

文書の種類として、以下の四つから一つを選択してください。
学術論文（原著論文）

Ag₂So.₈Se_{0.2} を機能電極とする電気二重層型熱流スイッチング素子の開発 Development of an electric double-layer capacitor type heat flow switching device with Ag₂So.₈Se_{0.2} as the functional electrode.



樋田 怜史^{a)*}, Peyman Lotfalinezhad^{a)}, 安達 真樹^{b)}, 松永 卓也^{b)}, 藤田 利晃^{b)}, 平田 圭佑^{a)},
松波 雅治^{a)}, 竹内 恒博^{a)}
Reiji Toida^{a)*}, Peyman Lotfalinezhad^{a)}, Masaki Adachi^{b)}, Takuya Matsunaga^{b)}, Toshiaki Fujita^{b)}, Keisuke Hirata^{a)},
Masaharu Matsunami^{a)}, Tsunehiro Takeuchi^{a)}

Corresponding Author : r.toida.tti@gmail.com

a) 豊田工業大学 大学院工学研究科, 〒468-8511, 愛知県名古屋市中天白区久方 2 丁目 12 番地 1
a) 2-12-1 Hisakata, Tempaku-ku, Nagoya, Aichi 468-8511, Japan, Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute
b) 三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター, 〒311-0102, 茨城県那珂市向山 1002 番地 14
b) 1002-14 Mukohyama, Naka-shi, Ibaraki 311-0102, Japan, Innovation Center, Mitsubishi Materials Corporation

Abstract

An electric double-layer capacitor-based heat flow switching device working with a bias voltage was developed as a key technology of thermal management. This device allows us to rapidly control the magnitude of heat flow passing through the device using variations in electronic thermal conductivity of component material induced by the bias voltage. We employed a thin film of Ag₂So.₈Se_{0.2} as the most important component material, because it possesses an exceptionally low lattice thermal conductivity and a semiconducting electronic structure. The thermal conductivity of the fabricated device was measured by means of a periodic heating method under various applied bias voltages. The thermal conductivity of Ag₂So.₈Se_{0.2} was found to increase linearly with increasing bias voltage V_B up to a factor of 1.9 at $V_B = 2.4$ V. The transient current response during the charging and discharging processes revealed that the response time for switching was fast enough to be less than 0.2 sec. By measuring the stored charge and comparing it with the electronic thermal conductivity, we confirmed that the observed variation in thermal conductivity of the component material is attributed to the accumulated charge in the material.

Keywords

heat flow switching; lattice thermal conductivity; electronic thermal conductivity; capacitor; silver chalcogenides

Received: 24/12/2024; Accepted: 19/3/2025; Published online: 21/3/2025

1. 背景

省エネルギー社会の実現が強く望まれる中、1 次エネルギーの約 6 割が有効利用されずに未利用熱として排出されている。この未利用熱を有効活用する「熱マネジメント」という概念が提唱され、注目を集めている¹⁾。熱マネジメントの要素技術は、蓄熱技術²⁾、熱電発電技術³⁾、断熱技術⁴⁾、および、熱輸送技術⁵⁾に分類される。これらの中で本研究では熱輸送技術に着目した。外場により能動的に熱流の大きさを制御することができれば、未利用熱を必要な場所・時間に輸送し有効活用することが可能になる。

熱流の最も単純な制御法として、機械的要素を用いて接触/非接触を切り分ける手法が挙げられる。この手法を用いれば、熱流の大きさを容易に変えることができることは想像に難くないが、動作部に定期的なメンテナンスを施す必要がある点や、小型化が困難である点、接触条件で熱流が大きく変化する点などにおいて問題があり、応用することは難しい。熱流スイッチングを行なうためには機械的要素の無い素子の開発が必要である。

