

グリーンエレクトロニクス講座
光機能性有機材料とデバイスの研究！

主な研究分野

<http://www.life.kyutech.ac.jp/~shyam/>

- 次世代太陽電池
- 有機電子デバイス
- バイオイメージセンサー

次世代太陽電池：

- 安い、簡単な作製、カラフル、
- 環境負荷が小さい
- 幅広い用途→室内用発電



色素増感太陽電池 (DSSC)

Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) (色素増感太陽電池)

A kind of solar cell where dye (Colored Molecules) are used to absorb the light energy (photons)

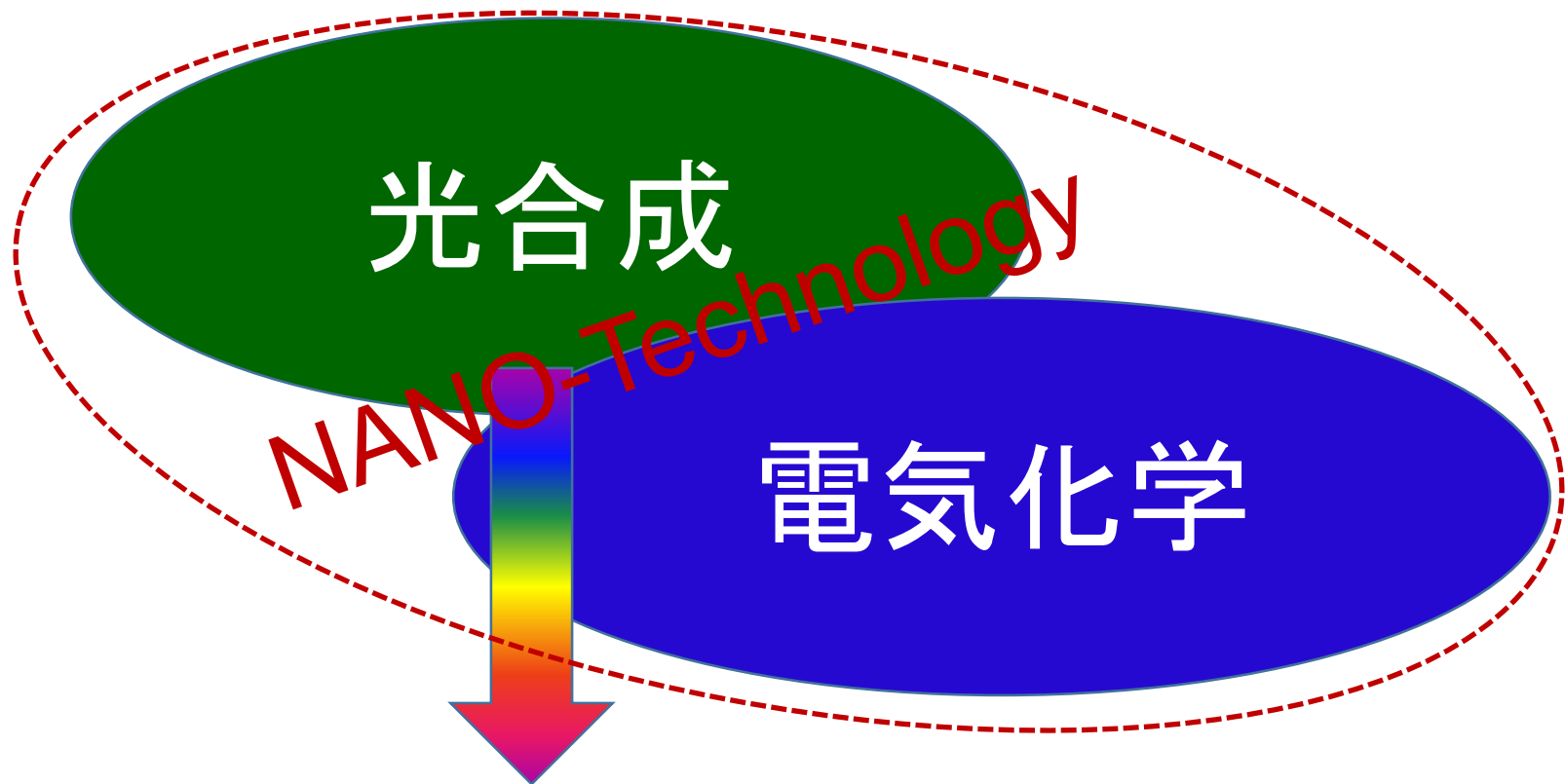
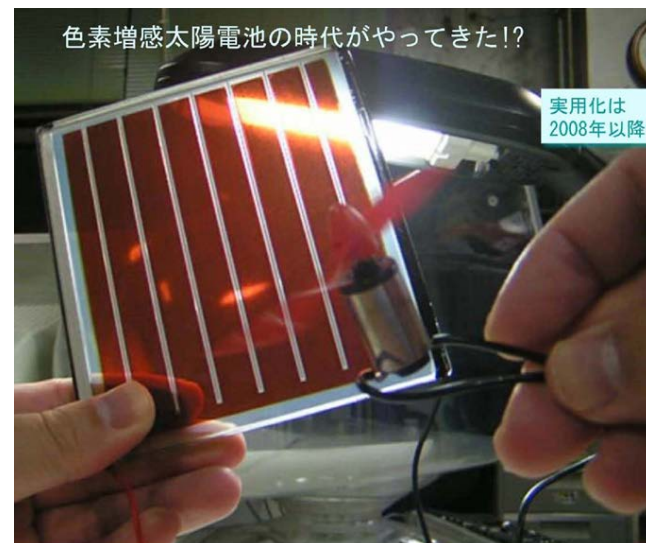
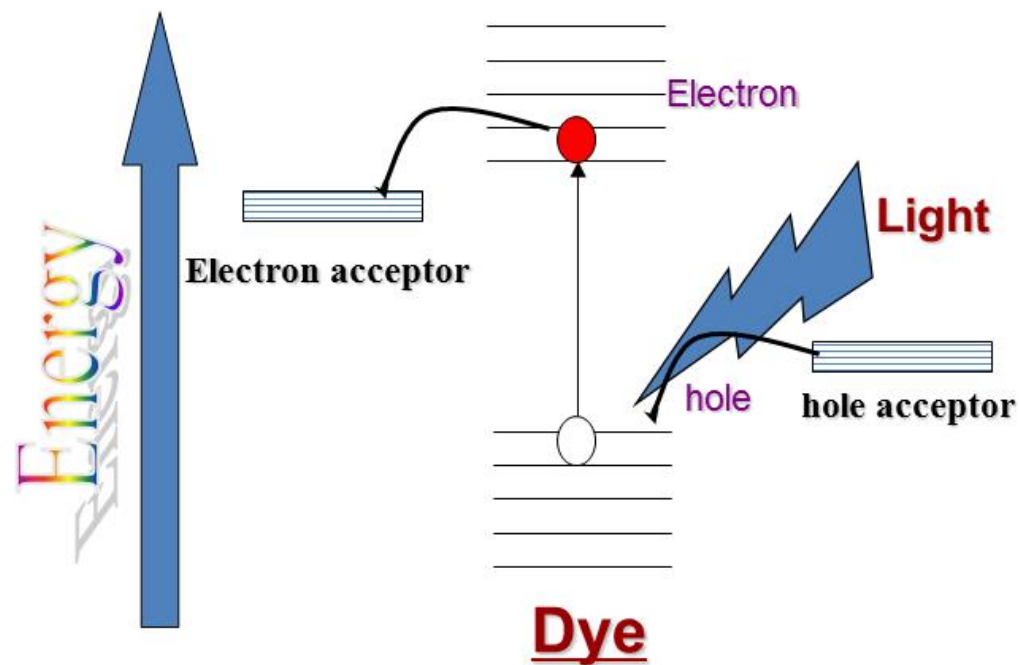


Photo-electrochemical Solar Cells

色素増感太陽電池の作製ために？

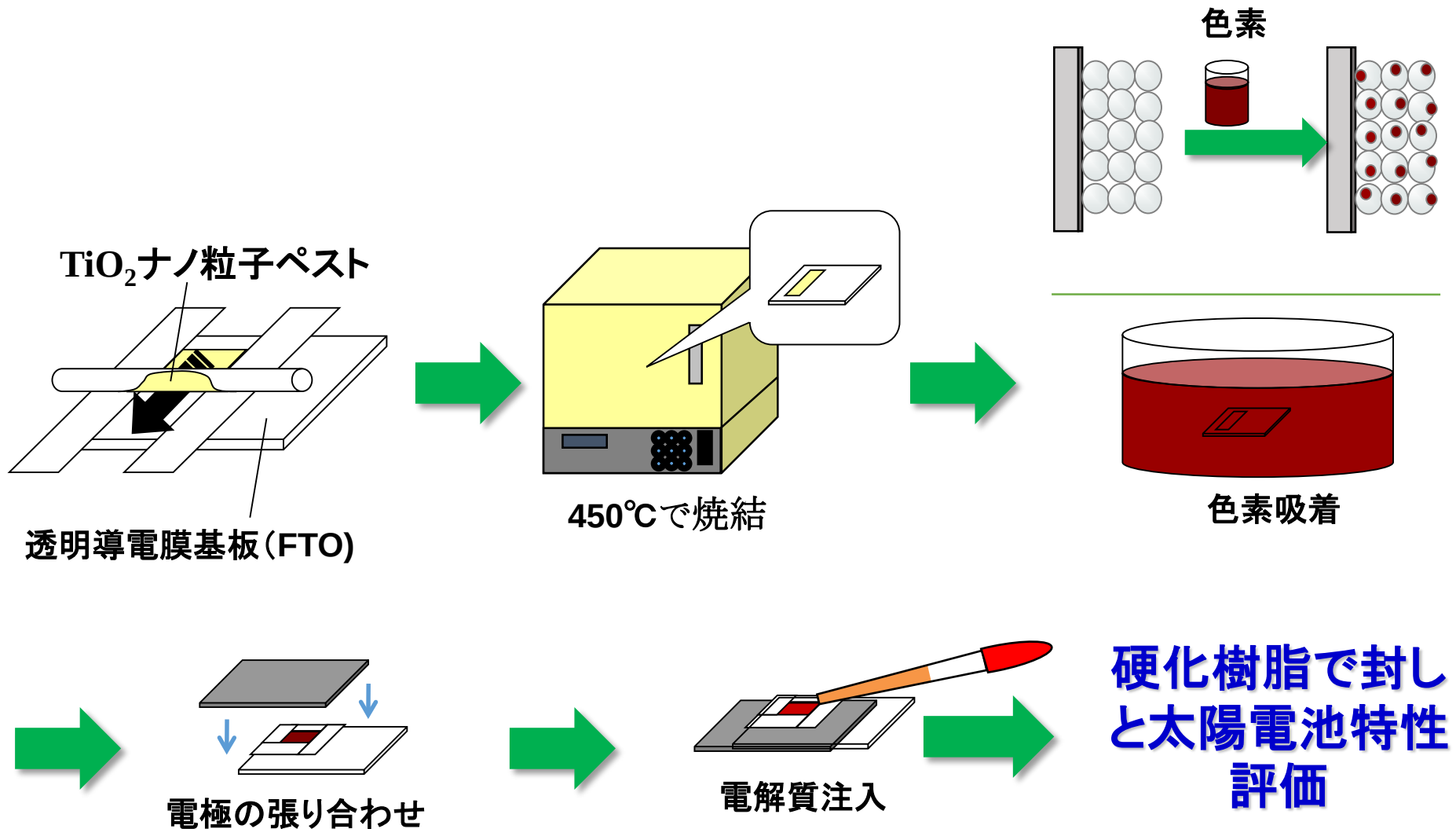
- 適切な増感色素の選択
- 電子受容体および輸送体(TiO_2 , SnO_2 , ZnO etc.)
- 正孔受容体および輸送体(電解液)
- 電極



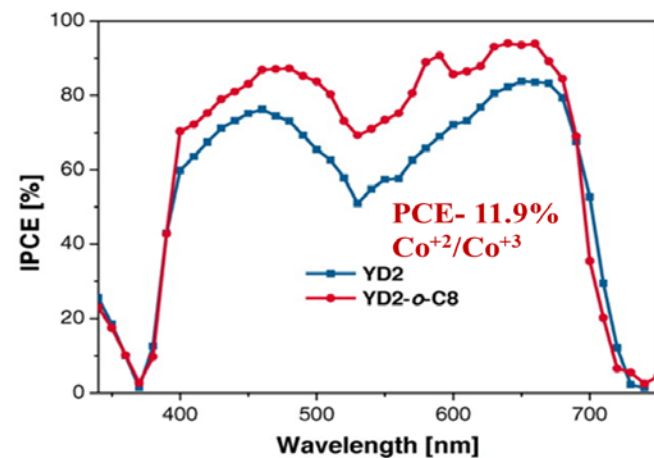
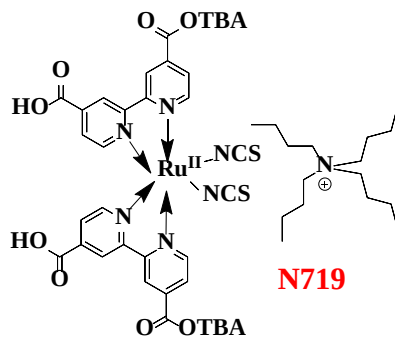
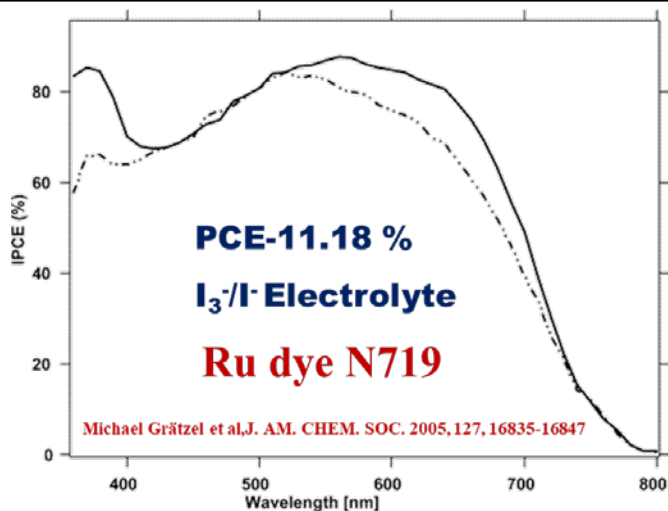
太陽電池の色は選択した色素から決まる！

なぜ色素増感太陽電池 は安い？

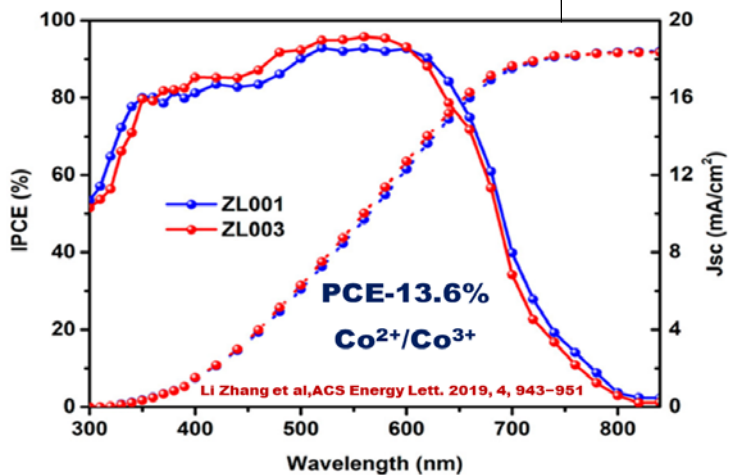
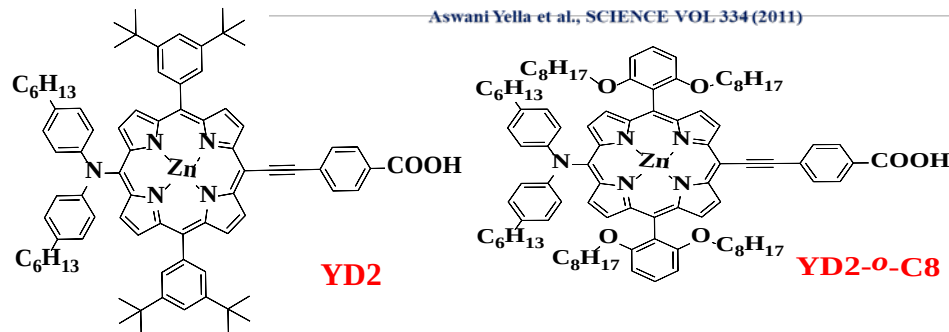
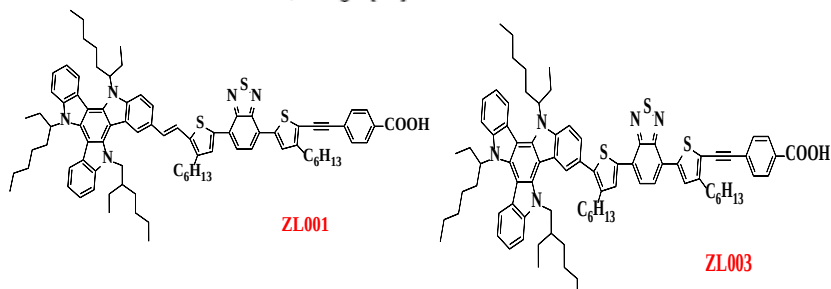
By very simple coating and heating process:



高効率DSSCの現状と将来！



Aswani Yella et al., SCIENCE VOL 334 (2011)



近赤外色素が
必要！

近赤外色素の必要性はなぜ？

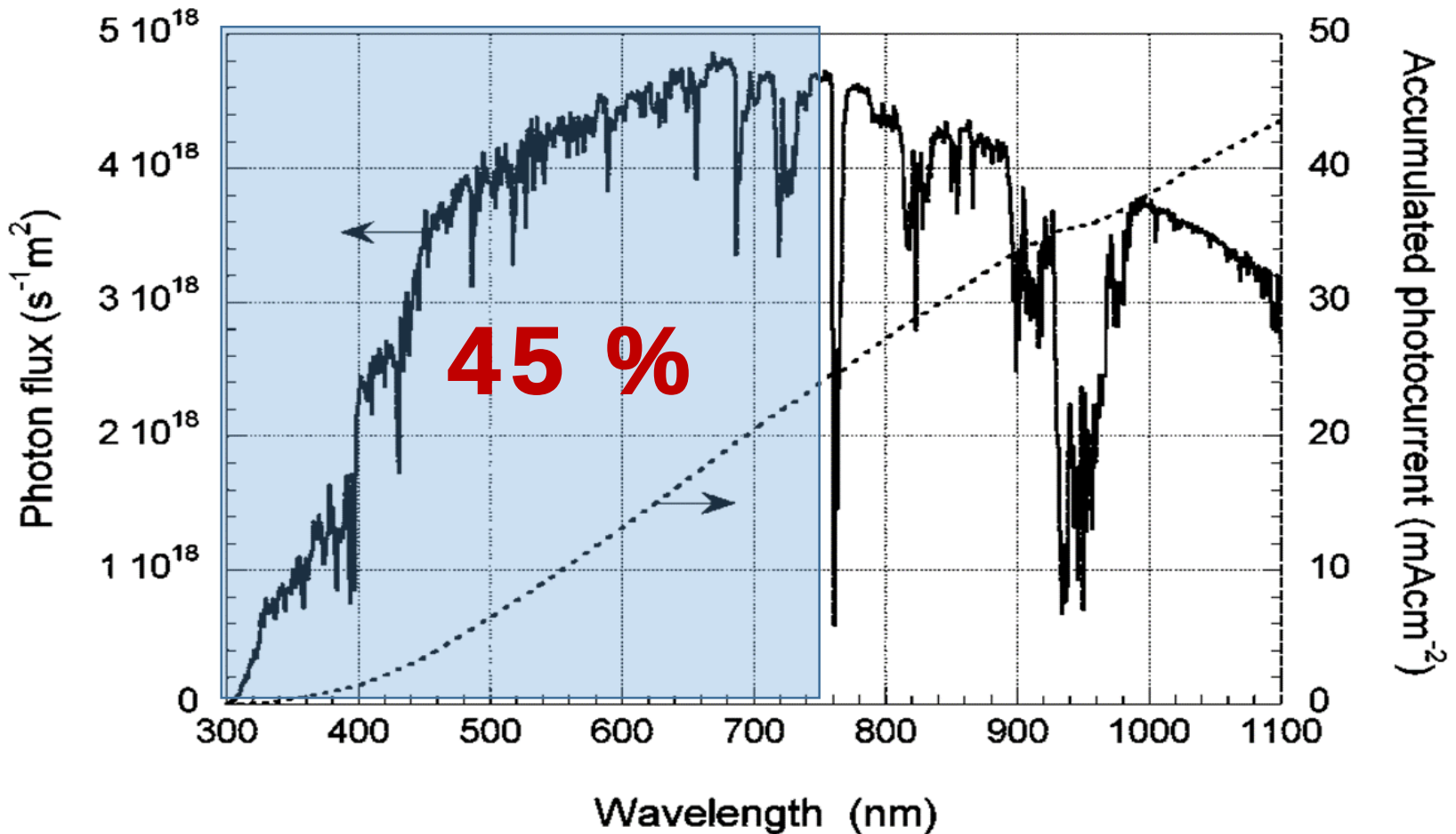
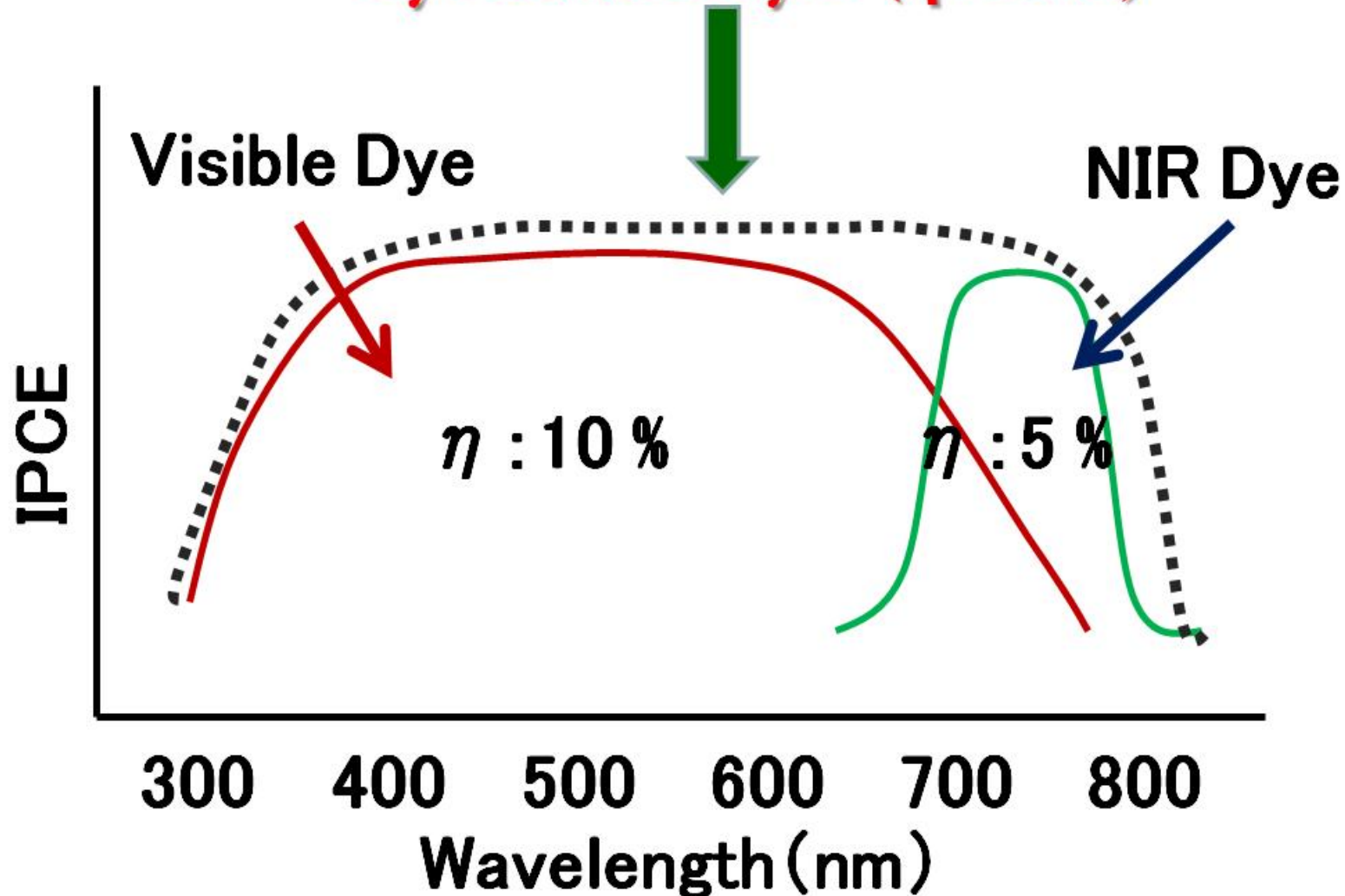


Figure 2. Photon flux of the AM 1.5 G spectrum at 1000 W m^{-2} (ASTM G173-03), and calculated accumulated photocurrent.

短絡電流密度は光吸収波長領域から決まる！

Our Approach for Efficiency Enhancement !!!

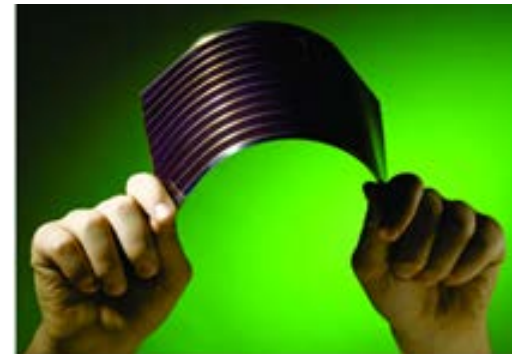
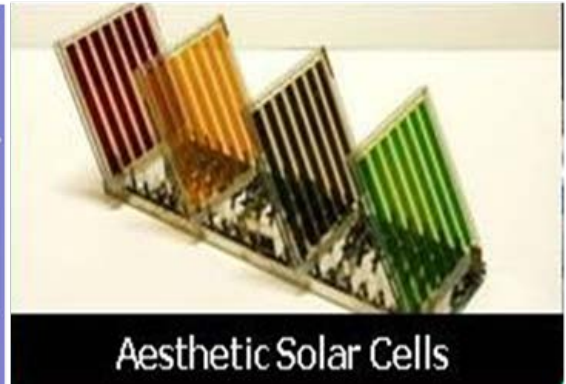
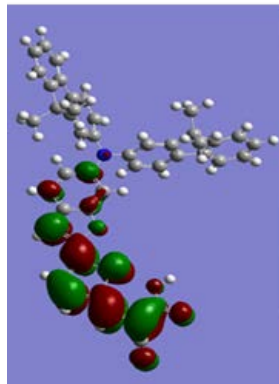
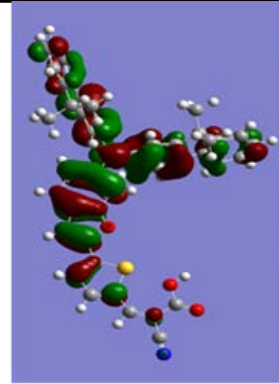
Dye double layer (η : 15%)



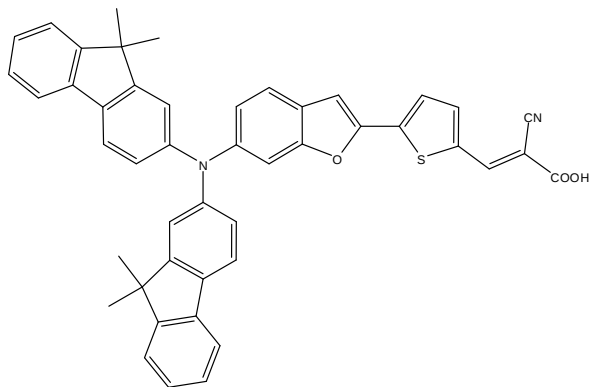
DSSCの研究開発

研究テーマ:

- ① 光機能性材料の分子軌道計算による設計とシミュレーション
- ② 新しい光機能性材料の研究開発: 有機合成と物性評価
- ③ 太陽電池の作製と評価
- ④ 全固体太陽電池
- ⑤ 窓ガラス用透明太陽電池
- ⑥ 柔軟な太陽電池

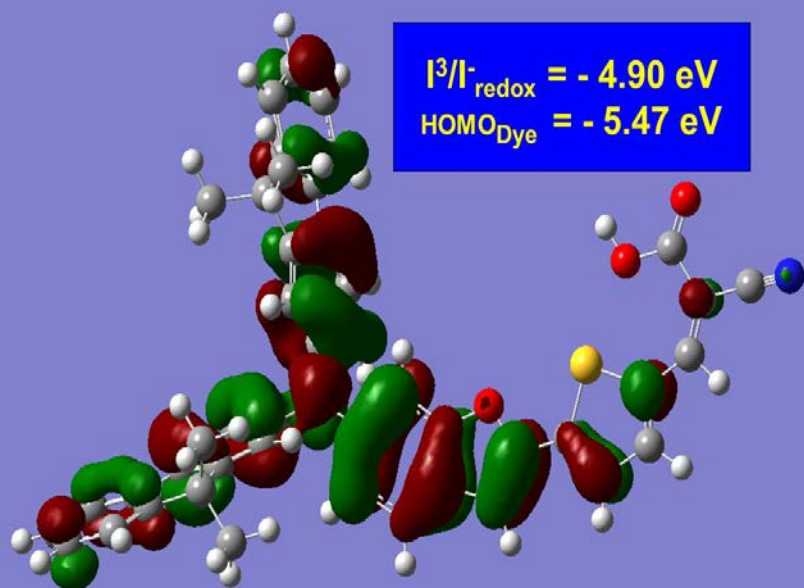


色素の分子軌道計算から分かること！

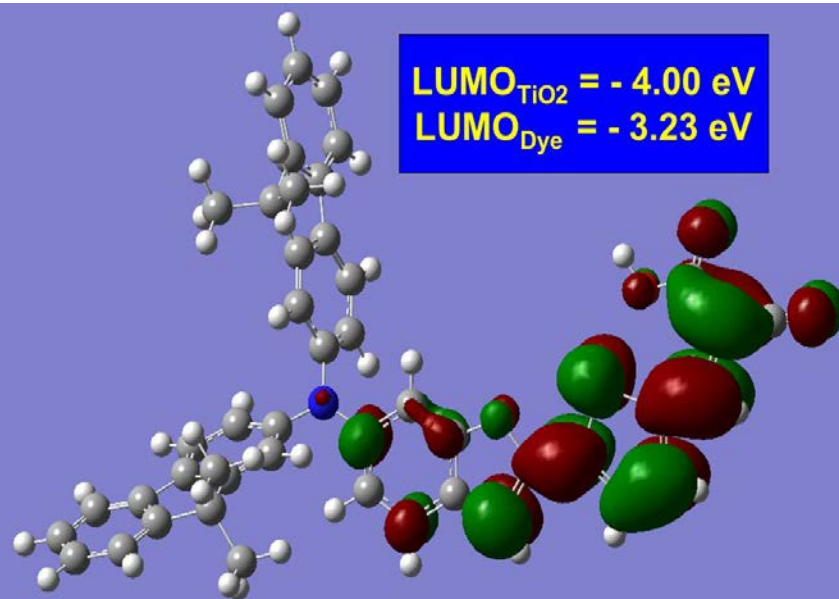


- $\lambda_{\text{max}} = 463 \text{ nm}$
- $= 2.5 \times 10^4 \text{ dm}^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
- $J_{\text{sc}} = 14.4 \text{ mA/cm}^2$
- $V_{\text{oc}} = 0.70 \text{ Volt}$
- $\text{FF} = 0.66$
- $\eta = 6.7 \%$

Jung et al; J. Org. Chem.; 72, 3652, 2007



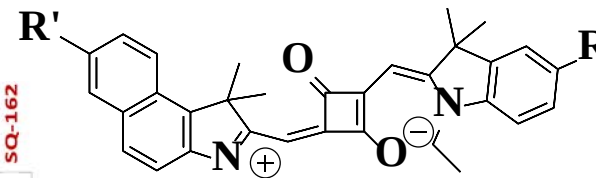
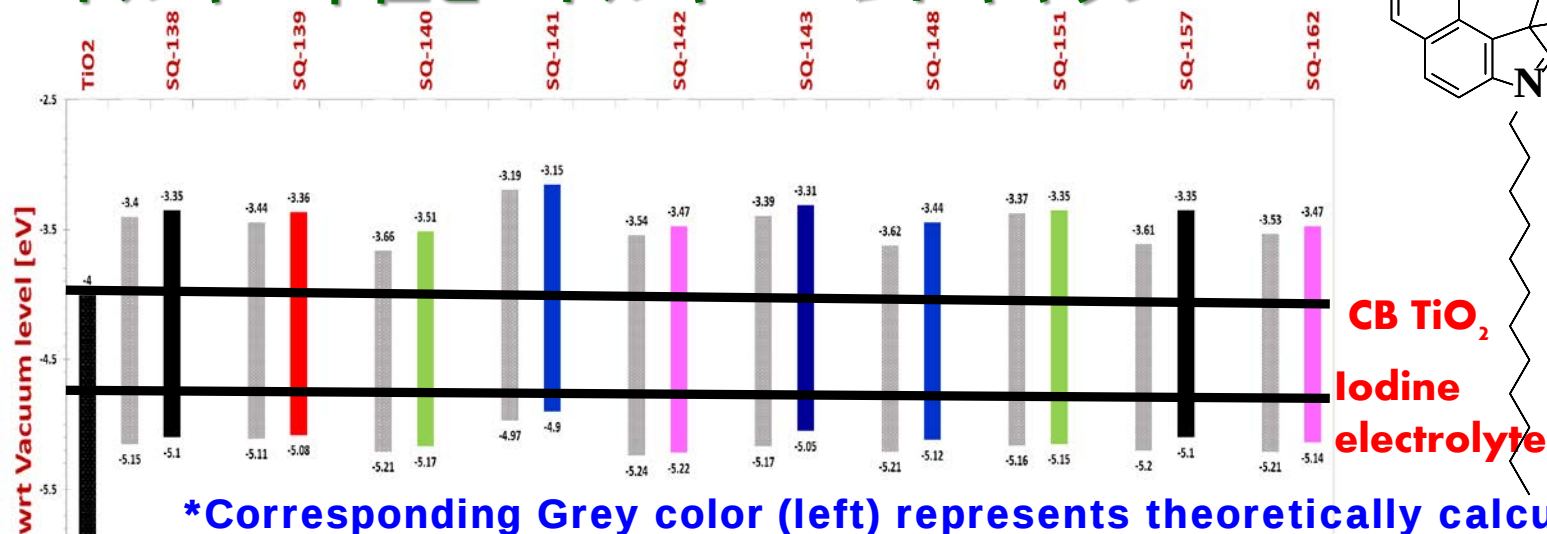
HOMO (荷電子帯)



