

유기태양전지 저비용 광활성층 재료의 개발 동향

김소영^{1,2} · 이원호^{1,2†}

¹국립금오공과대학교 고분자공학과

²국립금오공과대학교 에너지공학융합전공

(2024년 01월 12일 접수, 2024년 02월 24일 수정, 2024년 02월 27일 채택)

Research Trends in Low-Cost Photoactive Layer Materials for Organic Solar Cells

Soyoung Kim^{1,2}, Wonho Lee^{1,2†}

¹Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
Gumi 39177, Republic of Korea

²Department of Energy Engineering Convergence, Kumoh National Institute of Technology,
Gumi 39177, Republic of Korea

(Received January 12, 2024, Revised February 24, 2024; Accepted February 27, 2024)

요약: 유기태양전지(Organic photovoltaics, OPV)는 기계적 유연성, 경량, 반투명성, 낮은 제조 비용 등 여러 가지 고유한 특성을 지니고 있어 차세대 신재생 에너지원으로 큰 잠재력을 보여 왔다. 최근 분자구조 및 소자 엔지니어링의 발전으로 19% 이상의 높은 효율을 달성했다. 그러나 이러한 높은 효율을 갖춘 광활성층 물질들은 복잡한 구조로 인해 합성 과정이 복잡하며 제조비용이 높아 상용화에 어려움이 있다. 이 문제를 해결하기 위해 간단한 구조를 갖는 저비용 광활성층 물질들에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 본 논문에서는 이러한 낮은 비용의 광활성층 물질 및 이를 합성하기 위한 전략들에 대해 소개한다.

Abstract: Organic photovoltaics (OPVs) have shown great potential as a new generation of energy harvesters because they possess many unique properties, including mechanical flexibility, lightweight, semi-transparency, and low-fabrication costs. Recent advancements in molecular structure and device engineering have led to achieving power conversion efficiency (PCE) exceeding 19%. However, these highly efficient active layer materials have been hampered in their commercialization by complex synthesis steps that result in high manufacturing costs. To address this issue, research is actively underway on low-cost active layer materials with simple structures. This paper introduces such cost-effective active layer materials and strategies for their synthesis.

Keywords: Organic solar cells (OSCs), Conjugated polymers, Non-fullerene acceptors, Cost effective active materials

† Corresponding author: Wonho Lee (1holee@kumoh.ac.kr)

1. 서론

최근 몇 년 동안 유기태양전지(Organic photovoltaics, OPVs)는 재생에너지 계열의 중요한 구성원으로 빠르게 발전하고 있으며, 경량, 유연성, 저비용 용액 공정의 장점과 실내 및 반투명 소자 응용으로 인해 밝은 전망을 보이고 있다. 지난 20년 동안 분자구조 디자인, 소자 엔지니어링 및 소자 물리학적 측면에서 유기태양전지의 전력변환 효율(Power conversion efficiency, PCE)을 향상시키기 위해 많은 노력이 이루어져 왔다. 그 결과 상당한 발전으로 인해 단일 접합 유기태양전지의 PCE는 19% 이상으로 획기적으로 향상되었다[1,2]. 이는 상용화 기준으로 간주되는 벤치마크 PCE인 15%를 초과했으며 무기물 및 하이브리드 태양전지와는 격차를 점점 좁혀가고 있다[3].

유기태양전지의 PCE가 상용화 수준에 근접함에 따라서, 물질 비용, 대면적 생산, 장기 안정성 등과 관련된 상용화를 위한 근본적인 문제가 점점 더 주목받고 있다[4-6]. 실제 유기태양전지가 상용화되기 위해서는 장기 안정성과 더불어 생산 비용을 낮추는 것이 가장 중요한 요소이다[7,8]. 그러나 현재 대부분의 고성능 광활성 물질은 복잡하고 긴 합성 단계로 인해 상용화의 어려움을 겪고 있다. 예를 들어 PM6, D18, Y6 그리고 이들의 유도체 등의 고성능 물질들의 합성은 일반적으로 산업 원료에서 15단계 이상을 필요로 하여 총 수율이 낮기 때문에 상업적 요구 사항을 충족하지 못한다[9-11]. 이에 따라, 최근 몇 년간 유기태양전지 연구는 고성능과 경제성 사이의 균형을 찾는 것에 초점을 두고 꾸준히 발전해왔다. 고분자 도너의 경우, 구조적 단순함 때문에 특히 P3HT (polythiophene, PT) 고분자 도너에 대한 관심이 높아졌다[29]. 그러나 높은 highest occupied molecular orbital (HOMO) level과 non-fullerene acceptor (NFA)와의 호환성 문제로 인해 성능이 낮게 나타났다. 이 문제를 해결하기 위해, 연구자들은 PT 기반 고분자 도너에 전자 당기는 그룹(electron withdrawing groups, EWGs)을 도입하여 HOMO level을 낮추고, 분자 내 비공유 상호작용(intramolecular non-covalent interaction)을 통해 NFA와의 호환성을 최적화함으로써 성능을 크게 향상시킨 새로운 유도체들을 개발했다[29]. 이러한 개발 덕분에, binary 소자에서는 전력변환효율이 10%를 넘고, ternary 소자에서는 19% 이상에 도달하는 성과를 보고하고 있다[42,43]. 엑셉터 분야에서도 비슷한 진보가 이루어지고 있다. 복잡한 합성 과정이 필요한 fused 백본 대신, non-fused 백본 구조를 가진 non-fused ring electron acceptors (NFREAs)와 같은 다양한 엑셉터들이 개발되었다[44]. NFREAs에서 단일 결합(single bond)으로 인한 분자 간의 뒤틀림 문제가 발생했으나, 분자 내 비공유 상호작용 도입과 큰 입체 장애(steric hindrance)를 가진 결사슬(side chain) 도입 전략을 통해 이 문제를 개선했다[45]. 이러한 전략들을 통해 엑셉터들의 제조 과정을

단순화하고, 비용을 줄이며, 광흡수와 전자 수송 능력을 극대화하여 유기태양전지의 성능을 향상시켰다. 최근에는 이러한 엑셉터들을 사용한 유기 태양 전지가 PCE 15%를 초과하는 결과를 달성하며 주목받고 있다[57]. 이러한 연구 발전은 유기태양전지 기술의 상업적 적용을 가속화할 뿐만 아니라, 효율과 비용 측면에서의 이점을 통해 유기태양전지가 지속 가능한 에너지 해결책으로서의 역할을 더욱 강화할 것으로 기대된다. 이와 같은 연구 동향과 성과는 유기태양전지가 앞으로 제공할 수 있는 지속 가능한 미래에 대한 기대를 한층 높이며, 우리가 에너지 문제를 해결해 나갈 수 있는 새로운 가능성을 제시하고 있다.

