騰시켜서 脫氣하고 冷却시킨 것이다. AgCl 粉末의 添加는 高鹽素이온濃度의 液中에서 빨리 電位가 平衡[9]되게 溶液을 미리 AgCl로 飽和시키기 위한 것이다. 또 KCl 結晶粒의 添加는 長時日 高溫水中에서도 飽和될 수 있도록 充分한 量을 加한다.

2. 天然海水型 鹽化銀電極

이 電極은 위 飽和 KCl型 鹽化銀電極의 試作過程에서 飽和 KCl 溶液과 KCl 結晶粒 代身에 溫天然海水를 使用한 點 以外에는 同一條件이다. 이 電極內部에 注入한 海水는 本海洋大學海岸의 表面淸明海水이며, 그 質이 **Table 2**의 (A)와 같다.

4. 試作 鹽化銀電極의 電位特性과 考察

試作한 以上의 2種의 鹽化銀電極을 각각 別個의 400 ml의 天然海水비이커에 담그고, 이 비이커를 다시 恒溫水槽에 담그어서 飽和 KCl 型 카로멜電極을 基準電極으로 하여 各電極의 經時特性과 溫度特性을 調査(但, 經時特性은 非恒溫, 23°C로 換算)하였다. 海水

Table 1 Ag plating condition

AgCN	KCN	K_2CO_3	Pure Water	Temp.	Volt.	Current
26.5 g/*l*	33.75 g/*l*	37.5 g/*l*	5×10^6 Ω-cm (20°C)	30°C	0.75V DC	0.25 A/dm²

Table 2 Natural sea water condition

Kinds	Water Temp. °C	pH	Total Hard. ppm $CaCO_3$	M. Alkali. ppm $CaCO_3$	Chloride ppm Cl	Specific Conduct. Ω-cm
A	21.0	6.8	4,770	250	18,820	25.0
B	20.0	6.6	4,760	230	18,750	25.3

는 每日 한번씩 바꿔 주었고, 溫度特性 測定時는 飽和 KCl 型카로멜電極의 溫度히스테리시스[10]를 考慮하여 1°C 加熱當 10分間의 時間餘有를 주었다. 그리고 電位測定에 使用한 基準電極의 電位는 Backman RLB 3個와 TOA HC-806L 1個의 平均値를 基準으로 하였고 實際 測定에는 이 平均値에서 偏差가 0.0, +0.2mV 되는 것을 使用하였다. 電位差計는 Shimadzu PD-83, 恒溫槽는 Rigosha 402, 溫度計는 Weksler 0.2°C scale의 것을 使用하였다.

1. 飽和 KCl溶液中에서 AgCl를 電着한 鹽化銀電極

(1) 飽和 KCl型 鹽化銀電極 : 이 電極의 電位特性은 **Fig. 1**의 (A)와 **Fig. 2**의 (C)(D)로 表示한다. 이 電極을 同一條件으로 製作하고, 同一條件에서 電位를 測定해도 各電極에 따라 電位는 그 平均電位에 對해서 最高, 最低가 約 ±1.0 mV 程度의 偏差를 나타내고, 그 偏差는 거의 계속 維持된다. 그리고 電極電位의 經時特性은 그電位가 試作 3日後면 安定化되고, 그 老化現象은 2週日以上 相當히 긴 時日동안 거의 나타나지 않을 것 같다. 그러나 電極의 水密을 잘 維持하지 않으면 KCl가 많이 溶出하므로 그 結晶粒을 자주 添加하여야 한다. 또 그 電位溫度特性은 平均電位가 35°C 以下에서

$$E = -46.4 - 0.34(t-25),\ \mathrm{mV(SCE)} \cdots\cdots (13a)$$

35°C 以上에서

$$E = -49.8 - 0.54(t-35),\ \mathrm{mV(SCE)} \cdots\cdots (13b)$$

이며, 35°C 以下에서 Sikeno 特性과 거의 一致하나 Ido 特性과는 判異한 큰 差異를 보인다.

