

붕산수용액 매질에서 용존수소와 과산화수소의 고온 전기화학 거동연구

연제원[†] · 우승균 · 최영구 · 정용주 · 김원호

한국원자력연구소 원자력화학연구부

(2003년 10월 9일 접수 : 2003년 12월 11일 채택)

Electrochemical Behavior of Dissolved Hydrogen and Hydrogen Peroxide in Boric Acid Solution at the Elevated Temperature

Jeon-Won Yeon[†], Seung-Kyun Woo, Young-Ku Choi, Yongju Jung, and Won-Ho Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, Nuclear Chemistry Research Division, Taejeon 305-353, Korea

(Received October 9, 2003 : Accepted December 11, 2003)

초 록

용존수소와 과산화수소의 전기화학 거동을 백금 디스크 전극을 사용하여 정전위 분극법으로 25°C와 200°C 붕산수용액에서 측정하였다. 25°C에서 용존수소의 산화반응은 전극표면에서의 전자전달속도에 의존하는 반응속도론적 지배반응이었다. 그러나 온도가 올라감에 따라 용존수소의 전기화학 거동은 반응속도론적 지배반응에서 확산지배반응으로 변하였다. 고온 용존수소 조건에서 한 가지 주목할 만한 사실은 물의 산화가 시작되는 직전 전위에서 용존수소의 산화반응이 급격히 줄어드는 특이한 전위영역이 관찰되었다는 점이다. 이 현상은 백금 전극표면에 수산화이온의 흡착에 기인한 것으로 생각된다. 반면에 과산화수소의 경우, 온도가 증가함에 따라 증가하는 확산계수로 인한 전류밀도의 증가를 제외하고는 온도에 따른 전극반응의 명백한 변화는 보이지 않았다.

Abstract : The electrochemical behaviors of dissolved hydrogen and hydrogen peroxide at a platinum disk electrode were investigated in boric acid solution by potentiostatic polarization method at the temperature of 25 and 200°C. The oxidation of dissolved hydrogen at 25°C was kinetically controlled reaction, the rate of which depends upon the electron transfer on the electrode surface. As temperature was raised, however, the electrochemical characteristics of dissolved hydrogen were changed from a kinetically controlled reaction to a diffusion controlled one. One notable feature, with dissolved hydrogen at high temperature, is that an abnormal potential range was observed, where the oxidation rate of dissolved hydrogen rapidly decreased just before starting potential of water oxidation. We think it is caused by the deactivation of the electrode that results from the adsorption of hydroxyl ion on the surface of the platinum disk. On the contrary, a definite change with temperature was not identified in the case of the hydrogen peroxide except for the increase in current density that was due to the increasing diffusion coefficient with an increase of temperature.

Key words : Electrochemical, Dissolved hydrogen, Hydrogen peroxide, High temperature

1. 서 론

수용액에서 용존수소와 과산화수소는 용액의 산화환원 상태를 결정하는 중요한 역할을 한다. 수소는 자신이 산화되면서 금속재료를 보호하는 작용을 하며, 과산화수소는 일반적으로 고온에서 산소기체로 분해되어 금속을 산화시키거나 금속이온의 산화수를 높이는 역할을 한다. 이 두 화학종들은 고온 열교환 계통, 특히 발전용 원자로 일차 냉각계통 수질관리를 위하여 오랫동안 사용되어 왔다. 그러나 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 embrittlement)분야이다.^{1,2)} 특히, 핵연료 피복재료인 지르코늄 합금과 복수기(steam condenser) 재료인 티타늄 합금은 대표적인 수소 취성재료이므로 원자력 재료분야에서는 이에 대한 연구가 집중적으로 수행되어 왔다.²⁾ 이에 비하여 과산화수소와 용존산소에 대한 연구는 오랫동안 여러 분야에서 다양한 금속에 대하여 폭넓게 수행되어 왔다. 용존산소와 과산화수소의 반응메커니즘 연구^{3,4)}부터 금속의 부식,⁵⁾ 센서개발 그리고 용존산소 환원반응을 이용한 응용기술⁶⁾까지 오랫동안 전기화학자들의 관심을 받아왔다. 그러나 국내에서의 고온 고압 수용액 조건에서의 전기화학적 접근은 고온 기준전극 취급기술의 어려움과 함께 기초연구의 필요