固体材料中において、定常状態の熱流束 J_Q はフーリエの法則

$$J_Q = -\kappa \nabla T \quad (1)$$

で記述され、材料の熱伝導度 κ と温度勾配 ∇T により、 J_Q の大きさと方向が決定される。式(1)は、 ∇T が一定の条件下にお

いても、 κ を制御することができれば、 J_Q を変化させることが可能になることを示している。材料の熱伝導度は電子伝導や、格子振動、マグノン、スピノン、およびポーラロンなどの集団励起による熱伝導度の和として表されるため、これらのうちいずれかを熱伝導の主要因子とした上で（他の因子を著しく小さくした上で）、その大きさを制御する手法があれば、熱流を有効に制御できるようになるであろう⁶⁾。

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{lat} + \kappa_{mag} + \kappa_{spin} + \kappa_{pol} + \dots \quad (2)$$

現在まで様々な機構で動作する熱流スイッチング素子が提案されている。例えば、電圧制御による伝導電子のスピンスピン散乱の変化⁷⁾、温度制御による 2D-3D 構造相変態⁸⁾、電気化学的酸化還元反応^{9,10)}、などを利用した例が報告されている。電圧制御によるスピンスピン熱伝導変化を用いた素子では、任意の温度、かつ、2 V という非常に小さな電圧で 4 倍近いスイッチング比を記録している。しかし、2 サイクル程度で素子が劣化するというサイクル特性の低さや、熱伝導度変化に約 25 分かかるといったレスポンスの低さなどが問題となっている。温度制御による 2D-3D 構造相変態熱流スイッチング素子は、3 倍以上のスイッチング比を有しているが、スイッチングには 500 °C 近い温度差が必要である点や、それに伴うレスポンスが低い点などの問題を抱えている。電気化学的酸化還元反応を用いた素子は、サイクル特性が高く、かつ、4 倍という大きなスイッチング比を有しているが、酸化還元反応に 280 °C という温度と 3 分弱という時間を必要とすることが問題となっている。熱流スイッチング

素子の実用化を目指すためには、温度に依存せず、熱伝導度変化の応答時間が短い動作原理の素子を開発する必要がある。

2019年にMatsunagaらにより、格子熱伝導度が非常に低く ($\sim 0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)、かつ、半導体材料である $\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ ¹¹⁾ を電極に用いた、キャパシタ型熱流スイッチング素子が提案された¹²⁾。この素子は、バイアス電圧によるキャリア濃度変化を通して電子熱伝導度を制御することで、任意の温度で瞬時に熱流変化を起こすことを可能にした。しかし、電子が蓄積する数 nm に比べて電極が $10 \mu\text{m}$ と厚すぎたことや、蓄電荷量が少ないといった問題のため、3 V のバイアス電圧で 1.1 倍程度の熱流変化にとどまった。

本論文では、Matsunaga らにより提案されたキャパシタ型熱流スイッチング素子の高性能化を目的とし、それを実現するための指針として、 $\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ 系電極材料の薄膜化、および蓄電量向上のために絶縁層にイオン液体を用いた電気二重層キャパシタ型素子構造の利用を提案する。また実際に素子を試作し評価することで、先行研究を上回る熱流変化の観測に成功したことを報告する。

2. 実験方法

$\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ は組成によってキャリア濃度や熱伝導度を制御することができる¹¹⁾。目的の素子に適した材料の特徴は、格子熱伝導度が低いこと、かつ、キャリア濃度が低いことである。格子熱伝導度が低いほどバイアス電圧で変化しない熱伝導度の成分が小さくなる。また、キャリア濃度が低いほど、バイアス電圧によってキャリアを導入した際、電子熱伝導率の変化率が大きくなる。ただし、キャリアが少なすぎると電気抵抗が増大し、バイアス電圧を印加した際のレスポンスが遅くなることも予想されることから、最適な電子濃度を見いだす必要がある。上記の条件を満たす最適な組成は先行研究¹¹⁾より $\text{Ag}_2\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ であるため、本研究ではこの組成を目的とし、組成制御を行った。物性測定はガラス基板上に成膜した試料を用いて行った。

