

## '11 춘계학술대회 우수 논문

## 수용성 폴리아닐린/탄소나노튜브 복합재료의 제조 및 물성분석

이제욱\*, 조원호\*\*, 이원오\*, 변준형\*+

## Preparation and characterization of water-soluble polyaniline/carbon nanotube composites

Jea Uk Lee\*, Won Ho Jo\*\*, Wonoh Lee\*, Joon-Hyung Byun\*+

## ABSTRACT

A new water-soluble and self-doped poly(styrenesulfonic acid-graft-aniline), PSSA-g-PANI, for dispersing carbon nanotubes (CNTs) in water was synthesized and its ability to stabilize aqueous CNT dispersions was examined. It was observed that the PANI in PSSA-g-PANI, which has benzoid and quinoid structure, was strongly adsorbed onto the nanotube surface via a strong  $\pi$ - $\pi$  interaction, and thus only gentle sonication causes exfoliation of CNT ropes to small bundles and the long-term stability of their resulting dispersions was much better than commercial surfactants. Furthermore, when thin films of PSSA-g-PANI /CNT are prepared from aqueous dispersion and their electrical conductivities are measured by the four probe technique, it is observed that their conductivities are in the range of 1.5–2.5 S/cm.

## 초 록

본 연구에서는 탄소나노튜브를 물상에서 균일하게 분산시키기 위하여 물에 녹으면서 분자 내에서 자체 도핑이 가능한 새로운 종류의 그래프트 공중합체(PSSA-g-PANI, poly(styrenesulfonic acid-graft-aniline))를 합성하였고, 그 분산 능력을 실험해 보았다. PANI 고분자는 벤조이드와 퀴노이드 구조가 반복되어 존재하는 관상구조로 탄소나노튜브와 같은 탄소나노 소재의 벽에 강하게 결합할 수 있고, 따라서 짧은 시간의 sonication 처리 만으로 나노튜브를 분산시킬 수 있었고 그 분산 용액의 장시간 안정성은 다른 상용화된 분산제보다 뛰어났다. 또한 PSSA-g-PANI 그래프트 고분자/탄소나노튜브 복합 필름은 대략 1.5-2.5 S/cm의 전도도를 기록하였다.

**Key Words** : 탄소나노튜브(Carbon nanotubes), 전도성 고분자(Conducting polymer), 분산제(Surfactant), 복합재 박막(Composite film)

## 1. 서론

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 우수한 기계적(mechanical)·전기적(electrical)·광학적(optical) 성질을 가지고 있기 때문에 지난 십 년 동안 가장 관심을 받고 있는 물질 중 하나이다[1]. 이런 탄소나노튜브의 다양한 특성으로 인

하여 전계 방출 소자(field emission devices)[2], 전기화학적 소자(electrochemical devices)[3], 탄소나노튜브 기반의 복합 재료(CNT-based composites)[4] 등 다양한 적용이 제시되고 있다. 이러한 탄소나노튜브의 응용을 위해서 용액기반의 탄소나노튜브 처리과정(solution-based CNT process)은 특히 매우 유용하다. 그러나 탄소나노튜브는 튜브 벽간의 강한 반데

\*+ 한국기계연구원부설재료연구소 복합재료연구그룹, 교신저자(E-mail:bjh1673@kims.re.kr)

\* 한국기계연구원부설재료연구소 복합재료연구그룹

\*\* 서울대학교 재료공학부

르 발스 결합력(van der waals interaction)으로 인하여 물과 유기용매에 녹지 않고 자기들끼리 뭉치는 특징을 가지고 있어서 용액기반의 처리가 쉽지 않다는 문제점을 가지고 있다.

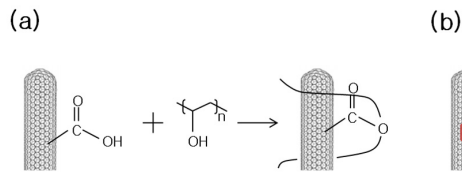


Fig. 1 Schematics of covalent (a) and non-covalent (b) functionalization of carbon nanotubes.

