

## 옥타데실아민과 폴리스티렌을 이용한 탄소나노튜브의 화학적 개질

함형택 · 구종민 · 김상욱 · 최용석 · 정인재<sup>†</sup>한국과학기술원 생명화학공학과  
(2002년 6월 21일 접수, 2002년 8월 19일 채택)

## Chemical Modification of Singlewall Carbon Nanotubes with Octadecylamine and Amino-terminated Polystyrene

Hyeong Taek Ham, Chong Min Koo, Sang Ouk Kim, Yeong Suk Choi and In Jae Chung

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST, Daejeon 305-701, Korea  
(Received 21 June 2002; accepted 19 August)

## 요 약

탄소나노튜브의 말단에 화학적 작용기를 붙여서 탄소나노튜브의 유기용매에 대한 용해도에 대해 살펴보았다. 탄소나노튜브를 정제 및 절단하여 열린 말단에 카르복실산기를 생성하고, 아마이드 작용기 생성 반응을 통하여 각각 octadecylamine과 amino-terminated polystyrene을 탄소나노튜브에 붙였다. 말단에 카르복실산기가 형성된 탄소나노튜브의 경우는 유기용매에 분산이 잘 되지 않았지만, 폴리스티렌과 옥타데실아민이 붙여진 탄소나노튜브는 유기용매에 잘 분산되었다.

**Abstract** – The solubility enhancements of singlewall carbon nanotubes(SWNTs) in various organic solvents were investigated by chemical modification of SWNTs. Carboxylic acids were attached to the open ends of SWNTs during purification and cutting. Octadecylamine and amino-terminated polystyrene were grafted to cut SWNTs via the formation of amide functionality. SWNTs with carboxylic acid bond were not dispersed well in organic solvents. But, polystyrene-grafted SWNTs and octadecylamine-grafted SWNTs were dispersed well in some organic solvents.

Key words: Polystyrene, Singlewall Carbon Nanotubes, Chemical Modification, Solubility, Dispersion

## 1. 서 론

탄소나노튜브는 1991년에 일본 전기회사(NEC) 부설 연구소의 Iijima 박사에 의해 발견되었으며, 전기적, 물리적, 기계적, 화학적인 물성에서 우수한 특성을 가지고 있어서 앞으로 여러 분야에서 다양한 응용가능성을 보여주고 있다[1-6]. 특별히 역학적 견고성, 화학적인 안정성이 뛰어난 뿐만 아니라 구조에 따라 반도체, 도체의 성질을 띠며, 직경이 작고 길이가 긴 특성, 또 속이 비어 있다는 특성 때문에 나노 크기의 각종 전자소자로의 응용성이 뛰어나다. 하지만, 탄소나노튜브가 발견된 이래 아직 해결되지 않은 여러 가지 문제점이 있다.

본 연구는 탄소나노튜브를 이용한 가공에서의 문제점 중 하나인 탄소나노튜브의 안정한 분산액 제조에 초점을 맞추었다. 기존의 탄소나노튜브를 이용한 안정한 분산액의 제조는 크게 두 가지 방향으로 진행되고 있다. 계면활성제를 이용한 분산성 향상 연구의 경우에는, 탄소나노튜브의 구조에 아무런 변화를 주지 않고 안정한 분산액을 얻을 수 있다는 장점을 지니고 있으며 실험방법이 간단하고 물 및 각종 극성용매(polar solvents)에 대하여 뛰어난 분산성을 가진다는 장점이 있는 반면, 탄소나노튜브 분산액을 이용한 가공에 있어서 많은 제약이 있다는 것이 문

제점으로 대두된다[7]. 또 하나의 방법인 화학적 개질법의 경우에는 탄소나노튜브의 말단에 화학적 작용기나 알킬 체인을 달아서 탄소나노튜브의 분산성을 증대시킨다[8-12]. 강산을 이용한 탄소나노튜브의 화학적 개질 방법은 액상정제법이나 탄소나노튜브 절단 시 생성되는 카르복실산기를 이용한다. 실험 과정이 간단하기는 하지만, 카르복실산기의 작용만으로 탄소나노튜브의 분산성 향상을 기대하기 때문에 분산이 가능한 용매에 제약이 있다. 카르복실산기를 이용한 분산의 가장 큰 단점은 분산 안정성이 지속되지 못한다는 것이다. 초기 분산상태는 매우 우수하지만, 시간이 흐름에 따라 분산되었던 탄소나노튜브가 계속적으로 침전된다. 특히 짧은 알킬체인이나 고분자를 접목(graft)한 경우에는 실험이 여러 단계를 거친다는 단점이 있지만, 유기용매에 대한 분산 안정성이 뛰어나고, 장시간에 걸쳐 분산안정성이 확보된다.

본 연구에서는 화학적 개질 방법을 통하여 탄소나노튜브에 octadecylamine(ODA)과 amino-terminated polystyrene(ATPS)을 접목함으로써 유기 용매상에서의 분산성을 향상시키고자 하였다.

