

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), () 学術論文 (レビュー論文), () 技術論文 (原著論文), () 技術論文 (レビュー論文)

Ag₂Ch (Ch = S, Se, Te) の異常な熱伝導度とそれを利用した固体熱整流素子の開発
Development of high-performance solid-state thermal diodes using unusual behavior of thermal conductivity observed for Ag₂Ch (Ch = S, Se, Te)

平田 圭佑^{a),*}, 松永 卓也^{a)}, Saurabh Singh^{a)}, 松波 雅治^{a)}, 竹内 恒博^{a)}
 Keisuke Hirata^{a),*}, Takuya Matsunaga^{a)}, Singh Saurabh^{a)}, Masaharu Matsunami^{a)}, Tsuchiro Takeuchi^{a)}

Corresponding Author: sd18429@toyota-ti.ac.jp

a) 豊田工業大学 大学院物質工学分野, 〒468-8511, 愛知県名古屋市中白区久方 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

Abstract

Thermal diodes are a kind of new device which controls the direction and magnitude of heat flow. The performance of thermal diode is evaluated by thermal rectification ratio (*TRR*) defined as $|J_{\text{large}}| / |J_{\text{small}}|$. Solid-state thermal diodes are made with two materials possessing different temperature dependence of thermal conductivity. Their performance is improved by the significant variation of thermal conductivity with temperature. In this study, therefore, we employed Ag₂Ch (Ch = S, Se, Te) because these materials are characterized by a drastic change in thermal conductivity due to a structural phase transition in the temperature range of 100 < *T* < 200°C. We prepared Ag₂Ch samples by means of self-propagating high-temperature synthesis method. The phases involved in the samples were identified using powder X-ray diffraction. We measured temperature dependence of thermal conductivity for prepared samples by means of laser flash method, and consequently observed 200 – 300% change in their thermal conductivity. The thermal diode consisting of Ag₂S and Ag₂Te was designed using the measured thermal conductivity. We experimentally confirmed that the developed thermal diode showed *TRR* = 2.1 ± 0.1 when it was placed between two heat reservoirs kept at *T*_H = 200°C and *T*_L = 132°C.

【197 word】

Keywords

thermal diode; thermal conductivity; silver chalcogenides; phase transition; self-propagating high-temperature synthesis

Received: 25/03/2019; Accepted: 20/07/2019; Published online: 22/07/2019

1. 緒言

省エネルギー社会を構築するために、熱流を制御する技術の開発が求められている。熱流を制御することができれば、利用されずに捨てられている廃熱を、熱が不足している箇所に効率的に輸送し、有効利用することが可能となる。熱整流素子は、熱流の方向によって熱流の大きさが変化する特徴を有するため、熱流を制御する基盤技術として期待されている。

定常状態における固体中の熱流密度 *J* は、フーリエの法則に従い、温度勾配 $-\nabla T$ に比例し、その比例係数が熱伝導度 κ である。

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

$|J|$ に方向依存性を持たせる (熱整流効果を示す) ためには、 κ に顕著な方向依存性を生み出す機構を用いる必要がある。

現在までに様々な熱整流機構が提案されている¹⁾。それらの中で、再現性および実用性の観点から、我々は高温で大きな熱伝導度を示す材料 A と低温で大きな熱伝導度を示す材料 B を組み合わせる機構^{2,3)} (Fig. 1) を利用した。Fig. 1 において、材料 A を高温側、材料 B を低温側に配置

