

전도성 고분자를 결합한 EAPap 작동기에 관한 연구

Conductive Polymer Coated Electro-active Paper(EAPap)

김 재 환* · 윤 성 룰* · Zoubeida Ounaies** · 배 성 훈***

Jaehwan Kim, Sungryul Yun, Zoubeida Ounaies and Seung-Hun Bae

(2005년 5월 27일 접수 : 2005년 8월 23일 심사완료)

Key Words : Electro-active Paper(EAPap), Single Wall Carbon Nanotube(단일 벽 탄소 나노튜브), PANI(폴리아닐린), PPy(폴리파이롤), Free Displacement(자유단 변위), Blocked Force(최대 힘), Electrical Power Consumption(소비 전력)

ABSTRACT

Electro-Active Paper (EAPap) is one of attractive electro-active polymer (EAP) materials for artificial muscles due to its many advantages such as light weight, biologically degradable, low cost, large displacement output, low actuation voltage and low power consumption. However, drawbacks of EAPap actuators include low force output and humidity dependence. To enhance the performance of EAPap, conductive polymer (PPy) and SWNT/conductive polymer (PANI) are coated on EAPap. PPy as conductive polymer is coated on cellulose EAPap by means of electrochemical deposition. Two different dopants are used in PPy through conducting polymer processing. SWNTs are mixed with PANI in emeraldine base along with different dopants. The compound materials are coated on cellulose EAPap using spin coating system. The performance of PPy/EAPap and SWNT/PANI/EAPap are evaluated in terms of bending displacement, blocked force, and the effects of dopants, humidity, coating time, voltage and frequency are investigated. Comparing with EAPap actuators, SWNT/PANI/EAPap actuators show 200 % improvement of bending displacement and 300 % increment of blocked force.

1. 서 론

과거 10여 년간 외부 자극에 의해 큰 변형을 낼 수 있는 지능재료들이 출현하면서 인공 근육을 만드는 가능성이 있는 전기활성 고분자(electro-active polymer, EAP) 작동기는 많은 관심을 받고 있다. EAP는 크게 전기장에 의해 작동되는 EAP(electronic

EAP)와 이온에 의해 작동되는 EAP(ionic EAP)로 나눌 수 있으며, 전기장에 의한 것은 압전, 전왜, 강유전성의 재료로 나눌 수 있고, 이온화에 의한 것은 전기장이 가해졌을 때 고분자와 전해질 용액 사이의 이온 교환이나 내부에 이온의 편류가 발생하여 변형이 발생하는 것으로 고분자 젤과 이온 박막이 있다^(1~3). EAP는 밀도가 낮고 제작이 용이하며, 생체 근육과 유사한 작동을 할 수 있어서 탄력성과 큰 변형을 낼 수 있으므로 다른 재료기술들이 발휘할 수 없는 특성과 성능을 가지고 있다. 따라서 EAP는 차세대 마이크로 로봇, 오락산업 또는 초소형 비행체의 구동과 같은 폭넓고 많은 응용분야에 가능성을 제시하고 있다. 하지만, 지금까지 개발된 EAP중 electronic EAP는 빠른 응답속도를 보이지만 구동을 위해 필요

† 책임저자 : 정회원, 인하대학교 기계공학과
E-mail : jaehwan@inha.ac.kr

Tel : (032) 874-7325, Fax : (032) 868-1716

* 정회원, 인하대학교 대학원 기계공학과

** Texas A&M University, Dept. of Aerospace Eng.

*** 인하대학교 대학원 기계공학과

한 전기장이 ~150 KV/mm로 매우 크며, Ionic EAP는 낮은 전압을 가해도 구동할 수 있지만 응답속도가 느린 단점을 가지고 있다. 그러므로 작동력 증가, 빠른 응답, 내구성 등의 개선이 필요하다. 특히, 초경량 EAP 작동기에 있어서 전력의 공급은 응용디바이스와 연계하여 매우 중요한 문제이다.

