

표면처리를 통한 유기-무기 나노복합소재 합성의 연구동향

Recent Advances in Organic-Inorganic Nanocomposites

정재한 | Jaehan Jung

Department of Materials Science and Engineering, Hongik University,
2639, Sejong-ro, Jochiwon-eup, Sejong 30016, Korea
E-mail: jaehan@hongik.ac.kr

1. 서론

최근 각광받는 반도체 나노 소자의 비약적인 합성기술의 발전으로 여러가지 모양을 만들 수 있게 되었고 이들의 물리, 화학적 성질은 나노 소자의 구성과 크기로 세밀하게 제어가 가능하기 때문에 광전자 분야에서 최근 많은 응용이 이루어지고 있다. 반면 flexibility와 가벼운 무게를 가지고 있는 conjugated polymers(CPs)는 solution-processing을 가능하게 해주어 대면적 생산을 값싸게 해준다는 장점이 있다.¹ 따라서, 이렇게 서로 다른 장점을 가진 두 물질을 혼합하여 합성한 다기능성 유기-무기 하이브리드 나노 복합재료는 바이오 이미징, 센서, 발광다이오드, 레이저, 및 태양전지 등의 분야에서의 활용가능성이 무궁무진하다. 반도체 나노 입자를 고분자 매트릭스에 물리적으로 혼합하여 하이브리드 유기-무기 나노복합소재를 준비하였지만, 마이크로 스케일의 상분리가 일어나 나노 입자의 큰 장점인 넓은 표면적을 활용하지 못한다는 단점이 있었다.² 뿐만 아니라, 나노 소자의 모양을 정밀히 제어하기 위해 사용이 불가피한 리간드로 인해 전자기적 성질이 저해가 되어 광전자 디바이스에 활용할 경우 성능을 크게 저하시켜왔다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 나노입자의 표면처리방법 및 유기-무기 나노복합재료를 제조하기 위한 합성법이 절실히 요구된다.

본 특집에서는 유기-무기 하이브리드 나노복합소재를 준비하기 위해 필수적인 다양한 나노입자의 표면처리 방법과 이를 통한 유기-무기 하이브리드 나노복합소재 합성법의 연구 동향을 자세히 논의하고자 한다.

2. 본론

유기-무기 하이브리드 나노복합소재를 개발하는 과정은 그림 1처럼 나노 소자의 합성, 표면처리, 그리고 유기물과의 화학적 결합을 포함한다.

2.1 리간드 교환법(Ligand Exchange)

대부분의 경우 나노파티클을 합성하는 과정에서 모양과 크기를 정밀하게 제어하기 위해 리간드(ligand)의 사용이 필수 적인데, 이러한 리간드는 대부분 절연체이기 때문에 광전자 분야에 적용시 전기적 성질을 매우 저해한다는 치명적인 단점이 있다. 따라서, 불필요한 리간드를 제거하여 원하는 리간드를 나노파티클 표면에 소

