

14:15 ~ 14:35

脱炭素社会への技術シーズ：エネルギー変換

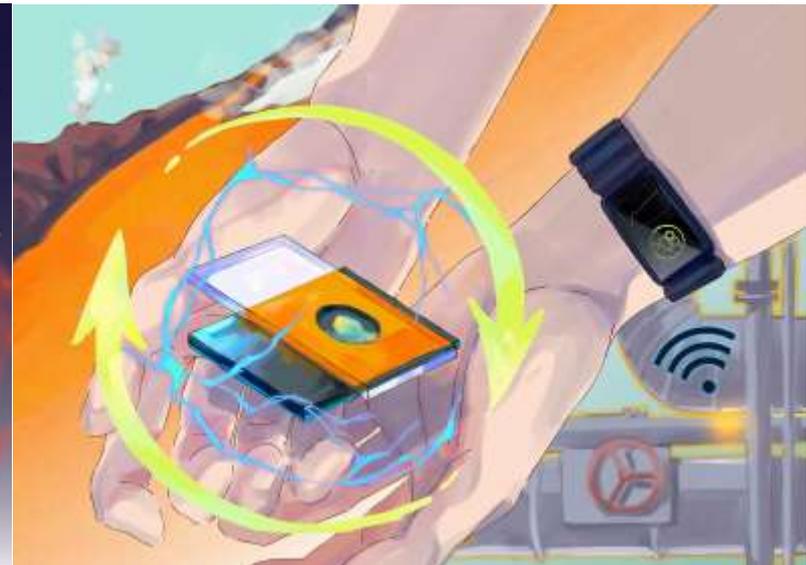


熱励起電荷による酸化還元反応が生む 新熱エネ変換

We will solve the global energy issue by
our new thermal energy conversion system

松下（生方）祥子

（東京工業大学 准教授，株式会社elleThermo 代表取締役）



2050年カーボンニュートラル実現に向けた課題と対応のポイント

- 2050年に向けては、温室効果ガス排出の8割以上を占めるエネルギー分野の取組が重要。
 - ものづくり産業がGDPの2割を占める産業構造や自然条件を踏まえても、その実現は容易なものではなく、実現へのハードルを越えるためにも、産業界、消費者、政府など国民各層が総力を挙げた取組が必要。
- 電力部門は、再エネや原子力などの実用段階にある脱炭素電源を活用し着実に脱炭素化を進めるとともに、水素・アンモニア発電やCCUS/カーボンリサイクルによる炭素貯蔵・再利用を前提とした火力発電などのイノベーションを追求。
- 非電力部門は、脱炭素化された電力による電化を進める。電化が困難な部門（高温の熱需要等）では、水素や合成メタン、合成燃料の活用などにより脱炭素化。特に産業部門においては、水素還元製鉄や人工光合成などのイノベーションが不可欠。
 - 脱炭素イノベーションを日本の産業界競争力強化につなげるためにも、「グリーンイノベーション基金」などを活用し、総力を挙げて取り組む。
 - 最終的に、CO₂の排出が避けられない分野は、DACCSやBECCS、森林吸収源などにより対応。
- 2050年カーボンニュートラルを目指す上でも、安全の確保を大前提に、安定的で安価なエネルギーの供給確保は重要。この前提に立ち、2050年カーボンニュートラルを実現するために、再エネについては、主力電源として最優先の原則のもとで最大限の導入に取り組み、水素・CCUSについては、社会実装を進めるとともに、原子力については、国民からの信頼確保に努め、安全性の確保を大前提に、必要な規模を持続的に活用していく。
- こうした取組など、安価で安定したエネルギー供給によって国際競争力の維持や国民負担の抑制を図りつつ2050年カーボンニュートラルを実現できるよう、あらゆる選択肢を追求する。

ミッション

- 安全・安心
- 石油エネルギーに頼らない
- 放射性廃棄物などが出ない
- 狭い我が国の国土を有効利用できる

安定して発電する
発電システムを
我が国に！

- Safe & Secure
- No oil
- No radioactive
- In the narrow space

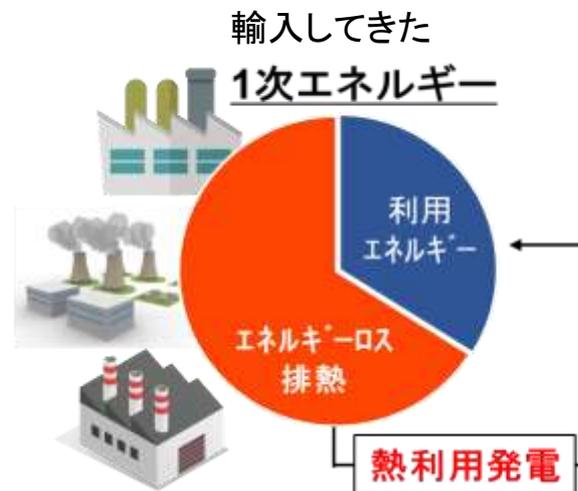
Stable power generation

日本に優位な自然エネルギー

海・熱

日本の資源と熱

約 6 兆円のロス



他環境エネルギーとの比較

屋内

熱の密度は大きい

エネルギー種別	生活環境でのエネルギー密度(/cm ³)
室内光	~300 μW
電波	~1 μW
振動	~ 1 mW
熱	~ 5 mW(人体)、~2 mW(住宅)

