Polymer(Korea) Vol. 23, No. 2, pp 299-304 (1999)

새로운 가용성 전기변색 고분자 : Poly[1,4-bis(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl)-2,4-dialkoxybenzene]

이영관† · 손용근* · J. R. Reynolds**

성균관대학교 화학공학과, *화학과, **플로리다 대학교 화학과

(1998년 9월 10일 접수)

A Novel Soluble Electrochromic Polymer : Poly[1,4-bis(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl)-2,4-dialkoxybenzene]

Youngkwan Lee†, Yongkeun Son*, and J. R. Reynolds**

*Department of Chemical Engineering, *Department of Chemistry,*

SungKyunKwan University, Suwon 440-746, Korea

***Department of Chemistry & Center for Macromolecular Science & Engineering,*

University of Florida, Gainesville FL 32611, USA

†*e-mail : yklee@yurim.skku.ac.kr*

(Received September 10, 1998)

요 약 : 새로운 구조의 전기변색 고분자인 poly[1,4-bis(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl)-2,4-dialkoxybenzene] (PBEDT)을 합성하였다. 유기용매에의 가용성을 증진시키기 위하여 단량체의 구조에 가지형의 알킬사슬을 치환하였다. PBEDT는 화학적으로 또는 전기화학적으로 쉽게 중합되었으며 클로로포름이나 THF 등의 일반 유기용매에 잘 용해되었다. PBEDT를 전기화학적으로 산화/환원시 *in-situ* UV-Vis 스펙트럼을 관찰한 결과, 초기의 낮은 전위에서는 550 nm 영역의 흡수만이 나타났으며 주사전압이 증가하여 고분자 필름의 산화가 진행됨에 따라 이 흡수띠의 세기는 점차로 감소하는 동시에 800 nm 영역의 흡수띠의 세기가 증가함을 관찰할 수 있었다.

ABSTRACT : A novel electrochromic polymer, poly[1,4-bis(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl)-2,4-dialkoxybenzene] (PBEDT) was synthesized. A branched alkyl chain was substituted into monomer structure in order to enhance the solubility. PBEDT was synthesized by chemical or electrochemical polymerization, and a resulting polymer was highly soluble in organic solvents such as chloroform and THF. During cyclic voltammetry of the polymer film, the *in-situ* UV-Vis spectra were observed. The absorption band at 550 nm region was observed at low potential. As the polymer was oxidized by the positive scan of potential, this band decreased gradually and a new absorption band at 800 nm appeared.

Keywords: electrochromic, poly[1,4-bis(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl)-2,4-dialkoxybenzene].

서 론

공액이중결합을 포함하는 poly(*p*-phenylene)이나 polythiophene 등은 산화상태에서 전기전도성을 나타내는 고분자로서, 이들의 화학구조는 다양한 치환체에 의하여 쉽게 변형이 가능하며 이에 따른 전기적인 성질과 분광학적인 특성이 변하기 때문에 많은 관심을 끌어왔다. 이들의 구조에 긴 알킬 사슬이 치환되면 유기용매에 가용성이 부여되며, 산화/환원의 상태가 변할 때 이온전달 속도가 상승되기도 한다.[1-5] 알콕시 치환체는 HOMO의 에너지 준위를 상승시켜 결과적으로 밴드갭을 작게하는 역할을 한다. 따라서 단

량체나 고분자의 산화 전위가 낮아지게 되어 보다 온화한 조건에서 산화중합을 유도할 수 있어 중합시 발생할 수 있는 여러 가지 부반응을 억제할 수 있다.[6-8]