## 2. 실험

## 2-1. 물질

본 연구에서는 미국 Carboxex사의 단일벽 탄소나노튜브(SWNTs)를 사용하였으며, 평균 지름은 약 1.4 nm 정도이고, 길이는 수십 마이크로

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: chung@cais.kaist.ac.kr

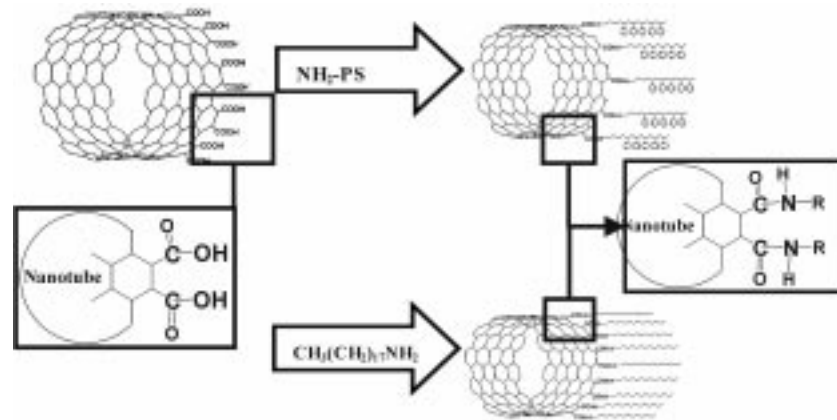


Fig. 1. Structure changes of carbon nanotubes after chemical modification.

정도였다. 반응에 사용한 ATPS의 중량평균분자량은 2,880이고, 다분산성(polydispersity index)은 1.15이다. 실험에 사용한 시약은 정제과정을 통하여 수분을 제거한 상태로 사용하였다. 실험은 크게 세 가지의 단계로 진행되었다. Smalley 등[13] 의하여 제시된 정제 및 절단 과정을 이용하여 탄소나노튜브 샘플내의 불순물을 제거하였으며, 이 과정을 통하여 탄소나노튜브의 말단이 열리게 되고, 열린 말단의 결합이 끊어진 탄소에 카복실산기가 형성되었다. 아마이드 작용기 생성 반응을 이용하여, ODA와 ATPS를 결합하는 과정은 다음과 같다. 정제와 절단과정을 거친 탄소나노튜브 100 mg을 50 ml의 thionyl chloride와 70 °C에서 24시간 동안 반응시킨다. 이 과정동안 카복실산기가 acid chloride기로 치환된다. 반응이 끝난 뒤 70 °C의 진공상태에서 6시간동안 미반응의 thionyl chloride를 제거한다. 이 과정을 거친 탄소나노튜브와 ODA를 섞어 90 °C로 5일간 가열한다. ATPS의 경우에는 용융점이 존재하지 않으므로 용매를 이용하여 액상반응을 하였다. 위의 과정을 거친 탄소나노튜브를 ATPS와 함께 벤젠에 녹여 90 °C로 5일간 가열한다. 전체 반응과정은 Fig. 1과 같다.

## 2.2. 측정

정제 및 절단 과정을 통하여 생긴 시료 내 이물질의 제거 및 탄소나노튜브의 구조적 변화 및 유기용매에 대한 분산정도는 TEM(Jeol JEM-3010)과 Rigaku X-ray generator(CuK $\alpha$  radiation,  $\lambda=0.15406$  nm)를 사용하여 확인하였다. 탄소나노튜브의 구조적 변화를 확인하기 위하여 라만 분광법(Jovin Y-von ramanor U-1000)을 사용하였으며, 이 때 사용한 레이저는 Ar-Kr Ion Laser(488 nm)로 Coherent Innova 70 series spectrum™을 사용하였다. 탄소나노튜브의 화학적 개질화 과정 동안의 작용기 변화는 FTIR(Biorad FT-IR spectrometer)과 XPS(VG scientific Ltd. ESCALAB MK-II)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 탄소나노튜브의 정제 및 절단 특성화

Fig. 2는 정제과정 전후의 TEM 사진을 보여준다. Fig. 2(a)는 정제과정 전의 탄소나노튜브(APSWNTs)의 TEM 사진이고 Fig. 2(b)는 정제과정 후의 탄소나노튜브(PurSWNTs)의 TEM 사진이다. Fig. 2(a)에서 보면 구형의 둥근 입자는 탄소나노튜브 제조 시 사용된 촉매입자를 나타내는데, Fig. 2(b)를 보면 상당량의 촉매가 제거되었음을 볼 수 있다. 또한 촉매 입자 주위의 비정질탄소 역시 많이 제거되었음을 볼 수 있다. 정제과정을 거친 후에도 탄소나노튜브의 길이가 길어서 휘어져있는 모습을 볼 수 있고, 저배율의 TEM 사진임에도 불구하고 탄소나노튜브의