日本における熱の温度

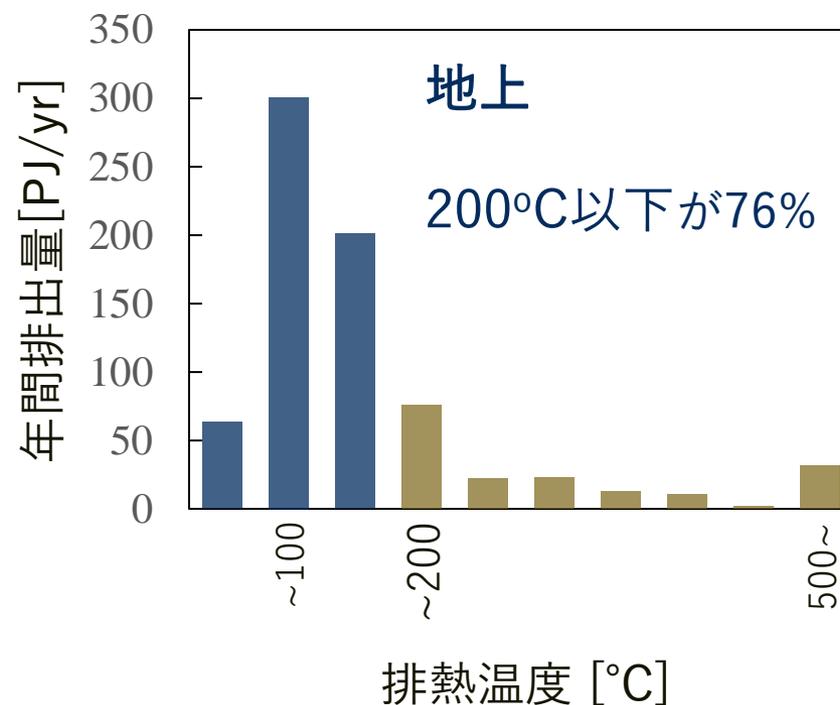
地下

- タービン型地熱発電所

150-350 °C

- 温泉

30-80 °C



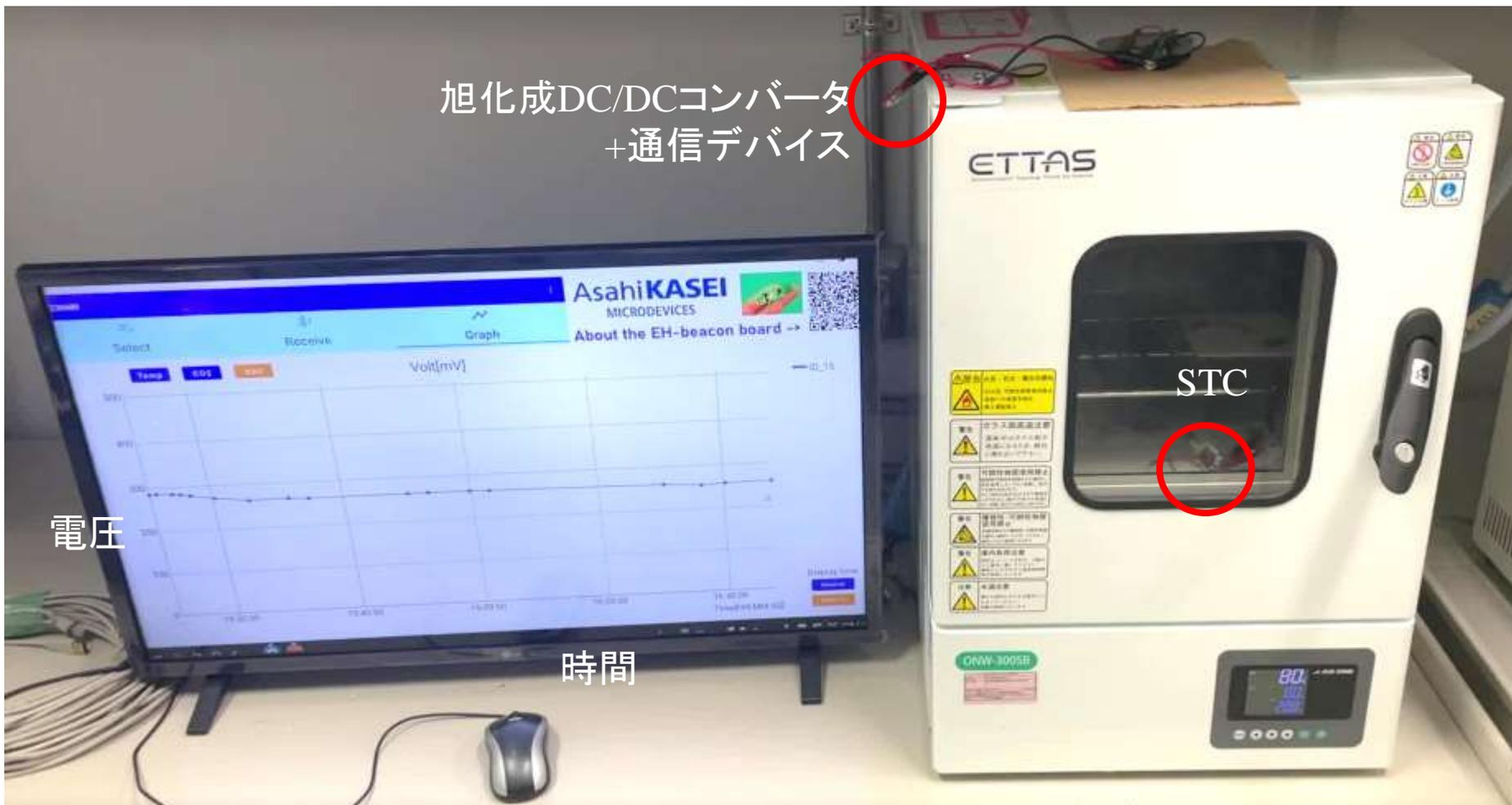
プロダクトSTC

半導体の熱励起電荷による化学反応を利用するため。。。

- 熱で直接発電するため、冷却部は不要
- 室温以上の低温度域で発電
- 発電が終了した後、スイッチを切ると、熱で放電能力が回復する

STC実証実験 Bluetooth[®]通信

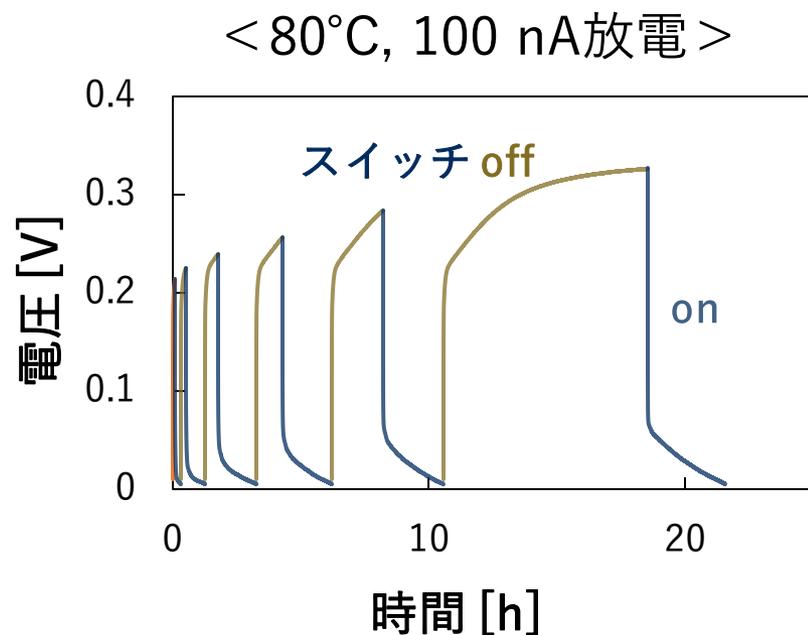
80°Cの熱の「中」で長期データ送信可能



熱で回復

放電終了後、熱エネルギーにより再稼働

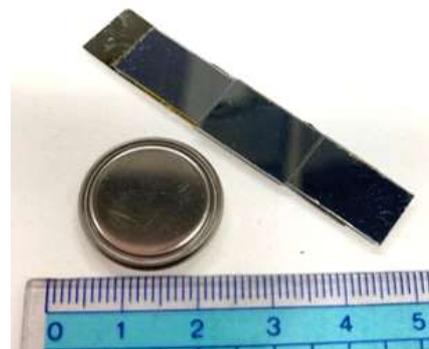
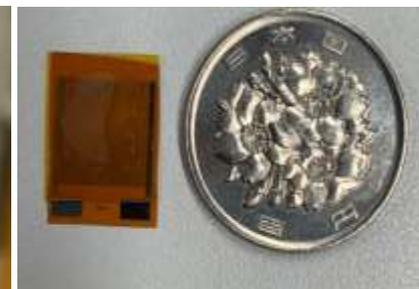
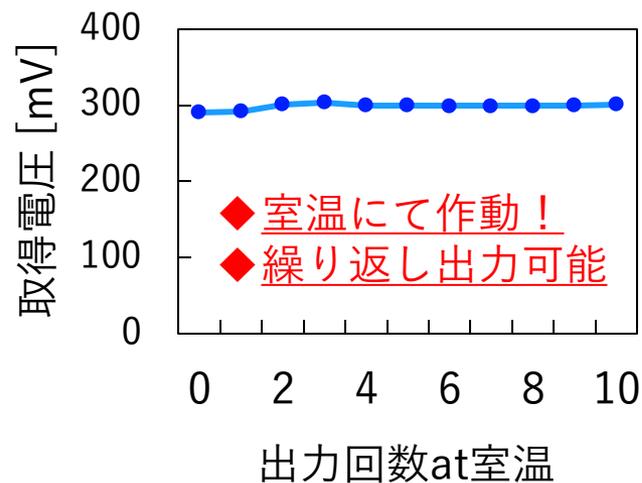
STCは熱に「埋めて」発電可能



