

풀러렌으로 수식된 피롤 고분자 피막전극에 알카리 금속이온의 포집

차성극[†] · 이상천

경남대 화학과

(2003년 9월 9일 접수 : 2003년 12월 9일 채택)

Deposition of Alkali Metal Ions at Polypyrrole Film Electrodes Modified with Fullerene

Seong-Keuck Cha[†] and Sangchun Lee

Division of Chemistry, Kyungnam University, Masan 631-701, KOREA

(Received September 9, 2003 : Accepted December 9, 2003)

초 록

풀러렌 이온(full⁻)으로 수식된 피롤 고분자 피막을 전기화학법으로 중합하기 위하여 사용된 전지는 Au/5 mM pyrrole, 1 mM fullerene, 0.1 M TBABF₄, CH₂Cl₂/Pt이었으며 이 전지로 electrode/ppy(full)ppy(full)...와 같은 웨이퍼형의 전극을 제작하였다. 이 전극을 사용한 Au(quartz crystal analyzer; QCA)/ppy(full), 0.01 M metal ion(aq.)/Pt형의 전지로 알카리 금속이온을 포집하였다. Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ 및 Cs⁺ 이온의 포집에 대한 속도상수는 일차반응 속도식으로 계산한 결과 그 값이 각각 1.60×10^{-8} , 3.13×10^{-11} , 1.38×10^{-9} , 2.71×10^{-11} 및 $2.98 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 이었다. 이 전극을 수정판 미량저울(QCM)을 적용하여 결정된 각 이온의 화학양론은 Li₇C₆₀, Na₄C₆₀, K₃C₆₀, Rb₁C₆₀ 및 Cs₁C₆₀이었다.

Abstract : To electropolymerize polypyrrole(ppy) film modified with fullerene ions(full⁻) the cell, Au/5 mM pyrrole, 1 mM fullerene, 0.1 M TBABF₄, CH₂Cl₂/Pt, was employed to prepare the wafer-like type of electrode/ppy(full)ppy(full)... electrodes. They were applied to deposit alkali metal ions with the cell of Au(quartz crystal analyzer; QCA)/ppy(full), 0.01 M metal ion(aq.)/Pt. The depositing rate constant of each ion for Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ and Cs⁺, determined from the first order equation was 1.60×10^{-8} , 3.13×10^{-11} , 1.38×10^{-9} , 2.71×10^{-11} and $2.98 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ respectively. The calculated stoichiometry of the ions determined by quartz crystal microbalance(QCM) at the electrodes was Li₇C₆₀, Na₄C₆₀, K₃C₆₀, Rb₁C₆₀ and Cs₁C₆₀ respectively.

Key words: Fullerene, Ppy, Electropolymerization, Deposition of metal ions.

1. 서 론

전기화학 반응은 전극과 전해질계면에서 일어나는 불 균일 전자 전달 과정이다. 그러므로 용액의 벌크 영역 보다 전기 이중층이나 확산 층의 미세한 변화에 따라 반응이 크게 영향을 받는다. 따라서 전극-전해질에서 반응성을 적절히 조절하는 것이 전기화학반응의 연구에 중요한 부분이 된다. 전기화학 수식전극은 전극표면을 수식하여 전기 이중층의 구조를 변화시킴으로써 전기화학 반응성을 조절할 수 있는 특징을 갖고 있다. 전극 표면을 수식하는 방법으로는 화학흡착, 공유결합 및 산화-환원 피막의 중합에 의한 것들을 들 수 있다. 이들 중 고분자수식 전극(polymer modified electrode: PME)은 피막의 두께를 적절히 조절할 수 있고 안정한 피막을 얻을 수 있는 장점을 갖고 있으며, 전자장치나 이차전지의 음극재료로 활용이 가능하는 등 그 유용성이 아주 크다.^{1,2)}

PME의 재료 중에서 피롤 고분자(ppy)는 전도성이 크고 전기 화학적 중합이 용이하며, 충 방전 횟수가 월등하고, 거의 모든 용매에서 안정한 장점을 갖고 있어서 전극재료로서 많이 연구되고 있다.³⁻⁵⁾ 특히 중합 시 도핑되는 이온종이나 전기장의 세기에 따라 고분자피막의 형태가 크게 영향을 받는다.⁶⁻¹⁰⁾

