

# Accounts of Materials & Surface Research

## A New Heat Energy Conversion System: The Sensitized Thermal Cell

Sachiko Matsushita

Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology  
2-12-1 S7-8, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, JAPAN  
matsushita.s.ab@m.titech.ac.jp

A sensitized thermal cell (STC) based on a dye-sensitized solar cell is a new energy conversion system for generating electrical power directly from heat. The use of a semiconductor instead of a dye allows this system to operate by using heat instead of light.

The STC consists of an electron transport layer and a semiconductor layer that together compose the working electrode. Sandwiched between these layers and the counter electrode is an electrolyte.

When heat is applied, electrons in the semiconductor are thermally excited and rise from a low-energy state to a high-energy state, and are injected into the electron transport layer. From there, they pass through an external circuit and continue on via the counter electrode to the electrolyte.

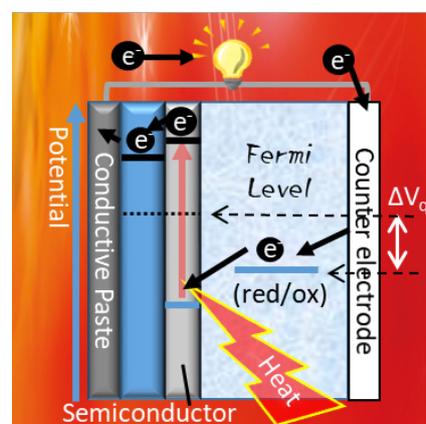
An oxidation and reduction (redox) reaction involving electrolyte ions takes place in the electrolyte. This causes some low-energy electrons to be transferred back to the semiconductor layer and so the process begins anew, completing the circuit. This electric power generation continues until the system reached to the equilibrium at the setting temperature.

Interestingly, the battery characteristics were revived after discharging by placing or burying the battery in a heat source; that is, after turning off the switch, the power generation performance was recovered by heat. This happens because when the circuit is turned off, the reduction reaction at the counter electrode/electrolyte interface dissipates. Consequently, ion distribution in the electrolyte changes and equilibrium is no longer maintained. Thus power generation begins again. The examined temperature was 80 °C, sufficiently low for the geothermal power plant.

This paper summarizes the recent results of STC and how to develop the STC.

**Keyword:** dye-sensitized solar cell, energy conversion, green energy, thermal energy, green chemistry

Dr. Sachiko Matsushita received her B.S. degree (1996) and her Ph.D. (2000) in Applied Chemistry from the University of Tokyo under the guidance of Prof. Akira Fujishima in the field of self-assembled nanoparticle structure fabrication and application. In 2001, she became a post-doctoral researcher in Prof. Toyoki Kunitake's group at RIKEN and widened her research to photonic crystals. After her experience as a lecturer and associate professor at Nihon University, she joined the department of Metallurgy & Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, as an associate professor (2010). Her current research field is the application of active electrons, such as the energy conversion to electric power, and the plasmonic materials.



## 新しい熱エネルギーの利用法：増感型熱利用発電

松下祥子

東京工業大学 物質理工学院

### 1. エネルギー問題の解決のために

温暖化、低炭素社会という言葉が世に叫ばれて久しいが、グリーンエネルギーの重要性は気候変動とともに日に日に増していく。我々は、多くのグリーンエネルギーの中でも、熱エネルギーに着目して研究を行っている。

熱エネルギーによる発電方法としては、地熱で生成した水蒸気でタービンを回転させ発電する地熱発電<sup>1</sup>、半導体の熱励起電荷生成量の温度差を利用するゼーベック型熱電発電<sup>2</sup>の2種類がメジャーである。どちらも大変重要な技術であるが、例えば地熱発電は水源が必要であり、ゼーベック型熱電発電では温度差が必要である。

これら熱エネルギー変換の困難さを克服するため、近年、温度による起電力差を用いた3次電池<sup>3</sup>や酸化還元平衡電位の温度依存性を利用した熱化学電池<sup>4</sup>、バンドギャップ幅の違いを利用した組成傾斜発電<sup>5</sup>など、新しい熱エネルギー変換技術が続々と研究されている。我々の増感型熱利用発電(sensitized thermal cell, STC)<sup>6</sup>も、そのような新しい熱エネルギー変換技術の1つである。STCは熱さえあれば発電するため、熱源に埋めても使用可能で、薄くて軽い、ファッションナブルな形状にすることができる。シート型・コイン型のセル形状が作られており(Fig. 1)、80°Cでの液晶ディスプレイの作動<sup>7</sup>、LEDの点灯などが報告されている。