2. Synthetic Complexity (SC)

2015년에 Pellegrino 그룹이 광활성층 재료의 비용을 추정하기 위해 synthetic complexity (SC) 지수를 정의하였다(Fig. 1)[12]. SC지수는 합성 단계 수(35%), 수율(25%), 정제 작업(15%), 정제를 위한 컬럼 크로마토그래피 횟수(15%), 사용된 유해 화학물질의 양(10%)이라는 5가지 파라미터를 고려하여 재료비를 간접 비교하는 방법이다. 앞서 언급한 인자들을 고려한 SC지수는 광활성층 물질의 합성 복잡성 및 재료 비용을 비교할 수 있는 가장 합리적인 방법으로 간주되고 있다. 이런 재료의 비용 계산은 실험실 규모로 추산되었으며, 산업 규모로 추정하는 것은 어려울 수 있다. 그러나 이 대략적인 계산은 경제적 이익에 대한 합리적인 기준을 제공하며, 향후 상업적 응용을 위한 유망한 후보들의 선택에 도움을 줄 것이다[3]. 따라서 본 리뷰에서는 SC 지수를 활용하여 저비용 고분자 도너와 단분자 엑셉터들의 연구개발 동향을 소개하고자 한다.

3. 고성능 유기태양전지 개발 동향

유기태양전지 연구 초기에는 광활성층으로 P3HT 고분자 도너와 PC₆₀BM 엑셉터 단분자가 널리 사용되었다. 당시에는 적절한 모폴로지 형성을 가능하게 하는 열어닐링 및 용매 어닐링법이 개발되면서 효율이 증가하여 Heeger 그

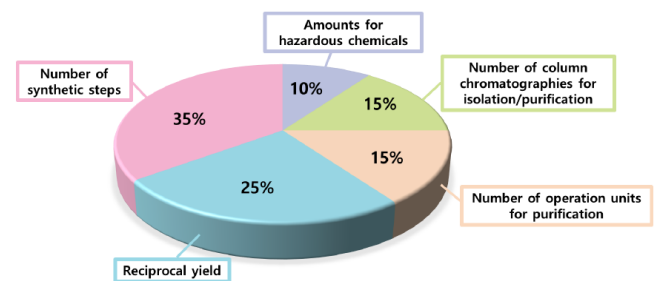


Figure 1. Parameter for estimating the Synthetic Complexity (SC) of photovoltaic materials [3].

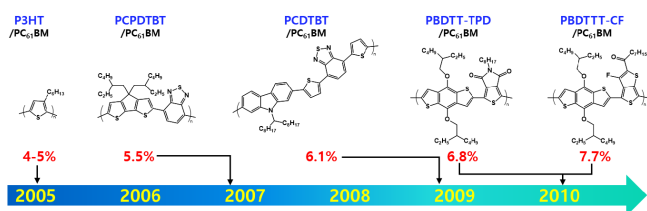


Figure 2. Chemical structure of polymer donors and efficiency improvements over time [26].

롭과 Carroll 그룹에 의해 5%의 효율이 보고되었다[13,14]. 그 후 P3HT 고분자에 대한 더 많은 연구가 이루어졌지만, P3HT의 흡수 파장 영역이 약 650 nm 정도밖에 되지 못하고, highest occupied molecular orbital (HOMO) level이 -5.2 eV로 높아 낮은 개방회로전압(V_{OC}) 0.6 V를 가져 큰 효율 향상은 나타나지 않았다. 이에 따라 태양광을 효율적으로 흡수할 수 있는 새로운 물질 개발에 대한 관심이 증가하였고, 이로부터 2007년부터는 PCPDTBT (5.5%), PCDTBT (6.1%), PBDTT-TPD (6.5%), PBDTTT-CF (7.7%) 등과 같은 장파장 영역을 흡수할 수 있는 고분자들이 보고되었다(Fig. 2)[15-17]. 그 후 지속적인 효율 향상에 의해 12%의 최고 효율을 기록하였다[18,19]. Fullerene 유도체는 높은 전자 친화력, 높은 전자 이동성 및 등방성 전하 수송 특성으로 인해 역셉터로 주로 사용되어 왔지만 분자구조 변형의 제한성과 높은 전압 손실, 낮은 흡광계수, 좁은 흡광영역 등의 한계가 있다. 그래서 더욱 다양한 분자구조 변형이 가능하여 에너지레벨, 흡광영역, packing 특성을 쉽게 조절할 수 있는 non-fullerene acceptor (NFA)에 대한 관심이 증가하였다. 2015년에 Zhan 그룹이 새로운 NFA인 ITIC를 개발하였고, 이 NFA는 일곱 개의 고리가 융합된 코어(Indacenodithieno[3,2-b]thiophene, IT)의 양쪽에 두 개의 강력한 전자 당기는 말단그룹(2-(3-oxo-2,3-dihydroinden-1-ylidene)malononitrile, IC)으로 구성되어 강한 분자간 상호작용이 가능한 A-D-A타입의 평면 분자구조를 형성한다(Fig. 3)[20]. 유기태양전지의 성능 향상을 위한 NFA의 광전자적 특성과 패킹 구조를 제어하기 위해 end group 및 fused core 엔지니어링 등의 많은 시도가 있었다; ITIC (1.59 eV)의 end group에 F를 치환하여 파생 NFA인 IT-4F (E_g : 1.52 eV)가 보고되었고, PM6:ITIC-4F 기반 소자는 13.73%의 높은 효율을 달성했다(Fig. 3, Table 1)[1,21]. 2019년에는 Zou 그룹에 의해 코어에 benzothiadiazole (BT) 또는 benzotriazole (BTz)과 같은 전자가 부족한 빌딩 블록을 도입하여 A-DA'D-A 타입 NFA에 대한 새로운 설계 전략이 개발되었다. 이 전략으로 합성된 Y6 electron acceptor는 근적외선(Near infra-red, NIR) 영역까지 확장된 흡수와 낮은 에너지 손실에 의해 효율이 크게 향상될 수 있었다[11]. 이러한 좁은 밴드갭(Bandgap, E_g)을 갖는 NFA들이 개발된 이후로, 2D-conjugated benzodithiophene (BDT) 기반의 넓은 밴드갭을 갖는 PM6, PM7, D18

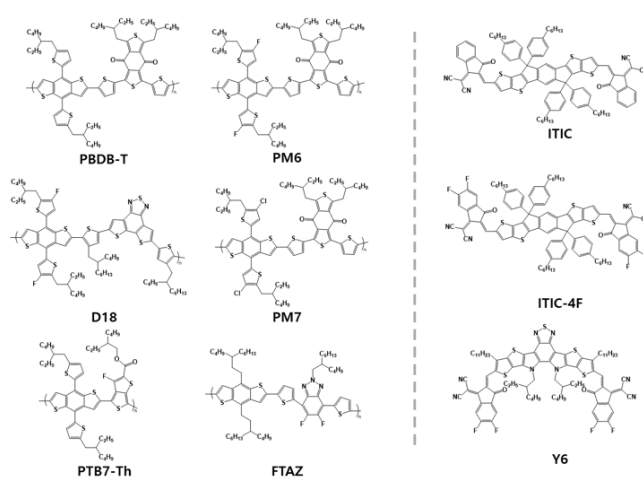


Figure 3. Molecular structure of high-performance polymer donors and small molecular acceptors.

