

공액고분자 기반 열전소재의 연구 동향

Research Trends in Conjugated Polymer-Based Thermoelectric Materials

이한솔¹ · 강보석² | Hansol Lee · Boseok Kang

¹Department of Chemical and Biological Engineering, Gachon University, 1342 Seongnamdaero, Sujeong-gu, Seongnam-si, Gyeonggi 13120, Korea

²SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT) and Department of Nano Engineering, Sungkyunkwan University, 2066 Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi 16419, Korea
E-mail: hlee22@gachon.ac.kr, bskang88@skku.edu

1. 서론

열전효과(thermoelectric effect)란, 전도체 또는 반도체가 열원에 접촉하였을 때, 온도구배에 의해 전위차가 형성되어 전류를 흐르게 되는 현상을 지칭한다. 열전효과는 1821년 Thomas J. Seebeck에 의해 발견되었으며, 따라서 지벡 효과(Seebeck effect)라고도 불리운다.¹ 열전소자(thermoelectric generator)는 이 현상을 이용하여 열에너지를 전기에너지로 변환하는 장치이며, 친환경적인 과정을 통해 폐열을 유용한 형태의 에너지로 전환할 수 있다는 점에서 유망한 차세대 청정 에너지 기술로 평가받고 있다.²

일반적인 열전소자 모듈은 p-형과 n-형의 반도체 다리(legs)의 쌍으로 이루어진다.³ 소자에 온도 차이(ΔT)가 주어지면 지벡 효과에 의해 전위차(ΔV)가 발생하고 전류가 흐르면서 전기에너지를 생성하게 된다. 열전소자 모듈이 높은 효율을 갖기 위해서는 모듈을 구성하는 p-형과 n-형 열전소재들이 높은 열전성능지수(thermoelectric figure of merit)를 가져야 한다. 열전성능지수는 무차원의 값으로, $ZT = S^2 \sigma T \kappa^{-1}$ 로 정의되며, 여기서 S 는 지벡 계수(지벡 계수, $S = \Delta V / \Delta T$), σ 는 전기 전도도, κ 는 열전도도이다. 곱 $S^2 \sigma$ 는 power factor(PF)라고도 불리운다.⁴ 이 식으로부터 알 수 있듯이 열전소재가 높은 ZT 를 가지기 위해서는 전기 전도도와 지벡 계수가 크고 열전도도는 작아야 하며, 따라서 이러한 조건을 만족시키는 소재의 개발을 위한 다양한 시도가 이루어지고 있다.

전통적인 열전소자는 주로 무기물 소재에 기반하였으나, 최근에는 유기물 소재에 기반한 열전소자 연구도 활발히 진행되고 있다. 현재까지는 열전성능과 구동 안정성 측면에서 무기물 소재가 유기물 소재보다 우수한 특성을 보이고 있으나, 무기물 열전소재는 많은 경우 독성, 제한된 공정 용이성을 가지며, 무게가 무겁고, 기계적 유연성이 작다는 단점이 있는 반면, 유기물 열전소재는 비교적 독성이 적고, 용액공정을 기반으로 함으로써 높은 공정 용이성을 가지며, 무게가 가볍고, 높은 유연성을 가진다는 점에서 무기물 열전소재와는 차별되는 고유의 장점과 활용처를 가지고 있다.¹ 특히, 최근 웨어러블 전자소자에 관한 수요와 관심이 커짐에 따라, 웨어러블 전자소자의 구동을 위한 가볍고 유연한 에너지 공급 장치로서 유기물 기반 열전소자가 주목을 받음으로써 유기물 열전소재 및 열전소자 연구가 더욱 활발히 이루어지게 되었다.⁵ 또한 유기물 열전소재는 본질적으로 열전도도가 작고, 분자 디자인을 통해 전기적 특성을 자유롭게 조절할 수 있다는 점에서 높은 열전 성능을 달성할 수 있는 잠재력을 가진 것으로 여겨지고 있다.⁴

Author



이한솔

2013 포항공과대학교 화학공학과 (학사)
2019 포항공과대학교 화학공학과 (박사)
2019-2021 나노기반 소프트일렉트로닉스 연구단 (Post-Doc.)
2021-2022 포항공과대학교 고분자연구소 (Post-Doc.)
2022-현재 가천대학교 화공생명공학과 조교수



강보석

2010 포항공과대학교 화학공학과, 수학과 (학사)
2015 포항공과대학교 화학공학과 (박사)
2015-2016 포항공과대학교 화학공학과 (Post-Doc.)
2016-2019 나노기반 소프트일렉트로닉스 연구단 (Post-Doc.)
2016-2019 University of Cambridge (Post-Doc.)
2019-현재 성균관대학교 나노과학기술학과 조교수

이에 본 기고에서는 유기물 열전소재, 특히 공액고분자 기반 열전소재의 최근 대표적 연구성과에 대해 소개하고자 한다. 공액고분자의 분자 구조가 열전특성에 미치는 영향에 대한 최근의 연구 결과들을 살펴봄으로써, 높은 열전특성을 가지기 위한 공액고분자의 분자 디자인 전략이 무엇인지 고찰해보고자 한다.

2. 본론

앞서 언급하였듯이, 열전소재의 성능은 일반적으로 열전 성능계수 ZT 값으로 나타내어진다. 재료의 ZT 값을 향상하는 것이 쉽지 않은 근본적인 원인 중 하나는 지벡 계수와 전기 전도도를 동시에 향상하는 것이 어렵기 때문이다. 이는 전기 전도도와 지벡 계수의 크기가 전하농도에 대해 서로 반대의 의존성을 가지고 있음에 기인한다.^{6,7} 즉, 높은 전기 전도도를 얻기 위해서는 높은 전하농도를 확보해야 하는 반면, 전하농도의 증가는 지벡 계수를 감소시키기 때문이다. 따라서 높은 ZT 값을 달성하기 위해서는 서로 상충관계(trade-off)를 가지는 전기 전도도와 지벡 계수를 동시에 최적화해야만 한다.

공액고분자 기반 열전소재의 경우, ZT 를 제한하는 가장 주된 요인은 그들의 낮은 전기 전도도이다.^{8,9} 따라서 많은 연구들이 공액고분자의 전기 전도도를 향상시키는 데에 집중해왔으며, 이를 위한 가장 효과적인 방법은 도판트(dopant)를 이용하여 공액고분자를 도핑하는 것이다.⁸ 따라서 최근 공액고분자 기반 열전소재의 연구는 공액고분자의 구조, 도판트의 종류와 도핑 메커니즘에 따라 공액고분자-도판트 시스템의 도핑 효율과 전기 전도도가 어떻게 변화하는지를 밝히는 데에 주력하고 있다. 한편 공액고분자-도판트 시스템의 지벡 계수에 관한 연구도 중요한 영역이나, 공액고분자의 구조 및 박막 미세구조와 지벡 계수 간의 상관관계에 대한 연구는 비교적 초기 단계로 아직까지 체계적으로 정립된 바가 많지 않다.

뒤따르는 내용에서는 최근 유기 열전소재 분야에서 보고된 다양한 공액고분자에 대하여 공액고분자의 분자 구조 디자인과 그에 따른 열전특성을 살펴봄으로써 열전소자용 공액고분자의 구조-물성 상관관계를 파악하고자 한다. 공액고분자의 구조뿐만 아니라 함께 사용되는 도판트의 종류, 도핑 공정 등에 따라 열전특성이 크게 달라짐이 잘 알려져 있으나,⁸ 이 글에서는 이러한 의존성에 대해서는 자세히 다루지 않고 단지 보고된 공액고분자의 구조와 해당 고분자에서 달성된 최적의 열전성능에 집중하고자 한다.

2.1 p-형 공액고분자

2.1.1 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT)

PEDOT은 유기 열전소재 분야에서 가장 널리 연구된 p-형

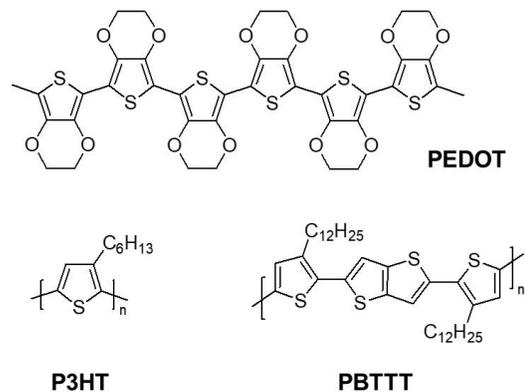


그림 1. PEDOT, P3HT, PBTTT의 구조.

공액고분자로, 높은 전기 전도도로 인해 지금까지 공액고분자 기반 열전소재 중 가장 높은 PF를 보고하고 있다.³ 상업적으로 이용 가능한 형태의 PEDOT은 주로 PEDOT을 poly(styrene sulfonic acid)(PSS)와 혼합하여 도핑한 형태로, 이 경우 PEDOT은 PSS에 둘러싸인 코어-셸(core-shell) 형태의 입자를 이루고 있다.¹⁰ 이러한 PEDOT:PSS 박막의 전기 전도도는 비전도성의 PSS 셸을 박막으로부터 제거하는 공정에 의해 향상될 수 있음이 보고되었다. 예를 들어, PEDOT:PSS 박막을 ethylene glycol 용액에 담금으로써 이온화되지 않은 PSS를 박막으로부터 제거할 수 있으며, 이 과정을 통해 전도성의 PEDOT 코어를 감싸고 있던 절연성의 PSS 셸의 두께가 감소함으로써 PEDOT 코어 간의 전하이동이 용이해질 수 있다.¹¹ 이 과정을 통해 전하이동도와 전기 전도도가 향상될 수 있으며, 그 결과 900 S cm^{-1} 의 전기 전도도와 $470 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 의 PF를 얻을 수 있었다.¹¹ 이와 비슷하게 PEDOT:PSS를 황산으로 처리하는 경우에도 박막 내 PSS 함량을 효과적으로 줄일 수 있으며, 해당 박막을 수산화 나트륨 처리할 경우 박막 내 PSS⁻ 이온과 용액 중 OH⁻ 간의 이온 교환도 일으킬 수 있음이 보고되었다.¹² 이 경우 이온 교환은 PEDOT:PSS 박막의 도핑 레벨을 감소시키며, 따라서 지벡 계수를 향상하는 역할을 하였다. 결과적으로 해당 공정의 최적화를 통해 $334 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 의 높은 PF가 보고되었다.¹²