최근에 종이를 이용한 EAP가 개발되어 관심을 받고 있다^(4,5). Electro-active paper(EAPap)라고 불리는 이것은 셀룰로스를 근간으로 하는 종이로서 전기장을 가했을 때 변위가 발생하는 것을 세계최초로 발견하였다. EAPap 작동기는 0.25 V/ μ m의 낮은 전기장하에서도 구동하여 큰 변위가 나오며, 소모전력이 ~10 mW/cm²로 낮고 수십 Hz에서도 구동이 가능하다. 특히 대기 상태에서 이러한 변위를 가진다는 장점을 가지고 있어서 기존에 개발된 EAP의 단점을 극복할 가능성이 있다. 하지만 EAPap은 전기적 가진에 의해 발생하는 끝 단 힘이 작고 온도·습도에 민감한 단점을 가지고 있다.

전도성 고분자는 주위환경의 변화에 능동적으로 응답하며 작동할 수 있으며, 환경의 변화를 감지하는 감지기의 신호응답이나 변위와 같은 기계적 응답, 투사율의 변화와 같은 물리적 응답을 할 수 있어서 새로운 기능성 재료로서 큰 잠재력을 가지고 있다⁽⁶⁾. 대표적인 전도성 고분자로 polypyrrole(PPy), polyaniline(PANI), polythiophene(PTH)이 있다. 전도성 고분자를 이용한 작동기는 낮은 전압을 인가했을 때, 전해질 속에서 산화, 환원 과정 동안 음이온의 출입에 의해, 전도성 고분자의 표면이 수축, 이완되는 현상을 이용한다.

이 논문에서는 이와 같은 전도성 고분자의 특징과 EAPap 작동기가 대기 중 구동이 가능하다는 장점을 이용하여 PPy 전도성 고분자를 도포한 EAPap을 제작하고 그 성능을 평가하였다. Fig. 1은 이 개념을

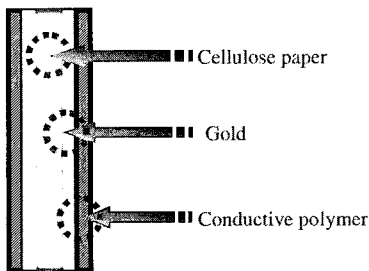


Fig. 1 Structure of conductive polymer coated EAPap

나타낸다. 일반적으로 전도성 고분자는 dopant에 의해 불안정한 구조가 형성되었을 때, 전자를 잘 전달하여 높은 전도성을 보이므로 코팅 후 표면의 전도성 향상을 위해 각각의 전도성 고분자에 적합한 dopant를 첨가하였다.

한편, 탄소나노튜브를 EAPap 표면에 도포하면 유연한 재료인 EAPap표면의 강성을 강화하여 작동 힘이 작은 EAPap 작동기의 작동력을 보완할 수 있다. 탄소나노튜브는 바로 EAPap에 도포하기 어렵다. 따라서, 전도성 고분자인 PANI를 탄소나노튜브와 섞어서 도포를 한다. PANI는 대기 중에서 안정성과 전도성이 좋은 대표적인 전도성 고분자 작동기의 재료로써 전기적 가진을 하면 구조가 유연해지고 산화 환원 과정 동안 이온의 출입에 의해 표면이 수축 또는 팽창되어 큰 굽힘 변위가 생성되는 재료이므로 EAPap 작동기의 변위 성능을 향상시킬 수 있다. 이 연구에서는 두 재료의 장점을 적용하기 위해 SWNT/PANI/Dopant복합재료를 EAPap위에 제조하였으며, 이의 성능 평가를 하였다.

셀룰로스 EAPap 표면에 다양한 전도성 고분자를 코팅함으로써 EAPap의 성능 향상과 EAPap에 사용된 금 전극을 대체할 수 있다. 전기화학적 시스템과 스핀코팅 시스템을 이용하여 균일한 두께의 전도성 고분자를 코팅하였다. 사용된 EAPap 샘플의 크기는 10 mm×40 mm×20 μ m이다.