作製した素子の模式図を Fig. 1 に示す。上部電極である $\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ 層は、分子線蒸着法 (Molecular Beam Deposition: MBD (エイコーエンジニアリング社製 EW-10T)) を用いて成膜した。Ag (純度 99.9%)、S (純度 99.99%)、Se (純度 99.9%) を原料として、セルロース性の多孔質フィルム (ニッポン高度紙工業社製 TF4425) 上に膜厚 960 nm で成膜した。本来上部電極は、電子熱伝導度変化が寄与する層の割合を大きくするため、電極の膜厚は数 nm 程度が理想である。しかし、基板に使用した多孔質フィルムの自乗平均粗さ (RMS) は 117 nm であり、最大高低差 (Rz) は 721 nm であった。このことから、測定する $\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ 表面を平坦にするため、膜厚 960 nm で成膜した。

下部電極は、ガラス基板上に高周波スパッタ (Radio Frequency Sputtering: RFS (ULVAC 社製 VTR-150M/SRF)) を用いて、Au を膜厚 50 nm で成膜した。

各層を成膜した後、キャパシタ型素子とするために、Au を成膜したガラス基板上にイオン液体 (Sigma-Aldrich 社製 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide 分子式 $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$) を染み込ませた多孔質フィルム、上部電極を成膜した多孔質フィルムの順に積層させた。

$\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ 薄膜の相同定は、ブラッグブレンターノ光学系を用いて、X 線回折法 (X-ray diffraction: XRD (Bruker 社

製 NEW D8 ADVANCE)) によって行った。測定法は $\theta - 2\theta$ 法で行い、線源は Cu-K α (40 mA, 40 kV, 1.541 Å) を用いた。表面状態観察を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM (SU6600 型日立走査電子顕微鏡)) にて二次電子像を用いて観察し、組成分析はエネルギー分散型 X 線解析 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDX (OXFORD 社製 AZtec)) を用いて行った。加速電圧は 20 kV とした。

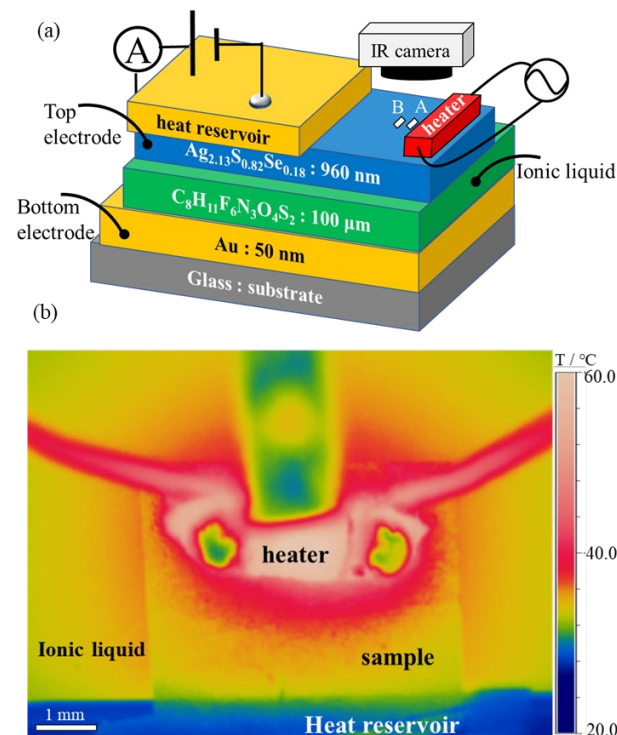


Fig. 1. (a) Schematic diagram of the fabricated charge accumulation-type heat flow switching device. (b) Temperature distribution at the sample surface observed using IR camera.