した場合、A, B は同時に大きな熱伝導度を示すため、この配置では、大きな熱流 *J*_{large} が得られる。

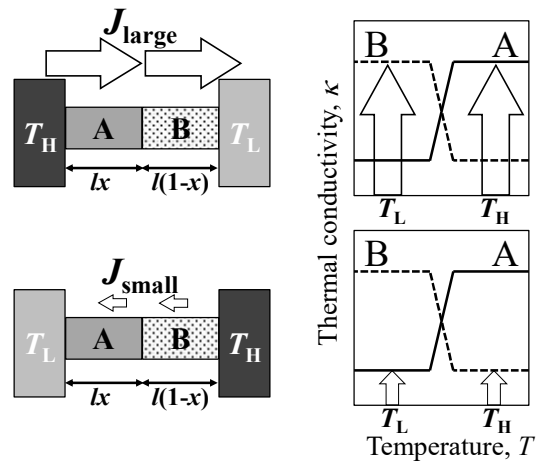


Fig. 1. Schematic illustration of a thermal diode consisting of materials A and B showing different temperature dependence of thermal conductivity^{2,3)}. Here, *l* represents the total length of thermal diode and *x* is the length ratio of A to *l*.

一方、逆の場合、A, B は同時に小さな熱伝導度を示すため、得られる熱流は小さくなる (*J*_{small})。このとき、素子の性能は熱整流比 (Thermal rectification ratio : *TRR*) の値によって

評価される。

$$TRR = |J_{\text{large}}| / |J_{\text{small}}| \quad (2)$$

大きな TRR を得るためには、熱伝導度に顕著な温度依存性を示す材料を用いる必要がある。しかし、一般的な金属・半導体の熱伝導度は室温以上で顕著な温度依存性を示さないことから、熱整流効果を得ることは困難である。

現在までに、Fig. 1 に模式的に示した機構を利用した熱整流素子について、 $TRR > 2$ を示す例が 3 件報告されている。 TRR の値および温度域は、それぞれ、(1) $TRR = 2.6$ ($T_H = 44^\circ\text{C}$, $T_L = 7^\circ\text{C}$)⁴⁾ (2) $TRR = 2$ ($T_H = 45^\circ\text{C}$, $T_L = 20^\circ\text{C}$)⁵⁾ (3) $TRR = 2.2$ ($T_H = 627^\circ\text{C}$, $T_L = 27^\circ\text{C}$)⁶⁾ である。

(1)および(2) では、高分子材料における固相-液相間の相変態に伴う熱伝導度の変化を利用しており、 $\Delta T = 40^\circ\text{C}$ 以下という比較的小さな温度差で大きな TRR が得られている。しかし、試料が液相に変化するため、実際に使用するには特別な容器が必要である。

(3) では、Al 基準結晶の昇温に伴う異常な電子熱伝導度の増大、および、CuGaTe₂の昇温に伴う異常な格子熱伝導度の減少を利用している。使用温度域において試料は固相であり、大きな TRR が得られている。しかし、熱整流効果を得るために $\Delta T = 600^\circ\text{C}$ の大きな温度差が必要であり、室温から 200°C の廃熱が豊富な温度領域での利用に適していない。

より実用性の高い熱整流素子を開発するためには、使用温度域で固体であることに加えて、室温から 200°C の範囲で、熱伝導度が大きく変化する材料を用いる必要がある。この要請を満たす材料として、本研究では、銀カルコゲン化合物 Ag_2Ch ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) に着目した。 Ag_2Ch は $100 - 200^\circ\text{C}$ の間で 1 次の構造相変態を示す。高温相では Ch 原子が立方格子を組み、 Ag 原子が容易に移動する超イオン伝導体となることが知られている⁷⁾。また、低温相から高温相への変態に伴い、狭い温度範囲で熱伝導度が大きく変化することも報告されている^{8,9)}。この特徴を利用することにより、大きな熱整流効果を得られることが期待される。

本研究では、 Ag_2Ch を用いて、小さな温度差で大きな熱整流効果を示す素子の開発を目的とし、単相試料作製法の確立、詳細な物性測定、および、作製した素子の性能評価を行った。

2. 実験方法

粉末状の Ag (純度 99.9%)、 S (純度 99.99%)、 Se (純度 99.9%)、および、 Te (純度 99.9%) を原料として用いた。

Ag_2Ch の組成になるように秤量した原料粉を混合・圧縮成形した。その後、真空中において自己発熱反応法 (Self-propagating high-temperature synthesis: SHS 法) により合金化した。SHS 法によって得られた試料を粉碎し、ホットプレス (圧力: 40 MPa , 保持時間: 10 分 , 保持温度: $350 - 650^\circ\text{C}$) にて成形することにより高密度バルク試料を得た。物性測定には、密度が理論密度に対して 95%以上の試料を用いた。