Thiophene 단량체의 3, 4번 위치에 치환체가 존재하면, 중합시 *β*-coupling 반응을 억제할 수 있는 장점이 있다.[9,10] 다양한 구조의 치환체가 소개된 바 있는데, dialkyl기는 심각한 입체장애효과를 유발하여 공액구조을 파괴하고,[11] alkoxy기는 입체장애효과는 감소되지만, 긴 사슬의 경우에는 이들 간의 반발력으로 인하여 낮은 전기전도도를 나타내며,[12] dialkoxy기를 포함하는 단량체는 산화중합에 대한 반응성이 거의 없는 것으로 알려져 있다.[9] 이와같은 단점을 해결하기 위하여, Bayer사에서는 3, 4번 위치에 ethylenedioxy 그룹이 고리의 형태로 치환된 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)이라는 새로운 전도성 고분자의 단량체를 소개하였는데, 이는 alkoxy기에 의한 전자공여효과로 낮은 산화 전위에서 쉽게 중합이 될 수 있다. 이 alkoxy기는 입체장애 효과 또한 제거할 수 있어 높은 전기전도도를 나타낼 수 있는 장점을 보유하고 있다.[13,14] EDOT는 화학적으로나 전기화학적인 방법으로 쉽게 중합이 되며, polythiophene보다 낮은 밴드갭 (1.6 eV)을 나타내고, 산화되었을 때 투명한 전도체를 형성하지만 환원이 되면 짙은 푸른색을 띄는 전기변색 성질을 나타낸다. 이들의 전기변색 특성을 보다 다양하게 하기 위하여 여러가지 치환체를 이용하여 화학적인 구조를 변형하는 연구들이 수행되어 왔다.[15-17]

고분자의 구조에 bithiophene과 phenylene기를 동시에 보유하면, 합성과정에서 phenylene의 치환체의 구조를 쉽게 변형할 수 있기 때문에 고분자의 밴드갭을 다양하게 조절할 수 있으며 따라서 이들의 광전성질 (optoelectronic properties)을 쉽게 조절할 수 있다. 이와 같은 관점에서, 본 연구에서는 EDOT와 phenylene을 기본 구조로 하는 새로운 구조의 전기변색 소자용 고분자를 합성하고자 하였다. 이러한 고분자의 일반 유기 용매에 대한 용해도를 높이기 위하여 phenylene의 2, 5번 위치에 alkoxy기를 치환하였으며, 1, 4번 위치에 EDOT를 도입하여 bis (EDOT)arylene 형태의 새로운 단량체를 합성하였다. 이들을 화학적인 방법과 전기화학적인 방법으로 중합하였으며 고분자의 산화/환원에 따른 분광학적 특성을 관찰하였다.

실 험

재 료. Ethylenedioxythiophene (EDOT)은 Bayer사로부터 구입하였으며 감압 증류하여 사용하였다. 2-Ethylhexylbromide, hydroquinone, bromine, *n*-butyl lithium, $ZnCl_2$, tetrakis (triphenyl phosphine) 등은 Aldrich사의 시약을 정제하지 않고 사용하였다. 클로로포름, THF, methylene chloride, acetonitrile, *iso*-propanol 등의 용매와 ammonium hydroxide, potassium hydroxide, hydrochloric acid, glacial acetic acid 등은 Fisher사의 일급시약을 정제 과정없이 사용하였다. 전기화학 분석용 전극은 작업전극으로는 0.9×5 cm^2 크기의 삼성코닝사의 indium tin oxide (ITO) (표면저항 : 7 Ω/□)를 이용하였으며, 상대전극으로는 동일한 크기의 백금판을 이용하였으며 Ag/AgCl (포화 KCl용액) 기준전극 (직경 2 mm)을 사용하였다.

구조 분석. 단량체의 구조 분석은 Gemini 300 FT NMR을 이용하였다. 전기전도도는 Keithley사의 236 source measure unit를 사용하여 4 probe method로 상온에서 측정하였다. 분자량은 Waters사의 HPLC-500 (515 HPLC pump, 717 plus autosampler, 2487 dual *λ* absorbance detector 장착)을 이용하였다. 전기화학 특성은 BAS 100/W electrochemical analyzer를 사용하였으며, *in-situ* UV-Vis 흡수 스펙트럼은 HP 8453 diode array spectrophotometer를 이용하였다.

단량체 합성.