그리고 다시 두번 電極을 同一方法으로 만들고, 電

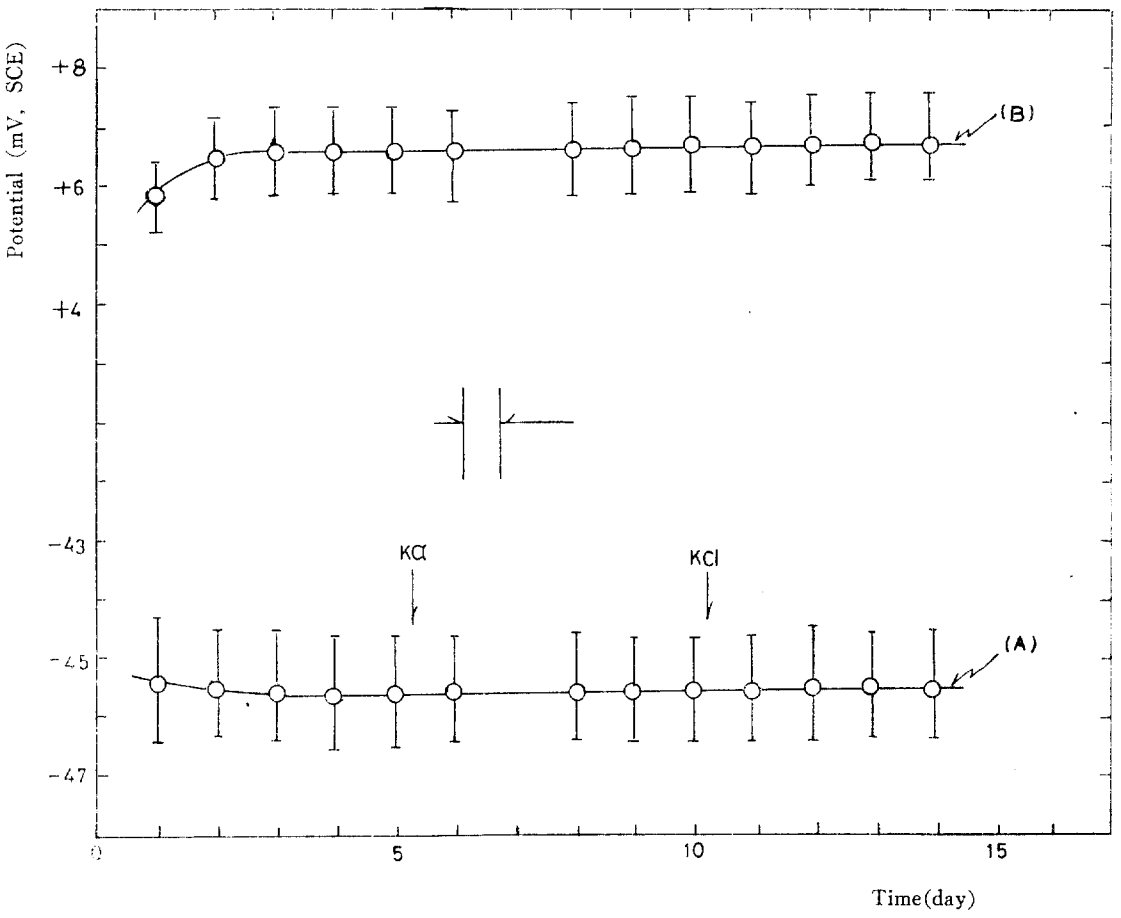

Fig. 1 Potential-Time Characteristics of AgCl Electrodes (AgCl plated in Sat. KCl Sol.)
(A) : Saturated KCl type, (B) : Natural Sea Water type
(Potentials Converted to Values at 23°C)