[†]E-mail: yeonysy@kaeri.re.kr

성에 대한 인식부족으로 인하여, 그 역사가 길지 않으며 고온 냉각수 특성에 대한 기반연구보다는 대부분 고온 냉각수에 노출된 재료 문제해결을 위한 금속 부식연구가 수행되어 왔다.⁷⁾

본 연구에서는 고온 전기화학반응 연구에서 기본이 되는 외부 기준전극 보정기술을 검토하였고, 이를 내부용액이 포화 KCl 인 은/염화은(Ag/AgCl) 전극에 대하여 적용하였다. 그리고 용존 수소와 과산화수소가 각각 존재하는 200°C 봉산수의 전기화학적 특성을 규명하기 위하여 백금전극에서의 분극특성을 상온실험 결과와 비교하였고, 고온 실험에서 고려해야 할 물의 해리도 변화와 전기화학실험에서 유의해야 할 사항에 대해 언급하였다. 본 연구결과는 원자로 일차 냉각계통 화학조절기술 향상에 필요한 고온 수화학 기반기술 구축에 기여할 것으로 사료된다.

2. 고온 조건에서의 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 기준전극(internal reference electrode)의 경우에는 기준전극이 반응기 내부에 위치하고 기준전극과 반응매질 간에 온도차가 없으므로, 온도 증가로 인한 은/염화은 표준전극전위($E^{\circ}_{Ag/AgCl}(T)$) 변화와 고온으로 인한 염소이온의 활동도 변화만 보정하면 된다. 그러나 고온에서 발생하는 은/염화은 전극의 히스테리시스(hysteresis) 현상을 피하고 장기 사용 시 전극의 내구성 확보를 위하여 대부분의 경우에는 외부 기준전극(external reference electrode)을 채택한다. 외부 기준전극에서 보정하여야 할 항목은 "은/염화은 전극전위의 온도 영향"(Nernstian thermocell potential), "등온 액체접촉전위" (isothermal liquid junction potential), "열액체 접촉전위" (thermal liquid junction potential) 그리고 온도차이에 따른 은(Ag)금속의 전위차인 "Thompson 효과"가 있으나, 등온 액체접촉전위와 Thompson 효과는 다른 영향에 비하여 그 크기가 미미하므로,⁸⁾ 온도차에 대한 은/염화은 전극전위와 열액체 접촉전위에 대해서만 보정해 주고 있다. 외부 기준전극의 온도보정에 대해서는 D. D. Macdonald 등⁸⁾이 250°C까지의 은/염화은 온도셀(thermocell) 실험결과와 염소이온의 활동도에 대한 타당성 있는 가정을 통하여, 기준전극 내부 염화은 농도 0.005~0.505 M 범위의 온도 보정치를 산출하였다.

본 연구에서는 기준전극 내부용액으로 보정값이 알려지지 않은 포화 KCl 용액을 사용하였으므로, 식 (1)의 보정식을 이용하여 외부 기준전극을 포화 KCl에 대하여 보정하였다. 식 (1)은 문헌⁹⁾의 결과를 정리하여 보다 간단하게 표현한 식이다.

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

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

$$E_{Ag/AgCl}(200^{\circ}\text{C}) - E_{SHE}(200^{\circ}\text{C})$$

: 200°C에서 은/염화은 전극과 SHE 전극의 전위 차

여기서 항상 양의 값을 가지는 $\Delta E_{\text{thermo}}(200^{\circ}\text{C})$ 는 D. D. Macdonald⁸⁾의 thermocell 측정결과를 포화 KCl 활동도인 2.74 M에 대하여 외삽하여 1.4 mV로 구하였으며, $E^{\circ}_{Ag/AgCl}(200^{\circ}\text{C})$ 의 값은 0.034 V_{SHE}로 F. King⁹⁾의 보고서에서 인용한 Greeley의 실험치를 사용하였고, Nernst 관계식을 이용하면 $[E_{Ag/AgCl}(200^{\circ}\text{C}) - E_{SHE}(200^{\circ}\text{C})]$ 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 가정하였다.⁸⁾

