

令和 4 年 6 月 18 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21081

研究課題名(和文) インターカレーションによる熱物性変化を活用した熱スイッチ素子の提案

研究課題名(英文) Thermal switching device based on thermal properties change by intercalation

研究代表者

宇治原 徹(Ujihara, Toru)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：60312641

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、結晶構造内へのイオンの電気化学的な挿入・脱離により、断熱状態と高熱伝導状態を可逆的に変化させることが可能な「熱スイッチ材料」の開発を試みている。これまでの研究では、アモルファスWO₃薄膜への水素挿入(HxWO₃)では、 $x=0\sim 0.32$ の範囲ではH挿入により熱伝導率が減少するが、 $x=0.32$ において一旦大きく上昇し、 $x > 0.32$ では再度H挿入に伴い熱伝導率が減少する様子が確認された。このような複雑な変化が起きる原因は、H挿入に伴う結晶の局所的な構造変化であることが予想される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新たな機能性の追求は、物質を新たな観点で見直すことであり、そこには発見がある。本研究では、非晶質へのイオン挿入・脱離でみられる熱伝導率の動的変化を追求する。この過程では一般的に熱伝導率の低い非晶質が高熱伝導化する。これは局所的な結晶性やそのネットワーク構造等、非晶質性と結晶性の物性を橋渡しする現象である。本研究では、これまで遅れていた非晶質の熱物性に迫る。本研究の発展形の一つは電子デバイス中に熱制御部を組み込んだ、デバイス内蔵型熱設計である。

研究成果の概要(英文)：We are attempting to develop "thermal switch materials" that can reversibly change adiabatic and high thermal conductive states by electrochemical insertion and desorption of ions into and out of the crystal structure.

We are attempting to develop "thermal switch materials" that can reversibly change between adiabatic and high thermal conductive states by electrochemical insertion and desorption of ions into the crystal structure. In our previous studies, we found that in the case of hydrogen insertion into amorphous WO₃ thin films (HxWO₃), the thermal conductivity decreases with H insertion in the range $x = 0 \sim 0.32$, but at $x = 0.32$, the thermal conductivity increases significantly, and at $x > 0.32$, the thermal conductivity decreases with H insertion.

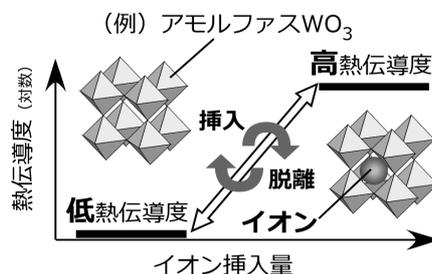
The thermal conductivity of (HxWO₃) decreases with H insertion in the range $x=0,0.32$, but increases significantly for $x = 0.32$, and then decreases again for $x>0.32$. This complex change in thermal conductivity is caused by the H insertion.

研究分野：結晶成長

キーワード：インターカレーション 熱伝導

1. 研究開始当初の背景

本研究では、非晶質をベースにイオンの挿入・脱離で熱伝導率が大きく変化する新たな機能性材料分野の開拓を目指す。(図1) 学術的にはいまだ未知な部分が多い非結晶物質の物性を熱特性の観点から新たな解釈に挑むものであり、工学的には電子機器・デバイスで大きな課題である熱制御に新たな方法論を提示する。熱伝導可変物質を活用し熱スイッチを試作する。熱伝導可変物質とイオン供給層を積層させ、イオンが移動する程度に電圧を短時間印加する。それで高熱伝導状態 (on) と断熱状態 (off) を切り替える。また、ペルチエ、蓄熱材と熱スイッチを組み合わせることで、熱制御のための基本的な熱デバイス動作を実現できる。



イオンの挿入・脱離で熱伝導率が変化

図1: 熱伝導可変物質のイメージ

集積化・ハイパワー化が進むデバイスの熱制御は最重要課題である。従来はデバイスの実装段階、つまりデバイス温度を外側から制御していたが、いまやデバイス内部の熱分布制御が重要となりつつあり、デバイス内部をピンポイントで冷却したり熱を移動させるなど、アクティブなマイクロ熱制御が必要となりつつある。本研究はその新技術分野の一步である。本研究では、図1に示すようにホスト非晶質酸化物へのイオン挿入・脱離による熱伝導率変化を例にして、非晶質における熱伝導率変化のメカニズム解明と機能設計のための指導原理の確立を行う。

新たな機能性の追求は、物質を新たな観点で見直すことであり、そこには発見がある。本研究では、非晶質へのイオン挿入・脱離でみられる熱伝導率の動的変化を追求する。この過程では一般的に熱伝導率の低い非晶質が高熱伝導化する。これは局所的な結晶性やそのネットワーク構造等、非晶質性と結晶性の物性を橋渡しする現象である。本研究では、これまで遅れていた非晶質の熱物性に迫る。また、電子デバイスのように熱を制御したい。ペルチエ素子や蓄熱材に熱スイッチを合わせることで、電子デバイスと同様の機能を有する熱デバイスを構築できる。これにより電子デバイスのように熱制御する技術が拓かれる。本研究の発展形の一つは電子デバイス中に熱制御部を組み込んだ、デバイス内蔵型熱設計である。提案する熱スイッチは熱伝導可変物質とイオン供給層(固体電解質)などの薄膜材料からなり、これらは電子デバイスのチャネル部などと同様のプロセスであり相性が良い。

