

## 이중층 전기용량 연속 측정 장치

蔡命俊\* · 禹承秀† · 崔圭源‡

한양대학교 화학과

†(주)SKC 수원공장 연구소

‡서울대학교 화학과

(1992. 3. 2 접수)

### An Instrument for Continuous Measurement of Double Layer Capacitance

Myung-Zoon Czae\*, Seung-Soo Woo†, and Q. Won Choi‡

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

†Technical Research and Development Center Suwon plant, SKC limited, Suwon 440-300, Korea

‡Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received March 2, 1992)

**요 약.** 전기저항이 큰(뚝은) 용액에서도 금속전극의 이중층 전기용량을 전위와 시간의 변화에 따라 연속적으로 정확신속하게 측정할 수 있는 간단한 기기를 설계제작하였다. 주사전위에 작은 진폭의 삼각파를 접칠 때 정전용량의 응답으로 주어지는 구형파를 관찰하면서 용액의 비보상 저항을 보정하여 평평한 부분을 얻고 이부위의 진폭을 샘플-홀드 회로로 채취하여 기록한다. 샘플링 위치와 기간의 조절가능 기능과 저장용 대책을 마련하여 삼각파의 진폭을 7 mV까지 낮출 수가 있어 패러데이 임피던스 영향을 줄일 수가 있었다. 몇가지 경우에 대한 성능실험을 통해 응용성과 한계를 고찰했다.

**ABSTRACT.** An instrument is described that can obtain directly the whole capacitance *vs.* potential curve and accurately even in dilute solutions using positive feedback for IR correction. Applying a small (7~10 mV) triangular signal, controlled rectification of the resulting square wave using sample-and-hold circuit allows one to plot the corrected double layer capacitance over a wide potential range. Several illustrations involving the improved performance characteristics of its applicability are given and its limitations discussed.

### 서 론

금속/용액 경계에서의 이중층 전기 용량 측정은 이 중간경계층의 구조, 흡착현상, 반응속도론 및 계면활성제의 정량(tensammetry) 등 계 분자의 연구에 매우 요긴한 수단중 하나다. 그러나 이중층 전기 용량은 순전한 축전기가 아닌데다 용액의 조성, 불순물 흡착제의 유무 및 용액의 저항성분 따위의 영향을 크게 받게되므로 이의 측정에는 많은 어려움이 따른다<sup>1,2</sup>. 용액 조건에 따라 측정방법이 달라질 수 밖에 없기 때문에 많은 방법들이 제안되었고 경우마다 제각기 장단점이 있다. 지금까지 발표된

모든 측정기법은 채용하는 여진(excitation) 함수의 유형에 따라 크게 두 가지 즉 교류법과 펄스법으로 대별된다.

Grahame<sup>3</sup>에 의하여 개발된 이래로 직하수은전극에 널리 적용되는 브릿지법과 Breyer와 Gutmann<sup>4</sup>에 의하여 개발된 교류폴라로그래피법은 교류법 부류에 속한다. 브릿지법은 정확성이 가장 좋은 방법이지만 측정시간이 길며 연속측정이 불가능하여 그 용도가 한정된다. 이 단점을 보완하려는 시도에서 self-balancing bridge<sup>5</sup>가 등장하였으나 그 구성이 복잡하여 널리 실용되지 않고 있다. Tensammetry로