3. 실험

고온 전기화학 전위분극 측정장치는 전기화학 실험용 고온 반응기, 컴퓨터로 제어되는 정전위기(potentiostat) 그리고 온도조절이 가능한 고온로(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 은/염화은 외부 기준전극⁹⁾과 동일 개념으로 제작하여 사용하였고, 내부 충전용액은 포화 KCl 용액을 사용하였다. 반응기의 재질은 티타늄이며 내부용량은 1 리터이었다. Fig. 1에 고온 반응기의 개략도를 도시하였다. 전위

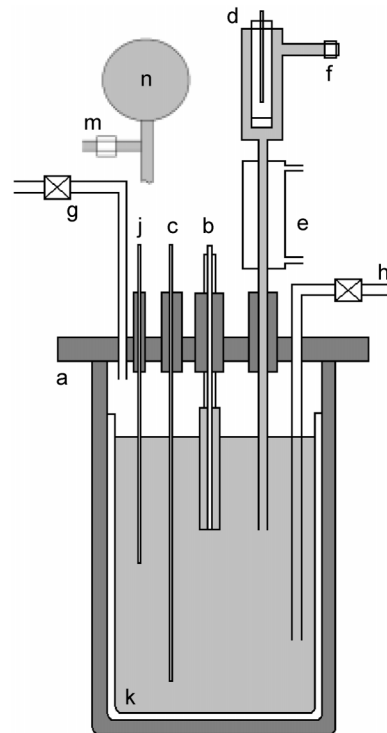


Fig. 1. Schematic of high temperature reaction vessel for electrochemical measurement: a, pressure vessel; b, Pt working electrode; c, counter electrode; d, reference electrode; e, cooling water jacket; f, solution outlet; g, gas outlet; h, purge gas inlet; j, thermocouple; k, teflon cup; m, safety valve; n, pressure gauge.

조절 및 전류측정을 위한 정전위기로는 EG&G PARC사의 Versastat를 사용하였다. 실험에 사용된 모든 봉산수용액의 농도는 봉산원소를 기준으로 $2,000 \mu\text{g/ml}$ (0.185 M)으로 조절하여 사용하였다. 반응기 내 용존수소 분위기는 실험 전 상온에서 99.999% 수소기체로 1시간 이상 반응기 내부로 불어주어 유지시켰고, 과산화수소는 농축용액을 봉산수에 희석시켜 사용하였다. 본 실험조건에서는 온도 상승 시 압력조절을 위하여 용액 내 기체를 수 차례 배출시키므로, 반응기 내부는 용존수소와 과산화수소 분위기로 각각 유지되지만, 그 농도는 정확하게 조절되지 않았다. 분극실험에서 인가전위의 간격은 10 mV 이었고 작업전극에 전위를 인가하고 2초 후의 전류를 측정하였다. 결과에서 도시한 분극곡선의 전위는 온도보정을 하지 않았고, 25°C 은/염화은 외부 기준전극에 대하여 측정된 전위(V_{ext})를 그대로 표시하였다.

4. 결과 및 토의

Fig. 2는 25°C 에서 봉산수용액의 전위 분극거동을 수소기체, 질소기체, 그리고 공기포화 상태에서 백금전극을 이용하여 측정한 결과이다. 수소기체가 존재하는 경우에는 용존수소의 산화반응과 물의 환원반응으로 산화환원 전위는 $-0.45 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 를 유지하였다. 용존수소의 산화반응은 물이 산화되는 전위영역까지 산화전위가 증가함에 따라 전류가 증가하는 현상이 관찰되고 있는데, 이는 25°C , 대기압에서의 용존수소의 산화반응속도가 수소 원자에서 백금전극으로 전자가 전달되는 속도에 의존하고 있음을 보여주고 있다. 불활성기체인 질소기체로 세정(purge)한 경우에는, 환원영역에서는 물의 환원반응으로 수소기체의 경우와 동일한 분극특성을 보였으나 $0.50 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 에서 $-0.45 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 사이의 전위영역에서는 산화될 수 있는 화학종이 없으므로, 극미량의 산화환원제의 존재로도 산화환원 전위가 크게 이동할 수 있는 상태를 보이고 있다. 마지막으로 공기포화 상태의 분극곡선은 공기 중의 산소가 봉산수에 용존되어 $0.5 \sim 0.5 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 전위영역에서 용존산소의 넓은 산화전류를 보이고 있으며, 잘 알려져 있듯이^{3,6)} 반응속도가 용존산소의 확산에 지배적인 특성을 보여주고 있다. 그리고 산화환원 전위가 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ 평형반응에 의하여 결정되고 있음을 보여준다.