고분자와 함께 사용되어 15.5% (PM6:Y6), 18.22% (D18:Y6)의 높은 효율을 보고하였다(Fig. 3, Table 1)[9,22]. 이는 상보적인 빛 흡수 뿐만 아니라, 에너지레벨 정렬과 우수한 분자간의 패킹 특성에 기인하며, 이후 이들의 파생물을 기반으로 하는 유기태양전지의 효율은 단일 접합 전지 및 탠덤 전지에서 각각 18.8% (PM6:L8-BO, PM6:BTP-c9:BTP-S9), 20% (PBDB-TF:GS-ISO/PBDB-TF:BTP-c9)로 매우 높은 기록을 보고했다[2,23].

이러한 물질들은 적합한 광 흡수 스펙트럼과 에너지 레벨을 달성하기 위해 fused hetero ring system으로 백본을 구성하거나 F 원자를 도입함으로써 복잡한 분자 구조로 설계되어, 중요한 비용 문제와 대면적화의 어려움을 초래한다. 널리 연구되고 있는 고성능 고분자 도너들과 역셉터 단분자 재료들의 구조가 얼마나 복잡한지 확인할 수 있는 SC 인자들을 보면, PBDB-T 49.51%, PBDB-TF (PM6) 68.34%, PBDB-TCI (PM7) 51.4%, PTB7-Th 47.44%, FTAZ 40.87%, D18 75%, ITIC 54.52%, ITIC-4F 82.33%, Y6 74.78%로 상당히 높은 수치를 나타낸다는 것을 알 수 있다(Fig. 3, Table 2)[12,24,25]. 그러므로 최근에는 이에 대한 해결책으로 광활성층 물질의 합성 비용을 감소시키기 위해 합성 과정을 간소화하는 방향으로 다양한 연구들이 진행되고 있다.

4. 간단한 구조의 고분자 도너

합성 비용이 낮은 고분자 도너를 합성하기 위해서는 두 가지 주요 요소를 고려해야 한다. 첫째로, 긴 합성 과정을 요구하는 작용기를 피해야 한다. 예를 들어, 2018년에 Hou 그룹에서 합성이 복잡한 F 치환기를 갖는 폴리머인 PBDB-TF (PM6)의 합성비용을 줄이기 위해 합성이 더 간단한 CI를 치환시킨 고분자 PBDB-TCI (PM7)을 보고하였다(Fig. 3)[27]. PBDB-TCI 고분자는 합성과정에서 더 간단할 뿐만 아

Table 1. Photovoltaic parameters of OPVs

Active layer	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	Ref.
High SC material					
PCDTB:PC ₇₀ BM	0.88	10.6	0.66	6.1	[15]
PBDTT-TPD:PC ₇₁ BM	11.1	1.0	0.58	6.5	[17]
PBDTTT-CF:PCBM	0.76	15.2	66.9	7.73	[15]
PM6:IT-4F	0.87	20.02	78.81	13.73	[1]
PM6:Y6	0.848	24.5	74.6	15.5	[22]
PM7:Y6	0.875	24.2	72.8	15.4	[22]
D18:Y6	0.859	27.7	76.6	18.22	[9]
PM6:BTP-eC9:BTP-S9	0.861	27.5	79.34	18.8	[2]
Low SC polymer donor					
P3HT:TrBTIC	0.88	13.04	71.9	8.25	[31]
PDCBT:ITIC	0.94	16.5	65.67	10.16	[32]
PDCBT-Cl:ITIC-Th1	0.94	18.5	71.2	12.38	[33]
PTVT-T:IT-4F	0.75	20.78	0.72	11.28	[35]
PTVT-T:eC9	0.79	26.22	0.78	16.20	[35]
PPz-T:eC9	0.85	26.29	0.73	16.16	[36]
P5TCN-2F:Y6	0.85	25.07	0.75	16.1	[37]
TQ1:PC ₇₁ BM	0.91	12.2	0.64	7.08	[58]
PTQ10:IDIC	0.97	17.81	73.6	12.7	[39]
PTQ10:Y6	0.83	26.65	75.1	16.53	[40]
PTQ10:PTVT-T:m-BTP-PhC6	0.885	26.41	80.1	18.74	[43]
Low SC small molecule acceptor					
PBDB-T:DOC2C6-2F	0.85	21.31	73.15	13.24	[46]
J52:BN-2F	0.813	25.25	70.78	14.53	[47]
PM6:BDC-4F-C8	0.895	21.32	65.6	12.53	[48]
PM6:TPDC-4F	0.852	22.19	70.6	13.35	[49]
PTB7-Th:T2-ORH	1.07	14.72	59	9.33	[51]
PBDB-TF:PTIC	0.93	16.73	0.66	10.27	[52]
PBDB-TF:PTB4Cl	0.93	19.01	72.17	12.76	[53]
PBDB-T:2BTh-2F	0.84	24.02	72.14	14.53	[54]
D18:2BTh-2F	0.9	23.61	72.30	15.44	[54]
D18:4T-3	0.93	18.28	70.97	12.04	[55]
PBDB-TF:A4T-16	0.876	21.8	0.798	15.2	[56]
PTVT-BT:A4T-32	0.812	24.7	0.795	15.9	[57]

니라 PCE도 14.4%로 PBDB-TF (13.2%)보다 더 높았다. PBDB-TCI (SC: 51.40%)의 합성 단계는 PBDB-TF (SC: 68.34%)에 비해 훨씬 간소화되었으나, BDT 구조의 합성이 복잡하기 때문에 고분자의 전반적인 합성 단계가 여전히 길다(Table 2). 둘째로, 고분자의 화학구조가 상대적으로 단순해야 한다. 따라서 P3HT의 단순한 구조를 변형한 유도체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있고, 이에 대해 다음

장에서 설명될 예정이다.