더 잘 알려진 교류플라로그래피법은 직류주사전위에 작은진폭의 사인파 교류신호를 겹쳐주고 응답으로서의 교류전류를 재계 된다. 다만 이때 전극이 "교류플라로그래피"에서와 달리 교류성분에 의해서만 감극되고 직류에 대해서는 분극된 채로 유지되므로 Tensammetry로 불린다<sup>6</sup>. 이 방법은 최근까지도 전기적으로 불활성이면서 계면활성을 갖는 여러가지 생체화합물의 정량에 응용되고 있다<sup>7,8</sup>. 여기에는 물론 이중층 임피던스의 동상성분과 이상(out-of-phase) 성분을 분리하기 위한 장치 즉 록인(Lock-in) 증폭기 같은 복잡하고 고가인 장비가 꼭 있어야 된다. Gileadi<sup>9,10</sup> 연구실에서는 사인파 대신에 삼각파를 직류주사전위에 겹쳐 셀(캐패시터)에 걸어줄 때 나타나는(미분되어) 구형파 전류의 진폭을 측정하므로서 위상차이에 따른 성분 분리 문제점을 피함은 물론 매우 묽은 용액에서의 IR 전압강하를 보상하므로서 비교적 정확한 커패시턴스 전위 곡선을 얻을 수 있었다. 그러나 회로구성이 복잡하며 삼각파 진폭이 최소 12 mV까지로 병렬저항의 영향을 심하게 받아 응용성이 한정된다. 펄스방법에는 반복구형파 및 단일 펄스에 의한 방법<sup>11,12</sup> 그리고 정전기량법<sup>13</sup> 등이 있다. 이 방법들은 모두 교류법에 비해 장치가 비교적 간단하며 측정이 빠르나 정확도에서 크게 못 미친다.

본 논문에서는 삼각파법을 채용하여 수은전극에서 이중층 전기 용량만을 시간 및 전위에 따라 정확하게 연속측정할 수 있는 실용성있는 저잡음 회로를 개

발하여 보고하는 바이다. 측정개념은 Gileadi<sup>10</sup>의 그것과 별 차이가 없겠으나 현대판 회로구성 및 소자를 채용하여 회로는 간단화된 반면 성능은 크게 향상되었다. 정전용량에 비례하는 구형파의 진폭을 샘플링하는 위치와 기간을 자유자재로 설정할 수가 있도록 하였다. 또한 국내시장에서 쉽게 구할 수 있는 주요 소자들을 채용 설계하여 제작의 편리화와 즉각적인 보수가 가능하다.

구성 및 회로 설명

전원장치(±15V)를 제외한 전체 회로도를 Fig. 1에 실었다. 작은 진폭(5~30 mV)의 삼각파 발생기(Fig. 1의 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>), IR 보상을 위한 양의 되먹임 루프(A<sub>5</sub>를 통해)를 결들인 일정 전위기(Potentiostat, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>), 그리고 이중층 전기용량에 의하여 삼각파가 미분되어 나타난 구형파의 크기를 검출 측정하기 위한 샘플링 회로(A<sub>7</sub>, A<sub>8</sub>, A<sub>9</sub>는 펄스 발생기, A<sub>10</sub>, Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>은 샘플-홀드회로(S/H)가 주된 구성요소다. 비교기의 히스테리시스 특성을 이용한 이장(relaxation) 발진기(A<sub>1</sub>)에서 나오는 구형파(100~3 kHz)의 주파수는 히스테리시스 폭(FREQ SELECT)으로 변화시킨다. 이 구형파를 적분하여(A<sub>2</sub>) 삼각파를 얻고 필요한 진폭은 AMP SET(1 KΩ)로 설정한 후 일정 전위기의 summing point에 넣어주면 Control Amp. (A<sub>3</sub>)를 통해 셀에 걸린다. 이때 금속/용액간 경계가 이상적인 축전기(Fig. 2A에서 C<sub>d</sub>뿐일 때)라 가정할 때 진폭이 C<sub>d</sub>에 비례하는 즉  $i=C_d(dV/dt)$ 로 주어