Author



정재한

2010 서울대학교 재료공학부 (학사)
2015 조지아공과대학 재료공학부 (박사)
2017-현재 홍익대학교 재료공학과 조교수

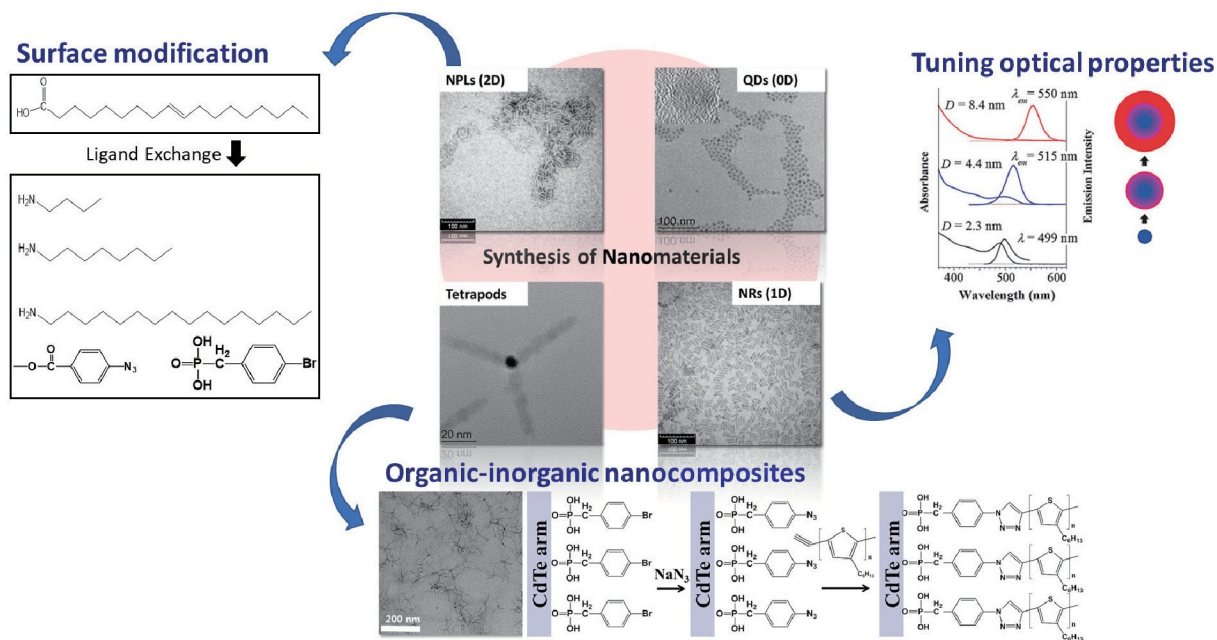


그림 1. 나노파티클의 표면처리를 통한 유기-무기 복합소재 합성.

개시키는 방법인 리간드 교환법의 활용이 매우 필수적이다. 리간드 교환법의 반응속도와 커버리지는 흡착-탈착 역학 (the adsorption and desorption kinetic)에 의하여 결정되고 다음의 식과 같이 표현된다.³

리간드 교환식: $M+L \rightarrow ML$,

흡착역학: $(\frac{d[ML]}{dt})_{ad} = k_{ad}[M][L]$, (a)

탈착역학: $(\frac{d[ML]}{dt})_{des} = -k_{des}[ML]$, (b)

여기서 M과 L은 각각 나노파티클 표면의 결합부위 (binding sites)와 자유 리간드를 의미한다. ML은 나노파티클 표면에 부착 되어있는 리간드를 의미하고, k_{ad} 와 k_{des} 는 각각 흡착, 탈착 반응 상수를 의미한다. 따라서 나노 소자표면에 붙어있는 리간드의 커버리지 (θ)는 $\theta = [ML]/([M] + [ML])$ 로 표현될 수 있고 이를 이용하여 위의 식을 다시 표현하면 아래와 같이 표현된다.

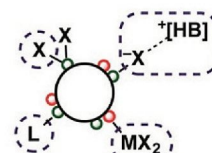
흡착: $(\frac{d[\theta]}{dt})_{ad} = k_{ad}(1 - \theta)[L]$, (c)

탈착: $(\frac{d[\theta]}{dt})_{des} = -k_{des}[\theta]$, (d)

따라서 커버리지는 리간드의 농도와 반응 속도에 따라 결정된다. 이러한 반응속도는 입체 장애(steric hindrance) 효

X-type
terminates lattice

X-type
bound ion pair



L-type
neutral-donor

Z-type
neutral-acceptor

M = cationic sites (Cd, Pb, etc.)
E = anionic sites (S, Se, etc.)
X = X-type ligands (O₂CR, Cl, SR, etc.)
L = L-type ligands (PR₃, NH₂R, etc.)
MX₂ = Z-type ligands (Cd(O₂CR)₂, CdCl₂, Pb(SCN)₂, etc.)
[X][HB]⁺ = [Cl]⁻[HPBu₃]⁺, [S]²⁻[H₄N]⁺, [In₂Se₄]²⁻2[N₂H₅]⁺, etc.

