

非対称ベンゾチエノイソインディゴ基を含む 共重合体の光電変換機能

Organic Photovoltaics with Asymmetric Benzothienoisindigo Copolymers

阪大院工¹, ○井出 菜里奈¹, 佐伯 昭紀¹, 小泉 美子¹, 関 修平¹

Osaka Univ.¹, [○]Marina Ide¹, Akinori Saeki¹, Yoshiko Koizumi¹, Shu Seki¹

E-mail: seki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

有機太陽電池(OPV)は軽量・柔軟性などの利点から注目されており、高効率化に向けて近赤外領域まで吸収を持つ低バンドギャップポリマーの開発等が行われている。我々はこれまでに、中心対称構造を有する電子受容性基 Thienoisindigo (TIDG)を設計し^[1]、近赤外領域(~1400 nm)まで吸収波長を拡張した共役高分子を合成した。しかし、一重項励起子の寿命が極端に短いこと、理想的な Morphology と配向が得られなかったことや電荷再結合ロスが原因で、変換効率は 1.4 %にとどまった^[2]。

そこで TIDG 共重合体の知見を基に、電子受容性部位に意図的に非対称性を組み込んだ Benzothienoisindigo (BTIDG)に着目した。これは、TIDG の 2 つのチオフェン環のうち片方をベンゼン環で置換したキメラ型π共役ユニットであり、長鎖分岐アルキル鎖の導入によって溶解性も向上した。また、弱電子供与性基として機能する Thiazolothiazole(T)と Benzobisthiazole(B)^[3]を選択し、BTIDG をチオフェン環 1 つ(T1)と 2 つ(T2)で挟んだ共重合体(TT1, TT2, BT1, BT2)を合成した(Fig. 1)^[4]。Fig. 2(a)に示す電子吸収スペクトルからは、4 つの共重合体で大きな違いは見られなかったが、二次元微小角 X 線構造回折 (2D-GIXRD) 実験を行ったところ、BT2 単一膜で非常に優れた face-on 配向が観測された(Fig.2(b))。(face-on + edge-on)の回折強度に対する face-on 回折強度の割合は 95 %に達し、TT2 単一膜でも 83%と高い値を示した(Table.1)。また、TT1・BT1 と比べると、TT2・BT2 共重合体は face-on 配向しやすく、配向における T2 の重要性が示唆された。しかし、[6,6] Phenyl C₆₁butyric acid methyl ester (PCBM)との混合膜では、TT1~BT2 すべてで face-on 回折強度の割合が 75 %前後まで低下した。BT2 の PCBM 混合膜で OPV 特性評価を行ったところ、光電変換効率 3.5 % ($V_{oc} = 0.61$ V, $J_{sc} = 13.38$ mA cm⁻², $FF = 0.43$)が得られた。

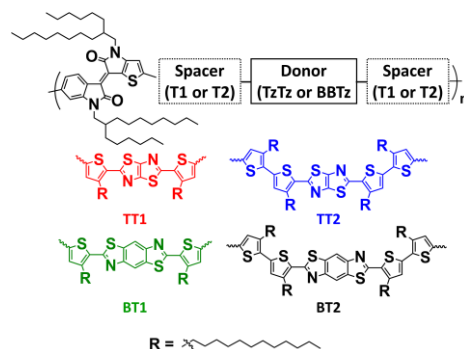


Figure 1. Chemical structures of TT1 through BT2.

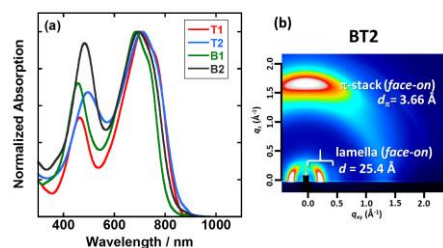


Figure 2. (a) Electronic absorption spectra in chloroform solution of TT1 through BT2. (b) 2D-XRD images of the pristine BT2.

Table 1. π - π distance, inter lamellar distance and face-on ratio of TT1, TT2, BT1 and BT2 in 2D-GIXRD measurement.

Film (p/n ratio)	π - π distance (Å)	Inter-lamellar distance (Å)	Face-on / (Face-on + Edge-on)
TT1	3.64	22.1, 24.8	69 %
TT1:PCBM (1:1)	3.64	24.8	69 %
TT2	3.67	26.1	83 %
TT2:PCBM (1:2)	3.71	26.7	73 %
BT1	3.57	24.8	82 %
BT1:PCBM (1:2)	3.54	24.8	83 %
BT2	3.66	25.4	95 %
BT2:PCBM (1:2)	3.64	24.8	75 %

[1] Y. Koizumi, **M. Ide**, A. Saeki, C. Vijayakumar, B. Balan, M. Kawamoto, S. Seki, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 484.

[2] **M. Ide**, Y. Koizumi, A. Saeki, Y. Izumiya, H. Ohkita, S. Ito, S. Seki, *J. Phys. Chem. C.* **2013**, 117, 26859

[3] M. Tsuji, A. Saeki, Y. Koizumi, N. Matsuyama, C. Vijayakumar, and S. Seki, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 28.

[4] **M. Ide**, A. Saeki, Y. Koizumi, S. Seki, *Manuscript in preparation*.