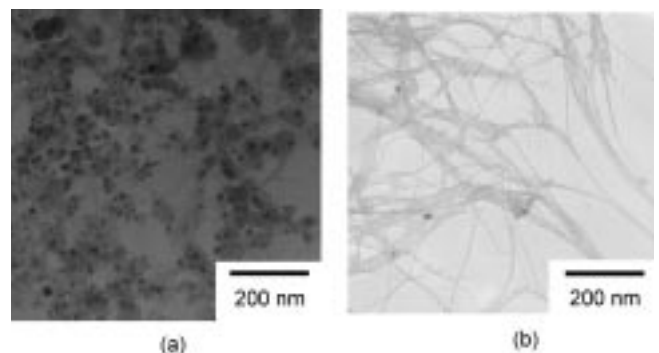


Fig. 2. Transmission electron micrographs of (a) APSWNTs and (b) PurSWNTs.

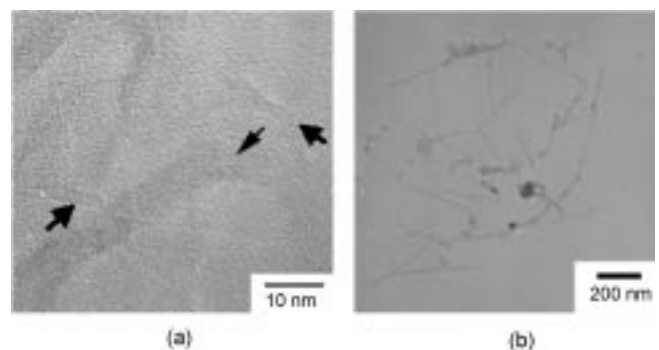


Fig. 3. Transmission electron micrographs of (a) high resolution image of CutSWNTs and (b) low resolution image of CutSWNTs.

길이를 정확히 알 수 없었다.

Fig. 3은 절단된 탄소나노튜브(CutSWNTs)의 TEM 사진을 보여준다. Fig. 3(a)는 절단된 탄소나노튜브의 고배율 사진이다. 화살표 표시를 한 부분은 탄소나노튜브 말단이 열려 있음을 나타낸다. 다발형태 내부로 보이는 층간 거리는 0.2 nm 이하이다. 이것은 탄소나노튜브가 다발형태로 누워 있는 것을 수직방향으로 관찰하였기 때문에 실제 탄소나노튜브의 직경을 의미하지는 않는다. Fig. 3(b)는 절단된 탄소나노튜브의 저배율 사진이다. 계면활성제를 이용하여 물에 장시간 초음파 분쇄하였기 때문에 탄소나노튜브가 다발형태로 잘 흩어져 있는 사진을 얻을 수 있었다. Fig. 3(b)를 이용하여 측정된 절단된 탄소나노튜브의 평균길이는 약 490 nm였다. 사진 중앙부의 검은색 입자는 촉매를 나타내는데, 촉매

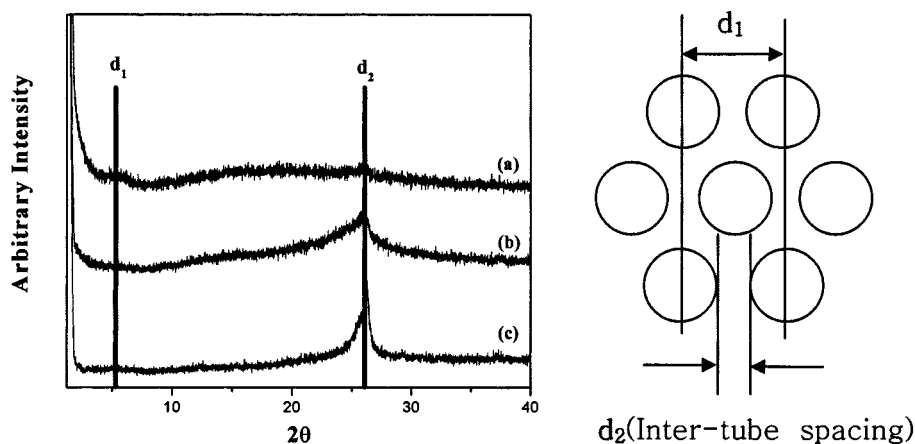


Fig. 4. XRD patterns of (a) APSWNTs, (b) PurSWNTs, (c) CutSWNTs and the illustration of the arrangement of SWNTs in the SWNT rope.

가 탄소나노튜브로 주위가 둘러 싸여져 있기 때문에 정제 및 절단 과정을 통하여 촉매가 완전히 제거되지 않았음을 의미한다. 본 연구에서는 Smalley 등[13]에 의해 제시된 기존의 강산을 이용한 방법에 비해 절단 시간을 짧게 하여 기존에 발표된 결과보다 평균 길이가 다소 긴 것으로 나타났다.

