

## Ag/AgCl 기준전극의 제조 및 특성평가

허연혁<sup>1</sup> · 박운익<sup>1</sup> · 황정숙<sup>2</sup> · 박종욱<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>한국과학기술원 신소재공학과, <sup>2</sup>대전대학교 응용화학과

### Fabrication and Evaluation of Ag/AgCl Reference Electrode

Yeon-Hyuk Heo<sup>1</sup>, Woon-Ik Park<sup>1</sup>, Jung-Suk Whang<sup>2</sup>, and Chong-Ook Park<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Dep. of Materials Science & Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

<sup>2</sup>Dep. of Applied Chemistry, Daejeon Univ., Daejeon, Korea

Reference electrode is an important tool in many electrochemical field. But insufficiency in the performance of commercial Ag/AgCl reference electrodes have been demonstrated in applying to long-time operating devices. To improve the performance of Ag/AgCl electrode, we used electrochemical method using controlling voltage in forming AgCl on Ag. And then heat treatment, polymer coating, and structure change improved the characteristic and long term stability of reference electrode. This fabricated reference electrode realized credible measurement in variety electrolytes.

**Keywords :** Ag/AgCl, reference electrode, polymer coating, heat treatment, J-type

#### 1. 서 론

전기화학방식을 이용하여 Ag 전극 위에 AgCl을 증착시키는 것에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 이러한 Ag/AgCl 기준전극은 여러 분야에 응용되어지고 있는 매우 중요한 전기화학 부품이다<sup>[1,2]</sup>. 예를 들면, 음극 방식을 이용한 부식방지 시스템의 제작과 pH 측정 시 내부기준전극으로서 Ag/AgCl 전극이 많이 사용되어진다. 현재 여러 가지 기준전극이 상용화되어 있는데, 장기적으로 사용함에 따라 특성이 변하는, 소모적인 특성을 지닌다. 그래서 아직까지 장기적으로 안정한 Ag/AgCl전극에 관한 연구는 계속되고 있다<sup>[3]</sup>.

Ag 위에 AgCl을 증착시키는 방법으로는 전기화학방식과 화학반응방식이 있다. 즉, 전압, 전류를 제어하는 전기화학적 제조방법<sup>[4,5]</sup>과 FeCl<sub>3</sub> 용액에 Dipping하여 화학반응을 통해 제조하는 방법<sup>[6]</sup>이 있다. 후자의 경우는 비교적 제조가 간단하여 후막, 박막의 AgCl을 입히는 데 널리 사용되고 있다. 그러나 이 방법을 이용하여 제작된 전극은 단시간 측정에서는 안정된 값을 나타내지만 장시간 사용할 경우 전위값이 변하는 단점을 가지고 있다. 따라서 전압, 전류의 제어를 통한 전기화학적 방법을 이용하여 Ag 위에 AgCl을 증착시켜 전극의 장기 안정 특

성을 향상시킬 수 있다.

본 연구에서는 장시간 안정한 Ag/AgCl전극을 만들기 위해서 cyclic current method를 통해 견고한 AgCl layer를 형성하였고, 열처리된 Ag/AgCl전극을 열처리, Polymer 코팅, 구조의 변화 등의 후처리를 통하여 장기 안정성을 향상시키는 실험을 하였다. 3M KCl용액을 Ag/AgCl 전극이 있는 유리관에 넣어 기준전극을 제작하였고, 여러 분야로의 적용 가능성을 확인하였다.

#### 2. 실험방법

직경 0.5 mm, 길이 58 mm의 Ag wire(은선)에 금속 핀을 연결하여 시편을 준비하고 끝을 연마한 후, acetone에 30분간 세척-ethanol 30분간 세척-DI water 세척-130°C에서 1시간 건조하였다. Ag wire에 AgCl을 증착시키기 전에 30% HCl에 10초간 담구고(산세) DI water에 세척(수세)한 후, Potentiostat/Galvanostat을 이용하여 전압을 인가하여 Ag/AgCl을 만들었다. 이 때 기준전극은 상용화된 Ag/AgCl을 사용하였으며 대전극(counter electrode)으로는 Pt wire(백금선)를 사용하였다. 그림 1은 Ag wire에 AgCl을 증착시키는 실험 모식도이고, 이 장치로 I-V 측정도 함께 하였다.

