

우라늄이온 포집을 위한 수식된 피롤 고분자 피막전극

차성극[†] · 이상봉

경남대학교 정밀화학공학부

(2000년 3월 30일 접수 : 2000년 6월 17일 채택)

Deposition of Uranium Ions with Modified Pyrrole Polymer Film Electrode

Seong-Keuck Cha[†] and Sang Bong Lee

Division of Chemistry & Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received March 30, 2000 ; Accepted June 17, 2000)

초 록

전도성이 뛰어난 피롤고분자 피막을 전기화학적으로 중합하고 이를 Gr/ppy(polypyrrole), X.O.(xylenol orange)형의 수식된 전극을 제작하여 U(VI)의 포집에 이용하였다. 사전피막제인 NBR(nitrile butadiene rubber)을 사용하였을 때 중합속도는 $3.22 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 로 이를 사용하지 않았을 때 보다 1.6배 느린 반응이었다. 포집된 U(VI)의 양은 ppy 1.70Ccm² 당에 $1.55 \times 10^{-4} \text{g}$ 이었으며, 인공해수 중에서 matrix효과는 6.8%로 나타났다. ppy전극이 Gr/ppy, X.O.⁴⁻UO⁺형으로 수식됨에 따라서 피막자체의 임피던스가 증가하여 ppy만일 때의 확산에 지배적인 전도과정에서 피막자체의 전자전도와 이온도핑과정이 함께 영향을 받는 결과를 보였다. ppy전극을 X.O.로 수식하여 U(VI)를 포집함에 따라 전기이중층의 용량은 각각 56과 130여 배로 증가하였다.

Abstract : Anodically polymerized conducting polypyrrole film electrode was employed to pick up uranyl ion with the type of Gr/ppy, xylenol orange modified electrode. To have porous and oriented ppy film, NBR was applied as precoatting agent. The rate constant of polymerization was $3.22 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ which was 1.6 times smaller value than bare graphite surface. The deposited amount of uranyl ions on 1.70C cm² of ppy was $1.55 \times 10^{-4} \text{g}$. The matrix effect in artificial seawater was 6.8%. The polymer film electrode has a diffusion controlled process in conduction, but the modified Gr/ppy, X.O.⁴⁻UO⁺ type was influenced on the ion doping and electronic conduction of film itself owing to increasing of impedance. The capacitance of electrical double layer was respectively enhanced to 56 and 130 times in Gr/ppy, X.O.⁴⁻ and Gr/ppy, X.O.⁴⁻UO⁺ than Gr/ppy type electrode.

Key words : Deposition, Modify, Polypyrrole, Xylenol orange, Uranyl ion

1. 서 론

우라늄이 강력한 방사능을 발생하므로 인하여 취급상의 위험성이 크다. 따라서 항상 엄격하게 안전장치가 갖추어진 상태에서 취급하여야 하며 일정한 안전거리를 유지 해야하므로 분광학적 방법보다는 전기화학적 실험방법으로 우라늄을 분석하는 기술이 30년대부터 70년대까지 연구 개발되어 왔다^{1,4)}. 특히 폴라로그래프법이나 순환전압전류법 또는 전위차나 전류법등이 많이 이용되었다. 1979년부터 일반 토양이나 담수 또는 해수 속에 존재하는 극 미량의 우라늄을 분석하는데 폴라로그래프법이 사용되어 왔다⁵⁾. 일반 해수속에는 1~4 µg/L의 우라늄이 존재한다⁶⁾. 미분펄스나 펄스법을 쓰면 이 범위에 있는 우라늄을 정량할 수 있다⁷⁾. Whitnack는 특별한 화학적 전처리 없이 해수중에 우라늄을 single sweep 폴라로그래프법으로 U(VI)를 정량하였는데 $E_{p(1)} = -0.58$ 과 $E_{p(2)} = -0.72 \text{ V vs.}$ 수은전극의 두 개의 피크를 관찰하였다⁸⁾.