### 2. 増感型熱利用発電とは

STCは、化学系太陽電池である増感型太陽電池<sup>8-10</sup>をベースに生まれた(Fig. 2a)。増感型太陽電池では、光照射により、色素または量子半導体内で電子が励起される。励起された電子が

電子輸送層(Electron transport layer)へ渡り、さらに対極へ移動し、電解質イオンの還元に使われる。還元されたイオンは、色素または量子半

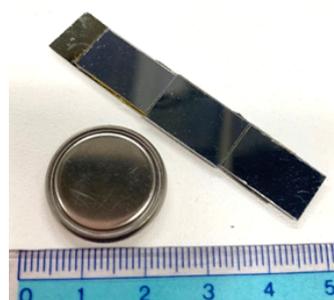


Figure 1. Coin-type (left) and sheet-type (right) sensitized thermal cells.

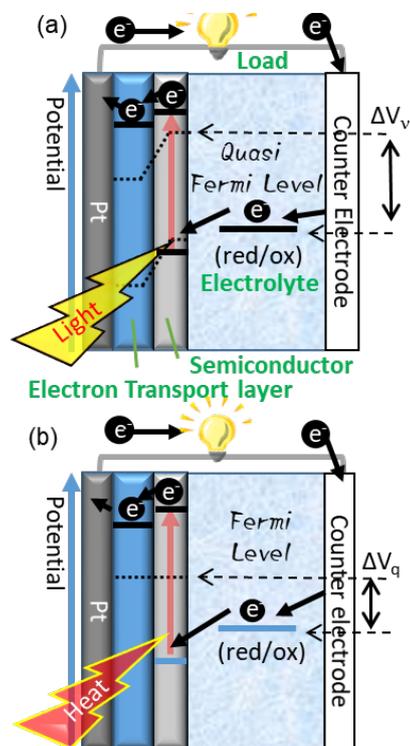


Figure 2. Schematic images of a sensitized solar cell (a) and a sensitized thermal cell (b) using semiconductors as the sensitizer.

導体内の正孔で酸化される。この光励起電荷を半導体内の熱励起電荷に変えたものが STC である (Fig. 2b)。

HOMO にある数少ない電子に光が当たらないければ励起電荷が生成しない色素と異なり、半導体では多くの電子が価電子帯に存在するため、熱さえあれば励起電荷が生成する。絶対零度でなければ、温度  $T$  と半導体のバンドギャップ  $E_g$  に依存した真性キャリア密度  $n_i$

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (1)$$

$$N_c = 2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}, N_v = 2\left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$m_e^*$ : 電子の有効質量、 $m_h^*$ : 正孔の有効質量、 $k$ : ボルツマン定数、 $h$ : プランク定数

が半導体内では存在している<sup>11</sup>。キャリア密度とは「電荷を運ぶ自由な粒子の密度」であり、真性半導体 (ドーパされていない半導体) では価電子帯からの熱励起電荷密度に相当する。ここで、 $N_c$  は伝導帯の有効状態密度、 $N_v$  は価電子帯の有効状態密度である。

半導体内の熱励起電荷「数」に関する学問が進展する一方、半導体内の熱励起電荷の「酸化還元能力」に関しての報告は少ない。しかしながら、熱励起正孔が有機物を分解するほどの酸化能力を持つことは、2004 年に酸化チタンを用いて報告されている<sup>12</sup>。

すなわち、熱さえあれば半導体内には熱励起電荷が生成しており、少なくとも熱励起正孔による酸化は報告されていた。以上の知見より、我々は、STC による発電は可能と考え、実験へと踏み切った。

### 3. 光・熱両励起可能な電池

2節に述べたように、増感型太陽電池には、量子半導体の光励起電荷を用いる太陽電池もある。我々の考えが正しければ、これら半導体増感型太陽電池は、熱でも発電するはずである。そこで有機ペロブスカイト<sup>13</sup>と硫化銀<sup>14</sup>を増感半導体として電池を作製すると、両者は光でも熱でも発電し、STC の発想の確かさが裏付けられた。