AgCl의 장기안정성을 증가시키기 위해서 제작된 Ag/AgCl을 320°C에서 1시간 열처리하였고, Poly vinyl benzylechloride와

\*Corresponding author: cops@kaist.ac.kr

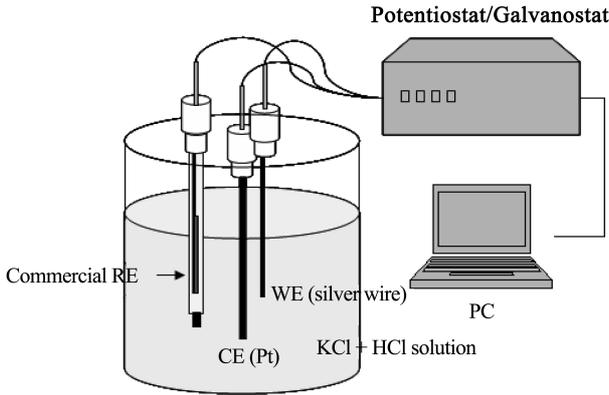


Fig. 1. Schematic experimental set-up for the deposition of AgCl on Ag wire and for I-V test.

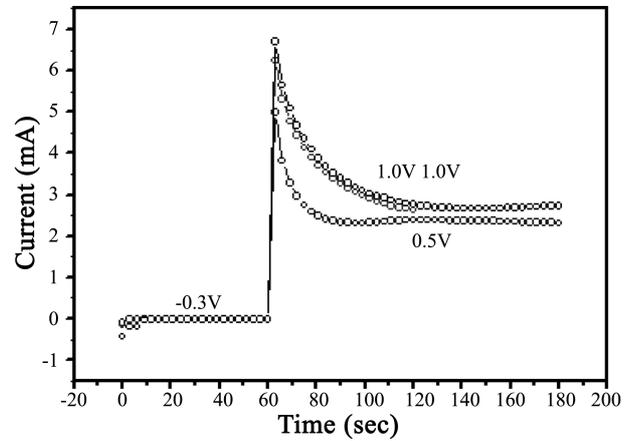
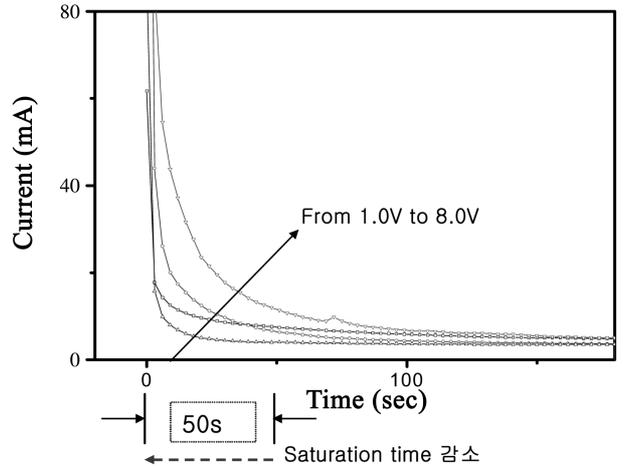


Fig. 3. (a) Current transient for various voltage applied to Ag (b) Current transient for the optimum positive voltages.

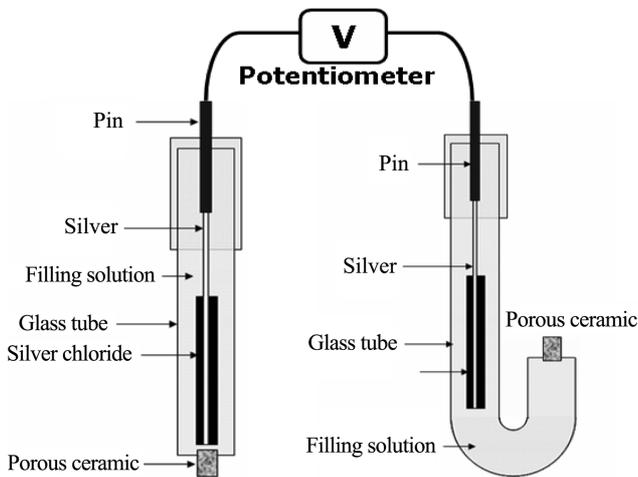


Fig. 2. Schematic experimental set-up for the measurement of fabricated Ag/AgCl reference electrode.