풀러렌은 1985년 Kroto와 Smally등¹¹⁾에 의하여 발견된 이후 Kratschmer등¹²⁾에 의하여 대량 합성이 가능하여졌다.¹³⁾ 이는 광에 민감하여¹⁴⁾ 알카리 금속을 받아들였을 때 초전도성을 띄고,¹⁵⁾ 전도성고분자에 C60을 회합하였을 때 전도도의 증가를 가져온다.¹⁶⁾ 또, 쉽사리 환원되어 -1가~-6가 혹은 그 이상까지 전자를 받아들일 정도로 전자친화력이 크며, 환원전위의 조절로 필요한 하전수의 음이온을 선택적으로(selectively) 생성시킬 수가 있다.¹⁷⁾

본 연구에서는 BF₄⁻ 이온으로 도핑된 ppy 피막을 전기화학법으로 흑연 전극에 중합한 전극을 제작하고 이것을 -0.5 V~-0.9 V의 전압범위에서 환원시킨 풀러렌 음이온(full⁻)과 교환하여 풀러렌으로 수식된 Gr/ppy(full)형의 전극을 제작하였으며, 이 전극의 전기화학 특성을 조사하였다. 또, 수정판 미량저울(quartz

[†]E-mail: chask@kyungnam.ac.kr

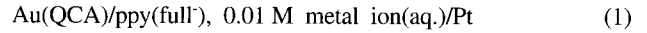
crystal analyzer; QCA)을 사용하여 ppy의 중합량, 회합된 full의 양 그리고 알칼리 금속의 포집 속도 및 그 양의 결정하였다.

2. 실험

기기와 시약. 전기화학 실험은 EG & G 273A potentiostat/galvanostat에 270/250 소프트웨어를 설치하여 행하였다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry: CV)은 50 mVs⁻¹의 주사속도로 염화는 기준전극(Ag/AgCl/Cl⁻) 전위에 대하여 측정하였다. 전극은 0.1 mm 금 선을 산소/프로판 불꽃으로 가열하여 끝 부분에 직경이 0.2~0.5 mm의 작은 구슬알갱이를 만든 후 이를 연결 유리관에 삽입한 후 다시 불꽃으로 가열하여 봉입 한다. 이를 사포와 다이아몬드 죽(Struers, Denmark; 1 μm)으로 연마하여 표면이 거울 면과 같도록 한 후 1.0 M 황산수용액에서 전기화학적 세척을 행하여 깨끗한 전극을 제작하였다. 흑연(graphite: Gr)전극은 지름이 3.01 mm인 봉을 가열된 테프론 튜브에 삽입한 후 냉각하고 이를 연마하여 표면이 거울 면과 같도록 한 후 초음파 세척하고 이를 고분자 피막전극의 제작에 사용하였다. 제사용 시에는 다이아몬드 죽(Struers, Denmark; 1 μm)으로 연마한 후 아세톤과 물로 그리고 초음파 세척을 행한다. X-Y기록계는 Philips(model 8043)제품을 사용하였다. Fullerene(Aldrich, C₆₀)은 벤젠에 용해시켜 진공에서 여과하여 검댕을 제거한 다음 용액을 중성 알루미늄(Sigma, WN-3)칼럼으로 n-hexane을 이용하여 용해시킨 후 재 재결정하였으며 이것을 질량분광계로 확인하였다.¹⁴⁾ 증류수는 1차 증류한 것을 Millipore Mili Q시스템으로 정제한 고 순도 증류수를 사용하였다. 아세토니트릴(BDH, Hiper solv., England)은 4A 분자체로 수분만 제거한 후 더 이상의 정제 없이 사용하였다. 피롤(Aldrich)은 수산화나트륨으로 건조하고 난 후 감압하에서 분별증류하였다. CH₂Cl₂(Merck)는 0.3 mm 분자체로 수분을 제거하고 더 이상의 정제는 없이 사용하였다. 지지전해질인 tetra-n-butyl ammonium tetrafluoroborate (TBABF₄, Fluka)는 ethyl acetate로 3회 재결정한 후 90°C에서 72시간동안 감압하에서 건조하고 이를 데시케이터에 보관하였다.⁴⁾ 다른 모든 시약은 특급을 더 이상의 정제 없이 사용하였다. AC임피던스실험(electrochemical impedance spectroscopy: EIS)은 정전압발생장치에 연결된 EG & G model 5210 lock-in 증폭기와 276 interface를 사용하여 EIS실험을 100 kHz 에서 10 mHz의 주파수 범위에서 행하였다. 이 때 교류진폭은 평형전위에 대하여 3.0 mV였다.