この際、光励起と熱励起では、熱励起の方が小さい開放電圧 ( $V_{oc}$ ) が確認された。原因として、光励起では半導体内の電子の擬フェルミ準位

から (Fig. 2a)、熱励起ではフェルミ準位  $E_f$  から (Fig. 2b) 電解質イオンの酸化還元準位までの間が  $V_{oc}$  として得られるためだと我々は考えた。なお擬フェルミ準位とは、大量の励起電荷が存在する際に、電子のフェルミ準位・正孔のフェルミ準位と個別にフェルミ準位を設定する考え方であり、pn 接合型太陽電池の発電原理のベースと言える。 $E_f$  と比較して、電子の擬フェルミ準位は半導体の伝導帯側に、正孔の擬フェルミ準位は価電子帯側に存在すると考えて良い。

STC において、熱励起生成に寄与する電極 (以降、作用極と呼ぶ) は、電子輸送層と半導体層、さらにその両者を接着する接着層からなる。作用極の  $E_f$  は、作用極全体のキャリア数に影響されるため、材料を注意深く設計することで、作用極の  $E_f$  は制御できる。

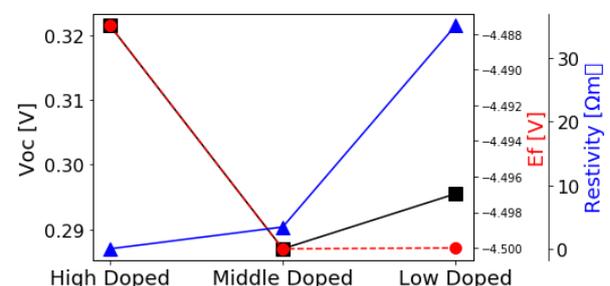
そこで我々は、半導体層・電子輸送層の組み合わせとして社会実装実績の長い、Ge/Si ウェハを電極として採用した。Ge のバンドギャップは 0.74 eV と比較的狭く、 $m_e^*$  を 0.34、 $m_h^*$  を 0.22 とし<sup>15</sup> 式(1)から計算すると、80°C で  $2.4 \times 10^{13} / \text{cm}^3$  の熱励起電荷が生成している。一方で電子輸送層として選択した n-Si は、ドーパ量  $N_D$  に応じて