試料の相同定は、Bruker 社製 NEW D8 ADVANCE を用いて、粉末 X 線回折法 (X-ray diffraction: XRD) によって行った。線源は $\text{Cu-K}\alpha$ (40 mA , 40 kV) を用いた。

熱伝導度の温度依存性 $\kappa(T)$ は、レーザーフラッシュ法 (NETZSCH 社製 LFA457) によって得られた熱拡散率 $\alpha(T)$ 、定圧比熱 $C_p(T)$ 、および、アルキメデス法によって得られた試料密度 d を用いて、次式から計算した。

$$\kappa(T) = \alpha(T) \times C_p(T) \times d \quad (3)$$

測定には直径 10 mm 、厚み 1.0 mm に成形したペレット状試料を用いた。

電気抵抗率の温度依存性 $\rho(T)$ は、自作の装置を用いて、真空中で直流 4 端子法によって測定した。得られた $\rho(T)$ からヴィーデマン・フランツ則を用いて電子熱伝導度 $\kappa_{\text{el}}(T)$ を計算した。ローレンツ定数 L は $L = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ を用いた。

$$\kappa_{\text{el}}(T) = LT/\rho(T) \quad (4)$$

得られた $\kappa(T)$ および $\kappa_{\text{el}}(T)$ を用いて、格子熱伝導度 $\kappa_{\text{lat}}(T)$ を計算した。

$$\kappa_{\text{lat}}(T) = \kappa(T) - \kappa_{\text{el}}(T) \quad (5)$$

Fig. 1 に示した機構において、フーリエの法則から素子全体で得られる熱流を計算するには、熱浴温度に対して 2 つの材料の長さ比 x を決定し、それぞれの材料内での温度勾配を求める必要がある。試料側面からの熱の流出はないものと仮定し、実験によって得られた熱伝導度の温度依存性から、Takeuchi らにより提案された方法¹⁰⁾を用いて、 TRR が最大となる熱浴温度、および、材料長さ比を計算した。

Fig. 2 に示す自作の熱流測定装置を用いて、定常法により素子を流れる熱流を測定し、熱整流比 TRR を評価した。

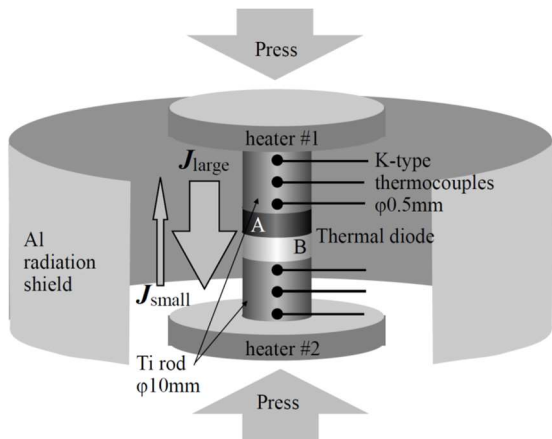


Fig. 2. Schematic illustration of our heat flow measurement system.

ヒーター、Ti ロッド、および、熱整流素子の各接続界面に熱伝導グリスを塗り、1 MPa にて加圧することによって良好な熱接触を得た。ヒーターはTi ロッドの両側に配置され、同じ熱接触条件で熱流の方向を入れ替えることが可能である。実験は真空中で行い、アルミシートによって周囲を覆うことで、輻射の影響を軽減した。素子を流れる熱流は、低温側に配置されたTi ロッドの断面積、熱伝導度¹¹⁾、および、定常状態における熱電対の温度・取り付け位置から、フーリエの法則を用いて計算した。