Fig. 3은 200°C 고온 봉산수 용액에서 백금전극으로 측정된 용존수소 유무에 따른 전기화학 분극곡선이다. 상온에서 측정된 결과와 비교하여 전 전위영역에서 전류의 양이 10배 이상 증가됨이 관찰되었다. 불활성 기체인 Ar으로 세정한 경우의, 산화환원 전위는 용액 내 존재하는 수산화리튬의 영향으로 환원전위 방향으로 약간 이동하였으나, 전반적으로 상온에서의 경우와 유사한 분극거동을 보였다. 반면에, 용존수소의 경우에는 산화영역에서 용존수소가 산화되는 큰 전류가 관찰되었고, $-0.25 \sim 0.70 \text{ V}_{\text{ext}}$ 전위영역에서 전류의 요동(hysteresis)은 심했으나 평균적으로 인가전위에 의존하지 않은 일정수준의 산화전류가 관찰되었다. 그리고 $0.70 \text{ V}_{\text{ext}}$ 에서는 산화전류가 갑자기 감소하였다가 $0.75 \text{ V}_{\text{ext}}$ 에서 물의 산화와 함께 다시 서서히 증가되는 특이한 현상이 관찰되었다.

상온에 비하여 높은 전류 값은, 전극표면에서의 전자전달반응과 반응물질의 확산속도가 고온에서 빨라진다는 것을 의미한다. 이는 전자전달 반응속도와 확산속도가 온도 상승에 따라 증가하는 사실과 일치하는 결과이다.^{10,11)} 용존수소의 경우에는 밀폐된 조건에서 압력 상승이 용해도를 증가시켜 반응속도를 증가

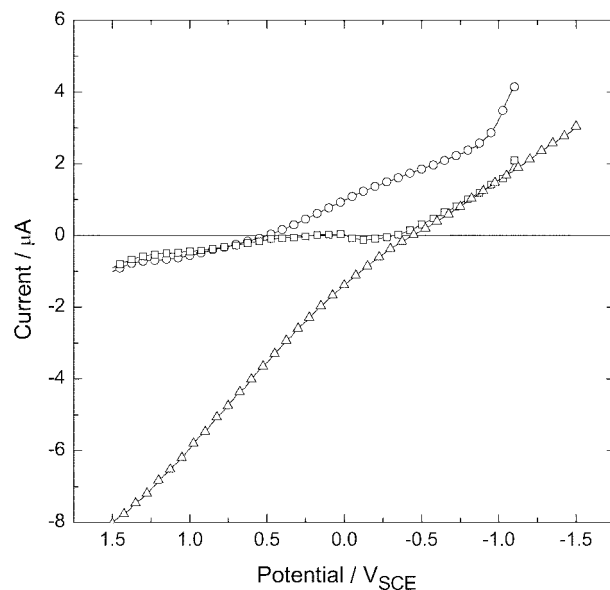


Fig. 2. Potentiostatic polarization curves at a Pt electrode in $0.185 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ solutions saturated with air(\circ), N_2 (\square) and H_2 (Δ) at 25°C . Exposed electrode area is 0.03 cm^2 .

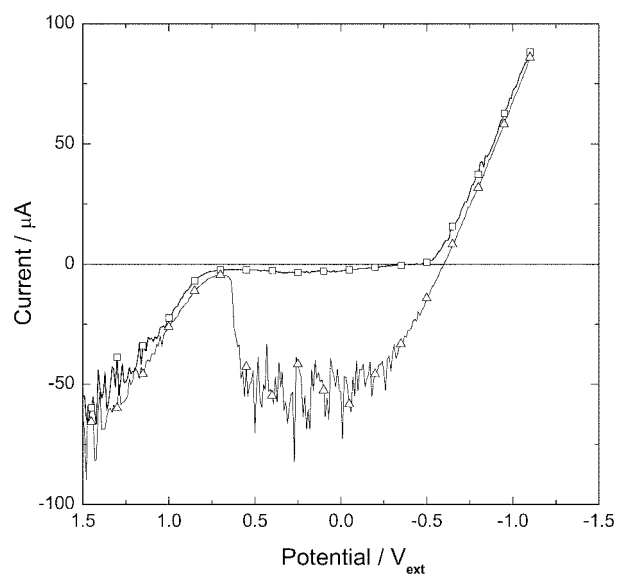


Fig. 3. Potentiostatic polarization curves at a Pt electrode in $0.185 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ solutions conditioned with Ar(\square) and H_2 (Δ) at 200°C . Exposed electrode area is 0.03 cm^2 .