Triethylamine를 화학반응시킨 후 2-Methoxy ethanol(ME)을 용매로 하여 만들어진 용액에 열처리된 Ag/AgCl 시편을 dip-coating하여 상온에서 20분간 건조시켰다. 건조된 시편을 130°C 2시간 건조한 후 5% Nafion 용액에 dip-coating하여 130°C에서 1시간 처리하였다. 제작된 Ag/AgCl 전극을 특수 제작된 J모양의 유리세관에 넣고 충전용액을 채워 넣은 후 용액이 새지 않도록 옆다리로 sealing하여 최종 기준전극을 제작하였다.

제작된 기준전극의 특성을 평가하기 위해서, 위의 과정을 통해 제작된 Ag/AgCl 기준전극과 신뢰성 있는 Ag/AgCl 기준전극을 각각 반쪽전지로 사용하여 EMF(electro motive force)를 측정하였다(그림 2).

### 3. 실험결과

#### 3.1. Ag/AgCl 전극제조를 위한 최적의 조건 결정을 통한 특성 향상

Potentiostat/Galvanostat을 이용하여 일정한 전압을 인가했을

때 그림 3에서 보는 바와 같이 전압의 크기에 비례하여 초기 전류값이 크고 steady state 도달 시간이 길어지지만 steady state 전류값이 거의 같다는 사실을 알 수 있었다.



전류값이 포화되는 시간은 대략 50~120초 정도 걸렸다. 그리고 전압이 인가되어 전류가 흐르면 식 1의 반응이 일어나는데 전압값의 크기에 비례하여 생성되는 은이온 농도  $[Ag^+]$ 가 크게 된다. 하지만 Ag의 산화가 일어나서  $Ag^+$ 가 많이 생성되더라도 용액속의  $Cl^-$ 과 반응되는 그 양이 정해져 있다. 식 2의 반응에서 각 이온의 농도가 1:1 비율이다. 불필요한 Ag의 산화는 필요 없고, 오히려 많은 양의  $Ag^+$ 는 AgCl 형성에서의 dissolution 경향성을 높이게 된다. 그래서 양의 전압의 크기는, 전류가 포화되는 점의 값에 최대한 빨리 도달하는 값이 적절하다. 그림 3(b)에서 보는 것과 같이 AgCl이 형성되는 전류값은 2-3 mA로 나타났으며, 이 때 인가되는 양전압의 크기는 0.3V~0.5V 안팎에서 AgCl 형성 시의 current peak이 가장 안

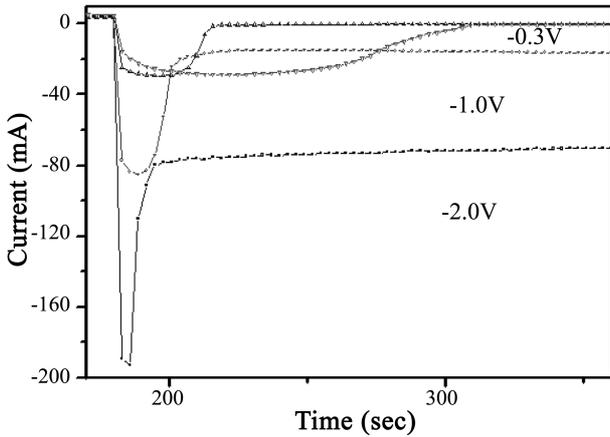


Fig. 4. Current-time curve when negative voltages are applied.

정된 EMF(vs. 상용 기준전극)를 갖는 것을 볼 수 있었다.