室温でも発電

薄型、小型、様々な形態

1回の放電時間 100分



原理特許 第6803076号

関連出願6件

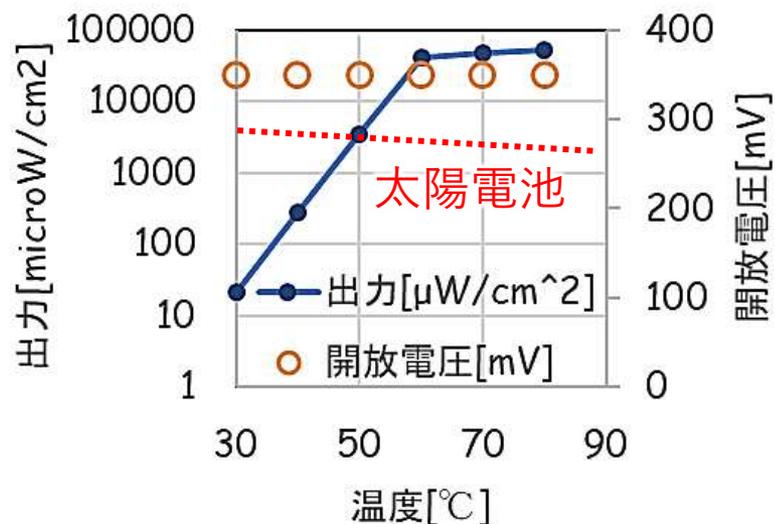
うち1件PCT出願JST8割補助有

競合技術との比較

60°Cで太陽電池越え

埋めて安定に使える

Ge/銅イオン系STC理論値

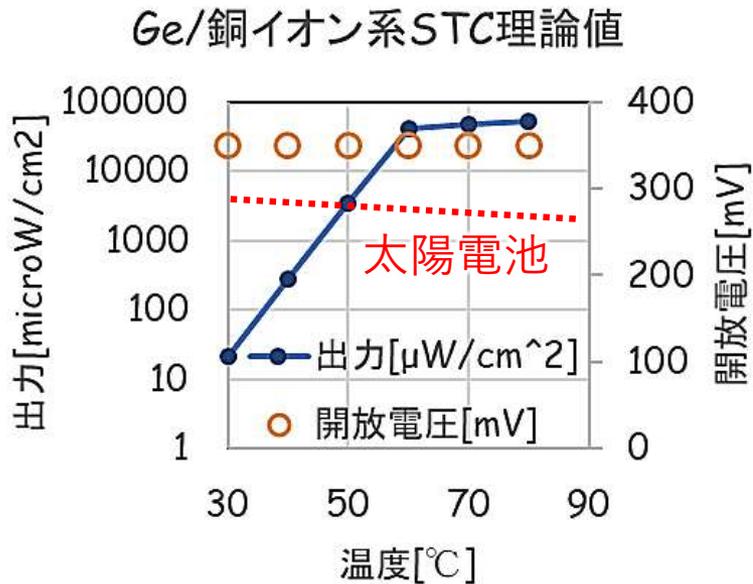


	安定	埋めて使用
STC	○	◎
ゼーベック (熱電変換)	×	×
太陽電池	×	×
風力発電	×	×
水力発電	○	×
振動発電	×	○



3次元的に積層可能

太陽電池との比較



- 太陽電池温度 平均50°C
 - 温度が上がると太陽電池の発電量は下がる。10°Cの温度上昇でおおむね2-4%発電量が目減りする。
 - 50°CでのSTC理論発電量5 mW/cm²
 - 太陽光パネル約1.4 m²で
 - 1層 (厚み1 mm)
 - $5 \times 1.4 \times 10000 = 70000\text{mW} = 70 \text{ W}$
 - 5層 (厚み5 mm) 350 W
- (持ち運び用200W太陽電池は11,440 cm², 58,980円)

“might be effect on oil price”

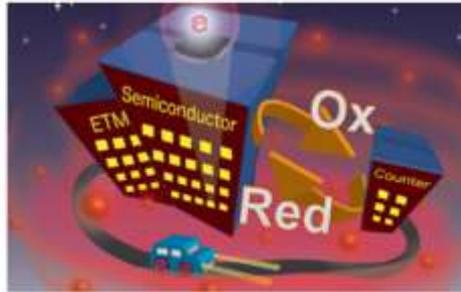
2019.7.29.
IEEE Spectrum



A Novel Thermal Battery Promises Green Power Around the Clock

Japanese scientists have developed a thermal battery that converts heat into electricity when buried in a geothermal zone

By John Boyd



Europe, USA, China, Russia, Asia, Middle east, Africa...

2019.7.26. ETtoday

2019.7.31. Oil Price.com

OILPRICE.COM
The No. 1 Source for Oil & Energy News

HOME OIL PRICES ENERGY ALTERNATIVE ENERGY GEOPOLITICS FINANCE BREAKING NEWS PREMIUM ARTICLES

All Price	OPEC Blends	Canadian Blends	U.S. Blends
WTI CRUDE	50.28	-0.21	-0.21%
BRENT CRUDE	61.24	-0.16	-0.21%
MARS US	50.89	-0.90	-1.75%

BREAKING NEWS: US Slaps More Sanctions On Venezuela, But Cuba Continues To Get Some Oil

Is This The Future Of Alaska's Energy Sector?
With crude oil production dwindling.

New Tech From Iceland Can Turn Carbon Dioxide Into Fuel
A small company in Iceland...

A Surprising Innovation In Energy's Hottest Market

By Irina Slav · Jul 31, 2019, 6:00 PM CDT



The world's geothermal power generation capacity this year hit [14.9 GW](#). The figure is minuscule compared with fossil fuel or even renewable generation [capacity](#) but a figure that's growing. And now, a team of scientists may have found a way to add a battery storage system tailored specifically for geothermal power.

Led by Dr. Sechiko Matsushita, the team from the Tokyo Institute of Technology has [developed](#) a battery that can convert heat directly into power at temperatures of 100 degrees Celsius or even less. The scientists have called their invention sensitized thermal cells (STCs) and say they can be buried in the ground and generate and store electricity directly from the Earth's crust.

CTtoday新聞網 · 臺灣 2019年07月29日 19:17

日本研發「地熱電池」熱能轉電力 自動充電達「半永久性」



▲地熱電池將地熱轉成多利瓦，形如燈泡大小。(圖/翻攝自每日新聞)

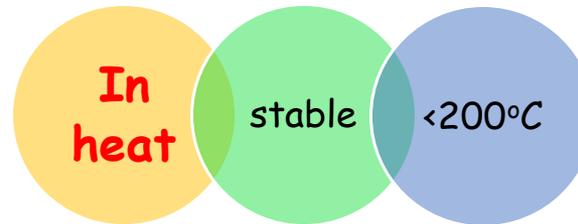
記者張宛琪／綜合報導

日本東京工業大學 (Tokyo Institute of Technology) 與三井工業 (Sanoh Industria) 合作，研發出能夠在 100°C 以下發電的敏化熱電池 (sensitized thermal cells · STC)，只要在熱源中就能自動充電，不需要熱源熱水、高壓水蒸氣等中間載體，因此被研究團隊認為可達到「半永久性」。



Today's outline

1. どの問題を解決したいのか



2. アイデアは何か

3. 等温での発電：非平衡熱力学の紹介

problem

idea

theory

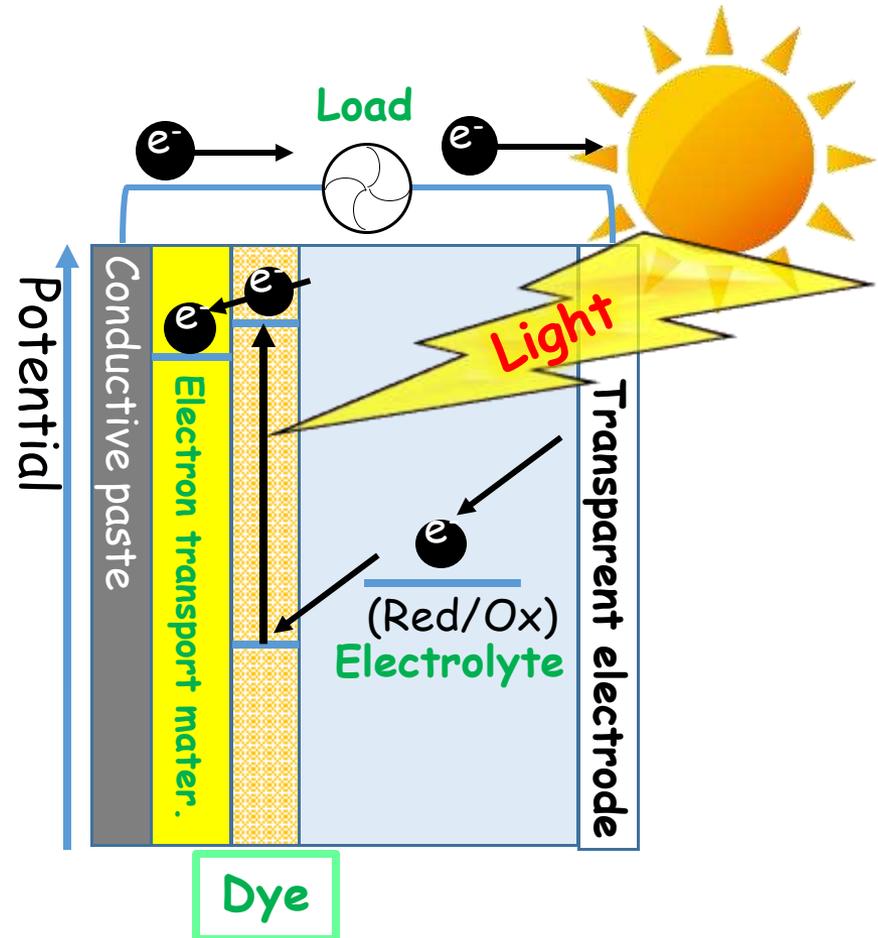
results

What is my idea?