그림 2. 리간드의 결합모드.⁴

과, 이동성(mobility), 그리고 작용기(functionality)의 성질을 포함한 리간드의 화학적 성질에 크게 의존한다. 특히 작용기의 결합모드는 리간드 교환에 지대한 영향을 미치는데 이는 크게 세가지 종류로 분류된다.^{5,6}

그림 2는 Green *et al.*이 제시한 리간드의 대표적인 결합 모드: 1) L-type 리간드 2) X-type 리간드, 그리고 3) Z-type 리간드를 나타낸다. 전자 두개를 기부하여 배위결합(dative bonding)되는 것은 L-type(neutral Lewis bases), 나노 입자 표면의 양이온 자리에 전자 하나를 기부하여 공유결합을 형성하는 것은 X-type, 그리고 두 전자의 수용자는 Z-type으로 각각 분류된다.⁴ 화학량적인 요인(stoichiometry), 전기적인 성질, 킬레이트(chelation), 그리고 입체 장애(steric hindrance)

효과 또한 리간드 교환에 중대한 영향을 미치게 되는데 예를 들어, 분자 구조가 비슷한 tri-*n*-butylphosphine(Bu_3P)와 tri-*n*-butylamine(Bu_3N)은 서로 전기적인 성질(e.g., 분극성)이 다르기 때문에 Bu_3P 가 더 효율적으로 리간드 교환이 이루어지는 것으로 알려져 있다. 뿐만 아니라, 같은 구조라면 일차 아민(primary amine)이 일차 알코올(primary alcohol)보다 더 효율적으로 리간드 교환이 이루어진다. 더욱 강한 킬레이트를 가진 *N,N,N',N'*-tetramethylethylene-1,2-diamine (TMEDA)는 더 약한 킬레이트 시약인 *N,N*-dimethyl-*n*-butylamine(Me_2NBU)보다 더 효율적으로 리간드 교환을 한다.⁵

2.2 무기물 리간드(inorganic ligands)를 활용한 표면처리

최근 연구결과 피리딘(pyridine)또는 분자량이 작은 아민(amine)을 활용한 환류공정(그림 3)을 이용한 전통적인 리간드 교환법은 반복적인 정제작업에도 불구하고 X-type 리간드는 양성자 이동(proton transfer)이 일어나지 않는 한 나노소자 표면에 여전히 부착되어 있다는 사실을 발견하였다.⁷ 이렇게 남아있는 절연 리간드는 광전자 디바이스에 사용시 성능저하를 유발시키기 때문에 이들을 모두 제거할 수 있는 방법이 매우 요구되어 왔다.

따라서, 이러한 문제를 해결하기 위한 새로운 무기물 리간드인 히드라진 기반의 금속 칼코겐 착물(hydrazine-based metal chalcogenide complexes (MCC))이 소개되었다.^{8, 9} N_2H_2 -MCCs, $(\text{N}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}_2\text{S}_6$, $(\text{N}_2\text{H}_5)_4\text{ZnTe}$, 그리고 $\text{N}_4\text{H}_9\text{Cu}_7\text{S}_4$ 와 같은 무기물 리간드는 주로 금속 칼코겐(chalcogenides)을 히드라진(N_2H_4)에 녹여 합성되었다. 이들은 극성용매에 용매화(solvate)되어 금속 칼코겐 음이온을 형성시켜(e.g.,

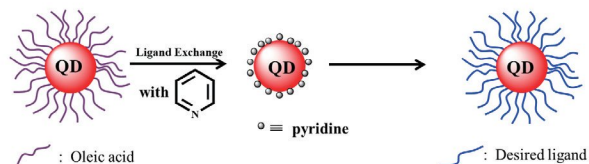


그림 3. 환류공정을 활용한 리간드 교환.