한편, 도판트 음이온이 PEDOT의 열전성능에 미치는 영향도 연구되었다. PEDOT:PSS에 alkyl sulfonate 음이온을 첨가하는 경우, alkyl sulfonate 음이온과 PEDOT 간의 상호작용이 PSS와 PEDOT 간의 상호작용을 경쟁적으로 방해하며, 그 결과 PEDOT과 PSS 간의 정전기적 상호작용이 감소될 수 있음이 보고되었다.¹³ 이러한 정전기적 상호작용의 감소는 PEDOT 사슬의 평면성(planarity)과 사슬 간 상호작용을 증가시켰으며, 박막을 이루는 PEDOT의 형태 또한 코어-셸 형태에서 섬유 형태로 변화시킴으로서 효과적인 전하이동

경로를 형성하여 전기 전도도를 향상시켰다. 또한 PEDOT과 PSS 간의 상호작용 감소는 PEDOT의 도핑 레벨을 감소시켜 지벡 계수 또한 증가하는 효과를 나타내었다. 결과적으로 alkyl sulfonate의 첨가 공정의 최적화를 통해 최대 $700 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ 의 PF가 보고되었다.¹³ 이와 마찬가지로 PEDOT:PSS의 PSS 음이온을 다른 음이온으로 치환하는 경우에도 PEDOT과 음이온 간 정전기력 인력의 크기에 따라 PEDOT의 평면성과 결정화도가 변화하였으며, 이를 통해 전기 전도도와 지벡 계수를 조절할 수 있음이 보고되었다.¹⁴

2.1.2 Poly(3-hexylthiophene)(P3HT)와 Poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene(PBTTT)

P3HT와 PBTTT는 thiophene 기반의 반도체 공액고분자로, PEDOT과 더불어 p-형 유기 열전소재로서 널리 연구되었다. 이들 고분자는 thiophene 유닛의 전자가 풍부한 특성으로 인해 높은 HOMO 에너지 준위를 가지고 있으며, 따라서 도판트로의 전자 전달에 유리한 에너지 배열을 가지고 있다.⁷ 대표적인 도판트는 F_4TCNQ 와 FeCl_3 등이 있으며, 도핑을 통한 우수한 열전특성들이 보고되었다.

이들 고분자는 열전소재 외에도 트랜지스터나 태양전지 등 다른 유기전자소자에서의 연구를 통해 고분자 박막의 구조와 전기적 특성이 비교적 잘 알려져 왔으며, 따라서 이를 바탕으로 한 고분자 박막의 미세구조-열전특성 간 상관관계에 대한 연구가 활발히 이루어졌다.⁴ 예를 들어, F_4TCNQ 로 도핑된 P3HT 박막의 결정화도에 따른 열전 특성의 변화를 관찰한 연구에서, 결정화도가 증가함에 따라 전기 전도도가 증가하고 지벡 계수는 거의 변화하지 않는 것이 관찰되었다.¹⁵ 전기 전도도의 증가는 결정화도가 증가함에 따라 박막 내 전하이동도가 향상되었기 때문이며, 결정화도의 증가는 전하 농도에는 영향을 미치지 않으므로 지벡 계수는 비교적 일정한 것으로 해석되었다. 결과적으로, 향상된 전기 전도도로 인해 상대적으로 높은 결정화도를 가지는 P3HT 박막에서 향상된 PF가 보고되었다.^{15,16} P3HT 사슬을 한 방향으로 정렬하는 방법도 박막의 열전성능을 크게 향상시킬 수 있음이 보고되었다.^{17,18} 고온에서 고분자 박막을 한 방향으로 문지름으로서 고분자 사슬을 문지르는 방향에 평행하게 정렬할 수 있었으며, 이렇게 정렬된 P3HT 박막은 F_4TCNQ 로 도핑할 경우 정렬되지 않은 박막보다 향상된 전기 전도도를 보였다.¹⁷ 마찬가지로 방법이 PBTTT에도 적용되었으며, PBTTT는 thienothiophene을 포함하고 있어 P3HT보다 더 단단한(rigid) 주사슬을 가지므로 더 높은 수준의 분자 정렬과 전기 전도도 향상을 보였다. 정렬된 PBTTT의 경우 FeCl_3 로 도핑했을 때 $2 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ 의 전기 전도도와 $1.94 \text{ mW m}^{-1} \text{K}^{-2}$ 의 PF를 보고하였다.¹⁸ 한편,

PBTTT를 모델 고분자로 하여, 도판트의 공액고분자 박막 내 위치가 도핑 효율과 열전특성에 미치는 영향에 대한 연구도 진행되었다.¹⁹ 도판트가 결정 영역에 존재하는 경우가 비결정 영역에 존재하는 경우보다 더 높은 도핑 효율을 보였으며, 이는 결정 영역에서 전하가 더 많이 비편재화 되어 효과적으로 도판트가 이온화 될 수 있기 때문으로 해석되었다. 전하 비편재화의 정도는 전기 전도도와 지벡 계수 사이의 상충관계에도 영향을 주었으며, 결정 영역에 도판트가 위치하는 경우 전기 전도도의 증가에 따른 지벡 계수의 감소가 비교적 완만하게 나타났다.¹⁹

P3HT를 다른 고분자와 혼합하여 지벡 계수의 변화를 관찰한 연구도 보고되었다.^{20,21} 지벡 계수가 페르미 에너지 준위(Fermi level)와 전하이동 에너지 준위(transport level) 간 차이에 의존함에 착안하여, 서로 다른 HOMO 에너지 준위를 가지는 공액고분자를 혼합함으로써 지벡 계수를 극대화하고자 하였다. 이 경우, 더 깊은 HOMO 에너지 준위를 가지는 공액고분자를 첨가함에 따라 혼합 박막의 전하이동 에너지 준위가 낮아졌으며, 조성의 최적화를 통해 페르미 에너지 준위와 전하이동 에너지 준위 간 차이가 최대가 되도록 하여 지벡 계수를 향상하는 것이 가능하였다. 그 결과, P3HT에 poly(3-hexylthiophene)(P3HTT)를 혼합한 경우 최대 $700 \mu\text{V K}^{-1}$ 의 지벡 계수를,²⁰ P3HT에 poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]](PTB7) 또는 poly[[2,3-bis(3-octyloxy phenyl)-5,8-quinoxalinediyl]-2,5-thiophenediyl](TQ1)을 혼합하는 경우 각각 1,100과 2,000 $\mu\text{V K}^{-1}$ 의 지벡 계수를 달성할 수 있음이 보고되었다.²¹

2.1.3 공액 공중합체

유기전자 분야에서 높은 전하이동도를 달성하기 위한 공액고분자의 합성 전략은 P3HT와 같은 homopolymer의 한계를 뛰어넘고자 서로 다른 단량체로 구성된 copolymer의 개발로 이어졌다. 특히, 전자가 결핍된 구조와 전자가 풍부한 구조의 공중합으로 얻어지는 전자주개-전자받개 형(donor-acceptor type, D-A type) 공액고분자의 개발은 전하이동도의 증가에 크게 기여하였다.²² 이들 고분자의 우수한 전하이동 특성은 곧 높은 전기 전도도와 열전성능을 달성할 수 있는 가능성을 시사하였으며, 따라서 이를 이용한 열전소재 개발 연구가 활발히 진행되고 있다.

2.1.3.1 Diketopyrrolopyrrole(DPP)를 포함하는 공액 공중합체

DPP 유닛은 높은 평면성과 강한 분자 간 상호작용을 유도할 수 있어 높은 전하이동도를 가지는 D-A type 고분자의 합성에

표 1. 대표적인 p-형 열전소재용 공액 공중합체의 열전성능

고분자	도판트	최대 PF ($\mu\text{W m}^{-1} \text{K}^2$)	비고
PDPP3T	FeCl ₃	276	Ref. 24
PDPPS-12	FeCl ₃	126	Ref. 25
PDPPSe-12	FeCl ₃	300	Ref. 25
EHT6-20DPP	FeCl ₃	56.7	Ref. 26
PDPP-5T	FeCl ₃	11.1	Ref. 27
PDPP-4T-EDOT	FeCl ₃	298.2	Ref. 27
PCZ-DPP	FeCl ₃	1.8	Ref. 28
PDTP-DPP	FeCl ₃	10.8	Ref. 28
C6-ICPDPP	FeCl ₃	1.32	Ref. 29
PIDF-BT	F ₄ TCNQ	35	Ref. 31
PIDF-BSe	F ₄ TCNQ	39.7	Ref. 33
	AuCl ₃	30.9	Ref. 33
P3(IDT기반)	FeCl ₃	4.91	Ref. 34
PIDT-BBT	F ₄ TCNQ	0.75	Ref. 35
PIDTT-BBT	F ₄ TCNQ	1.86	Ref. 35
PBDTDTBTF-1	FeCl ₃	0.0116	Ref. 37
PBDTDTBTF-2	FeCl ₃	0.0455	Ref. 37
PBDTDTBTF-3	FeCl ₃	0.562	Ref. 37
P(BDT-EDOT)	FeCl ₃	0.37	Ref. 38
P(BDTT-EDOT)	FeCl ₃	2.19	Ref. 38
P(BDT-DPP)	FeCl ₃	0.26	Ref. 36
P(BDTT-DPP)	FeCl ₃	6.50	Ref. 36
PCPDTBT	B(C ₆ F ₅) ₃	4.41	Ref. 39
PCPDTSBT	B(C ₆ F ₅) ₃	7.73	Ref. 39
	FeCl ₃	49.8	Ref. 40
PCDTPT	F ₄ TCNQ	21.8	Ref. 41
PCDTFBT	F ₄ TCNQ	31.5	Ref. 41
DPP-MeDTP	F ₄ TCNQ	85.2	Ref. 9
DTP-T2	F ₄ TCNQ	12.4	Ref. 9
DTP-TT	FeCl ₃	4.9	Ref. 9
PDFD-T	FeCl ₃	101	Ref. 43
PDFD-TT	FeCl ₃	34.8	Ref. 43
PDFD-DTT	FeCl ₃	10.2	Ref. 43

빈번히 사용되는 전자받개 단위체이다.²³ 따라서 DPP 기반의 고분자는 도핑을 통해 높은 전기 전도도를 기대할 수 있으며, 이로 인해 DPP를 포함하는 열전소재용 공액고분자들이 활발히 연구되었다.