$$E_f = E_c - k_b T \ln(N_c / N_D) \quad (2)$$

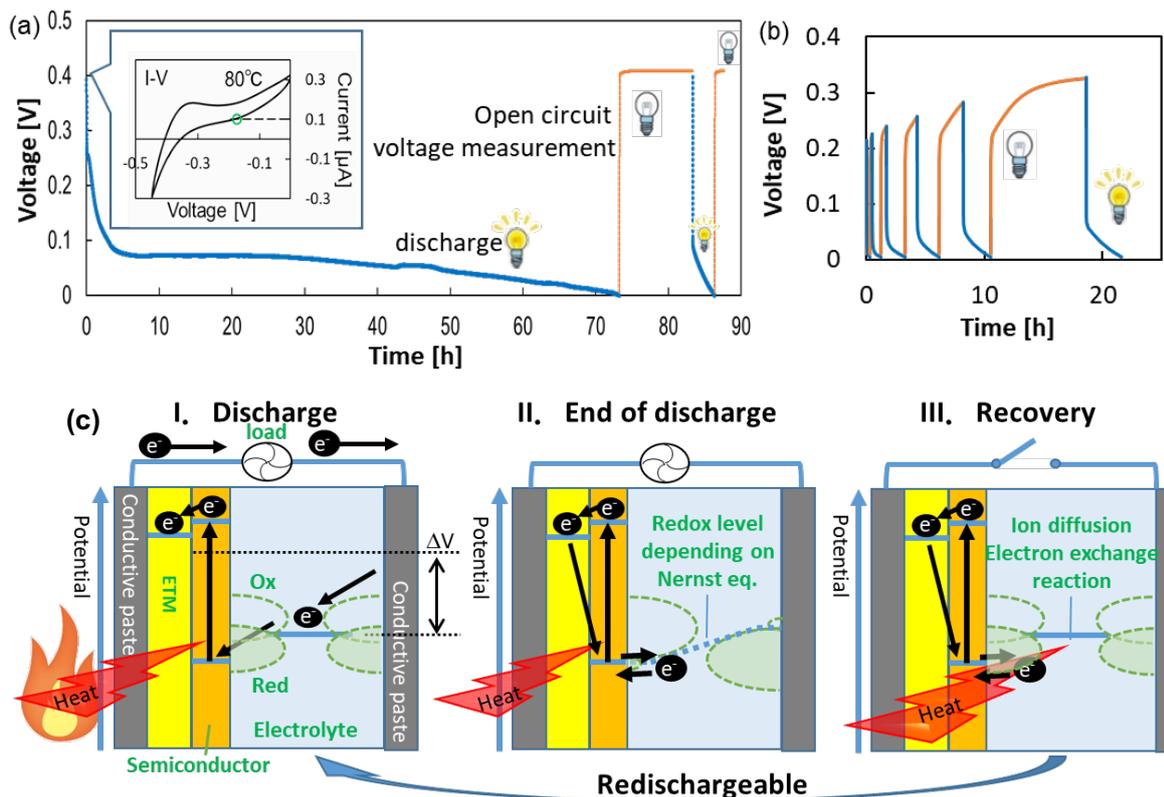
$E_c$ : 伝導帯準位

と  $E_f$  が変化する。

そこでドーパ量大 ( $N_D = 1.5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ )、中 ( $N_D = 2.0 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ )、小 ( $N_D = 1.5 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ ) の



**Figure 3.** Calculated Fermi level (black square), measured resistivity at room temperature (blue triangle) of entire working electrode and measured open circuit voltage at 80 °C (red circle) using high-doped, middle-doped, and low-doped  $n$ -Si as electron transport materials of Ge/ $n$ -Si STCs.<sup>16</sup>



**Figure 4.** Discharge (100 nA, blue) and recovery (open circuit voltage, orange) curves of a *n*-Si/Ge STC (a). I-V curve before long-term measurements is shown inset. Repetitive measurements of 100 nA discharging and  $V_{oc}$  measurements of a *n*-Si/Ge STC (b). All measurements were performed at 80 °C. The schematic image of the recovery phenomena (c).<sup>7</sup>

3つの *n*-Si ウェハ(300 μm 厚)を電子輸送層として使い、その上に半導体層として Ge を 2 μm 積層させたものを作用極として用いて STC を構築した。これら作用極はトーニク社にてお作りいただいた。実験より得られた  $V_{oc}$ 、計算により求められた作用極全体の  $E_f$ 、そして測定された作用極の電気抵抗率との関係を Fig. 3 に示す<sup>16</sup>。  $V_{oc}$  と抵抗率の相関が小さいこと、むしろ  $V_{oc}$  と  $E_f$  との相関が大きいことが分かる。なお比較のため、すべてのセルは同日にアSEMBリし、同じロットの電解液を使用した。  $V_{oc}$  は 10 mV s<sup>-1</sup> にスキャンしたサイクリックボルタモグラム (CV) から求めた。本結果より、STC の  $V_{oc}$  に  $E_f$  が影響していることが示唆された。

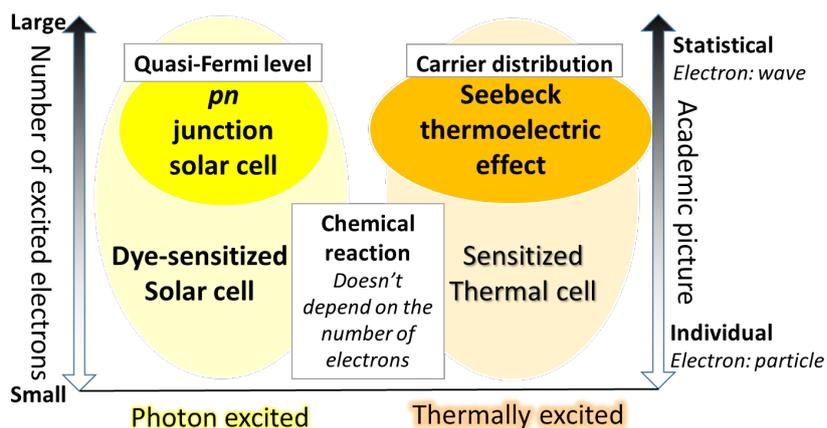
#### 4. STC の長期動作

STC の発電は、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub><sup>6</sup>, CuFeS<sub>2</sub><sup>17</sup> を半導体層として用いても確認され、結晶性の良い半導体の使用が発電性能向上につながる<sup>18</sup>など