Fig. 4는 정제 및 절단 과정을 통한 탄소나노튜브의 X-ray 회절 패턴을 보여준다. Fig. 4(a)는 APSWNTs의 X-ray 회절 패턴이다.  $2\theta=20^\circ$ 를 중심으로,  $2\theta=10^\circ-30^\circ$  영역에 걸친 완만한 피크는 비정질 탄소에 의하여 나타난다.  $2\theta=5^\circ$  근방의 피크는 SWNTs의 직경과 만데르발스 인력에 의한 튜브간 거리의 합에 의해 나타나는 것이다. SWNTs의 경우 각각의 튜브가 따로따로 존재하는 것이 아니고 다발형태를 이루면서 존재한다. 이 때, 각각의 튜브는 그림에서와 같이 육각형 구조를 이루게 되는데, 이 때 그림의  $d_1$ ,  $d_2$ 의 거리에 의한 XRD 회절패턴이 나타난다. Fig. 4(b), 4(c)에서 나타나는  $2\theta=26.38^\circ$ 에서의 피크는 튜브간 거리( $d_2$ )에 의해 나타나는 피크이다. 이 피크로 계산한 다발내 튜브간 거리는 대략 0.32 nm이므로 본 연구에 사용한 탄소나노튜브의 평균 직경은 대략 1.38 nm 정도였다. Fig. 4(b)를 통하여 PurSWNTs의 X-ray 회절 패턴을 살펴보면, 비정질 탄소와 촉매의 양이 감소하였음을 알 수 있다. CutSWNTs의 X-ray 회절 패턴인 Fig. 4(c)를 통하여 비정질 탄소가 거의 제거되었음을 확인할 수 있다. Fig. 4(b), 4(c)에서 탄소나노튜브직경에 의한 피크 강도가 작아졌는데 이것은 고온에서 어닐링하지 않고 액상 정제법만을 이용할 경우 반지름에 의한 피크가 잘 나타나지 않는 기존의 결과들과 일치한다[14].

탄소나노튜브는 탄소만으로 이루어진 결정체이기 때문에 화학적 개질을 위한 작용기를 형성시켜야 한다. 정제 및 절단 과정을 통해 탄소나노튜브의 열린 말단에는 카르복실산기가 형성되고 이 카르복실산기

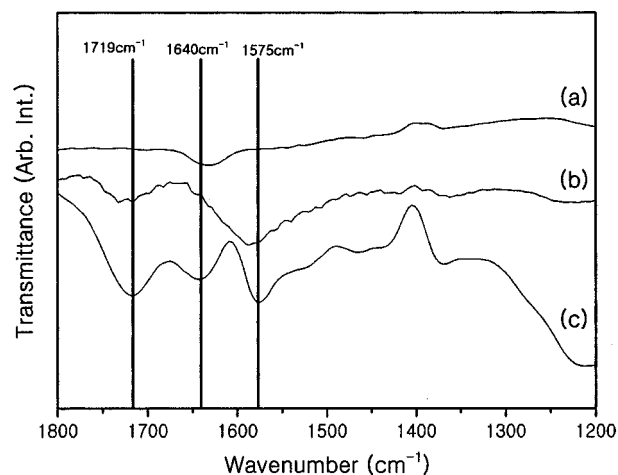


Fig. 5. FT-IR spectra of (a) APSWNTs, (b) PurSWNTs and (c) CutSWNTs.

와 아민기와의 축합반응에 의해 탄소나노튜브의 개질화가 이루어진다. Fig. 5의 적외선 분광 스펙트라를 보면, PurSWNTs의 스펙트럼인 Fig. 5(b)와 CutSWNTs의 스펙트럼인 Fig. 5(c)의 경우에는 Fig. 5(a)와 달리  $1719\text{ cm}^{-1}$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $1575\text{ cm}^{-1}$ 의 파수에서 COOH, COO<sup>-</sup>, CO 작용기에서의 C=O 결합에 의한 피크가 나타났다. 이를 통해 탄소나노튜브의 말단에 카르복실산기가 형성되어 있음을 확인하였다[13].

### 3-2. 개질화된 탄소나노튜브의 특성화

Fig. 6은 접목 반응 전, 후의 화합물들에 대한 적외선 분광 스펙트라

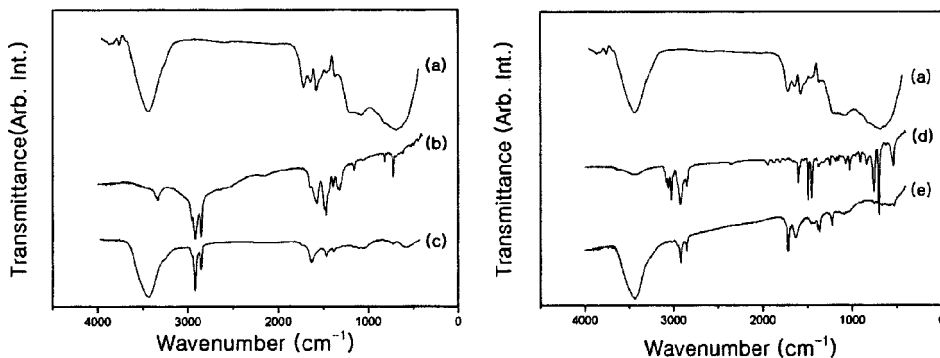


Fig. 6. FT-IR spectra of (a) CutSWNTs, (b) ODA, (c) ODASWNTs, (d) AIPS and (e) PSSWNTs.