시키는 요인에 포함된다. $-0.5 \sim -1.0 \text{ V}_{\text{ext}}$ 전위영역에서 물의 환원전류가 용존수소가 있는 조건에서 적은 양이지만 줄어드는 것은, 이 영역에서 발생하는 용존수소의 산화전류 만큼 상쇄되기 때문으로 해석된다. $-0.25 \sim 0.70 \text{ V}_{\text{ext}}$ 전위영역에서 용존수소의 산화반응이 상온에서와는 달리 반응속도가 확산 지배적인 것으로 관찰되는 것은 온도가 증가함에 따라 $\text{H}_2(\text{dissol.}) \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 반응에서 백금전극에서 전극표면에 흡착된 수소분자로의 전자 전달 속도가 용존수소의 확산속도보다 상대적으로 증가하기 때문에 나타나는 현상이라고 생각된다. 따라서 상온에서는 전극에

서 흡착된 수소로의 전자전달이 산화반응 속도를 지배하고, 200°C에서는 용존수소의 확산이 산화반응 속도를 지배하는 결과를 보여주고 있다. 또한, 0.7 V_{ext}에서 산화전류가 갑자기 줄어드는 현상은 백금전극 표면에 수산화이온의 흡착현상으로 기인된다고 판단되어진다. 일반적으로 백금전극에서는 수산화 이온이 백금전극 표면에 흡착되어 Pt-OH 형태로 안정하게 존재하는 전위영역이 있다고 알려져 있다.¹²⁾ 실험결과로부터 0.7 V_{ext} 이상의 산화 전위영역에서는 백금표면의 반응자리(reaction site)에 수산화이온의 흡착이 용존수소 흡착보다 우세하여, 본격적인 물의 산화반응이 발생하기 전까지는 산화전위가 증가함에도 불구하고 일시적으로 산화전류가 줄어드는 현상이 발생한다고 해석된다.

Fig. 4는 상온에서 공기(air), 0.003 M, 0.3 M 농도의 과산화수소를 각각 첨가한 붕산수용액을 200°C로 온도를 상승시킨 후, 백금전극으로 측정된 전위 분극곡선이다. 물이 환원되는 전위에서 0.3 V_{ext} 까지 넓은 영역에서 용존산소의 환원전류가 관찰되었다. 실험에 사용된 반응장치는 온도상승 과정에서 반응기 내부기체를 제거해야함으로 용존산소와 과산화수소의 농도가 정밀하게 조절되지 않지만, 투입된 과산화수소의 농도가 높을 경우, 높은 환원전류가 관찰되었으며, 상온에서의 경우와 같이 확산 지배적인 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. 적은 양이지만 산화환원 전위의 변화(0.3~0.4 V_{ext})로부터 산화환원 전위부근에서 산화반응이 환원반응보다 과산화수소 농도변화에 좀 더 민감하게 작용하는 것으로 판단된다.