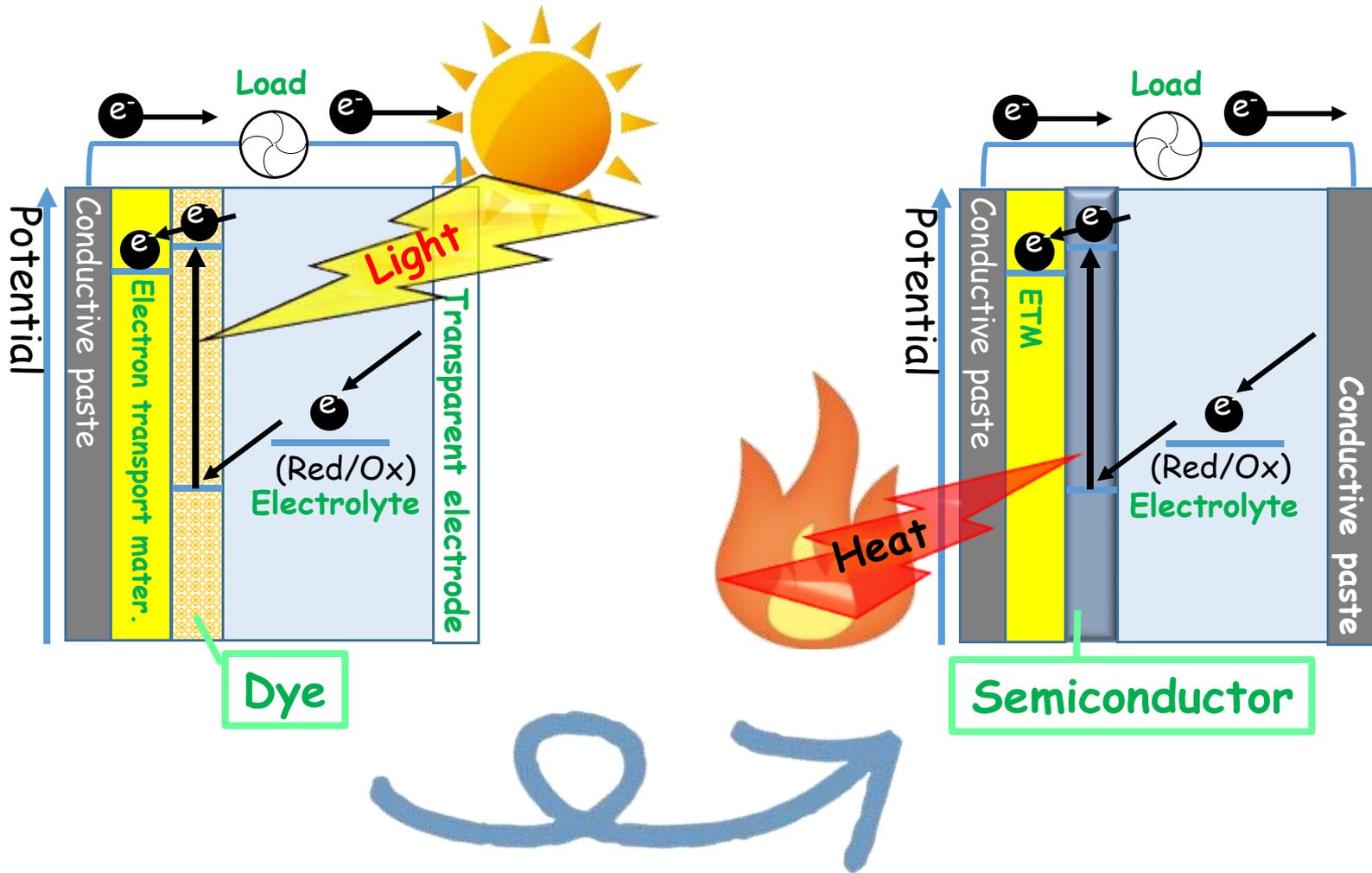
Dye-sensitized solar cell



Dye-sensitized solar cells
@Univ. of Tokyo



Dye → Semiconductor



Thermally excited carriers in semiconductor

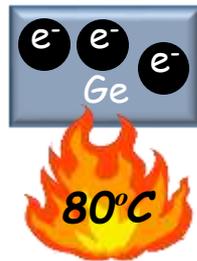
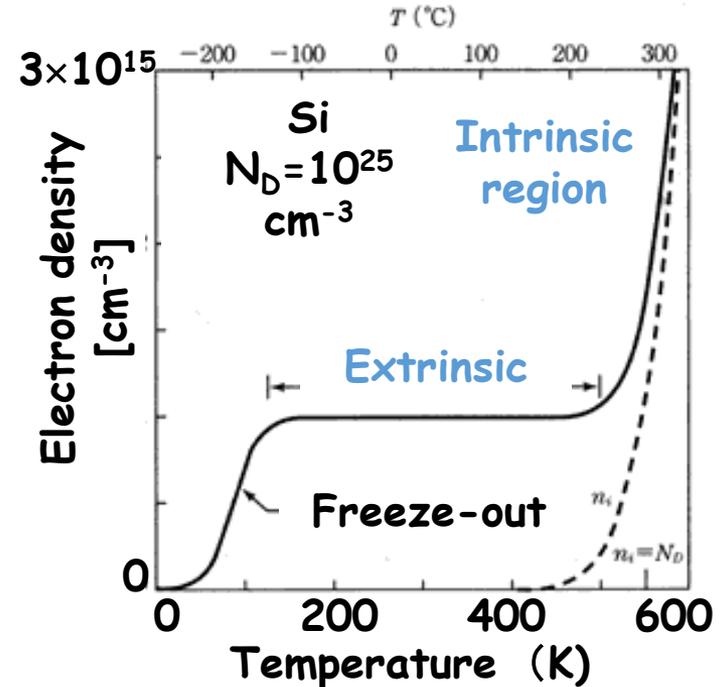
- Number of thermally excited carriers

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

Density of States DOS Fermi Distribution

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

N_c, N_v : DOS at conduction, valence band
 m_e^*, m_h^* : electron, hole effective mass



#/cm³ in Ge



Photon #/cm²

Redox ability of thermally excited carriers

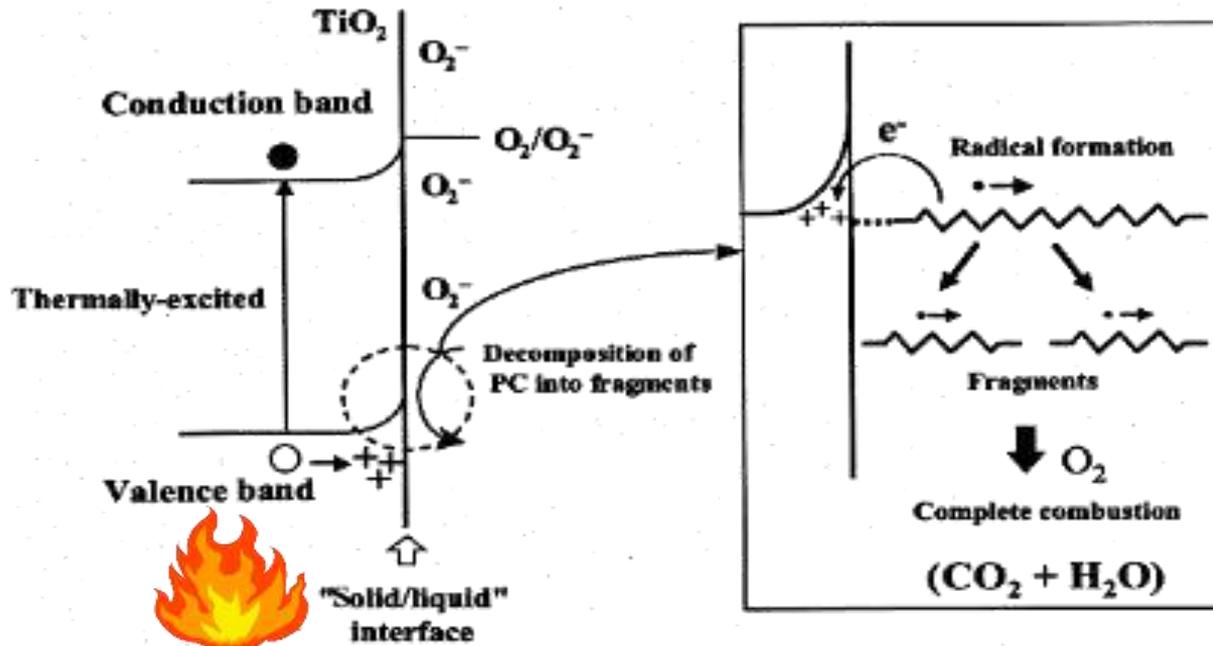
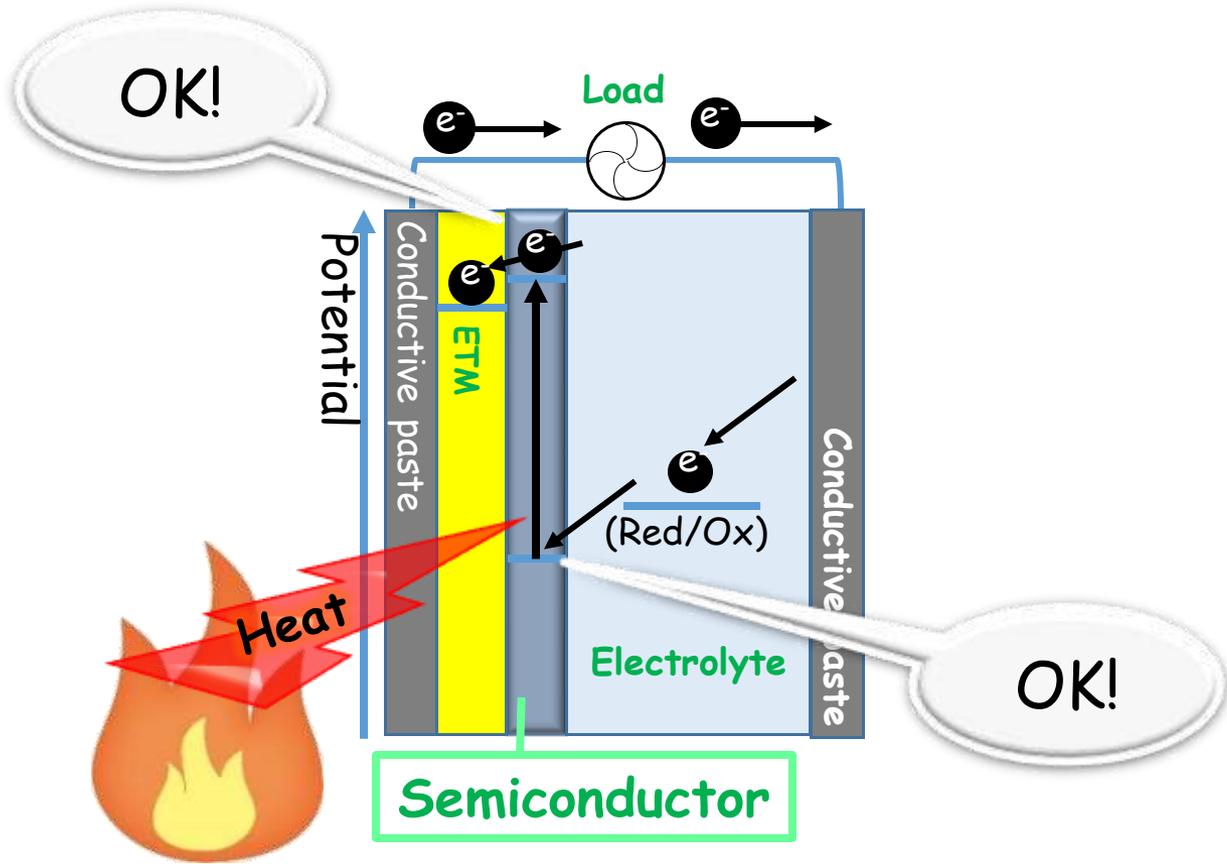