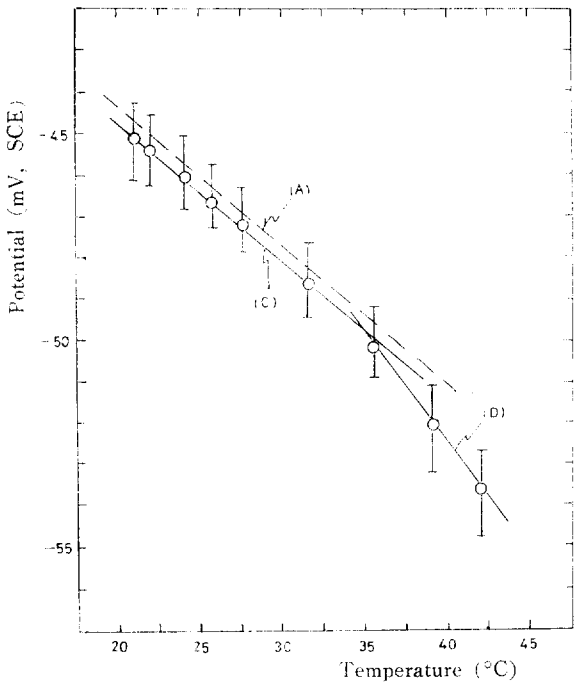

Fig. 2 Potential-Temperature Characteristics of Sat. KCl type AgCl Electrodes

(A): $-46.0-0.34(t-25)$, mV(SCE)…Sikeno
(C): $-46.4-0.34(t-25)$, 〃 …$t<35$°C
(D): $-49.8-0.54(t-35)$, 〃 …$t>35$°C

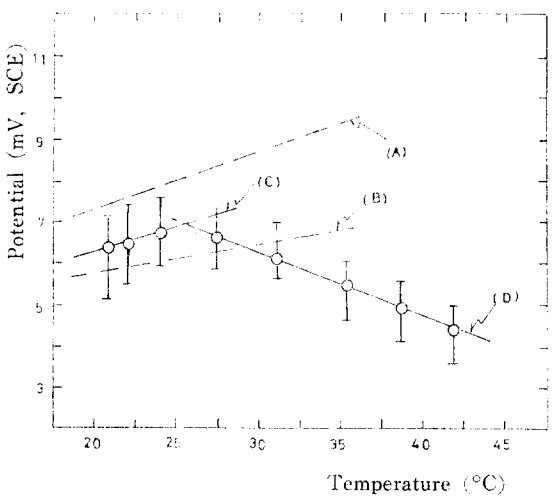

Fig. 3 Potential-Temperature Characteristics of Natural Sea Water type AgCl Electrodes

(A): $8.0+0.14(t-25)$, mV(SCE) ……Sikeno
(B): $6.1+0.07(t-25)$, 〃 …… Ido
(C): $6.9+0.12(t-25)$, 〃 … $t<25$°C
(D): $7.0-0.16(t-25)$, 〃 … $t>25$°C

位를 同一條件으로 測定한 結果는 다음과 같이 좋은 再現性을 보인다.

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= -47.0-0.35(t-25),\ \text{mV(SCE)} \\ E_2 &= -49.0-0.56(t-35),\ \text{mV(SCE)} \end{aligned}\right\} \cdots\cdots (13c)$$

$$\left.\begin{aligned} E_2 &= -46.5-0.35(t-25),\ \text{mV(SCE)} \\ E_2 &= -49.3-0.55(t-35),\ \text{mV(SCE)} \end{aligned}\right\} \cdots\cdots (13d)$$

(2) 天然海水型 鹽化銀電極 : **Fig. 1**의 **(B)**, **Fig. 3**의 **(C)**, **(D)**는 이 電極의 電位特性을 表示한다. 이 電極도 同一製作條件과 同一測定條件에서 電位偏差가 平均電位에 對해서 ±0.8 mV 程度이고, 이 偏差가 거의 계속 維持된다. 그리고 電極電位의 經時特性은 1日後에 安定되고, 2週日 以上 長時日 동안 거의 老化되지 않을 것 같다. 또 電極電位의 溫度特性은 標準電位가 25°C 以下에서

$$E=6.9-0.12(t-25),\ \text{mV(SCE)} \cdots\cdots (14a)$$

25°C 以上에서는

$$E=7.0-0.16(t-25),\ \text{mV(SCE)} \cdots\cdots (14b)$$

이며, 20~25°C間에서 Sikeno特性과 Ido特性의 中間程度이다.

그리고 이 電極을 다시 同一方法으로 만들고, 同一方法으로 電位를 測定한 結果는 다음과 같은 再現性을 보인다.