이런 탄소나노튜브의 뭉침 문제를 해결하기 위하여 크게 두 가지 방법이 제시되었다: 용매와 친화성이 있는 물질(solvophilic molecules)을 이용한 탄소나노튜브 표면의 공유결합을 통한 개질(covalent functionalization)[5], 분자량이 작은 분산제(surfactant) 또는 고분자를 이용한 탄소나노튜브 표면의 비공유 결합을 통한 코팅(non-covalent surface coating)[6]. 공유결합을 통한 표면 처리는 탄소나노튜브의 개질 및 용해를 위한 매우 효과적인 방법이지만, 나노튜브  $\pi$ -네트워크를 손상시켜서 기계적, 전기적 특성을 저해할 수 있다는 문제점을 가지고 있다[7]. 또한 탄소나노튜브의 화학적 개질을 위해서는 카르복실산(carboxylic acid)같은 작용기가 필요한데, 이를 위해서는 매우 격렬한 조건에서 탄소나노튜브를 강산으로 처리하는 과정이 필요하다. 이러한 공유결합을 이용한 탄소나노튜브의 개질 문제를 해결하기 위하여, 최근에는 많은 연구그룹에서 비공유 결합을 통한 양친성 단분자 또는 고분자의 코팅 방법을 이용하여 나노튜브를 물이나 유기용매에서 분산시키는 연구를 수행하고 있다. 양친성 물질(amphiphilic molecule)의 친유성 부분(solvophobic part)은 탄소나노튜브의 물성 손상 없이 튜브의 벽에 강하게 결합하고, 친수성 부분(solvophilic part)은 나노튜브 주위를 감싸면서 물 등에서 탄소나노튜브가 잘 분산될 수 있도록 돕는다.

바이오 약제용(biomedical) 또는 바이오 센싱용(biosensing) 용도를 위해서 탄소나노튜브를 물에서 분산시키는 것 또한 매우 중요하다. 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol) 같은 많은 단분자 또는 고분자 형태의 분산제들이 탄소나노튜브의  $\pi$ -네트워크를 손상시키지 않으면서 나노튜브를 물에서 분산시키기 위한 용도로 개발되었다. 그러나 현재까지 개발된 대부분의 탄소나노튜브 분산제들은 그 자체가 전기적으로 부도체(insulator)이기 때문에, 비공유 결합을 통하여 탄소나노튜브 벽면을 개질 할 지라도 이를 이용해서 탄소나노튜브를 분산시키고 다른 고분자와 융-복합시 나노튜브의 전기적 특성이 저하될 수 있다는 문제점을 가지고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 물에 녹으면서 분자 내에서 자체 도핑이 가능한 새로운 종류의 그래프트 공중합체(PSSA-g-PANI, poly(styrenesulfonic acid-graft-aniline))

를 합성하고, 이 고분자를 이용하여 탄소나노튜브를 물에서 성공적으로 분산시켰다. 본 연구에서 사용된 PSSA-g-PANI 그래프트 고분자는 높은 전기 전도도를 가지는 PANI 고분자와 물에 녹는 PSSA 고분자로 이루어져 있다. PANI 고분자는 벤조이드와 퀴노이드 구조가 반복되어 존재하는 판상구조로 탄소나노튜브와 같은 탄소나노 소재의 벽에 강하게 결합할 수 있고, PSSA 고분자는 복합재료에 수용성을 부여할 뿐만 아니라 술폰산기가 물에서 해리되어 주위의 PANI 전도성 고분자를 도핑해 주는 역할까지 하고 있다. 또한 PSSA-g-PANI 그래프트 고분자/탄소나노튜브 복합 필름은 기존의 다른 고분자/탄소나노튜브 복합 필름보다 우수한 전기적인 특성을 나타내었다. Fig. 2에 PSSA-g-PANI 공중합체의 화학적 구조를 표시하였다.