DPP 유닛과 thiophene으로 이루어진 D-A type 고분자인 PDPP3T는 P3HT에 비해 향상된 평면성과 분자 간 상호작용을 보였으며, FeCl₃ 도핑 시 P3HT에 비해 최대 2배 높은 전기 전도도를 보였다.²⁴ 또한 비교적 적은 양의 도판트 만으로도 높은 전기 전도도를 보였으며, 따라서 최적의 도판트 농도에서 P3HT 대비 비교적 높은 지벡 계수를 얻을 수 있었다. 그 결과, PDPP3T는 최대 $276 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ 의 PF를 달성하였다.²⁴

DPP 유닛과 thiophene으로 구성된 D-A type 고분자인 PDPPS-12와, PDPPS-12의 thiophene 유닛 중 하나를 selenophene으로 치환한 고분자인 PDPPSe-12의 열전특성에 관한 비교 연구도 수행되었다.²⁵ PDPPSe-12는 PDPPS-12에 비해 분자 간 packing이 현저히 향상되었으며, PDPPS-12는 FeCl₃ 도핑에 의해 박막의 결정화도가 크게 감소하는 데에 반해 PDPPSe-12는 도핑 후에도 결정화도를 잘 유지함이 관찰되었다. 이는 Se의 비교적 큰 원자반경으로 인해 PDPPSe-12의 π - π 겹침(stacking) 거리가 크며, 따라서 도판트 침투에 의한 π - π 겹침의 손상이 크지 않기 때문으로 해석되었다. PDPPSe-12는 PDPPS-12보다 두 배 이상 높은 PF를 보여, 상온에서 최대 $300 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ 의 PF를 달성하였다.²⁵

PDPP3T에서 전자주개 유닛(unit)의 thiophene 개수를 증가시키는 경우, 도판트에 의한 도핑 효율이 향상되는 것이 보고되었다.²⁶ Thiophene 유닛의 수가 8개로 증가된 고분자인 EHT6-20DPP의 경우, FeCl₃로 도핑 시 PDPP3T 보다 향상된 도핑 효율을 보였다. 이는 EHT6-20DPP가 더 많은 thiophene 유닛을 전자주개 유닛을 가짐으로 인해 도판트로의 전자 주개 특성이 향상되었기 때문으로 해석되었다. 또한 EHT6-20DPP는 PDPP3T에 비해 도판트와 더 높은 친화력을 보였으며, 이로 인해 도판트의 고분자 박막으로의 침투가 더 용이한 점도 도핑 효율을 향상하는 데에 기여하였다. 결과적으로 EHT6-20DPP는 최대 93.3 S cm^{-1} 의 전기 전도도와 $56.7 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ 의 PF를 달성하였다.²⁶

DPP 유닛과 thiophene으로 이루어진 D-A type 고분자에서, 전자주개 유닛에 ethylenedioxythiophene(EDOT)을 도입하는 경우 도핑 효율과 열전성능이 향상됨이 보고되었다.²⁷ DPP 유닛과 5개의 thiophene 유닛으로 이루어진 고분자인 PDPP-5T와, PDPP-5T의 5개의 thiophene 유닛 중 하나를 EDOT으로 치환한 고분자인 PDPP-4T-EDOT의 열전특성이 비교되었다. EDOT은 thiophene보다 전자가 풍부하여, 고분자에 도입되었을 때 더 높은 HOMO 에너지 준위를 가졌으며, 따라서 도판트로의 전하 전달이 향상되었다. 이와 더불어 alkoxy기가 비공유(noncovalent) O...S 상호작용을 통해 주사슬의 평면성을 증가시킴으로써 전하이동 특성이 향상되었다. PDPP-4T-EDOT의 FeCl₃ 도핑 시 PDPP-5T의 경우보다 약 25배 높은 $298.2 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ 의 PF를 달성하였다.²⁷

따라서 p-도핑 효율이 향상되었다. 또한 Se-Se 상호작용을 통해 분자 간 상호작용이 증가하여 전하이동특성 또한 향상되었다. PIDF-BSe는 F₄TCNQ 도핑 시 최대 237 S cm⁻¹의 전기 전도도와 39.7 μW m⁻¹ K⁻²의 PF를, AuCl₃ 도핑 시 최대 303 S cm⁻¹와 30.9 μW m⁻¹ K⁻²의 전기 전도도를 달성하였다.³³

2.1.3.3 Indacenodithiophene(IDT)을 포함하는 공액 공중합체

IDT 유닛은 중앙 벤젠고리의 양 옆에 dithiophene이 결합된 전자주개 특성을 가지는 단위체이며, 높은 평면성을 가짐으로 인해 강한 분자 간 상호작용과 결정화를 유도할 수 있어 높은 전하이동도를 가지는 D-A type 고분자 개발에 이용되고 있다.³⁴

IDT 유닛을 전자주개 유닛으로 하고 benzothiadiazole(BT) 유닛을 전자받개 유닛으로 한 고분자 P3(IDT기반)는 높은 평면성과 전하이동도를 바탕으로 하여, FeCl₃ 도핑 시 4.91 μW m⁻¹ K⁻²의 PF를 보고하였다.³⁴ 이는 IDT 유닛과 thiophene으로만 구성된 donor-donor type의 고분자에 비해 수 배에서 수십 배 높은 값으로, D-A type 구조에 의한 높은 전하이동도의 중요성을 보여주었다.³⁴

IDT 유닛과 benzobisthiazole(BBT) 유닛으로 구성된 D-A type 고분자에서, IDT 유닛에 추가적인 thiophene 도입이 미치는 영향에 대해서도 연구되었다.³⁵ IDT를 전자주개 유닛으로 갖는 PIDT-BBT와, IDT의 양 옆에 thiophene이 추가로 접합된 IDTT를 전자주개 유닛으로 갖는 PIDTT-BBT 간의 비교에서, PIDTT-BBT가 PIDT-BBT 대비 주사슬의 평면성이 더 높았으며, 이로 인해 PIDT-BBT보다 크게 향상된 전하이동도와 전기 전도도를 보였다. 결과적으로 PIDTT-BBT는 상온에서 최대 1.86 μW m⁻¹ K⁻²의 PF를 보고하였으며, 이는 PIDT-BBT보다 약 2배 이상 향상된 값이었다.³⁵

2.1.3.4 Benzodithiophene(BDT)을 포함하는 공액 공중합체

BDT 유닛은 높은 평면성과 전자주개 특성을 바탕으로 높은 전하이동도와 작은 밴드갭을 가지는 고분자를 형성하는 것으로 알려진 대표적인 전자주개 유닛이다.³⁶ 또한 BDT 유닛은 중앙 벤젠 코어(central benzene core)에 다양한 결사슬을 도입함으로써 고분자의 광학적, 전기적 특성을 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이러한 장점에 힘입어 BDT 기반의 다양한 D-A type 고분자들이 열전소재로서 연구되었다.

BDT 유닛을 전자주개 유닛으로 하고 BT 유닛을 전자받개 유닛으로 하는 고분자인 PBDDTBTBF에 대하여, BDT 유닛에 다양한 결사슬을 도입하여 그 열전특성이 비교되었다.³⁷ 고분자 PBDDTBTBF-1, PBDDTBTBF-2, PBDDTBTBF-3에는 각각 alkoxy, alkylthiophene, alkylthienothiophene이 BDT 유닛의 결사슬로 도입되었다. Alkylthienothiophene을 결사슬로 가지는 PBDDTBTBF-3는 2차원 conjugated backbone을 가짐으로 인해 나머지 두 고분자에 비해 더 강한 결정성을 보였다. 이들 고분자의 전기 전도도는 PBDDTBTBF-1, PBDDTBTBF-2, PBDDTBTBF-3 순으로 증가하여, 결사슬의 conjugation의 증가하는 순서와 일치하였다. 또한 지벡 계수도 마찬가지로 경향을 따르면서, 2차원 conjugation이 지벡 계수의 향상에 효과적인 방법인 것으로 나타났다. PBDDTBTBF-1, PBDDTBTBF-2, PBDDTBTBF-3는 상온에서 각각 0.0116, 0.0455, 0.562 μW m⁻¹ K⁻²의 PF를 보였으며, 결사슬의 conjugation이 증가할수록 향상되는 결과를 보고하였다.³⁷

BDT 유닛과 EDOT으로 이루어진 donor-donor type 고분자에 대해서도 비슷한 연구가 수행되었다.³⁸ P(BDT-EDOT)은 BDT 유닛에 alkoxy기를, P(BDTTT-EDOT)은 BDT 유닛에 alkylthienothiophene기를 가졌으며, 따라서

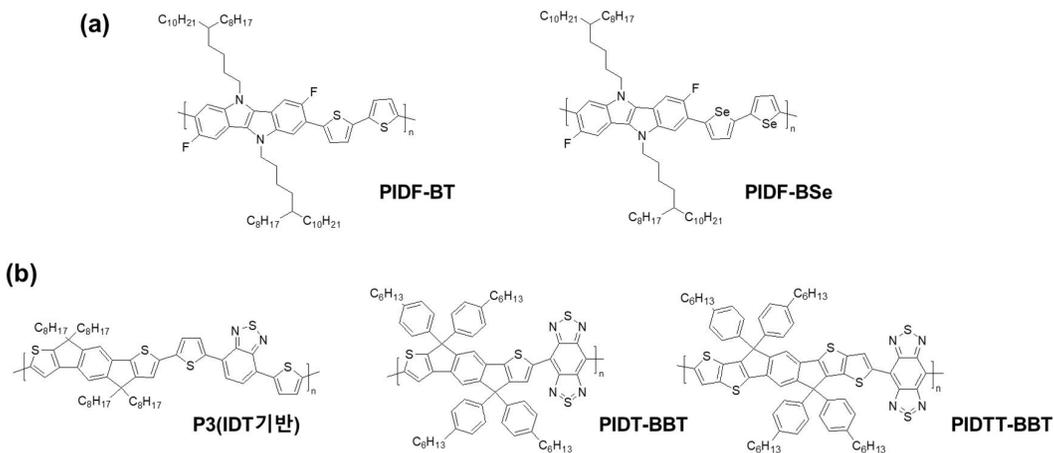


그림 3. 대표적인 p-형 열전소재용 고분자의 구조: (a) IDT 기반 고분자, (b) IDT 기반 고분자.