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= 7.4+0.15(t-25),\ \text{mV(SCE)} \\ E_1 &= 7.3+0.13(t-25),\ \text{mV(SCE)} \end{aligned}\right\} \cdots\cdots (14c)$$

$$\left.\begin{aligned} E_2 &= 6.8+0.18(t-25),\ \text{mV(SCE)} \\ E_2 &= 6.9+0.17(t-25),\ \text{mV(SCE)} \end{aligned}\right\} \cdots\cdots (14d)$$

2. 0.12N HCl 溶液中에서 AgCl를 電着한 鹽化銀電極

Fig. 4의 **(A)**는 飽和 KCl 型 鹽化銀電極의, 同一圖의 **(B)**는 天然海水型 鹽化銀電極의 電位—經時特性을 表示한다. 後者의 電極은 試作後 1週日이면 電位가 飽和 KCl 溶液中에서 AgCl를 電着해서 만든 電極과 같은 電位로 安定化하나 前者의 電位安定에는 後者보다 相當히 긴 時日이 要할 것 같다. 이것은 飽和 KCl 溶液中에서 電着된 AgCl이 茶褐色이고, HCl 溶液中에서 電着된 것이 黑褐色이며, 飽和 KCl 溶液中에 浸漬해 두면 黑褐色이 점차 茶褐色으로 變하는 點으로 보아서 이 두 電着組織은 서로 다르고, 그 組織의 變換에는 天然海水中보다 飽和 KCl 溶液中에서 時間이 더 要하기 때문이라 생각된다. 그리고 이 電極에 電着된 AgCl層은 빨리 脫着되는 것이 있고, 이 測定에서 이러한 것은 除去해서 測定을 계속했다. **Fig. 4**의 **(B)**에서 試作後 6~9日의 電位貴化는 KCl의 未飽和와 一部 電極에서 AgCl가 脫着되었기 때문이다.