バイアス電圧の印加による素子の熱流変化は、周期加熱法によって評価した。Fig. 1 のように、上部電極と銅製の熱浴を Ag ペーストで電氣的に接触させ、熱浴と Au 間にバイアス電圧を印加した状態で測定を行った。36 Ω のチップ抵抗をヒーターとし、ファンクションジェネレータ (OWON 社製 AG1022) を用いて、ヒーターの最大温度が約 60 °C になるよう周期的に加熱し、正弦波状の温度変化 ($f = 0.3 \text{ Hz}$) を素子に作用させた。赤外線カメラ (Optris 社製 PI640IM044) を用いて、試料上面で距離が 0.15 mm だけ離れた 2 点 A、B における温度を、時間の関数として測定した。また、絶縁層を流れる漏れ電流をデジタル・エレクトロメータ (ADCMT 社製 5451) を用いて測定した。熱流測定は、 10^{-3} Pa 程度の高真空下で行った。

3. 実験結果

作製した試料、および報告されている結晶構造から計算した¹¹⁾ XRD パターンを Fig. 2 に示す。薄膜試料には結晶選択配向があり、回折強度が計算値とは一致しない。そのため回折角度のみを参照して指数付けを行い、作製した試

料が Ag_2S 構造を持つ多結晶単相試料であることを確認した。

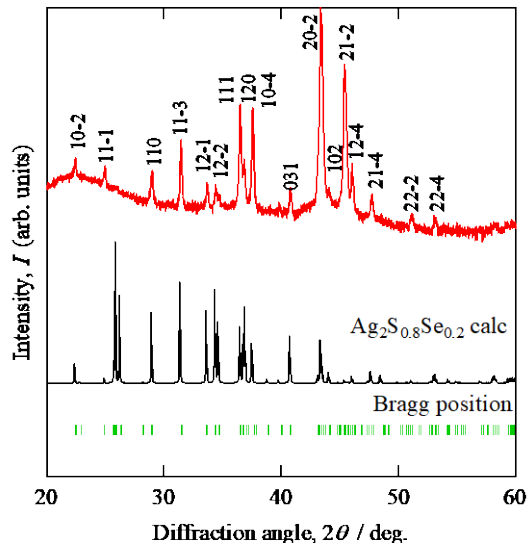


Fig. 2. XRD pattern of the deposited chalcogenide film in comparison with the calculations.

Fig. 3 に SEM による試料表面の二次電子像, および EDX による各元素のマッピングを示す. 元素の偏析は見受けられず, 均質な試料の成膜を実現した. また, 得られた EDX スペクトルから計算した試料の組成が $\text{Ag}_{2.13}\text{S}_{0.82}\text{Se}_{0.18}$ であり, ほぼ目的の組成が得られていることを確認した.

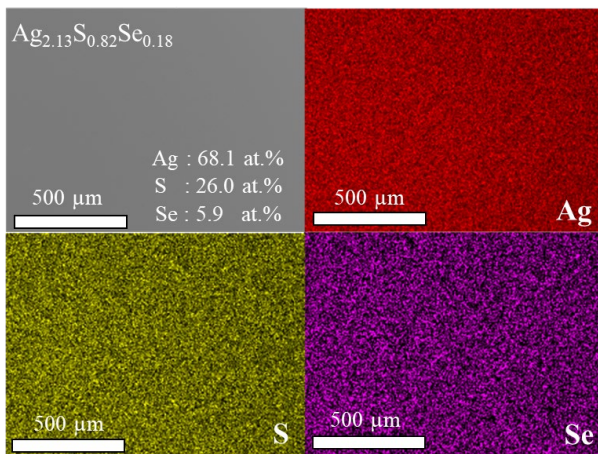


Fig. 3. Secondary electron image and elemental maps for chalcogenide film.

作製した電気二重層キャパシタ型素子に対して, バイアス電圧を印加しながら周期加熱法による面内熱伝導度測定を行った. Fig. 1 に示した模式図において, 上部電極に電子が蓄積する方向を順バイアス方向とした. Fig. 4(a)に 0 V および 2.4 V のバイアス電圧を印加した際の素子上の 2 点 A, B における温度の時間変化を示す. 得られた生データを \sin 関数でフィッティングした波形を用いて解析を行った.