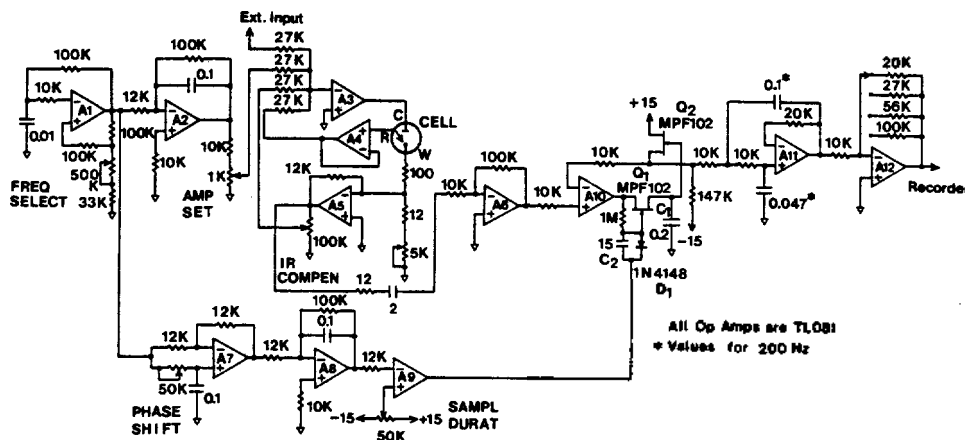


Fig. 1. Electronic circuit diagram. All capacitors are in μA. All amplifiers (A<sub>1</sub>-A<sub>12</sub>), TL081.

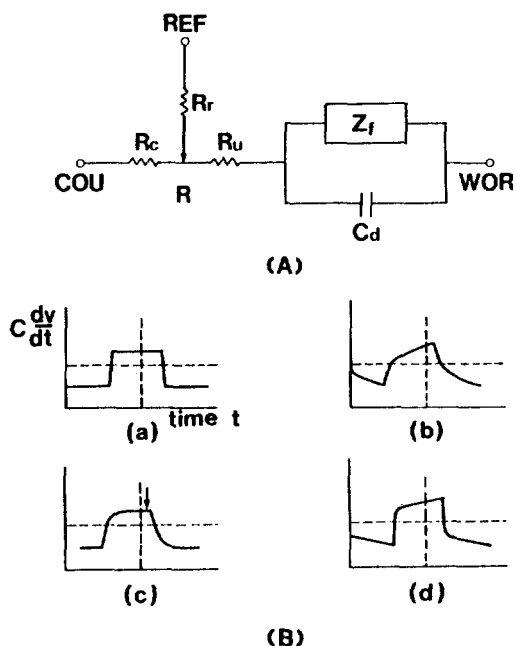


Fig. 2. Schematic representation of (A) equivalent circuit of three electrodes cell, (B) shape of the response current (square wave), observed on the oscilloscope, of the cell A to triangular signal. (a) Ideal capacitor ( $C_d$  only), (b) capacitor and resistor in series ( $C_d$  and  $R_u$  only), (c) as in (b) but following IR compensation, (d) capacitor ( $C_d=0.5 \mu\text{F}$ ) and resistor ( $Z_f=6.8 \text{ K}\Omega$ ) in parallel as a dummy cell. Frequency 200 Hz.

지는 구형파 전류(Fig. 2B(a))가 얻어진다. 그러나 셀의 용액 저항  $R_i$ 가  $C_d$ 와 직렬로 연결된 결과 Fig. 2 B(b)와 같은 모양의 구형파가 얻어진다.  $R$  중에서  $R_c$ 는 일정전위( $A_3$ )의 제어작용에 의하여 보정되므로 비보상 저항  $R_u$ 만이 직렬저항 몫을 한다. 따라서  $A_5$ 를 통한 양의 되먹임 IR 보상을 하면<sup>14</sup> (c)처럼 되고 평탄한 부분( $\downarrow$  표시)에서 sampling하여 정류하면  $R_u$  영향이 보상되어  $C_d$ 만 있을 경우와 같게 된다. 보상된 구형파는 증폭되어( $A_6$ ) S/H 회로<sup>15</sup>에서 정류되고 Butterworth 저역 필터<sup>16</sup>( $A_{11}$ )를 지나 기록기에 들어간다. S/H 회로에서 동기정류를 하기 위한 S/H 제어용 펄스는  $A_1$ 에서 발생한 구형파 신호를 가공하여 얻는다. 이상기  $A_7$ 에서 샘플링할  $\downarrow$  위치를 잡고  $A_8$ 을 통해 다시 삼각파가 되고 비교기에 의한 전압-레벨-검출기( $A_9$ )<sup>16</sup>에 의해 변폭이 가능한 펄스로 되어 S/H 회로의 스위치를 여닫는다. 이 펄스폭은