Fig. 1 Decomposition process of PC at the " TiO_2/PC " interface by means of thermally-generated holes

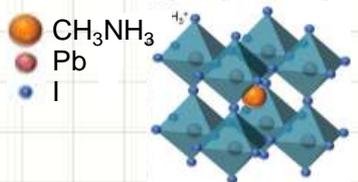
Mizuguchi, J. & Shinbara, T. Disposal of used optical disks utilizing **thermally-excited holes** in titanium dioxide at high temperatures: A complete **decomposition of polycarbonate**. *J. Appl. Phys.* 96, 3514, doi:10.1063/1.1784553 (2004).

Dye → Semiconductor

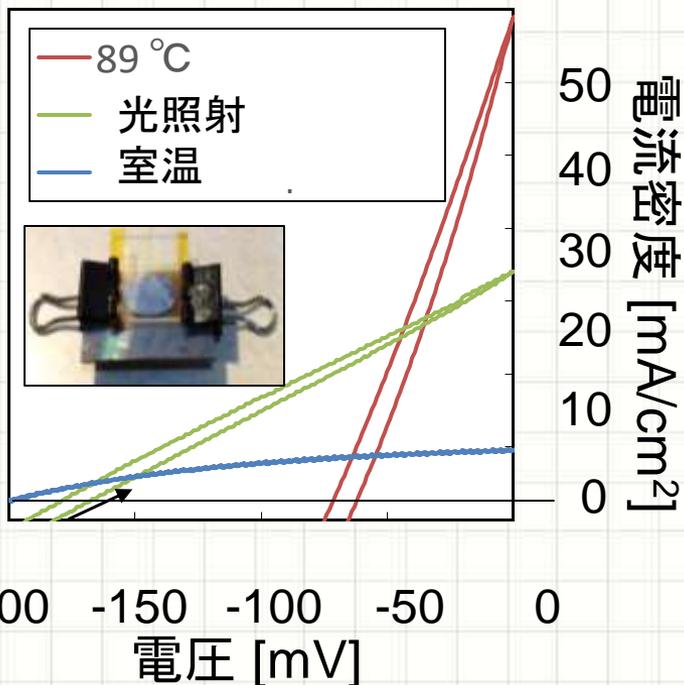


光でも熱でも発電する

有機ペロブスカイト



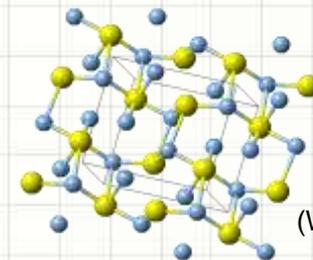
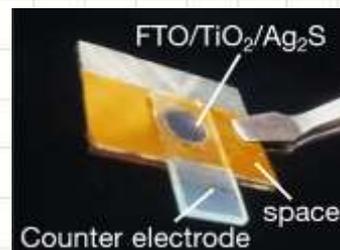
Energy Environ. Sci. (2015)



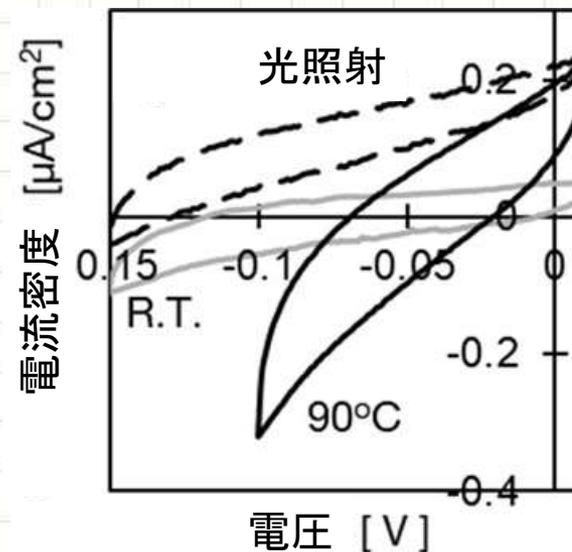
ACS Appl. Energy Mater.,
2019, 2, 13–18.

菅原君

硫化銀



(Wikipedia)