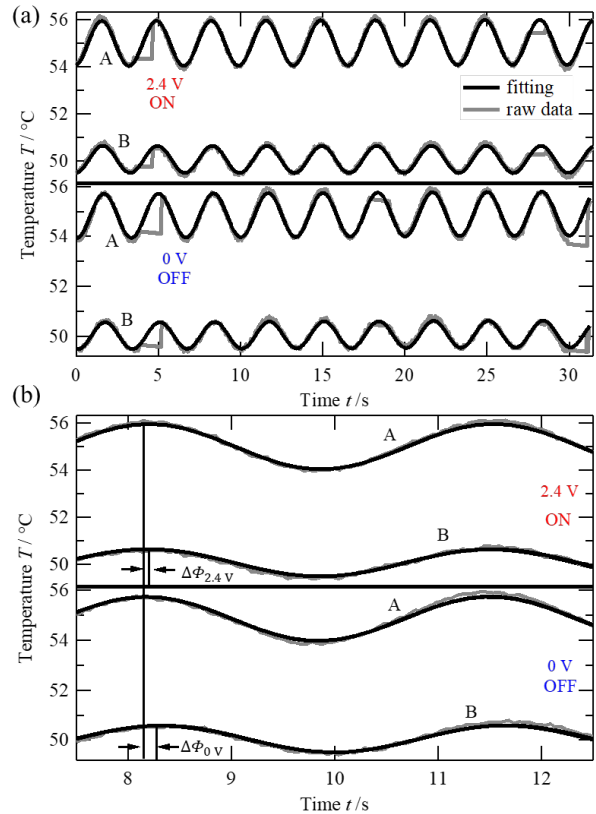


Fig. 4. (a) Thermal diffusion time measurement by periodic heating method. Transient temperature response at A and B points depending on bias voltage of 0 and 2.4 V. (b) Enlarged view of (a)

赤外カメラの性能上, 数秒おきにノイズが入ってしまうが, 測定位置で抜き出した温度変化を精度よくフィッティングができていたことを確認した. Fig. 4(a)の 7.5~12.5 s の領域を拡大したものを Fig. 4(b)に示す. 2 点 A, B 間の位相差 $\Delta\phi$ を比較すると, 明らかに 2.4 V を印加した際に, 位相差が小さくなっていることが読み取れる. 位相差が小さいほど, 熱伝導度が高いことを表しているため, バイアス電圧による熱流制御に成功したと言える.

同様の測定を各バイアス電圧で行い, 得られた位相差から算出した熱伝導度のバイアス電圧依存性を Fig. 5(a)に示す. 順バイアス方向に電圧を印加した場合, バイアス電圧の増加に伴い, 熱伝導度が増大している. この結果から, 熱伝導度の変化は電子熱伝導度に起因すると考えられる. 熱伝導度は 2.4 V でピークを示し, 熱流スイッチング比 ($\kappa_{2.4\text{V}}/\kappa_{0\text{V}}$) は 1.9 倍に達した.

2.4 V を超えるバイアス電圧を印加すると, 熱伝導度の減少が確認された. イオン液体を通して電荷がリークしていることで熱伝導度が低下した可能性を考慮して, 漏れ電流の計測を行った. バイアス電圧印加後の定常状態における漏れ電流のバイアス電圧依存性を Fig. 5(b)に示す. 熱伝導度が低下する 2.4 V 付近で急激に漏れ電流が増加していることが確認できるため, 熱伝導度の減少は漏れ電流に起因していると考えられる. 現状, 漏れ電流の起源については解明できていないものの, イオン (H^+/OH^-) の存在, 電極材料とイオン液体の反応, イオン液体の変質, 等の可能性が考えられる.