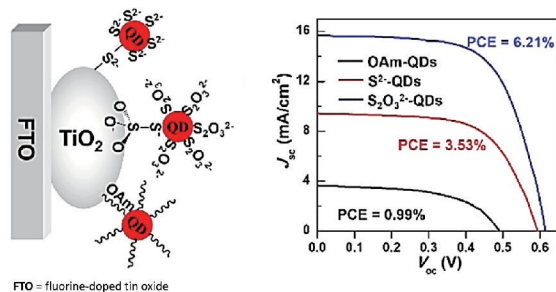


그림 4. 금속 황화합물 계열의 무기물 리간드 처리법을 활용하여 제조한 양자점 염료 감응형 태양전지.¹⁰

SnS_4^{4-} , SnS_6^{4-} , SnTe_4^{4-} , AsS_3^{3-} , MoS_4^{2-}) 나노입자 표면에 있는 유기물 리간드를 제거하면서 나노파티클 표면에 부착이 된다. 이러한 방법으로 나노소자 표면에 부착된 MCC는 나노입자의 분산을 도모한다. 열무게 분석(thermogravimetry analysis)결과 2~10 wt%의 MCC만으로도 충분히 나노입자의 분산을 가능하게 하는 것으로 알려져 있다.⁸

하지만, MCC 제조시 사용되는 히드라진은 독성이 매우 심하고 반응성이 커서 리간드 교환과정에서 나노입자의 성질을 크게 변화시킨다는 단점이 있다. 따라서, Na_4SnS_4 , $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6$, Na_3AsS_3 , $(\text{NH}_4)_4\text{Sn}_2\text{S}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$ 을 포함한 금속 황화합물 계열의 무기물 리간드를 사용하는 방법이 제안되어 CdS, CdSe, CdSe/ZnS, CdTe, PbS, PbTe, Au, FePt를 포함한 다양한 나노 소자의 표면처리에 이용되었다.¹⁰ 이러한 금속 황화합물 MCC는 기존 히드라진을 사용한 MCC와 다르게 반도체 나노소자의 광학적 특성을 저해하지 않는다는 장점이 있다. 실제로 황화합물 계열의 무기물 리간드 처리법을 양자점 염료 감응형 태양전지(QD-sensitized solar cells) 제조에 활용한 결과 더욱 높아진 성능이 관측되었다(그림 4). 하지만 금속 황화합물 MCCs의 경우는 유전체(dielectric) 또는 금속 산화물(metal oxide)에는 적용이 힘들기 때문에 이들을 포함하여 다양한 나노입자에 사용할 수 있는 표면처리법이 요구되었다.

따라서, 금속 산화물(e.g., Fe_3O_4 , TiO_2), 금속합금(e.g., FePt, CoPt), 유전체(e.g., NaYF_4)의 표면처리에도 사용 가능한 무기물 리간드인 nitrosonium tetrafluoroborate 과 diazonium tetrafluoroborate가 도입되었다.¹¹ 이들은 나노소자 표면에 부착이 되어있는 유기물 리간드를 탈착시키면서 BF_4^- 음이온을 나노입자 표면에 소개시켜 *N,N*-dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide(DMSO), acetonitrile를 포함한 다양한 극성 용매에 나노 입자의 분산을 가능케 한다. 물과의 높은 반응성을 지닌 NO^+ 는 많은 양의 양성자를 공급하고 따

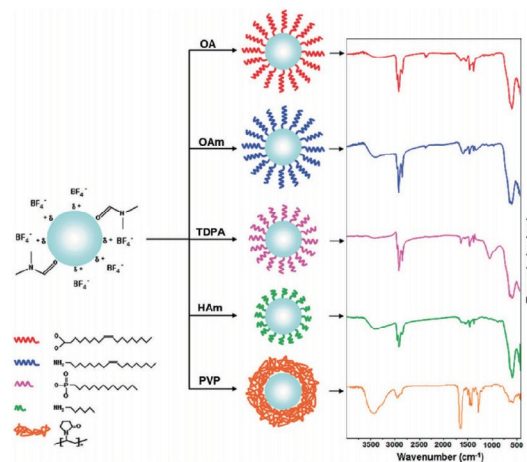


그림 5. BF_4^- 계열의 무기물을 활용한 리간드 교환.¹¹

라서 유기물 리간드의 양성자 첨가(protonation)을 통하여 리간드 교환을 촉진한다. 흥미롭게도 NOBF_4 와 HBF_4 대신 NaBF_4 가 사용되었을 경우는 유기물 리간드가 나노소자 표면에서 분리가 되지 않았고 이를 통해 프로톤 교환의 중요성을 알 수 있다. BF_4 계열의 무기물 리간드를 도입할 경우 BF_4 음이온이 나노입자 표면에 약하게 결합이 되기 때문에 가역적인 리간드 교환이 가능하고 따라서 그림 5와 같이 이차적인 리간드 교환도 가능하게 한다.

