

令和元年6月12日現在

機関番号：12608
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2016～2018
課題番号：16K14054
研究課題名(和文) 温度差不要の熱電エネルギー変換システムの構築

研究課題名(英文) Sensitized thermal cell

研究代表者

松下 祥子 (Matsushita, Sachiko)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：50342853

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：増感型太陽電池の材料として使われており、かつ熱励起電荷生成が理論的に予測された有機ペロブスカイト材料を用いて、光および熱双方による発電を確認し、増感型熱利用発電が原理的に可能であることを示し、その論文はforum articleに選出された(ACS Appl. Energy Mater., 2019, 2, 13-18)。また本電池の終了を調べる過程において、驚くべきことに本電池が放電終了後「スイッチをオフして熱源に放置すると発電性能が復活する」ことを確認した。この、熱源に放置しておいて性能が復活するという現象は、本科研費申請段階では全く予想だにしない、大発見であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果により、安全・安心で、外国からの輸出に頼らない、CO2も発生しない、天候にもよらない、狭いスペースでも安定して電力が得られる、まさに我が国にふさわしい「増感型熱利用発電」の骨子を作り上げることができた。今後、さらに研究を進めることにより、日本の、そして世界のエネルギー問題を解決する技術としていきたい。

研究成果の概要(英文)：Using organic perovskite materials that are used as materials for sensitized solar cells and for which thermally excited charge generation is theoretically predicted, power generation by both light and heat is confirmed, and as a result, the principle of sensitized thermal power generation is proven(ACS Appl. Energy Mater., 2019, 2, 13-18).

Also, in the process of checking the end of the battery, it was surprisingly confirmed that the battery "turns off the switch and leaves it in a heat source recovered the power generation performance" after the discharge. This phenomenon was a great discovery, which was completely unexpected at the time of this research grant application stage.

研究分野：物理化学

キーワード：エネルギー 熱電 熱利用 エネルギー問題 環境問題 CO2削減

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

熱電エネルギー変換システムの研究は古くから存在するものの、発電所の形成にまで至っていない。その主要因は、現状では温度差により生成する電子・正孔の濃度差により起電力を発生させるため、1)高温部・低温部が必要で利用が2次元に限られてしまうこと、2)pn接合を必要とし構造が複雑になること、であると考えられる。

申請者はこれまで、pn接合を使用しない、色素増感型太陽電池と呼ばれる太陽電池の研究を行ってきた。色素増感型太陽電池では、光は色素の中の電子を励起し、その励起電子がn型半導体に渡り、導電性電極・導線・抵抗(電球など)を通り対極へ渡り、電解液内のイオンを酸化還元することで電子が流れ、発電する。同様なことが熱電変換システムでもできれば、温度差不要の熱電エネルギー変換の構築が可能と考えられる。

2. 研究の目的

我々は既に熱電材料である β -FeSi₂と銅イオン伝導体を用いて、高温下での発電を微量ながら確認した([Mater. Horiz., 2017, 4, 649-656](#); 2015年秋 熱電学会 講演奨励賞受賞)。しかし銅イオンが酸化還元反応を伴いながらサイクル移動しているのか、どれくらいの電池寿命が得られるのかなどは不明であり、本研究概念の確認には至っていない。本申請では、この3年間のうちに、温度差不要の熱電エネルギー変換システムの構築が真に可能なのかを明らかにする。

3. 研究の方法

申請時には、本目的を達成するために、

- I) 現状で温度差不要の発電が確認された β -FeSi₂/銅イオン伝導体系において、特にイオン伝導体内部でのイオンの移動を追跡し、原理検証を行い、
- II) 低温作動や高エネルギー変換効率をめざし、この「ゼーベック効果を使わない温度差不要の熱電システム」の設計モデルのまとめ上げを試みる。そのために、電子バンド計算とフェルミ・ディラック分布により熱下での電子エネルギー分布計算をし、理論的なバンドマッチングを行う、選定された材料の耐熱性を吟味し、加工法・薄膜成形法を確立し、薄膜積層型の発電システムを作製する、発電特性を測定し、の結果にフィードバックをかけ、目的を達成する。

の2つの研究計画を掲げた。が、本助成を受けてすぐの2016年、特にIIにおいて非常に顕著な成果が得られたため、以降の研究はIIにフォーカスすることとなった。その成果を以下に記す。