해수중의 희토류나 악티늄계 원소들의 정량에는 Instrumental neutron activation analysis(INAA)와 isotope dilution mass spectrometry(IDMS)가 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 INAA 방법은 시료의 전처리가 어려우며 많은 양의 시료가 필요한 단점을 갖고있으며, IDMS법은 시간이 많이 소요되고 비용이 많이 들며 단일 동위원소인 경우에 정량할 수 없는 단점이 있다. 근래에 와서 induced coupled plasma mass spectrometry(ICPMS)가 천연 시료중의 희토류나 악티늄계 원소들의 정량에 강력한 도구로 활용되고 있다. 그러나 분광학적 간섭과 matrix effect로 인하여 희토류나 악티늄계 원소들의 정량은 극히 제한적이다. Zhang등⁹⁾은 해수중에 희토류원소들을 poly(acrylamino-phosphonic dithiocarbamate)에 사전 농축시킨 후 ICPMS법으로 정량 하였다. Dacheux등¹⁰⁾은 α -liquid scintillation법으로 극 미량의 악티늄계열 원소들을 정량 하였다. 또한 Warwick등은 음이온 교환법으로 U와 Fe 및 U와 Pu의 분리기술을 보고 하였다. 이와 같이 이 분야의 연구는 많이 이루어져 왔다.

uranyl이온 선택성전극은 Dietrich¹¹⁾에 의한 것이 시초이며, 그

[†]E-mail : chask@kyungnam.ac.kr

후 Manning¹²⁾이 PVC막에 di(2-ethylhexyl)phosphoric acid를 교환시켜 uranyl이온 정량에 사용하였으며 10^{-1} ~ 10^{-4} M의 농도 범위에서 20~26 mV/decade change의 응답을 갖는 전극을 만들었다. 그러나 이 전극은 Cu^{2+} , Fe^{3+} , NO_3^- 및 ClO_4^- 이온에 크게 간섭을 받는 단점을 보였다. Senkyr 등은¹³⁾ uranyl이온 선택성 액체막 전극으로 10^{-5} M범위에 emf/log activity가 59 mV인 결과를 얻었다. 이들은 이 전극이 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 에 선택성이 있다고 보았다. 그 이후 많은 연구결과들이¹⁴⁻¹⁷⁾ 있었으나 전극의 수명이 짧고 측정 가능한 농도범위가 10^{-5} M 보다 낮아지지 않는 않았다.

본 연구에서는 분석하려는 금속이온들을 고분자 피막 내에 전기적 활성자리에 사전농축 시키는데, 이 때 고분자 피막내의 활성자리에 회합된 리간드와 피 분석체인 용액내의 금속이온간에 착물이 형성된다^{18,19)}. 이 착물의 양을 전기화학적 방법, 즉 분석하려는 금속 이온종의 농도와 관계되는 분석신호로써 정량할 수가 있다. 여기서 사용되는 고분자 피막의 재료는 피를을 전기화학적으로 흑연표면에 중합한 것으로 회합된 대이온의 종류에 따라서 그 피막의 형태(morphology)가 크게 영향을 받으며, 이에 따라 리간드의 교환이나 포집하려는 이온종과의 회합 및 전기화학적인 분석신호에도 크게 영향을 미치게 된다. 따라서 장시간 사용이 가능하고 안정하며 흡착된 금속이온이 쉽게 제거될 수 있는 고분자피막의 개발이 선행되어야 한다. 이 전극 재료로 UO_2^+ 이온에 높은 감도와 선택적 포집특성을 갖는 여러 회합이 가능한 화학적 수식전극을 개발하여 이를 포집 하고자 한다. 이 경우 고분자피막으로 된^{20,21)} 전극자체의 수식 방법과 적용범위가 넓으며 미세 전극을 개발하고 이를 이용하여 극소량의 시료도 포집이 가능한 고분자 피막의 개발에 그 목적이 있다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

전기화학적 실험은 EG & G 273A potentiostat/galvanostat에 270/250소프트웨어를 설치하여 행하였다. 선형흡음전압전류법(linear sweep voltammetry: LSV)은 100 mVs^{-1} 의 주사속도로 염화은 기준전극(Ag/AgCl/Cl⁻)전위에 대하여 측정하였다. 순환전압전류 실험도 같은 조건에서 행하였다. 흑연 전극은 지름이 3 mm이고, 이를 사포와 다이아몬드 죽(Struers, Denmark; 1 μm)으로 연마하여 표면이 거울면과 같도록 한 후 초음파 세척한후 표면의 활성화를 위하여 1.0 M황산 수용액과 1.0 M NaOH수용액에서 번갈아 가면서 전기화학적 세척을 행하면 깨끗한 전극이 된다. 이를 고분자 피막전극의 제작에 사용하였다. 전기화학 임피던스의 측정을 위하여 EG & G OP amp(model 5210)와 M398소프트웨어를 장착하여 사용하였다. x-y기록계는 Philips(model 8043)제품을 사용하였다. 방사선 피폭 량의 측정을 위하여 도시메타(Artisan Electronic co. model 862, 200 mR)를 착용하였다.