LUMO (伝導帯)

分子軌道理論計算の実証！

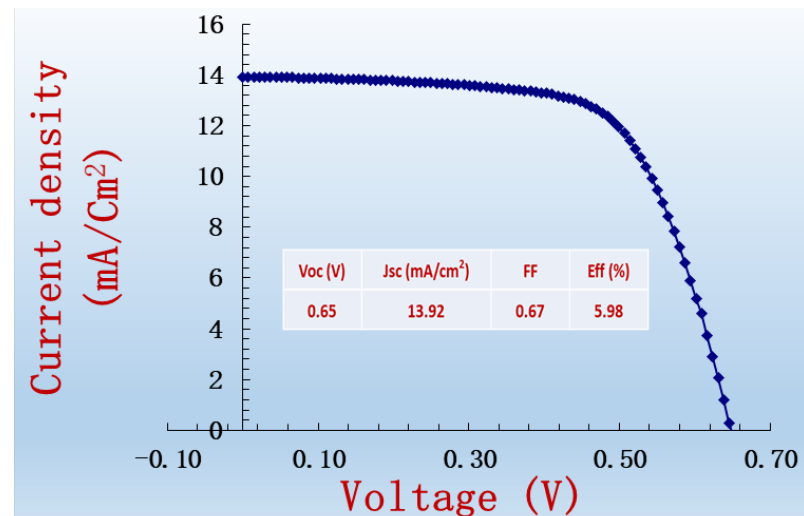
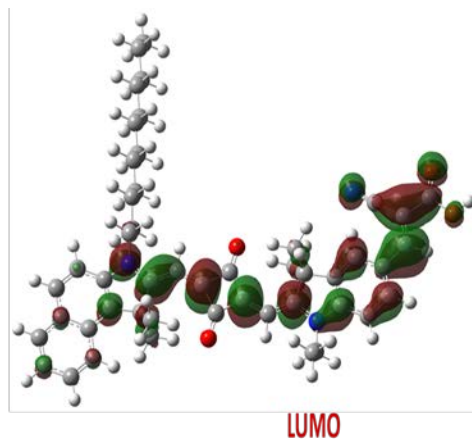
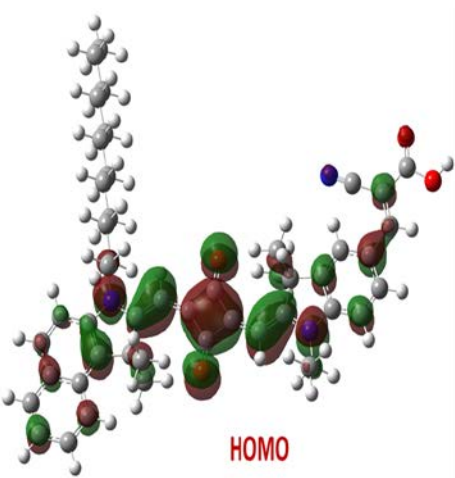
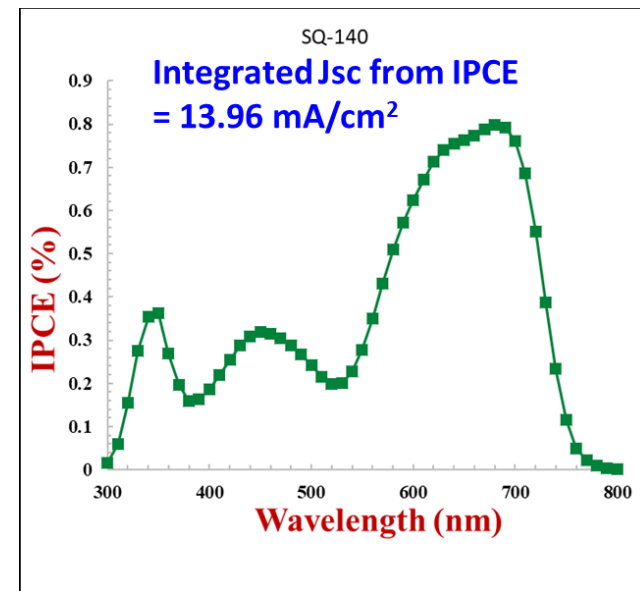
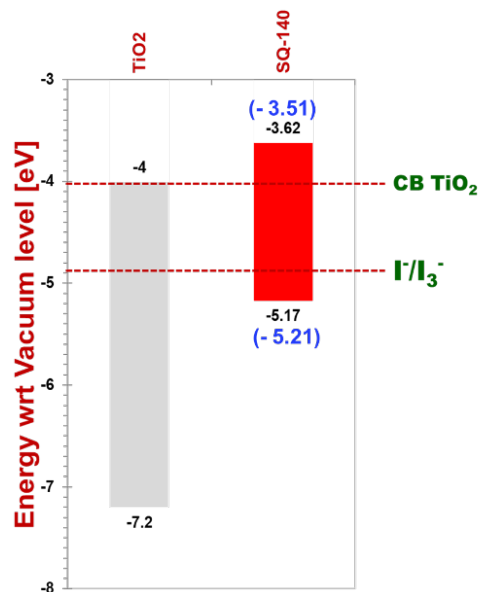
エネルギー準位とエネルギーバンドギャップ



Sensitizer	R	R'
SQ-138		-H
SQ-139		-H
SQ-140		-H
SQ-141		-H
SQ-142		-H
SQ-143		-H
SQ-144		-H
SQ-148		-H
SQ-149		
SQ-150		
SQ-151		-H
SQ-152		-H
SQ-153		-H
SQ-154		
SQ-155		
SQ-156		
SQ-157		-H
SQ-161		
SQ-162		

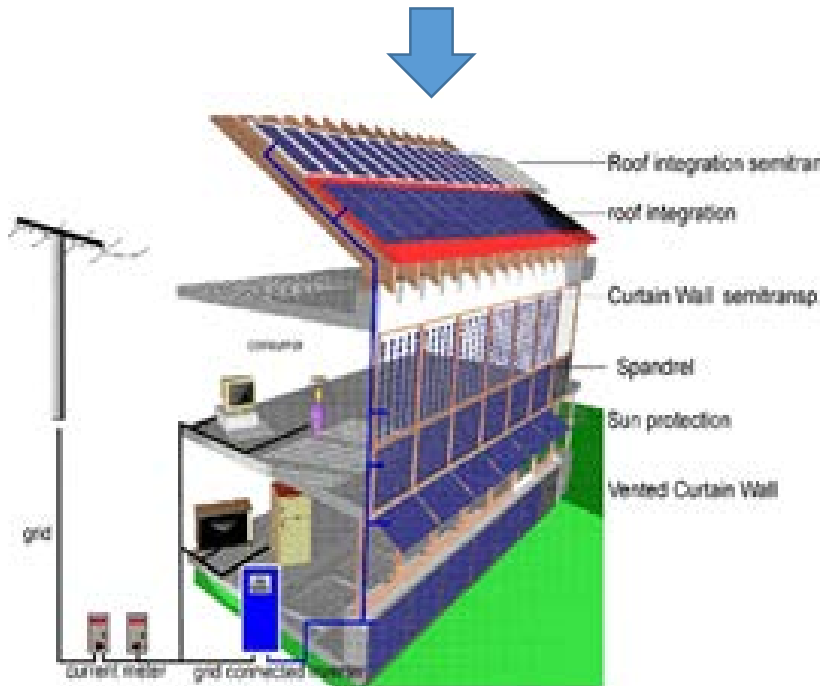
**Excellent
Correlation !**

最新の高効率増感色素

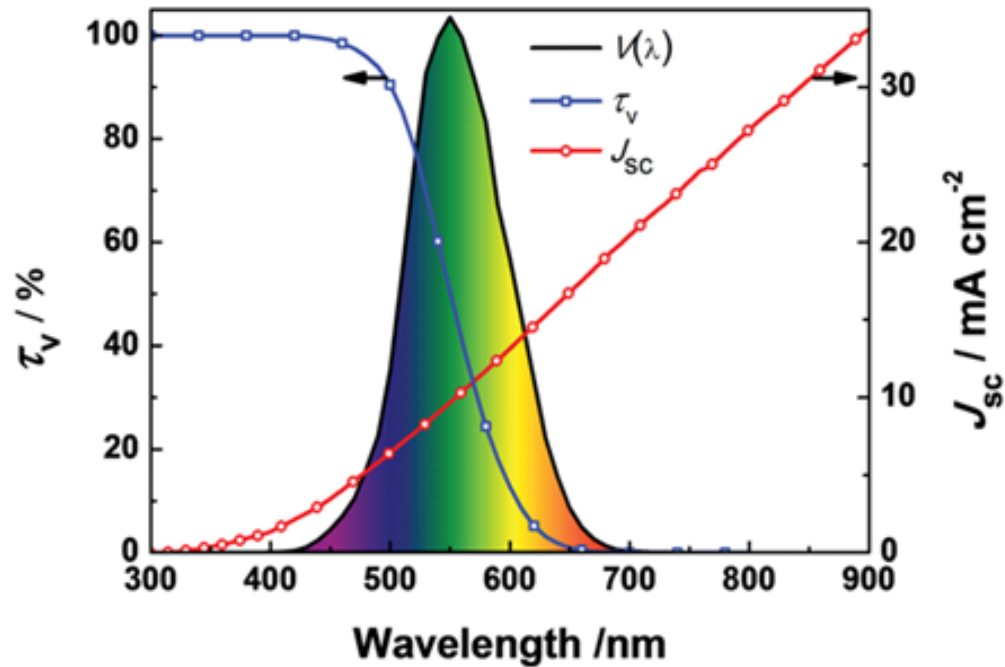


透明及び多色色素増感太陽電池

- 鮮やか色を持つ発電出来る窓
- 建物の美観の向上とコストの削減
- ビル一体型太陽電池

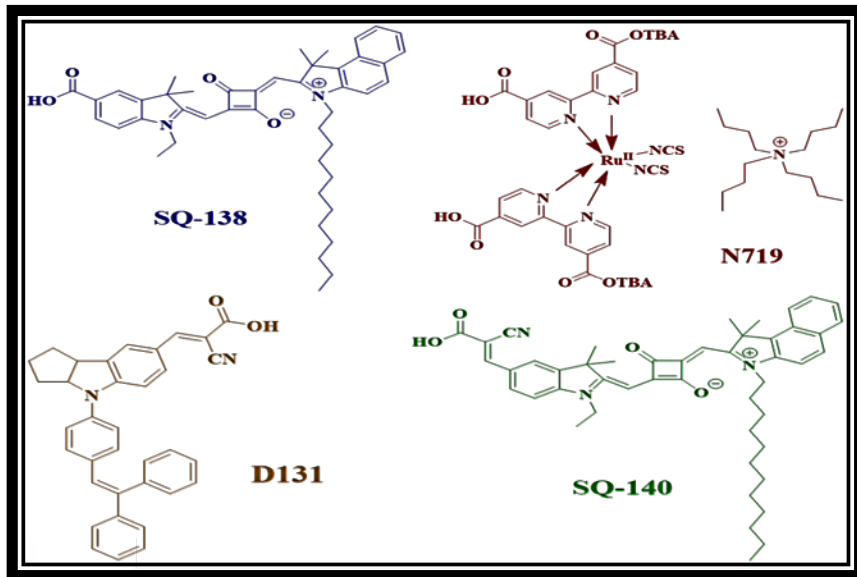


<http://thefutureofthings.com/5054-dea-solar-panels-40-more-energy-and-3-times-cheaper/>

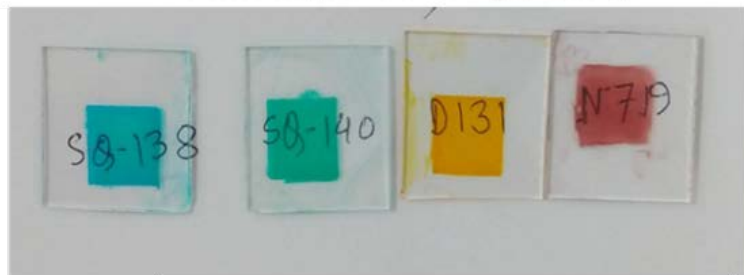


- 500-600nmの波長域で非常に高い視感度。
- 目のこの高感度領域での透明度の大幅な低下(90%→10%)。
- 高透過率、高効率のため、色の論理的選択が必要。

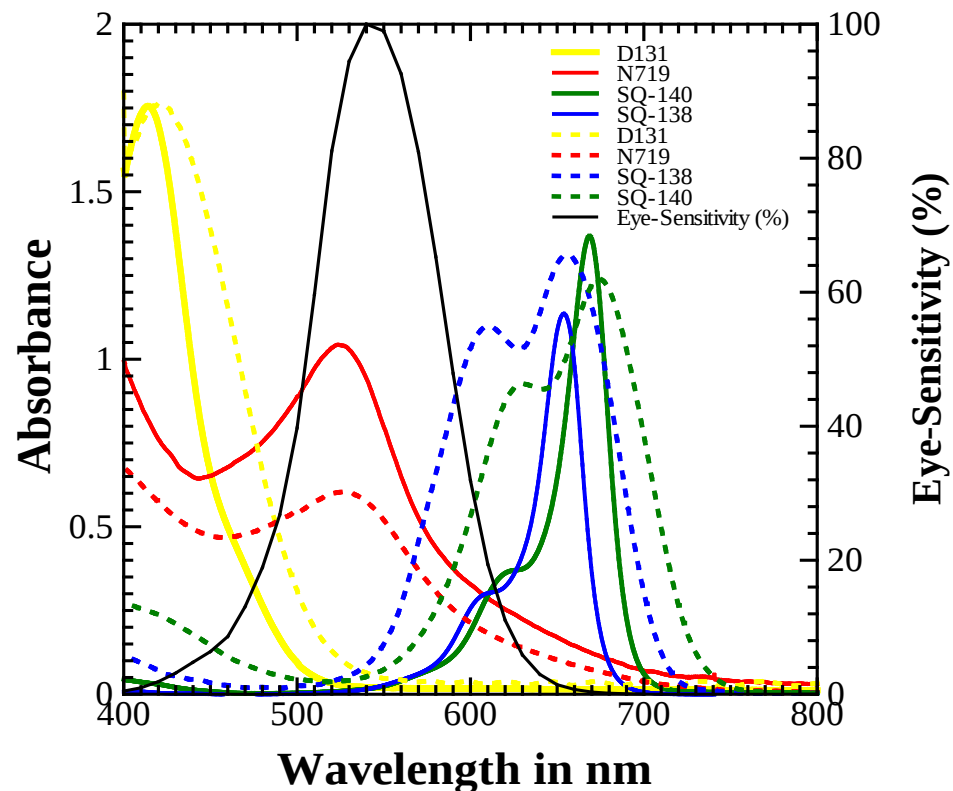
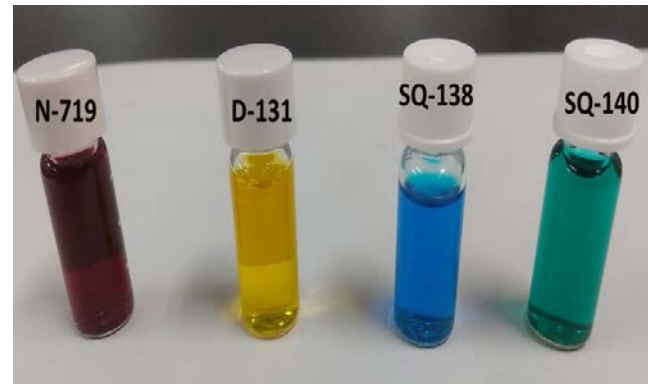
透明及び多色色素増感太陽電池



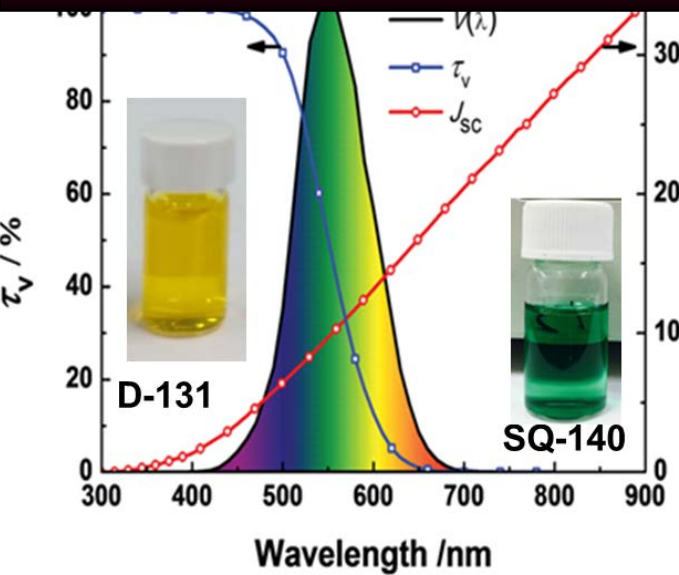
Thin layer of TiO_2 ($4\mu\text{m}$)