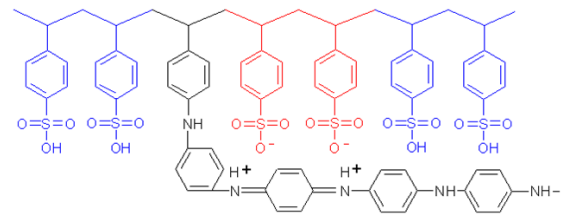


Fig. 2 Chemical structure of PSSA-g-PANI.

## 2. 실험

### 2.1 PSSA-g-PANI 고분자의 합성

PSSA-g-PANI 그래프트 고분자는 문헌을 따라서 합성하였고 합성된 고분자의 화학적 구조는 Fig. 2와 같다[8]. 우선 aminostyrene의 amine 작용기를 BOC로 blocking하고, styrenesulfonic acid와 함께 자유라디칼중합반응(free radical polymerization)을 통하여 고분자 주쇄를 합성하였다. 그 후 1M의 HCL 조건에서 BOC의 deblocking과 함께 PANI 고분자를 그래프트 시킴으로써 합성을 마무리 하였다. PSSA-g-PANI 그래프트 고분자의 합성과정은 Fig. 3에 표시하였다.

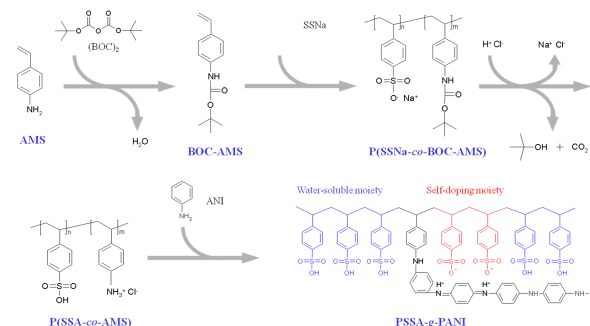


Fig. 3 Synthetic route for PSSA-g-PANI.

PANI 전도성 고분자는 PSSA 고분자의 반복단위(repeating unit) 20개 당 1개씩 그래프트 되어 있고, 그래프트 PANI의 중합도(degree of polymerization)는 ANI와 SSA의 molar ratio를 조절하면서 중합하였다.

### 2.2 PSSA-g-PANI/탄소나노튜브 복합재료의 제조

본 실험에서 사용된 탄소나노튜브는 한화나노텍과 제일모직에서 제공되는 것을 구입하였다. 실험과정에서 탄소나노튜브가 1M HCl에서 처리되기 때문에 특별한 전처리 과정은 거치지 않았다.

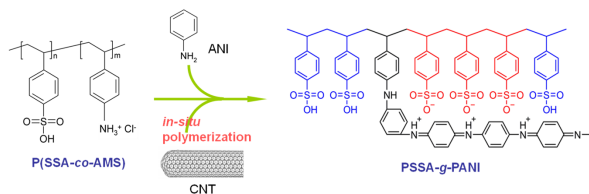


Fig. 4 In-situ polymerization of PSSA-g-PANI/CNT composite.

PSSA-g-PANI/탄소나노튜브 복합재료는 in-situ 합성법을 통하여 제조하였다. 1M HCl 용매에 이미 중합시킨 PSSA 고분자와 다양한 양의 탄소나노튜브를 녹인 상태에서 PANI를 중합하여 복합재료를 제조 하였다. PSSA-g-PANI/CNT 복합재료의 합성과정은 Fig. 4에 표시하였다.

### 2.3 PSSA-g-PANI/탄소나노튜브 복합필름의 제조 및 전기적 특성 평가

합성된 PSSA-g-PANI/탄소나노튜브 복합체 10 mg을 이온이 제거된 물 1 mL에 다시 녹인 후, 1.5시간 동안 sonication 처리를 하여 완전히 용해시켰다. 그 후 수용액을 1000 rpm으로 유리 글라스에 스펀코팅(spin-coating)하여 PSSA-g-PANI/탄소나노튜브 투명 필름을 제작하였다. 투명 필름의 전기 전도도는 4-point probe 방법을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

PSSA-g-PANI 고분자는 이미 그 자체로 전도도를 가진 수용성 고분자로서 유기태양전지의 정공수송층(hole transport layer) 등으로 그 가능성을 확인하였다. PSSA-g-PANI 고분자의 장점은 다음과 같다.