4.1. Polythiophene (PT) 기반 고분자 도너

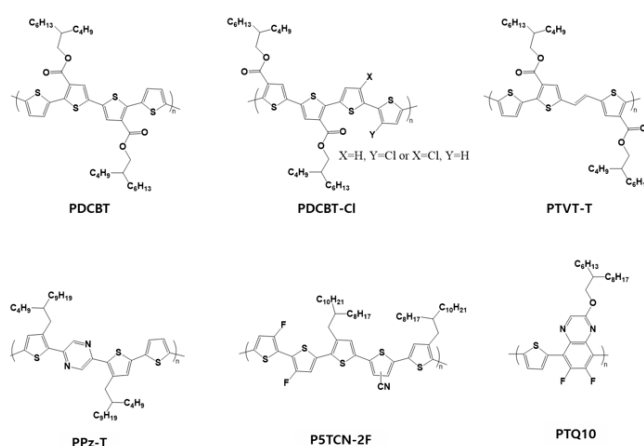
유기태양전지 연구 초기에 고분자 도너로서 중요한 역할을 하던 P3HT (SC: 7.8%)가 간단한 구조로 인해 비용 및 상업적 응용 측면에서 가장 쉽게 접근할 수 있어 대량 생산이 가능한 후보 중 하나로 주목받고 있다(Fig. 2, Table

Table 2. SC of the polymer donor and acceptor materials

Material	NSS	RY	NUO	NCC	NHC	SC (%)	Ref.
Polymer donor							
P3HT	3	1.10	4	0	4	7.75	[24]
PTQ10	4	2.33	6	1	8	15.91	[28]
PBDB-T	12	5.30	25	6	20	49.51	[24]
PM6	15	19.79	34	8	24	68.34	[24]
PM7	12	7.13	25	6	21	51.40	[24]
PTB7-Th	11	6.94	21	6	18	47.44	[24]
FTAZ	9	6.13	17	5	18	40.87	[24]
D18	12	25.64	27	9	40	75	[25]
Small molecule acceptor							
ITIC	10	4	22	6	17	54.52	[28]
ITIC-4F	10	2.5	20	7	16	51.91	[28]
Y6	15	8.9	28	6	25	74.78	[28]
BN-2F	13	24.21	11	32	78	53.2	[44]
TPDC-4F	18	45.6	12	36	90	64.8	[44]
PTIC	8	11.1	4	11	26	54.6	[52]
PTB4Cl	9	11.11	5	20	46	33.5	[44]
2BTh-2F	11	10.3	6	23	54	38.3	[44]
4T-3	8	2.2	5	17	107	28.3	[44]
A4T-16	9	9.61	5	21	45	33.2	[44]
PC ₆₁ BM/PC ₇₁ BM	4	1.9	0	2	8	17.41	[28]

NSS: the number of synthetic steps, RY: the reciprocal yields of the monomers, NUO: the number of unit operations required for the isolation/purification of the monomers, NCC: the number of column chromatographic purifications required by the monomers, NHC: the number of hazardous chemicals used for their preparation, $SC=35NSS/NSS_{max} + 25\log RY/\log RY_{max} + 15NUO/NUO_{max} + 15NCC/NCC_{max} + 10NHC/NHC_{max}$ [25]

2)[28]. 따라서 최근 몇 년 동안 몇몇 연구 그룹에서는 polythiophene (PT) 기반 유기태양전지 소자의 열등한 성능 한계를 극복하기 위한 노력을 시작하였다[29]. 높은 끓는 점을 갖는 용매 첨가 및 aging 시간 변경을 통해 P3HT 고분자 기반 소자의 효율이 8.25%까지 향상되었다[30,31]. 하지만 P3HT의 높은 HOMO뿐만 아니라 NFA와의 지나치게 높은 혼화성이 효율을 제한하였다. 그래서 이를 해결하기 위해 2016년에 Hou 그룹에서 PT unit에 alkoxy carbonyl 작용기를 치환시켜 PDCBT 고분자도너를 합성하였고, PDCBT 고분자가 더 깊은 HOMO level (P3HT; -5.06 eV, PDCBT; -5.31 eV)를 보이고 PDCBT의 극성인 carbonyl 치환체와 ITIC의 dicyanomethyleneindanone moieties간의 dipole-dipole 상호작용에 의해 결정성 특성이 향상되어, 높은 V_{oc} (0.94 V)와 fibril morphology를 얻어 10.16%의 기록적인 효율을 달성할 수 있었다(Fig. 4, Table 1)[32]. Hou 그룹에 영감을 받은 Geng 그룹이 PDCBT의 백본에 EWG인 Cl 원자를 도입하여 PDCBT-Cl를 합성하였고, 깊은 HOMO level에 의해 높은 V_{oc} 를 갖고, ITIC-Th1와의 블랜드 필름에서 전

**Figure 4.** PT-based polymer donor structures.

하수층에 유리한 face-on orientation과 적절한 호환성을 보여 12.38%의 높은 효율을 달성하였다(Fig. 4, Table 1)[33]. 그리고 또 다른 저비용 고분자 도너를 위해 1,2-di(thiophen-

2-yl)ethene unit을 활용한 연구가 많이 보고되었으며, Hou 그룹에서 5단계 만에 합성되는 저비용 PTVT-T 고분자 도너를 설계하였고, ester group의 O와 vinyl group의 H와 비공유 결합(non-covalent bonding)하여 평면성을 유지할 수 있었으며, NFA인 IT-4F와 BTP-eC9와 블렌드하여 각각 11.28%, 16.20%의 인상적인 효율을 달성하였다(Fig. 4, Table 1)[34,35]. 이 외에도 Hou 그룹에선 pyrazine을 도입하여 N 원소에 의해 비공유 상호작용을 유발하여 평면성을 유지하고, N의 electron-deficient 특징으로 깊은 HOMO level을 가진 PPz-T 고분자 도너를 합성하였고, 그 결과 PPz-T:BTP-eC9 기반 소자를 제작하여 16.16%의 높은 효율을 달성하였다(Fig. 4, Table 1)[36]. Cao 그룹에선 cyano-group을 도입하여 HOMO level을 낮추고 S...C≡N 비공유결합에 의해 결정성이 향상된 P5TCN-2F 고분자 도너를 개발하였고, P5TCN-2F:Y6소자를 제작하여 16.1%의 우수한 효율을 보고하였다(Fig. 4, Table 1)[37]. 이 외에도 다른 높은 성능을 갖는 단순한 구조의 conjugated 고분자 도너 개발에 대한 눈에 띄는 노력이 기울여졌다. Wang 그룹에서 thiophene과 2,3-bis-(3-octyloxyphenyl)quinoxalinedithiophene을 기반으로 하는 TQ1을 설계하였고, TQ1:PC₇₁BM 기반 소자에서 7%의 효율을 보였다[38]. Li 그룹에서 quinoxaline에 F 치환시켜 PTQ10을 합성하였고, IDIC 엑셉터와는 12.7%, Y6와는 16.21%의 고효율을 달성하였다(Fig. 4, Table 1)[39,40]. 이 PTQ10 고분자는 구조가 간단하기도 하지만 합성 방법이 최적화됨으로써 낮은 SC (15.91%)를 확보할 수 있었다[28,41]. 추가적으로 Third component로 고분자 도너 또는 엑셉터를 도입하여 성능을 향상시키고자 하는 연구가 진행되었고, 그 결과 Yan 그룹에서 PTQ10:PTVT-T:m-BTP-PhC6 ternary 유기태양전지에서 18.74%의 높은 효율을 보였고, solvent-vapor-assisted casting method를 사용하여 19.11%의 최고 효율을 달성하였다(Table 1)[42,43].