Thick layer of TiO_2 ($10\mu\text{m}$)

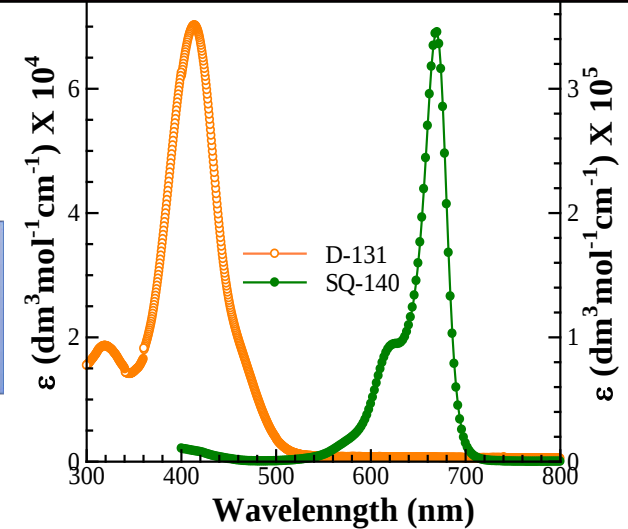


透明及び多色色素増感太陽電池

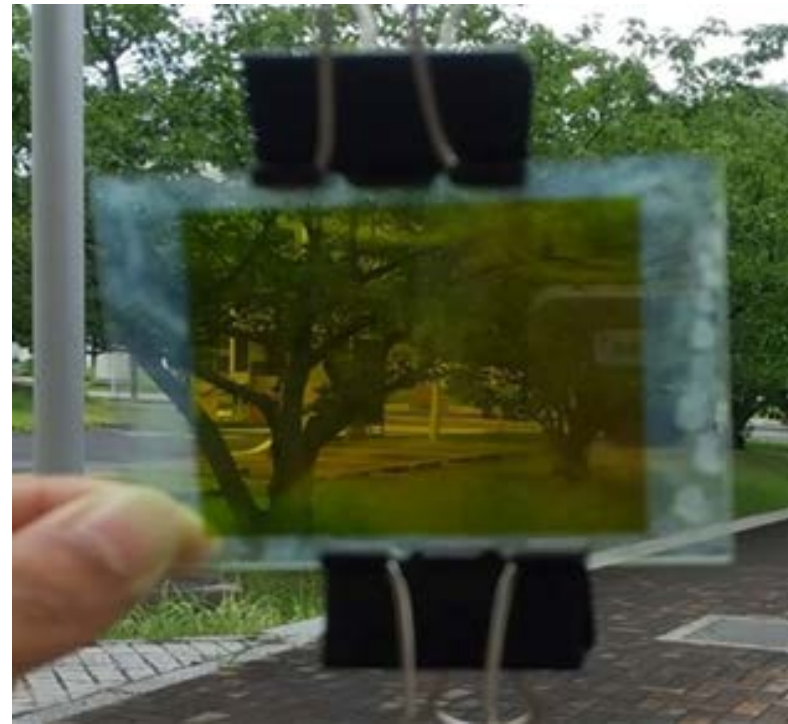


J_{sc} / mA cm⁻²

1st in D-131
2nd in SQ-140



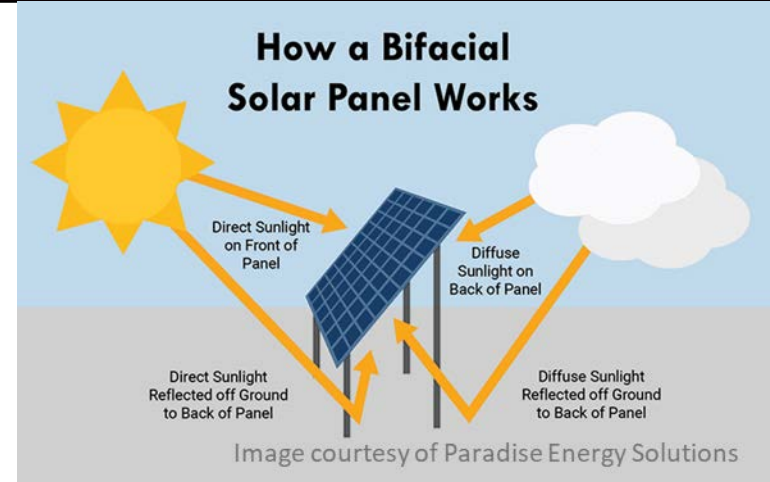
平均透過率
> 35%
光電変換効
率 5.5%



二面体色素増感太陽電池

特徴

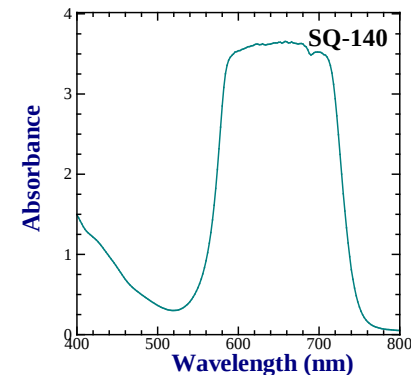
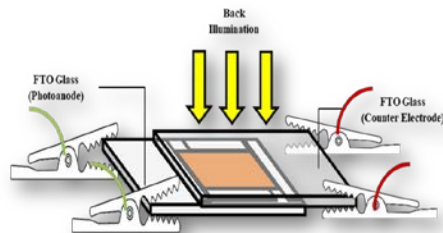
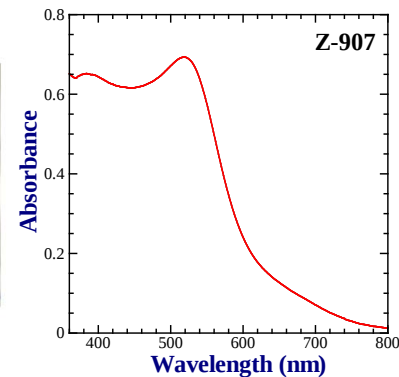
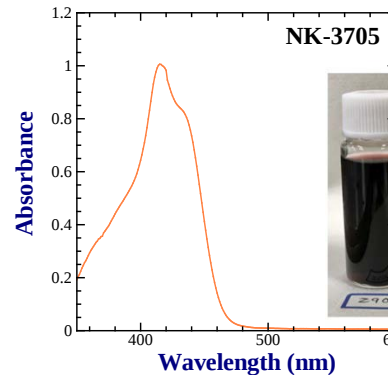
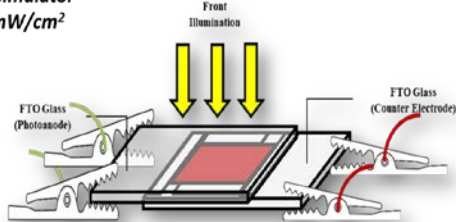
- 表と裏の両方から光の吸収と同時に発電。
- 総合エネルギー効率の向上を目指す新型太陽電池。
- 太陽追尾は不要。
- 色素増感太陽電池は二面性太陽電池の有力候補の一つである。



METHODOLOGY

Photovoltaic Characterization of Bifacial DSSC

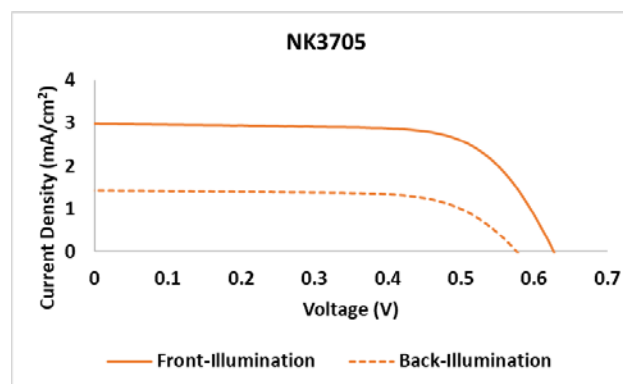
Solar Simulator
100mW/cm²



一つ色素を用いた二面体色素増感太陽電池

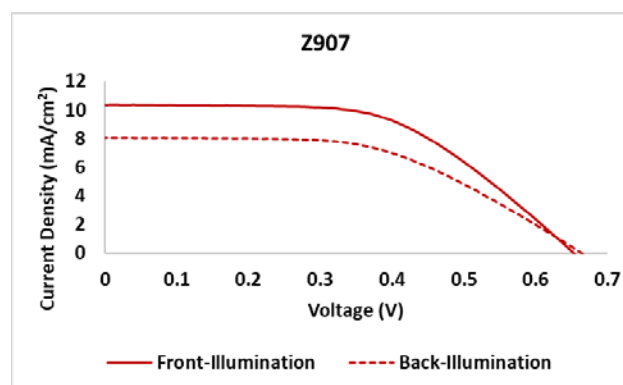
NK-3705 Visible Dye

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Efficiency (%)	Cumulative (%)	BFF (%)
Front	0.63	2.99	0.69	1.30	1.86	43
Back	0.58	1.42	0.68	0.56		



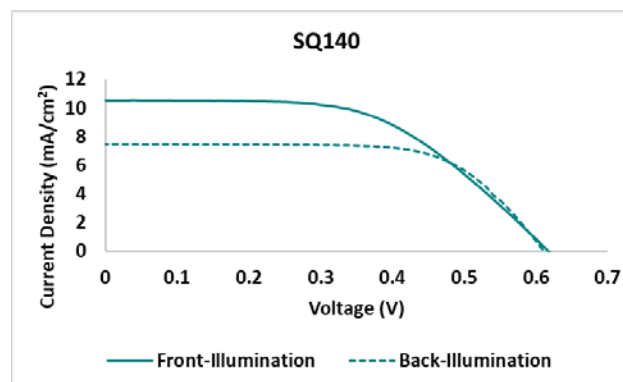
Z-907 Visible dye

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Efficiency (%)	Cumulative (%)	BFF (%)
Front	0.66	10.37	0.54	3.71	6.5	75
Back	0.67	8.02	0.52	2.79		



SQ-140 NIR dye

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Efficiency (%)	Cumulative (%)	BFF (%)
Front	0.62	10.54	0.54	3.53	6.56	86
Back	0.62	7.44	0.66	3.03		



2種類の色素を用いた二面体色素増感太陽電池

Dye Adsorption Time (2 hours)

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Efficiency (%)	Cumulative (%)	BFF (%)
Front	0.65	7.47	0.60	2.91	5.18	78
Back	0.63	5.88	0.61	2.27		



Front-side

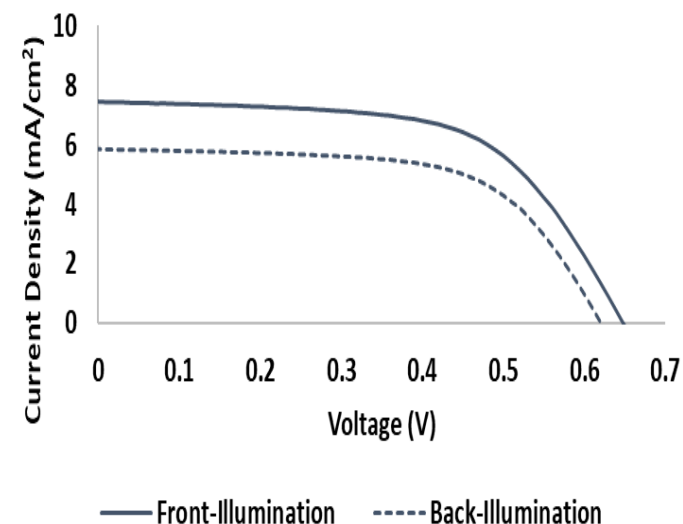


Back-side

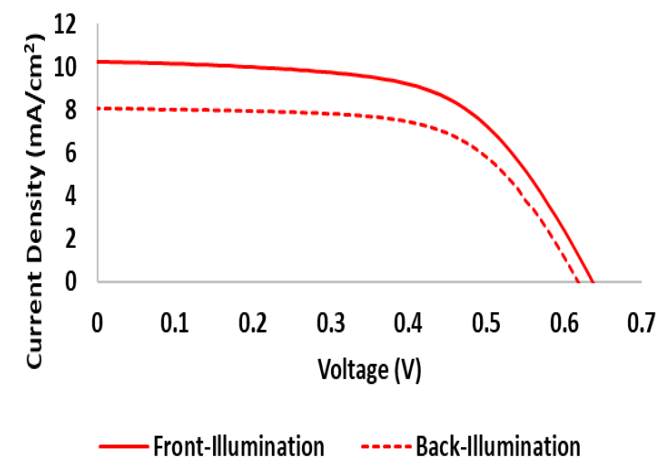
Dye Adsorption Time (8 hours)

	Voc(V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Efficiency (%)	Cumulative (%)	BFF (%)
Front	0.65	13.02	0.56	4.70	8.06	71
Back	0.64	8.92	0.59	3.36		

NK-3705 and Z-907 (Short Period)



NK-3705 and Z-907 (Long Period)



2種類の色素を用いた二面体色素増感太陽電池

Dye Adsorption Time (1 hour)

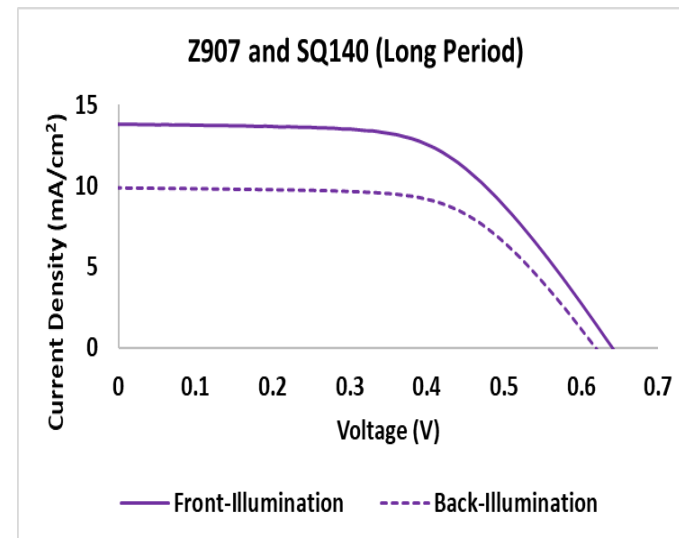
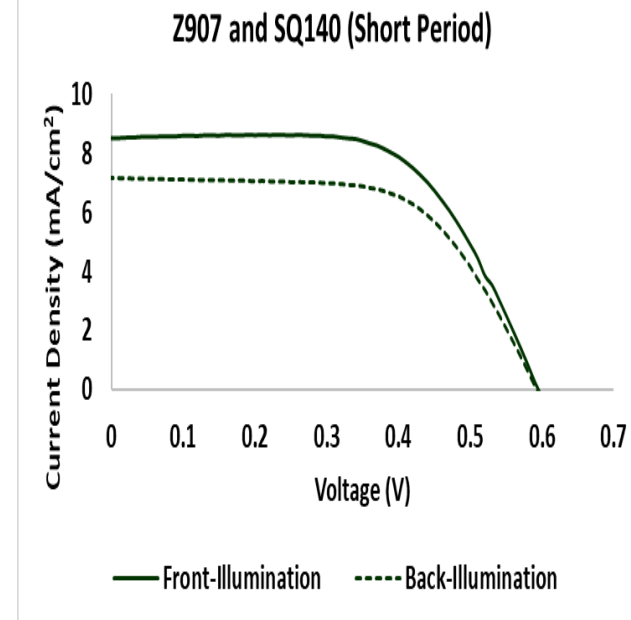
	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Efficiency (%)	Cumulative	BFF (%)
Front	0.60	8.51	0.62	3.15	5.78	83
Back	0.60	7.15	0.61	2.63		



Front-side



Back-side

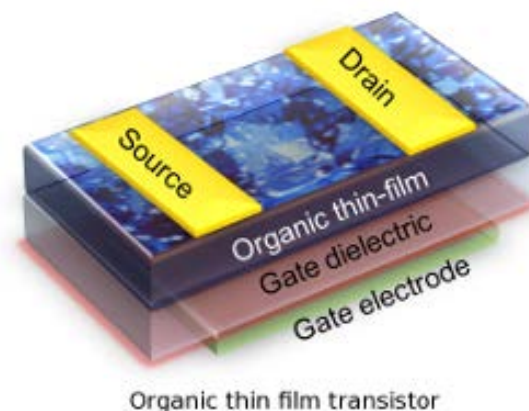
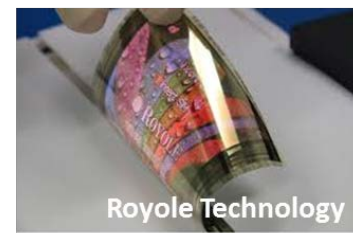


Dye Adsorption Time (4 hours)

	Voc(V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Efficiency (%)	Cumulative	BFF (%)
Front	0.64	13.82	0.57	5.07	8.82	74
Back	0.62	9.90	0.61	3.75		

主な研究分野

- 次世代太陽電池
- 有機電子デバイス
- バイオイメージセンサー



Organic thin film transistor

有機電子デバイス:

- 安い、簡単な作製、軽い
- 環境に優しいR2R生産
- Diode, FET, Photodiode, Phototransistor, CMOSなど

有機電子デバイスのKey Issues!