2. Conductive Polymer Coated EAPap

2.1 Polypyrrole을 도포한 EAPap

PPy는 잘 알려진 전도성 고분자로서 이의 표면 충전 특성들은 재료의 합성과정 동안 다른 dopant의 음이온을 사용함으로써 목적에 맞게 쉽게 수정이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 이 연구에서 PPy코팅은 전기화학적 방법을 통해 수행되었다. PPy형성에 필요한 전해질은 용매로 사용된 acetonitrile [100 ml]에 pyrrole [0.2 M] monomer와 lithium perchlorate trihydrate [0.1 M], lithium tetrafluoro-borate 98% [0.1 M], tetraethyl ammonium hexafluoro phosphate, 98% [0.1 M]이며, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻ dopant가 첨가된 PPy를 EAPap 샘플 위에 도포하였다. 도포과정에서 EAPap과의 전기·화학적 결합을 위해 0.7 V의 정 전압을 걸어주는 전기화학적 방법을 사용하였

으며, 이는 solartron electrochemical interface unit [model SI 1287]을 통해 수행되었다(Fig. 2).

셀룰로스 표면에 금전극을 입혀서 작동전극으로 사용하였는데 진공 증착기를 이용해 EAPap 표면에 금을 증착하였다. 전기화학적 도포 시간(30분, 60분, 90분, 120분)이 증가하면 생성된 고분자 층의 두께와 고분자 층 표면의 전도성이 향상되지만, 적절한 도포 시간을 초과하면 EAPap과 전도성 고분자 층의 결합력이 약해지고 균일한 두께를 유지하기 어려우므로 안정적 결합을 유지하면서 최대 성능을 낼 수 있는 도포시간(90분)을 선택하였다. 따라서 이 연구에서는

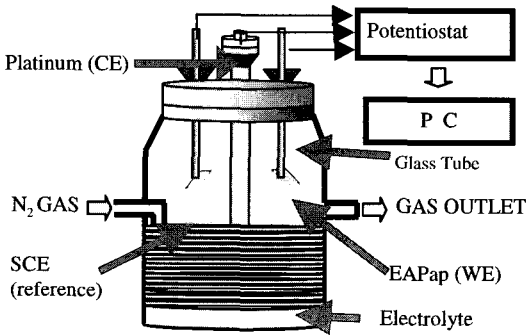


Fig. 2 Electrochemical coating apparatus

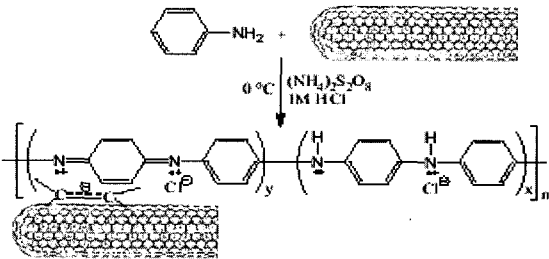


Fig. 3 Bonding structure of PANI(EB) and CNT

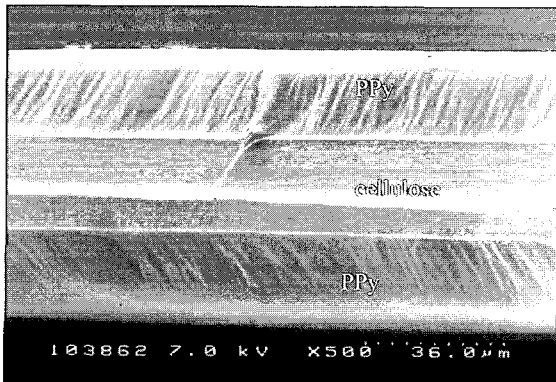


Fig. 4 SEM image of PPy coated EAPap

PPy이 코팅된 EAPap 작동기를 습도, 전압, 주파수 및 dopant의 종류에 따라 성능을 평가하였다. Fig. 4는 PPy가 양면에 도포된 EAPap 작동기의 단면을 나타낸다.

2.2 탄소나노튜브/전도성고분자를 도포한 EAPap

이 연구에서는 또한 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)와 PANI(emeraldine base, EB)에 dopant를 첨가하여 제조한 복합 재료를 EAPap에 도포함으로써 기존의 EAPap의 단점을 보완하고자 하였다.