3. 実験結果および考察

合成後に粉碎した試料 ($\text{Ag}_2\text{Ch}_{\text{meas}}$)、および、報告されている結晶構造 (Ag_2S^{12} , $\text{Ag}_2\text{Se}^{13}$, $\text{Ag}_2\text{Te}^{14}$) から計算した¹⁵⁾XRD パターン ($\text{Ag}_2\text{Ch}_{\text{calc}}$) を Fig. 3 に示す。いずれの試料においても測定パターンおよび計算パターンが一致したことから、試料が単相であることを確認した。SHS 法を用いることで、 Ag_2Ch 単相試料を、1 試料あたり秤量から 30 分程度で合成できることが明らかになった。

Ag_2Ch 試料について、熱伝導度の温度依存性を Fig. 4 に示す。全ての試料において、相変態に伴い、熱伝導度に 2–3 倍程度の急激な変化が観測された。個別に準備した試料間で熱伝導度の挙動および絶対値がよく一致しており、再現性は十分にあると考える。いずれも固体材料として極めて低い熱伝導度 ($\kappa < 1.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) を示し、熱伝導度にピークを持つことが分かった。また、熱伝導度の温度依存性は、カルコゲン元素の違いによって異なることが分かった。

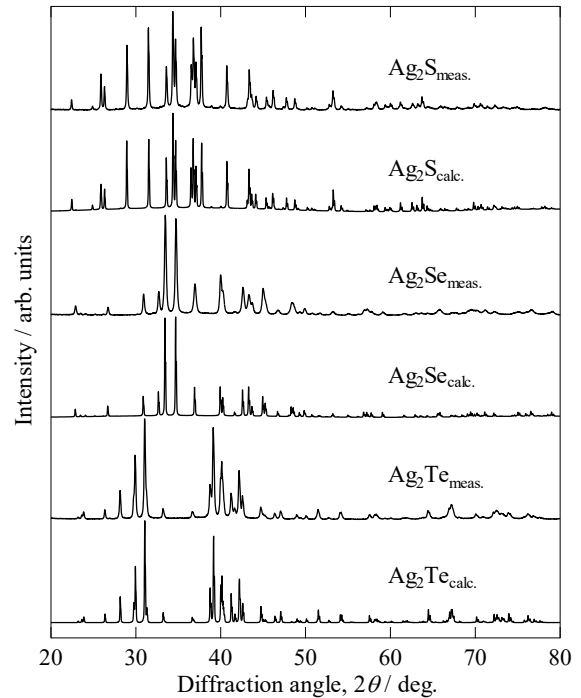
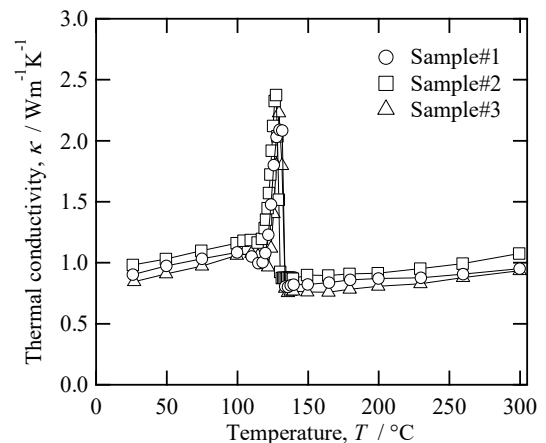
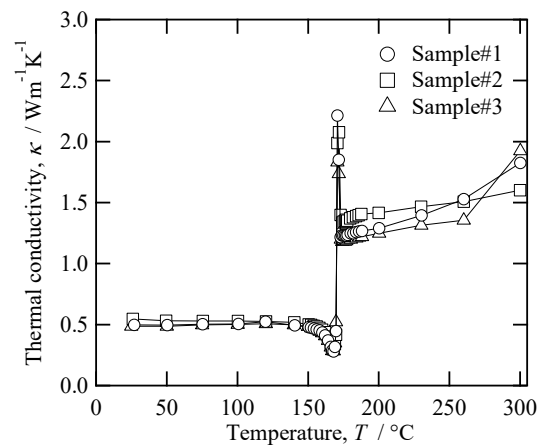


Fig. 3. Measured XRD patterns of Ag_2Ch ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Calculated XRD patterns from the reported crystal structure^{12–14)} are also plotted.