중류수는 1차 증류한 것을 Millipore Mili Q시스템으로 정제한 고순도 증류수를 사용하였다. 아세토니트릴(BDH, Hiper solv., England)은 4A 분자체로 수분만 제거한 후 더 이상의 정제 없이 사용하였으며, tetra-n-butyl ammonium perchlorate (TBAP;Fluka)은 에틸아세테이트로 3회 정제한 후 75°C에서 48 시간 동안 감압 건조시켰으며, KPF6는 물세탄올로 3회 재결정 한 후 75°C에서 48시간 동안 감압 건조시킨 후에 사용하였다. 피를(Aldrich)은 수산화나트륨으로 건조시킨 다음 감압하에서 증류한 후 나트륨과 함께 보관하였다²²⁾. Xylenol orange(Fluka)은 에탄올/물로 정제한 후 사용하였으며, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (Merck)는 정

제 없이 그대로 10^{-3} M 저장용 수용액을 만들어 사용하였다. 그리고 U(VI)를 U(V)로 환원시킬 때 hydroxly amine hydrochloride (Hayasi Co.)를 사용하였다. 모든 측정은 25°C에서 행하였다.

2.2. 고분자 피막전극의 제작과 측정

사전 피막제로 쓰인 NBR은 5 wt% butanone용액을 전극표면에 한 방울 떨어뜨린 후 공기 중에서 건조시켜 2~4 μm 두께의 피막을 만들었다. 피를 고분자의 전기화학적 중합은 흑연 봉을 작업전극으로 하고 피를을 5 wt%농도로 하고 0.1 M KPF₆/CH₃CN 용액계에서 0.8 V의 일정 전압으로 $1.70 \pm 0.01 \text{ Ccm}^{-2}$ 만큼 중합한다. 이 때에 통한전기량은 전기량계로 측정한다. 이를 공기 중에서 건조시킨 다음 아세트산으로 세척한다. 이 전극을 0.2 M KPF₆/CH₃CN의 용액계에서 -1.0~1.60 V의 전압범위와 0.1 Vs^{-1} 의 주사속도로 CV특성을 조사하였다. 이와 같이 중합된 ppy고분자 피막 내에 전기화학적 활성자리들은 PF₆⁻ 이온으로 도핑되어 있다. 이 전극을 리간드인 주석산 이온과 xylenol orange의 나트륨염을 염기성용액(pH = 8.5 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$)에서 2시간 정도 1.0 mM용액의 표면에 접촉시켜 두면 고분자 피막내의 활성자리에 회합된 대 이온들과 교환이 일어난다. 이 수식된 전극을 UO_2^+ 이온 용액에(pH = 3.55; 아세트산 완충용액에 0.6 M되게 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 을 가함) 6시간 담구어 두면 용액내 이온과 피막내에 전기화학적 활성자리 간에 평형에 도달하게 된다. 그러면 graphite/polypyrrole, ligand, UO_2^+ 형의 전극이 만들어진다. 이 전극으로 CV를 행하여 분석 신호를 얻는다. 전기화학적 임피던스의 측정을 위하여 작업전극으로 graphite/poly-pyrrole형, graphite /poly-pyrrole, ligand형 및 graphite/polypyrrole, ligand, UO_2^+ 형의 전극이 각각 사용되었다. 전기화학임피던스(EIS)실험은 EG & G사의 273A potentiostat와 동사의 5210 lock-in amplifier 및 276 interface를 이용하였다. 평형전위에 대하여 교류진폭을 3.0 mV로 하고, 100 kHz의 초기주파수에서 0.01 Hz의 최종주파수까지 주파수를 변화시키면서 정전위 교류임피던스분광실험을 수행하여 EIS곡선을 제작하였다.