の発電原理傍証が示されてきた。次に STC の社会実装のために重要なことは、長期発電挙動の把握である。

熱励起電荷により電解質イオンの酸化還元反応が生じれば発電はするが、長時間発電するかどうかは電解質イオンの拡散に依存する。Ge/*n*-Si 半導体と、ポリエチレングリコール(PEG)に Cu(I), Cu(II)イオンを溶解した電解質を使用した 80 °C, 100 nA 放電時の長期動作例を Fig. 4a に示す<sup>7</sup>。放電開始前の CV (Fig. 4a, inset) から、本セルは 100 nA 放電により 130 mV 程度の電圧取得が見込まれたが、2 時間程度で 90 mV まで減少した。40 時間程度まで 90 mV を保っていたが、その後徐々に減少し、72 時間程度で放電が終了した。

放電が終了する理由は 2 つ考えられる。1 つは反応種が電極に物理的に不足すること。もう 1 つは、作用極のフェルミ準位と電解液の酸化還元準位が一致することである。前者は、(電極界面の酸化還元反応速度) >> (イオ



**Figure 5.** Relationship between photon energy conversion and thermal energy conversion with the viewpoint of number of excited electrons.<sup>19</sup>

ン拡散速度)を満たす大きな放電電流の時に確認される現象である。後者は、イオンの酸化還元準位が Nernst の式

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

に従うことを考慮し、作用極のフェルミ準位と、電解質内の酸化還元準位が、設定温度で熱平衡に到達し発電が見かけ上終了すると考えたものである (Fig. 4cII)。

放電終了後に 80°C に保ったまま開回路状態にし、開放電圧を測定する (Fig. 4a, orange line) と、長期放電前の値に戻った。これは、作用極・対極界面が電気化学的には劣化していないことを示唆する。10 時間程開回路状態にした後、再度回路を閉じると、数時間の放電が確認された。

この 2 回目の放電に対して詳細に検討すべく、開回路時間と放電時間を検討した結果が Fig. 4b である。開回路時間が長いほど、開放電圧値が漸的に大きくなり、次の放電時間が長くなる。

上記の結果から、我々は、回復現象を Fig. 4cIII のように捉えている。開回路状態では対極でのイオンの還元反応は生じない。この間、電解質内のイオン拡散ならびに自己電子交換反応が生じ、電解質内の酸化還元イオン濃度分布は変化する。開回路時間が短いとイオン濃度分布の変化が不十分なため、Nernst の式に伴う酸化還元準位の変化も小さく開放電圧は小さくなり、再放電時間も短くなる。

以上のことから、STC の放電時間・放電電流量の向上のためには、発電温度での電解質内のイオン拡散が重要であることが示唆された。

## 5. 励起「源」ではなく励起「数」

エネルギー問題に取り組む我々は、ともすれば、励起「源」に目が行きがちである。光を源とするのか、熱を源とするのかは、我々人間にとっては大きな違いである。しかし電子にとっては、エネルギー「源」は問題ではない。どんな「状態」にあるかが、その次の電子の存在確率を決める。STC でいえば、光励起でも熱励起でも物質間を移動するときの状態は同じであり(光励起ではピコ秒オーダーでバンド内緩和、ナノ秒オーダーで再結合し、その間に電子が物質内を移動できる)、「この電子は光励起生成したから化学反応する」「この電子は熱励起生成したから化学反応しない」などということは生じない。

ここで注意しておきたいのが、pn 接合型太陽電池を暖めても発電はしない、ということだ。STC が発電するのは、ひとえに、化学反応を利用しているからである。

太陽電池の研究者は、光量が少ないとき、pn 接合他太陽電池の光電変換効率は低いが増感型太陽電池の効率はさほど変わらないことを知っている。光量が少なければ生成する励起電荷数が少なく、擬フェルミ準位形成に不十分だからだ。一方、増感型太陽電池は、励起電荷が 1 個であっても化学反応さえ起きれば原理的に

電子は流れる。

pn接合型太陽電池を暖めても擬フェルミ準位が形成するほどの熱励起電荷は生成できない。従って発電はできない(少なくとも一般には。もし熱電材料の中で、電荷移動速度よりも電荷生成速度が十分に大きい材料ができるならば、擬フェルミ準位が形成するのかもしれないが)。大切なのは励起「源」ではない。励起「数」だ。