P(BDT-EDOT)은 2차원 conjugation을 이루지 않는 반면 P(BDTTT-EDOT)은 2차원 conjugation을 이루었다. 이 경우에도 2차원 conjugation이 고분자의 결정성을 향상하였으며, 그 결과 P(BDTTT-EDOT)은 P(BDT-EDOT)보다 2배 가량 높은 1.64 S cm^{-1} 의 전기 전도도를 달성하였다. 지벡 계수 또한 P(BDTTT-EDOT)에서 더 높은 $115.58 \mu\text{V K}^{-1}$ 을 달성하였다. P(BDTTT-EDOT)의 지벡 계수가 더 높은 이유는, 이 고분자의 도핑 시 페르미 에너지 준위 부근에서의 상태밀도함수(density of states)가 P(BDT-EDOT)의 경우보다 더 급격하게 증가하기 때문인 것으로 해석되었다. P(BDTTT-EDOT)의 최적화된 PF는 상온에서 $2.19 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 로, P(BDT-EDOT)에 비해 약 5배 높은 값을 보고하였다.³⁸

BDT 유닛과 DPP 유닛으로 이루어진 D-A type 고분자에서도 마찬가지로 2차원 conjugation 효과가 관찰되었다.³⁶ 2차원 conjugation을 가지는 P(BDTTT-DPP)는 그렇지 않은 P(BDT-DPP)보다 더 높은 결정화도를 보였으며, 도핑 시 결정화도의 감소 또한 P(BDT-DPP)에 비해 더 적은 수준으로 일어났다. P(BDTTT-DPP)의 라멜라(lamellar) 겹침 거리가 P(BDT-DPP)에 비해 더 큰 것으로 확인되었으며, 이로 인해 도핑 시 도판트의 침투가 더 효과적으로 일어나며, 도판트의 침투가 결정구조를 파괴하는 정도 또한 비교적 적은 것으로 해석되었다. 결과적으로 P(BDTTT-DPP)는 FeCl_3 도핑 시 상온에서 최대 $6.50 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 의 PF를 보여, P(BDT-DPP)에 비해 약 26배 향상된 성능을 나타내었다.³⁶

2.1.3.5 Cyclopentadithiophene(CPDT)을 포함하는 공액 공중합체

CPDT 유닛은 전자가 풍부한 dithiophene을 포함하고 있으며, 높은 평면성을 가지는 D-A type 고분자 디자인에 자주 이용된다.²³

CPDT를 전자주개 유닛으로 하고 BT를 전자받개 유닛으로 하는 D-A type 고분자에 대해, CPDT의 결사슬이 열전특성에 미치는 영향이 보고되었다.³⁹ CPDT 유닛에 알킬 결사슬을 가지는 PCPDTBT와, 알킬 결사슬 대신 bis(alkylsulfanyl)methylene 결사슬을 가진 PCPDTSBT의 비교에서, PCPDTSBT의 결사슬은 이중결합을 가져 평면성을 가질 뿐만 아니라, 황 원자의 S-S 상호작용으로 인해 분자 간 상호작용이 향상되었다. 그 결과, PCPDTSBT는 PCPDTBT에 비해 높은 결정화도를 가졌으며, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 로 도핑 시 PCPDTBT보다 10배 이상 높은 7.47 S cm^{-1} 의 전기 전도도를 보고하였다. 또한 PCPDTSBT는 PCPDTBT 대비 비교적 낮은 도핑농도에서 최적의 열전특성을 보였으며, 최고 $7.73 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 의 PF를 달성하였다.³⁹ 이후, 후속 연구에서는 PCPDTSBT의 FeCl_3 도핑 공정 최적화를 통해 최대 206 S cm^{-1} 의 전기 전도도와 $49.8 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 의 PF를 달성할 수 있음이 보고되었다.⁴⁰

CPDT를 전자주개 유닛으로 하고 pyridine thiazole (PT)를 전자받개 유닛으로 가지는 PCDTPT와, fluorinated benzothiazole(FBT)를 전자받개 유닛으로 가지는 PCDTFBT의 열전성능도 보고되었다.⁴¹ 이 두 고분자는 높은 평면성과 전하이동도를 가졌으며, 도핑 후에도 결정구조가 크게 손상되지

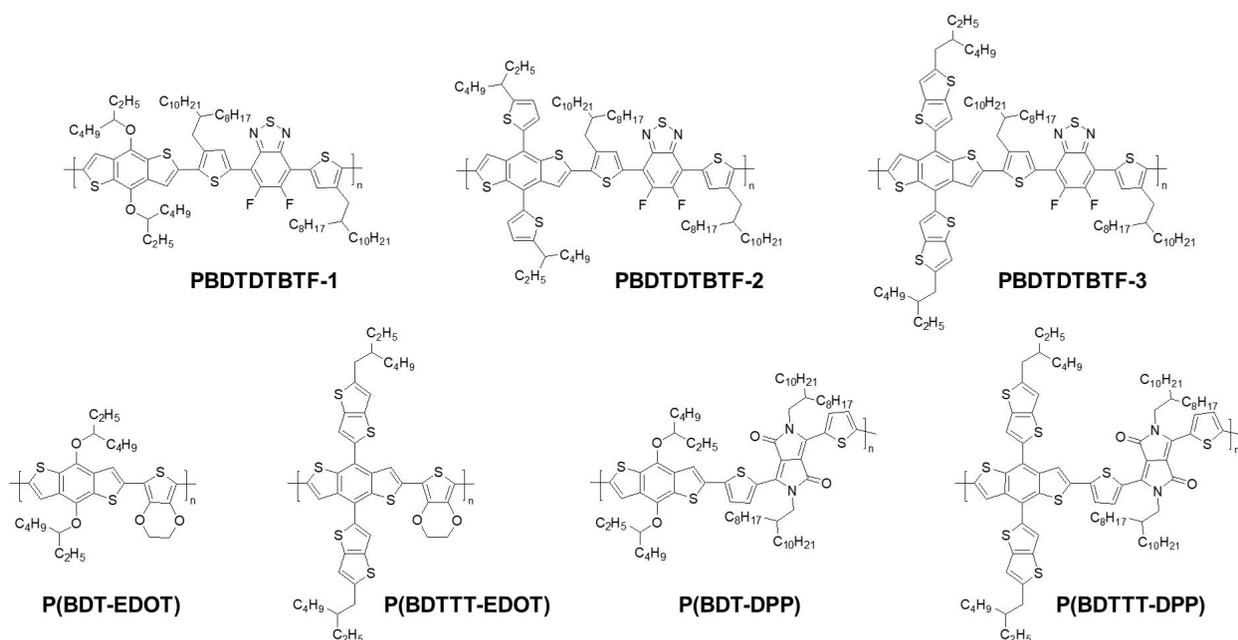


그림 4. 대표적인 BDT 기반 p-형 열전소재용 고분자의 구조.

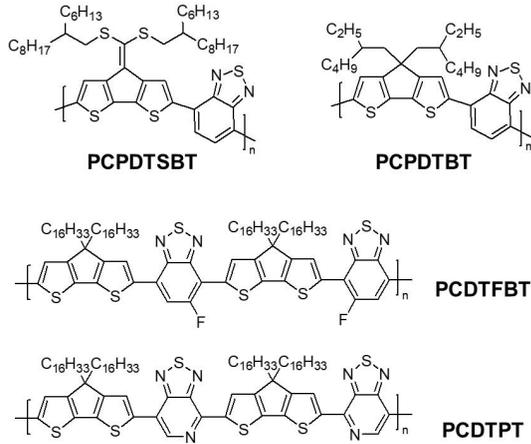


그림 5. 대표적인 CPDT 기반 p-형 열전소재용 고분자의 구조.

않아 우수한 열전특성을 보였다. 특히, 이들 고분자는 용액 내에서 도판트와 함께 혼합된 경우에도 큰 용해도 감소를 보이지 않아, 용액 상 혼합 및 도핑 공정을 통해 균일하게 도핑된 고분자 박막을 얻을 수 있었다. 가장 높은 PF는 PCDTFBT에서 얻어졌으며, F₄TCNQ 도핑 시 31.5 μW m⁻¹ K⁻²의 PF를 달성하였다.⁴¹

CPDT 기반의 D-A type 고분자에 대해 결사슬의 밀도가 도핑 효율에 미치는 영향에 대해서도 연구되었다.⁴² CPDT 유닛을 전자주개 유닛으로 하는 A₁-D-A₂-D 형태의 D-A type 고분자 P1(CPDT기반)에서, A₁ 유닛으로 긴 결사슬을 가지는 DPP 유닛이, A₂ 유닛은 결사슬이 없는 difluoro-

benzothiadiazole(2FBT) 유닛이 사용되었다. 이러한 구조는 결사슬과 결사슬 사이에 큰 자유 부피(free volume)를 제공하였으며, 따라서 고분자의 도핑 시 도판트가 효과적으로 침투할 수 있어 일반적인 구조의 D-A type 고분자들보다 크게 향상된 도핑 효율을 보였다. 또한 해당 고분자의 전자주개 유닛을 CPDT에서 cyclopentadithiophenyl thiophene(CPDTT)로 바꾼 고분자인 P2(CPDT기반)는, CDTT가 가지는 추가적인 thiophene 으로 인해 결사슬 간 간격이 더욱 늘어났으며, 이에 따라 도핑 효율이 더 증가하는 것이 보고되었다.⁴²

2.1.3.6 Dithienopyrrole(DTP) 또는 dithenosilole(DTS)을 포함하는 공액 공중합체

DTP 유닛은 접합된 고리(fused-ring) 구조를 가지고 있어 평면성이 높은 강한 전자주개 단위체로, 높은 평면성과 전하이동도를 가지는 공액고분자의 제조에 많이 이용된다.²³ 또한 dithiophene 유닛으로 인한 비교적 높은 HOMO 에너지 준위로 인해 p-형 도판트로의 전자 전달에 유리하여 도핑 및 열전소재 응용에 유리한 장점을 가지고 있다. DTP 유닛을 bithiophene, thienothiophene 및 DPP 유닛과 조합하여 copolymer를 합성하여 그 열전 특성을 비교한 연구 결과가 보고되었다.⁹ DTP 유닛을 DPP 유닛과 공중합하여 만든 D-A type의 고분자인 DPP-MeDTP는, DTP 유닛을 bithiophene 또는 thienothiophene과 공중합하여 만든 donor-donor type의 고분자인 DTP-T2와 DTP-TT에 비해 훨씬 더 향상된 열전특성을 나타냈다. 이는 DPP-MeDTP가 DTP-T2 및

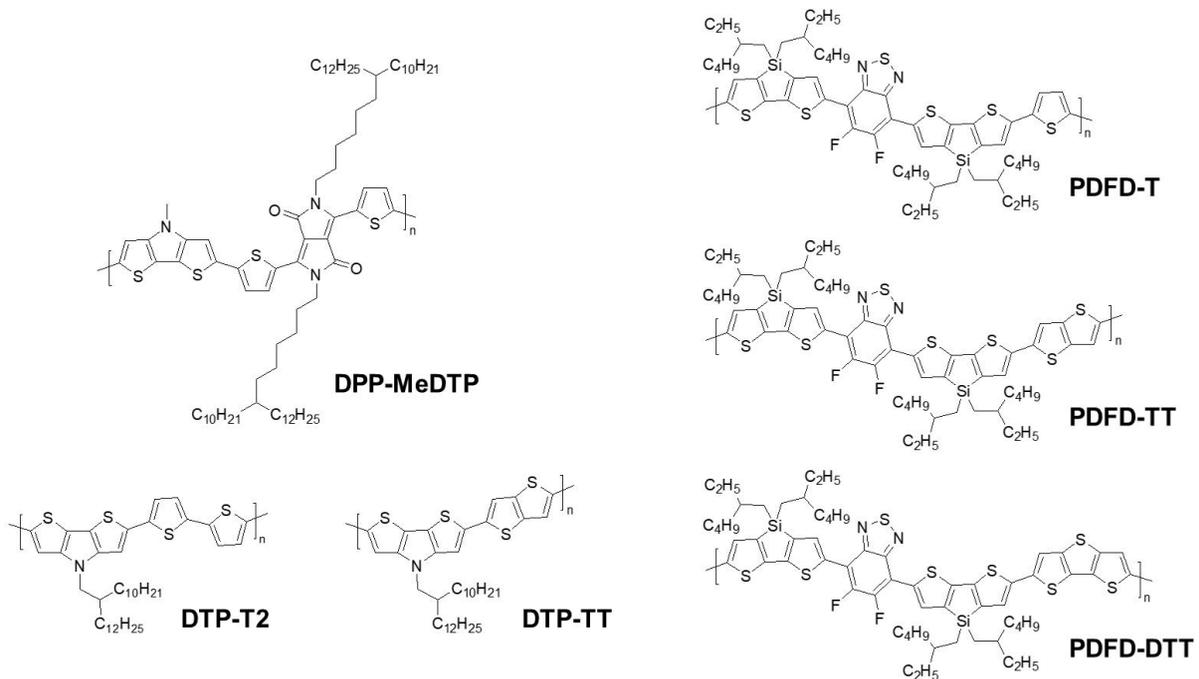


그림 6. 대표적인 DTP 및 DTS 기반 p-형 열전소재용 고분자의 구조.