SWNT는 일반적으로 용매인 NMP(1-Methyl-2-pyrrolidone) 안에서 고루 퍼지는 성질이 있으므로, 이 용매를 사용하였고 전체 복합물질의 중량비는 용질 15% (SWNT[1 wt%]/PANI[14 wt%]):용매 85%로 하였다. 전도성 고분자의 특성을 향상시키기 위해 사용한 dopant는 ClO₄⁻, Cl⁻이며, 이를 얻기 위해 Lithium perchlorate [0.1M]과 Lithium chloride [0.1M]를 사용하였다. Fig. 3은 탄소나노튜브와 PANI 전도성 고분자의 결합구조를 나타낸다. SWNT와 PANI로 구성된 현탁액의 퍼짐이 잘 일어나도록 초음파 교반기(fisher, FS20)를 사용하였으며, spin coater(laurell)를 사용해 EAPap에 제조된 현탁액을 도포하였다.

3. 성능 평가

3.1 전도성 고분자/EAPap 작동기의 변위 성능

전도성 고분자인 PPy와 SWNT/PANI를 도포한 EAPap 작동기의 성능은 자유단의 굽힘변위와 최대 작동력(blocked force)을 측정함으로써 비교 평가하였다. 도포한 전도성 고분자의 종류에 따라 도포방법이 틀리며, 작동기의 성능에 영향을 미치는 인자가 다르므로 이에 따라 성능을 평가하였다. Fig. 5는 변위 측정 장치를 나타내며, EAPap 작동기가 온도 습도의 영향을 받으므로 이를 제어할 수 있는 환경챔버(KMS, CTH3-2S)안에서 성능을 평가하였다. 환경챔버 안에 작동기를 수직으로 매달아 놓고 양 전극에 전기장을 함수발생기로 인가한 후 끝 단 변위를 LDV(laser doppler vibrometer, Brüel&Kj, 8336)로 측정하였으며, 소모전류는 전류계(tektronix, TCP 300)를 이용하여 측정하였다. LDV는 작동기의 끝단 속도를 측정하며, 이 신호는 A/D 보드를 통해 디지털 신호로 변환되고, 컴퓨터에 실린 Labview

software를 사용해 속도 신호를 적분하여 변위로 변환한다. 온도는 23°C로 고정하고 실험하였다.

특히 작동기의 최대 힘을 측정하기 위해 전자저울(Precisa, XT220A)을 사용하였으며, 최대 변위 성능을 발휘하는 환경 조건(90 %RH, 23 C)에서 6 Vp-p 전압을 인가하여 측정하였다. Fig. 6은 최대 힘 측정 장치이며, 지지대(fixture)의 상단에 미세한 틈을 주어 샘플을 고정하였다. 지지대 끝에 작용하는 수평력은 지지대의 무게중심을 축으로 전자저울과 접촉되는 부분에서 수직력으로 변환된다.

전기화학 증착법을 이용하여 PPy를 양면에 도포한 EAPap 작동기의 구동주파수에 따른 성능은 습도, dopant의 종류 및 코팅 시간에 따라 다르므로 각각의 조건에 따라 평가하였다. Fig. 7은 습도에 따른 PPy/EAPap의 변위를 나타낸다. PPy/EAPap 작동기는 습도가 50 %RH 이상에서 변위를 보이지만, 70 %RH 이상에서부터 큰 굽힘 변위를 보이기 시작하였으며, 90 %RH에서 최대변위 10.5 mm를 보였다. 또

한 습도가 증가 할수록 최대 성능을 보이는 공진 주파수가 낮아지는 경향을 보였다. 이는 습도가 증가할수록 작동기의 질량이 늘어나기 때문이다.