full⁻으로 수식된 ppy의 중합. 중합 속도가 빠르고 잘 정돈된 구조를 갖으며 전도도가 좋은 다공성의 ppy 피막을 얻기 위해 지지전해질을 TBABF₄로 하였다. TBA⁺의 거대이온은 알칼리 금속이온과 달리 fullerene의 내부로 들어갈 수 없으므로 이를 택하였다. 이때 ppy만을 입힌 전극의 제작에 사용된 전지의 형태는 working electrode/0.01 M pyrrole, 0.1 M TBABF₄, CH₂Cl₂/Pt이며 0.8 V의 일정전위에서 중합하였다. full⁻ 이온으로 수식된 Gr/ppy,full⁻ 전극의 제작 시에는 동일한 구성의 전지에 풀러렌을 1 mM 농도로 하고 전압범위를 0.9 V~-0.8 V로 하여 CV를 행하였으며, 중합된 고분자 피막의 양은 CV횟수로 조절하였다.

풀러렌내에 알칼리금속이온의 포집. Au(QCA)/ppy(full⁻)형의 전극을 각각 0.01 M LiCl, NaCl, KCl, RbCl 및 CsCl 수용액에 설치하여 각 이온을 포집하기 위한 전지의 형태는 (1)식에 나타난 것과 같다.



여기서 Au(QCA)는 EQCM실험을 위한 금 전극이다. 각 이온의 포집 속도를 비교하기 위하여 CV법과 대시간전류법을 적용하였으며 적용된 전압범위는 전자의 경우 0.9 V에서 -0.8 V 까지였고 후자의 경우에는 -0.5 V에서 -0.9 V까지였고 전이시간은 600초였다. 풀러렌의 표면에 부착된 금속이온들을 제거하기 위하여 금속이온이 포집된 Au(QCA)/ppy(full⁻:Mⁿ⁺)형의 전극을 물에서 10분 동안 초음파 세정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CV결과

Fig. 1A에 나타난 CV는 흑연전극 위에 ppy(full⁻)를 전기화학적으로 중합하는 과정을 나타낸 것이다. 0.18 V에 산화 피

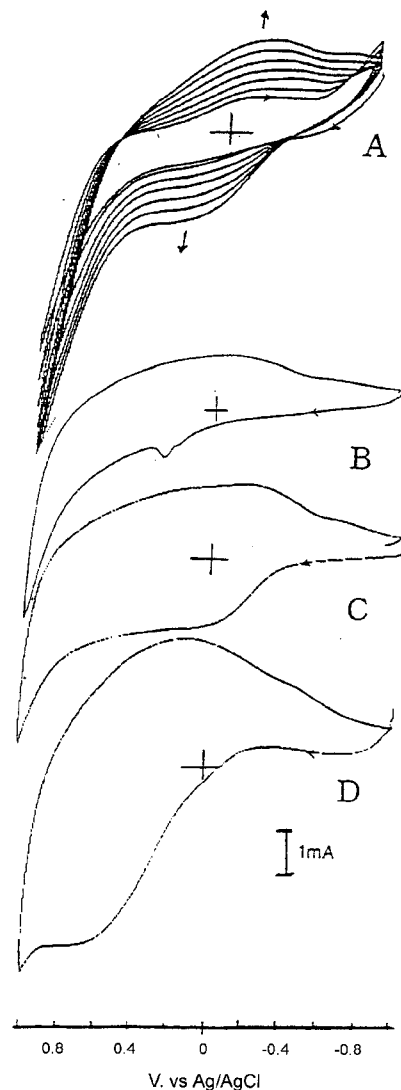


Fig. 1. (A); Cyclic voltammograms for ppy(full⁻) polymerization on Gr at the cell type of Gr/5 mM pyrrole, 1 mM fullerene, 0.1 M TBABF₄/CH₂Cl₂/Pt, (B); ppy deposited by Cs⁺: Gr/ppy(Cs⁺), (C); ppy modified with full⁻:Gr/ppy(full⁻) and (D); electrode(C) deposited by Cs⁺: Gr/ppy(full⁻:Cs⁺)electrode in 0.1 M TBABF₄/CH₂Cl₂, electrode area = 9.6 × 10⁻² cm².

