

フッ素化ベンゾチエノイソインディゴ共重合体の配向制御

Modulation of Orientation of Fluorinated Benzothienoisindigo Copolymers

阪大院工 ○井出茉莉奈、佐伯昭紀

Osaka Univ. °Marina Ide, Akinori Saeki

E-mail: saeki@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)を合成した。BTIDG と Benzobisthiazole(BBTz)との共重合体は単膜で 95%にも及ぶ face-on 配向と 4.2 %の変換効率を示し、非対称性 BTIDG の導入は変換効率向上に有利であるとわかった^[3]。

さらなる非対称性分子の合成と高効率化を目指して、強い電子吸引基のフッ素を BTIDG のフェニル環に導入した新規共重合体を合成した(Fig.1)。電子供与性基として Terthiophene (3Th)と、TIDG 共重合体で変換効率 3.4 %が得られた弱電子供与性基の BBTz を選択した^[3]。なお、3Th-Isoindigo(IDG)共重合体は変換効率 6.9 %が報告されている^[4]。比較として、フッ素を導入していない BTIDG 共重合体も合成した。

3Th-F-BTIDG と BBTz-F-BTIDG 共重合体の吸収端は 900 nm 付近で、バンドギャップは 1.36 – 1.46 eV となった(Fig.2)。また、2 次元微小角 X 線回折 (2D-GIXRD)実験から、3Th-BTIDG は face-on 配向の割合が 95 %に達したものの(Fig. 3a)、3Th-F-BTIDG では 50 %まで低下した(Fig. 3b)。IDG へのフッ素の導入により face-on 配向が低下する現象は、bithiophene と IDG の共重合体でも報告されている^[5]。当日は F-BTIDG 共重合体の OPV 特性評価の結果も併せて議論する。

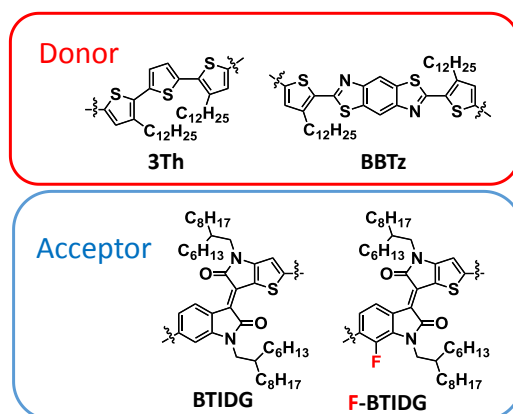


Figure 1. Chemical structures of fluorinated BTIDG polymers.

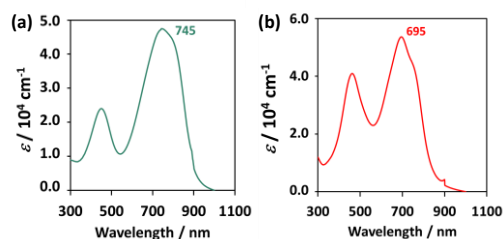


Figure 2. Electronic absorption spectra for (a) 3Th-F-BTIDG and (b) BBTz-F-BTIDG films. $\lambda_{\max}$ (nm) is indicated in the figure.

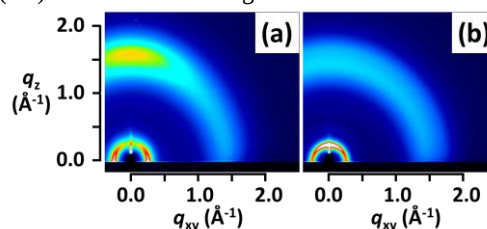


Figure 3. 2D-GIXRD images of pristine (a) 3Th-BTIDG and (b) 3Th-F-BTIDG films.

- [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. Ide**, A. Saeki, Y. Koizumi, T. Koganezawa, S. Seki, *Manuscript submitted*.
- [4] Z. Ma, W. S. S. Himmelberger, K. Vandewal, Z. Tang, J. Bergqvist, A. Salleo, J. W. Andreasen, O. Inganäs, M. R. Andersson, C. Müller, F. Zhangb, E. Wang, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 361–369.
- [5] T. Lei, J. H. Dou, Z. J. Ma, C. H. Yao, C. J. Liu, J. Y. Wang, J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 20025–20028.