5. 간단한 구조의 엑셉터 개발 동향

5.1. Non-Fused Ring Electron Acceptors (NFREAs)

앞서 언급했던 고성능 유기태양전지에 사용되는 엑셉터들은 모두 Fused Ring Electron Acceptors (FREAs)이며, fused 구조는 번거로운 합성 과정과 복잡한 후정제 과정을 수반하므로 상당히 높은 SC를 보인다. 이는 필연적으로 높은 비용을 초래하여 유기태양전지의 상업화에 큰 걸림돌이 된다. 따라서 구조가 간단하고, 합성이 용이하며, 비용이 저렴하고, 광전지 성능이 높은 분자를 개발하기 위한 새로운 설계 전략을 모색해야 한다. 그래서 최근 큰 fused ring backbone이 아닌, 작은 conjugated group으로 백본을 구성하는 NFREAs에 대한 연구 전략이 제안되었다(Fig. 5)[44]. NFREAs는 중앙코어와 인접한 π groups, electron withdraw-

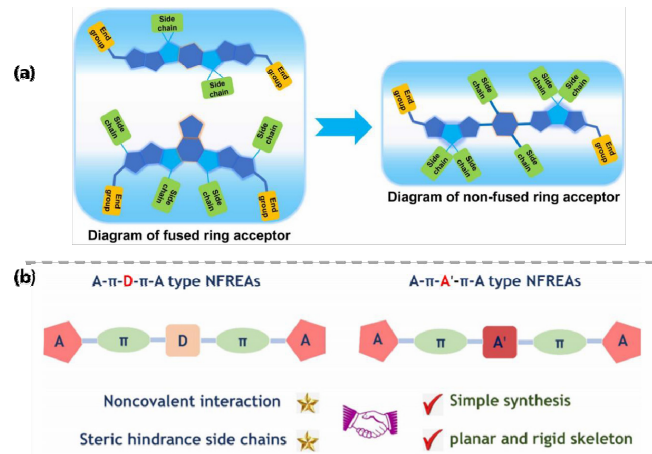


Figure 5. (a) Diagram structures of fused ring and non-fused ring electron acceptors [44]. (b) Illustration of A- π -D- π -A or A- π -A'- π -A type NFREAs and the corresponding design strategies [45].

ing unit들의 구조를 변형함으로써 광전기적 특성, 분자패킹 그리고 블렌드 필름의 모폴로지를 쉽게 제어할 수 있기 때문에 많은 관심을 받고 있다. FREAs와 비교하여, NFREA의 백본엔 단일 결합이 존재한다. 단일 결합 연결은 유닛 간 회전이 가능하며 NFREA의 더 많은 입체구조 이성질체를 초래하므로 분자 내 전하 수송이 불리해질 가능성이 존재한다. 이러한 문제를 해결하기 위한 효과적인 전략 첫 번째는 F...H, N...S 및 S...O와 같은 분자 내 비공유 상호작용을 도입하여 NFREAs의 형태(conformation)를 고정하는 것이다. 두 번째는 큰 입체장애를 갖는 결사슬을 도입하여 분자의 구조 다양성을 방지하는 것이다[45]. 이러한 방법들은 NFREA에서 단일 결합의 회전을 효과적으로 제한하여 coplanar 구조를 형성할 수 있으며, 향상된 평면성은 전자 이동성을 향상시키고 분자 내 전하 이동을 촉진할 수 있다. 이러한 전략을 사용하여 높은 효율을 보고한 NFREAs에 대해 소개한다.

5.2. Semi non-fused ring electron acceptors (A- π -D- π -A, A- π -A'- π -A structure)

Bo 그룹에서 electron donating group인 alkoxy phenyl을 코어로 사용하는 A- π -D- π -A 구조를 가진 NFA인 DOC2C6-2F를 합성하였다(Fig. 6)[46]. 이 NFA는 분자 내 S...O 상호 작용을 통해 평면 형태의 분자 골격을 가능하게 하고 π -전자의 비편재화를 강화하여 conjugation을 효과적으로 확장했다. DOC2C6-2F의 neat 필름과 PBDB-T: DOC2C6-2F blend 필름은 모두 face-on orientation을 나타냈는데, 이는 유기태양전지 내 전하 이동에 유리하게 작용하였다. 이러한 특성으로 인해 DOC2C6-2F 기반의 유기태양전지는 J_{sc} 21.35 mA/cm²와 낮은 전압 손실 0.27 eV로 13.24%의

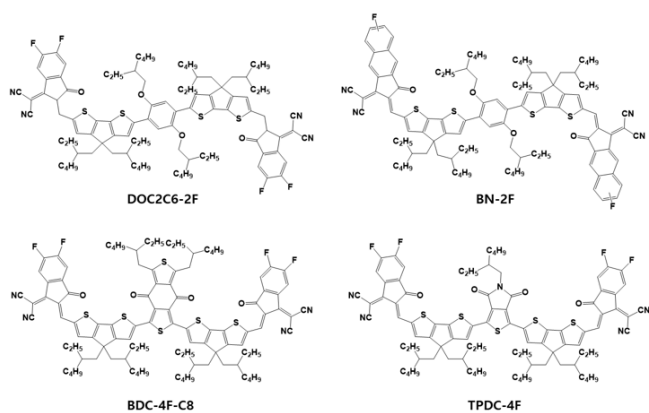


Figure 6. Chemical structures of semi-fused ring electron acceptors.