2.3. 용액의 matrix효과

UO_2^+ 이온이 리간드로 수식된 ppy 피막에 흡착할 때 용액 내에 공존하는 이온들의 간섭효과를 조사하기 위하여 Lyman/Fleming형의 인공해수에서 그 영향을 조사하였다. 인공해수는 NaCl(23.477g), MgCl_2 (4.981g), Na_2SO_4 (3.917g), CaCl_2 (1.102g), KCl(0.644g), NaHCO_3 (0.192g), KBr(0.096g), H_3BO_3 (0.026g), SrCl_2 (0.024g) 및 NaF(0.003g)에 물을 가하여 전체가 1 kg이 되게 한 용액이다²³⁾.

3. 결과 및 고찰

중합특성. Fig. 1은 피를의 전기화학적 중합시 NBR(nitrile butadiene rubber)을 사전피막제로 사용한 것(A)과 사용하지 않은 것(B)의 중합과정을 나타낸 대시간 전류도이다. 0.8 V(vs Ag/AgCl)의 일정전압에서 반응이 개시됨과 동시에 전류가 최대치에 도달하는 개시과정 이후 전극표면에 흡착과정 동안 전류의 급격한 감소를 보인다. 흑연 표면에 흡착이 일어난 후 지수함수적인 전류의 증가가 나타나고 있다. 전처리 된 NBR 피막은 CH₃CN내에서 팽윤하여 단량체 분자들이 흑연전극 표면까지 도달하는 과정에서 저항체로 작용하게 된다. 따라서 중합속도가 조절되고 그 결과로 잘 배향된 고분자피막이 중합된다. 이렇게 중합한 후 NBR을 제거하면 다공성이 좋고 전도성이 큰 고분자

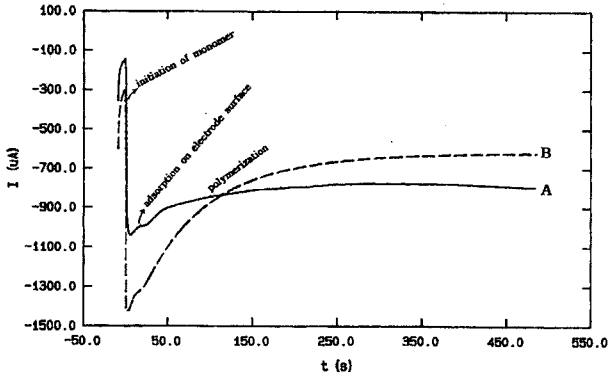


Fig. 1, Chronoamperograms for polypyrrole polymerization of with NBR precoated electrode of Gr/NBR(A) and without that of Gr(B)

피막이 된다²⁴⁾. 이 과정으로부터 계산한 각각의 중합속도는 3.22×10^{-3} 과 $5.30 \times 10^{-3} s^{-1}$ 이다. NBR로 전처리 한 경우의 중합속도가 1.6배 정도 느린 결과를 보였다. 이 속도는 중합 시 지지전해질로 작용하는 도판트의 종류에 따라서도 크게 영향을 받는다²⁵⁾.

3.1. CV특성

중합된 고분자 피막의 CV특성이 Fig. 2a이다. 이 전극에 도

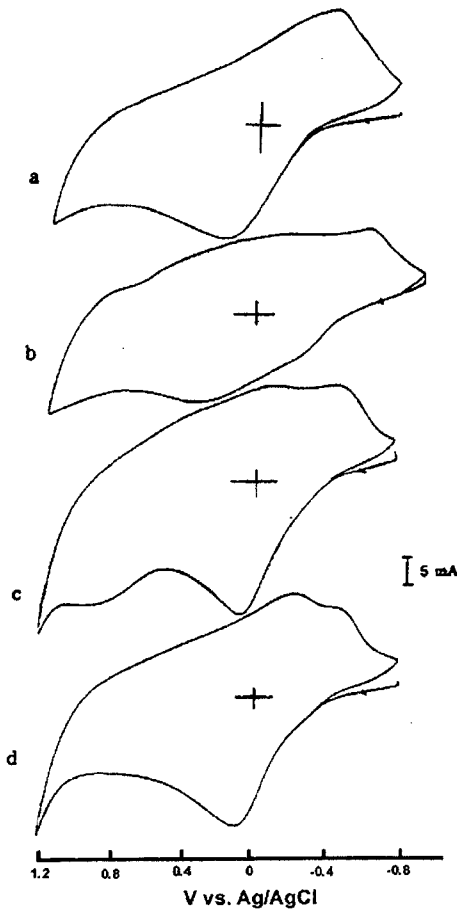


Fig. 2, Cyclic voltammograms of Gr/ppy:(a), Gr/ppy,xylenol orange:(b), Gr/ppy, X.O., UO_2^+ :(c), and second CV of (c):(d) in 0.2 M KPF_6/CH_3CN .(scan rate = $0.1Vs^{-1}$,electrode area = $0.075 cm^2$)