그림 4에서 보는 바와 같이 음의 전압값을 인가한 경우, 양의 전압값의 경우와는 포화전류가 다르게 나타남을 알 수 있다. 음의 전압값의 크기에 따라 초기전류의 크기가 비례하지만, 음의 전압값에 따라 전류의 steady state가 다른 것을 볼 수 있다. 음전위를 인가하면,  $AgCl \Rightarrow Ag^+ + Cl^-$ 로 AgCl의 용해가 일어나게 된다. 적절한 음의 전류값을 인가함으로써 Ag에 잘 붙지 않은 AgCl을 용해시켜 접합성이 좋은 AgCl만 남겨둔다.

AgCl 증착을 위한 최적조건을 알기 위해서 실험계획법을 활용하여 각 요인들의 효과를 알아보았다.

Table 1. Orthogonal arrays(L9)

Factor	Voltage	Time	Solution	Temp.	EMF
S1	+0.2V	30s	0.1M HCl	25 °C	70
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

표 1은 실험계획법을 통하여 각 요인에 따라 나타나는 최적 조건 범위는 그림 5와 같다. 그림 5(a)는 기전력(vs.상용 기준전극)의 값의 영향을 나타낸 것으로 작은 값일수록 좋고, (b)는 I-V 측정에서의 기울기 값인데 전류에 대한 안정성을 나타낸 것으로 작을수록 좋다. 원으로 나타난 범위가 각 요인들에 대한 최적조건 범위이다.

실험계획법을 통해서 얻어진 결과는 0.3V~0.5V, 60~90초, 0.1M KCl + HCl 용액, 30°C라는 것을 알 수 있었다. 이러한 조

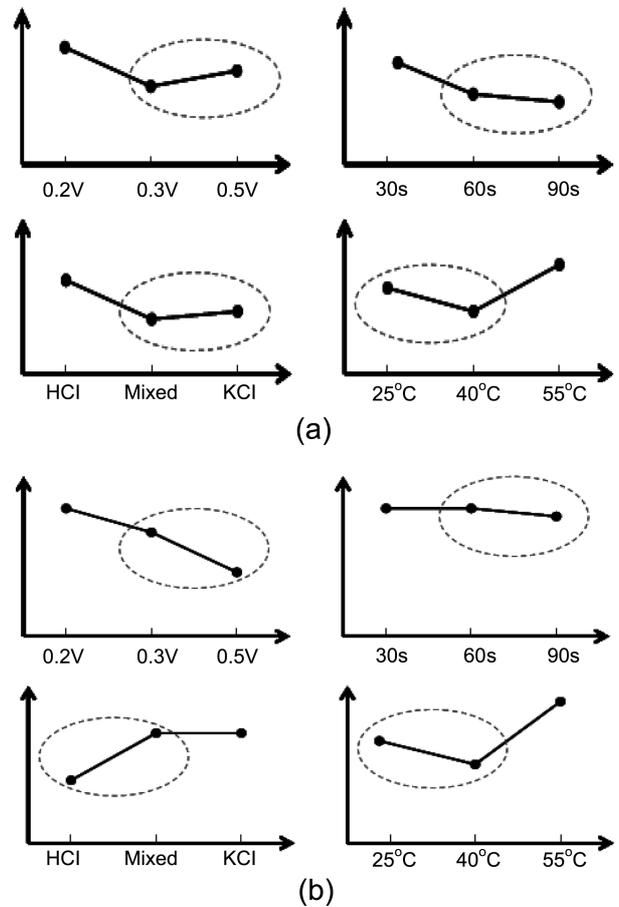


Fig. 5. Effects of each factor studied by the experiment design (a) the range given through EMF measurement vs. commercial RE (b) the range given through I-V measurement.

건 하에 얻어진 Ag/AgCl 전극을 열처리를 통해 각 결정립 사이의 빈 공간을 줄이고 Ag/AgCl의 결합력을 증가시킬 수 있었다.