샘플링하는 시간을 설정한다.

### 성능 시험

**시약 및 주변기기.** 시약은 Kanto제( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CdCl}_2$ ) 및 Merck제( $\text{NaF}$ ,  $\text{NaOH}$ ) 특급시약을 그대로, 시약수로는 증류-탈염수(비저항  $4 \text{ M}\Omega$  이상)를 사용하였다.

작업전극으로는 수은주 높이가 60 cm에서 전압을 안정고 0.01 M NaF 용액에서 무게 6.15 mg, 표면적  $2.85 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ 인 수은방울을, 기준전극은 fiber junction형(Corning 476109)을 사용하였다.

모든 측정에서 주사는 PAR Model 175 Universal programmer로, 파형관찰은 Nicolet Model 206 Digital Oscilloscope로, 용량-전위 곡선의 기록은 PAR Model RE0089 X-Y Recorder로 실행하였다.

전압으로 측정된 전기용량을 검정하기 위한 가상(dummy) 셀은 Western Electric 제품의 mica 콘덴서(Leader LCR-740 브릿지로 확인)와 십진 저항상자(YEW Type 2786)로 구성하였다.

측정용 셀에 정제한 질소를 12분간 통해 산소를 제거하였다. 모든 실험은 실온( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ )에서 행하였다.

**측 정.** oscilloscope를 사용하여  $A_1$ 에서 주파수를,  $A_2$ 에서 진폭을 설정한 다음 C-R 전극사이에 100  $\Omega$  R-W 전극 사이에 0.1  $\mu\text{F}$  축전기와 직렬로 십진 저항상자를 연결하여 가상 셀을 형성한 다음 IR COMPEN( $A_5$ 의 100 K $\Omega$ )을 영으로 놓고  $A_7$ 과  $A_9$ 에서 샘플링할 위치와 시간을 설정 확인한다. 셀의 C, R, W 단자에 측정용 셀을 연결하고  $A_6$ 의 출력점에서 (b)에서 (c)의 파형이 얻어지도록 IR COMPEN( $A_5$ 의 100 K $\Omega$ )을 조절한다. 일정전위( $A_3$ )의 EXT. INPUT에 접속된 programmer를 주사하면서 기록한다. 기록이 끝난 후 기록된 용량-전위 곡선에서 용량축의 크기는 가상 셀을 써서 검정한다.

### 결과 및 고찰

보상 성능을 알아보기 위해 0.1~5  $\mu\text{F}$  범위의 축전기와 직렬로 10~15 K $\Omega$  사이의 저항체를 연결한 가상 셀을 사용하여 여러 주파수에서 정전용량을 측정해 본 결과 10 K $\Omega$ 까지, 3 KHz까지는 제대로

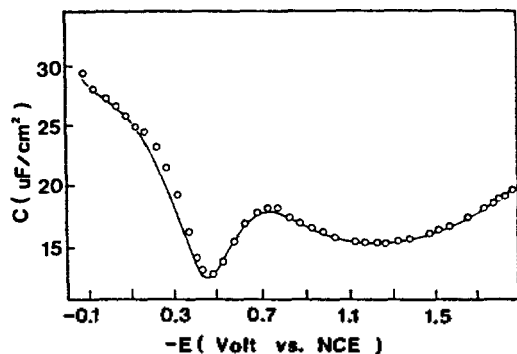


Fig. 3. Capacitance vs. potential curve for hanging mercury drop in 0.01 N NaF at 25°C (solid line). Frequency 200 Hz, amplitude 10 mV, scan rate 200 mV/sec. Points are taken from data by Grahame<sup>21</sup>.