판트인 PF_6^- 이온을 우라닐 이온과 착물생성 상수가 큰 리간드이온인 xylenol orange로 교환시켜 수식된 전극을 제작하였다. 피막 피막내의 고분자 가닥 상에 도판트 이온이 해리하여 산화하는 과정에 해당하는 파가 0.190 V이고 환원과정의 환원파가 -0.216 V이다. ΔE_p 가 0.406 V로 상당히 비가역적인 산화 환원과정이다. 이는 전기화학적 활성자리에 도판트이온의 도핑/탈도핑 과정에서 비가역성이 크다는 것을 의미하는 것이다. 이 전극을 xylenol orange로 이온교환시켜 수식한 전극이 graphite/ppy, X.O. 형이다. 이것의 CV특성을 0.2 M KPF_6/CH_3CN 에서 조사한 것이 Fig. 2b이다. 여기서 산화파는 0.20 V로 리간드이온이 환원되기 전보다 0.01 V 증가하였다. 환원파는 -0.26 V과 -0.60 V로 두 단계인데 이는 피롤고분자 자체의 것과 환원되는 리간드 이온에 의한 것이다. 여기에 $UO_2^+(aq)$ 이온을 포집시킨 전극이 graphite/ppy, X.O., UO_2^+ 형이고 이의 CV가 Fig. 2c이다. 1.10 V부근의 산화파가 우라닐이온에 의한 파이다. 첫번째 환원 과정에 해당하는 파는 0.14 V만큼 큰 -0.12 V에 나타나고 i_{pc} 가 5 mA/cm²만큼 낮은 전류값을 나타냈다. 이는 리간드/우라닐이온이 환원된 상태로 산화과정에서 함께 떨어지는데서 오는 결과로 본다. 이 산화파의 면적으로부터 계산된 전하량은 91.8 mC 이고 이에 해당하는 포집된 이온의 수는 5.73×10^{17} 개이고 이는 중합된 ppy 1.70C cm⁻²당에 $9.52 \times 10^{-7} M$, 즉 $1.55 \times 10^4 \mu g$ 이 된다.

3.2. 경쟁이온의 영향

인공해수에 graphite/ppy, ligand 형의 전극으로 용액의 matrix효과를 본 결과가 Fig. 3a 이다. 해수중의 알카리 이온들이 0.20 V부근의 산화과정에 해당하는 파의 전류밀도는 해수용액에 의하여 크게 감소하였고, 0.8 V부근에서 알카리 이온들의 흡착에 의한 산화파가 관찰된다. 이를 Fig. 2b와 비교하면 파의 면적이 3.5% 수축하였는데, 이는 ppy피막상의 전기화학적 활성 자리에 환원된 리간드에 알카리 이온들의 흡착율이 낮아져서 오는 결과에 의한 것으로 본다. 이는 조밀한 고분자 matrix내의 기공에서 알카리 이온과 같이 작은 종들의 수송이 유리하지만 이 보다는 착물형성에 의한 포집방법에서 리간드와의 상호작용이 지배적임을 알 수가 있다. 따라서 이 ppy/X.O.형의 고분자 피막전극이 이들 이온에 대한 간섭이 크지 않음을 예측할 수 있다. Fig. 3b는 인공해수를 사용하여 우라닐이온 농도가 1.02

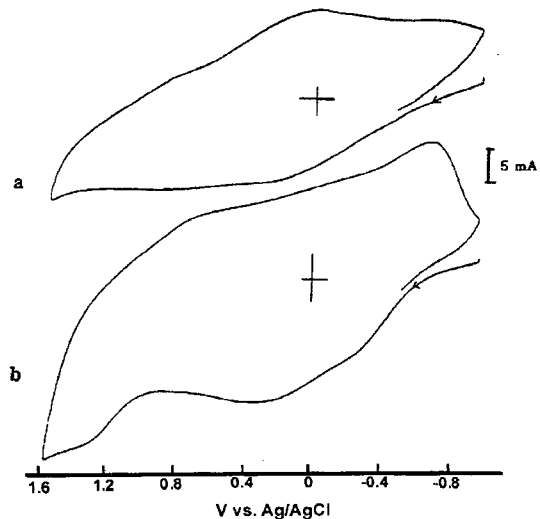


Fig. 3, Cyclic voltammograms of Gr/ppy,xylenol orange(a), and Gr/ppy, X.O., UO_2^+ in artificial seawater(b). in 0.2 M KPF_6/CH_3CN .(scan rate = $0.1Vs^{-1}$, electrode area = $0.075 cm^2$)