롤의 양이온 라디칼의 생성에 의한 것이고 -0.6 V 부근에 환원 파는 풀러렌 음이온(full⁻)의 생성에 의한 것이다. ppy가 중합되는 과정에서 고분자 가닥에 분포된 polaron자리에 회합된 도판트인 BF₄⁻ 이온이 음전위 영역에서 생성된 full⁻에 의하여 교환이 일어나면서 ppy(full⁻)형으로 된다. ppy만 중합할 경우에는 이 파가 고나찰되지 않는다.⁴ 이 풀러렌 분자는 지름이 7.1Å¹⁸로 BF₄⁻ 보다 크다. 따라서 full⁻는 표면적이 크고 그로 인하여 표면 전하밀도가 BF₄⁻ 보다 낮다. 따라서 이온간에 교환이 어려울 것이다. 이를 극복하기 위하여 풀러렌 이온의 전하를 2가 이상으로 높여야 교환이 가능하여 polaron-full⁻ 형의 회합이 이루어질 수 있다. 즉, 이를 위하여 음 전위를 -0.8 V까지 높여야 한다. 양 전위 영역에서 ppy를 중합하고 음 전위 영역으로 스캔을 하면 full⁻ 이온이 생성되면서 polaron자리에 회합이 일어나서 ppy(full⁻)형으로 되고 이를 반복하면 ppy(full⁻) ppy(full⁻)...과 같이 웨이퍼형으로 되면서 ppy 피막 사이에 full⁻ 이온이 겹겹이 쌓이게 된다. 따라서 풀러렌 이온이 ppy 피막 내에 골고루 분포된 전극을 제작할 수 있게 된다. Fig. 1B는 풀러렌으로 수식되지 않은 Gr/ppy 전극에 Cs⁺를 포집하기 위하여 -0.5 V ~ 0.90 V의 전압범위에서 10회 CV를 행한 후 0.1 M TBABF₄/CH₂Cl₂ 용액에서 나타난 CV 결과이다. 0.2~0.3 V 범위의 산화영역에서 약한 파가 ppy 막내에 포집된 금속이온에 의한 것이다. 이 파는 연속되는 두 번째 CV에서 사라지게 된다. 따라서 이 Cs⁺ 이온은 ppy 막 사이에 단순히 갇혀있어서 쉽사리 전극표면으로부터 이탈하게 된다.

Fig. 1C는 0.1 M TBABF₄/CH₂Cl₂ 용액에서 Gr/ppy(full⁻)형의 전극에 대한 CV 결과이다. -0.62 V(vs. Ag/AgCl)에 환원파는 ppy(full⁻)에 의한 것이다. Fig. 1D는 Cs⁺ 이온이 포집된 Gr/ppy(full⁻, Cs⁺) 전극의 CV 결과이다. Cs⁺ 이온이 포집되면서 0.4~1.0 V 범위에 강한 산화 파가 나타났다. 이것들은 연속되는 CV에도 일정한 파의 형태를 유지한다. 이와 같은 결과로 보아서 이온들은 풀러렌의 케이지속에 갇혀있음을 알 수 있다.

3.2. EQCM 결과

Sauerbrey 식¹⁹⁾을 사용하면 진동수의 변화를 질량의 변화로 환산할 수 있다.

$$\Delta F = 2F^0 \Delta m / A(Nq)^{1/2} \quad (3)$$

여기서, F⁰, m, N, q 및 A는 각각 수정판의 기본공명진동수 (8,996,722 Hz), 질량, 수정의 엇밀기 계수(1.607 MHz), 수정의 밀도(2.648 gcm⁻³) 그리고 전극면적(0.3 cm²)이다. 이 값들을 적용하면 Δm과 ΔF간에 관계는 (4)식과 같다.

$$\Delta m = 9.10 \times 10^{-8} \Delta F \text{ gHz}^{-1} \text{ cm}^{-2} \quad (4)$$

Fig. 2A와 Fig. 2B에 나타난 전위의 변화에 따른 진동수의 변화는 (1)식의 전지로 각각 Au(QCA)/ppy와 Au(QCA)/ppy(full⁻) 전극을 전기중합하는 과정을 처음 4 CV에 대하여 전위-진동수의 관계로 나타난 결과이다. CV의 횟수가 커짐에 따라서 진동수가 계속 감소하였다. 이것은 CV과정동안에 ppy가 계속 중합 되어 전극표면에 피막으로 성장되는 결과이다. 그러나 그 감소의 형태는 두 그림에서 나타난 것처럼 아주 다르다. Fig. 2A에서 CV횟수의 증가에 따라 0.5 V에서 0.7 V의 전압범위의 환원과정에서 진동수의 큰 감소를 보인다. 0.8 V의 개시전