Figure 5 に示した測定をした後, 熱伝導度が可逆的に変

化することを確認するためサイクル特性を測定した。最大の熱伝導度を記録したバイアス電圧は2.4 Vであるが、この電圧では漏れ電流が大きいいため、1 Vでサイクル特性を評価した。Fig. 6に0 V, および1 Vを交互に3サイクル印加した際の熱伝導度を示す。熱伝導度はバイアス電圧に伴い可逆的に変化しており、熱伝導度の大きさも、Fig. 5に示した大きさと同程度であることが読み取れる。

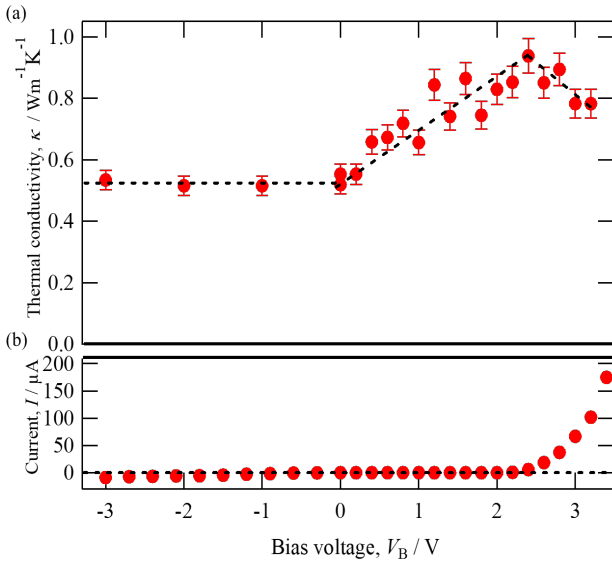


Fig. 5. (a) Bias voltage dependence of thermal conductivity. (b) Bias voltage dependence of leakage current.

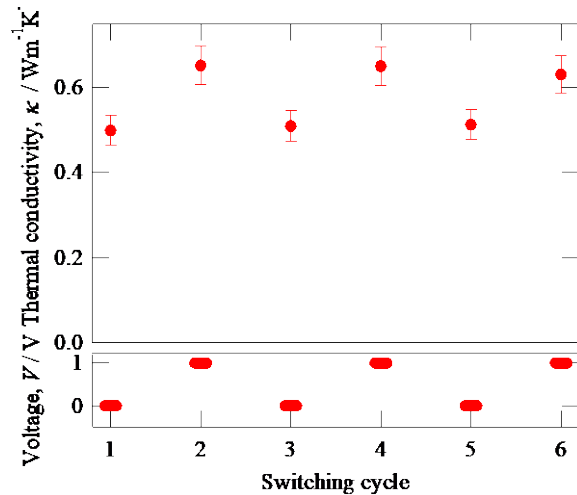


Fig. 6. Thermal conductivity changes when 0 V and 1 V are applied alternately for 3 cycles.

熱流変化のレスポンス時間や蓄電量を概算するため、充電、および放電時の電流の過渡曲線を解析した。Fig. 1の素子に対して、順方向に1 Vの電圧を印加した際の電流の過渡曲線をFig. 7に示す。素子に電圧を印加すると、瞬時的にパルス電流が流れ、その後非常に短い緩和時間で電流が流れなくなる。この現象は電気二重層キャパシタへの蓄電過程を表しており、この過渡曲線を緩和曲線でフィッティングすることにより、緩和時間からスイッチが動作するまでのレスポンス時間を算出すると、0.18 sであり優れたレスポンスを示すことを確認した。