DTP-TT에 비해 더 높은 주사슬의 평면성을 가짐으로 인해 더 높은 전기 전도도를 확보할 수 있었기 때문이었다. 한편 DPP-MeDTP의 높은 결정화도는 도판트의 효과적인 침투에는 비교적 불리하였으며, DTP-T2와 DTP-TT는 도핑 시 결정구조가 크게 손상되는 데 비해 DPP-MeDTP는 결정 구조를 잘 유지하는 것이 관찰되었다. DPP-MeDTP는 비록 도핑 효율은 상대적으로 낮았지만 충분한 전기 전도도를 달성하는 데에는 충분하였으며, 결과적으로 DPP-MeDTP의 PF는 F_4TCNQ 도핑 시 최고 $85.2 \mu W m^{-1} K^{-2}$ 를 달성하였다. 이는 DTP-T2와 DTP-TT의 경우 대비 수 배에서 수십 배 향상된 값이었다.⁹

한편, DTP 유닛과 유사한 구조를 가지나 중앙의 질소 원자 대신 실리콘 원자를 가지고 있는 DTS 유닛을 이용한 열전소재용 공액고분자도 개발되었다.⁴³ DTS 유닛과 2FBT 유닛으로 이루어진 공액고분자에서, DTS 유닛과 더불어 thiophene을 전자주개 유닛으로 사용한 경우(PDFD-T), thienothiophene을 사용한 경우(PDFD-TT), 그리고 dithienothiophene을 사용한 경우(PDFD-DTT)에 대한 비교가 이루어졌다. PDFD-TT와 PDFD-DTT는 PDFD-T에 비해 더 전자가 풍부한 전자주개 유닛을 가짐으로 인해 HOMO 에너지 준위가 더 높았으며 따라서 더 높은 도핑 효율과 전하농도를 보였다. 그러나 도핑에 의해 결정구조가 크게 손상되었으며, 도핑 시 전하 이동도는 PDFD-T, PDFD-TT, 그리고 PDFD-DTT 순으로 감소하여, 결과적으로 전기 전도도와 PF는 PDFD-T에서 가장 높은 값을 보였다. 한편, PDFD-T의 분자량이 열전 성능에 미치는 영향도 보고되었는데, 분자량이 높을수록 도핑 과정 중에 결정구조의 손상이 적게 일어났으며 전하가 효과적으로 이동할 수 있는 경로를 잘 유지하는 것으로 나타났다. 결과적으로, 높은 분자량을 가지는 PDFD-T에서 가장 높은 전기 전도도와 PF를 달성하여, $FeCl_3$ 도핑 시 최대 $101 \mu W m^{-1} K^{-2}$ 의 PF를 보고하였다.⁴³

2.2 n-형 공액고분자

현재까지 보고된 n-형 고분자의 열전성능은 p-형 고분자에 비해 현저히 낮다.³ 그 주된 이유는 n-형 고분자의 도핑 효율이 p-형 고분자에 비해 현저히 낮으며, 그로 인해 높은 전기 전도도를 확보하기 어렵기 때문이다. p-형 고분자에서는 $1000 S cm^{-1}$ 에 이르는 전기 전도도가 여러 차례 보고된 반면, n-형 고분자의 경우 소수의 고분자에서 $1 S cm^{-1}$ 수준의 전기 전도도를 보이는 데에 그치고 있다.⁴⁴ p-형 또는 n-형 고분자 모두 $1 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ 이상의 높은 전하이동도를 달성할 수 있음을 고려할 때, n-형 고분자의 낮은 전기 전도도는 주로 낮은 도핑 효율로 인한 낮은 전하 밀도 때문인 것으로 해석할 수 있다.⁴⁴ 또한 n-형 고분자와 도판트의 낮은 산화 안정성도 고성능의 열전소재용 공액고분자 개발에 걸림돌이

되고 있다.⁷

2.2.1 Naphthalenediimide(NDI)를 포함하는 공액 고분자

가장 널리 연구된 n-형 고분자는 naphthalenetetracarboxylic diimide(NDI) 기반의 고분자로, 특히 NDI 유닛과 bithiophene으로 이루어진 D-A type 고분자인 P(NDIOD-T2)이 가장 많이 연구되었다. P(NDIOD-T2)는 주로 hydride transfer 도판트를 이용해 도핑되어, $10^{-3} S cm^{-1}$ 수준의 전기 전도도와 $10^{-1} \mu W m^{-1} K^{-2}$ 수준의 PF를 보이고 있다.^{3,45} P(NDIOD-T2)의 비교적 낮은 열전특성의 원인으로는 첫째, P(NDIOD-T2)와 n-도판트와의 낮은 섞임성(miscibility), 둘째, NDI와-T2 유닛 간의 큰 이면각(dihedral angle)으로 인한 전하의 편재화(localization) 문제, 마지막으로 bithiophene 유닛의 낮은 전자받개 능력으로 인한 n-도핑의 비효율성 등이 꼽히고 있으며,⁴⁶ 이를 바탕으로 하여 NDI 기반 공액고분자의 낮은 열전특성을 극복하기 위한 다양한 시도들이 이루어졌다.

NDI 기반의 n-형 공액고분자와 대표적인 n-형 도판트인 4-(2,3-dihydro-1,3-dimethyl-1H-enzimidazol-2-yl)-N,N-dimethylbenzenamine(N-DMBI) 간의 섞임성을 향상함으로써 n-도핑 효율을 증가시키는 연구가 수행되었다.^{47,48} 극성 결사슬이 도입되지 않은 경우 고분자와 도판트의 낮은 섞임성으로 인해 도판트의 뭉침(aggregation)이 발생하여 낮은 도핑 효율과 전기 전도도를 보이는 반면, oligoethylene glycol 기반의 극성 결사슬을 도입된 고분자인 p(gNDI-gT2)의 경우 섞임성의 증가로 인해 더 많은 도판트 함량에도 불구하고 뭉침이 현저히 줄어들었으며 최대 $0.3 S cm^{-1}$ 의 크게 향상된 전기 전도도를 확보하였다. 결과적으로는 이러한 전기 전도도의 증가에 힘입어, 극성 결사슬이 도입된 경우 PF를 $0.4 \mu W m^{-1} K^{-2}$ 까지 향상시킬 수 있었다.⁴⁷ 이와 유사한 또다른 연구에서도 P(NDIOD-T2)의 알킬 결사슬 대신 triethylene glycol 결사슬을 도입한 고분자인 TEG-N2200을 보고하였으며, 최대 $0.17 S cm^{-1}$ 의 전기 전도도와 $0.40 \mu W m^{-1} K^{-2}$ 의 PF를 보고하였다.⁴⁸

한편, P(NDIOD-T2)의 전자주개 유닛의 조절을 통해 열전특성을 향상하려는 시도도 이루어졌다. P(NDIOD-T2)의 bithiophene 유닛 대신 bithiazole 유닛을 도입한 고분자인 P(NDI2OD-Tz2)의 열전특성이 보고되었다.⁴⁹ Bithiazole은 bithiophene보다 입체 장애(steric repulsion)가 훨씬 작았으며, 이로 인해, P(NDI2OD-Tz2)는 P(NDIOD-T2)에 비해 더 단단하고 평면성이 높은 주사슬을 가지며 고분자 사슬 간 $\pi-\pi$ 겹침도 향상되었다. 또한 bithiazole 유닛의 전자가 결핍된 특성으로 인해 고분자의 전자친화도가 증가되었으며, 이러한 D-A 특성의 감소가 전하의 사슬 내 편재화를 줄여 전하이동을 더욱 효과적으로 일어나도록 하였다. 그 결과,

것으로 해석되었다. 결과적으로, pNB-TzDP는 N-DMBI 도핑 시 최대 11.6 S cm^{-1} 의 전기 전도도와 $53.4 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 의 높은 PF를 달성하였다.⁵²

2.2.2 Poly(p-phenylene vinylene)(PPV)을 포함하는 공액고분자

PPV에 benzodifurandione(BDP) 유닛을 도입하여 만들어진 유도체인 BDPPV는 PPV와 달리 n-형을 띠며 $1.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 높은 전하이동도를 보고하였으며,⁵³ 따라서 이를 n-형 열전 소자에 적용하는 시도가 이루어졌다. BDPPV와 BDPPV의 주사슬에 Cl을 도입한 CIBDPPV, F를 도입한 FBDPPV의 열전특성이 함께 비교되었다.⁵⁴ 할로젠 원소의 도입은 고분자의 LUMO를 낮추어 더 강한 C-H 결합 분개가 되도록 하였으며, 이에 따라 N-DMBI로부터의 n-도핑 효율이 향상되었다. 결과적으로, FBDPPV에서 가장 높은 14 S cm^{-1} 의 전도도와 $28 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 의 PF가 보고되었다.⁵⁴ 이후, FBDPPV에서 주사슬에 F 원자가 하나 더 도입된 고분자인 UFBDDPPV가 보고되었는데, UFBDDPPV는 N-DMBI로 도핑 시 $11.6 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 의 PF를 달성하였으며, 다른 도판트인 trisaminomethane(TAM)를 사용하였을 경우에는 전기 전도도가 더욱 향상되어 최대 $80 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 의 높은 PF를 달성하였다.⁵⁵

PPV를 기반으로 하여 주사슬의 비틀림을 최소화 한 사다리형(ladder-type) 고분자도 보고되었다.⁵⁶ LPPV는 PPV 기반의 고분자로, 접합된(fused) 전자가 결합된 유닛들(electron-deficient units)의 도입을 통해 단단하고 평면성이 큰 구조를 가지며, 낮은 LUMO 에너지 준위를 가져 효과적인 n-도핑이 가능하도록 하였다. 또한 사슬 내 수소 원자와 카보닐기 간의 수소결합을 통해 고분자 사슬의 형태를 붙잡아 좁으로써 구조적 무질서도를 더욱 줄이도록 디자인 되었다. 이들 고분자는 높은 평면성으로 인해 전하가 사슬 내 긴 구간에 걸쳐 비편재화 될 수 있었으며, 따라서 사슬 내 전하이동이 효과적으로 일어날 수 있었다. 그 결과, LPPV는 N-DMBI 도핑 후 전기 전도도는 최대 1.1 S cm^{-1} , PF는 최대 $1.96 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 를 달성하였다.⁵⁶ 이후, LPPV를 다른 도판트인 TAM으로 도핑하면 더 높은 전기 전도도를 달성할 수 있음이 보고되었으며, 이 경우 LPPV는 최대 $33.9 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 의 PF를 달성하였다.⁵⁵

2.2.3 DPP를 포함하는 공액고분자

DPP 유닛은 앞서 살펴본 p-형 열전소자용 공액고분자 뿐만 아니라 n-형 열전소자용 공액고분자의 개발에도 활발히 이용되었다.