- 1) PANI의 도핑에 참여하지 않는 메인사슬의 PSSA는 고분자 자체뿐만이 아니라 PANI와 결합하는 탄소나노튜브를 수용액 또는 DMSO같은 극성 유기용매에 잘 녹도록 해준다.
- 2) PANI가 그래프트된 사이트 근처의 PSSA는 수용액에서 강

한 (-)전하를 띄면서 PANI가 전도성을 가질 수 있도록 도판트(dopant)역할을 해준다.

- 3) 본 연구에서 사용된 PANI는 다른 작용기를 가지고 있지 않고 순수한 전도성 고분자가 PSSA 주쇄에 그래프트되어있기 때문에 매우 높은 전도도(~100)를 갖는다.
- 4) 탄소나노튜브가 액체인 아닐린 모노머에 녹을뿐만 아니라, 나노튜브 존재 하에서 in-situ로 polyaniline을 중합하게 되면, PANI중 quinoid ring 부분과 강한 interaction을 하여 PANI 고분자 내에 나노튜브가 잘 분산된다.

Aminostyrene과 styrenesulfonicacid의 라디칼 중합을 바로 하면, amine 작용기에 있는 비공유 전자쌍들의 간섭으로 중합도가 그리 높이 올라가지 않기 때문에, 중합 전에 미리 amine 작용기를 BOC로 blocking 하였다. (Fig. 3) 아닐린의 중합 과정은 1M HCl의 약산성에서 이루어 지기 때문에 P(SSA-co-AMS)로부터 PANI가 그래프트되어 중합됨과 동시에 blocking 되어 있던 BOC가 산에 의해서 떨어져 나간다.

본 연구에서는 수용성인 PSSA 주쇄와 PANI 그래프트 고분자의 비율을 조절함으로써 전체고분자의 수용성과 전도도를 조절하였다. PSSA 주쇄가 길어지면 고분자 및 복합재료의 수용성은 높아지지만 전도도가 떨어지고, PANI의 길어지면 전도도와 탄소나노튜브와의 결합력은 좋아지지만, 전체적인 용해도가 급격히 떨어져서 탄소나노튜브 뿐만 아니라 고분자도 녹지않고 침전물로 가라앉게 된다. 따라서 PSSA 주쇄와 PANI 그래프트 고분자의 molar ratio가 매우 중요하다. Fig. 5에 PSSA-g-PANI 고분자의 NMR 그래프를 나타냈다. NMR을 통해서 PSSA-g-PANI 고분자 내에서 PSSA와 PANI의 비율을 계산할 수 있었다.

우선 그래프트 고분자 내의 SSA와 ANI의 비율에 따른 고분자 필름의 전기적 성질을 관찰해 보았다. Fig. 6에 나타난 것과 같이 ANI/SSA의 비율이 0.1이 되기 전에는 전도도가 거의 0에 가까운 수치를 나타냈다. 이는 주쇄인 PSSA는 충분히 길어서 물에는 잘 녹지만 전도성 고분자인 PANI가 제대로 중합되지 않았기 때문이다. ANI/SSA의 비율이 0.15가 되면 0.2 S/cm의 전도도를 보였고, 그 후부터 전도도가 계속 증가하다가 ANI/SSA의 비율이 0.2가 되면 0.9 S/cm의 높은 전기 전도도를 기록하였다. 하지만 비율이 0.2의 고분자는 비록 전도도는 높았지만 역시 전도성 PANI에 비하여 수용성 PSSA 고분자의 길이가 상대적으로 짧아져서 용해도가 많이 떨어졌다. ANI/SSA의 비율이 0.2 이상부터는 용해도가 떨어질 뿐만 아니라 전기 전도도가 급감하기 시작하여 비율이 0.3일 때는 0.1 S/cm를 기록하였다. 비율이 0.4 부터는 거의 전도성을 띄지 못했을 뿐 아니라 물에 용해되지도 않았다. 이를 통해서 용해도와 높은 전도도를 만족하는 ANI/SSA의 비율은 0.2인 것을 알았고, 이 후의 실험에서도 이 고분자를 이용하여 탄소나노튜브 분산 및 복합재 제조를 시행하였다.