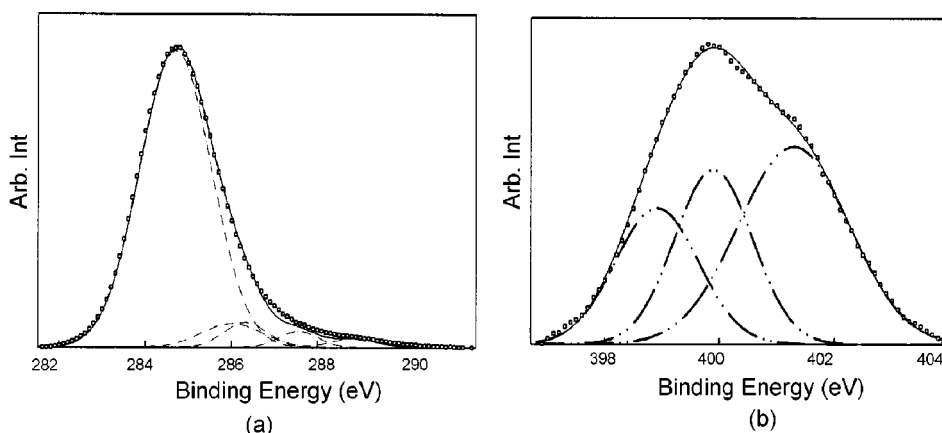


Fig. 7. Curve fitting for XPS spectra of (a) C1s of ODASWNTs and (b) N1s of ODASWNTs.

를 나타낸 것이다. 화학적 개질화 이후의 시료인 octadecylamine-grafted singlewall carbon nanotubes(ODASWNTs)와 polystyrene-grafted singlewall carbon nanotubes(PSSWNTs)의 적외선 분광 스펙트라를 보면 공통적으로  $2921.6\text{ cm}^{-1}$ 과  $2852.1\text{ cm}^{-1}$ 의 파수에서 CutSWNTs에서 존재하지 않았던 새로운 피크가 생성되었다. 이 두 피크는 메틸기에서 나타난다. 정제 및 절단 과정을 거쳐 카르복실산기가 형성된 탄소나노튜브에는 메틸기가 존재하지 않는다. 즉, 이를 통하여 시료내에 각각 ODA와 ATPS가 존재함을 확인할 수는 있었다. 하지만, 적외선 분광 스펙트라를 통해서 아민기가 아미드기로 바뀌면서 접목되는 것을 직접적으로 확인할 수는 없었다. 더욱이 ATPS의 경우는 고분자 사슬 말단의 아민기에 의한 피크가 고분자 사슬에서 나타나는 피크와 겹쳐져 직접적인 작용기의 지정이 불가능하였다.

ODA, ATPS와 SWNTs와의 아미드 결합을 확인하기 위하여 XPS 스펙트라 결과를 이용하였다. Fig. 7은 ODASWNTs의 XPS 스펙트라를 보여준다. Fig. 7(a)의 경우는 C1s 스펙트럼을, Fig. 7(b)의 경우는 N1s 스펙트럼을 나타낸다. Gaussian 곡선 맞추기를 통하여 C1s 스펙트럼은 5개의 피크로 이루어져 있고, N1s 스펙트럼은 3개의 피크로 이루어져 있음을 확인하였다. 각 피크에 대한 작용기의 지정은 Table 1에 나타내었다[15]. C-C 결합에 비하여 다른 결합들의 피크 면적이 15% 정도로 나타나는 것은 정제와 절단 과정을 통하여 탄소나노튜브의 말단뿐만이 아니라 탄소나노튜브의 중간 외벽부분에도 결합이 형성되고, 그 부분에 카르복실산기나 카르보닐기와 같은 작용기가 형성된 것으로 해석된다. 이러한 점을 산을 이용하여 정제한 다른 실험 결과들과 유사한 경향을 보인다[16]. ODASWNTs의 N1s 스펙트럼의 각 피크 면적비로부터 시

Table 1. Binding energies(eV) of X-ray photoelectrons and related area percentages

Peak	BE (eV)	Area(%)	
		ODASWNTs	PSSWNTs
C <sub>1s</sub>	C-C(alkyl chain and tubes)	284.6	85.1
	C-N(amine and amide)	286.0	5.8
	C=O(carbonyl)	286.3	4.4
	N-C=O(amide)	287.5	3.0
	COO(carboxylic acid)	288.8	1.7
N <sub>1s</sub>	-NH <sub>2</sub> (amine)	398.9	24.3
	CONH(amide)	399.9	29.1
	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> (protonated amine)	401.3	46.6