일반적으로 높은 전기 전도도를 위해서는 공액고분자의 높은 평면성이 요구된다는 연구결과들과는 달리, 비틀린 구조의 주사슬이 도핑에 유리하여 전기 전도도 증가에 유리할

표 2. 대표적인 n-형 열전소자용 공액고분자의 열전성능

고분자	도판트	최대 PF ($\mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$)	비고
P(NDIOD-T2)	N-DMBI	0.6	Ref. 3
p(gNDI-gT2)	N-DMBI	0.4	Ref. 47
TEG-N2200	N-DMBI	0.40	Ref. 48
P(NDI2OD-Tz2)	TDAE	1.5	Ref. 49
PNDI2TEG-2Tz	N-DMBI	4.5	Ref. 50
PNDIC ₃ TEG-2Tz	N-DMBI	18	Ref. 51
pNB	N-DMBI	0.3	Ref. 52
pBN-Tz	N-DMBI	9.9	Ref. 52
pBN-TzDP	N-DMBI	53.4	Ref. 52
BDPPV	N-DMBI	~2.5	Ref. 54
CIBDPPV	N-DMBI	~17	Ref. 54
FBDPPV	N-DMBI	28	Ref. 54
UFBDDPPV	N-DMBI	11.6	Ref. 55
	TAM	80	Ref. 55
LPPV-1	N-DMBI	1.96	Ref. 56
	TAM	33.9	Ref. 55
LPPV-2	N-DMBI	0.25	Ref. 56
PDPH	N-DMBI	5.11×10^{-4}	Ref. 44
PDPF	N-DMBI	4.65	Ref. 44
P(PzDPP-CT2)	N-DMBI	57.3	Ref. 58
P(TDPP-CT2)	N-DMBI	9.3	Ref. 58
BBL	TDAE	0.43	Ref. 59
PI-BN	N-DMBI	0.02	Ref. 60
A-A	N-DMBI	0.25	Ref. 46
A-N	N-DMBI	1.6	Ref. 46
N-N	N-DMBI	3.2	Ref. 46
P2(lactam기반)	N-DMBI	0.16	Ref. 61
P-75	N-DMBI	13.2	Ref. 62

수 있다는 결과가 보고되었다. DPP 유닛과 biindenothiophenylidene(BTP) 유닛으로 구성된 공액고분자인 P(BTP-DPP)를 $(\text{RuCp}^*\text{mes})_2$ 로 n-도핑 했을 때의 전기 전도도가 P(NDIOD-T2)의 경우와 비교되었다.⁵⁷ P(NDIOD-T2)는 주사슬의 높은 평면성과 선형성으로 인해 전하이동도가 높은 대신 도핑 효율은 비교적 낮은 반면, P(BTP-DPP)는 비틀린 주사슬의 구조로 인해 전하이동도는 비교적 낮았지만 도판트가 효과적으로 침투할 수 있는 충분한 공간을 제공하였으며, 이로 인해 더 높은 전기 전도도를 달성할 수 있었다.⁵⁷

한편, DPP기반 D-A type 고분자에 대하여, 전자주개 유닛의 불소화(fluorination)가 열전특성에 미치는 영향이 보고되었다.⁴⁴ 전자주개 유닛에 F 원자가 도입되지 않은 고분자인 PDPH와, F 원자가 도입된 PDPF의 비교에서, PDPF는 PDPH와 비교해 비슷한 수준의 전자이동도를 유지하였으나, 불소화에 의한 전자받개 특성의 증가로 더욱 향상된 도핑 효율을 보였다. 또한 F 원자의 도입은 분자 배향에도 영향을 미쳐, PDPH에서 edge-on 방향이 지배적이었던 것과는 달리 PDPF에서는 edge-on과 face-on 배향이 모두 존재하는 쌍봉 분포가 관찰되었으며, 이에 따라 도판트와의 섞임성도 향상되었다. 향상된 n-도핑 효율로 인해 PDPF는 PDPH보다 크게 향상된 전기 전도도와 PF를 보였으며, 최대 1.30 S cm^{-1} 의 전기 전도도와 $4.65 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 의 PF를 보고하였다.⁴⁴

DPP의 양 옆에 달린 flanking 유닛으로 thiophene이 사용된 경우와 pyrazine이 사용된 경우의 열전특성 비교도 이루어졌다.⁵⁸ Pyrazine이 달린 DPP를 전자받개 유닛으로 가지며 dicyanobithiophene을 전자주개 유닛으로 가지는 D-A type 고분자인 P(PzDPP-CT2)가 합성되었으며, 그 특성이 pyrazine 대신 thiophene을 가진 고분자인 P(TDPP-CT2)와 함께 비교되었다. P(PzDPP-CT2)는 pyrazine이 고분자 사슬 내 수소결합을 이룰 수 있음으로 인해 주사슬의 평면성을 증가시켰다. 이로 인해 P(PzDPP-CT2)는 P(TDPP-CT2)에 비해 더 짧은 π - π 겹침 거리를 가지고 더 높은 전하이동도를 보였다. 결과적으로 P(PzDPP-CT2)는 N-DMBI 도핑 시 최대 8.4 S cm^{-1} 의 전기 전도도와 $57.3 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 의 PF를 달성하며 P(TDPP-CT2)에 비해 크게 향상된 열전특성을

보고하였다.⁵⁸

2.2.4 그 외 n-형 공액고분자

그 외에도 다양한 구조의 공액고분자에 대해 n-형 열전소재 연구가 진행되었다. 사다리형의 비틀림 없는 구조의 공액고분자인 BBL은,⁵⁹ 높은 평면성과 비틀림 없는 구조로 인해 긴 전하 비편재화 길이를 보였으며, 이러한 긴 전하 비편재화 길이가 높은 전기 전도도 확보에 중요한 역할을 한다는 것이 보고되었다. BBL은 TDAE로 도핑 시 $0.43 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 의 PF를 나타내었다.⁵⁹

D-A type 고분자에 B-N 유닛(boron-nitrogen coordination bond)를 도입하여 열전성능을 향상시키려는 시도도 있었다.⁶⁰ Isoindigo(IID) 유닛과 B-N bridged thienylthiazole(BNTT) 유닛으로 이루어진 D-A type 고분자인 PI-BN은, B-N 유닛의 도입으로 인해 고분자의 HOMO와 LUMO 에너지 준위가 낮아져 n-도핑에 유리하게 되었으며, 또한 주사슬 내부의 D-A 특성이 감소되었다. 또한 B 원자에 벤젠기를 도입함으로써 고분자의 결정화도를 감소시킨 결과, 도판트와의 섞임성이 크게 증가시킬 수 있었다. 그 결과, BNTT 대신 bithiophene을 가진 고분자인 PI-BT는 N-DMBI에 의해 도핑이 불가능한 것과 달리, PI-BN은 N-DMBI에 의해 도핑되어 $9.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 의 전기 전도도를 보였다. PI-BN은 최대 $0.02 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 의 PF를 보고하였다.⁶⁰

접합된(fused) lactam으로 이루어진 주사슬을 가진 acceptor-acceptor type 공액고분자에 대해, 주사슬을 이루고 있는 acene 코어의 크기에 따른 열전성능을 비교하는 연구도

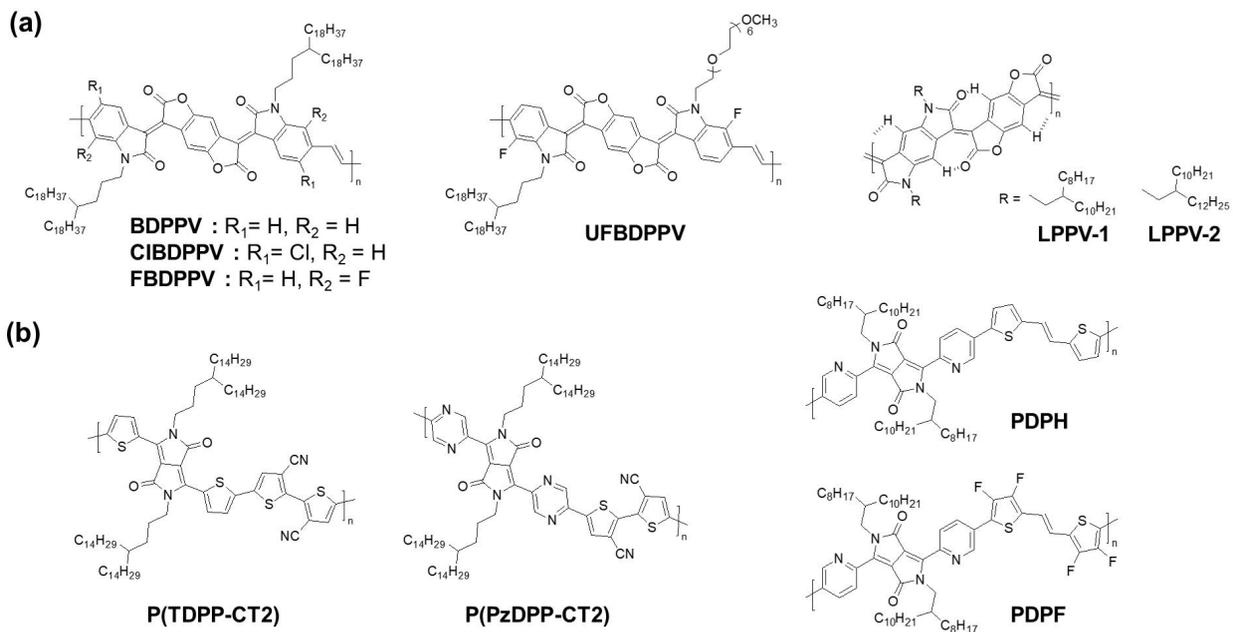


그림 8. 대표적인 n-형 열전소재용 고분자의 구조: (a) PPV 기반 고분자, (b) DPP 기반 고분자.