Fig. 8은 dopant의 영향을 나타낸다. 이 작동기는

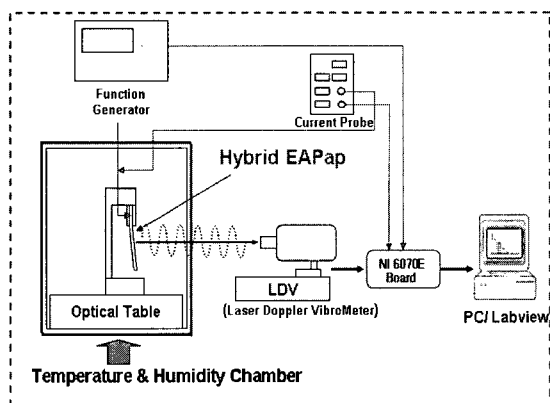


Fig. 5 Displacement measurement system

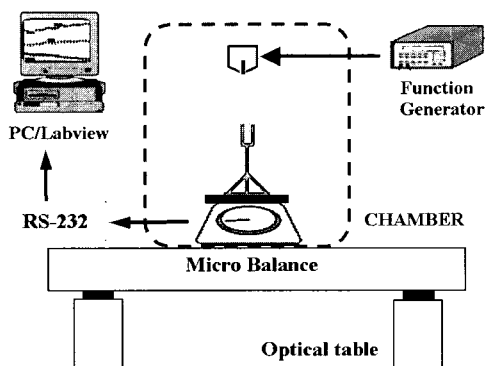


Fig. 6 Blocked force measurement system

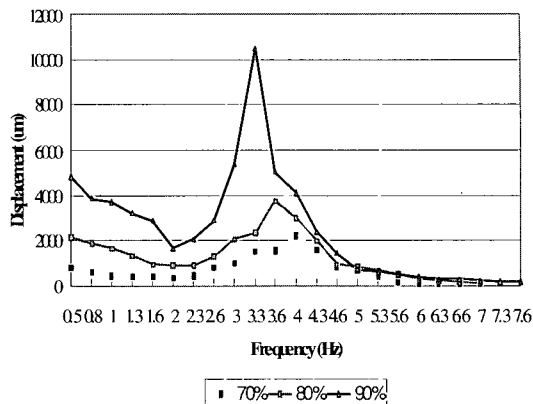


Fig. 7 Displacement of PPy/EAPap actuator according to humidity

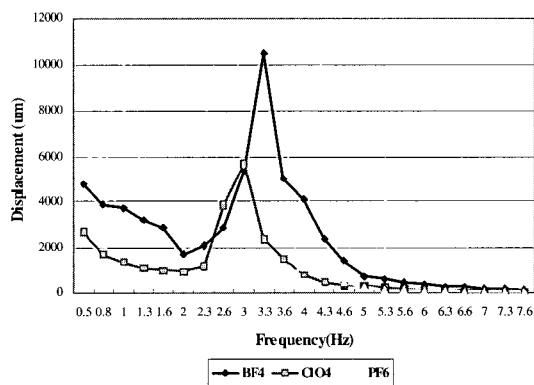


Fig. 8 Displacement of PPy/EAPap actuator according to dopants

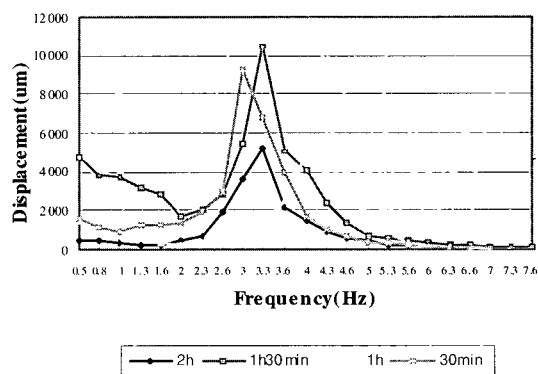


Fig. 9 Displacement of PPy/EAPap/ BF₄⁻ actuator according to electrochemical deposition time

BF₄⁻ dopant를 사용한 경우, ClO₄⁻ dopant를 사용한 경우보다 뛰어난 변위 성능이 나왔다. Fig. 9는 전기 화학 도포시간에 따른 성능을 나타낸다. 인가한 전압(6 Vp-p)에 의한 최대 끝 단 변위는 90분 동안 전기 화학 시스템으로 도포한 작동기에서 볼 수 있었다. 도포시간에 따라 다른 성능이 나오는 이유는 도포시간에 따라 PPy의 두께가 증가하는데 PPy층의 두께와 EAPap의 두께 사이에 최적의 조합이 있기 때문인 것으로 사료된다. 공진 주파수가 위치한 3.3 Hz에서 10.5 mm로 최대 변위가 나왔다. 이는 동일한 전기적 조건하에 EAPap 작동기의 최대 끝 단 변위인 4.5 mm보다 크게 향상된 결과이다.