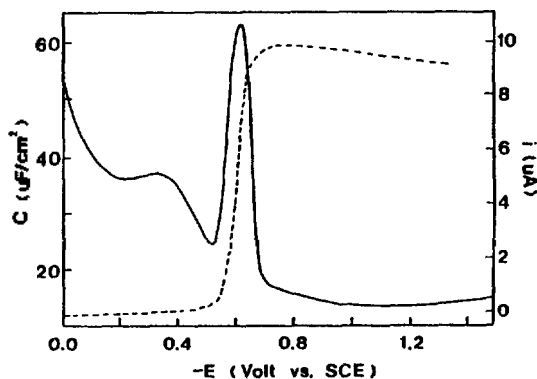


Fig. 4. Capacitance vs. potential curve for hanging mercury drop in 0.1 M NaCl plus 0.001 M CdCl<sub>2</sub>. Frequency 400 Hz, Amplitude 10 mV, scan rate 20 mV/sec. Dashed line is the polarogram using right-hand scale.

보상기능을 발휘했다. 이보다 높은 주파수, 큰 저항 값에서는 IR 보상시 자주 발견하였다.

샘플링 시간은 구형파 반주기의 1/10 동안이 최적이었으며 이보다 짧으면 전기적 잡음이 심했다. 삼각파의 진폭을 줄여갈 때 5 mV 이하에서도 전기적 잡음이 심했으며 7 mV 이상이 되어야 했다. 이 값은 보통 20 mV(최소 10 mV<sup>10</sup>)를 사용하는 재래의 기기에 비해 매우 향상된 값이다. 가상 셀의 경우 직렬 저항이 10 KΩ(5 μF일 때) 이상인 경우 구형파의 평평한 부분이 아무리해도 샘플링 기간에(1/10 이상) 미치지 못하였고 그 이상 보상하면 발견하였다. 실제 셀에서 측정할 경우 이 평평한 부분은 최소 7/10부분(0.001 M까지) 이후에서 유지되었다.

결론적으로 주파수 200~500 Hz, 진폭 10 mV를 최적의 조건으로 잡았다. 이 조건에서 잘 알려진 수은-0.01 M NaF 계에 대해 측정해 본 결과는(Fig. 3) 브릿지법으로 얻은 결과<sup>10</sup>와 잘 일치함을 볼 수 있다. Fig. 3에서 실선은 우리가 측정한 SCE에 대한 결과를 NCE<sup>17</sup>로 환산하여 표시한 값이다.

여진원으로 보다 작은 진폭의 삼각파를 사용한 효과를 보기 위해 본 기기를 잠극성(unpolarizable) 전극에 사용해 본 결과는 Fig. 4와 같다. 가역적 전기화학 반응의 대표적인 예인 Cd(II)/Cd 쌍은 반파전위 근방에서 미소한 교류(삼각파) 성분 의해서도 잠극되어 패러데이 전류가 흐르게 된다. 즉 Z(Fig. 2 A)가 급격히 감소한 결과 C<sub>d</sub>가 큰 값으로 주어진다 고 본다. 따라서 가역성이 매우 큰 비분극 전극

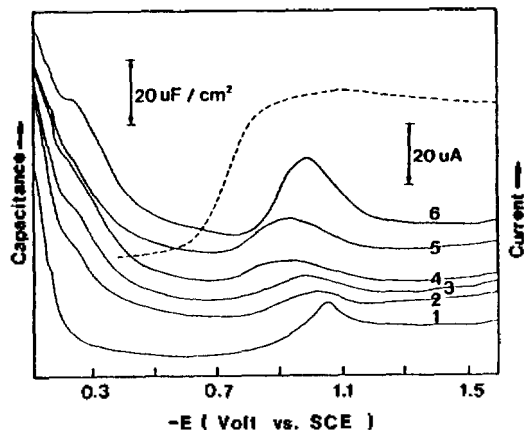


Fig. 5. Capacitance vs. potential curves for various scan rates in 1 M NaOH + 4.0 mM Cr(VI). Scan rate (mV/sec): 1) 2, 2) 5, 3) 10, 4) 50, 5) 100, 6) 500. Other conditions are same as in Fig. 4.