염화리튬과 황산을 이용하여 1 mM 농도의 LiOH, Li₂SO₄ 그리고 H₂SO₄이 각각 첨가된 붕산수를 상온에서 용존수소로 모두 포화시킨 후, 200°C 조건에서 백금전극으로 측정된 분극곡선을 Fig. 5에 도시하였다. 물의 환원영역, 산화환원 전위 및 수소 산화영역이 pH 변화에 따라 이동되고 있음을 볼 수 있으나, Fig. 3에서 언급한 용존수소의 산화반응이 수산화이온의 흡착현상으로 인하여 급격히 떨어지는 전위는 pH가 높은 LiOH 용액에서 약 0.6 V_{ext}로 가장 낮았다. Li₂SO₄와 H₂SO₄ 용액에 대해서는 물이 산화되는 영역 부근에서 pH에 따른 경향성이 잘 나타나지 않았다. 이것은 백금표면에 황산이온(SO₄²⁻)의 흡착특성 때문에 나타나는 현상으로 추정하나, 정확한 이해를 위해서는 보다 세밀한 연구가 수행되어야 할 것이다. 산성도 변화에 대한 산화환원 전위는 세 용액에서 비슷한 차이를 보였으며, 중성용액을 기준으로 용액 간 약 133 mV의 차이가 관찰되었다. 용존수소가 존재하는 붕산수용액에서의 산화환원 전위는 용존수소의 산화반응과 물의 환원반응에 의하여 결정되므로 용존수소의 농도가 일정할 경우에는 산화환원 전위는 pH에 의해서 결정된다. 200°C에서의 물의 해리상수 K_{w,200°C}는 5.0×10⁻¹²이므로 세 용액의 pH_{200°C}는 각각 8.30, 5.65 그리고 3.0이며, Nernst 식에 의해서 pH 변화에 따른 전위이동은 93 mV로 계산되므로 산, 염기용액에서의 전위이동은 중성용액을 기준으로 각각 245 mV의 증가와 감소가 예상되나, 실제 실험에서는 133 mV가 측정되었다. 계산치와 측정치가 크게 차이가 나는 원인으로, 용존수소의 확산전류에서 볼 수 있듯이 용존수소 농

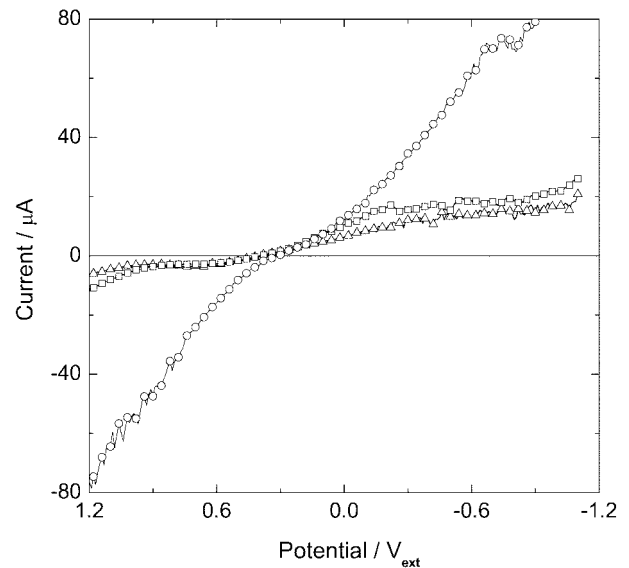


Fig. 4. Potentiostatic polarization curves at a Pt electrode in 0.185 M H₃BO₃ solutions conditioned with 0.3 M H₂O₂ (○), 3 mM H₂O₂ (□) and Air (Δ) at 200°C. Exposed electrode area is 0.03 cm².

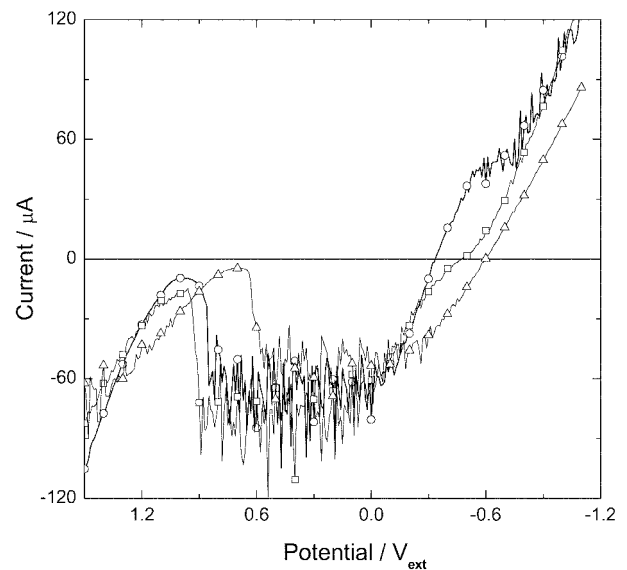


Fig. 5. Potentiostatic polarization curves at a Pt electrode in 0.185 M H₃BO₃ solutions conditioned with 0.001 N H₂SO₄ (○), 0.001 N Li₂SO₄ (□) and 0.001 N LiOH (Δ), respectively, under H₂ condition at 200°C. Exposed electrode area is 0.03 cm².