- ❖ 性能---使用した有機半導体の性質
- ❖ コスト---有機半導体の薄膜とデバイス作製

薄膜形成法の展望と課題

有機エレクトロニクス分野では顕著なキャリア輸送を伴う大面積薄膜の形成法の開発が強く望まれています！



Nano Dip-Coater
分子配向

➤ Spin Coating

➤ Dip-coating

➤ Doctor Blading

➤ Flow coating

自己組織化

➤ Strain alignment

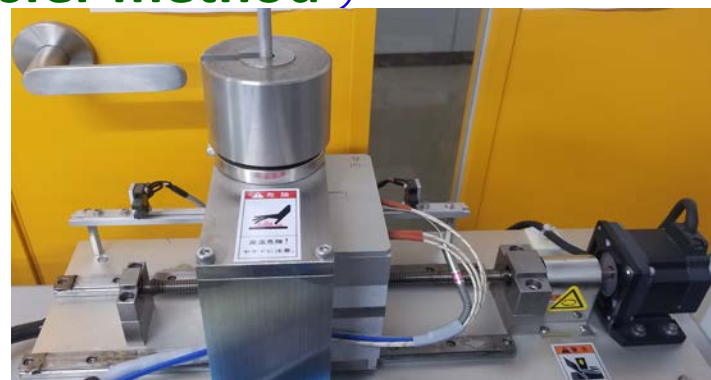
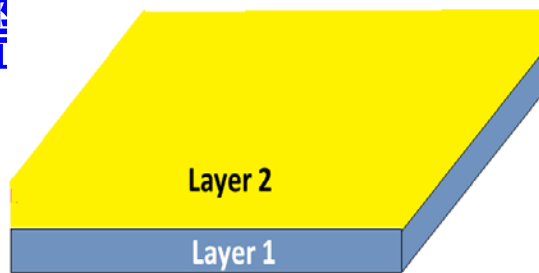
➤ Bar Coating

➤ Mechanical rubbing

➤ Friction Transfer method

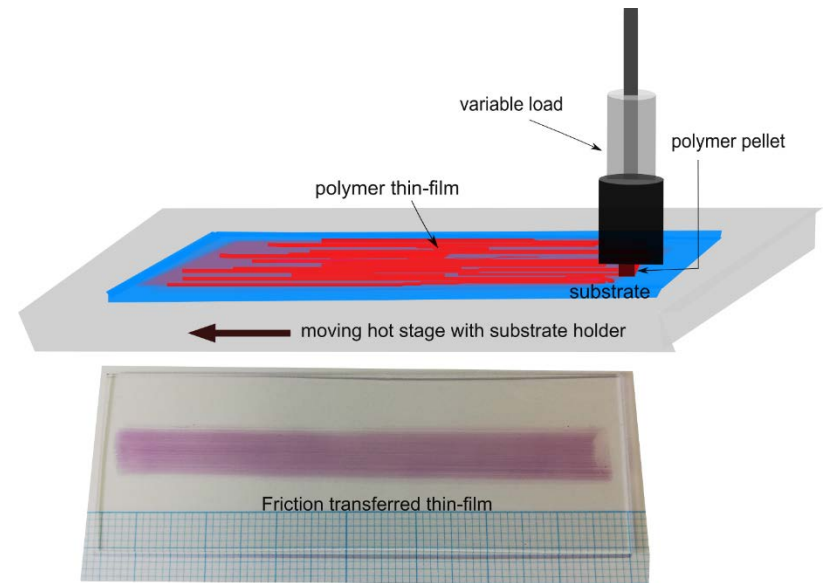
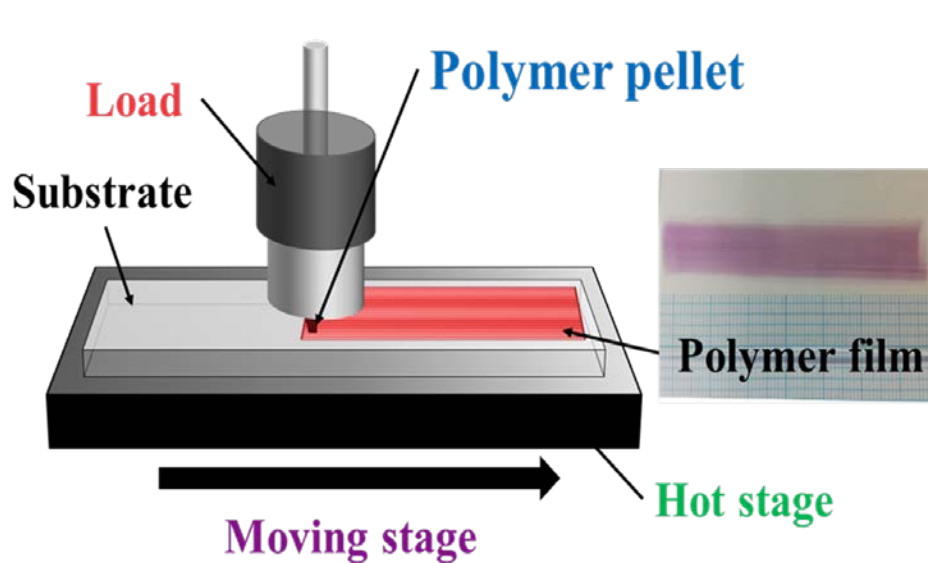
下層への影響

- 機械的損傷
- 組成物の損傷
- 溶解性



Friction Transfer System

Friction Transfer Method (摩擦転写法)



薄膜制御パラメーター



- ✓ 材料の性質
- ✓ 荷重
- ✓ ステージ速度
- ✓ ステージ温度

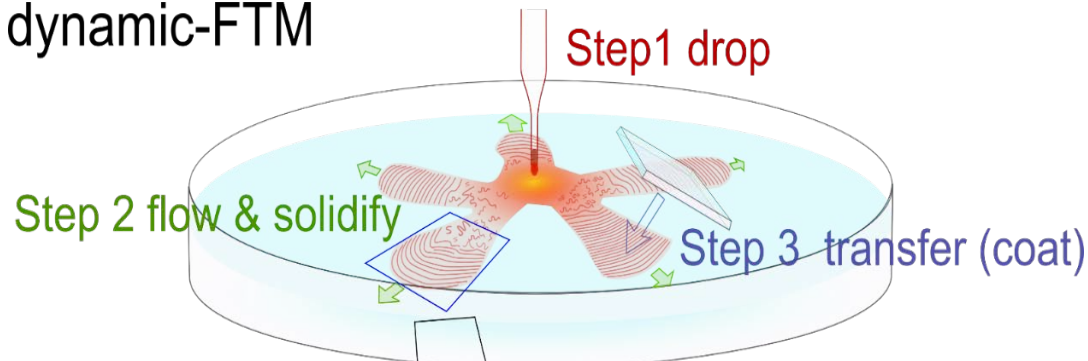
利点と特徴

- ✓ 配向薄膜
- ✓ 大面積可能
- ✓ 均一性薄膜
- ✓ 材料ロスが少ない
- ✓ 有機溶媒を使用しない
- ✓ 環境に優しい

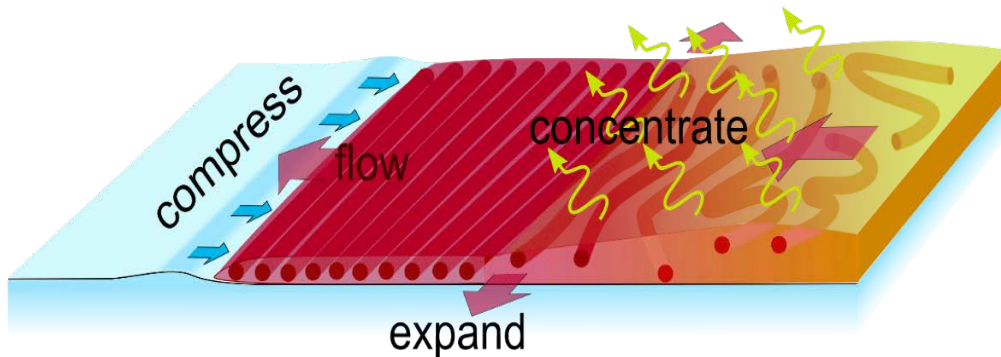
Floating Film Transfer Method (FTM)

動的浮遊膜転写法

dynamic-FTM



oriented $\Leftarrow$ ordering $\Leftarrow$ random



solid $\Leftarrow$ lyotropic LC $\Leftarrow$ liquid

薄膜の形成と転写の
独立化!



縦方向に積層することで
下層に影響を与えずに
厚膜化が可能!

動的浮遊膜転写法とスピンコートと比較

例: FET作成のために 有機半導体としてRR-P3HTを使用!

Cost = 50000 Yen/gm = 50 Yen/mg (Aldrich)

スピンコート

Typical at lab label = 1 cm²
for 2 FET

5 mg/ml (stock)
200 μ l (1 spin-coat)

2 FET (1 mg/FET)

25 Yen/FET

- 均一薄膜
- 等方性膜
- 積層が非常に難しい
- 材料の無駄が多い
- スピンコーター装置が必要

動的浮遊膜転写法

Typical at lab label = 1 cm²
for 2 FET

10 mg/ml (stock)
20 μ l (1 FTM)

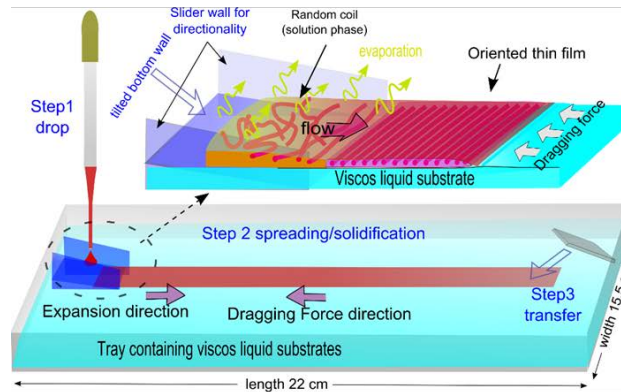
10 FET (0.02 mg/FET)

1 Yen/FET

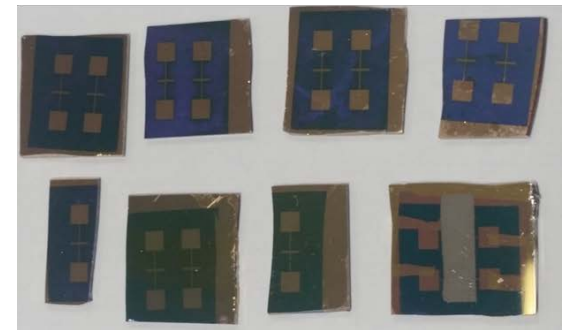
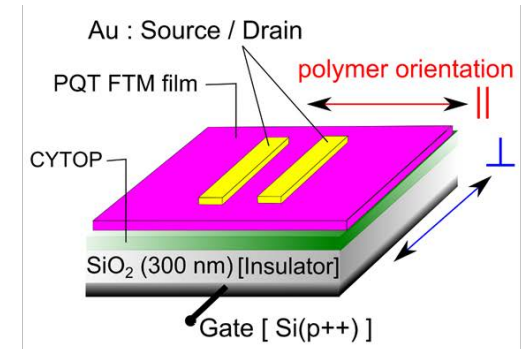
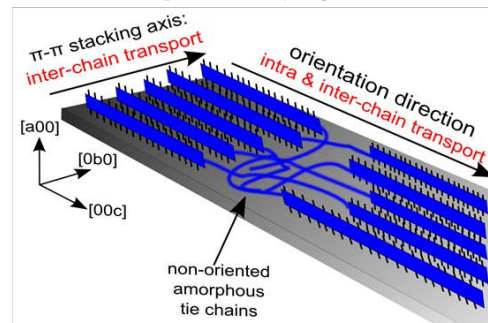
- 均一薄膜
- 異方性薄膜
- 積層が非常に簡単
- 材料の無駄が少ない
- 特別な装置が必要ない

有機電子デバイスの開発

- ❖ 新しい有機半導体材料の研究開発。
- ❖ 有機半導体材料の設計とシミュレーション。
- ❖ 薄膜製膜技術の開発と評価。
- ❖ 有機電子デバイスの作成と評価。

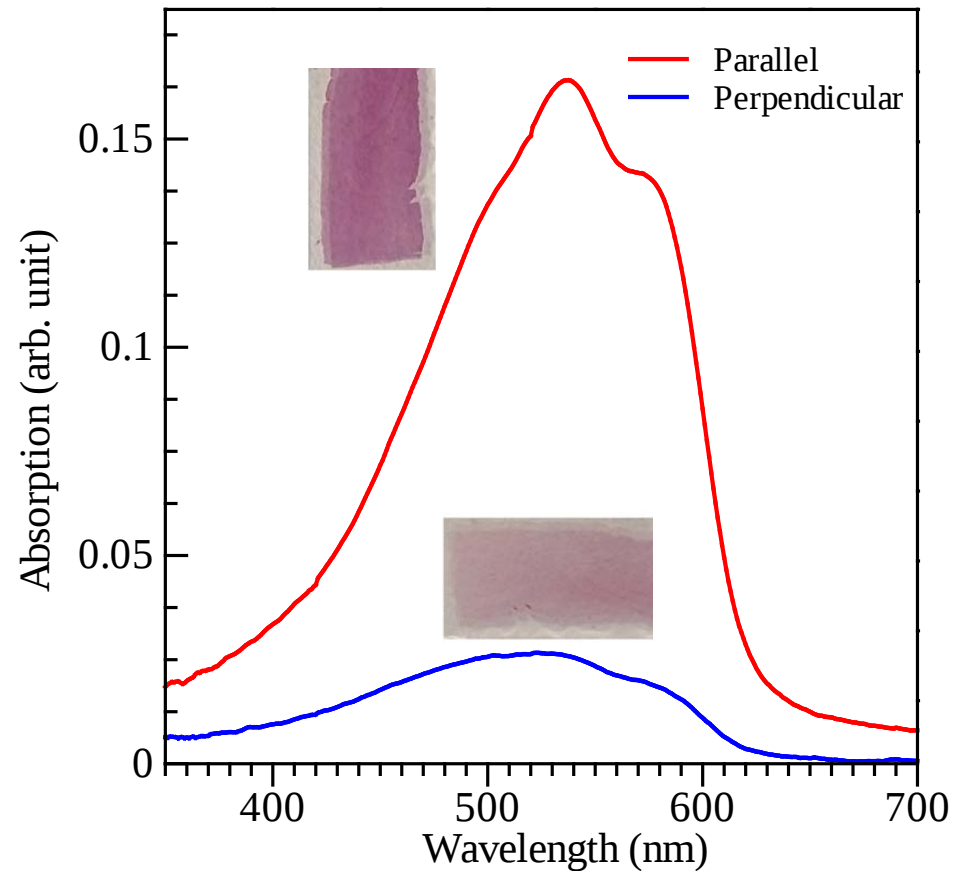
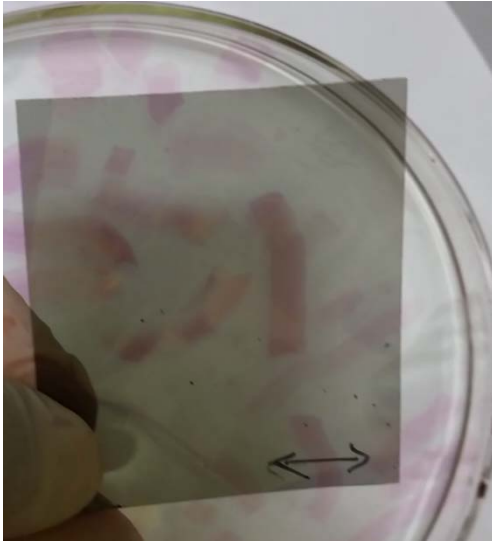