PCE를 달성했고, 당시 최고의 결과를 얻었다(Table 1). 또한 Huang 그룹에서는 alkoxy phenyl 코어에 π -extended end-groups (2-(7-fluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1Hcyclopenta[b]naphthalen-1-ylidene)malononitrile, NC-F)를 도입하여 BN-2F (SC: 53.2%) NFA를 합성하였다(Fig. 6, Table 2)[47]. BN-2F는 우수한 결정성을 나타내었고, 높은 효율인 14.53%를 보고했다(Table 1). 이러한 연구 결과들은 alkyl chain과 end-group engineering이 noncovalent conformational lock에 효과적인 접근 방식을 시사한다.

또 다른 사례로, EWG인 5,7-bis(2-ethyl-hexyl)-4H,8H-benzo[1,2-c:4,5-c']dithiophene-4,8-dione (BDD)를 코어로 사용하는 A- π -A'- π -A 구조의NFA인 BDC-4F-C8이 합성되었다(Fig. 6)[48]. 이 NFA는 -5.74 eV의 깊은 HOMO level과 1.41 eV의 적절한 E_g 를 갖추고 있어서 PM6 고분자 도너와 잘 매칭된다. PM6:BDC-4F-C8 기반 유기태양전지는 12.53%의 높은 효율을 달성했다(Table 1). Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD)를 코어로 사용하는 TPDC-4F (SC: 64.8%)는 A' core의 electron withdrawing 특성과 noncovalent intramolecular interaction에 의해 PM6와의 적절한 energy level과 흡수 스펙트럼을 보였다(Fig. 6, Table 2)[49]. Neat 필름에서의 face-on orientation과 향상된 전자 이동성으로 13.35%의 높은 효율을 보였다(Table 1). 추가적으로 TPDC-4F의 end groups와 alkyl chains을 세밀하게 튜닝하여 합성된 유도체는 binary 시스템에서는 13.21%, ternary 시스템에서는 15.62%의 더 높은 효율을 달성하였다[50].

5.3. Fully Non-Fused Ring Electron Acceptors

위에서 소개된 NFREAs는 여전히 fused ring 구조를 사용하므로 SC값이 크게 감소하지 않는다. 그러므로 thiophene, benzene 또는 bithiophene과 같은 unfused single group으로 backbone을 구성하는 완전한 NFREAs의 개발에 많은 관심을 가지게 되었다. Lim 그룹에서 합성된 fully NFREA인

T2-ORH는 bithiophene 코어와 octyl 치환된 rhodanine 말단으로 구성된다(Fig. 7)[51]. 이 액셉터는 2.21 eV의 넓은 밴드갭과 -5.89 eV의 깊은 HOMO level을 나타내며, PTB7-Th를 고분자 도너로 사용할 때, 첨가제를 사용하지 않고도 9.33%의 효율을 달성하였다(Table 1). T2-ORH의 넓은 밴드갭은 NIR 영역의 흡수를 제한하여 J_{sc} 증가를 방해했다. 이후에 Chen 그룹은 unfused 2,2'-(2,5-dialkyloxy-1,4-phenylene) dithiophene 코어와 IC-F 말단기를 사용하여 fully NFREA PTIC (SC: 55%)를 합성했다(Fig. 7, Table 2)[52]. 이 NFREAs는 중앙의 phenylene dithiophene unit과 인접한 thiophene units 간의 O...H intramolecular noncovalent interaction을 통해 coplanar conformation이 안정화되었다. Alkyl chain은 end group의 conformation을 평평하게 유지하기 위해 사용되었고, 그 결과 분자의 conformational disorder가 상당히 감소하였다. PBDB-TF:PTIC 기반 소자는 단일 접합 소자에서는 10.27%, 탠덤 소자에서는 13.97%를 보였다(Table 1).

Fully NFREAs의 stacking과 orientation을 최적화하기 위해 2D phenyl chain과 halogenated terminals를 도입함으로써 또 다른 NFREA인 PTB4CI (SC: 33.5%)을 합성하였다(Fig. 7, Table 2)[53]. Single crystallographic 조사를 통해 PTB4CI이 더 compact lamellar arrangement를 갖는다는 것을 확인하였고, PBDB-TF:PTB4CI 기반 소자의 효율은 12.76%로 PTIC보다 높은 효율을 보였다(Table 1). 이 연구를 통해 2D phenyl chain과 halogenated terminals이 엑시톤 수명을 연장시키고 블렌드에서 전하수송을 빠르게 한다는 결과를 얻었다. Non-covalent interaction 외에도, steric hindrance가 큰 주변 방향족 치환체를 도입하는 것도 fully NFREA의 planar conformation을 구성하는 데 효과적인 접

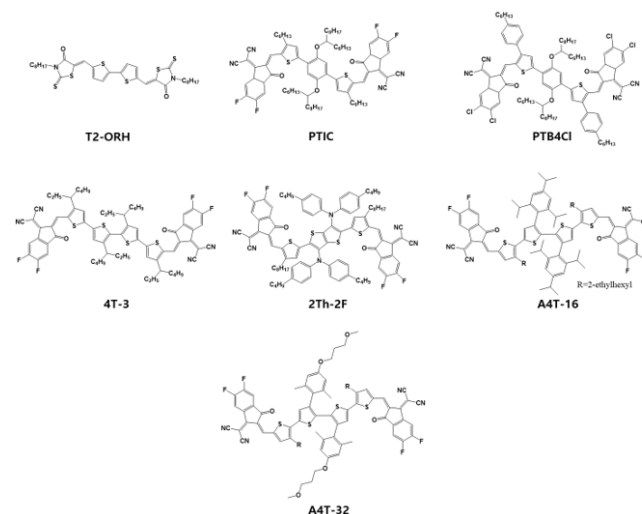


Figure 7. Chemical structures of fully non-fused ring electron acceptors.