1,4-Dibromo-2,5-dihydroxybenzene (DBDHB): 교반장치가 부착된 2 L 둥근 플라스크에 110.1 g (1 mol)의 hydroquinone을 500 mL의 초산과 함께 500 mL methylene chloride를 넣은 후 알곤기류 하에서 환류시켰다. 336 g (2.1 mol)의 bromine을 100 mL의 CH_2Cl_2에 희석하여 addition funnel을 이용하여 약 2시간동안 서서히 첨가하였다. 이어 약 10시간동안 반응 후 흰색의 침전물은 여과하여 *i*-propanol으로부터 재결정하여 흰색의 결정 DBDHB를 44%의 수율로 얻었다. ^1H NMR (ppm) : 9.94, 7.03.

1,4-Dibromo-2,5-diethylhexoxybenzene (BEHOB): 0.05 mol의 DBDHB를 (13.4 g) 알곤기류 하에서 50 mL의 ethanol에 녹인 후 KOH/ethanol 용액 (6.36 g KOH/50 mL EtOH)을 한 방울씩 서서히 첨가하여 약 2시간동안 반응시켰다. 이 용액에 2-ethylhexylbromide/ethanol 용액 (23.18 g/25 mL)을 서서히 첨가한 후 50 ℃에서 24시간동안 반응시켰다. 반응을 종료하기 위하여 약 100 mL의 물을 첨가하였으며 methylene chloride를 이용하여 추출하여 진한 갈색의 액체를 얻었다. 이를 감압 증류하여 노란색의 점성 액체 BEHOB를 77%의 수율로 얻었다. ^{13}C NMR (ppm) : 150.3, 118.2, 111.2, 72.4, 39.8, 30.8, 29.2, 22.8, 22.6, 14.1, 10.6.

1,4-Bis[2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl]-2,4-diethylhexoxybenzene (Bis-EDTB): *n*-Butyl lithium 0.68 g (0.0283 mol)을 EDOT/THF (0.02764 mol/30 mL) 용액에 -78 ℃에서 알곤환류 하에서 서서히 첨가하였으며 1시간동안 반응을 하여 노란색의 용액을 얻었다. 이렇게 얻어진 lithium이 치환된 EDOT 용액은 공기와의 접촉을 피할 수 있도록 알곤을 이용한 canula 방법으로 $ZnCl_2$/THF (0.0283 mol/30 mL) 용액으로 서서히 이동시킨 후 1시간동안 반응시켰다. 이어 EDOT-$ZnCl_2$ 용액을 0.04 g (3.6 10^{-5} mol)의 $Pd(Ph_3)_4$ 촉매를 첨가한 BEHOB의 혼합액에 서서히 가한 후 50 ℃에서 약 72시간동안 반응하였다. 반응 후 상온으로 온도를 내리고 1.5 mol의 HCl 수용액을 첨가하여 반응을 종료하였다. 이 반응 혼합물은 toluene을 이용하여 유기층을 추출하였으며 추출액은 $NaHCO_3$ 수용액과 증류수를 이용하여 여러번 세척하였다. Toluene 추출 용액은 무수마그네슘으로 건조시킨 후 용매를 제거하였으며 toluene/ethanol 혼합용액에서 재결정하여 노란색의 결정 Bis-EDTB를 47%의 수율로 얻었다. ^{13}C NMR (ppm) : 149.2, 141.1, 138.4, 120.8, 113.6, 113.5, 99.3, 72, 64.8, 64.3, 39.5, 30.6, 29.1, 23.9, 23.1, 14,1, 11,1.

고분자의 화학적 합성. Bis-EDTB를 클로로포름에 녹인 용액에 (6.88 10^{-4} mol/15 mL) $FeCl_3$/클로로포름 용액 (2.75 10^{-3} mol/5 mL)을 서서히 첨가하여 중합을 유도였다. 검은색의 혼합액은 알곤환류 하에서 24시간동안 반응하였으며 메탄올을 첨가하여 반응을 종료하였다. 검은색의 분말은 여과하여 메탄올과 증류수로 수회 세척하였으며 이어 클로로포름에 분산시킨후 NH_4OH를 조금씩 첨가하여 환원시키고 용매를 증발시켜 용해도와 분자량등을 측정하였다.