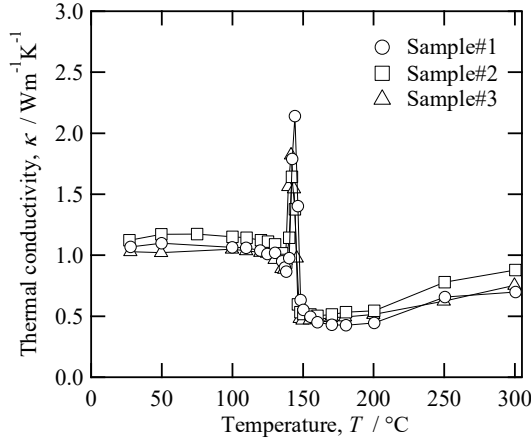


Fig. 4. Temperature dependence of the thermal conductivity measured for Ag_2Ch ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

熱伝導度 (Fig. 4_Sample#1) の計算に用いた熱拡散率および定圧比熱の温度依存性を Fig. 5 に示す. 全ての試料において, 構造相変態に伴う比熱のピークが確認できる. また, Ag_2S では観測されないものの, Ag_2Se および Ag_2Te では, 熱拡散率にもピークが観測される. これらの実験事実から総合的に判断すると, Ag_2Ch において相変態時に観測される熱伝導度のピークは, 動的測定により生み出されるアーティファクトではなく, Ag_2Ch の物理的な特徴であると判断される. 狭い温度範囲で観測される急激な変化であるため, 定常法で観測することは困難であるが, 我々はその証明にも取り組んでおり, その結果は別論文に報告する計画である.

Ag_2Ch 試料について, 電気抵抗率の温度依存性を Fig. 6 に示す. ヴィーデマン・フランツ則を用いて, 電子熱伝導度および格子熱伝導度を計算した結果, 低温相および高温相における熱伝導度の絶対値の違いは電子熱伝導度に起因していることが分かった. 電気抵抗率に著しい落ち込みがないことから, 熱伝導度の温度依存性に現れるピークは電子熱伝導度ではなく, 格子熱伝導度に起因することが分かった. また, いずれの試料においても, 高温相, 低温相ともに極めて小さな格子熱伝導度 ($\kappa_{\text{lat}} < 0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) を示すことが分かった. Ag_2Ch の高温相および低温相における極めて低い格子熱伝導度は, それぞれ, イオン伝導性および格子の非調和振動に起因していると考えられる.

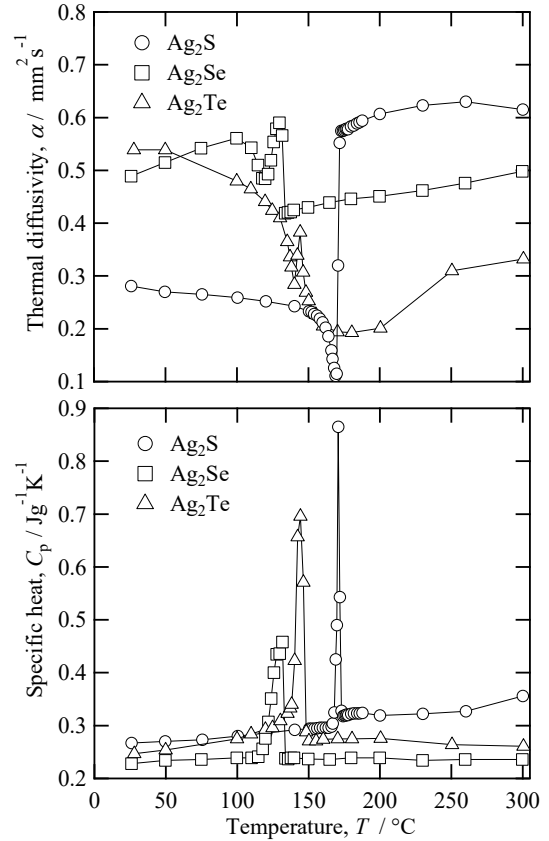


Fig. 5. Temperature dependence of the thermal diffusivity and specific heat measured for Ag_2Ch ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