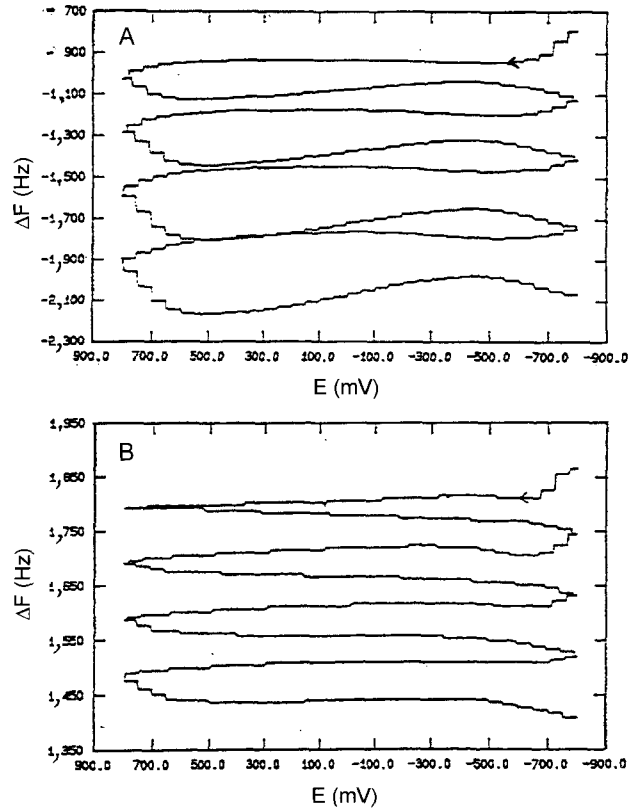


Fig. 2. Frequency-potential curves of electropolymerization of ppy (A) and ppy(full⁻) on Au(QCA) (B) in 0.1 M TBABF₄/CH₂Cl₂ and f⁰ was 8,855,000 and 8,825,000 Hz, respectively.

압에서 생성된 ppy의 polaron이 BF₄⁻와 도핑이 일어나고 환원 과정에서 탈도핑 과정이 진행된다. 따라서 산화와 환원이 CV과정 동안에 반복되면서 BF₄⁻ 이온의 도핑/탈도핑 과정이 진행된다. 이로 인한 진동수에서 변화가 ppy의 중합에 의한 전반적인 진동수에서 감소와 함께 나타나게 된다. 반면에 Fig. 2B에서는 CV횟수의 증가에 따라서 계속적인 진동수의 감소를 보였다. 이것은 full⁻ 이온이 생성되는 순간 BF₄⁻와 바로 교환이 됨을 의미한다. 결과적으로 이것은 ppy에 도판트인 BF₄⁻가 환원영역에서 생성된 full⁻으로 교환이 일어나서 ppy(full⁻)형의 피막이 생성되었음을 의미한다.

CV과정동안에 전체 진동수의 변화는 각각 1278 Hz(5.2 × 10⁻⁷ M: ppy)와 460 Hz(1.6 × 10⁻⁸ M: ppy(full⁻))였다. 풀러렌이 존재할 때 ppy의 중합속도는 크게 감소하였는데 그것은 피막 단량체의 확산과 ppy줄기를 통한 전자전달이 거대분자인 풀러렌에 의하여 방해받기 때문이다. ppy(full⁻)의 중합에서 ppy와 full⁻의 최적농도는 각각 (5.6 ± 0.2) × 10⁻⁵ M와 (4.5 ± 0.2) × 10⁻⁸ M 이었다.