고분자의 전기화학적 합성. 고분자 합성을 위하여 전해액은 acetonitrile과 methylene chloride를 98:2로 섞은 혼합용매를 이용하여 0.1 M의 $N(Et)_4^+ ClO_4^-$ 용액을 제조하였고 여기에 단량체인 Bis-EDTB를 0.01 M 농도로 용해하여 중합 전해액으로 사용하였다. 모든 전해액은 알곤을 5분간 환류시킨 후 사용하였다. 전해 중합을 위하여 작업전극인 ITO 전극에 -0.3~0.8 V의 순환전압을 50 mV/sec의 순환 속도로 하여 지속적으로 가하였다.

합성된 고분자의 전기화학적 특성. 합성된 고분자의 산화/환원 변환에 따른 전기화학적 성질을 조사하기 위하여 이 고분자 필름이 도포된 ITO 전극을 용매로 세척한 후 전해액에 넣고 외부 인가 전압을 -0.1~0.6 V 범위로 하여 순환전압전류 곡선을 얻었다. 이때 매 100 mV의 전압 변화 때마다 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

결과 및 고찰

단량체의 합성. 단량체 합성에 대한 전체적인 경로를 Fig. 1에 나타내었다. DBDHB (화합물 A)는 hydroquinone과 bromine을 CH_2Cl_2/CH_3COOH 용액상에서 반응시켜 얻었다. BEHOB (화합물 B)는 2-ethylhexylbromide과 DBDHB의 dipotassium 염을 이용하여 Williamson ether synthesis 방법으로 합성하였다. 고분자 합성시 사용된 단량체인 Bis-EDTB (화합물 C)의 합성은 EDOT를 buthyl lithium과 반응시킨 후 $ZnCl_2$와 반응시켜 ZnCl-EDOT를 먼저 합성하고, 이를 tetrakis (triphenyl phosphine) 촉매를 이용하여 BEHOB와 coupling 반응을 유도하였다. Bis-EDTB는 노란색의 결정으로 약 47%의 수율로 얻어졌다. Bis-EDTB의 ^1H과 ^{13}C NMR을 Fig. 2에 나타내었다.

고분자의 화학적 합성. 고분자의 화학적 합성은 $FeCl_3$를 산화제로 이용하여 클로로포름 용매에서 산화 중합하였으며 중합 후 정제과정을 거친 후 NH_4-OH를 이용하여 클로로포름 용액에서 환원시키면 형광빛의 오렌지색으로 변색되며 전량 용해되었

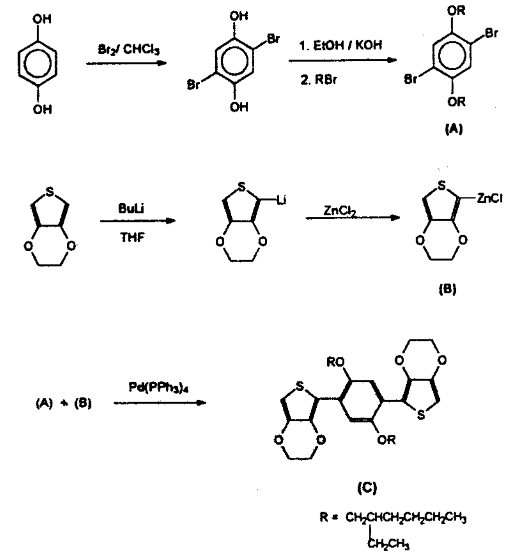

Figure 1. Synthetic schemes for Bis-EDTB.