筆者が考える、光・熱エネルギー変換の描像を Fig. 5 に示す<sup>19</sup>。擬フェルミ準位により発電する pn 接合型太陽電池と、電荷の濃度分布により発電するゼーベック型熱電は、どちらも多くの励起電荷数を発電のために必要とする。両者は、電子を波として描像し、統計的に処理する点で共通している。一方、増感型太陽電池と STC は化学反応を利用するため励起電荷数の大小は関与せず、電子を粒として描像する。STC の登場は、これら4つのエネルギー変換技術を、「励起電荷の数」から俯瞰的に見ることを助けるだろう。

## 6. いくつかの誤解への補足

なお、STC を第2種永久機関と誤解する方にたまにお会いするが、第2種永久機関とは熱エネルギー変換効率 100%の系を指す。酸化還元反応は活性化エネルギー(主には溶媒の再配向エネルギー)を伴う時点で 100%の効率にはなりえず、永久機関には程遠い。また、ごくまれに、酸化反応と還元反応では発熱・吸熱反応が逆になるだけで総エネルギー消費はゼロの永久機関ではないかと主張されることもあるが、酸化反応にしろ還元反応にしろ化学反応の進行には活性化エネルギー(主に周囲の分子の再配向エネルギー)以上のエネルギー注入が必要である。

また「一定温度では自発的にエネルギーは得られないはずだ」という主張をいただくこともあるのだが、それは流れのない閉じた系、しかもカルノーサイクルについての議論だ。化学反応は一定温度でも進行する。そして我々は、「一定電流の放電を、一定温度で続けるのであれば」STC は平衡状態に到達し、発電は終了するという立場をとっている。STC の興味深い点は、発

電が終了した平衡状態においてスイッチを切ると対極での化学反応が止まり、熱エネルギーでイオンが移動して別の平衡系へ移行し、発電能力が回復し、再放電できることだろう。今後これらの現象を、増感型太陽電池の電解質設計に学びながら、非平衡物理も取り入れて、議論していきたいと考えている。

## 7. 対象とする温度域と材料設計

STC の実用化を考える時、IoT センサ等の市場規模の大きい STC の設置環境では、温度は揺らぎ、振動もある。すなわち STC の熱力学的な学術の議論から離れ、工学的に発電性能を追求することができる。

我が国のサーマルマネジメント技術は進んでおり、地上において 200 °C 以上の熱は有効に活用されている。また、地熱発電においてもターゲットとされている温度は 200°C 以下であることから、研究対象とする温度域は 200°C 以下が好ましい。

低温で熱励起電荷が生成するには、式(1)より半導体層のバンドギャップが狭いことが望まれるが、その場合単セル当たりの  $V_{oc}$  が小さくなる。また、半導体層から電解質イオンへ電子が流れる、いわゆる逆電流が大きくなると予想される。逆電流の抑制に関しては、作用極/電解質界面に正孔輸送層を導入するなどの手段も考えられるが、電解質イオンの酸化還元準位が濃度分布により変動することを考えると、好ましくは 0.5-0.9 eV 程度のバンドギャップを持つ半導体を使用した上で、正孔輸送層を導入することであろう。

また、我々が学術論文等で公に報告しているポリエチレングリコール(PEG)に Cu(I), Cu(II) イオンを溶解した電解質では、発電の影響により電解質内部で銅の電析が起きてしまい、少なくともこのままでは実用化には向かない。今後、半導体および電解質の材料開発が、STC の社会実装の鍵を握る。

材料開発の際にくれぐれもご検討いただきたいのが、CV による開放電圧・短絡電流のご評価に追加し、クロノポテンシオメトリーに (CP) による長期放電挙動、および電解質への半導体材料の溶解の有無である。

長期放電挙動から、酸化還元反応による電流値なのか、電極/電解質界面からの電気2重層放電なのかの見極めが可能である。もし電気2重層放電のみなのであれば、放電カーブが、CV から予想される電圧値より低くなっても指数関数的に減衰する。ただし、放電電流値が大きすぎると酸化還元反応が検出できないこともあるので、放電電流値は小さい方が好ましい（もともと、小さくしすぎると放電がなかなか終了せず、放電終了挙動を見ようとすると数週間経過してしまうこともあるが）。