료내에 약 24.3%가 다른 작용기로 바뀌지 않은 아민기의 형태로 이루어져 있으며, 29.1%가 아미드기의 형태로 탄소나노튜브에 접목되었음을 확인하였다. 양성자가 하나 배워진 형태의 아민기의 비율이 큰 것은 두 가지로 해석할 수 있다. 첫째는 공유결합 형성시의 부산물인 염산으로 인해 아민기에 양성자가 첨가되었다는 것이다. 또 다른 하나의 가능성은 아민기가 카르복실산기와 이온결합을 형성하며 접목하고 있는 것이다. Chen 등[17]은 ODA를 탄소나노튜브에 이온결합을 이용하여 접목시키는 것을 연구하였다. 카르복실산기의 양성자가 아민기로 옮겨가면서 결합하는 것을 기본 반응과정으로 한 연구로, 실험과정은 본 연구에서 행한 과정과 흡사하고 접목시키기 전에 thionyl chloride를 이용하여 카르복실산기를 acid chloride기로 치환하지 않은 것이 유일한

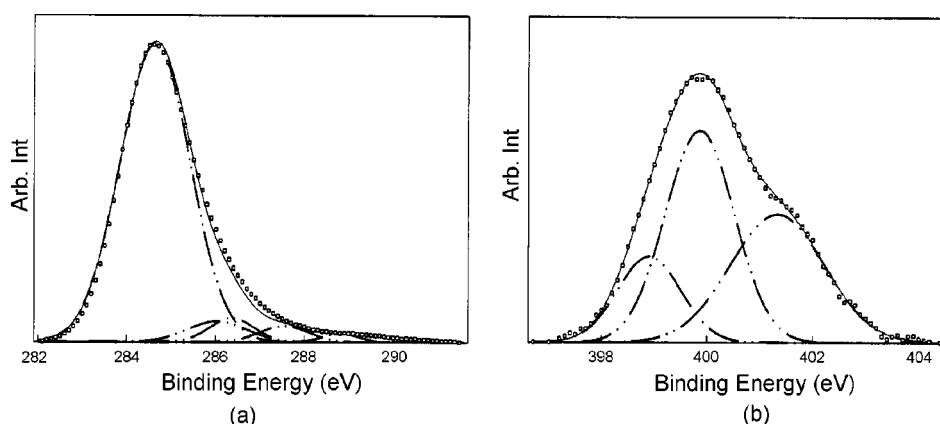


Fig. 8. Curve fitting for XPS spectra of (a) C1s of PSSWNTs and (b) N1s of PSSWNTs.

차이점이다. 본 연구에서는 thionyl chloride를 사용할 때 acid chloride로 치환되지 않은 카르복실산기로 인해 이러한 이온결합이 형성된 것으로 짐작할 수 있다.

Fig. 8의 PSSWNTs의 XPS 스펙트럼 결과에서도 ODASWNTs의 경우와 비슷한 경향이 나타난다. 약 17% 정도의 아민이 다른 작용기로 바뀌지 않은 아민기의 형태로 존재하며, 이외의 아민기는 공유결합의 형태나 이온결합의 형태로 탄소나노튜브에 접목되어 있었다. Fig. 7과 8의 XPS 스펙트럼을 통하여 ODA가 접목되었음을 재확인하였고, ATPS 역시 탄소나노튜브에 결합되어 있음을 특성화 할 수 있었다.

### 3.3. 개질화된 탄소나노튜브의 구조적 특성

Fig. 9는 화학 반응 전후의 Raman 스펙트럼을 나타낸 것이다.  $170\text{ cm}^{-1}$  근방의 피크는 탄소나노튜브의 반경 방향의 진동 모드에 의해 나타나는 피크이고,  $1,350\text{ cm}^{-1}$  근방의 피크는 다이아몬드 구조의 탄소, 즉  $\text{SP}^3$  결합의 진동,  $1,600\text{ cm}^{-1}$  근방의 피크는 그래파이트 구조의 탄소, 즉  $\text{SP}^2$  결합의 진동에 의해서 나타나는 피크이다[18]. Fig. 9(a)의 PurSWNTs의 라만 스펙트럼으로 부터 탄소나노튜브의 직경을 계산 할 수 있다[19].

$$\text{Diameter}(\text{nm}) = 234(\text{nm cm}^{-1})/\nu$$

위 식에 따르면, PurSWNTs의  $168\text{ cm}^{-1}$ 에 나타나는 피크로부터 본 연구에 사용한 탄소나노튜브의 평균 직경은 약  $1.39\text{ nm}$  정도이라는 것을 계산할 수 있고, 이 결과는 Fig. 9의 X-ray 회절 패턴 결과와 일치한다. ODASWNTs와 PSSWNTs의 경우 라만 피크의 위치가  $4-9\text{ cm}^{-1}$  정도 낮은 파수에서 나타났는데, 이것의 이유는 정확히 밝혀지지는 않았지만, 알킬 체인의 화학 결합 시에 나타나는 공통적인 경향이다[9].