Spin coater를 이용하여 SWNT/PANI(EB)/dopant를 EAPap에 도포한 작동기의 구동 주파수에 따른 성능을 습도 및 용액 제조 시 성능 향상을 위해 사용한 dopant의 종류에 따라 평가하였다. Spin coater는 1500 rpm에서 20초 동안 하였으며, 모체인 셀룰로스 종이의 온도 증가에 따른 수축 현상을 최소로 하기 위해 도포된 SWNT/PANI(EB)/dopant에

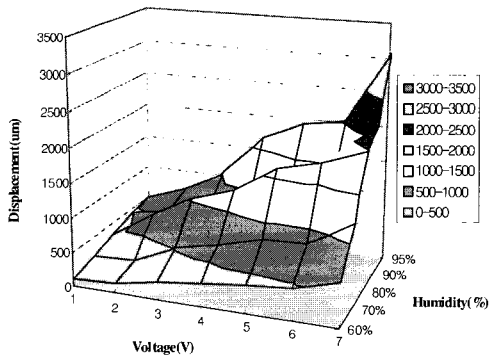


Fig. 10 Displacement of SWNT/PANI/Cl-/ EAPap actuator

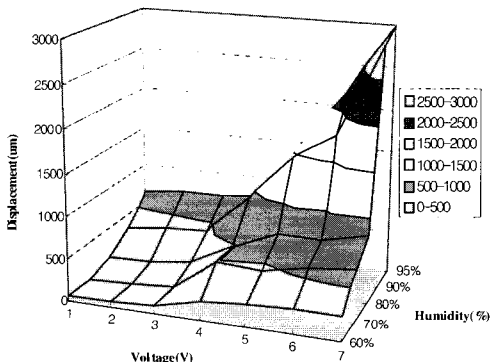


Fig. 11 Displacement of SWNT/PANI/ClO₄⁻/ EAPap actuator

포함된 용매(NMP)를 끓는점 보다 낮은 온도에서 증발시키기 위해 진공 건조기에서 50°C로 건조하였다. Fig. 10과 11은 SWNT/PANI(EB)/Cl⁻/EAPap과 SWNT/PANI(EB)/Cl⁻/EAPap의 굽힘변위 성능을 인가전압과 상대습도에 따라 나타낸 것이다. Cl⁻ dopant를 사용한 경우가 ClO₄⁻ dopant를 사용한 경우 보다 큰 변위를 볼 수 있었으며, 인가한 전압(6 Vp-p)에 의한 최대 변위는 3.1 mm이다. PPy/EAPap 작동기와 같이 습도가 증가할수록 굽힘 변위가 증가하였으며, 90 %RH에서 최대 변위를 보였다. 이 때 작동기의 소모전력은 30 mW로서 8 mW/cm²의 낮은 소모전력이었다.

3.2 전도성 고분자/EAPap 작동기의 최대 힘

전도성 고분자/EAPap 작동기의 전기장 인가 시 발생하는 최대 힘(blocked force)을 측정하기 위해 Fig. 6과 같은 시스템을 구성하였다. 환경 조건은 습도 90 %RH, 온도 23°C이며, 6 Vp-p의 전압을 인가하여 각각의 작동기의 힘을 측정하고 비교 평가 하였다(Fig. 12). EAPap 작동기는 공진 주파수인 4 Hz에서 1.1 mN의 최대 힘을 나타내는데 반해 PPy/EAPap 작동기는 공진 주파수 4.3 Hz에서 2 mN을 나타내고, SWNT/ PANI(EB)/Cl⁻/EAPap 작동기는 공진 주파수 5.3 Hz에서 2.9 mN의 힘을 보였다. 이는 EAPap 작동기의 힘을 약 2~3배 정도 향상시킨 결과로서 PPy 및 SWNT를 사용했을 때 작동기의 강성이 증가했기 때문이다.