### 3.2. 열처리를 통한 특성 향상

위의 과정에서 제작된 기준전극의 경우는 은전극 위에 형성된 AgCl 입자들 사이에 pore가 다수 존재한다. 그래서 filling solution에 더욱 빨리 용해가 일어나는 것으로 추측되어, 120°C, 220°C, 320°C 그리고 400°C에서 열처리 해 보았다. 120°C와 220°C의 경우의 AgCl 증착물의 크기는 거의 열처리 전의 경우와 같았고, 기공의 수가 크게 줄지 않았다. 400°C에서 열처리 한 경우는 AgCl이 지나치게 많이 녹아버려 Ag가 드러난 것을 볼 수 있었다. 320°C의 경우는 AgCl 입자의 크기가 증가하면서 pore가 거의 사라지고 견고한 AgCl이 형성됨을 발견할 수 있었다. 그림 6은 각 온도에 따라 열처리된 AgCl SEM 조직 사진이다. 일반적으로 AgCl 입자의 크기는 1 μm 안팎인데 반해 320°C에서 한 시간 열처리를 한 후에는 2 μm~5 μm 크기를 갖고 둥근모양이 아닌 납작한 모양을 가짐을 알 수 있다. 320°C에서 1시간 동안 열처리를 한 Ag/AgCl 기준전극의 EMF(vs.