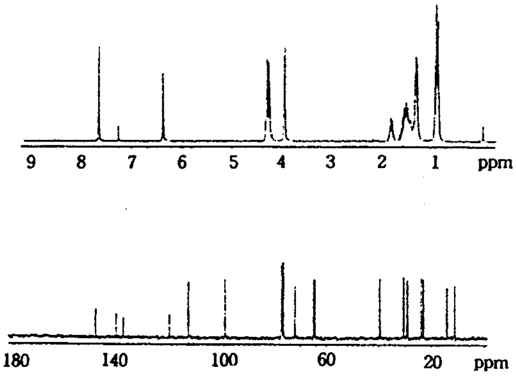

Figure 2. ^{1}H and ^{13}C NMR spectra of Bis-EDTB.

다. 일반적으로 단량체의 alkoxy 치환체의 크기가 너무 작으면 가용화 작용을 하는 alkyl 사슬이 너무 짧기 때문에 용해도가 낮으며, 또한 너무 길 경우에는 긴 사슬이 결정을 형성할 수 있기 때문에 용해도가 저하되는 현상이 발생한다.[17,18] 본 연구에서 선택한 2-ethylhexoxy치환기는 적당한 길이의 가지형의 alkyl 사슬 이므로 우수한 용해도를 보유하는 것으로 나타났다.

고분자의 전기화학적 합성. Bis-EDTB 단량체를 전기화학적으로 합성하는데 있어서 전해질은 tetraethylammonium phosphate (TEAP)를 이용하였으며, 용매는 acetonitrile과 methylene chloride를 부피비로 92 : 8로 혼합한 용액을 이용하였다. 전해질을 반응 용기에 채우고 전극이 장착된 셀을 UV-Vis 분광계에 설치한 후 중합을 위하여 작업전극의 외부 인가 전압을 -300∼800 mV로 하여 50 mV/s의 속도로 수회 순환시킬 때 얻어진 순환전압전류 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 첫 번째 전압순환에서 작업전극의 전위가 700 mV가 되면 급격한 산화전류의 상승이 나타나고, 잠시 후 전압주사의 방향이 바뀜에 따라 증가되었던 전류의 급격한 감소가 일어나며 이후 환원전류 피크가 400 mV와 100 mV 부근에서 나타난다. 두 번째의 순환에서는 첫 번째에 나타나지 않았던 산화전류 피크가 400 mV에서, 환원전류의 피크는 같은 곳에서 나타난다. 이후의 전압순환에서는 전류곡선의 모습은 같지만 피크의 크기가 전압순환 회수에 따라 점진적으로 증가하는 것으로 나타난다. 이는 전기화학적인 산화 반응시 700 mV 이상의 높은 산화전위에서 단량체가 산화되며 역방향 전압주사에 따른 환원시는 전극위에 형성된 고분자의 환원전류가 관찰되며 두 번째의 순환에서는 앞서 환원되었던 고분자의 산화전류 피크가 처음보다는 낮은 약 400 mV에서 관찰되었다. 이는 단량체가 고분자의 형태로 중합이 되어, 이들이 보다 낮은 산화전위에서 산화되는 것을 의미한다. 이후 계속되는 전압순환에 따라 전극위에 형성된 고분자 필름의 두께가 점진적으로 증가하며, 따라서 이것의 산화/환원 전류값과 전하량도 지속적으로 증가되고 있음을 알 수 있다.

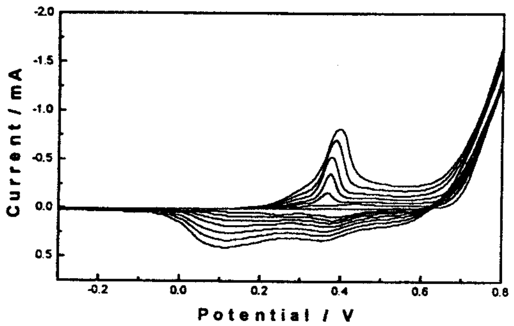

Figure 3. Repeated potential scanning electropolymerization of Bis-EDTB (Potential ; V vs. Ag/AgCl).