근법이다. 이러한 아이디어를 기반으로 bulky aromatic chain 을 갖는 여러 NFREAs가 합성되었고, Bo 그룹은 2BTh-2F (SC: 38.3%)를 합성하였다(Fig. 7, Table 2)[54]. 이 액셉터는 S...O와 S...N noncovalent interaction을 형성하여 planar molecular conformation을 형성하고, 3D network 구조를 형성하여 효율적인 hopping channel을 제공하며, exciton binding energy를 감소시켰다. PBDB-T:2BTh-3F 기반 소자는 14.53%의 효율을 얻었으며, 고분자 도너를 D18을 사용하였을 때는 15.44%의 효율을 달성하였다(Table 1). 그리고 Bo 그룹과 Hou 그룹에 의해 tetrathiophene 기반의 fully NFREA 4T-n (n=1~4) (4T-3, SC: 28.3%)가 보고되었고, thiophene ring 간의 C-C 단일 결합의 회전을 억제하기 위해 2,3,6-tri-isopropylphenyl aromatic side chain을 도입하여 A4T-16 (SC: 33.2%)가 합성되었다(Fig. 7, Table 2)[55,56]. 그 결과 액셉터의 말단 그룹들 간의 π - π interaction을 통해 3D-interpenetrated network가 형성되어 전자수송을 촉진할 수 있었다. 이러한 A4T-16의 장점들로 인해 PBDB-TF:A4T-16 기반 유기태양전지는 15.2%로 D18:4T-3 (12.04%) 기반 소자보다 높은 성능을 보였다(Table 1). 이 연구 결과는 fully NFREAs가 상용화를 위한 효율적인 유기태양전지를 제작하는 데 있어 FREA의 대안책이 될 수 있음을 보여준다. 최근 같은 그룹에서 극성이 높은 alkyl ether side chain을 도입하여 fully NFREAs A4T-32로 15.9%의 높은 효율을 보고하였고, 이는 staggered molecular packing과 brick-like quasi-2D 구조와 증가한 Flory-Huggins interaction parameter로 인한 블렌드 필름의 모폴로지 개선에 기인한다(Fig. 7, Table 1)[57]. 이러한 Fully NFREAs는 ITIC, IT-4F, 심지어 Y6와 같은 NFREAs와 비슷한 효율을 달성할 수 있었다.

6. 결론

본 논문에서는 유기태양전지의 제조비용을 낮추기 위한 저비용 광활성층 물질들을 소개하였다. 기존의 고성능 재료들은 분자의 평면성을 유지하기 위해 fused core와 합성이 복잡한 F 치환기를 사용하므로 높은 합성 비용을 초래한다. 최근에는 합성 과정을 간소화하기 위해 unfused groups로 백본을 구성하는 전략을 채택하고, 이 그룹들 간의 single bond에 의한 회전은 non-covalent interaction 작용기를 도입하여 평면성을 유지시켜주었다. NFA의 경우, 입체장애가 큰 결사슬을 백본에 도입함으로써 분자간 뒤틀림을 예방하는 전략이 효과적이었다. 이러한 전략들을 활용하여 최근 fully non-fused structure로 구성된 광활성층이 16%의 높은 효율을 달성하였으며, 이는 복잡한 구조를 갖는 ITIC, Y6 acceptor들과 유사하다. 이로써, 저비용 광활성층 물질의 개발을 통해 합성 절차를 간소화하여 경제적 효율성을 높임으로써 유기태양전지가 지속 가능한 미래 에너지 솔루션으로 떠오를 것으로 기대된다.

Acknowledgement

이 연구는 2022년 금오공과대학교 대학 학술연구비로 지원되었음.

References

1. X. Zhang, C. Li, J. Xu, R. Wang, J. Song, H. Zhang, Y. Li, Y. Jing, S. Li, G. Wu, J. Zhou, X. Li, Y. Zhang, X. Li, J. Zhang, C. Zhang, H. Zhou, Y. Sun, and Y. Zhang, *Joule*, **6**, 444 (2022).
2. L. Zhan, S. Li, Y. Li, R. Sun, J. Min, Z. Bi, W. Ma, Z. Chen, G. Zhou, H. Zhu, M. Shi, L. Zuo, and H. Chen, *Joule*, **6**, 662 (2022).
3. F. Zhao, J. Zhou, D. He, C. Wang, and Y. Lin, *J. Mater. Chem. C*, **9**, 15395 (2021).
4. J. Guo, and J. Min, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1802521 (2018).
5. C.J. Brabec, A. Distler, X. Du, H. Egelhaaf, J. Hauch, T. Heumueller, and N. Li, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 2001864 (1864).
6. X. Du, T. Heumueller, W. Gruber, A. Classen, T. Unruh, N. Li, and C.J. Brabec, *Joule*, **3**, 215 (2019).
7. E. Bundgaard, F. Livi, O. Hagemann, J.E. Carlé, M. Helgesen, I.M. Heckler, N.K. Zawacka, D. Angmo, T.T. Larsen-olsen, G.A. dos Reis Benatto, B. Roth, M.V. Madsen, M.R. Andersson, M. Jørgensen, R.R. Søndergaard, and F.C. Krebs, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1402186 (2015).
8. R. Po, and J. Roncali, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 3677 (2016).
9. Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang, and L. Ding, *Sci. Bull.*, **65**, 272 (2020).
10. M. Zhang, X. Guo, W. Ma, H. Ade, and J. Hou, *Adv. Mater.*, **27**, 4655 (2015).
11. J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, G. Zhang, H.-L. Yip, T. Lau, X. Lu, C. Zhu, H. Peng, P.A. Johnson, M. Leclerc, Y. Cao, J. Ulanski, Y. Li, and Y. Zou, *Joule*, **3**, 1140 (2019).
12. R. Po, G. Bianchi, C. Carbonera, and A. Pellegrino, *Macromolecules*, **48**, 453 (2015).
13. M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D.L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 083506 (2005).
14. W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A.J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1617 (2005).
15. S.H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A.J. Heeger, *Nat. Photonics*, **3**, 297 (2009).
16. Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, and C. Brabec, *Macromolecules*, **40**, 1981 (2007).