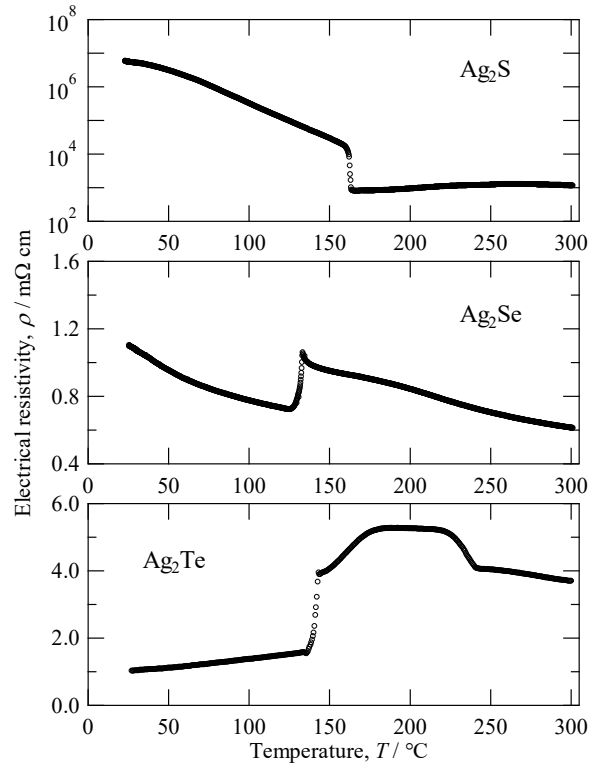


Fig. 6. Temperature dependence of the electrical resistivity measured for Ag_2Ch ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

熱伝導度の温度依存性 (Fig. 4) から, $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Te}$ によって構成された素子を作製すれば, 大きな熱整流効果を得られることが期待できる. 熱浴温度および材料長さ比をパラメータとして, 素子から得られる最大の TRR を計算した. 例として, Fig. 7 に最大の TRR が得られる温度差 (高温側 200°C , 低温側 132°C) で計算した場合における, TRR の材料長さ比依存性を示す. この計算結果から, 材料長さ比が $L_{\text{Ag}_2\text{S}} : L_{\text{Ag}_2\text{Te}} = 56 : 44$ の場合, 最大で $TRR_{\text{calc.}} = 2.3$ を示すことが分かった.

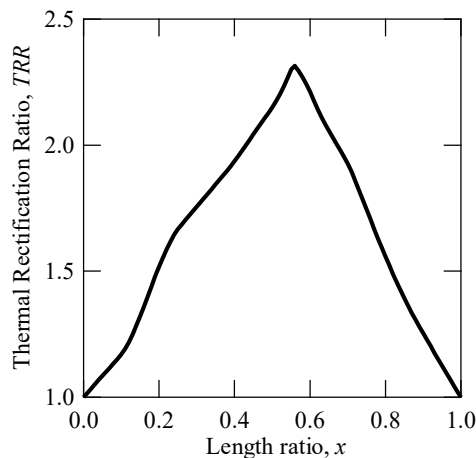


Fig. 7. Thermal rectification ratio (TRR) of the thermal diode consisting of Ag_2S and Ag_2Te plotted as a function of the length ratio $x = L_{\text{Ag}_2\text{S}} / (L_{\text{Ag}_2\text{S}} + L_{\text{Ag}_2\text{Te}})$.