動的浮遊膜転写法



分子配向の可視化と定量化

Qualitative: Polarizing Film,



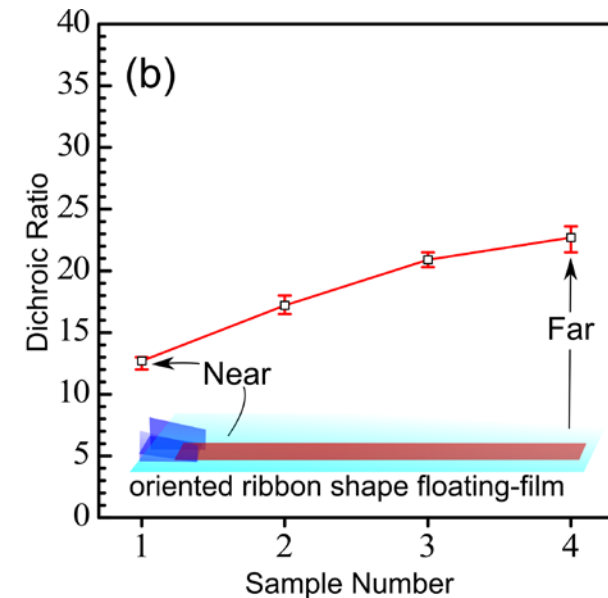
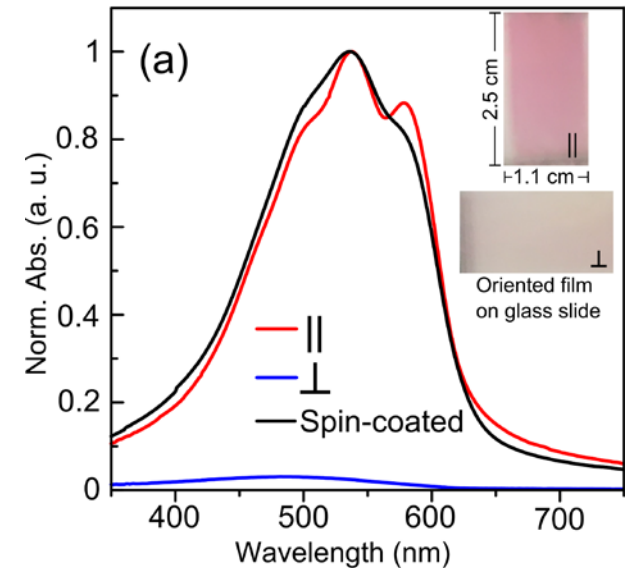
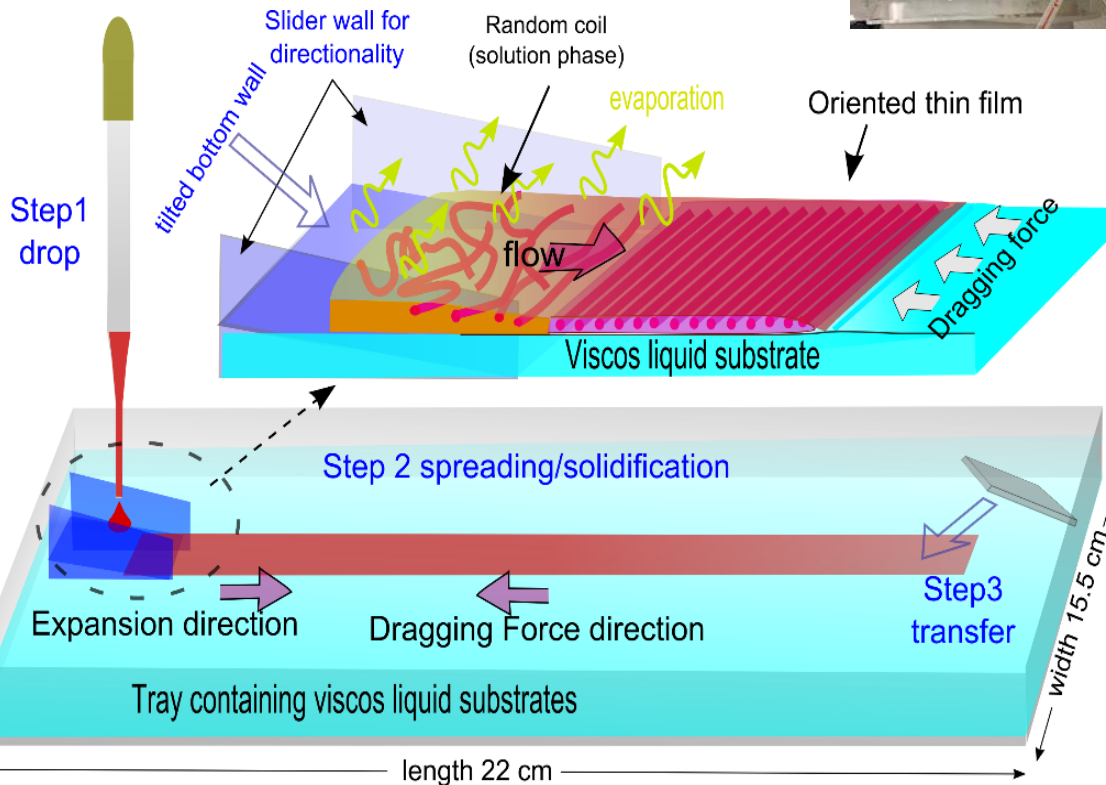
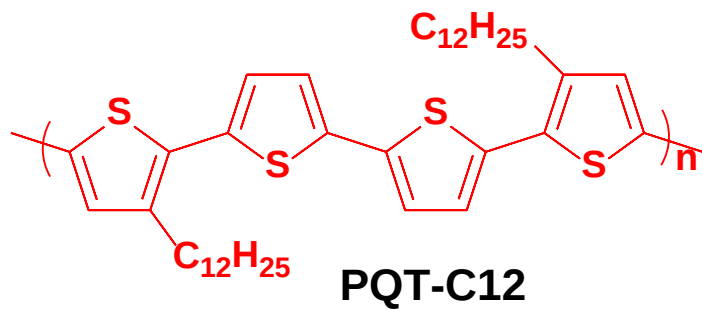
Quantitative: 偏光吸収分光法

$$DR = \frac{\text{Maximum Absorption}_{\parallel} \text{ at } (\lambda_{\text{max}_{\parallel}})}{\text{Absorption}_{\perp} \text{ at } (\lambda_{\text{max}_{\parallel}})}$$

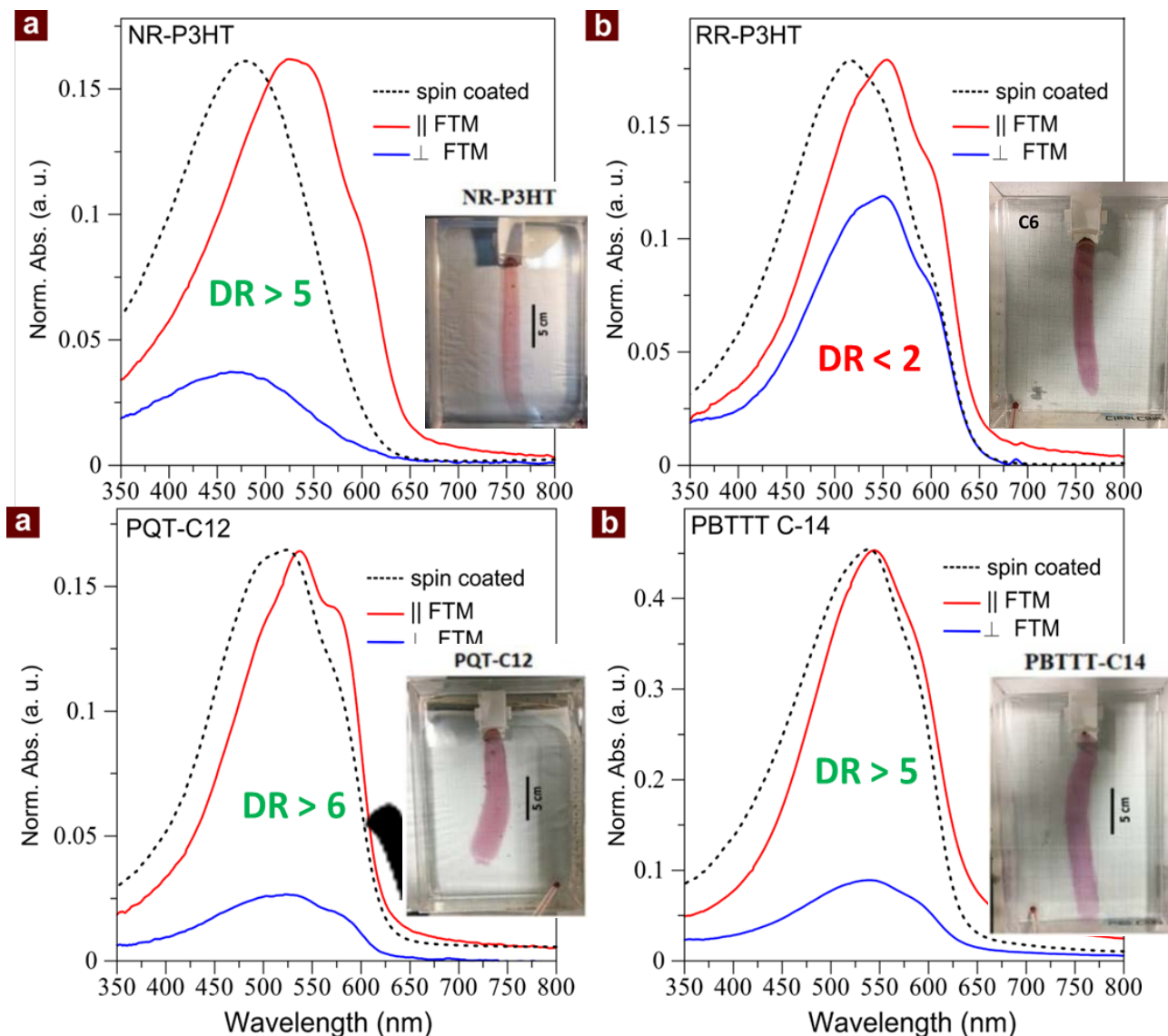
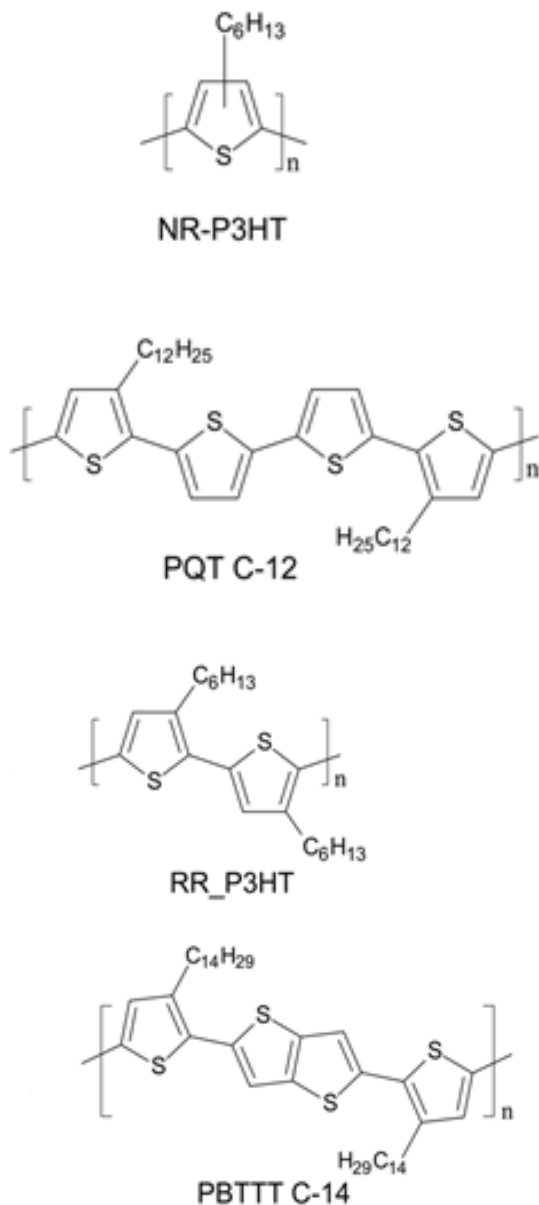
DR = Dichroic Ratio

偏光FTIR, 偏光RAMANなど

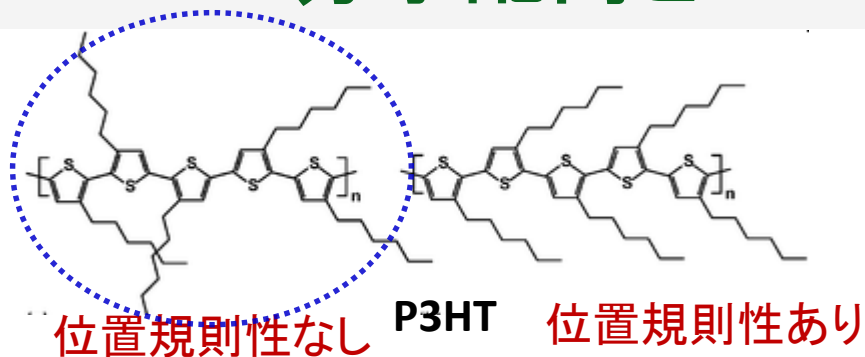
リボン型動的浮遊膜転写法：大面積への挑戦！



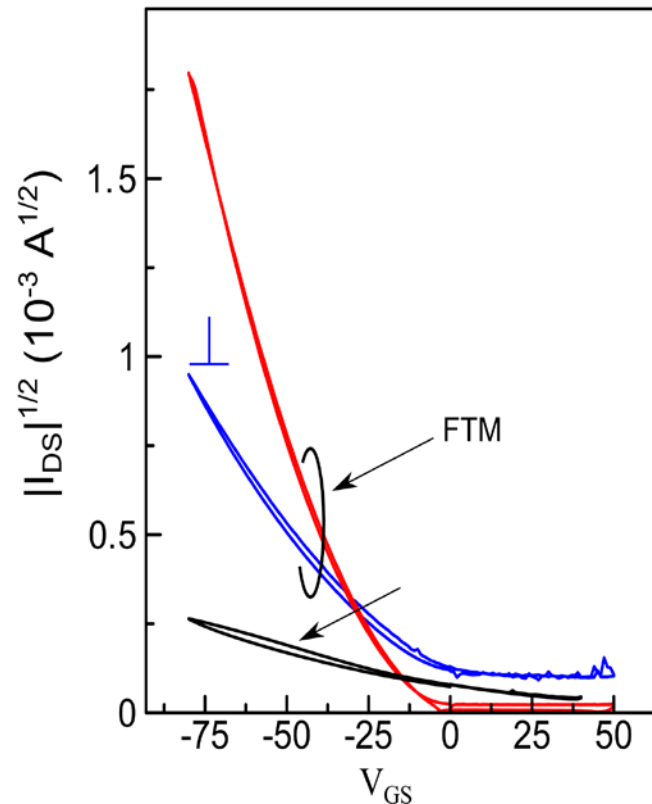
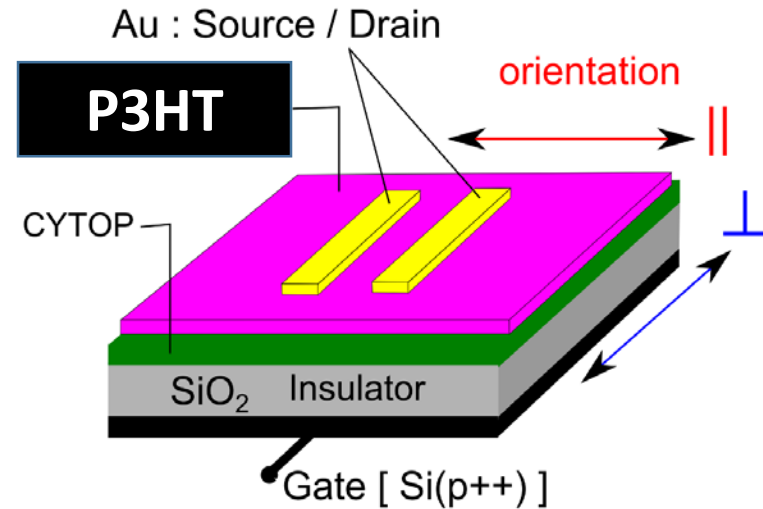
FTMを用いた様々な有機半導体の配向！



分子配向とFETデバイスの性能！



1. 動的浮遊膜転写法薄膜の使用
2. 有機半導体としてP3HTを使用



||
⊥
spin coated

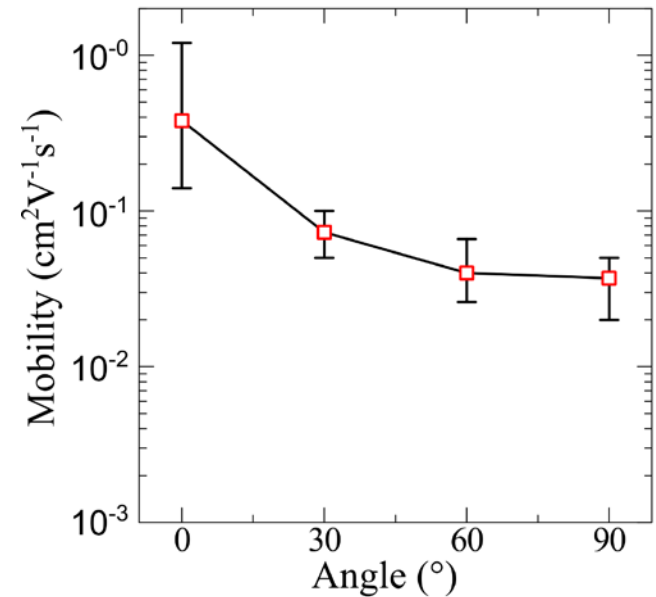
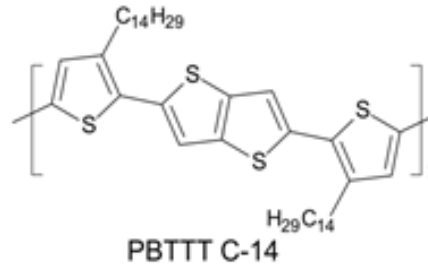
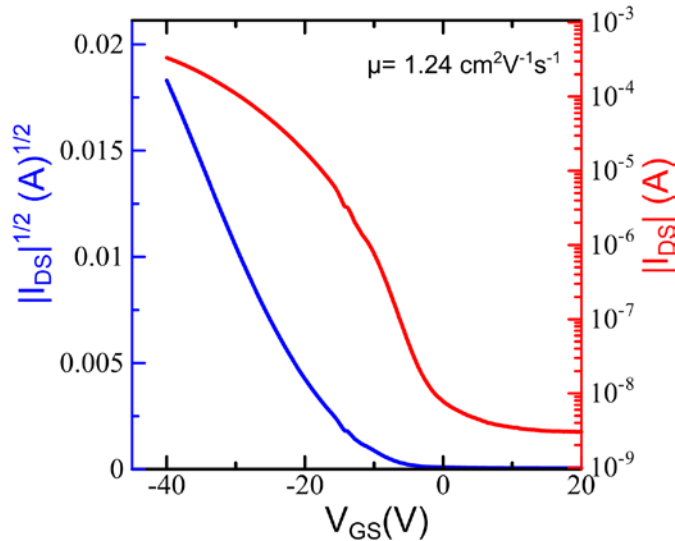
$$3.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

$$6.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

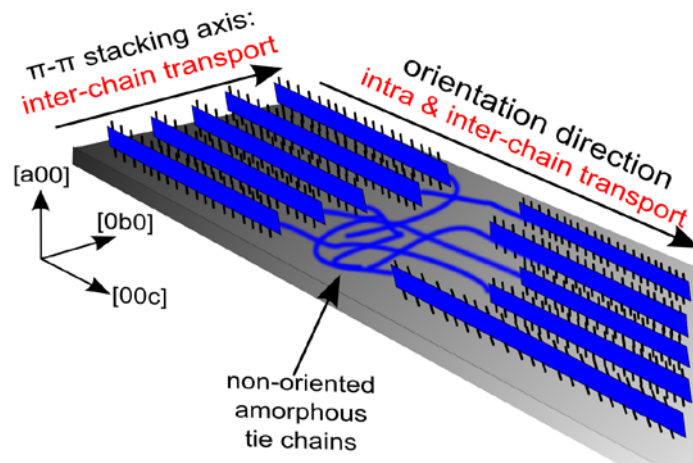
$$2.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