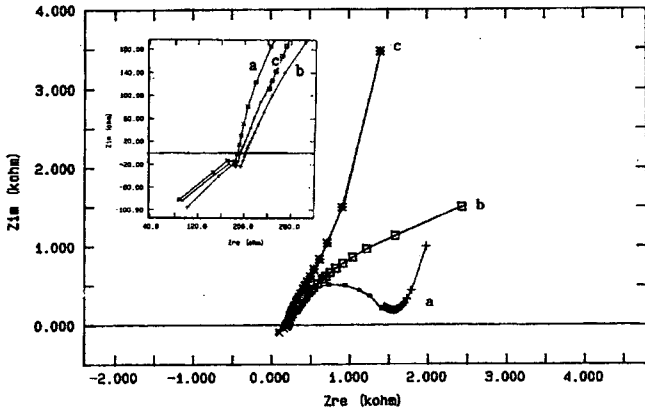


Fig. 4. Impedance spectra in Nyquist presentation obtained from the modified polymeric film electrodes; Gr/ppy:(a), Gr/ppy, X.O., : (b), and Gr/ppy, X.O., UO₂⁺: (c), in 0.2 M KPF₆/CH₃CN. (electrode area = 0.075 cm²) and shows magnification of high frequency range in the box.

×10⁻³ M인 용액에 전극을 8시간 설치한 후의 CV결과이다. 전체적으로 파의 면적이 커져서 Fig. 3a보다 1.5배 증가하였다. 이와 같은 결과는 우라닐 이온과 착물생성 안정도상수가 38.6으로 아주 큰 리간드 이온들이 ppy피막에 회합시킴으로서 대부분의 전기화학적 활성자리들이 채워진데서 온 결과이다. 1.40 V 부근의 산화파는 포집된 우라닐 이온의 양으로 85.5 mC/cm²이다. 이것은 ppy피막 1.70C cm²당에 포집된 양이 5.34×10¹⁷개의 이온에 해당하며 이는 8.87×10⁻⁷ M 즉 2.39×10⁻⁵ g이 된다. 간섭이온이 존재하지 않을 때의 값과 비교하면 93.2%이고 용액의 matrix효과는 6.8%로 우라닐이온의 포집에 영향이 그렇게 크지 않음을 알 수 있다.

3.3. 전기화학적 임피던스

Fig. 4의 a, b 및 c는 각각 graphite/ppy, graphite/poly-pyrrole, X.O., 형의 전극 및 graphite/ppy, X.O., UO⁺ 형의 전극들을 직류전압을 걸지 않은 상태에서 측정된 임피던스 결과들을 Nyquist 도기한 것이다. Fig. 4a에 나타난 것처럼 ppy피막전극은 전자전달과정이 전형적인 Warburg항을 포함하는 형태의 확산지배적인 과정을 보이고 있다. 여기에 4가 양이온인 xylenol orange가 ppy피막의 고분자 가닥상에 분포된 전기화학적 활성자리에 PF₆이온과 교환되어 회합하면 Fig. 4b와 같이 그리고 여기에 우라닐 이온이 포집되면 Fig. 4c와 같이 그 성질이 크게 변화한다. 따라서 각각에 대한 등가회로가 Gr/ppy는 (1)식으로 Gr/ppy, X.O.⁴와 Gr/ppy, X.O.⁴, UO₂⁺는 (2)식과 같다. 여기서 R_s, R_{ct}, R_{pl}, C_{dl}, C_{pl} 그리고 Z_w는 각각 용액, 전자 전달, 피막자체의 저항, 이중층 및 피막자체의 용량 그리고 Warburg항 이다.