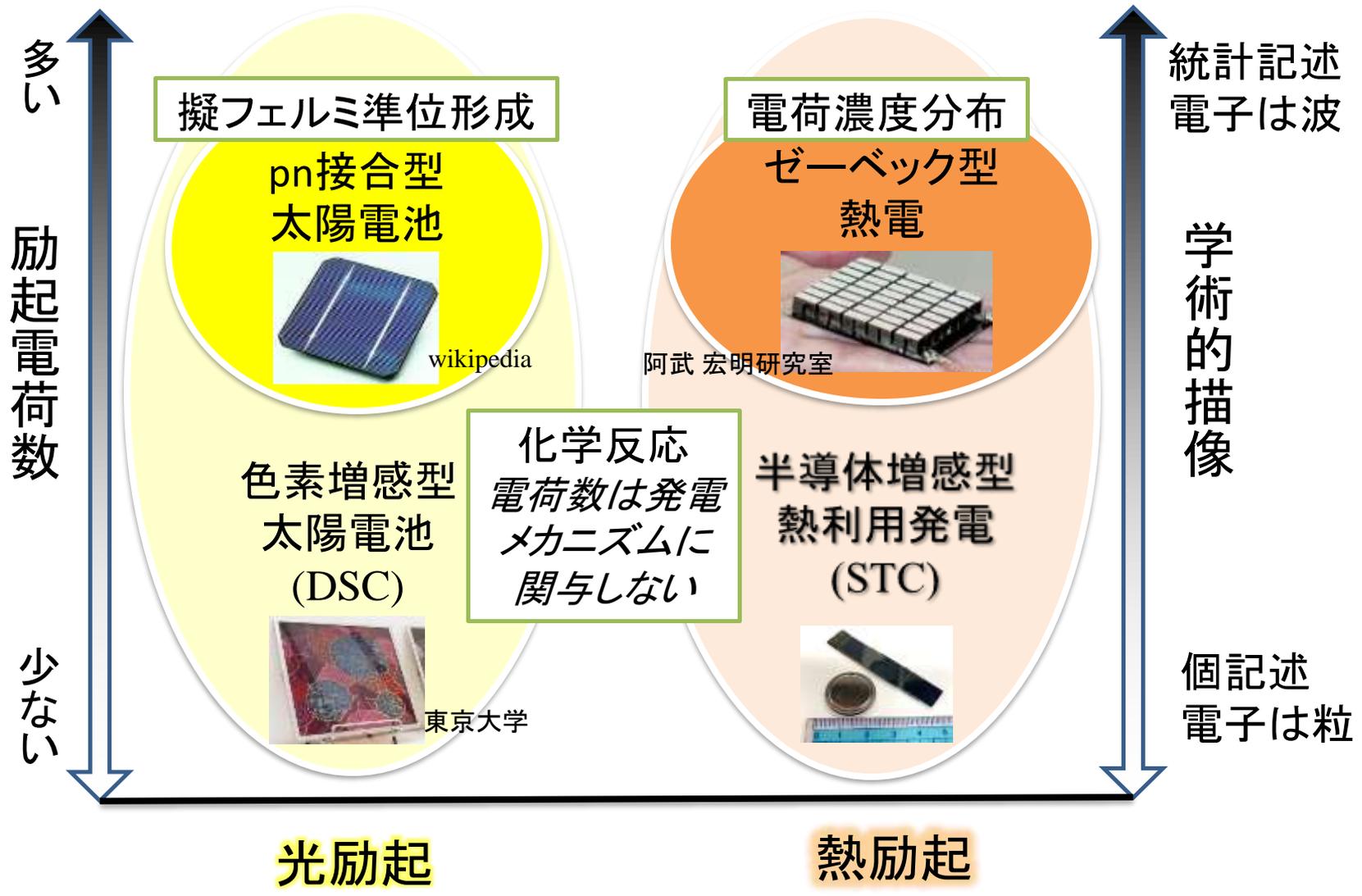


J. Phys. Chem., 2019,
123, 12135-12141.

稲川さん



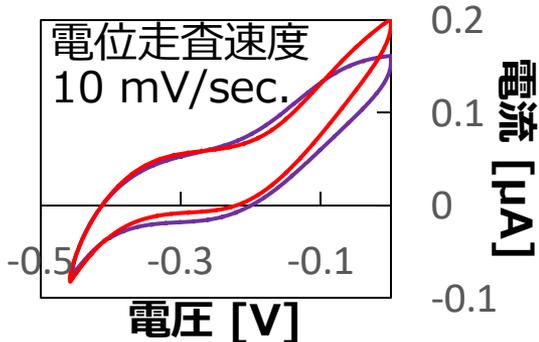
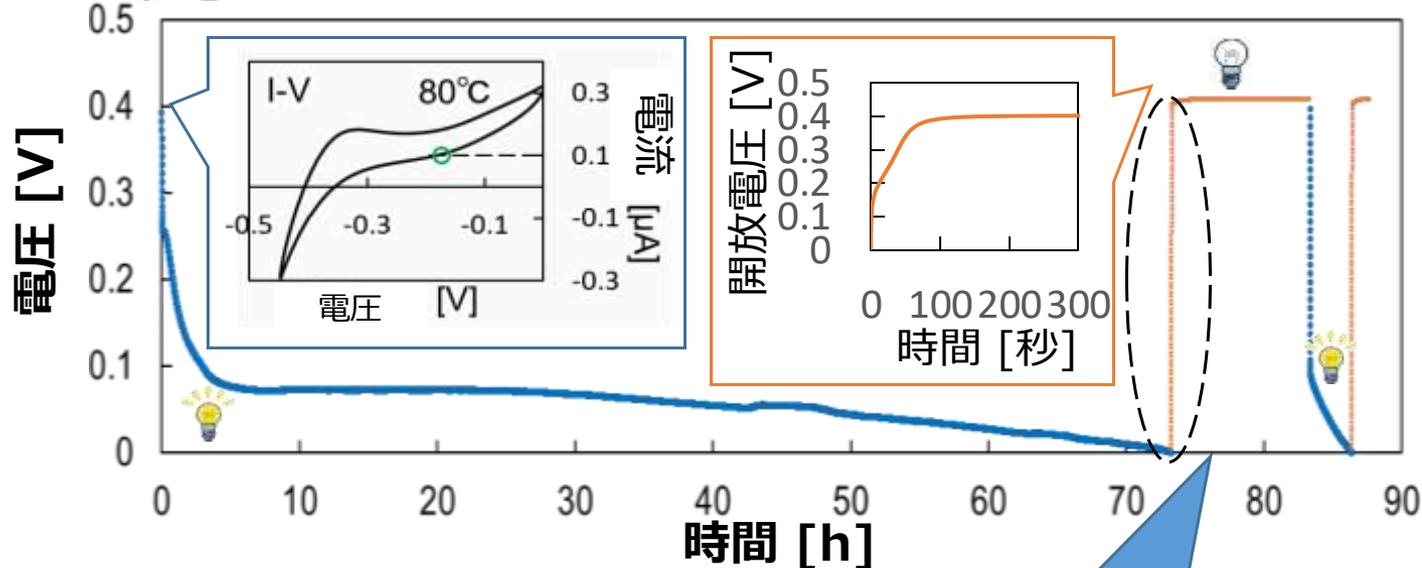
励起電荷から見るエネルギー変換の学理