알카리 금속이온의 포집. Au(QCA)/ppy(full⁻)형의 전극으로 Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ 및 Cs⁺ 이온의 포집과정을 나타내는 EQCM결과가 각각 Fig. 3과 Fig. 4이다. Fig. 3A와 Fig. 3B는 Cs⁺와 Rb⁺ 이온을 포집하기 위하여 CV법 (a)과 대시간전류법 (b)을 비교한 진동수-시간관계를 나타낸 결과이다. 전자의 경우 CV법에서는 4 CV 동안에 진동수의 변화가 15 Hz였으나 대시간전류법에서는 같은 시간동안에 130 Hz로 8배 이상으로 큰 변화를 보였다. 반면에 후자인 Rb⁺ 이온의 경우에는 CV법에 의

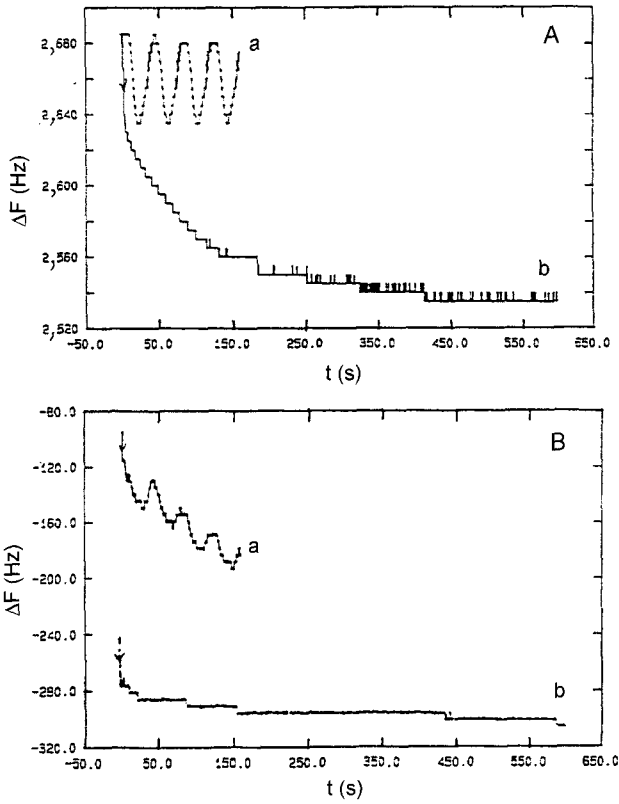


Fig. 3. (A); Cs⁺ at f⁰ = 8,865,000 Hz and (B); Rb⁺ at f⁰ = 8,860,000 Hz were compared with cyclic voltammetry (a) and chronoamperometry (b) respectively in 0.01 M metallic aq. solution.

한 결과가 2.5배 더 큰 결과를 보였다. Fig.4에 나타난 결과와 같이 그 이외의 Cs⁺보다 반경이 작은 이온들은 모두 CV법에 의한 결과가 이온의 포집에 장점을 보였다. Fig. 4A에서 Fig. 4C가 각각 K⁺, Na⁺ 및 Li⁺ 이온에 대한 결과이다. CV법으로부터 계산된 이온의 포집에 대한 속도상수는 Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ 및 Cs⁺ 이온에 대하여 각각 1.60×10^{-8} , 3.13×10^{-11} , 1.38×10^{-9} , 2.71×10^{-11} 및 $2.98 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 로 나타났다. 여기서 특이할 점은 K⁺가 Na⁺보다 포집 속도에서 440배나 더 크다는 점이다. 이는 두 이온의 수화수에서 오는 차이 때문인 것으로 생각된다. Cs⁺와 Rb⁺에 대한 대시간전류법에 의한 결과는 각각 2.03×10^{-8} 과 $1.02 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 였다. Table 1에 Au/ppy (full M⁺)형의 전극에서 금속이온의 포집에 대한 결과가 수록되었다. C60에 갇힌 이온의 수는 각 이온의 크기에 크게 영향을 받았다. 즉, 가장 반경이 작은 Li⁺의 경우에 7개의 이온이 그리고 큰 이온인 Rb⁺와 Cs⁺은 1개의 이온이 포집 되었다.

EIS결과 Fig. 5는 0.1 M TBABF₄·CH₂Cl₂ 용액에서 (Gr); (a), Gr/ppy;(b), Gr/ppy(full⁻);(c) 및 Gr/ppy(full⁻,Cs⁺);(d) 전극에 대하여 어드미턴스로 나타낸 EIS 결과이다. 각각의 어드미턴스는 0.99×10^{-3} , 1.21×10^{-3} , 4.72×10^{-3} 그리고 $5.27 \times 10^{-3} \text{ S}$ 이다. 이 결과에서 Gr/ppy 전극에서보다 금속이온이 풀러렌으로 수식되거나 한 개의 케이지속에 하나의 Cs⁺이온이 갇혔을 때 전도성이 4배나 그 이상으로 증가하였다. 고분자 가닥들 사이에서 전도과정은 운반자에 의한 수송(carrier transport)에 의하여 지배되는 경우 고분자 가닥상에 분포된 polaron 자리에 도판트 이온이 도핑되면서 전도성이 증가하게 된다.²⁰⁾ 따라서 ppy/full⁻

