



Title	Fullerene-containing Polymethacrylate : Synthesis, Properties, and Its Potential Application to Organic Photovoltaics
Author(s)	Ladelta, Viko
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52068
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (Viko Ladelta)	
Title	Fullerene-containing Polymethacrylate: Synthesis, Properties, and Its Potential Application to Organic Photovoltaics (フラーレン含有ポリメタクリル酸エステル合成, 特性, ならびに有機太陽電池材料への応用)
Abstract of Thesis An active layer of OPVs generally comprises of an electron-donor such as poly(3-hexylthiophene) (P3HT) blended with an acceptor material, typically [60]fullerene (C_{60}) and its derivatives. C_{60} has superior optoelectronic properties such as high electron-acceptability, slow back-electron-transfer, small rearrangement energy, and allow the formation of triplet exciton. However, C_{60} and its derivatives have some drawbacks: limited solubility, poor morphology and lifetime stability in the blend with P3HT. In order to overcome such problems, copolymers of 6-chlorohexyl methacrylate, a monomer possessing flexible alkyl spacer, and methyl methacrylate were prepared. The subsequent azidation and 1,3-dipolar cycloaddition of azide yielded polymerthacrylates bearing C_{60} moieties. <i>Atactic</i> polymethacrylate (<i>at</i>-PF) was prepared by radical polymerization, while <i>syndiotactic</i> (<i>st</i>-PF) and <i>isotactic</i> (<i>it</i>-PF) were obtained by anionic polymerization. The controlled molecular weight with narrow distribution by living anionic polymerization allowed the comparison of molecular weight before and after the C_{60}-addition, which revealed a side reaction, <i>i.e.</i> the multi-additions of azides to a C_{60} moiety, resulting insoluble fractions due to the cross-linking. Nevertheless, the obtained <i>at</i>-PF and <i>st</i>-PF exhibited high solubility in tetrahydrofuran, chloroform and toluene with high C_{60} content up to 41.4 wt. This is the highest C_{60} content among the reported polymethacrylates. In contrast, <i>it</i>-F exhibited relatively low solubility and was partly soluble in $CHCl_3$. The lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) of <i>at</i>-PF and <i>st</i>-PF were 0.2–0.4 eV higher than those of C_{60} and its common derivative [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM), enough low to allow charges transfers from P3HT. The results suggest that <i>at</i>-PF and <i>st</i>-PF are excellent electron-acceptors for OPVs. This fact also supported by the almost quantitative (96–98%) fluorescence quenching of the polymers in the blend with P3HT. AFM phase images revealed that the <i>st</i>-PF forms a much finer microphase separation in the blend with P3HT than <i>at</i>-PF, suggesting the control of stereoregularity and molecular weight had significant effects. The OPV devices prepared from the blends of <i>at</i>-PF and <i>st</i>-PF with P3HT exhibited high open circuit voltages (V_{oc}, <i>at</i>-PF: 0.73 V, <i>st</i>-PF: 0.89 V), although the short circuit currents (J_{sc}) and fill factors (FFs) were almost zero. The results indicate that the morphology must be improved to achieve bicontinuous percolation network of donor and acceptor materials. To further improve the morphology, a diblock copolymer composed of donor and acceptor segment is designed aiming to function as a single molecular device and to form self-assembly of donor and acceptor moiety in nano scales. To realize this design, synthesis and modification the diblock copolymer consist of independently clickable segments were investigated. Anionic copolymerizations of silyl-protected propargyl acrylate and CHMA were conducted in the presence of a bulky aluminum additive. The sequential monomer addition resulted in a relatively wide molecular weight distribution, while the one-shot monomer injection allowed a monomer-selective polymerization to afford block copolymer with narrow molecular weight distribution. The subsequent polymer modification revealed that each segments could be independently functionalized via double click chemistry. This result will provide a facile method for the preparation of block copolymer bearing functional moieties such as donor and acceptor electrons for OPV application.	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Viko Ladelta)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	北山 辰樹
	副 査	教 授	松村 道雄
	副 査	教 授	直田 健
	副 査	招聘教授	大西 敏博 (太陽エネルギー化学研究センター)

論文審査の結果の要旨

有機太陽電池 (OPV) は安価、軽量かつ柔軟で、プリント法による大量生産が可能であることから、近年大きな関心を集めている。OPVの活性層はポリ (3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) に代表される電子供与体と、 [60] フラーレン (C60) の誘導体などの電子受容体から構成される。本論文は、活性層電子受容体の高分子化によるモルフォロジー制御と安定化を目指したもので、研究背景を記した序論と本文4章からなる。

申請者は、ポリメタクリル酸エステル類が溶解性、加工性、耐熱性、透明性ならびに耐候性に優れ、有機太陽電池への応用に有利な特性を具える高分子であり、そのエステル基に様々な官能基を導入すれば反応性高分子として活用できる利点に着目し、柔軟なアルキルスパーサーを有するモノマー、メタクリル酸6-クロロヘキシル (CHMA) とメタクリル酸メチル (MMA) の共重合体を合成し、アジド化およびC60との1, 3-双極子付加反応を経てフラーレン含有ポリメタクリル酸エステル (PF) を得ている。第1章ではラジカル重合法を用いてポリマーを合成し、十分な溶解性を保つ組成域を確定して電子受容体としての基本的な特性を明らかにしている。第2章では、より高度な高分子構造制御を企図して、アニオン重合により分子量の制御されたシンジオタクチック (st-F) およびイソタクチックポリマー (it-F) を得た。分子量分布が狭いことから、フラーレン修飾前後での分子量変化の追跡が容易になった結果、フラーレン単位に複数のアジド基が付加し、分岐・架橋構造を生成する副反応が少なからず併発することも明らかにしている。st-F はP3HTとの共通溶媒であるクロロホルムやトルエンなどの汎用有機溶媒にもよい溶解性を示し、フラーレンの含有率はこれまでで最も高い約40wt%に達する。一方、it-PFは比較的溶解性が低く、これらポリマーの特性に対する立体規則性の影響を見出している。第3章では、上記で得たポリマーのうち、溶解性に優れたat-F、st-Fの特性を評価し、太陽電池への応用について検討している。いずれも最低非占有分子軌3道 (LUMO) のエネルギー準位が[60] フラーレンより0.2~0.4eVほど高い、またP3HTのLUMOより十分低く、ブレンドの蛍光消光率が96~98%とほぼ完全であることから、電子受容体として良好な特性を示すことを明らかにしている。さらに、原子間力顕微鏡 (AFM) による表面形態観察から、st-F はat-Fに比べてP3HTと混合した際に、より微細なモルフォロジーを示すことを見出している。これらのポリマーを用いて太陽電池素子を作成し、十分な電流発生を得るには至っていないものの、高い開放電圧を得ている。

第4章では、モルフォロジーの改善を目指し、電子受容体および供与体とともに有する単一高分子素子につながるクリック反応性ブロック共重合体の合成研究にも取り組んでいる。CHMAとシリル保護したアクリル酸プロパルギルのモノマー選択的アニオン共重合を開発し、ブロック選択的に段階的なクリック反応によって、定量的かつ選択的に修飾できることを明らかにしている。

以上のように本論文は、アニオン重合による重合反応の高度な制御ならびに高分子の精密合成に立脚し、高分子系有機太陽電池材料の創成を企図し、高いフラーレン含有率を有する新規電子受容性ポリマーの合成に成功するとともに、その光電特性の評価、ブレンドのモルフォロジー観察、電池素子特性などの物性評価まで実施し、高分子の合成・構造・機能に関する幅広い研究に取り組んで従来にない成果を上げており、博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認められる。