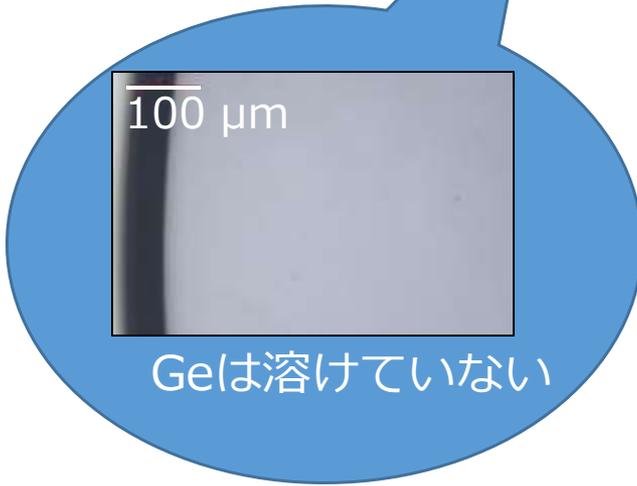
STCにおける平衡状態：Nernstの式

放電終了および回復

<100 nA 放電>



長時間測定前(red)と24時間80°Cで放置後(purple)のI-Vカーブ

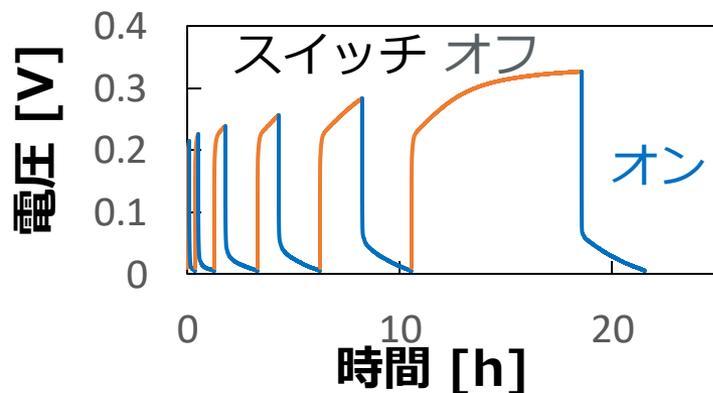


* 電極の電解液への溶けだしは、光学顕微鏡観察の後、ICPでも確認しています

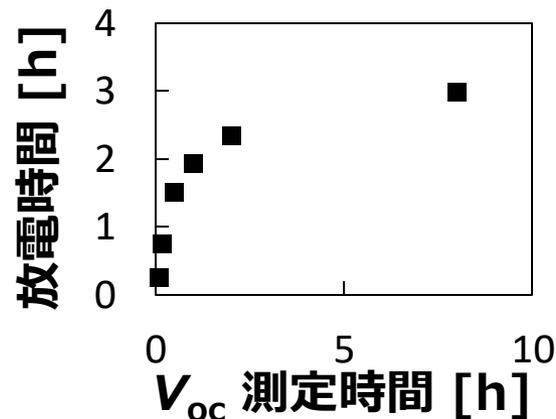
STCにおける平衡状態：Nernstの式

放電終了および回復

<80℃における100 nA 放電と
開放電圧測定>



<80℃における開放電圧測定時間
と100 nA放電時間の関係>

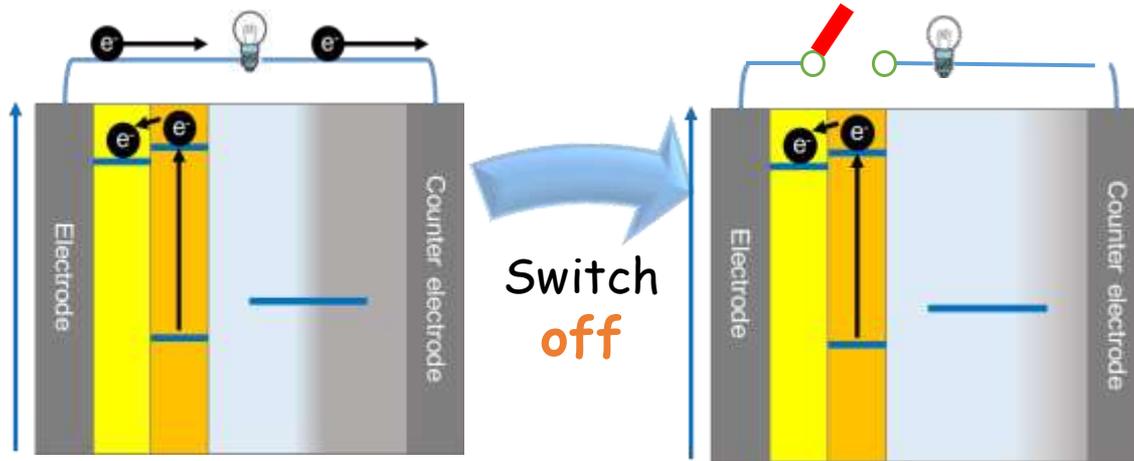


放電が終わる理由は2つ

- 1) 系が化学平衡に到達する
- 2) 電極表面に到達する反応イオンがない
←バルクからのイオン供給不足

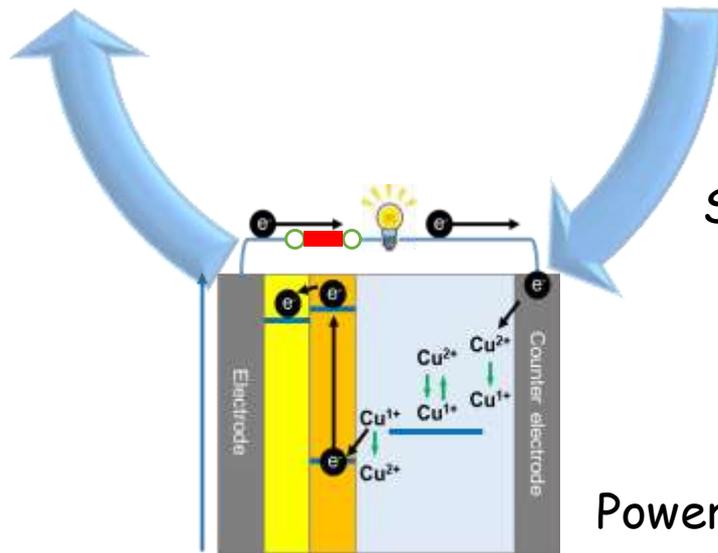
つまり、**イオンの挙動**がSTCの電流挙動を決定づける

Equilibrium



Reach equilibrium in **open** system

Reach equilibrium in **closed** system



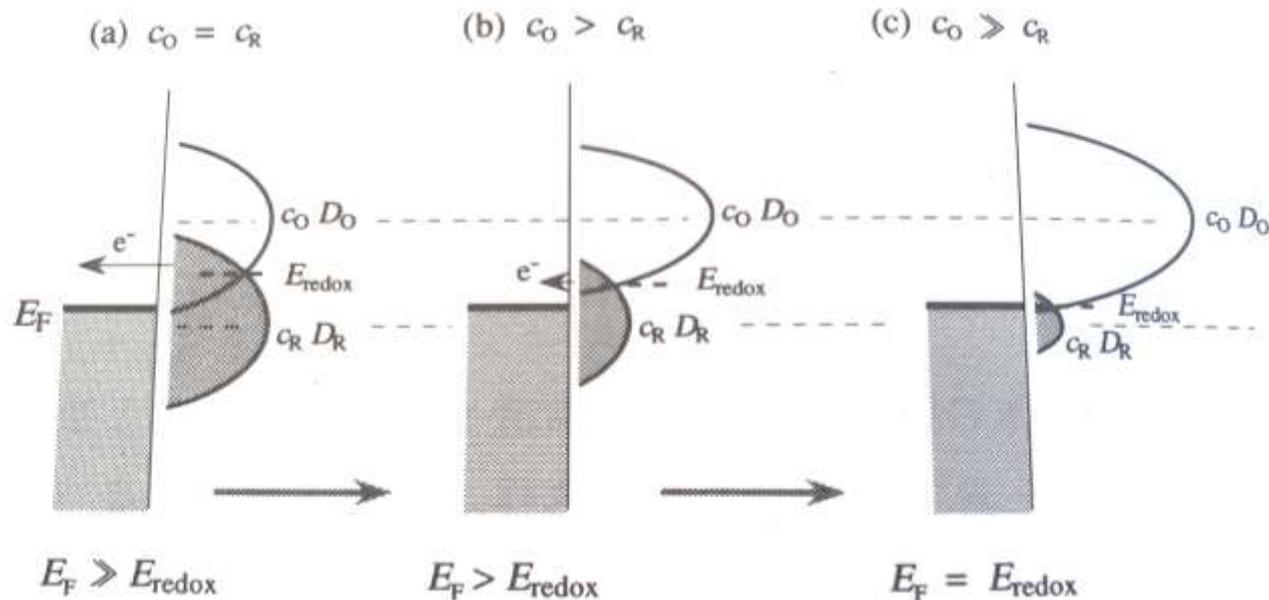
Switch **on**

Power generation

酸化還元準位と反応電子のエネルギー

平衡電位からずれたところで反応が続くと、酸化体と還元体の濃度が変わってきます。酸化還元準位より正方向のエネルギーで反応を続けた場合、反応が進むにつれて、酸化体の濃度は増え、還元体の濃度は減少します。酸化体の濃度 c_O と酸化体の状態密度 D_O が変わるのですが、 $c_O D_O$ と $c_R D_R$ が両曲線の交点が E_{redox} であり、十分時間が経つと E_F と E_{redox} は一致し、**正味の電流はゼロ**になります。このとき、酸化体・還元体の濃度と E_{redox} は、次のネルンストの式に結びつきます。

$$E_{\text{redox}} = E^0 + (RT/nF) \ln (c_O/c_R)$$

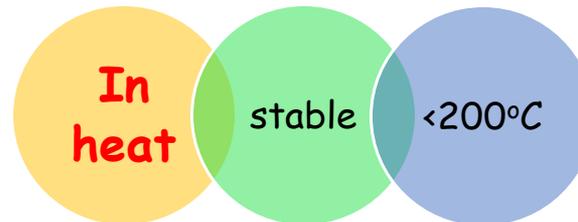




Today's outline

1. どの問題を解決したいのか
2. アイデアは何か

3. 等温での発電：非平衡熱力学の紹介



「等温」で発電をどう捉えるべきか？



等温で発電？できるわけない
永久機関でも作ったってこと？

・アトキンス「物理化学（上）」第10版 p.70

「系が仕事をした後で、それを孤立したままにしておけば、また元の状態に回復してもう一度同じ量の仕事ができるというような系の使い方はできない。この観測の実験的な証拠は、これまで燃料を消費したり、その他のエネルギー源を使ったりすることなしに仕事をする“永久機関”が一度も作られていないという事実である」