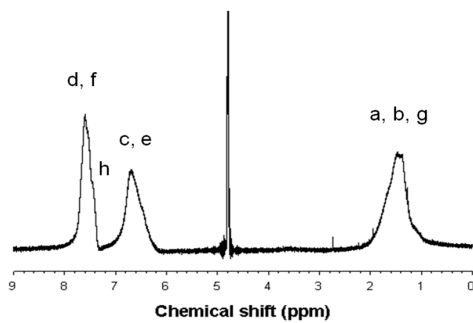
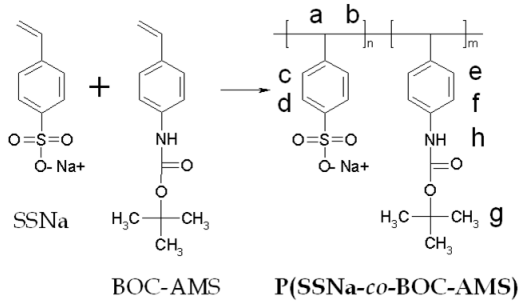
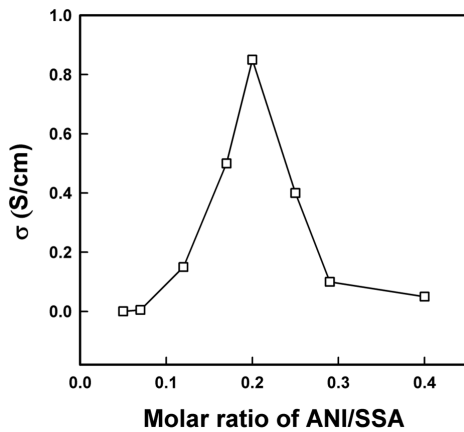
Fig. 5  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PSSA-g-PANI in  $\text{D}_2\text{O}$ .

Fig. 6 Electrical conductivities of PSSA-g-PANI as a function of molar ratio of ANI/SSA.

P(SSNa-co-BOC-AMS)로부터 PSSA-g-PANI 고분자를 합성하는 과정에서 적당량의 탄소나노튜브를 미리 sonication 과정을 통하여 어느 정도 분산시킨 후 첨가하여 in-situ로 PSSA-g-PANI/CNT 복합체를 제조하였다. 이를 다시 물에 분산시킨 후 CNT의 안정성을 테스트 해 보았다. 그 비교 군으로 PSSA-g-PANI를 넣지 않은 순수한 탄소나노튜브를 물에 sonication을 통하여 분산 시킨 후, 장시간 보관해 두었다.

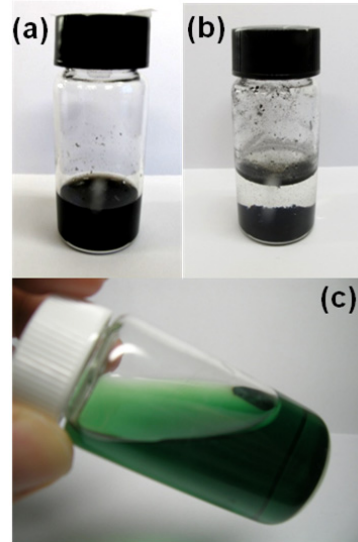


Fig. 7 Images of aqueous solution of PSSA-g-PANI/CNT (a) and (c) and pure CNT (b).

Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 PSSA-g-PANI/탄소나노튜브 수용액은 sonication 과정을 거치면 금방 물에 분산되어 매우 진한 검은색의 용액을 만든다. 그러나 순수한 탄소나노튜브의 경우에는 sonication 과정 후 1시간이 지나면 Fig. 7 (b)에서 보이는 것처럼 금방 다시 뭉쳐서 가라앉는다. 이를 통해서 PSSA-g-PANI 고분자가 탄소나노튜브를 물에서 분산시키는데 매우 효과적임을 확인할 수 있었다. 또한 PSSA-g-PANI/탄소나노튜브 수용액을 1달 이상 잘 보관한 후에 그 분산성을 관찰해 보아도 역시 나노튜브가 뭉치지 않고 PSSA-g-PANI 고분자와 함께 매우 잘 분산되어 있는 것을 확인하였다 (Fig. 7 (c)). 많은 탄소나노튜브의 분산제들이 단기적으로 나노튜브를 분산시키는 데는 효과적이지만 이를 장시간 안정화 시키는 데는 그리 효과적이지 않음이 보고되었다. 그 이유는 단분자 분산제, 특히 전하간의 반발력을 이용하는 분산제의 경우에는 시간이 지나면 전하의 소멸 및 감소와 분산제 자체의 인력에 의한 뭉침 현상 등으로 시간이 지날수록 그 장시간 안정성이 떨어지기 때문이다. 그러나 PSSA-g-PANI 고분자는 PSSA가 전하를 띠지 뿐만 아니라 탄소나노튜브 주위를 물리적으로 감싸고 있기 때문에 시간이 지나도 그 입체장애(steric hindrance)로 인해서 탄소나노튜브의 뭉침 현상을 저해 할 수 있는 것이다. 이는 연구적으로 뿐만 아니라 산업적으로도 매우 의미 있는 결과로 탄소나노튜브의 분산 이외에 분산용액의 장시간 보관에도 매우 효과적인 방법이라고 할 수 있다.

PSSA-g-PANI 고분자가 탄소나노튜브 주위를 감싸고 있다는 가설을 증명하기 위하여 PSSA-g-PANI/탄소나노튜브 수용액의 전자현미경(Transmission electron microscopy, TEM) 이미지를 관찰해 보았다.

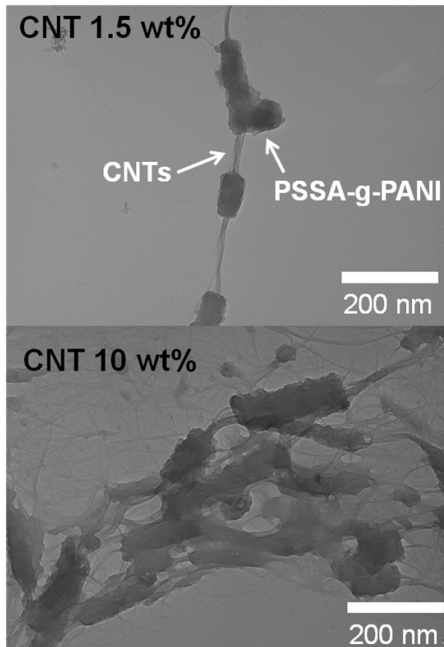


Fig. 8 TEM images of aqueous solution of PSSA-g-PANI/CNT.