新たな機能性の追求は、物質を新たな観点で見直すことであり、そこには発見がある。本研究では、非晶質へのイオン挿入・脱離でみられる熱伝導率の動的変化を追求する。この過程では一般的に熱伝導率の低い非晶質が高熱伝導化する。これは局所的な結晶性やそのネットワーク構造等、非晶質性と結晶性の物性を橋渡しする現象である。本研究では、これまで遅れていた非晶質の熱物性に迫る。また、電子デバイスのように熱を制御したい。ペルチエ素子や蓄熱材に熱スイッチを合わせることで、電子デバイスと同様の機能を有する熱デバイスを構築できる。これにより電子デバイスのように熱制御する技術が拓かれる。本研究の発展形の一つは電子デバイス中に熱制御部を組み込んだ、デバイス内蔵型熱設計である。提案する熱スイッチは熱伝導可変物質とイオン供給層(固体電解質)などの薄膜材料からなり、これらは電子デバイスのチャネル部などと同様のプロセスであり相性が良い。

2. 研究の目的

本研究では、非晶質をベースにイオンの挿入・脱離で熱伝導率が大きく変化する新たな機能性材料分野の開拓を目指す。学術的にはいまだ未知な部分が多い非結晶物質の物性を熱特性の観点から新たな解釈に挑むものであり、工学的には電子機器・デバイスで課題である熱制御に新たな方法を提示する。また、熱伝導可変物質を活用し熱スイッチを試作する。熱伝導可変物質とイオン供給層を積層させ、イオンが移動する程度に電圧を短時間印加する。それで高熱伝導状態 (on) と断熱状態 (off) を切り替える。また、ペルチエ、蓄熱材と熱スイッチを組み合わせることで、熱制御のための基本的な熱デバイス動作を実現できる。

3. 研究の方法

WO₃を中心として、V₂O₅、SnOをホスト酸化物に、またH、Li、Naを挿入イオンに選びこれらの全組み合わせについてとイオン挿入・脱離実験を行う。酸化物はスパッタリングで成膜、イオン挿入・脱離は電解液中もしくは固体電解質から電気化学的に行う。薄膜は、本研究では主に非晶質を対象とするが、メカニズム解明のため結晶のものも用意する。成膜温度、もしくは成膜後の熱処理で結晶性を制御する。また、局所構造の変化による熱伝導率変化は、理論計算によりフォノン分散・電子構造を求める。ネットワーク構造による熱伝導率の変化は、フォノン伝導のモンテカルロシミュレーションで解析する。熱伝導率変化のメカニズムを解明する。本研究では非晶質の熱伝導率変化は、クラスター構造とクラスター間の結合状態が重要であると予測している。特に、この点に注目して解析を行う。

4. 研究成果

RFマグネトロンスパッタリング法により、ITO/glass基板上に膜厚約300nmのWO₃薄膜を成膜した。この時、全圧を4.0Pa(Ar:O₂=10:3)とし、基板温度を室温とした。作用電極

は成膜した WO_3 薄膜を、対向電極は白金を、電解液は 0.5 M の希硫酸水溶液を用い、水素の挿入・脱離を行った。水素挿入の際は定電圧-0.50 V、水素脱離の際は定電圧+0.50 V を印加した。水素挿入量脱離量の測定は、流れた電荷量の積分より求めた。成膜直後の WO_3 、水素挿入後の WO_3 、水素脱離後の WO_3 をそれぞれ作成し、走査型電子顕微鏡(SEM)により膜表面の観察を、X 線回折法により構造の評価を行った。また、四探針法により電気伝導率の測定、光交流法により熱伝導率の測定を行った。図 2 にそれぞれの膜の写真を示す。(a)は成膜直後の WO_3 薄膜であり、透明である。(b)は水素挿入後の薄膜 $x=0.69(\text{H}_x\text{WO}_3)$ である。このため膜の色は濃青色である。(c)は水素脱離後の薄膜であり、水素量は $x=0.14(\text{H}_x\text{WO}_3)$ まで減少し、脱色している。図 3 に WO_3 薄膜に水素の挿入・脱離に伴う熱伝導率の変化を示す。これより、水素の挿入・脱離によって、熱伝導率がそれぞれ 0.14 W/m K 増加、0.33 W/m K 減少していることが分かる。これらの電気伝導率を測定したところ、成膜した WO_3 薄膜と水素脱離後の WO_3 薄膜は絶縁体であることがわかった。水素挿入後の膜は電気伝導性を有し、電気伝導率は $9.17 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ であった。水素挿入後の電子熱伝導率を Wiedemann-Franz 則から見積もると、 $6.77 \times 10^{-2} \text{ W/m K}$ であり、熱伝導率の変化量と非常に近い値をとっている。これより水素挿入脱離に伴う熱伝導率の変化は、金属絶縁体転移に伴う電子熱伝導率の変化が寄与していると考えられる。