電解質への半導体材料の化学溶解は、最も起こりうる事象である。例えば *n*-Si/Ge 系の電解質として酸化バナジウム水溶液を用いると、CV でも CP でも発電しているように見えるが、それは  $\text{Ge} \rightarrow \text{Ge}^{2+} + 2\text{e}^-$  の化学溶解電流である。Ge ウエハを使用していれば Ge の溶解のあとが光学顕微鏡でも確認できるが、常に傷跡が分かりやすい半導体を用いるとは限らない。誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光を用いて動作後の電解質の元素分析を行い、発電の原因が半導体の化学溶解ではないことを確認することが好ましい。

## 8. 結び

以上、STC の発案から現状までを述べた。STC の学術は熱力学的に興味深く、その技術的発展は Oil Price.com (Jul 31, 2019) にて "surprising innovation" として取り扱われるほどに産業界、一般社会からも注目を集めている。STC はすでに社会実装された増感型太陽電池をベースにしたものであるため、STC 発電部に関しての社会実装は比較的早いのではとの希望的観測もあるだろう。しかしながら、現状ではまだ発電部の材料の選定段階である。伝熱部、回路部なども含めた STC システムの構築など、真に役立つ技術とするためにやるべきことは広範にわたる。より多くの方に STC にご興味を持っていただき、様々なご意見を頂戴しながら、世界のエネルギー問題の解決の一助となるべく、共同研究者・研究室の学生とともに励んでいきたい。

## 9. 謝辞

本研究は、三櫻工業株式会社、トーニック株式会社、理研計器株式会社、東京工業大学 OFC 分析部門にサポートいただいている。ここに深く感謝申し上げる。

## 参考文献

- 1) 小山弘, *電気設備学会誌* **2016**, *36*, 384-387.
- 2) 日本熱電学会, *次世代熱電変換材料・モジュールの開発*, シーエムシー出版, **2020**.
- 3) T. Shibata, H. Iwaizumi, Y. Fukuzumi, Y. Moritomo, *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 1813.
- 4) J. Duan, G. Feng, B. Yu, J. Li, M. Chen, P. Yang, J. Feng, K. Liu, J. Zhou, *Nature Commun.* **2018**, *9*, 5146.
- 5) Y. Osakabe, S. Tatsumi, Y. Kotsubo, J. Iwanaga, K. Yamasoto, S. Munetoh, O. Furukimi, K. Nakashima, *J. Electron. Mater.* **2018**, *47*, 3273-3276.
- 6) S. Matsushita, A. Tsuruoka, E. Kobayashi, T. Isobe, A. Nakajima, *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 649-656.
- 7) S. Matsushita, T. Araki, B. Mei, S. Sugawara, Y. Inagawa, J. Nishiyama, T. Isobe, A. Nakajima, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 18249-18256.
- 8) M. Freitag, J. Teuscher, Y. Saygili, X. Zhang, F. Giordano, P. Liska, J. Hua, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Grätzel, A. Hagfeldt, *Nature Photonics* **2017**, *11*, 372.
- 9) T. Kinoshita, J. T. Dy, S. Uchida, T. Kubo, H. Segawa, *Nature Photonics* **2013**, *7*, 535-539.
- 10) A. Khan, Y.-T. Huang, T. Miyasaka, M. Ikegami, S.-P. Feng, W.-D. Li, *ACS Appl. Mater. Inter.* **2017**, *9*, 8083-8091.
- 11) P. Wurfel, 宇佐美 徳隆, 石原 照也, *太陽電池の物理*, 丸善, **2010**.
- 12) J. Mizuguchi, T. Shinbara, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 3514-3519.
- 13) S. Matsushita, S. Sugawara, T. Isobe, A. Nakajima, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*,

- 13-18.
- 14) Y. Inagawa, T. Isobe, A. Nakajima, S. Matsushita, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 12135-12141.
- 15) B. V. Zeghbroeck, *Principles of Electronic Devices (web book)*, **2011**.
- 16) S. Matsushita, S. Sugawara, T. Ikeda, T. Araki, H. Sekiya, H. Kohata, T. Isobe, A. Nakajima, *Chem. Lett.*, *in press*.
- 17) H. Sekiya, T. Isobe, A. Nakajima, S. Matsushita, *Mater. Today Energy* **2020**, *17*, 100469.
- 18) S. Matsushita, A. Tsuruoka, Y. Kimura, T. Isobe, A. Nakajima, *Solid-State Electron.* **2019**, *158*, 70-74 .
- 19) S. Matsushita, *Development of a sensitized "thermal" cell (invited paper)*, Proc. SPIE, 11387, **2020**, 113870K-1.