고분자 필름의 전기화학적 분광특성. 전극위에 형성된 고분자 필름의 분광전기화학 특성을 조사하기 위하여 위에서 얻은 고분자가 도포된 ITO 전극을 이

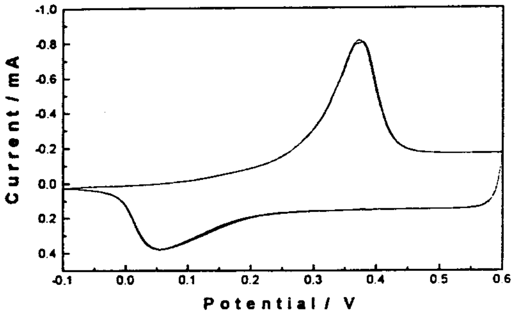

Figure 4. Cyclic voltammograms of PBEDT (Potential; V vs. Ag/AgCl).

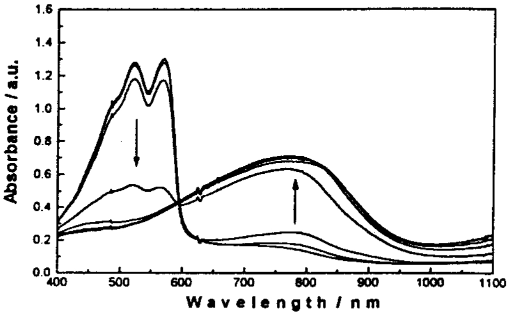

Figure 5. Optoelectrochemical analysis of PBEDT.

용하여 순환전압전류 곡선과 *in-situ* UV-Vis 흡수 스펙트럼을 주사 전압의 함수로 얻었으며 이를 Fig. 4와 5에 각각 나타내었다. Fig. 4의 순환전류전압 곡선은 50 mV/s의 순환속도로 하여 전압주사의 범위를 -100~600 mV 사이로 제한하였다. 이는 단량체가 없는 전해질에서 주사 전압이 매우 높아지면 고분자의 과산화 반응으로 인하여 고분자 산화/환원 반응의 가역성이 퇴화될 수 있기 때문이다. 이 순환전류전압 곡선은 산화시 400 mV에서 산화전류 피크를 나타내며, 환원시 약 100 mV 영역에서 환원전류 피크를 나타내고 있다. 이를 Fig. 3과 비교하면 400 mV 영역의 피크가 사라졌음을 알 수 있다. 따라서 Fig. 3에서 환원시 나타난 400 mV 영역의 피크는 고분자 필름속에 포함된 저분자량의 산화된 단량체 또는 올리고머 등이 환원되기 때문인 것으로 예측할 수 있다.

Fig. 5의 UV-Vis 흡수스펙트럼은 주사 전압이 -100 mV로부터 600 mV까지의 범위에서 50 mV/s의 속도로 주사할 때 매 100 mV 증가할 때 마다 얻어진 것이다. 초기의 낮은 전위에서는 550 nm 영역의 흡수 밴드만이 나타나며 주사 전압이 증가하여 고분자 필름의 산화가 진행됨에 따라 이 밴드는 점차로 감소하며 동시에 800 nm 영역의 밴드가 증가함을 관찰할 수 있다. 이때 600 nm 이하의 흡수 밴드가 몇 개의 진동분해 피크를 나타내는 것으로 보아 이 고분자는 일정한 구조로 형성된 것으로 사료된다.[19] 전압 주사의 초창기에는 500-600 nm 밴드의 감소 속도나 800 nm 밴드의 증가추세는 매우 느리게 나타나지만 주사되는 전압이 300~500 mV의 영역에서 급격하게 변화하며, 600 nm에서 뚜렷한 등흡수점 (isosbestic point)이 나타나고 있다. 이로 미루어 보아 전체적인 산화반응은 주어진 전위주사 범위에서 고분자 내의 한가지 환원종이 한가지의 산화종으로 바뀌어 가고 있음을 알 수 있다. 이 밴드로부터 얻은 고분자의 에너지 밴드갭은 1.98 eV로 계산된다.