4. 研究成果

II ~ の方法によりいくつか選定した材料のうち、成果の出たものについて以下に記す。

まず、増感型太陽電池の材料として使われており、かつ熱により励起電荷が生成すると理論的に予測されていた有機ペロブスカイト材料を用いて、光および熱双方により発電が生じることを確認し、発電が原理的に可能であることを示し、その論文はforum articleに選出された([ACS Appl. Energy Mater., 2019, 2, 13-18](#))。

次に問題となったのが、本電池と永久機関の関係である。暖めれば発電する本電池を永久機関として否定する研究者もいた。一方、熱エネルギーに詳しい研究者ほど、本電池が熱エネルギーの流れにより作動することを見抜き、本研究を支えてくださった。ここにお礼を述べたい。いずれにせよ本原理をすべての人にご納得いただき、本研究を発展させ、本電池を社会実装するためには、分かりやすい結果の提示が必要であった。その一つとして、本電池の発電終了の確認を急いだ。

本電池の発電終了を確認するためには、低温作動し、長期間安定で、しかもイオンの含有量を調整できる電池が好ましい。「研究の方法 II」に記載のプロセスを踏み、最終的に選んだのはn-Si/Ge半導体および高分子電解質であった。その結果、初めて本電池の発電終了が確認できた。その作動時間は放電電流に依存し、放電電流が小さいほど長期間動作した。さらに驚くべきことに、この電池は、放電終了後、「スイッチをオフして熱源に放置すると発電性能が復活した」のである。この、熱源に放置しておいて性能が復活するという現象は、本科研費申請段階では全く予想だにしない、大発見であった。すなわち、本電池は永久機関ではないが、一定温度でもとにかく熱を与えられている限り、スイッチをオンオフすれば発電が復活する電池だったのである。これらの成果のおかげで、現在、数社と共同研究を行わせていただいている。

また他に、半導体 β -FeSi₂の結晶性が向上すること([Solid-State Electro., 2019, 158, 70-74](#))、硫化銀粒子でも光励起・熱励起で発電が生じ厚さ1mm程度の電池が完成したこと([J. Phys. Chem. C, 2019, 123, 12135-12141](#))などの成果が本科研費のご助成で得られた。心より感謝申し上げますとともに、引き続きサポートいただければ大変光栄である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

- 1) "Influence of semiconductor crystallinity on a β -FeSi₂ sensitized thermal cell," [Sachiko Matsushita*](#), Ayumi Tsuruoka, Yoshisato Kimura, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, *Solid State Electronics*, 158,

- 70-74 (2019). 査読有
- 2) "Ag₂S-Sensitized Thermal Cell," Inagawa, Yuri; Isobe, Toshihiro; Nakajima, Akira; Matsushita, Sachiko*, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 12135-12141 (2019). 査読有
 - 3) "Temperature Dependence of Perovskite-Sensitized Solar Cell: A Sensitized "Thermal" Cell," Sachiko Matsushita*, Seiya Sugawara, Toshihiro Isobe, and Akira Nakajima, *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2 (1), pp 13–18. (selected as "forum article" in the special issue "New Chemistry to Advance the Quest for Sustainable Solar Fuels") 査読有
 - 4) "Thermal and Electrical Properties of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Compact Before and After Phase Transition Materials Research Innovations," Seiya Sugawara, Tamotsu Sato, Tsuyoshi Takahashi, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, Sachiko Matsushita*, *Materials Research Innovations*, 23, 49-52 (2017). 査読有
 - 5) "Redox reaction by thermally excited charge carriers: towards sensitized thermal cells," S. Matsushita*, A. Tsuruoka, E. Kobayashi, T. Isobe, and A. Nakajima, *Mater. Horiz.*, 2017, **4**, 649–656, (IF over 10) 査読有

〔学会発表〕(計 17 件)