Fig. 8에 PSSA-g-PANI/탄소나노튜브의 전자현미경 이미지를 나타내었다. 샘플의 준비는 우선 PSSA-g-PANI/탄소나노튜브 수용액을 전자현미경 용 그리드(carbon-coated Cu grid)에 수 방울 떨어뜨린 후, 상온에서 12시간 이상 건조시킴으로써 제작하였다. Fig. 8에서 보면, 비록 PSSA-g-PANI 고분자가 수용성임에도 불구하고 녹지 않고 탄소나노튜브와 결합하여 일부 남아있는 것을 확인할 수 있다. 이는 PANI 고분자가 탄소나노튜브와 강하게 결합하고 있다는 것을 증명해 준다. 1.5 wt%의 탄소나노튜브가 첨가된 샘플의 TEM 이미지를 관찰해 보면 탄소나노튜브가 수가닥이 모여있는 번들 주위를 PSSA-g-PANI 고분자가 감싸고 있는 것을 확인할 수 있다. 현미경 이미지를 통해서 대략 번들의 두께가 10nm 내외이기 사용된 탄소나노튜브의 지름을 계산하면 대략 3~5개의 나노튜브 가닥이 모여서 PSSA-g-PANI 고분자와 결합하고 있음을 확인할 수 있다. 탄소나노튜브의 함량을 1.5에서 10 wt%로 과량을 사용할 경우에도 전체적인 탄소나노튜브와 PSSA-g-PANI 고분자의 농도가 증가할 뿐, PSSA-g-PANI에 의해서 뭉쳐진 탄소나노튜브의 두께는 변화가 없었다. 이를 통해서 PSSA-g-PANI 고분자가 탄소나노튜브의 농도가 증가해도 분산력이 감소하지 않음을 알 수 있었다.

PSSA-g-PANI/탄소나노튜브 분산 수용액을 이용하여 복합체 박막(thin film)을 제작하였다. PSSA-g-PANI 고분자가 함유된 복합 수용액은 어느 정도의 점도를 가지고 있기 때문에 박막을 만들 수 있는 여러 가지 방법 중 스핀코팅을 이용하였다. 수용액 10 mg/mL를 1500 rpm으로 전 처리된 글라스에 코팅하였다.



Fig. 9 Image of PSSA-g-PANI/CNT thin film.

Fig. 9에서 보는 바와 같이 PSSA-g-PANI/탄소나노튜브 복합체 필름의 두께가 얇아서 밑의 이미지가 투과되는 것을 알 수 있다. 복합체 수용액의 농도와 스핀코팅 회전 속도를 바꿈으로써 필름의 두께와 투과도(transmittance)를 손쉽게 조절할 수 있었다.

탄소나노튜브의 함량을 변화시켜 가면서 PSSA-g-PANI/탄소나노튜브 복합체 필름의 전기 전도도를 측정해 보았다. 실험은 한화나노텍과 제일모직에서 제공한 탄소나노튜브를 이용하여 시행하였다. 모든 탄소나노튜브는 특별한 전처리 과정 없이 PANI 고분자를 중합하는 과정에서 in-situ로 투여했다.

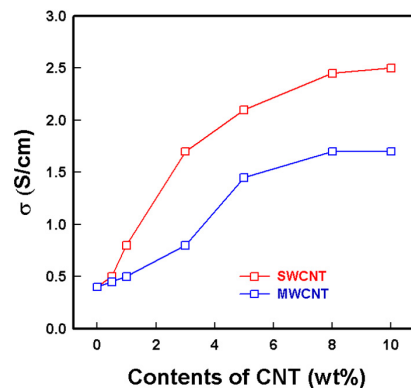


Fig. 10 Electrical conductivities of PSSA-g-PANI/CNT thin films as a function of contents of CNT.

다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled CNT, MWCNT)와 단일벽 탄소나노튜브(Single-walled CNT, SWCNT) 모두 투입량이 증가 함에 따라 복합 필름의 전도도가 증가했다. 다중벽 탄소나노튜브가 첨가된 복합체 필름의 경우, 탄소나노튜브 함량이 5 wt%가 되자 1.5 S/cm가 나왔고, 그 이후 전도도가 거의 비슷한 값을 유지했다. 단일벽 탄소나노튜브의 경우, 전체적으로 다중벽 탄소나노튜브가 첨가된 복합필름보다 높은 전도도를 기록하였다. 이미 3 wt%의 탄소나노튜브를 첨가했을 때 1.5 S/cm 이상의 전도도를 기록하였고, 첨가량이 8 wt%가 되자 2.5 S/cm를 기록 후 일정한 값을 보였다.