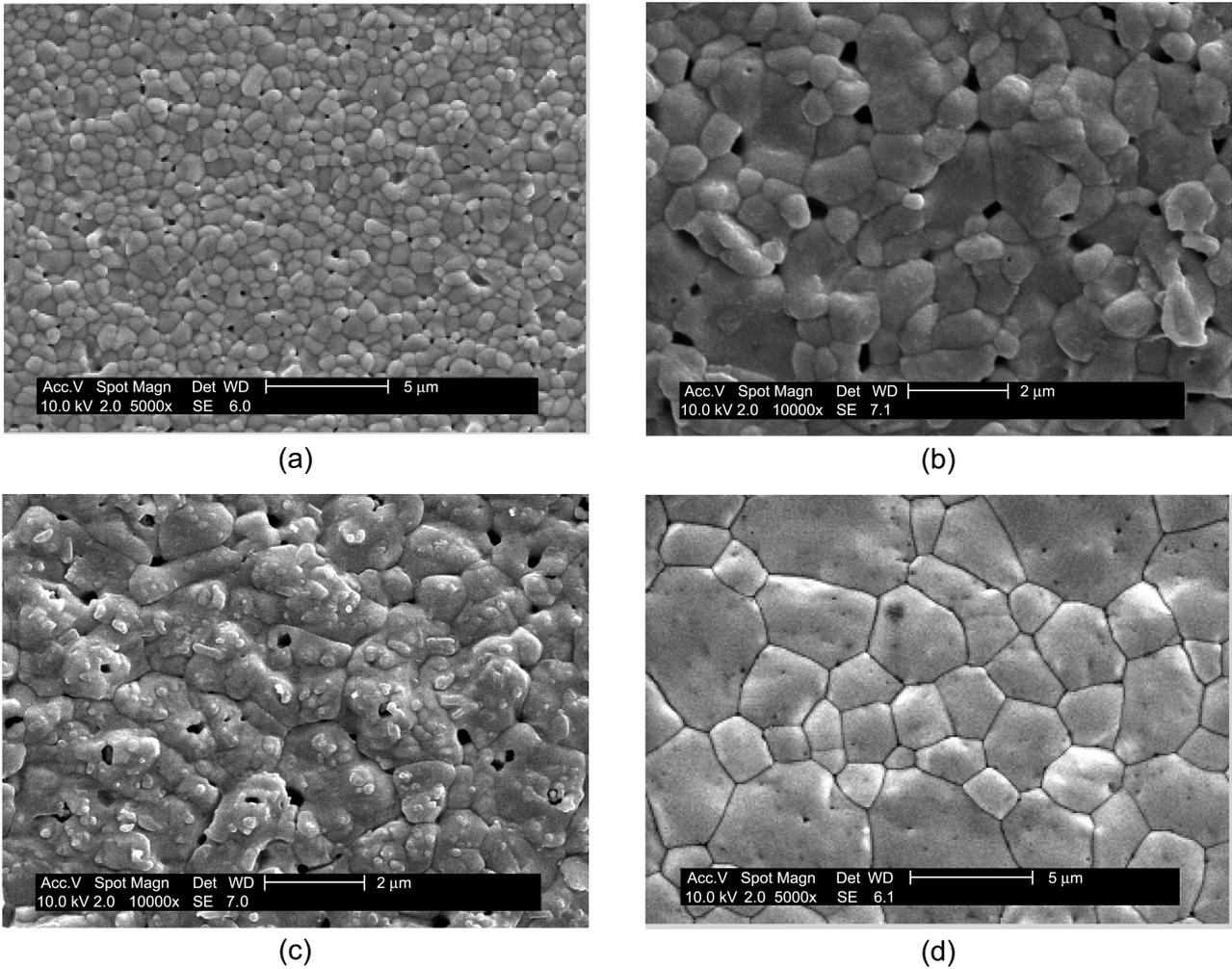


Fig. 6. SEM top views showing AgCl deposits (a) before heat treatment; (b) after heat treatment: 120°C, 1h. (c) after heat treatment: 220°C, 1h. (d) after heat treatment: 320°C, 1h.

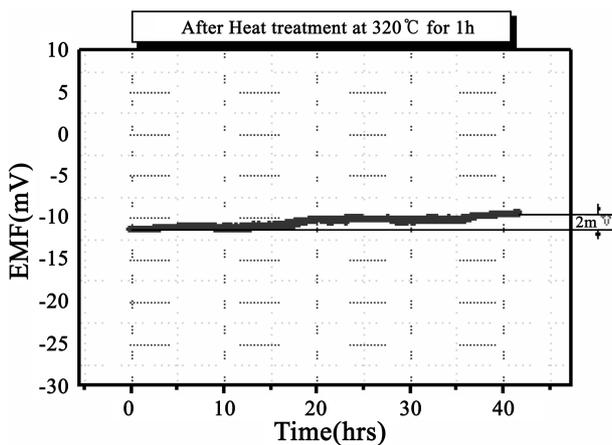


Fig. 7. EMF transient after heat treatment.

commercial RE)와 비교해 본 결과 그림 7과 같았다. 40시간 이상의 시간 동안 2 mV 오차를 지남을 볼 수 있었고, 열처리하기 전의 기준전극보다 적은 오차범위를 가짐을 알 수 있었다.

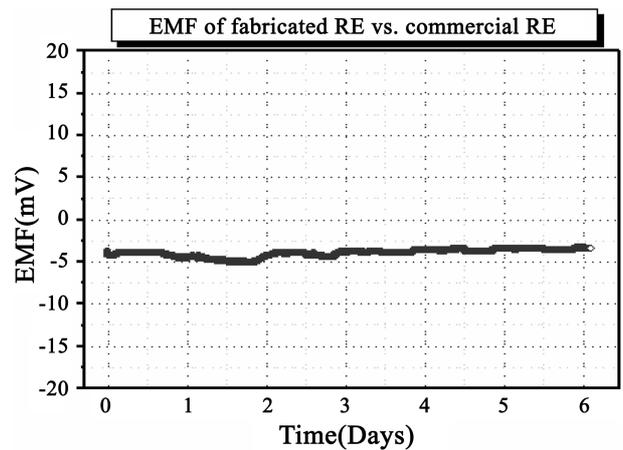


Fig. 8. EMF transient after polymer coating.

### 3.2. Polymer coating을 통한 특성 향상

Ag/AgCl 전극을 만든 후, poly vinylbenzylechloride와 Triethylamine solution의 화학반응과 2-ME용매를 사용해서 만들어

진 polymer 용액에 dip-coating하여 새로운 Ag/AgCl 기준전극을 제작하였다. Ag/AgCl 전극 위에 코팅된 polymer층은 기존의 것과는 달리, filling solution인 3M KCl 용액 속에서의 AgCl deposit의 용해를 막아준다. 이 기준전극의 EMF 특성과 전기적인 특성을 측정해 보았다.