等温発電研究者にとって頭が痛い事：永久機関は、原理的には否定されていない

・マッカーリ・サイモン「物理化学（下）」p.882

「等温で循環的に作動している閉じた系は、外界に変化を残すことなく熱を仕事に変換することはできない」

・Wikipedia「永久機関」

「外部からエネルギーを受け取ることなく、仕事を行い続ける装置である」

どの論者も、開放系での等温発電を否定はしていない
カルノーサイクルはあくまで閉じた系の話

エントロピーと形溢れる世界

散逸構造論

熱力学第二法則「エントロピーは増大する」

→ それでは、なぜこの世界は形にあふれているのか？

→ イリヤ・プリゴジン「散逸構造論」1977年ノーベル化学賞受賞

例) ベナール対流

○ まず質問：お風呂を沸かすと、上が熱いか下が熱いか？

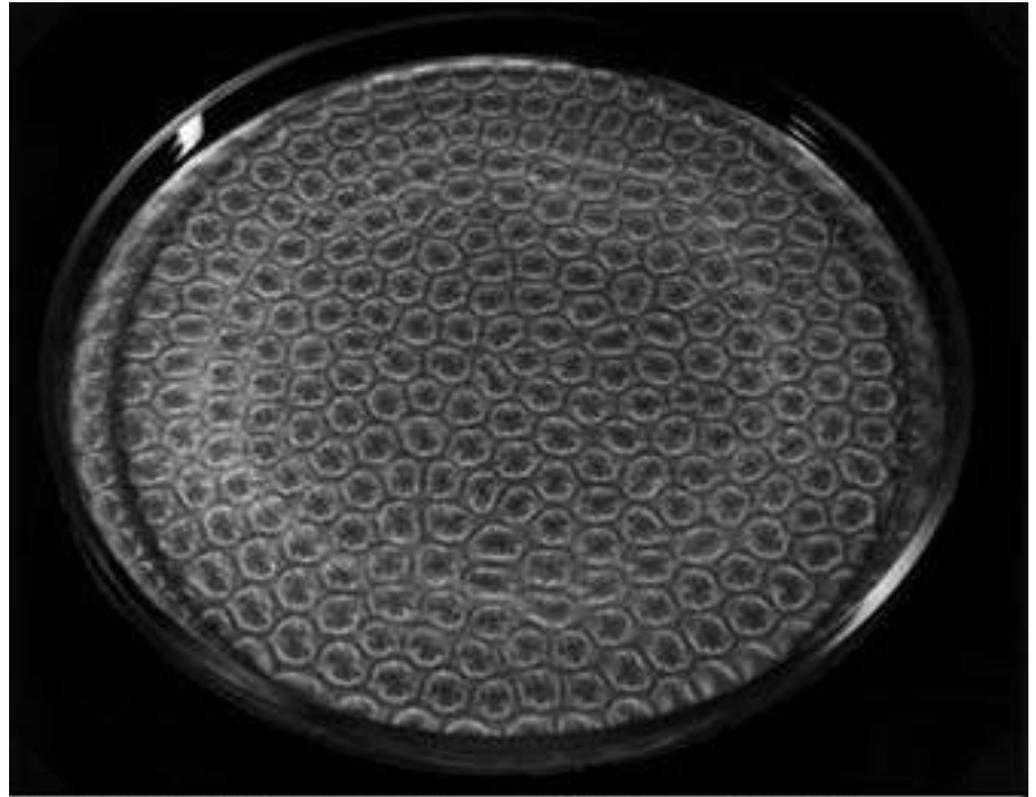
①液体は、温度が高くなると密度が小さくなり、上に上がる

②上でさめると、また密度が大きくなり、下がる

③これがあちこちでおきると・・・



<http://quasar.cc.osaka-kyoiku.ac.jp/handmade2002/ryutai/miso/miso.htm>



上面が空気に接しているシリコーン油(0.5cm²/s)で温度勾配5℃(槽の径30cm, 深さ0.5cm). (撮影: 三沢信彦)

出典: 理化学辞典第5版

エントロピーと形溢れる世界

非平衡

対流はいたるところで同じサイズで起こったほうが効率が良いため、このような周期構造が形成する

質問：この空間パターン、熱を与えなくなるとどうなるか？

この空間パターンは一定のエネルギーを注入しているときにだけ見られる

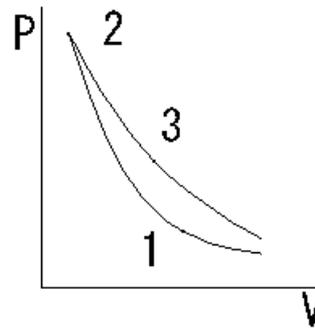
- 生物と一緒に

散逸構造

- このように、物質やエネルギーの流れで生み出される構造を散逸構造という
- 流れがある**非平衡下**で生じる
- 非平衡下でパターンを生み出す系は、その流れの中で、**系外にエントロピーを捨てる**ことで内部に秩序を生み出す



物理化学の歴史



1-2 断熱圧縮

2-3 温度 T_h で Q_h の熱を等温吸熱、膨張

3-4 断熱膨張

4-1 温度 T_l で Q_l の熱を等温放熱、圧縮

平衡熱力学

1824 カルノーサイクル
思考実験

1851 熱を**全て**仕事にすることはできない(トムソンの原理)

1865 エントロピー増大則(クラウジウス)

1877 ボルツマンの方程式

1882 ヘルムホルツ自由エネルギー

誤解されてらっしゃる方が多いのですが、「等温で動くものが永久機関」ではありません。そんなことを言ったら生物はすべて永久機関になります

1905 ブラウン運動(アインシュタイン)

非平衡熱力学

通常、学部で習うのはここまで

「“流れ”の中で形はできる」

1977 散逸構造論

(プリゴジン、ノーベル化学賞)

学術的出版物

ほかアメリカ電気化学会, SPIEなど著名な国際学会より招待講演を複数頂戴している

<Reviews>

1. [Sachiko Matsushita](#) "The sensitized thermal cell: towards zero emissions of greenhouse gas", Proc. SPIE 11722, Energy Harvesting and Storage: Materials, Devices, and Applications XI, 1172206 (12 April 2021); <https://doi.org/10.1117/12.2588670>
2. 松下祥子「新しい熱エネルギーの利用法：増感型熱利用発電」Acc. Mater. Surf. Res. 2020, Vol.5 No.3, 60-67. (Free online)

<Preprint>

- ・ Haruki Kohata, Mitsugu Obinata, Takumi Ikeda et al. Power Generation at Room Temperature -How to Design of the Sensitized Thermal Cell-, 10 May 2021, PREPRINT (Version 7) available at Research Square [<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-384614/v7>]

<Papers>

1. "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. **(Impact Factor >10)**
2. "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).
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 "A Special Forum Issue on Solar Fuels)**
4. "Ag₂S-Sensitized Thermal Cell," Inagawa, Yuri; Isobe, Toshihiro; Nakajima, Akira; Matsushita, Sachiko*, J. Phys. Chem. C, 123, 12135-12141 (2019).
5. "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)
6. "Sensitized thermal cell recovered by heat," S. Matsushita*, T. Araki, B. Mei, S. Sugawara, Y. Inagawa, J. Nishiyama, T. Isobe, and A. Nakajima," J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 18249-18256. **(Impact Factor >10, 欧米露亜中東アフリカにてご報道)**
7. "Can CuFeS₂ be used in a sensitized thermal cell?," Hayato Sekiya, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, Sachiko Matsushita, Materials Today Energy, 17 (2020) 100469.
8. "Fermi Level Dependence of a Working Electrode on the Open Circuit Voltage in a Sensitized Thermal Cell," Sachiko Matsushita*, Seiya Sugawara, Takumi Ikeda, Takuma Araki, Hayato Sekiya, Haruki Kohata, Toshihiro Isobe, and Akira Nakajima, Chem. Letter., 2020, 49, 1013-1016.
9. "Role of the ions in the Ge/(CuCl, CuCl₂ and LiCl)/FTO-sensitized thermal cell," Takumi Ikeda; Hayato Sekiya; Haruki Kohata; Toshihiro Isobe; Akira Nakajima; Sachiko Matsushita, J. Electroanal. Chem., 895 (2021) 115413.
10. "In-situ observation of redox reactions in Ge-sensitized thermal cells," Yoshiharu Hida, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, and Sachiko Matsushita, Bull. Chem. Soc. Jpn., 95, 813-818 (2022).
11. "Electrolyte Thickness Dependence on Ge-Sensitized Thermal Cells," Kohata, Haruki; Mei, Biao; Wang, Ye; Mizukoshi, Kazushi; Isobe, Toshihiro; Nakajima, Akira; Matsushita, Sachiko, Energy & Fuels, 2022, 36, 19, 11619–11626. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01113>

STCの詳細は下記でご公開いただいております
よろしければ是非ご参照ください



elleThermoチャンネル:

ピッチ動画



メカニズム解説動画



半導体内の熱励起電荷生成



色素と半導体のバンド構造



熱励起と光励起：
フェルミ準位と擬フェルミ準位



半導体の熱励起電荷による
酸化還元反応



STCの放電回復と
ネルンストの式



STCと永久機関



廣田先生ご講義
-STCと地熱発電、IoTセンサ、
その等価回路の描像-