마지막으로 PSSA-g-PANI/CNT 복합 필름의 내부 구조를 살펴보기 위해서 주사전자현미경(Scanning electron microscopy,

SEM)의 이미지를 관찰해 보았다. Fig. 11 (a)에 나타난 바와 같이 PSSA-g-PANI 고분자의 갈라진 틈을 관찰해 보면 탄소나노튜브가 그 사이를 뚫고 차지하고 있는 것을 알 수 있다. 이를 좀 더 확대해 보면 탄소나노튜브가 뭉치지 않고 잘 분산된 상태에서 마치 콘크리트 안에 철근이 박혀있는 것처럼 고분자 사이에 박혀서 잡아주는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 PSSA-g-PANI/탄소나노튜브 복합재의 전기적 성질만을 분석하였으나, SEM 이미지를 통해서 탄소나노튜브가 고분자 내에 균일하게 분산되어서 복합재의 기계적 물성 또한 많이 향상시켜 줄 것으로 예상된다. 이 연구는 현재 진행 중이다.

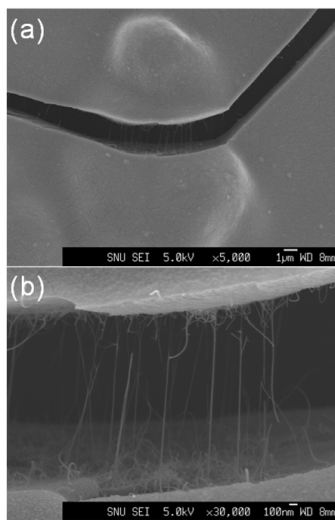


Fig. 11 SEM images of PSSA-g-PANI/CNT film.

#### 4. 결론

본 연구에서는 탄소나노튜브의 분산성을 향상시키기 위하여 물에 녹으면서 분자 내에서 자체 도핑이 가능한 새로운 종류의 그래프트 공중합체를 합성하고, 이 고분자를 이용하여 탄소나노튜브를 물에서 성공적으로 분산시켰다. PANI 고분자는 벤조이드와 퀴노이드 구조가 반복되어 존재하는 판상

구조로 탄소나노튜브와 같은 탄소나노 소재의 벽에 강하게 결합할 수 있고, PSSA 고분자는 복합재료에 수용성을 부여할 뿐만 아니라 술폰산기가 물에서 해리되어 주위의 PANI 전도성 고분자를 도핑해 주는 역할까지 하고 있다. 또한 PSSA-g-PANI 그래프트 고분자/탄소나노튜브 복합 필름은 기존의 다른 고분자/탄소나노튜브 복합 필름보다 우수한 전기적 특성을 나타내었다.

#### 후 기

본 연구는 교육과학기술부의 GRL 과제인 “구조용 다기능성 마이크로/나노 복합재료 개발” 및 재료연구소의 주요 사업의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- 1) Smith, B.W., Benes, Z., Luzzi, D.E., Fischer, J.E., Walters, D.A., and Casavant, M.J., *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, 2000, pp. 663-665.
- 2) Baughman, R.H., Zakhidov, A.A., and de Heer, W.A., *Science*, Vol. 297, 2002, pp. 787-792.
- 3) Wang, J., Deo, R.P., Poulin, P., and Mangey, M.J., *Am. Chem. Soc.*, Vol. 125, 2003, pp. 14706-14707.
- 4) Zengin, H., Zhou, W., Jin, J., Czerw, R., Smith, D.W., and Echevoyen, L., *Adv. Mater.*, Vol. 14, 2002, pp. 1480-1483.
- 5) Riggs, J.E., Guo, Z., Carroll, D.L., and Sun, Y.P., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, 2000, pp. 5879-5880.
- 6) Star, A., Steuerman, D.W., Heath, J.R., and Stoddart, J.F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 41, 2002, pp. 2508-2512.
- 7) Peng, S., and Cho, K., *Nanotechnology*, Vol. 11, 2000, pp. 57-60.
- 8) Bae, W.J., Kim, K.H., Park, Y.H., and Jo, W.H., *Chem. Commun.*, 2003, pp. 2768-2769.