이루어졌다.⁴⁶ Acceptor-acceptor type 고분자는 전자주개 유닛의 부재로 인해 전자받개 특성이 D-A type 고분자보다 향상되며, 그로 인해 더 높은 n-도핑 효율을 보일 것으로 기대되었다. 주사슬에 포함된 acene 코어를 anthracene-anthracene(A-A), anthracene-naphthalene(A-N), naphthalene-naphthalene(N-N)으로 크기를 줄임에 따라 고분자의 LUMO 에너지 준위가 점차 낮아졌으며, 따라서 N-DMBI에 의한 더 효과적인 n-도핑이 일어났다. 또한 acene 코어의 크기를 줄일수록 전자의 비편재화가 향상되며 더 높은 전자 이동도를 보였다. 결과적으로, N-N의 경우에서 가장 높은 전기 전도도인 0.65 S cm^{-1} 과 PF $3.2 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 를 보였다.⁴⁶

이후, 고분자 N-N의 주사슬을 변형하여 bis-lactone을 도입함으로써 alternating lactam-lactone 형태의 주사슬을 가지는 고분자도 보고되었다.⁶¹ Lactone 유닛은 lactam 유닛에 비해 더 전자가 결핍된 특성을 띠고 있어, 결과적으로 얻어진 고분자는 기존의 lactam 기반 고분자들보다 더 낮은 LUMO 에너지 준위를 가질 수 있었으며, 이러한 낮은 LUMO 에너지 준위는 고분자-도판트 시스템의 산화 안정성을 향상시킬 것으로 기대되었다. 결과적으로 이러한 변형을 통해, N-DMBI 도핑 시 고분자 P2(lactam기반)에서 최대 0.28 S cm^{-1} 의 전기 전도도와 $0.16 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 의 PF를 보고하였다.⁶¹

교대되는(alternating) lactam-lactone로 이루어진 공액 고분자의 주사슬에 lactone 유닛의 함량을 변화시키며 열전 특성의 변화를 관찰하는 연구도 수행되었다.⁶² 고분자 주사슬의 벤젠의 함량이 0%에서 75%로 증가함에 따라 lactone 유닛의 함량이 증가하였으며, lactone의 전자가 결핍된 특성으로 인해 LUMO 에너지 준위는 점차 낮아졌다. 또한 lactone 함량의 증가는 주사슬의 평면성을 향상시키고 전하의 비편재화를 증가시켰으며, 이로 인해 전하이동 특성이 향상되고 전하이동에 필요한 활성화 에너지가 감소한 것으로 나타났다. 결과적으로 주사슬 벤젠 함량 75%의 고분자인 P-75에서 N-DMBI 도핑 시 가장 높은 전기 전도도 12 S cm^{-1} 와 PF $13.2 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 가 달성되었다.⁶²

3. 결론

지금까지 유기 열전소재로서 이용된 다양한 공액고분자의 개발 동향에 대해 살펴보았다. 선행 연구들의 결과를 정리해보자면, 고성능의 공액고분자 기반 열전소재를 달성하기 위해서는 공액고분자가 전하이동에 유리한 높은 평면성 및 전하의 비편재화 능력을 가지되, 동시에 도판트의 고분자 박막 내로의 효과적인 침투를 방해하지 않도록 하는 구조를

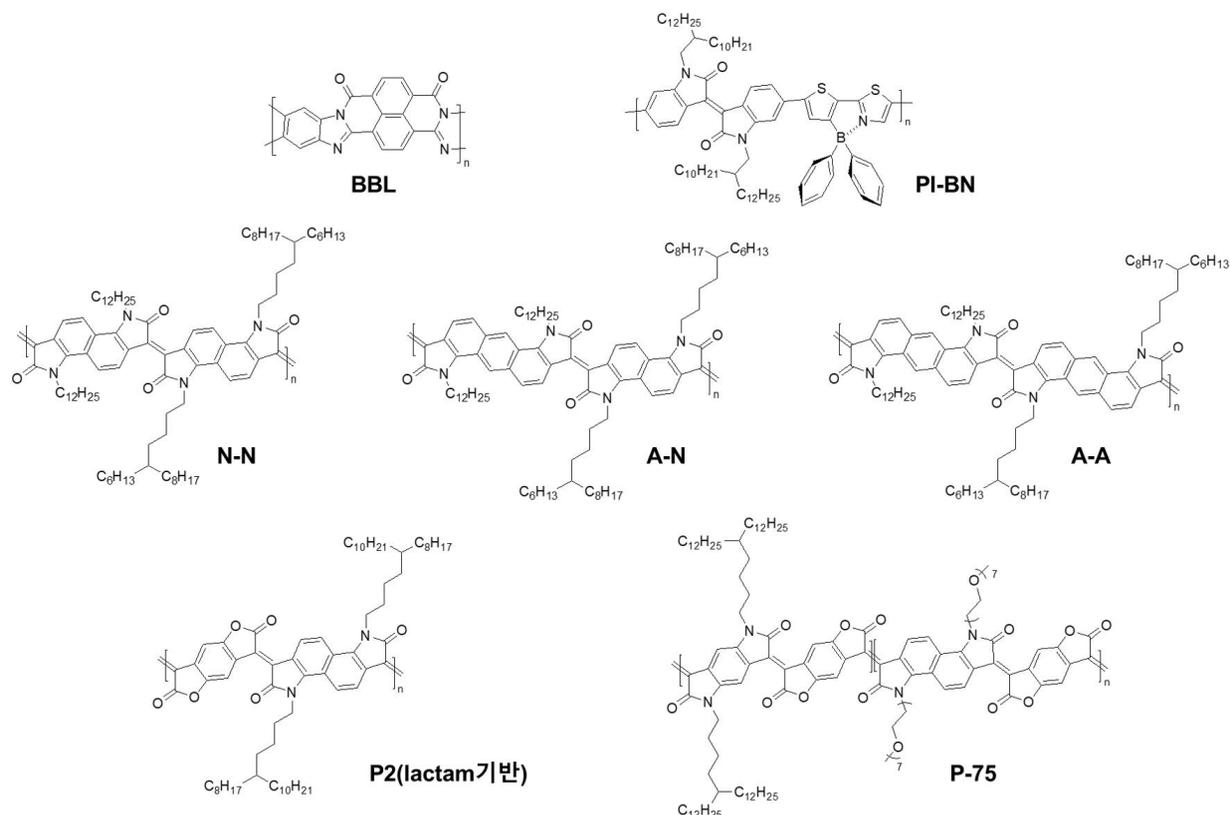


그림 9. 기타 대표적인 n-형 열전소재용 고분자의 구조.

가져야만 한다. 또한 도핑에 의해 고분자 박막의 구조가 크게 무질서해져서는 안된다. 고분자는 도판트와의 전하전달에 용이한 에너지 구조 및 전자주개 또는 받개 특성을 가져야 하며, 고분자 박막 내 이온화된 도판트의 분포는 전하의 효과적인 이동을 방해하지 않도록 해야한다. 지벡 계수의 향상을 위해서는, 도핑된 고분자 박막의 페르미 에너지 준위와 전하이동 에너지 준위 간의 간격이 크게 하거나, 고분자의 상태밀도함수가 페르미 에너지 근처에서 급격히 증가할 수 있도록 하는 공액고분자의 디자인이 필요한 것으로 정리해 볼 수 있으나, 고분자의 화학적 구조 및 박막 구조와 지벡 계수 간의 상관관계에 대해서는 아직 정립된 바가 많지 않아 앞으로의 체계적인 연구가 요구된다.

이처럼, 공액고분자의 높은 열전성능을 달성하기 위해서는 단지 고분자의 전하이동도만 높은 것으로는 충분하지 않으며, 높은 전기 전도도와 지벡 계수를 동시에 달성하기 위한 더 많은 조건들이 요구된다. 따라서 공액고분자의 디자인 전략은 기존의 유기 전계효과 트랜지스터나 태양전지 분야에서 탐구되어 온 분자 디자인 전략과는 상이하며, 보다 새롭고 체계적인 시도들을 필요로 하고 있다. 현재까지 시도된 다양한 연구들이 이미 상당한 수준의 성과를 보이고 있으며, 앞으로의 연구를 통해 지속적인 열전성능의 개선과 분자 디자인 전략에 대한 심도 있는 이해가 이루어질 것으로 기대된다.