次に、Li についても検討を行った。RF マグネトロンスパッタリングにより、ITO/glass 基板に膜厚 0.6~0.7 μm の WO_3 薄膜を半面成膜した。全圧を 4.0 Pa(Ar:O₂=10:1.5) とし、基板温度を室温とした。作用電極には成膜した WO_3 薄膜を、対向電極は Li 平板とし電気化学反応によって電流密度 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で WO_3 薄膜に Li 挿入を行った。Li 挿入量は充電量より計算した。充電量の異なるサンプルをそれぞれ作成した。触針段差計を用いて膜厚を測定した。光交流法を用いて glass/ITO/Li_xWO₃/Bi(受光膜)四層の熱拡散率と glass/ITO/Bi 三層の熱拡散率をそれぞれ測定し、それを用いて Li_xWO₃ 薄膜の熱伝導率を算出した。

図 4 に Li を挿入したサンプルの写真と試料を示す。Li 挿入に伴い WO_3 薄膜は濃い色に変化した。表 1 にそれぞれのサンプルにおける Li 挿入前後における Li_xWO₃ の膜厚を示す。Li 挿入によって全てのサンプルにおいて膜厚が増大しており挿入量が増加するほど膜厚の増加率も大きくなった。図 5 に Li_xWO₃ 薄膜の熱伝導率の Li 挿入量依存性を示す。x=0 から x=0.2 では熱伝導率は大きく上昇した。x=0.2 から x=0.3 においては大きく減少した。Li 挿入によって 0.20 < x < 0.24 におい

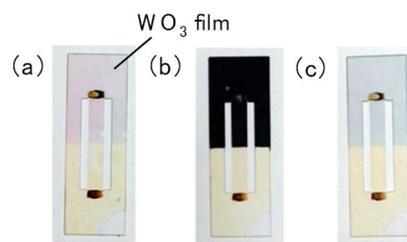


図 2 Pictures of (a) as-depo. WO_3 , (b) intercalated WO_3 and (c) deintercalated WO_3 film.

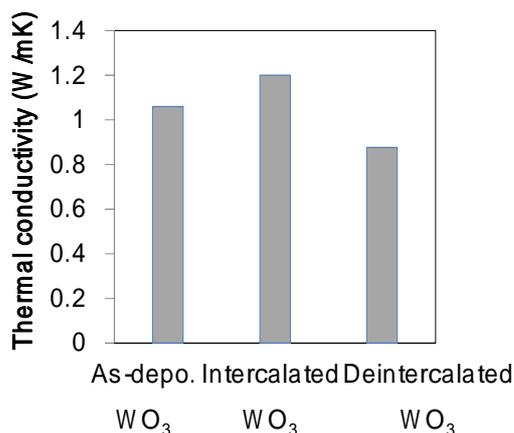


図 3 The thermal conductivity of as-depo. WO_3 , H^+ intercalated WO_3 , H^+ deintercalated WO_3 film.

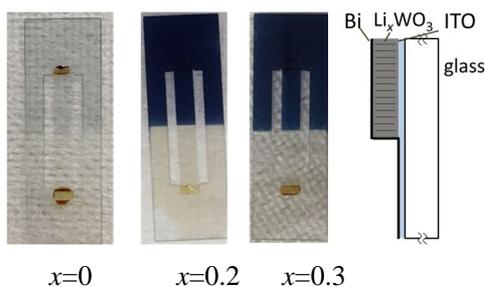


図 4 Pictures of Li_xWO_3 and schematic view of sample

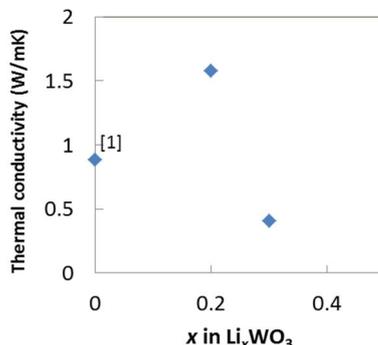


図 5 Thermal conductivity of Li_xWO_3

て絶縁体から金属に転移を起こすことが報告されている。Li 挿入量増加に伴い膜の電気伝導率は上昇し続けることが報告されている。これより $x=0.3$ における熱伝導率の減少は電子熱伝導率によるものではなく Li 挿入によって格子熱伝導率が減少したことが原因であると考えられる。

表 1 Thickness of WO_3 and Li_xWO_3

| x | WO_3 膜厚 $a(\text{\AA})$ | Li_xWO_3 膜厚 $b(\text{\AA})$ | b/a |
|-----|----------------------------------|---------------------------------------------|-------|
| 0.2 | 5945.8 | 6411.6 | 1.078 |
| 0.3 | 6844.7 | 7791.9 | 1.138 |

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----|
| 研究分担者 | 原田 俊太 (Harada Shunta) (30612460) | 名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授 (13901) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
| | |