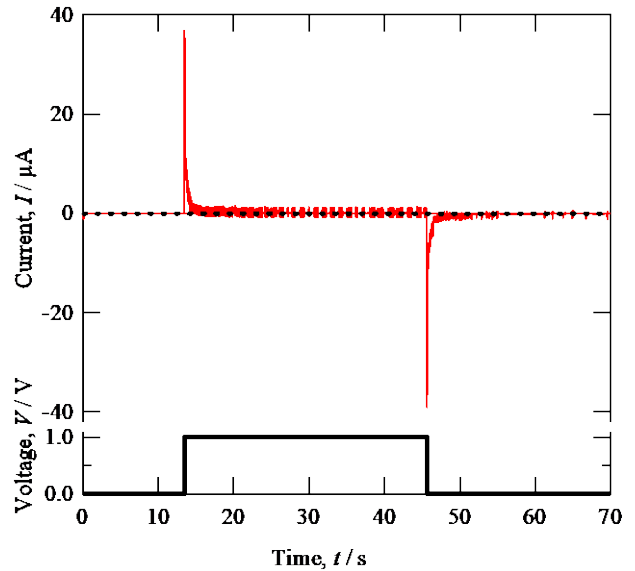


Fig. 7. Transient current response during charging and discharging.

次に、放電時の電流から蓄電量を概算した。定常状態になった後、印加電圧を0にすることで放電が起き、瞬時に電流が流れる。その放電電流を測定し、時間で積分することで蓄電量を算出した。得られた蓄電量は、 9.89×10^{-6} Cであった。また、この蓄電量と各種物性値より、蓄電量による電子熱伝導度の変化量を概算した。電気伝導度、および電子熱伝導度の算出には、それぞれ、Drudeモデル、およびWiedmann-Franz則を用いた。概算に使用した値はTable 1の通りである。Table 1より、1 Vの電圧印加による蓄電量に対する電子熱伝導度変化量は $0.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ に及ぶことが分かった。このことより、Fig. 5(a)における熱伝導度変化がキャリア密度を通じた電子熱伝導度制御によるものであることが理解できる。

Table 1. Parameters used for estimating electronic thermal conductivity.

素子面積	0.5 cm^2
電荷蓄積層の厚さ	1.0 nm
電荷蓄積層の体積	$5.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$
電気素量	$1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$
キャリア密度	$1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
電子質量	$9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$
緩和時間 ¹¹⁾	$3.0 \times 10^{-14} \text{ s}$
電気伝導度	$1.0 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$
ローレンツ数 ¹³⁾	$2.4 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$
温度	300 K
電子熱伝導度	$0.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$

4. 考察

本研究で得られた1.9倍程度の熱流変化量は十分であるとは言いがたい。この素子の性能を向上させるためには、電極の薄膜化、およびより適切な電極材料とイオン液体の探索が必須である。

周期加熱法では、上部電極を面内方向に熱が1次元に伝わるという仮定の下、熱伝導度を計算する。素子表面から加熱しているため、熱は面内方向、および面直方向に伝わるが、絶縁層であるイオン液体を染み込ませたセルロース性の多孔質フィルムの熱伝導度が上部電極の熱伝導度より十分低く、かつ、熱流決定に用いた距離は面外方向の素子の厚さ (~0.1 mm) と同程度の長さである。これらのことから、熱が面内方向に流れると近似することが妥当であると判断できる。また、熱伝導度変化が主に生じているのは、電荷が蓄積された活性層であり、電荷密度に変化のない層との並列状態になっている。測定をしているのは表面 (電荷密度に変化のない層) であることを考慮すると、均質な材料を仮定して1次元熱伝導方程式から得られる熱伝導度の変化は電極材料全体の熱流変化よりも小さいはずであり、素子としての性能を過小評価している。イオン液体を染み込ませたセルロースフィルムの表面粗さにより現状では実現できていないが、1 μm である電極材料を薄くすることで、より大きな熱流変化を正確に観測することで、上記の考察を検証できるはずである。電極の厚さ依存性の評価と、市販のコンデンサーのように円筒形にして定常法で熱流変化を観測することは今後の課題である。

また、Fig. 5 に示す通り、熱伝導度変化のピークのバイアス電圧を決定しているのは、漏れ電流であることから、より耐電圧性の高いイオン液体が利用できれば、ピーク電圧が高くできるため、さらに大きな熱流変化が期待できる。