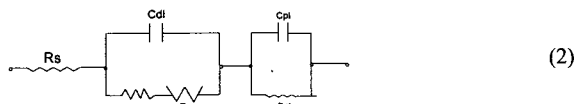
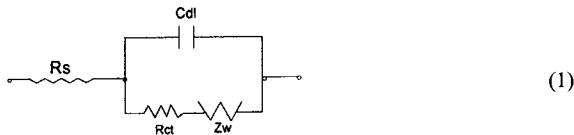


Table 1. The impedance parameters of modified poly-pyrrole film electrodes.

Electrode	R _s (kΩ)	R _{ct} (kΩ)	C _{dl} (× 10 ⁻⁵ Fcm ⁻²)
Gr/poly-pyrrole	0.187	1.322	1.36
Gr/poly-pyrrole, xylenol orange	0.203	1.849	76.97
Gr/poly-pyrrole, xylenol orange, UO ₂ ⁺	0.193	1.123	179.89

ppy만으로 된 전극의 경우 피막자체가 다공성이고 전자전달 과정이 확산에 지배적인 영향을 받는데 배위자로 작용하는 거대이온이 피막의 기공과 표면에 흡착하여 전자전달 저항과 이중층의 용량이 증가하게 된다. 이 전극이 우라닐 이온을 포집하게 되면 피막의 두께가 1C/cm²이상으로 전도성이 저하되면 Randle형의 거동에서 벗어나게 된다²⁶. 즉, 피막자체의 임피던스가 크게되어 저주파수쪽의 이온도팽 과정에 해당하는 항과 막의 전자전도에 해당하는 항이 고주파 영역에 나타나게 된다. 이 영역에서는 용량성분 보다는 전자전도에 의한 인덕턴스성분이 지배적이다. 용액의 저항이 각 전극에 따라서 크게 감소하는 것은 고분자 피막내의 기공내부로 하전을 띤 이온종들이 채워지므로 인하여 전기화학적 활성자리의 수가 크게 증가하고 이에 따라 피막의 표면적이 커진데서 온 결과로 볼 수 있다. 표 1에서 두 번째 열에 나타낸 전자전달 저항은 X.O로 수식하였을 때 크게 감소하였다가 UO⁺가 회합되면서 다시 증가하는 양상을 보이고 있다. 이것은 피막 내에 전기화학적 활성자리인 ppy⁺와 X.O.⁴와 UO⁺ 이온간의 상호작용에서 리간드 자체의 입체적 장애와 낮은 전도성으로 인하여 전자전달이 불리해지기 때문에 나타나는 현상과 X.O.⁴/UO⁺로 된 또 다른 임피던스항들에 기인된 것으로 간주된다. 또한 Nyquist도시의 형태로 봐서 전도과정이 확산과 전자전달에 다같이 지배를 받는 과정임을 알 수 있다²⁷. 최대주파수(ω_{max}), 반응저항(R_{ct}), 이중층의 용량(C_{dl}) 및 용액의 저항(R_s)간에는 다음과 같은 관계가 있다²⁴.

$$\omega_{max} = (R_{ct}C_{dl})^{-1}(1+R_{ct}/R_s)^{1/2} \tag{1}$$

$$C_{dl} = (\omega_{max}R_{ct})^{-1} \tag{4}$$

(4)식으로부터 계산된 마지막 열에 나타낸 전기 이중층의 용량 값들이 고분자 피막자체만 일 때 가공이 큰 다공성 상태인데, 여기에 4가의 음 전하를 띠고 있는 리간드 분자들이 회합하면서 표면적과 표면전하밀도의 증가가 일어나고 이로 인하여 이중층의 용량이 커지게 되었다. 그리고 UO₂⁺가 회합되면서 이중층의 용량은 더욱 증가하여 그 C_{dl} 값이 ppy피막에 대해서 130배 그리고 ppy/ligand피막에 대해서는 2배 이상 큰 결과를 보였다.

4. 결 론

피를을 흑연전극에 전기화학적 중합과정에서 다공성이고 잘 배향된 ppy피막을 얻기 위하여 NBR을 사전피막제로 사용하였을 때 대시간 전류법으로 계산한 중합속도는 3.22×10⁻³s⁻¹으로 이를 사용하지 않은 경우보다 1.6배 느린 결과를 보였다.