한편, 기존의 황화합물 계열의 무기물 리간드는 황이외의 외부 금속(e.g., Sn, As)을 포함하고 있어, 나노입자 표면에 가교를 형성하여 결합하는 경우 불필요한 금속원소가 종종 나노입자의 물리, 화학적 성질에 지대한 영향을 미친다. 예를 들어 $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$ 리간드는 Sn^{IV} 에서 Sn^{II} 로 변화하면서 산화환원 과정에 참여할 수 있고 이를 통해 화학적 특성에 많은 영향을 미칠 수 있다. 따라서 나노입자 구성원소 외의 외부 금속은 포함하지 않는 무기물 리간드가 소개되었다. 구체적으로 II-VI족 반도체 나노 소자의 표면처리를 하기위한 무기물 리간드로 칼코젠, hydrochalcogenides(S^{2-} , HS^- , Se^{2-} , HSe^- , Te^{2-} , HTe^-), 혼합 칼코젠(TeS_3^{2-}), OH^- , NH_2^- 등이 이용되었다.¹² 이들 중 공기중에서 안정성이 높고 친환경적이고 대량생산이 가능한 ammonium thiocyanate(NH_4SCN)는 카드뎀 칼코젠 화합물(CdS , CdSe , CdTe)과 납 칼코젠 화합물(PbS , PbSe , PbTe) 계열의 표면처리에 성공적으로 활용되었다.¹³ 특징적으로 푸리에 변환 적외선 분광학 장비(Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR))를 이용하여 다양한 종류의 나노입자 표면과 SCN의 결합상태를 분석결과 진동 주파수(vibration frequency)가 나노입자 표면의 금속의 종류에 따라 그림 6과 같이 100 cm^{-1} 정도까지 이동하는 것으로 관측되었다. 이를 통해 SCN이 나노입자 표면에 물리흡착(physisorbed)이 아닌 화학흡착(chemisorbed)라는 사실을 알 수 있다. SCN으로 나노입자 표면처리를 한 결과 전기적 상호작용이 증대되어서 실제 SCN으로 CdSe 양자점 표면을 처리하고 FET 디바이스를 제조한 결과 $1.5 \pm 0.7\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$

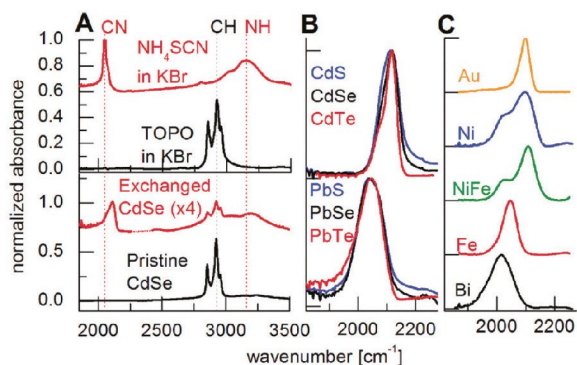


그림 6. 나노입자 표면 원소에 따른 SCN의 FTIR진동 주파수 변화.¹³

의 전자 모빌리티와 $\sim 10^6$ 의 on-off threshold($I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$)를 달성할 수 있었다.

Talapin's group에 의해 소개된 할로겐화물(e.g., NH_4I , NH_4Br , NH_4Cl , NaCl , KBr) 또는 유사할로겐화물(e.g., N_3^- , CN^-) 계열의 무기물 리간드도 그림 7과 같이 효과적으로 나노입자의 표면을 처리하는데 이용되었다.¹⁴ 칼코젠 계열의 무기물 리간드에 비해 이들은 낮은 독성, 공기와 수분에서의 화학적 안정성, 그리고 경제성 등의 많은 장점이 있다. 특징적으로, VA족 리간드(e.g., azide 리간드)는 III-V족 계열의 반도체 나노 입자에 적용시 높은 분산을 가능하게 하였고 이를 이용하여 FET디바이스($\text{N}_3\text{-InAs}$ 양자점)를 제조시 $0.16\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 의 높은 모빌리티를 달성하였다.