電荷キャリア移動度
の向上 (> 2桁)

分子配向制御と異方的キャリア輸送



Mobility **1.24 cm²/Vs**
on/off ratio **10⁷**



**世界最高移動度
の実現！**

Mobility (cm²/Vs)

Method

Reference

0.6

Spin Coating

Nature Materials 2006, 5, 328–333

0.4

Zone Casting

Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 932–940

0.02

Mechanical Rubbing

Macromolecules 2013, 46, 4014–4023

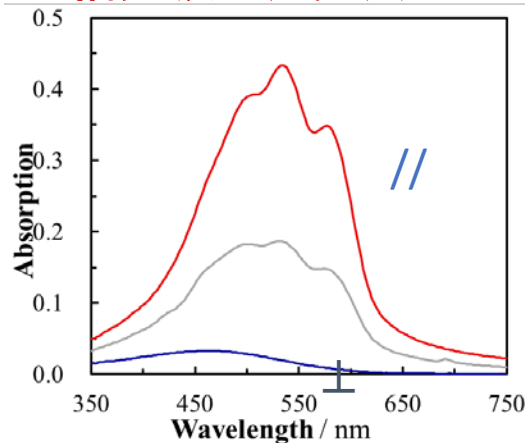
1.24

FTM

M. Pandey et al, *Advanced Materials Interface*; 42 (12), 9847–9856 (2018)

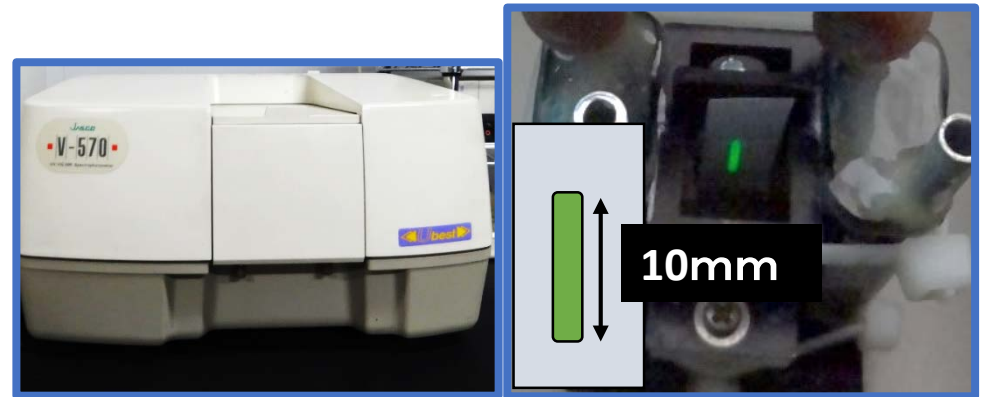
配向薄膜の2次元マッピング

偏光吸収分光法

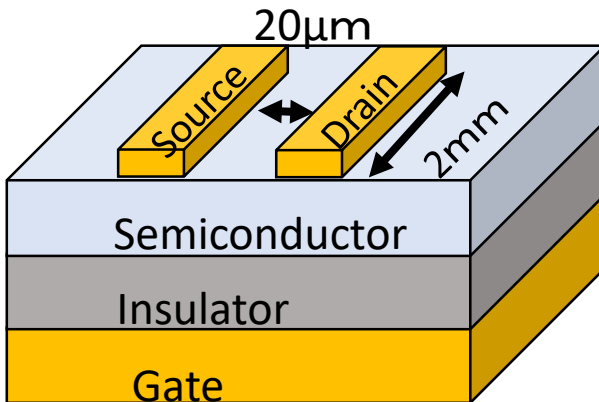


$$DR = \frac{\text{Maximum Absorption}_{//}(\lambda_{\max//})}{\text{Absorption}_{\perp}(\lambda_{\max//})}$$

Single channel absorption measurement



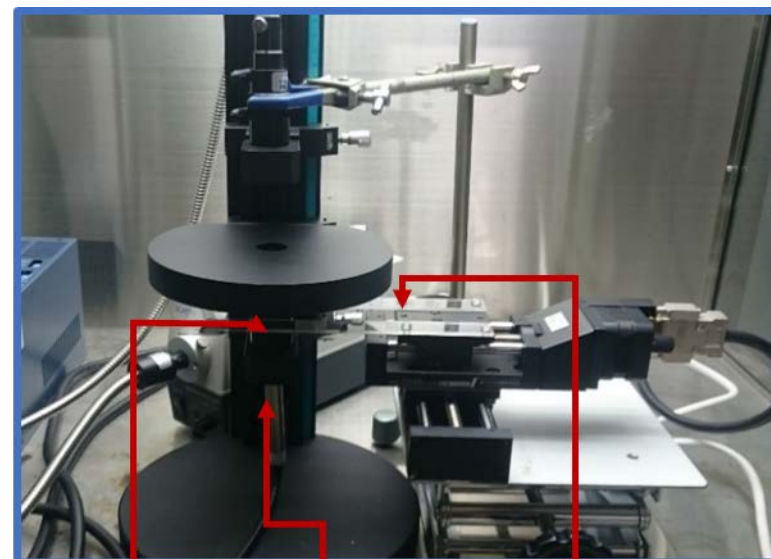
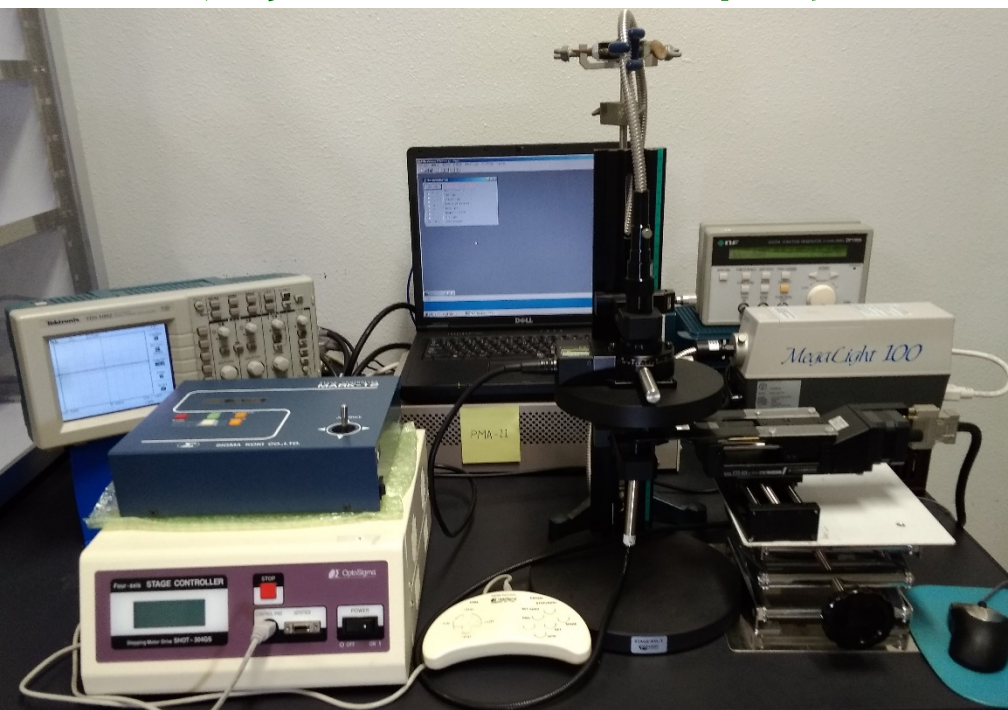
OFET-Device Configuration



配向マッピングの必要性

大面積薄膜の中でも高い異方性と均一性を備えた領域の選択的な利用

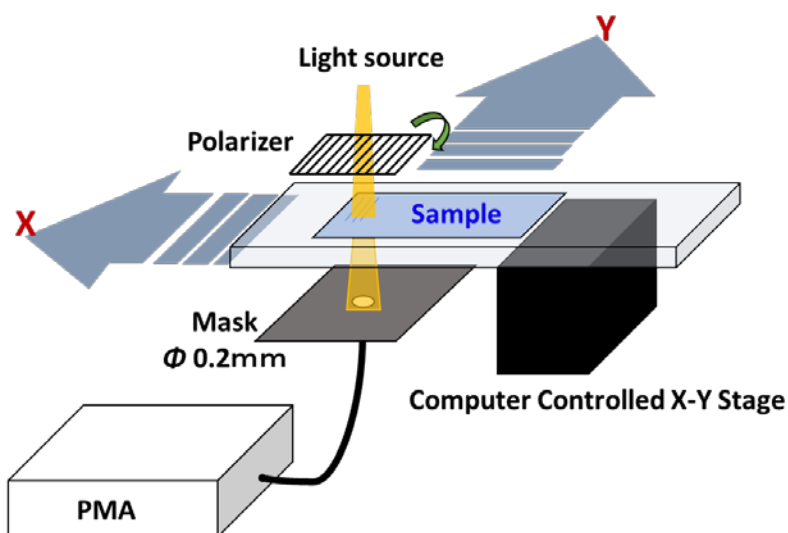
当研究室の独自開発した2次元マッピング装置



Measurement
location

Detector unit

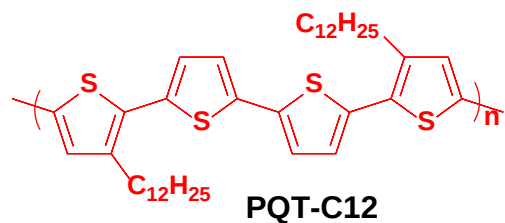
Mobile stage



装置の特長

- 非常に高速なスペクトル測定
- 均一性の可視化
 - 膜厚分布
 - 配向度分布

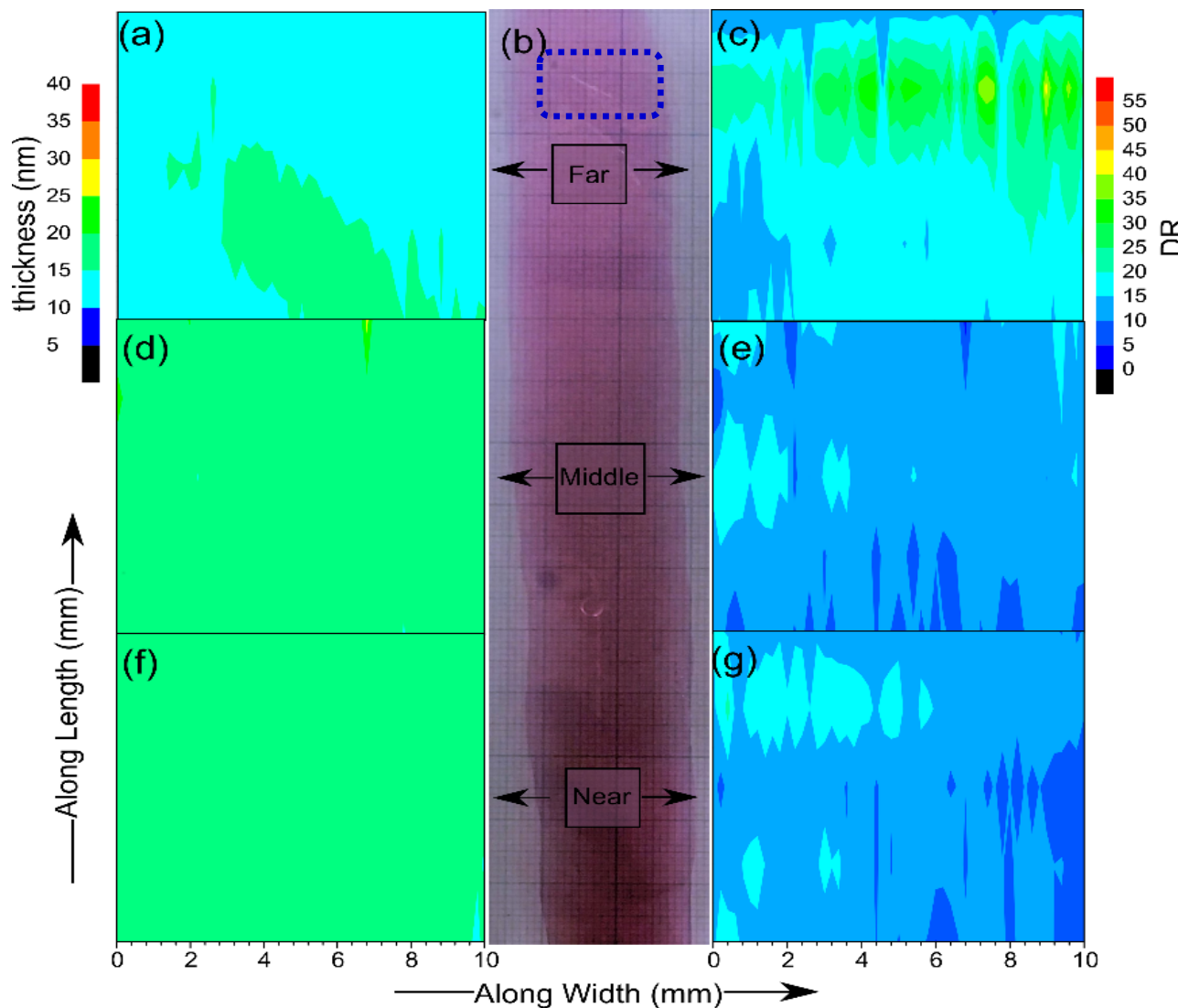
2次元マッピングによって大面積薄膜の異方性と均一性の定量的評価の可視化に成功した！



1. 有機半導体として
PQT-C12の使用

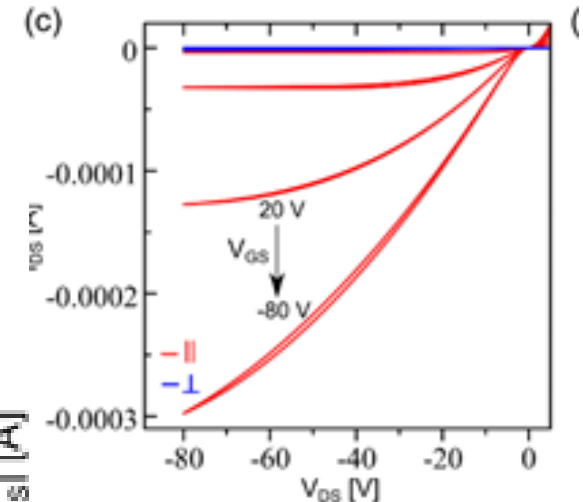
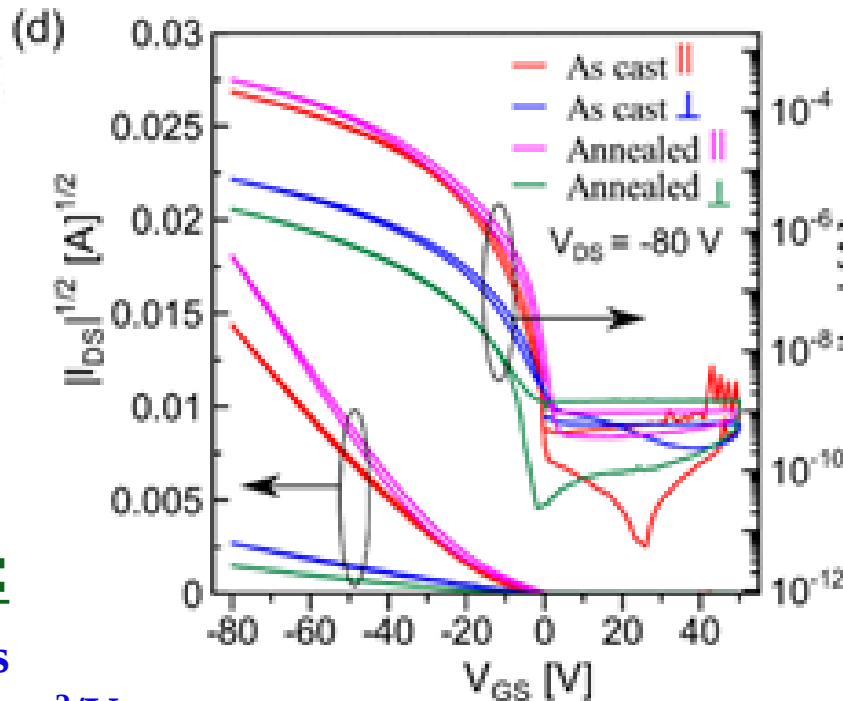
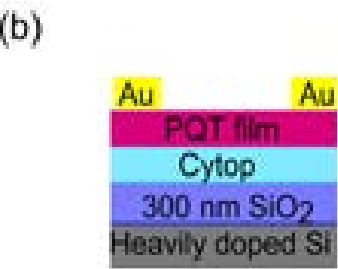
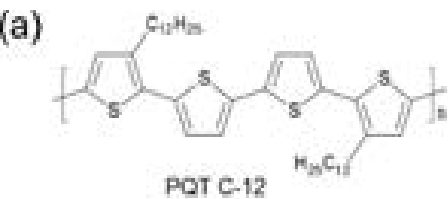
2. FTM による薄膜
形成

3. マッピング装置
による膜厚と異方
性分布の可視化



2次元マッピング結果の有機電子デバイス応用

Highly oriented films from far-end region for device fabrication !