비록, SWNT/PANI(EB)/Cl⁻/EAPap 작동기는 PPy/EAPap 작동기보다 최대 변위는 많이 늘어나지 않았지만, 최대 작동력은 SWNT를 사용함으로써 재료의 강성을 증가시켜 EAPap 작동기의 단점인 작동력을 향상시킬 수 있었다. 공진주파수가 EAPap 작

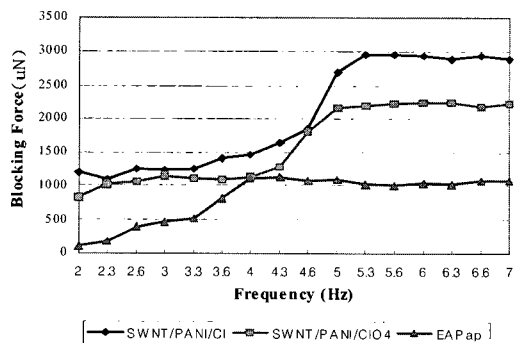


Fig. 12 Comparison of blocked force

동기의 경우 4 Hz에서 SWNT/PANI(EB)/Cl⁻/EAPap 작동기의 경우 5.3 Hz로 증가한 것은 바로 강성이 증가한 증거이다.

4. 작동 원리 고찰

EAPap 작동기는 압전 효과와 이온 전이 효과에 의해 변위가 발생할 가능성이 있다. 재료의 극성과 관련된 이온 전이 현상은 높은 습도의 환경에서는 지배적인 것으로 보인다⁽⁴⁾. 셀룰로스는 EAPap 작동기의 모체이며 내부의 수산기는 공기중의 물과 반응하며 비결정질 영역에서 흡수 될 수 있기 때문에 전압을 인가 했을 때 흡수된 물(자유수)은 극성이 크므로 쉽게 이동할 수 있다. 한편, 셀룰로스를 용해하면서 잔존하는 금속이온들이 셀룰로스 종이 내부에는 존재하게 되는데, 이런 이온들의 전이 현상은 EAPap의 변위 발생에 큰 영향을 미치는 것으로 이해된다. 더구나 전도성 고분자와 SWNT는 이온 전이 현상이 있으므로, 이를 EAPap에 도포함으로써 변위 성능을 향상시키고, 작동기의 강성이 증가됨으로써 작동력이 극대화된 것으로 사료된다.

PPy의 경우 강한 탄소결합 구조가 아니므로 원래 유연한 구조를 가지며 dopant가 구조 속으로 침투하기 쉽다. 또한 전압을 인가할 경우 화학적 결합 구조 네트워크는 더욱 유연하게 변한다⁽⁶⁾. 이는 작동기에 전압을 인가하여 이온이 이동했을 때 EAPap표면에 도포된 PPy 구조의 수축과 이완이 잘 일어나게 만들 수 있다. 이 연구에서 사용한 dopant는 ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻이며, 실험 결과 BF₄⁻이온을 사용했을 때 더 큰 변위를 확인 할 수 있었다. 이는 상대적으로 크기가 작은 BF₄⁻이온을 사용할 경우 ClO₄⁻보다 PPy 구조에

더 많이 침투하기 때문이며, 이는 표면 전도성을 향상 시킨다.

SWNT/PANI(EB)/Dopant의 경우 SWNT와 PANI/dopant의 in situ polymerization에 의해 결합 구조를 형성시킴으로써 두 재료의 장점을 복합적으로 이용하고자 하였다. SWNT의 사용은 재료의 강성을 증가시키며, PANI는 PPy보다 강한 탄소 결합 구조를 가지므로 환경적 안정성이 매우 뛰어난 전도성 고분자이지만 강한 탄소 결합 구조 때문에 dopant가 PPy보다 쉽게 침투하기 어렵다. 그러나 전압을 인가하면 구조가 유연해지므로 이온이 이동해서 재료의 수축과 이완이 용이해진다. 이 연구에서 사용한 dopant는 ClO₄⁻, Cl⁻이며 실험 결과 Cl⁻ dopant를 사용했을 때, ClO₄⁻를 사용한 작동기보다 끝 단의 변위는 약간 감소했지만 더 큰 힘을 내며, 표면 전도성도 상대적으로 향상되었다. 이는 상대적으로 크기가 작은 Cl⁻ 이온을 사용할 경우 ClO₄⁻보다 SWNT/PANI(EB) 구조에 더 많이 침투하여 SWNT/PANI(EB)간의 결합력을 강화함으로써 강성을 증가시키며, PANI(EB)의 안정된 화학적 구조를 불안정하게 만들어 전자가 원활하게 hopping할 수 있게 만들기 때문이다.