그림 8은 제작된 Ag/AgCl 기준전극과 상용화된 Ag/AgCl 기준전극과의 EMF를 보여주는데, 약 일주일 동안 매우 안정된 값을 나타내었고, 이것은 재현성이 있음을 보여준다.

### 3.3. 구조변화를 통한 특성 향상 (J-type)

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 충전용액과 같은 농도의 전해질을 이용하였다. 기준전극 속에 포함된 염소이온이 전해질로 흘러 나가는 것을 차단하는 효과가 가장 크다고 알려진, 세라믹 플러그(표 2)를 사용한다고 해도, 6개월이 지나면 약 0.1M이 감소하게 된다. 그림 9에서 보듯이 0.1M에 대한 효과는 고농도의 충전용액에서, 전위차 오차를 무시할 수 없을 만큼 크고, 특히 저농도의 충전용액에서는 치명적인 전위차 오차를 유발한다. 예를 들면 3M KCl을 포함하는 충전용액에서는 0.1M에 해당하는 전위오차가  $2.6 \times 10^{-4} V$ 이지만 0.1M KCl을 포함하는 충전용액에서의 전위오차는 18 mV에 이른다 (식 3).

$$E_{Ag/AgCl} = 0.222 - 0.0592 \log \alpha_{Cl^-} \quad (3)$$

염소이온이 salt bridge를 통해 빠져 나가는 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 10과 그림 11을 비교해 보면 충전용액과 같은 농도의 전해질에서 측정을 해 보면 I-type과 J-type의 차이는 크게 나지 않지만, 이온이 배제된 DI water를 전해질로 사용한 경우에는 눈에 띄는 전위특성을 보였다. 전해질의 염소이온 농도가 3M인 경우에는 확산에 의해 염소이온이 전해질로 빠져 나오는 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 3을

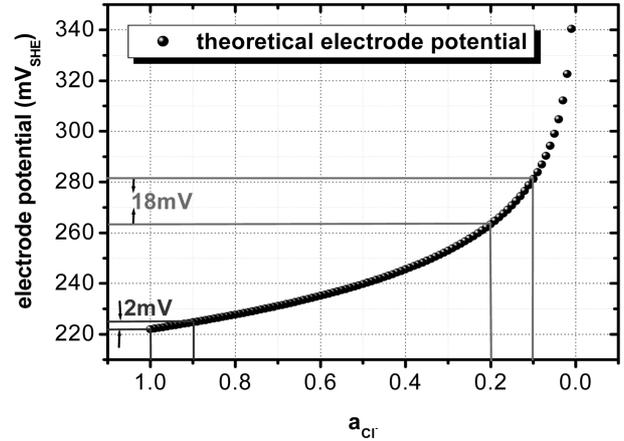


Fig. 9. Theoretical electrode potential of Ag/AgCl reference electrode with changes of Cl<sup>-</sup> activity.

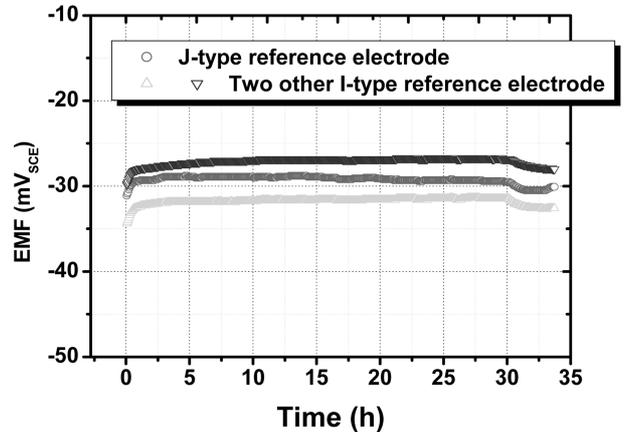


Fig. 10. EMF transient comparison between J-type and I-type in 3M KCl.