참고문헌

- R. Kroon, D. A. Mengistie, D. Kiefer, J. Hynynen, J. D. Ryan, L. Yu, and C. Muller, *Chem Soc. Rev.*, **45**, 6147 (2016).
- S. Gogoc and P. Data, *Molecules*, **27**, 1016 (2022).
- M. Goel, C. D. Heinrich, G. Krauss, and M. Thelakkat, *Macromol. Rapid Commun.*, **40**, 1800915 (2019).
- K. A. Peterson, E. M. Thomas, and M. L. Chabinyc, *Ann. Rev. Mater. Res.*, **50**, 551 (2020).
- Y. Jia, Q. Jiang, H. Sun, P. Liu, D. Hu, Y. Pei, W. Liu, X. Crispin, S. Fabiano, Y. Ma, and Y. Cao, *Adv. Mater.*, **33**, e2102990 (2021).
- A. Tripathi, Y. Lee, S. Lee, and H. Y. Woo, *J. Mater. Chem. C*, **10**, 6114 (2022).
- S. Lee, S. Kim, A. Pathak, A. Tripathi, T. Qiao, Y. Lee, H. Lee, and H. Y. Woo, *Macromol. Res.*, **28**, 531 (2020).
- W. Zhao, J. Ding, Y. Zou, C. A. Di, and D. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, **49**, 7210 (2020).
- H. Lee, H. Li, Y. S. Kim, S. M. Park, D. Lee, S. Lee, H. S. Lee, Y. H. Kim, and B. Kang, *Macromol. Rapid Commun.*, **2200277** (2022).
- J. Rivnay, S. Inal, B. A. Collins, M. Sessolo, E. Stavrinidou, X. Strakosas, C. Tassone, D. M. DeLongchamp, and G. G. Malliaras, *Nat. Commun.*, **7**, 11287 (2016).
- G. H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, *Nat. Mater.*, **12**, 719 (2013).
- Z. Fan, P. Li, D. Du, and J. Ouyang, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1602116 (2017).
- D. Ju, D. Kim, H. Yook, J. W. Han, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1905590 (2019).
- D. Ju, J. Kim, H. Yook, J. W. Han, and K. Cho, *Nano Energy*, **90**, 106604 (2021).
- J. Hynynen, D. Kiefer, and C. Muller, *RSC Adv.*, **8**, 1593 (2018).
- E. Lim, A. M. Glauddell, R. Miller, and M. L. Chabinyc, *Adv. Electron Mater.*, **5**, 1800915 (2019).
- A. Hamidi-Sakr, L. Biniek, J.-L. Bantignies, D. Maurin, L. Herrmann, N. Leclerc, P. L  v  que, V. Vijayakumar, N. Zimmermann, and M. Brinkmann, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1700173 (2017).
- V. Vijayakumar, Y. Zhong, V. Untilova, M. Bahri, L. Herrmann, L. Biniek, N. Leclerc, and M. Brinkmann, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1900266 (2019).
- J. Min, D. Kim, S. G. Han, C. Park, H. Lim, W. Sung, and K. Cho, *Adv. Electron Mater.*, 2101142 (2021).
- J. Sun, M. L. Yeh, B. J. Jung, B. Zhang, J. Feser, A. Majumdar, and H. E. Katz, *Macromolecules*, **43**, 2897 (2010).
- G. Zuo, X. Liu, M. Fahlman, and M. Kemerink, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1703280 (2018).
- A. F. Paterson, S. Singh, K. J. Fallon, T. Hodsdon, Y. Han, B. C. Schroeder, H. Bronstein, M. Heeney, I. McCulloch, and T. D. Anthopoulos, *Adv. Mater.*, **30**, 1801079 (2018).
- Z. G. Zhang and J. Wang, *J. Mater. Chem.*, **22**, 4178 (2012).
- I. H. Jung, C. T. Hong, U. H. Lee, Y. H. Kang, K. S. Jang, and S. Y. Cho, *Sci. Rep.*, **7**, 44704 (2017).
- J. Ding, Z. Liu, W. Zhao, W. Jin, L. Xiang, Z. Wang, Y. Zeng, Y. Zou, F. Zhang, Y. Yi, Y. Diao, C. R. McNeill, C. A. Di, D. Zhang, and D. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 18994 (2019).
- N. Y. Kim, T. S. Lee, D. Y. Lee, J. G. Oh, K. Lee, J. Y. Kim, T. K. An, Y. J. Jeong, J. Jang, and Y.-H. Kim, *J. Mater. Chem. C*, **9**, 340 (2021).
- Z. Liu, Y. Hu, P. Li, J. Wen, J. He, and X. Gao, *J. Mater. Chem. C*, **8**, 10859 (2020).
- F. Zhong, X. Yin, Z. Chen, C. Gao, and L. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 26276 (2020).
- T. S. Lee, S. B. Lee, D.-Y. Choi, E. H. Suh, T. K. An, Y. J. Jeong, J. Jang, and Y.-H. Kim, *Macromol. Res.*, **29**, 887 (2021).
- J. Park, S. E. Yoon, Y. Kang, I. Lee, J. H. Kim, and B.-G. Kim, *Org. Electron.*, **75**, 105435 (2019).
- S. E. Yoon, Y. Kang, S. Y. Noh, J. Park, S. Y. Lee, J. Park, D. W. Lee, D. R. Whang, T. Kim, G. H. Kim, H. Seo, B. G. Kim, and J. H. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 1151 (2020).
- S. E. Yoon, J. Park, J. E. Kwon, S. Y. Lee, J. M. Han, C. Y. Go, S. Choi, K. C. Kim, H. Seo, J. H. Kim, and B. G. Kim, *Adv.*

- Mater.*, **32**, 2005129 (2020).
33. J. Min Han, S. Eun Yoon, K. Hyun Jung, O. Bae, D. Kim, U. Kim, H. Seo, F. Sunjoo Kim, K. Chul Kim, J. H. Kim, and B.-G. Kim, *Chem. Eng. J.*, **431**, 133779 (2022).
 34. T. Liu, D. Xie, J. Xu, and C. Pan, *Polymers*, **12**, 1463 (2020).
 35. D. Xie, J. Xiao, Q. Li, T. Liu, J. Xu, and G. Shao, *Polymers*, **13**, 2486 (2021).
 36. B. Li, X. Li, F. Yang, Y. Chen, X. Mao, S. Wan, H. Xin, S. Yan, M. Wang, C. Gao, and L. Wang, *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 4662 (2021).
 37. L. Wang, C. Pan, Z. Chen, X. Zhou, C. Gao, and L. Wang, *Polym. Chem.*, **9**, 4440 (2018).
 38. X. Zhou, C. Pan, C. Gao, A. Shinohara, X. Yin, L. Wang, Y. Li, Q. Jiang, C. Yang, and L. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 10422 (2019).
 39. J. Lee, J. Kim, T. L. Nguyen, M. Kim, J. Park, Y. Lee, S. Hwang, Y.-W. Kwon, J. Kwak, and H. Y. Woo, *Macromolecules*, **51**, 3360 (2018).
 40. Y. Lee, J. Park, J. Son, H. Y. Woo, and J. Kwak, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2006900 (2020).
 41. E. H. Suh, Y. J. Jeong, J. G. Oh, K. Lee, J. Jung, Y. S. Kang, and J. Jang, *Nano Energy*, **58**, 585 (2019).
 42. G.-H. Nam, C. Sun, D. S. Chung, and Y.-H. Kim, *Macromolecules*, **54**, 7870 (2021).
 43. S. E. Yoon, B. Kim, S. Y. Chun, S. Y. Lee, D. Jeon, M. Kim, S. Lee, B. E. Seo, K. S. Choi, F. S. Kim, T. Kim, H. Seo, K. Kwak, J. H. Kim, and B. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2202929 (2022).
 44. C. Y. Yang, W. L. Jin, J. Wang, Y. F. Ding, S. Nong, K. Shi, Y. Lu, Y. Z. Dai, F. D. Zhuang, T. Lei, C. A. Di, D. Zhu, J. Y. Wang, and J. Pei, *Adv. Mater.*, **30**, 1802850 (2018).
 45. R. A. Schlitz, F. G. Brunetti, A. M. Glauddell, P. L. Miller, M. A. Brady, C. J. Takacs, C. J. Hawker, and M. L. Chabiny, *Adv. Mater.*, **26**, 2825 (2014).
 46. H. Chen, M. Moser, S. Wang, C. Jellett, K. Thorley, G. T. Harrison, X. Jiao, M. Xiao, B. Purushothaman, M. Alsufyani, H. Bristow, S. De Wolf, N. Gasparini, A. Wadsworth, C. R. McNeill, H. Sirringhaus, S. Fabiano, and I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 260 (2021).
 47. D. Kiefer, A. Giovannitti, H. Sun, T. Biskup, A. Hofmann, M. Koopmans, C. Cendra, S. Weber, L. J. Anton Koster, E. Olsson, J. Rivnay, S. Fabiano, I. McCulloch, and C. Muller, *ACS Energy Lett.*, **3**, 278 (2018).
 48. J. Liu, L. Qiu, R. Alessandri, X. Qiu, G. Portale, J. Dong, W. Talsma, G. Ye, A. A. Sengrigan, P. C. T. Souza, M. A. Loi, R. C. Chiechi, S. J. Marrink, J. C. Hummelen, and L. J. A. Koster, *Adv. Mater.*, **30**, 1704630 (2018).
 49. S. Wang, H. Sun, T. Erdmann, G. Wang, D. Fazzi, U. Lappan, Y. Puttison, Z. Chen, M. Berggren, X. Crispin, A. Kiriy, B. Voit, T. J. Marks, S. Fabiano, and A. Facchetti, *Adv. Mater.*, **30**, 1801898 (2018).
 50. J. Liu, G. Ye, B. V. Zee, J. Dong, X. Qiu, Y. Liu, G. Portale, R. C. Chiechi, and L. J. A. Koster, *Adv. Mater.*, **30**, 1804290 (2018).
 51. J. Liu, G. Ye, H. G. O. Potgieser, M. Koopmans, S. Sami, M. I. Nugraha, D. R. Villalva, H. Sun, J. Dong, X. Yang, X. Qiu, C. Yao, G. Portale, S. Fabiano, T. D. Anthopoulos, D. Baran, R. W. A. Havenith, R. C. Chiechi, and L. J. A. Koster, *Adv. Mater.*, **33**, 2006694 (2021).
 52. Y. Wang and K. Takimiya, *Adv. Mater.*, **32**, 2002060 (2020).
 53. T. Lei, J. H. Dou, X. Y. Cao, J. Y. Wang, and J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 12168 (2013).
 54. K. Shi, F. Zhang, C. A. Di, T. W. Yan, Y. Zou, X. Zhou, D. Zhu, J. Y. Wang, and J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 6979 (2015).
 55. Y. Lu, Z. D. Yu, Y. Liu, Y. F. Ding, C. Y. Yang, Z. F. Yao, Z. Y. Wang, H. Y. You, X. F. Cheng, B. Tang, J. Y. Wang, and J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 15340 (2020).
 56. Y. Lu, Z. D. Yu, R. Z. Zhang, Z. F. Yao, H. Y. You, L. Jiang, H. I. Un, B. W. Dong, M. Xiong, J. Y. Wang, and J. Pei, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 11390 (2019).
 57. E. E. Perry, C.-Y. Chiu, K. Moudgil, R. A. Schlitz, C. J. Takacs, K. A. O'Hara, J. G. Labram, A. M. Glauddell, J. B. Sherman, S. Barlow, C. J. Hawker, S. R. Marder, and M. L. Chabiny, *Chem. Mater.*, **29**, 9742 (2017).
 58. X. Yan, M. Xiong, J. T. Li, S. Zhang, Z. Ahmad, Y. Lu, Z. Y. Wang, Z. F. Yao, J. Y. Wang, X. Gu, and T. Lei, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 20215 (2019).
 59. S. Wang, H. Sun, U. Ail, M. Vagin, P. O. Persson, J. W. Andreasen, W. Thiel, M. Berggren, X. Crispin, D. Fazzi, and S. Fabiano, *Adv. Mater.*, **28**, 10764 (2016).
 60. C. Dong, B. Meng, J. Liu, and L. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 10428 (2020).
 61. M. Alsufyani, R. K. Hallani, S. Wang, M. Xiao, X. Ji, B. D. Paulsen, K. Xu, H. Bristow, H. Chen, X. Chen, H. Sirringhaus, J. Rivnay, S. Fabiano, and I. McCulloch, *J. Mater. Chem. C*, **8**, 15150 (2020).
 62. M. Alsufyani, M. A. Stoeckel, X. Chen, K. Thorley, R. K. Hallani, Y. Puttison, X. Ji, D. Meli, B. D. Paulsen, J. Strzalka, K. Regeta, C. Combe, H. Chen, J. Tian, J. Rivnay, S. Fabiano, and I. McCulloch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, 202113078 (2022).