5. 응용 분야

EAPap는 낮은 전압에도 구동을 하고, 소모전력이 인체에 해를 미치지 않는 마이크로파의 한도 이내로 낮으므로 마이크로파로 원격구동을 할 수 있다(Fig. 13). 인가된 마이크로파를 Rectenna를 사용하여 받아서 직류전원으로 만들어 작동기의 형상을 구동할 수 있도록 하면 원격구동이 가능하다. 따라서, 마이크로파로 원격 구동되는 EAPap는 생체모방 작동기, 마이크로 로봇 및 엔터테인먼트, 음향 증폭기 및 지능형 소음 저감기, 원격 구동되는 회전 날개와 같은 다양한 응용분야에 적용할 수 있다. 또한 자연친화적이며, 자연에서 쉽게 얻을 수 재료이므로 재료의 소모 비용이 저렴하다.

전도성 고분자를 이용한 EAPap작동기는 앞에서 설명한 EAPap작동기의 장점을 활용할 수 있으며, EAPap작동기의 변위성능 및 구동 힘을 향상시킴으로써 EAPap 작동기의 응용에 현실성을 더해줄 가능성이 있다.

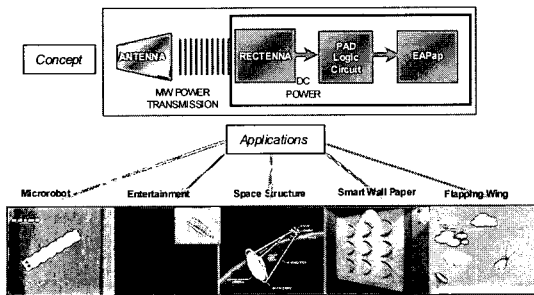


Fig. 13 Capability of conductive polymer/EAPap actuator

6. 결 론

이 연구에서는 EAPap 작동기의 성능 향상을 위해 전도성 고분자와 SWNT를 도포하여 끝 단 변위 및 구동력에 대한 성능을 EAPap 작동기와 비교 평가하였다. PPy/EAPap 작동기는 EAPap의 끝 단 변위를 200 % 이상 향상시켰으며, SWNT/PANI/ EAPap 작동기의 끝 단 변위는 EAPap 작동기에 비해 약간 감소하였지만, 구동 힘을 약 300 % 향상시켰다. 이 연구를 통해 EAPap 작동기의 단점 보완 및 성능 향상을 하였으며, 이는 원격으로 구동되는 생체모방 초경량 작동기를 구현하는데 큰 기여를 할 것으로 기대한다.

참 고 문 헌

- (1) Bar-Cohen Y., Ed., 2001, Electro-active Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges, SPIE Press.
- (2) Shahinpoor, M., Bar-Cohen, Y., Simpson,

J. O. and Smith, J., 1998, "Ionic Polymer-metal Composites (IPMCs) as Biomimetic Sensors, Actuators and Artificial Muscles-a Review," *Smart Materials & Structures*, 7(6), R15-R30.

- (3) Pelrine, R., Kornblh, R. and Joseph, J., 2000, "Electrostriction of Polymer Dielectrics with Compliant Electrodes as a Means of Actuators," *SPIE's 7th Annual Symposium on Smart Structure and Materials*, Vol. 3987, 203~209, Newport Beach, CA, USA.

- (4) Kim, J., Kim, J. Y. and Choe, S. J., 2000, "Electroactive Paper: Its possibility as Actuator" *SPIE's 7th Annual Symposium on Smart Structure and Materials*, Vol. 3987, 203~209, Newport Beach, CA, USA.

- (5) Kim, J., Seo, Y. B., 2002, "Electro-active paper Actuators," *Smart Materials & Structures*, 11, 355-360.

- (6) Nalwa, H. S. Ed., 1997, *Handbook Of Organic Conductive Molecules And Polymers*, Vol. 2.