이 전극을 Gr/ppy, X.O., UO⁺형의 수식전극으로 제작하였을 때 중합된 ppy 1.70C cm²에 대하여 1.55×10⁻⁴g의 우라닐 이온을 포집 하였다. 인공해수 중에서 matrix효과는 6.8%로 나타났

다. 전기화학적 임피던스의 결과 이 전극의 전도과정은 ppy만 일 때 확산에 지배적 이었다. 그러나 Gr/ppy, $X.O.^+$, UO^+ 으로 수식됨에 따라서 피막자체의 임피던스가 크게되어 저주파수쪽의 이온도핑 과정에 해당하는 항과 피막자체의 전자전도에 해당하는 항이 고주파수 쪽에 나타나는 복합과정이 었다. 4가 음이온인 리간드가 회합하면서 전기가중량의 용량이 ppy피막에 대하여 130여 배 증가하였다.

후 기

이 연구는 '98년도 경남대학교 학술연구조성비지원에 의하여 수여된 것임

참고문헌

1. *Gmelin's Handbook of Inorganic Chemistry*, System Number 55, Springer, Berlin.
2. Rodden, C. J., Wolf, I. C., "Analytical Chemistry of Manhattan Project", McGraw-Hill, N. Y. 1950
3. Palei, P. N., "Analytical Chemistry of Uranium, Ann Arbor-Humphrey" Sci. Pub., Michigan, 1970
4. Sorantin, H., "Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Feuls". Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1975
5. Szefer, P., *Mikrochim. Acta*, **1**, 463 (1979)
6. Mueller, T.R.; Petet, M., "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", vol.6, part B, 623, Merceel Dekker (1986)
7. Milner, G.W.C., Wilson, J.D., Barnett, G.A. and Smales, A.A., *J. Electroanal. Chem.*, **2**, 25 (1961)
8. Whitnack, G.C., *Anal. Chem.*, **47**, 618 (1975)
9. Zhang, T.-H., Shan, X.-Q., Liu, R.-X., Tang, H.-X., Zhang, S.-Z., *Anal. Chem.*, **70**, 3964 (1998)
10. Dacheux, N., Aupiais, J., *Anal. Chem.*, **69**, 2282 (1997)
11. Dietrich, W.C., Tech. Prog. Rep. No. Y1174, *Y-12 Development Division*, August-October, (1971)
12. Manning, D.L., Stokely, J.R. and Magouy, D.W., *Anal. Chem.*, **46**, 1116 (1974)
13. Senkyr, J., Amman, D., Meier, P.C., Morf, W.C., Pretsch, E., Simon, W., *Anal. Chem.*, **51**, 786 (1979)
14. Osipov, V.V., Mikhailov, V.A., Pushkaeva, I.A., *Zh. Anal. Chem.*, **36**, 2339 (1981)
15. Goldberg, I., Meyerstein, D., *Anal. Chem.*, **52**, 2105 (1980)
16. Bertrand, P., Choppin, G., Rao, L.F., Bunzli, J.C.G., *Anal. Chem.*, **55**, 364 (1983)
17. Luo, C.-S., Chang, Fu-Ch., Yeh, Yu-Ch., *Anal. Chem.*, **54**, 2333 (1982)
18. Hullel, H.C., Abruna, H. D., *Anal. Chem.*, **60**, 254 (1988)
19. Cha, S.K., Abruna, H. D., *Anal. Chem.*, **62**, 274 (1990)
20. Murray, R.W., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **14**, 45 (1984)
21. Faulkner, L.R. *Chem. Eng. News*, 28 (1982)
22. Perin, D. D. and Armareco, W. L. F., "Purification of Laboratory Chemicals", 86, Pergamon Press, (1988)
23. Liman, J., Fleming, R. H., *J. Marine Research*, **3**, 134 (1940)
24. Cha, S.K. *J. Kor. Chem. Soc.*, **40**, 542 (1996); K. Naoi and T. Osaka. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2479 (1987)
25. Cha, S. K., *J. Polymer Sci.*, part B, **35**, 165 (1997)
26. Osaka, T.; Oyama, N.; Ohsaka, T., *Denki Kagaku*, **50**, 205 (1982)
Osaka, T.; Naoi, K.; Ogano, S.; Nakamura, S., *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1987, 2096, *ibid*, **134**, 2101 (1987)
27. MacDonald, J.R. *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1987, chp.3 Park, S.M. *Chemworld*, **33**, 893 (1993)