17. J. Warnan, A. El Labban, C. Cabanetos, E.T. Hoke, P.K. Shukla, C. Risko, J. Brédas, M.D. McGehee, and P.M. Beaujuge, *Chem. Mater.*, **26**, 2299 (2014).
18. J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma, and H. Yan, *Nat. Energy*, **1**, 15027 (2016).
19. H. Chen, Z. Hu, H. Wang, L. Liu, P. Chao, J. Qu, W. Chen, A. Liu, and F. He, *Joule*, **2**, 1623 (2018).
20. Y.Z. Lin, J.Y.W. Wang, Z. Zhang, H.T. Bai, Y. Li, D. Zhu, and X. Zhan, *Adv. Mater.*, **27**, 1170 (2015).
21. W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, and J. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7148 (2017).
22. M. Pan, T. Lau, Y. Tang, Y. Wu, T. Liu, K. Li, M. Chen, X. Lu, W. Ma, and C. Zhan, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 20713 (2019).
23. Z. Zheng, J. Wang, P. Bi, J. Ren, Y. Wang, Y. Yang, X. Liu, S. Zhang, and J. Hou, *Joule*, **6**, 171 (2022).
24. D. Yuan, F. Pan, L. Zhang, H. Jiang, M. Chen, W. Tang, G. Qin, Y. Cao, and J. Chen, *Sol. RRL*, **4**, 2000062 (2020).
25. J. Xiao, X. Jia, C. Duan, F. Huang, H. Yip, and Y. Cao, *Adv. Mater.*, **33**, 2008158 (2021).
26. G. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **3**, 17 (2017).
27. S. Zhang, Y. Qin, J. Zhu, and J. Hou, *Adv. Mater.*, **30**, 1800868 (2018).
28. X. Rodríguez-Martínez, S. Riera-Galindo, J. Cong, T. Österberg, M. Campoy-Quiles, and O. Inganäs, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 10768 (2022).
29. Q. Wang, Y. Qin, M. Li, L. Ye, and Y. Geng, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 2002572 (2020).
30. Q. Liang, X. Jiao, Y. Yan, Z. Xie, G. Lu, J. Liu, and Y. Han, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1807591 (2019).
31. X.P. Xu, G.J. Zhang, L.Y. Yu, R.P. Li, and Q. Peng, *Adv. Mater.*, **31**, 1906045 (2019).
32. Y.P.H. Qin, M.A. Uddin, Y. Chen, B.Y. Jang, K. Zhao, Z. Zheng, R.N.H. Yu, T.J. Shin, H.Y. Woo, and J. Hou, *Adv. Mater.*, **28**, 9416 (2016).
33. Q. Wang, M. Li, X. Zhang, Y. Qin, J. Wang, J. Zhang, J. Hou, R.A.J. Janssen, and Y. Geng, *Macromolecules*, **52**, 4464 (2019).
34. P. Bi, J. Ren, S. Zhang, J. Wang, and J. Hou, *Polymer*, **209**, 122900 (2020).
35. J. Ren, P. Bi, J. Zhang, J. Liu, J. Wang, Y. Xu, Z. Wei, S. Zhang, and J. Hou, *Natl. Sci.*, **8**, nwab031 (2021).
36. J. Ren, S. Zhang, P. Bi, Z. Chen, T. Zhang, J. Wang, L. Ma, J. Li, and J. Hou, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 25595 (2022).
37. X. Yuan, Y. Zhao, Y. Zhang, D. Xie, W. Deng, J. Li, H. Wu, C. Duan, F. Huang, and Y. Cao, *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2201142 (2022).
38. Y. Kim, H.R. Yeom, J.Y. Kim, and C. Yang, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1909 (2013).
39. C. Sun, F. Pan, H. Bin, J. Zhang, L. Xue, B. Qiu, Z. Wei, Z. Zhang, and Y. Li, *Nat. Commun.*, **9**, 743 (2018).
40. Y. Wu, Y. Zheng, H. Yang, C. Sun, Y. Dong, C. Cui, H. Yan, and Y. Li, *Sci. China Chem.*, **63**, 265 (2019).
41. J.J. Rech, J. Neu, Y. Qin, S. Samson, J. Shanahan, R.F. Josey, H. Ade, and W. You, *ChemSusChem*, **14**, 3561 (2021).
42. X. Yuan, Y. Zhao, D. Xie, L. Pan, X. Liu, C. Duan, F. Huang, and Y. Cao, *Joule*, **6**, 647 (2022).
43. R. Ma, C. Yan, J. Yu, T. Liu, H. Liu, Y. Li, J. Chen, Z. Luo, B. Tang, X. Lu, G. Li, and H. Yan, *ACS Energy Lett.*, **7**, 2547 (2022).
44. D. Luo, C.J. Brabec, and A.K.K. Kyaw, *Nano Energy*, **11**, 108661 (2023).
45. H. Gao, C. Han, X. Wan, and Y. Chen, *Ind. Chem. Mater.*, **1**, 60 (2023).
46. H. Huang, Q. Guo, S. Feng, C. Zhang, Z. Bi, W. Xue, J. Yang, J. Song, C. Li, X. Xu, Z. Tang, W. Ma, and Z. Bo, *Nat. Commun.*, **10**, 3038 (2019).
47. X. Zhang, L. Qin, J. Yu, Y. Li, Y. Wei, X. Liu, X. Lu, F. Gao, and H. Huang, *Angew. Chem.*, **60**, 12475 (2021).
48. D. Luo, X. Lai, N. Zheng, C. Duan, Z. Wang, K. Wang, and A.K.K. Kyaw, *Chem. Eng. J.*, **420**, 129768 (2021).
49. D. Luo, L. Li, Y. Shi, J. Zhang, K. Wang, X. Guo, and A.K.K. Kyaw, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 14948 (2021).
50. D. Luo, Z. Jiang, W.L. Tan, L. Zhang, L. Li, C. Shan, C.R. McNeill, P. Sonar, B. Xu, and A.K.K. Kyaw, *Adv. Energy Mater.*, **13**, 2203402 (2022).
51. T. Lee, Y. Eom, C.E. Song, I.H. Jung, D. Kim, S.K. Lee, W.S. Shin, and E. Lim, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1804021 (2019).
52. Z. Yu, Z. Liu, F. Chen, R. Qin, T. Lau, J. Yin, X. Kong, X. Lu, M. Shi, C. Li, and H. Chen, *Nat. Commun.*, **10**, 2152 (2019).
53. T. Wen, Z. Liu, Z. Chen, J. Zhou, Z. Shen, Y. Xiao, X. Lu, Z. Xie, H. Zhu, C. Li, and H. Chen, *Angew. Chem.*, **60**, 12964 (2021).
54. X. Wang, H. Lu, Y. Liu, A. Zhang, N. Yu, H. Wang, S. Li, Y. Zhou, X. Xu, Z. Tang, and Z. Bo, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2102591 (2021).
55. Y. Zhou, M. Li, H. Lu, H. Jin, X. Wang, Y. Zhang, S. Shen, Z. Ma, J. Song, and Z. Bo, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2101742 (2021).
56. L. Ma, S. Zhang, J. Zhu, J. Wang, J. Ren, J. Zhang, and J. Hou, *Nat. Commun.*, **12**, 5093 (2021).
57. L. Ma, S. Zhang, J. Ren, G. Wang, J. Li, Z. Chen, H. Yao, and J. Hou, *Angew. Chem.*, **135**, e202214088 (2022).
58. K. Kawashima, Y. Tamai, H. Ohkita, I. Osaka, and K. Takimiya, *Nat. Commun.*, **6**, 10085 (2015).