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

Investigation of Sensitized Thermal Cell by Thermal Excited Carriers

東工大材料　°菅原 星弥，磯部 敏宏，中島 章，松下 祥子

Tokyo Tech., °Seiya Sugawara, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, Sachiko Matsushita

E-mail: matsushita.s.ab@m.titech.ac.jp

【緒言】我々は，増感型太陽電池を模倣し熱エネルギーで電子を生み出す増感型熱エネルギー変換の検討を行っている [1,2]．この系では光励起電荷キャリアの代わりに半導体内の熱励起電荷キャリアを利用する．有機ペロブスカイト $CH_3NH_3PbI_3$ は太陽電池材料として注目されており，第一原理計算によりその熱電特性も予測されている [3]．本発表では湿式 $CH_3NH_3PbI_3$ 増感型太陽電池において，発電特性の温度依存性を熱的劣化に注意しながら検討し，本系の発電メカニズムを考察した．

【実験方法】物質量比で 1:1 の CH_3NH_3I，PbI_2 を少量の N,N-dimethylformamide と共に混合した．得られた粉体は 130°C，12 h 保持により黒色粉体となり，XRD，UV-Vis により $CH_3NH_3PbI_3$ であることが確認された．本粉体を一軸加圧成形し，電気抵抗率の温度依存性を三端子法（Au 電極，10 V）により測定した．また $CH_3NH_3PbI_3$，ST-01 酸化チタンの両粉体が層状となるよう一軸加圧成形を施し，厚さ 10 mm φ，高さ 0.72 mm，質量比 $CH_3NH_3PbI_3$:TiO_2 = 18:1 の二層成形体とした．得られた二層成形体を ITO 基板（作用極），Pt 基板（対極）で挟み電解液を注入することで ITO/TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/iodide-based electrolyte/Pt の電気化学セルとし，その電池特性の温度依存性を評価した．なお電解液には LiI 0.2 M，I_2 0.1 M Methoxyacetonitrile 溶液を使用した．

【結果と考察】作製した $CH_3NH_3PbI_3$ 粉体は 60°C 以上で熱電特性を示すと計算されている立方晶へ相転移し，室温で 1.55 eV のバンドギャップを示した [4]．また $CH_3NH_3PbI_3$ 成形体は相対密度 91% を示し，電気抵抗率は温度に対して半導体特性を示した．作製したセルの短絡電流の温度依存性は，昇温時と降温時では相転移温度付近を介して異なる傾向を示した (Fig. 1)．電気抵抗率，短絡電流の温度依存性からそれぞれ $CH_3NH_3PbI_3$ 単体，および電池全体の活性化エネルギーを求めたところ，同様に相転移温度付近で変化が見られた．したがって本電池の短絡電流には $CH_3NH_3PbI_3$ の熱励起電荷キャリアが影響していると考えられる．本結果とこれまでの報告も元に，本系の熱励起電荷キャリア流れのモデルを検討した．

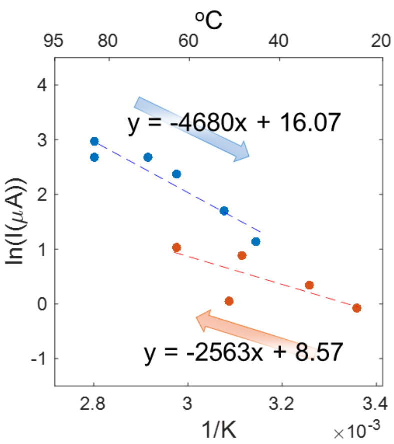

Fig. 1 Arrhenius plot of electric current by a $CH_3NH_3PbI_3$-sensitized thermal cell with increasing (red) and decreasing (blue) temperature.

1）松下祥子他，特願2015-175037.

2）S. Matsushita. et al, Mater. Horiz., 2017, 4, 649–656.

3）Y. He, G. Galli, Chem. Mater. 26 (2014) 5394–5400.

4）M.I. Saidaminov. et al, Nat. Commun. 6 (2015) 1–6.