### 3.4. 유기용매에 대한 분산성

앞에서 화학결합 생성을 확인 한 탄소나노튜브의 유기 용매에 대한 분산성을 확인하고자 하였다. 에탄올 등에는 분산이 되지 않았지만, 디클로로메탄, 벤젠, 톨루엔 등의 유기 용매에는 잘 분산됨을 확인할 수 있었다. Fig. 10의 SWNTs의 분산사진은 알킬 체인을 접목한 ODASWNTs, PSSWNTs와 CutSWNTs의 벤젠에 대한 분산 상태를 비교하여 보여준다. 각 시료는  $1\text{ mg}/4\text{ ml}$ 의 비율의 농도로 벤젠에 분산하였다. CutSWNTs는 장시간 초음파분쇄 하여도 눈에 보일 정도의 큰 응집체들이 투명한 벤젠 액상과 분리되어 보이는 반면, ODASWNTs와 PSSWNTs의 경우는 응집체들이 보이지 않았고, 분산액은 짙은 갈

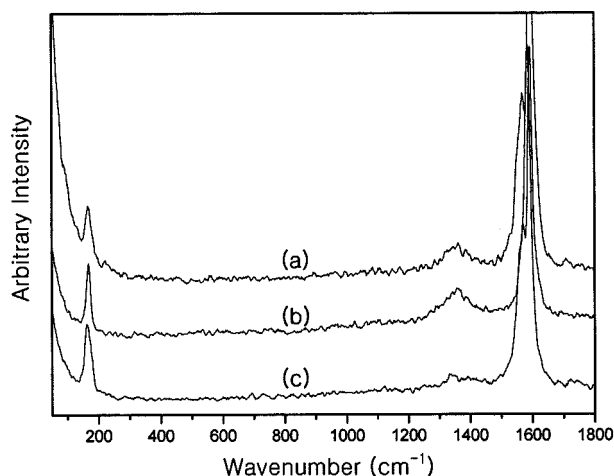


Fig. 9. Raman spectra of (a) PurSWNTs, (b) ODASWNTs and (c) PSSWNTs.

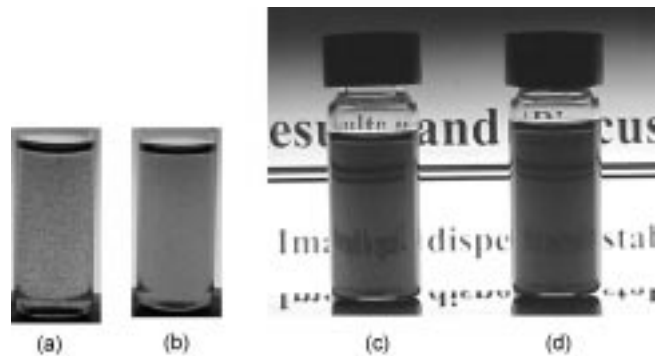


Fig. 10. Pictures of (a) CutSWNTs dispersion, (b) CutSWNTs and polystyrene dispersion, (c) PSSWNTs dispersion and (d) ODASWNTs dispersion in benzene.

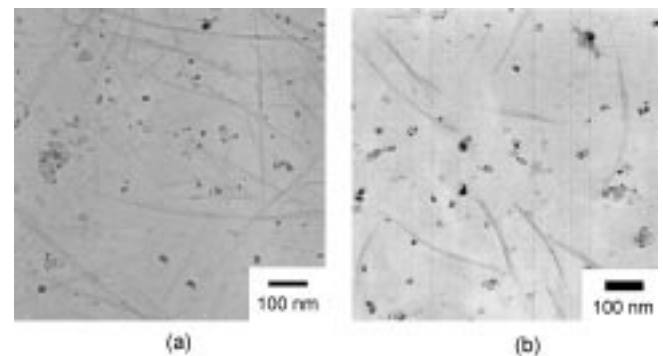


Fig. 11. Transmission Electron Micrographs of (a) ODASWNTs and (b) PSSWNTs.

색의 투명한 액체였다. CutSWNTs와 폴리스티렌을 혼합한 경우에는 CutSWNTs만을 분산시킨 경우와 마찬가지로 탄소나노튜브 입자의 분산이 이루어지지 않았다.

위의 Fig. 10에 의하여 유기용매에 대한 각 시료의 분산성의 차이는 확연히 나타났으나, 좀 더 작은 크기에서 탄소나노튜브의 분산 정도를 확인하기 위하여 TEM 사진을 관찰하였다. CutSWNTs의 경우는 액상 내의 입자 크기가 너무 커서 TEM 사진을 찍을 수 있을 정도의 얇은 시료 제작이 불가능하였다. ODASWNTs와 PSSWNTs는  $1\text{ mg}/2\text{ ml}$  농도의 시료를 1일간 방치한 후, TEM grid로 떠서 관찰한 것이다. Fig. 11의 TEM 사진을 보면  $500\text{ nm}$  정도 되는 길이의 탄소나노튜브가 다발 형태로 무질서하게 퍼져 있음을 확인할 수 있다. TEM 사진에서 둥글게 보이는 검은 입자는 시료 내에 잔존하는 촉매입자이다.