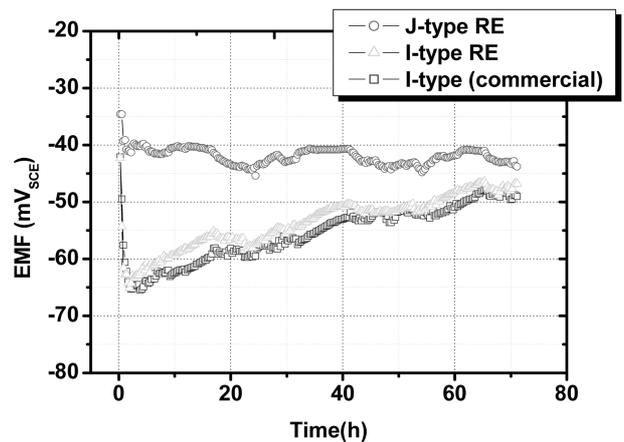


Fig. 11. EMF transient of J-type reference electrode and I-type reference electrode in DI water.

따라 EMF가 증가하게 된다.

Ag/AgCl 기준전극이 접촉하게 되는, 전해질로 사용되는 물

Table 2. Junction Flow Rates

Ceramic plug	≈ 5 μM Cl <sup>-</sup> /hour
Quartz fiber	≈ 50 μM Cl <sup>-</sup> /hour
Annular ceramic	≈ 50 mM Cl <sup>-</sup> /hour
Sleeve	≈ 500 mM Cl <sup>-</sup> /hour

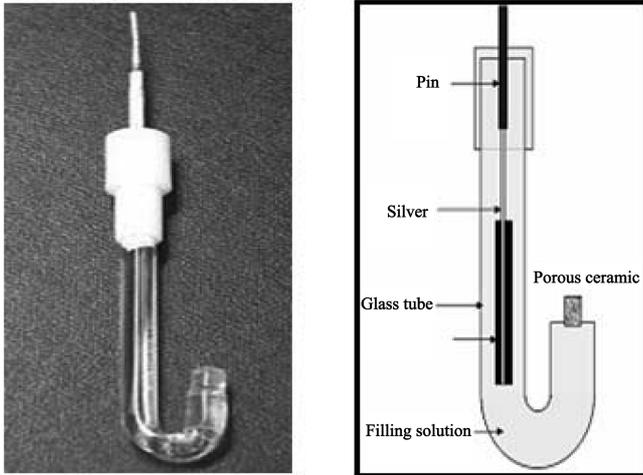


Fig. 12. Final picture and structure of fabricated Ag/Ag.

질이 특정한 조성과 농도를 가진 액체가 아니기 때문에 기존에 상용화된 기준전극은 한계가 있다고 하겠다. 하지만, 그림 12와 같이 열처리와 고분자코팅을 이용하여 장기안정성을 확보하고, 기준전극의 구조를 변경시켜 전해질의 제한성을 극복한다면 장기적으로 설치, 사용되는 소자에 충분히 적용가능하다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는, 전기화학적 방법을 이용하여 Ag/AgCl 기준

전극을 제작하였다. 실험계획법을 활용하여 시간을 비롯한 최적 전압조건을 얻을 수 있었다. 게다가 장시간 안정된 기준전극으로서의 사용하기 위해서 열처리를 하고, polymer재료를 코팅함으로써 장기안정성을 확보할 수 있었다. 기준전극의 구조 변화를 통해 다양한 용액에서의 사용이 가능하도록 하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2007년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (R01-2006-000-11017-0).

본 연구는 건설교통부 건설핵심기술연구개발사업의 연구비 지원(05건설핵심C01)에 의해 수행되었습니다.

#### REFERENCES

1. D. J. G. Ives and G. J. Janz eds., *Reference Electrodes, Theory and Practice*, p. 54, Academic Press, New York (1961).
2. H. Suzuki, H. Ozawa, S. Sasaki, and I. Karube, *Sens. Actuators B* **53**, 140 (1998).
3. J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, W. Germany, and D. Ross, *Electrochim. Acta* **28**, 973 (1983).
4. H. Suzuki, *Sens. Actuators B* **46**, 104 (1998).
5. H. Suzuki, *Sens. Actuators B* **46**, 146 (1998).
6. J. Kirchnerova and A. D. Pelton, *Solid state ionics*, **93**, 165 (1996).