도의 차이로 생각할 수 있겠으나, 보다 큰 요인으로는 고온에서의 이온의 활동도 저하로 인한 pH 차이의 축소로 생각할 수 있다. 고온에서는 이온의 활동도가 상당히 저하되고 있다고 보고되고 있으며, 강산의 해리도도 상온보다 상당히 작다고 알려져 있다.¹³⁾ 그러나 고온에서의 이온의 활동도 계수와 산, 염기의 해리도에 대한 자료는 아직까지 일부 화합물에 대하여 연구되어 있으므로, 산화환원 전위 이동에 대한 pH 영향을 정확하게 해석하기 위해서는, 향후 고온 화합물의 해리도와 활동도에 대한 폭넓은 연구가 수행되어야 할 것이다.

5. 결 론

용존산소와 용존수소가 존재하는 상온 봉산수용액의 산화환원 전위는 산화제로 작용하는 용존산소와 환원제로 작용하는 용존수소에 의하여 각각 안정하게 유지되었다. 질소기체로 세정한 봉산수용액의 상온 산화환원 전위는 물의 환원반응에 의하여 용존수소의 경우와 유사하게 $-0.5 V_{SCE}$ 부근에서 산화환원 전위가 결정되었으나, 교환전류가 적어 미량의 환원제로도 산화환원 전위가 큰 폭으로 변화될 수 있는 불안정한 상태를 나타내었다. $200^{\circ}C$ 조건에서 과산화수소는 산화제로 작용하여 산화환원 전위를 산화방향으로 이동시키고, 용존수소는 환원제로 작용하여 산화환원 전위를 환원방향으로 이동시켰다. 이것은 상온의 경우와 유사한 경향이나, 산화 환원전류는 상온에 비하여 수십 배 증가하였고, 교환전류의 증가로 산화환원 전위도 안정하게 유지되었다. 이는 온도가 증가함에 따라 전자전달 반응속도와 확산속도가 증가하기 때문으로 사료된다. 고온에서 용존수소의 산화반응은 상온에서와는 달리, 인가전위 증가에 대하여 반응속도가 일정한 확산지배영역이 존재하고 있음을 확인하였다. 이는 $200^{\circ}C$ 에서는 백금전극에서 용존수소의 전자전달 속도가 용존수소의 확산속도보다 상대적으로 빨라지는 것으로 판단된다. 용존수소 산화 전위영역과 물의 산화 전위영역 사이에서 산화전위 증가에 대하여 산화전류가 급격히 감소하는 전위영역이 관찰되었다. 이는 물의 산화반응 직전 전위에서 백금표면에 수산화이온이 안정하게 흡착($Pt-OH$)되어 연속적인 산화반응이 일어나지 않는 전위영역이 존재하기 때문으로 해석된다. 고온 봉산수용액에서 산화환원 전위 변화에 대한 pH 영향은 상온에서와 유사한 경향을 보였으나, 산화환원 전위이동의 크기는 계산치보다 상당히 적게 관찰되었다. 이에 대한 정확한 해석을 위해서는, 향후 고온에서의 산염기의 해리도와 이온 활동도에 대한 연구가 수행되어야 한다.

후 기

본 연구는 과학기술부 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

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. F. King, M. Quinn, and C. Litke, *J. Electroanal. Chem.*, **385**, 45 (1995).
4. S. Hall, E. Khudaish, and A. Hart, *Electrochimica Acta*, **43**, 579 (1997).
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. Wentrick, *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. D. Sawyer, A. Sobkowiak, and J. Roberts, "Electrochemistry for Chemists", 2nd ed., 17, John Wiley & Sons, New York (1994).
11. P. Atkins, "Physical Chemistry", 835, W. H. Freeman and Company, San Francisco (1979).
12. M. Tarasevich, A. Sadkowsky, and E. Yeager, "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", 314, Plenum Press, New York (1983).
13. R. Mesmer, D. Palmer, J. Simonson, H. Holmes, and P. Ho, *Pure & Appl. Chem.*, **69**, 905 (1997).