- 1) 管原星弥, 佐藤完, 高橋毅, 磯部敏宏, 中島章, 松下祥子. 有機ペロブスカイト CH₃NH₃PbI₃ の相転移温度 前後での熱及び電気特性, 日本化学会秋季事業 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, Nov. 2016
- 2) 鶴岡あゆみ, 小林郁夫, 磯部敏宏, 中島章, 松下祥子. 増感型熱電発電系における金属イオン酸化還元反応の確認, 第 13 回日本熱電学会学術講演会, Sep. 2016.
- 3) 鶴岡あゆみ, 小林郁夫, 上田光敏, 磯部敏宏, 中島章, 松下祥子. n-Si/β-FeSi₂/CuZr(PO₄)₃ を用いた高温作動型電池の構築, 電気化学会第 83 回大会, Mar. 2016.
- 4) 松下祥子. シンポジウム「熱量を直接電気に変えることは可能なのか?」, 第 14 回日本熱電学会学術講演会, Sep. 2017. (シンポジスト)
- 5) 荒木拓真, 小日向貢, 磯部敏宏, 中島章, 松下祥子. Ge 半導体の熱励起電荷キャリアを用いた増感型熱利用発電への挑戦, 第 14 回日本熱電学会学術講演会, Sep. 2017.
- 6) 鶴岡あゆみ, 小林郁夫, 磯部敏宏, 中島章, 松下祥子. 熱励起電荷キャリアによる銅イオン固体電解質の酸化還元反応, 電気化学会第 84 回大会, Mar. 2017
- 7) Takuma Araki, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, Mitsugu Obinata, Sachiko Matsushita. Sensitized thermoelectric cell composed of Ge semiconductor/Vanadium ions, The 97th CSJ Annual Meeting, Mar. 2017.
- 8) 管原星弥, 磯部敏宏, 中島章, 松下祥子. 湿式型 CH₃NH₃PbI₃ 太陽電池系における熱励起電荷キャリアの酸化還元能の検討, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会プログラム, Mar. 2017.
- 9) 管原星弥, 荒木拓真, 磯部敏宏, 中島章, 松下祥子. 増感型熱利用発電における発電終了過程の考察, 2018 年応用物理学会秋季学術講演会, Sep. 2018.
- 10) 稲川ゆり, 磯部敏宏, 中島章, 松下祥子. Ag₂S 増感太陽電池における熱励起電荷キャリアの酸化還元能の検討, 第 65 回 応用物理学会 春季学術講演会, Mar. 2018.
- 11) 管原星弥, 磯部敏宏, 中島章, 松下祥子. 熱励起電荷キャリアを用いた増感型熱利用発電システムの検討, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会プログラム, Mar. 2018.
- 12) 松下祥子, 荒木拓真, 管原星弥, 稲川ゆり, 磯部敏宏, 中島章. 増感型太陽電池を模倣した、増感型熱利用発電の取り組み, 電気化学会第 85 回大会, Mar. 2018.
- 13) 松下祥子, 荒木拓真, 管原星弥, 稲川ゆり, 関谷颯人, 磯部敏宏, 中島章. 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, Mar. 2019.
- 14) 松下祥子. 熱励起電荷を利用した増感型熱利用発電, アンビエントロニクス研究所第一回シンポジウム, Mar. 2019. (招待講演)
- 15) 荒木拓真, 管原星弥, 関谷颯人, 磯部敏宏, 中島章, 松下祥子. Ge 半導体を用いた増感型熱利用発電システムの開発, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, Mar. 2019.
- 16) 管原星弥, 荒木拓真, 磯部敏宏, 中島章, 松下祥子. 増感型熱利用発電の熱力学的描像, 2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会, Mar. 2019.
- 17) 稲川ゆり, 中島章, 磯部敏宏, 松下祥子. Ag₂S 増感型熱利用発電の電池特性に及ぼす支持電解質の影響, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, Mar. 2019.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 4 件)

名称：熱利用発電電池、及びそれを用いた熱利用発電方法

発明者：松下祥子、鶴岡あゆみ、佐野翔哉、佐藤完

権利者：松下祥子、鶴岡あゆみ、佐野翔哉、佐藤完

種類：特許

番号：特願 2017-538137
出願年：2015
国内外の別：国内、台湾

名称：熱電発電素子及びそれを含む熱電発電モジュール、並びにそれを用いた熱電発電方法
発明者：松下祥子、荒木拓真、梅 ヒョウ、西山淳也
権利者：松下祥子、荒木拓真、梅 ヒョウ、西山淳也
種類：特許
番号：特願 2018-147465
出願年：2018
国内外の別：国内

名称：熱利用発電モジュール
発明者：梅 ヒョウ、後藤直哉、松下祥子、林ゆう子、荒木拓真
権利者：梅 ヒョウ、後藤直哉、松下祥子、林ゆう子、荒木拓真
種類：特許
番号：特願 2018-247915
出願年：2018
国内外の別：国内

名称：熱発電電池、熱発電電池の製造方法及び熱発電体の製造方法
発明者：梅 ヒョウ、松下祥子
権利者：梅 ヒョウ、松下祥子
種類：特許
番号：特願 2018-248082
出願年：2018
国内外の別：国内

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<https://sachikomatsushita.jimdofree.com/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者
研究分担者氏名：なし
ローマ字氏名：
所属研究機関名：
部局名：
職名：
研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者
研究協力者氏名：なし
ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。