이 고분자의 가공에 따른 특성 변화를 조사하기 위하여 전극위에 형성된 필름을 환원상태로 조절한 후 methylene chloride 용매에 용해시켜 이 고분자의 용액을 얻었다. 분홍색의 환원된 고분자는 할로겐화 용매에 쉽게 용해되며, 이 오렌지색의 용액을 다시 ITO 전극에 spin-cast한 후 위와 같은 방법으로 분광전기화학 성질을 측정하였으며, 동일한 분광학적 특성을 관찰하였다. 또한 화학적으로 합성한 고분자를 환원하여 용매에 녹인 후 ITO전극에 도포하여 동일한 실험을 행하여도 동일한 분광전기화학적 성질을 관찰할 수 있었다. 이와같은 특성으로부터, 화학적인 방법이나 전기화학적인 방법으로 중합한 Bis-EDTB의 중합체는 가공 후에도 고분자 필름의 가역적인 산화/환원 성질과 분광학적 특성이 변함없이 나타나는 것을 알 수 있으며, 따라서 이 고분자가 매우 안정하며 가공성 또한 뛰어난 것으로 판명되었다.

결 론

1. EDOT와 치환된 phenylene기를 이용하여 새로운 구조의 전도성 고분자 단량체인 Bis-EDTB를 합성하였다.

2. Bis-EDTB는 화학적으로나 전기화학적으로 쉽게 중합이 일어나며 얻어진 고분자는 환원상태에서 할로겐화 용매에 잘 용해되었다.

3. 전기화학적으로 중합된 고분자 필름의 순환전류전압 곡선은 산화시 400 mV에서, 환원시 약 100 mV 영역에서 피크를 나타내었다.

4. 고분자 필름의 산화/환원에 따른 *in-situ* UV-Vis 흡수 스펙트럼을 관찰한 결과, 환원시에는 520과 570 nm 영역에서, 산화시에는 800 nm 영역에서 흡수가 일어나는 전기변색 성질을 관찰하였다. 이때 얻어진 에너지 밴드갭은 1.98 eV이었다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 과학재단의 핵심전문 연구 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Rehan, A. Schluter, G. Wegner, and W. Feast, *Polymer*, **30**, 1060 (1989).
2. M. Sato, S. Tanaka, and K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 873 (1986).
3. R. Elsenbaumer, K. Jen, G. Miller, and L. Shacklette, *Synth. Met.*, **18**, 277 (1989).
4. R. Souto-Maior and F. Wudl, *Synth. Met.*, **C281**, 28 (1989).
5. J. Reynolds, A. Katriaztky, P. Balanda, R. Musgrave, J. Soloducho, G. Sotzing, and B. Sankaran, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Mater. Sci. Eng.*, **72**, 393 (1995).
6. J. Reynolds, A. Child, K. Nayak, and D. Marynick, *Macromolecules*, **24**, 678 (1991).
7. J. Ruiz, J. Dharia, J. Reynolds, and L. Buckley, *Macromolecules*, **25**, 849 (1992).
8. A. Child, B. Sankaran, F. Lamat, and J. Reynolds, *Macromolecules*, **28**, 6517 (1995).
9. F. Jonas and G. Heywang, *Electrochim. Acta*, **39**(8), 1345 (1994).
10. T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1503 (1983).
11. F. Roncali, F. Ganier, R. Garceau, and M. Lemaire, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1500 (1987).
12. M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, and F. Jonas, *J. Electroanal. Chem.*, **369**, 87 (1994).
13. F. Jonas, G. Heywang, W. Schraldtberg, J. Heinze, and M. Dietrich, U. S. Patent 5035926 (1991).
14. G. Heywang and F. Jonas, *Adv. Mater.*, **4**, 116 (1992).
15. G. Sotzing and J. Reynolds, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 703 (1995).
16. H. Cheng and R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1451 (1995).
17. J. A. Irvin and J. R. Reynolds, *Polymer*, **39**, 2339 (1998).
18. J. A. Irvin, Y. Lee, and J. R. Reynolds, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **38**(2), 317 (1997).
19. B. Sankaran and J. R. Reymolds, *Macromolecules*, **30**, 2582 (1997).