2.3 유기-무기 나노복합소재 합성

피리딘(pyridine) 등의 모빌리티가 우수한 리간드를 활용한 환류공정은 그 방법이 매우 단순하기 때문에 고분자와 나노파티클을 혼합하는데 널리 이용되어 왔다. 예를 들어 나노 입자(e.g., CdSe NCs)와 결합이 가능한 작용기를 가지고 있는 올리고머 리간드(e.g. pentathiophene phosphonic acid and terthiophene phosphonic acid)를 피리딘을 이용하여 우선적으로 나노 입자 표면을 처리한 후 소개하여 올리고머가 결합된 나노 입자를 준비하였다. 이렇게 합성된 oligohexylthiophene-capped CdSe NCs는 고분자와의 우수한 혼합을 보여주고 대부분의 유기용매에 분산이 가능하였다.¹⁶ 하지만, 분자량이 큰 고분자를 위와 같은 방법으로 나노 입자 표면에 리간

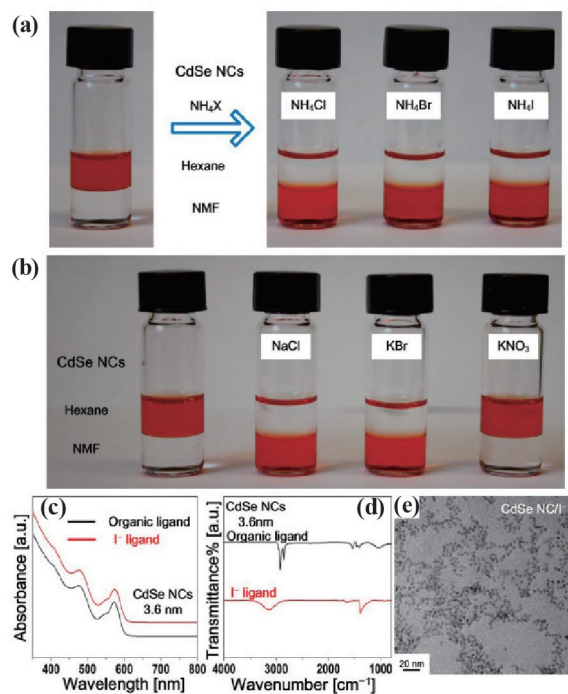


그림 7. 할로겐화물과 유사 할로겐화물을 활용한 표면처리.¹²

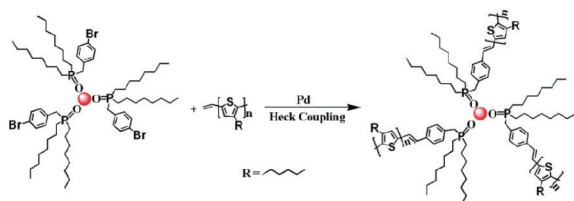


그림 8. 이작용기 리간드 환류공정을 활용한 유기-무기 나노복합소재 합성.¹⁵

드 환류 공정법으로 소개하기에는 엔트로피에서 오는 페널티 때문에 효율적이지 못하다. 따라서 이작용기 리간드(bifunctional ligands)를 활용하여 고분자를 나노 입자 표면에 부착시키는 방법이 등장하였다. 구체적으로 그림 8과 같이 피리딘을 활용하여 나노 입자 표면에 붙어있는 유기물 리간드를 제거하고 이작용기 분자 리간드를 소개한다. 그 후, 기능기가 달린 고분자를 합성하여 화학적 결합을 통하여 기능기가 부착 되어있는 나노 입자 표면에 결합시킨다.¹⁵ 이러한 방법을 활용하면 grafting density를 높일 수가 있지만, 프로세싱 과정이 두 번이라는 번거로움이 있어 경제적이지 못하다는 단점이 있다.