$\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ より格子熱伝導度が低い電極材料を用いることでも、熱流スイッチング比を向上させることができると考えられる。例えば、格子熱伝導度が $\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ よりも低い格子熱伝導度を示すことが報告されている $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ を用いることで、さらに大きな熱流変化が得られる可能性がある¹⁴⁾。 $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ を電極材料として用いた素子を作製した場合、 $\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ よりも格子熱伝導度が半減することを考慮すると、バイアス電圧で $\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ と同様のキャリアが導入できると仮定すると、2.4 V でスイッチング比が 2.8 倍に達すると見積もられる。ただし、 $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ へのキャリア導入は難しく、現状では、電極材料として用いることができないが、Ag 不純物濃度を調整することや、元素置換によってキャリア導入可能であることを見いだしている。 $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ 以外にも格子熱伝導度が極めて低い電極材料の探索、およびその材料を用いた熱流スイッチング素子の開発を進めている。

5. まとめ

本研究では、格子熱伝導度が極めて低い (~0.5 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 半導体材料 $\text{Ag}_{2.13}\text{S}_{0.82}\text{Se}_{0.18}$ を電極に用いた電気二重層キャパシタ型熱流スイッチング素子を試作した。バイアス電圧の大きさを変えて周期加熱法により熱流の変化を評価した結果、2.4 V のバイアス電圧で、1.9 倍の熱流変化を観測した。また、放電電流測定から、レスポンス時間が 0.18 s であることと、熱流変化がキャリア導入による電子熱伝導度変化であることを確認した。今後は多孔質フィルムの平坦化、耐電圧性の高いイオン液体の探索、およびより低い格子熱伝導度を示す半導体電極材料の探索により、さらに大きな熱流変化を起こす熱流スイッチング素子の開発が期待される。

6. 参考文献

- 1) Focus NEDO 第 71 号 未利用熱エネルギー/World Robot Summit 2018 開催レポート
- 2) Liu M., Saman W. and Bruno F.: *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, 2118 (2012).
- 3) 新藤 尊彦: *応用物理* **79**, 9 (2010).
- 4) Villasmil W., Fischer L. and Worlitschek J.: *Renew. Sustain. Energy Rev.* **103**, 71 (2019).
- 5) Wehmeyer G., Yabuki T., Monachon D., Wu J. and Dames C.: *Appl. Phys. Rev.* **4**, 041304 (2017).
- 6) 竹内恒博: *日本熱電学会誌* **8**, 27 (2012).
- 7) Terakado N., Nara Y., Machida Y., Takanashi Y. and Fujiwara T.: *Sci. Rep.* **10**, 14468 (2020).
- 8) Nishimura Y., Xinyi H., Katase T., Tadano T., Ide K., Kitani S., Hanzawa K., Ueda S., Hiramatsu H., Kawaji H., Hosano H. and Kamiya T. *et al.*: *Adv. Electron. Mater.* **8**, 2200024 (2022).
- 9) Yang Q., Cho H., Bian Z., Yoshimura M., Lee J., Jeon H., Lin J., Wei J., Feng B., Ikuhara Y. and Ohta H.: *Adv. Funct. Mater.* **33**, 2214939 (2023).
- 10) Bian Z., Yoshimura M., Jeong A., Li H., Endo T., Matsuo Y., Magari Y., Tanaka H. and Ohta H.: *Adv. Sci.* **11**, 2401331 (2024).
- 11) Hirata K., Singh S. and Takeuchi T.: *AIP Adv.* **13**, 035122 (2023).
- 12) Matsunaga T., Hirata K., Singh S., Matsunami M. and Takeuchi T.: *Mater. Trans.* **62**, 16 (2021).
- 13) Kaye G. W. C. and Laby T. H.: *Table of Physical and Chemical Constants*, Longmans Green, London (1996).
- 14) Zhang X., Chen Z., Lin S., Zhou B., Gao B. and Pei Y.: *ACS Energy Lett.* **2**, 2470 (2017).