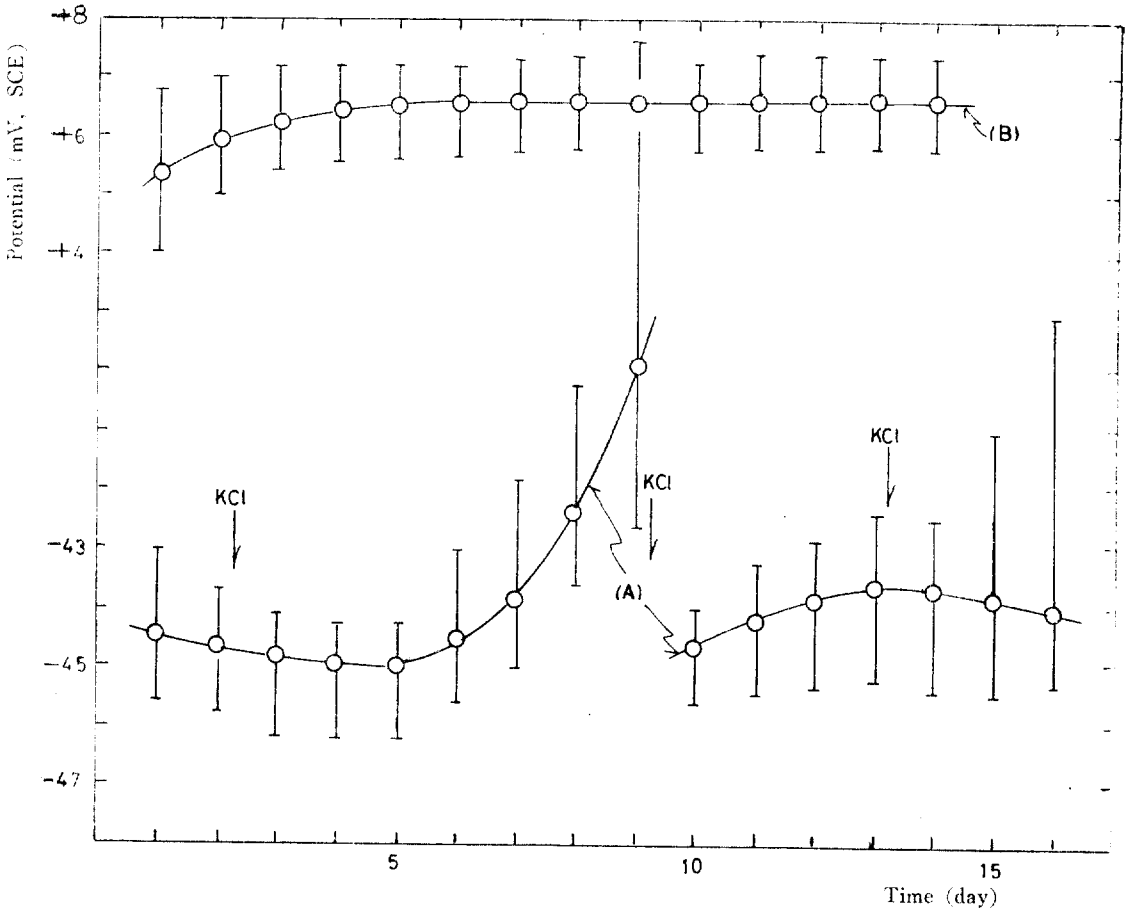

Fig. 4 Potential-Time Characteristics of AgCl Electrodes (AgCl plated in0.12N HCl Sol.)

(A): Saturated KCl type. (B): Natural Sea Water type. (Potentials Converted to Values at 23°C)

以上의 結果로 判斷해서 海水用 鹽化銀電極은 AgCl을 飽和 KCl 溶液中에서 電着시켜 製作하는 것이 좋겠다. 그리고 이 電極을 防蝕用的으로 使用한다면 5 mV 程度의 電位誤差는 問題가 안되므로 이러한 用途로 補助電極이 많이 必要하다면 本法은 손쉽고, 값싸게 많은 小型-耐破型의 電極을 만들어 使用할 수 있겠다. 또 天然海水型 鹽化銀電極은 海水中에서 KCl의 溶出問題가 없으므로 飽和 KCl 型 鹽化銀電極보다 取扱이 簡單하다.

5. 結　論

이 硏究에서 다음과 같이 結論을 내릴 수 있다.

1. 이 試作法은 小型-耐破型의 海水用鹽化銀電極을 값싸고 손쉽게 많이 만들 수 있다. 이 電極電位는 相當히 安定하고, 再現性이 좋다. 그리고 이들 電極의 AgCl은 HCl 溶液中에서 보다 飽和 KCl溶液中에서 電着하는 것이 좋다.

2. 이 飽和KCl 型 鹽化銀電極의 電位-溫度特性은 35°C 以下에서

$$E = -46.4 - 0.34(t - 25),\ \text{mV(SCE)}$$

35°C 以上에서

$$E = -49.8 - 0.54(t - 35),\ \text{mV(SCE)}$$

이고, 天然海水型 鹽化銀電極은 25°C 以下에서

$$E = 6.9 + 0.12(t - 25),\ \text{mV(SCE)}$$

25°C 以上에서

$E = -7.0 - 0.16(t-25)$, mV(SCE)

이며, 後者가 前者보다 取扱이 簡單하다.

參 考 文 獻

1. M. P. Peterson, 防蝕技術, **21**, 490 (1972)
2. 田 大熙, 韓國海洋大學論文集 **7** 31 (1972)
3. 電氣化學協會, 新版 電氣化學便覽, 276, 丸善株式會社, 東京, 1964
4. H. H. Uhlig, Corrosion Handbook, 1137, Wiley & Son, Inc, New York, 1963
5. 日本學術振興會, 金屬防食技術便覽, 新版, 579. 日刊工業新聞社, 東京, 1972
6. 外島 忍, 基礎電氣化學, 126, 朝倉書店, 東京, 1965
7. 伊藤伍郎, 腐食科學と防食技術, 496, 日刊工業社, 東京, 1970
8. 伊藤・上田, 金屬の 防食技術と 表面處理, 91, 地人書館, 東京, 1969
9. 10. 前揭書 (3)의 p. 277.