프로세싱을 좀 더 간소화하기 위하여 나노 입자 합성단계에서 이작용기 리간드를 표면에 부착시키는 방법이 등장하였다. 이를 이용하면 위에 언급된 두 단계의 리간드 교환을 할 필요가 없어져서 대량생산을 효율적으로 할 수 있다. 예를 들어, 그림 9와 같이 4-bromobenzyl phosphonic acid(BBPA)를 이작용기 리간드로 활용하여 BBPA가 부착된 CdTe tetrapods를 직접 합성하고 이를 기능기가 달린 고분자와 결합하여 P3HT-CdTe tetrapod nanocomposites을 합성하였다. 투과형 전자현미경 측정결과 고분자가 부착된 나노 입자가 고분자 매트릭스에 균일하게 분산되어 있었다.¹⁷

한편, 좀더 효율적으로 유기-무기 나노 복합소재를 준비하기 위하여 고분자 매트릭스에서 나노 입자 성장시키는 기술인 *in-situ* 합성법이 등장하였다. 예를 들어, Dayal 등은 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 매트릭스 안에서 CdSe NCs를 성장시켰다.¹⁸ 구체적으로 CdSe의 cadmium precursors를 P3HT가 용해될 수 있는 용매에 녹인 후 Se를 hot-injection의 방법으로 투입시켜 나노 입자의 성장을 개시하여 P3HT/CdSe NCs 나노복합소재를 one-pot으로 합성하였다. 흥미롭게도 고분자와 나노 입자의 상호작용(interaction)을 이용하여 *in-situ* 방법으로 1차원 구조의 나노입자를 고분자 매트릭스에서 성장시키는 방법도 등장하였다.¹⁹ 일차원 CdS 나노 로드를 P3HT 고분자 매트릭스에서 성장을 시킨 보고서에 따르면 Cd^{2+} 와 P3HT의 S의 약한 결합을 통하여 1차원 구조의 CdS 입자의 성장을 촉진시킨다고 한다. 하지만, 위와 같은 방법으로 합성된 유기/무기 나노 복합소재는 다음과 같은 단점이 있다. 첫째로 나노 입자의 모양을 제어하기가 매우 힘들고, 둘째로 고

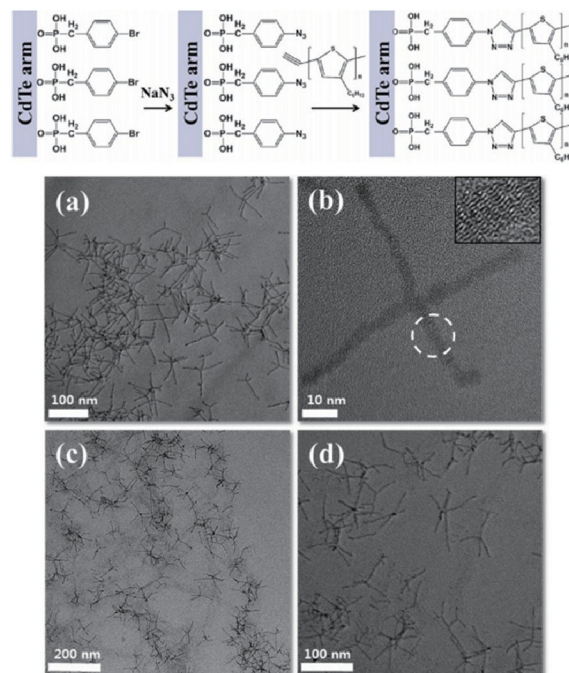


그림 9. 나노입자 합성 과정에서 이작용기 리간드를 직접 활용한 유기-무기 나노복합소재 합성.¹⁷

분자와 나노 입자간의 화학적 결합이 없어 colloidal stability가 낮아 재가공시 상분리를 초래하며, 셋째로 리간드 없이 합성된 나노 입자의 표면에 dangling bond가 존재하게 되는데 이들이 exciton의 재결합을 촉진시켜 광전자 디바이스에 활용할 경우 성능이 저하된다는 단점이 있다.