## 4. 결 론

화학적 방법을 이용하여 탄소나노튜브를 개질화하였고, 개질화된 탄소나노튜브의 유기 용매에 대한 분산성에 대해 살펴보았다. 정제 및 절단 과정을 통하여 막혀 있었던 탄소나노튜브의 끝부분이 열렸으며, 그 부분에 카르복실기가 형성되었음을 TEM과 적외선 분광 스펙트럼을 통해 확인하였다. TEM 분석 결과 절단 과정을 거친 탄소나노튜브는 길이가 짧아졌으며, 정제과정을 통하여 비정질 탄소와 촉매가 부분적으로 제거되었다. 화학적 개질화 과정 동안 ODA와 ATPS가 탄소나노튜브에 접목되었음을 XPS 결과를 이용하여 확인하였다. ODASWNTs와 PSSWNTs는 디클로로메탄, 벤젠, 그리고 톨루엔 등의 유기용매에 안정한 분산성을 보였다.

## 감 사

본 연구논문은 과학재단(KOSEF)을 통한 기능성고분자신소재 연구센터(CAFPPoly)와 2000년도 두뇌한국 21(BK21)사업에 의하여 지원되었기에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Iijima, S.: *Nature*, **354**, 56(1991).
2. Whitney, T. M., Jiang, J. S., Searson, P. C. and Chien, C. L.: *Science*, **261**, 1316(1993).
3. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. and Eklund, P. C.: *Academic Press Inc.*, **Chap.19**(1996).
4. Treacy, M. M. J., Ebbensen, T. W. and Gibson, J. M.: *Nature*, **381**, 678(1996).
5. Delaney, P., Choi, H. J., Ihm, J., Louie S. G. and Cohen, M. L.: *Nature*, **391**, 466(1998).
6. Jhi, S. H., Ihm, J., Louie, S. and Cohen, M. L.: *Nature*, **399**, 132(1999).
7. Riggs, J. E., Walker, D. B., Carroll, D. L. and Sun, Y. P.: *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7071(2000).
8. Shi, Z., Lian, Y., Zhou, X., Gu, Z., Zhang, Y., Iijima, S., Gong, Q., Li, H. and Zhang, S. L.: *Chem. Comm.*, **6**, 461(2000).
9. Chen, J., Hamon, M., Hu, H., Chen, Y., Rao, A. M., Eklund, P. C. and Haddon, R. C.: *Science*, **282**, 95(1998).
10. Hamon, M., Chen, J., Hu, H., Chen, Y., Itkis, M., Rao, A. M., Eklund, P. C. and Haddon, R. C.: *Adv. Mater.*, **11**, 834(1999).
11. Mickelson, E. T., Chiang, I. W., Zimmerman, J. L., Boul, P. J., Lozano, J., Liu, J., Smalley, R. E., Hauge, R. H. and Margrave, J. L.: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4318(1999).
12. Mickelson, E. T., Huffman, C. B., Rinzler, A. G., Smalley, R. E., Hauge, R. H. and Margrave, J. L.: *Chem. Phys. Letter*, **296**, 188(1998).
13. Liu, J., Rinzler, A. G., Dai, H., Hafner, J. H., Bradley, R. K., Boul, P. J., Lu, A., Shelimov, K., Huffman, C. B., Rodriguez-Macias, F., Shon, Y. S., Lee, T. R., Colbert, D. T. and Smalley, R. E.: *Science*, **280**, 1253(1998).
14. Rinzler, A., Liu, J., Dai, H., Nikolaev, P., Huffman, C., Rodriguez-Macias, F., Boul, P., Lu, A., Heymann, D., Colbert, D. T., Lee, R. S., Fischer, F., Rao, A., Eklund, P. C. and Smalley, R. E.: *Appl. Phys. A*, **67**, 29(1998).
15. Gélinas, S., Finch, J. A. and Vreugdenhil, A. J.: *Colloids. and Surfaces A*, **164**, 257(2000).
16. Hiura, H., Ebbesen, T. W. and Tanigaki, K.: *Adv. Mater.*, **7**, 275(1995).
17. Chen, J., Rao, A. M., Lyuksyutov, S., Itkis, M. E., Hamon, M. A., Hu, H., Cohn, R. W., Eklund, P. C., Colbert, D. T., Smalley, R. E. and Haddon, R. C.: *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2525(2001).
18. Rao, A. M., Richter, E., Bandow, S., Chase, B., Eklund, P. C., Williams, K. A., Fang, S., Subbaswamy, K. R., Menon, M., These, A., Smalley, A. E., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M. S.: *Science*, **275**, 187(1997).
19. Chiang, I. W., Brinson, B. E., Smalley, R. E., Margrave, J. L. and Hauge, R. H.: *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1157(2001).