As cast film:

$$(\mu_{\parallel}) = 0.17 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$$

$$(\mu_{\perp}) = 4.45 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$$

$$(\mu_{\parallel}/\mu_{\perp}) = \text{of } 38.65$$

**Annealing at 80°C
for 10 min:**

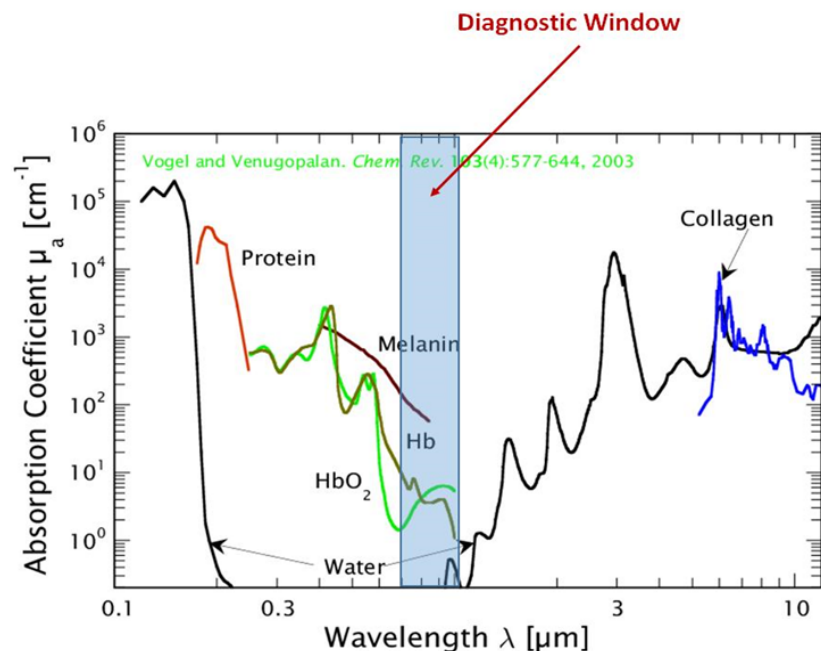
$$(\mu_{\parallel}) = 0.26 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$$

世界最高移動度報告
0.1—0.3 cm²/Vs

主な研究分野

- 次世代太陽電池
- 有機電子デバイス
- バイオイメージセンサー

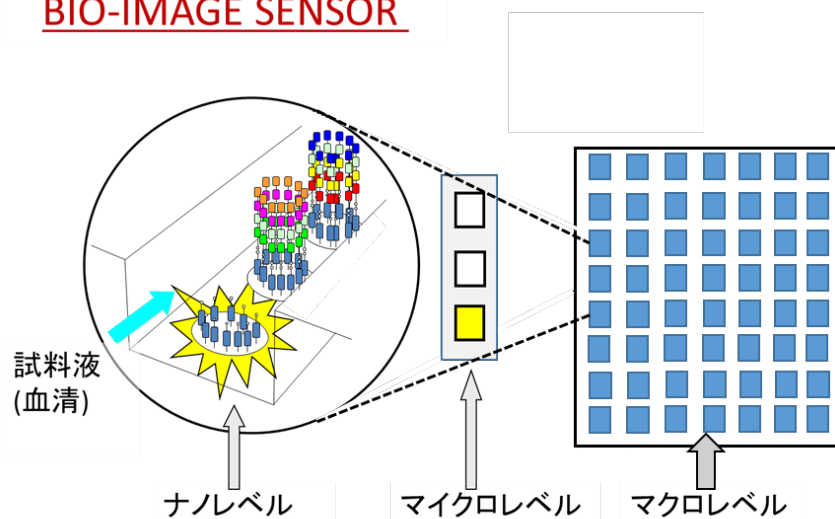
NIR fluorescent probes (650-900 nm) with high quantum yield:



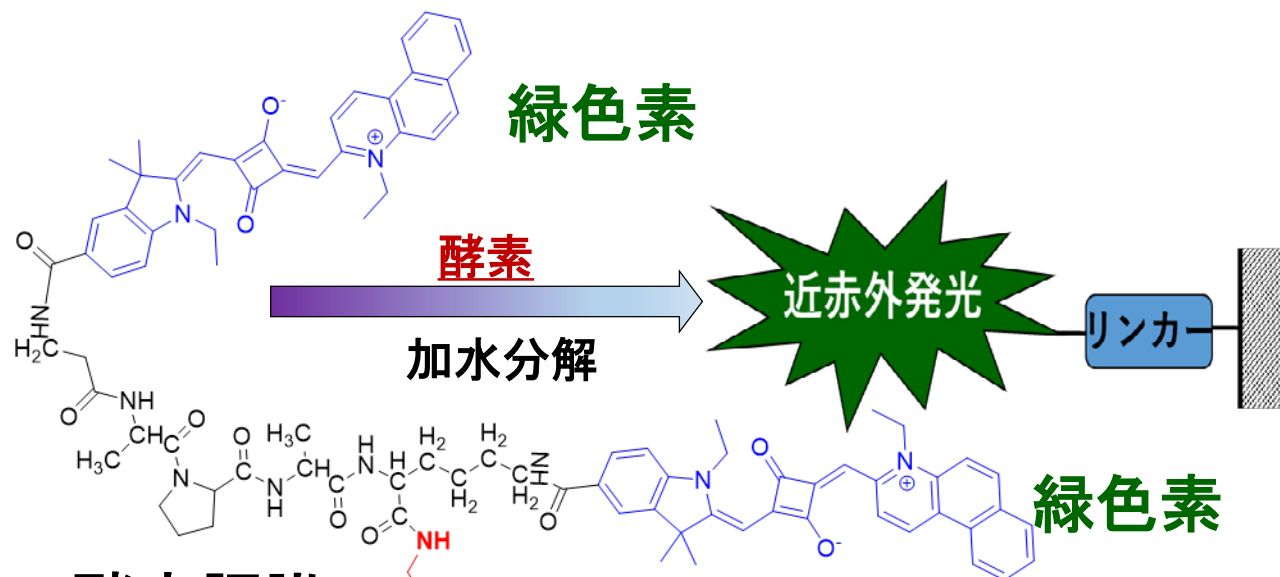
バイオイメージセンサー

- バイオセンサーと有機電子デバイスの融合
- 近赤外色素を利用した高性能酵素バイオセンサー
- 前処理不要で、少量のサンプルを高感度に測定出来るデバイス

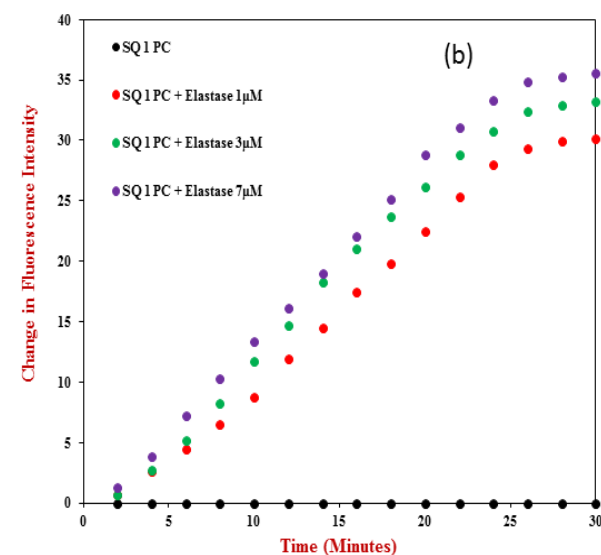
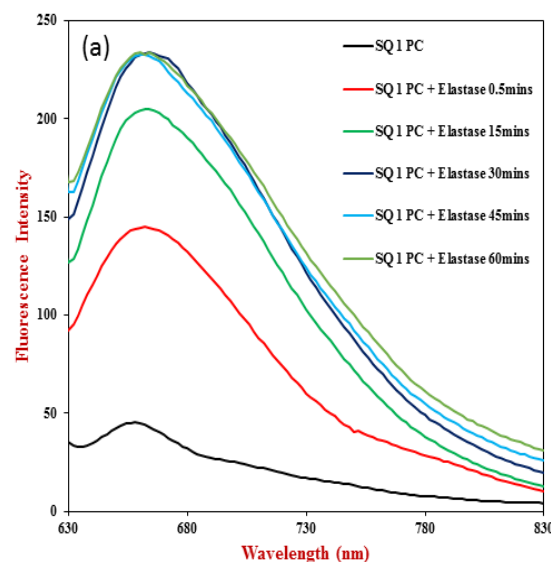
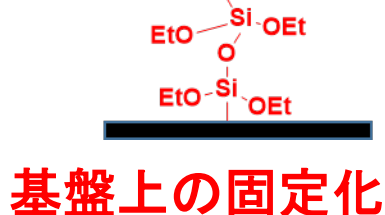
BIO-IMAGE SENSOR



近赤外蛍光ON バイオセンサー



酵素認識



M. Saikiran, D. Sato, S. S. Pandey, S. Hayase and T. Kato; Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters; 27(17), 4024 (2017).

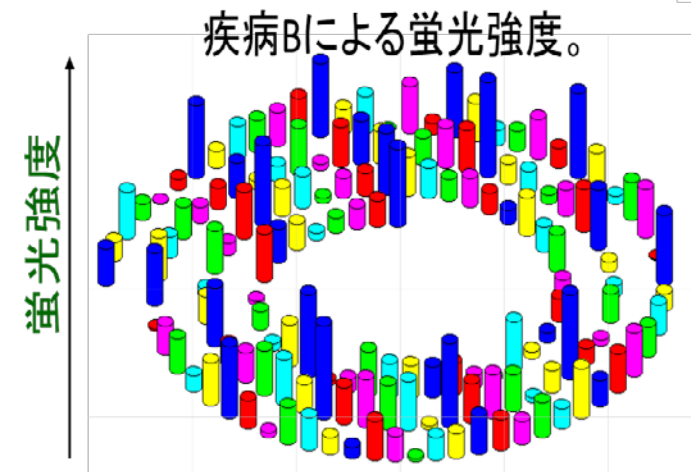
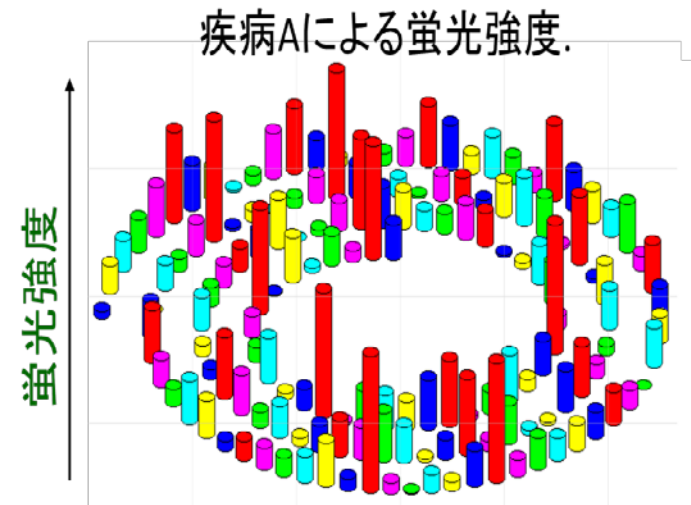
本研究の独創性及び優位性

異なる波長ピークかつ、広域と狭域に吸収がある近赤外色素の研究。



右図：蛍光波長と強度パターンによる、疾病の多角的診断が可能である。更に多方面の疾病にも応用が可能。

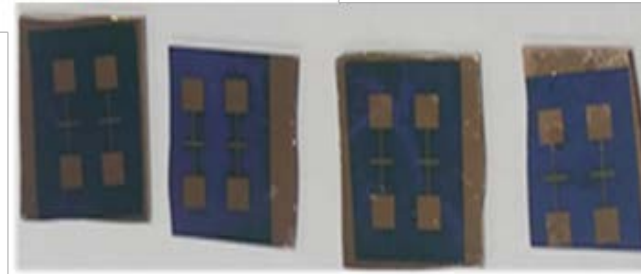
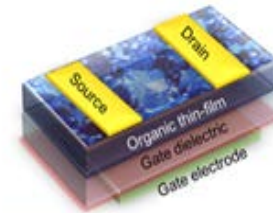
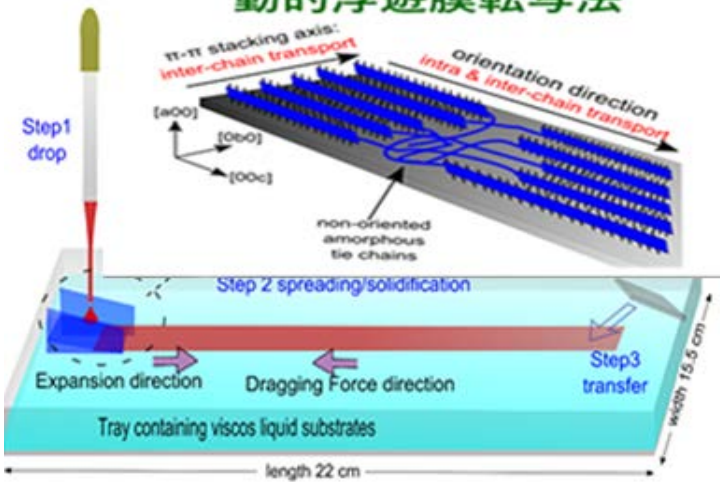
近赤外 FRET は、組織への吸収が少なく、可視光と比較して、少ない照射エネルギーで高い S N 比可能である。



蛍光の波長と強度パターンによる疾病の多角的診断イメージ

研究テーマ@パンデイ研究室の概要

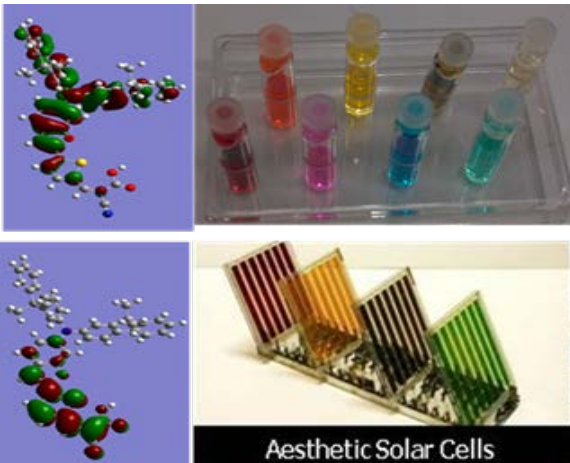
動的浮遊膜転写法



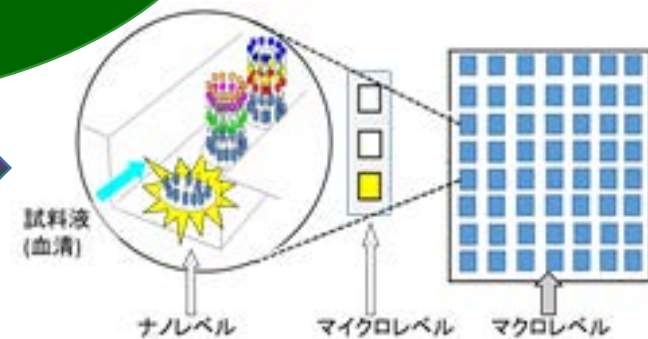
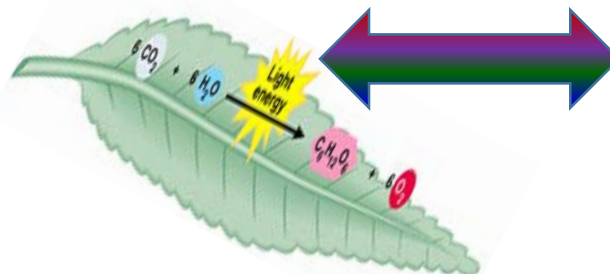
プリンタブル有機
電子デバイス

機能性材料の
設計、合成及び
最先端応用

薄膜製膜技術の開発



光電変換デバイス



高性能蛍光バイオセンサー

Thank you very much for your
kind attention !