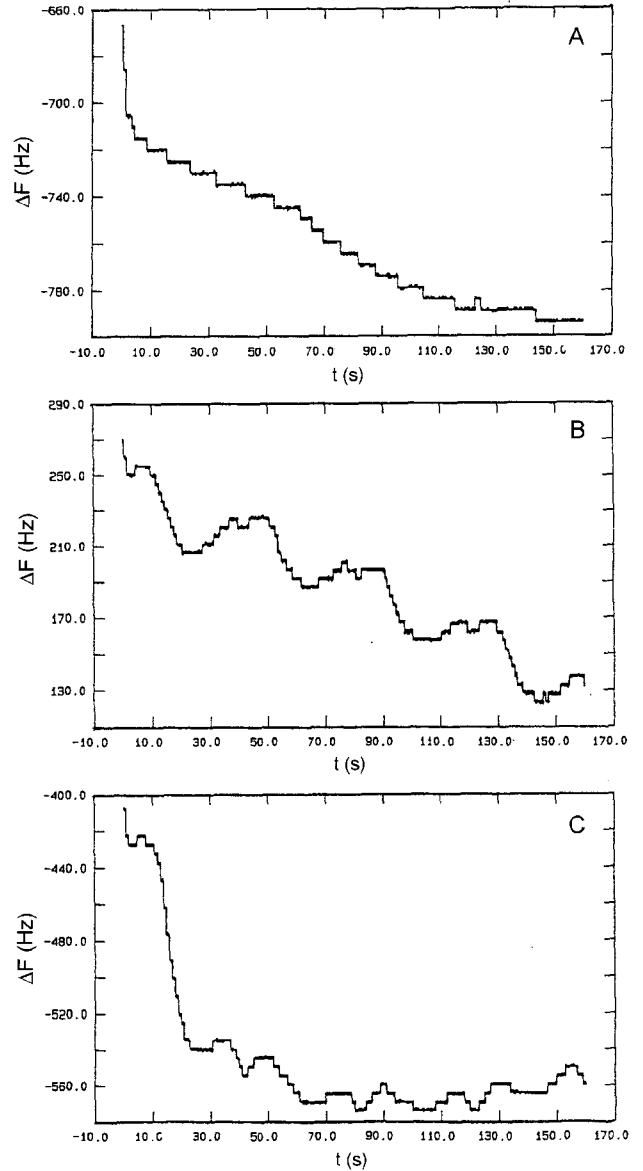


Fig. 4. Frequency-potential curves of the depositing of alkali metal ions at Au/ppy(full⁻) electrode for (A); K⁺ at f⁰ = 8,847,000 Hz, (B); Na⁺ at f⁰ = 8,867,000 Hz, (C); Li⁺ at f⁰ = 8,860,000 Hz with cyclic voltammetry

Table 1. Frequency and mass changes for the deposition of metallic ions at Au/ppy(full M⁺) types of electrodes.

| Electrode Type | ΔF(Hz) | Δm(× 10 ⁻⁷ mol.) | Inferred |
|--|--------|------------------------------|---------------------------------|
| | | | Stoichiometry |
| Au/ppy(full ⁻ Li ⁺) | 83 | 3.28 | Li ₇ C ₆₀ |
| Au/ppy(full ⁻ Na ⁺) | 152 | 1.80 | Na ₄ C ₆₀ |
| Au/ppy(full ⁻ K ⁺) | 176 | 1.23 | K ₃ C ₆₀ |
| Au/ppy(full ⁻ Rb ⁺) | 149 | 0.48 | Rb ₁ C ₆₀ |
| Au/ppy(full ⁻ Cs ⁺) | 152 | 0.31 | Cs ₁ C ₆₀ |

피막의 full⁻ 케이지 내에 금속이온이 포집되므로서 전자전도가 크게 증가하였다고 본다.