따라서, *in-situ*의 장점을 극대화하면서 위에 언급된 단점을 해결하기 위한 고분자가 결합된 전구체(precursors)를 사용하여 유기-무기 나노복합소재를 합성하는 새로운 방법이 도입되었다.²⁰ 구체적으로 나노 입자용 전구체에 고분자를 결합을 시켜 고분자가 결합된 전구체를 준비하고 이를 이용하여 나노 입자를 합성하게 되면 고분자가 부착된 나노 입자를 합성을 할 수 있다. 따라서, 이렇게 준비된 유기-무기 나노복합소재는 유기물과 무기물이 화학적으로 결합이 되어있어서 나노 입자의 고분자 매트릭스에서의 분산이 매우 좋다고 알려져 있다.

3. 결론

다기능성 유기-무기 하이브리드 나노 복합재료는 최근 바 이오 이미징, 센서, 발광다이오드, 레이저, 및 태양전지를 포함한 광전자 응용 분야에서 최근 많은 수요가 예상되고 있다. 특히, 반도체 나노 입자 합성법의 비약적인 발전으로 말미암아 다양한 모양의 나노 입자 제조가 가능하여 유기-무기 나노 복합재료 또한 다양한 모양과 새로운 특성을 가진 소재로 발전가능성이 무궁무진하다. 따라서 나노 입자 표면처리기

술과 유기-무기 나노 복합소재 합성법에 대한 더 많은 노력과 이해가 필요하고 이를 통해 최첨단 하이브리드 소재 개발을 가능하게 할 것이다.

참고문헌

1. V. L. Colvin, M. C. Schlamp and A. P. Alivisatos, *Nature*, **370**, 354 (1994).
2. S. Ren, L.-Y. Chang, S.-K. Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulović, M. Bawendi, and S. Gradečak, *Nano Lett.*, **11**, 3998 (2002).
3. C. Querner, A. Benedetto, R. Demadrille, P. Rannou, and P. Reiss, *Chem. Mater.*, **18**, 4817 (2006).
4. M. L. H. Green and G. Parkin, *J. Chem. Educ.*, **91**, 807 (2014).
5. N. C. Anderson, M. P. Hendricks, J. J. Choi, and J. S. Owen, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 18536 (2013).
6. J. S. Owen, J. Park, P.-E. Trudeau, and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12279 (2008).
7. N. C. Anderson and J. S. Owen, *Chem. Mater.*, **25**, 69 (2013).
8. M. V. Kovalenko, M. Scheele, and D. V. Talapin, *Science*, **324**, 1417 (2009).
9. S. Choi, H. Jin and S. Kim, *The J. Phys. Chem. C*, **118**, 17019 (2014).
10. Z. Ren, J. Yu, Z. Pan, J. Wang, and X. Zhong, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 18936 (2017).
11. A. Dong, X. Ye, J. Chen, Y. Kang, T. Gordon, J. M. Kikkawa, and C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 998 (2011).
12. A. Nag, M. V. Kovalenko, J.-S. Lee, W. Liu, B. Spokoyny, and D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 10612 (2011).
13. A. T. Fafarman, W.-k. Koh, B. T. Diroll, D. K. Kim, D.-K. Ko, S. J. Oh, X. Ye, V. Doan-Nguyen, M. R. Crump, D. C. Reifsnyder, C. B. Murray, and C. R. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 15753 (2011).
14. H. Zhang, J. Jang, W. Liu, and D. V. Talapin, *ACS Nano*, **8**, 7359 (2014).
15. J. Xu, J. Wang, M. Mitchell, P. Mukherjee, M. Jeffries-El, J. W. Petrich, and Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12828 (2007).
16. Q. Zhang, T. P. Russell, and T. Emrick, *Chem. Mater.*, **19**, 3712 (2007).
17. J. Jung, X. Pang, C. Feng, and Z. Lin, *Langmuir*, **29**, 8086 (2013).
18. S. Dayal, N. Kopidakis, D. C. Olson, D. S. Ginley, and G. Rumbles, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 17726 (2009).
19. H.-C. Liao, S.-Y. Chen, and D.-M. Liu, *Macromolecules*, **42**, 6558 (2009).
20. J. Jung, Y. J. Yoon, and Z. Lin, *Nanoscale*, **8**, 16520 (2016).