계에는 부적당함을 알 수 있다.

Fig. 5는 전적으로 비가역적인(totally irreversible)<sup>18</sup> 전극계에(Cr(VI)/Cr(III) in 1 M NaOH) 사용해 본 결과다. 여기서는 C<sub>d</sub> 피크가 이른바 principal wave로 알려진 반파전위 -0.8 V 근방에서가 아니라 -1.0 V 근방에서 나타남을 알 수가 있었다. 따라서 -1.0 V 근방에서 갈라져 나타나는 작은 파는<sup>19,20</sup> 흡착과임을 확인할 수가 있었다. 이처럼 본 기기는 기왕의 다른 방법이나 capacitance meter에 비해 잡음이 적고 쓸모가 많다. 기본적으로 분극전극계

에는 물론 비가역 반응계나 표면 현상을 수반하는 비분전극계에도 사용가능하여 정전용량/전위 곡선을 정확하게 그러나 쉽게 그릴 수가 있게 된 셈이다. 이 곡선을 전류/전압 곡선과 결들이면 경계면의 물리화학적 연구에 많은 도움이 되는 만큼 그 효용 가치가 높다.

### 인 용 문 헌

1. S.G. Mairanovskii in "Progress in Polarography", Vol. III, p. 287, P. Zuman and L. Meites, Ed., Wiley-Interscience, New York, U.S.A., 1972.
2. R. Payne, *J. Electroanal. Chem.*, **41**, 277 (1973).
3. D.C. Grahame, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2975~2978 (1949).
4. B. Breyer and F. Gutmann, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 645 (1946).
5. D.H. Chidester and R.R. Schroeder, *Anal. Chem.*, **44**, 985~992 (1972).
6. B. Breyer and S. Hacobian, *Aust. J. Sci. Res.*, **A5**, 500 (1952).
7. H. Emons, G. Werner, D. Haferburg, and H.-P. Kleber, *Electroanalysis*, **1**, 555 (1989).
8. T. Schmidt and H. Emons, *Electroanalysis*, **3**, 543 (1991).
9. N. Tshernikovski and E. Gileadi, *Electrochim. Acta.*, **16**, 579 (1971).
10. M. Babai, N. Tshernikovski, and E. Gileadi, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1018 (1972).
11. J. J. McMullen and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 341 (1959).
12. L. Ramaley and C. G. Enke, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 943 (1965).
13. P. Delahay, R. De Levie, and A. -M. Giuliani, *Electrochim. Acta.*, **11**, 1141 (1966).
14. E. B. Brown, T. G. McCord, D. E. Smith, and D. D. DeFord, *Anal. Chem.*, **38**, 1119 (1966).
15. W. G. Jung, "IC OP-AMP Cookbook", p. 198, W. Sam & Co. Inc., New York, U.S.A., 1976.
16. R. F. Coughlin and F. F. Driscoll, "Operational Amplifiers and Linear Integrated Circuits", p. 253, Prentice-Hall, NJ., U.S.A., 1982.
17. D. J. G. Ives and G. J. Janz, "Reference Electrodes", Academic Press, New York, U.S.A., 1961.
18. T. Berzins and P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5716 (1953).
19. Kyuho, Kim, MS Thesis, Hanyang University, 1987.
20. Taekee Hong, Dissertation for Doctor of Philosophy, Hanyang University, 1988.
21. D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947).