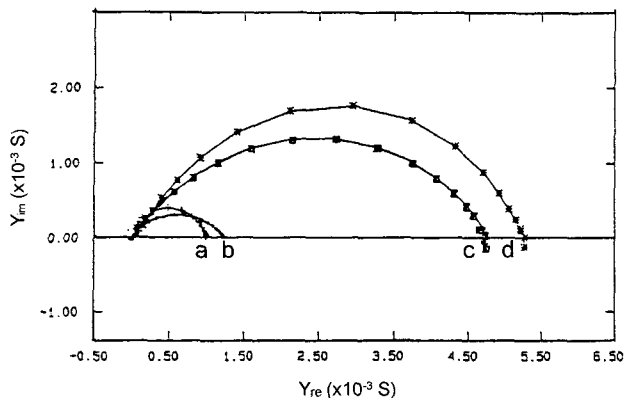


Fig. 5. Admittance plots of Au(QCA)/ppy(full); (A) and Cs⁺ ion deposited electrode into(A); (B) electrode in 0.1 M TBABF₄/CH₂Cl₂.

4. 결 론

ppy와 (full)가 겹겹이 쌓인 웨이퍼형의 전극인 Au/ppy(full)를 제작하고 이 전극을 이용하여 Au(QCA)/ppy(full), 0.01 M metal ion(aq.)/Pt형의 전지를 제작하였다. 이것을 각각의 금속이온 용액에서 -0.5~-0.9 V의 전압범위의 CV를 행하여 각 이온을 포집하였다. 이때 포집 속도상수는 Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ 및 Cs⁺이온에 대하여 각각 1.60×10^{-8} , 3.13×10^{-11} , 1.38×10^{-9} , 2.71×10^{-11} , $2.98 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 이었다. 또한 풀러렌에 포집된 각 이온에 대하여 제안된 화학양론은 Li₇C₆₀, Na₄C₆₀, K₃C₆₀, Rb₁C₆₀ 및 Cs₁C₆₀이었다. Gr, Gr/ppy, Gr/ppy(full) 및 Gr/ppy(full, Cs⁺)와 같은 전극의 형태에 따라서 각각의 전도성은 0.99×10^{-3} , 1.21×10^{-3} , 4.72×10^{-3} 및 $5.27 \times 10^{-3} \text{ S}$ 로 크게 차이가 났다. 이와 같이 ppy 피막전극을 풀러렌으로 수식하였을 때 금속이온의 포집이 가능하므로 수질의 정화용으로 사용이 가능하며, 다량의 알칼리 금속이온의 포집으로 전도성이 크게 향상되었다.

후 기

이 내용은 2002학년도 경남대학교 학술연구비의 지원으로 수

행되었음.

References

1. R. F. Lane, and A. T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1401 (1973).
2. Murray, R. W., "Electroanalytical Chemistry," vol.(13), Marcel Dekker, NY, p191 (1984).
3. R. D. Rocklin, and R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 271 (1979)
4. S. K. Cha, *J. Polymer Sci. part B*, **35**, 165 (1997)
5. W. S. Kim, H. S. Song, and B. O. Lee, *Macromo. Res.*, **10**(5), (2002).
6. H. D. Abruna, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6898 (1980).
7. M. S. Wrighton, R. G. Austin, A. B. Bocarsly, J. M. Bolts, O. Haas, K. D. Legg, L. Nadjo, and M. C. Palazzotto, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7264 (1978).
8. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smally, *Nature*, **318**, 162 (1985).
9. C.-W. Lee, J.-H. Yoon, H. W. Cho, S. E. Bae and K.-B. Lee, *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **5**(4), 202 (2002).
10. K. S. Jang, B. Moon, E. J. Oh, J. -H. Hong, *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **6**(2), 134 (2003).
11. W. Kratschmer, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.*, **96**, 4160 (1992).
12. S. H. Kim, J. S. Yoo, J. H. Hahn, and I. C. Jeon, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **14**(2), 711(1993).
13. J. C. Lee, T. Y. Kim, S. H. Kang, and Y. K. Shim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **22**(3), 257 (2001).
14. W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature*, **347**, 354 (1990).
15. S. H. Glarum, S. J. Duclos, and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1996 (1992).
16. T. Akasaka, and W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1605 (1993).
17. D. Dubois, and K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7773 (1991).
18. A. Deronzer, and J. C. Muoutet, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5010 (1994).
19. D. A. Buttry, and M. D. Ward, *Chem. Rev.*, **92**, 1355 (1992).
20. S. Ruth, H. Blerier and W. Pukaki, *Faraday Discuss Chem. Soc.* **88**, 223 (1989)