$L_{\text{Ag}_2\text{S}} : L_{\text{Ag}_2\text{Te}} = 56 : 44$ となるように, 試料の厚みをそれぞれ, Ag_2S : 2.23 mm, Ag_2Te : 1.76 mm (直径はともに $\phi 10$ mm) に調整し, 熱整流素子を作製した. さらに, 素子を 200°C および 132°C の熱浴によって挟み込み, 素子を通る熱流から TRR を評価した. Ag_2S が高温側, Ag_2Te が低温側の場合に得られた熱流を J_{large} , 逆の場合を J_{small} として, Fig. 8 に, $|J_{\text{large}}|$ および $|J_{\text{small}}|$ を時間の関数としてプロットした. 実線は実験から得られた熱流であり, 破線は熱伝導度の温度依存性から予測される熱流である.

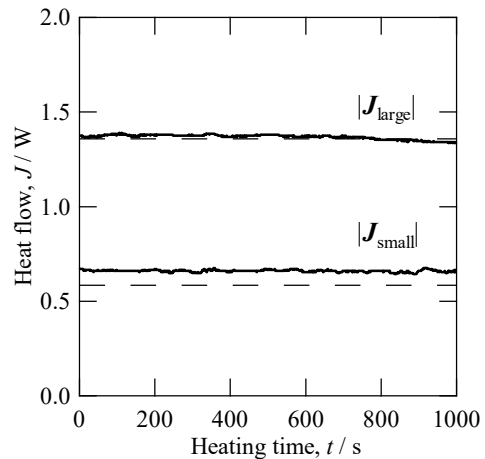


Fig. 8. Heat flow measured for the prepared thermal diode consisting of Ag_2S and Ag_2Te plotted as a function of the heating time. Solid and dashed lines indicate measured and calculated ones, respectively.

熱流の大きさは, いずれも時間に対して一定であり, 定常状態であることを示している. $|J_{\text{large}}|$ および $|J_{\text{small}}|$ が示すように, 温度勾配の方向を入れ替えるだけで熱流の大きさが変化し, 大きな熱整流効果を得られたことを確認できる. 作製した素子を用いて得られた熱整流比は $TRR_{\text{meas.}} = 2.1 \pm 0.1$ であった. $100 - 200^\circ\text{C}$ の範囲において $TRR_{\text{meas.}} > 2$ を示す全固体熱整流素子は, 本研究において試作した $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Te}$ が初めてである. なお, 測定値 ($TRR_{\text{meas.}}$) が計算値 ($TRR_{\text{calc.}}$) よりも若干小さくなった理由として, 輻射による熱流の損失や温度勾配による Ag イオンの偏析などの影響が考えられる.

我々は, 実用性の観点から, より大きな TRR を示し, かつ室温から水の沸点 (100°C) 近傍で動作する熱整流素子の開発を進めている. Ag_2Ch は, 元素置換によって相変態温度が変化することが報告されており¹⁶⁾, これを利用すれば熱整流素子の動作温度を任意に制御できるはずである.

また, 今回報告した素子の実用化を考えた場合, 相変態に伴う体積変化があるため, クラックの発生などによる破壊が危惧される. この問題は深刻ではあるものの, Ag_2S については, 金属のように, 延性・展性を示すことが報告されており¹⁷⁾, この特徴を利用することで, 熱膨張や相変態に伴う歪みに対して耐性をもつ素子を作ることも可能であることを付記しておく.

4. まとめ

小さな温度差で、大きな熱整流効果を示す固体熱整流素子の開発を目的とし、 Ag_2Ch を用いて熱整流素子を試作・評価した。その過程で SHS 法による Ag_2Ch 単相試料の作製、および、物性の詳細な温度依存性測定を行った。本研究の結果、 Ag_2Ch の熱伝導度は、相変態に伴い、200–300% にも達する大きな変化を示すことを明らかにした。また、カルコゲンの種類によって異なる挙動を示すこと、および、異常な熱伝導度の挙動を生み出す際の、格子熱伝導度と電子熱伝導度の寄与を明らかにした。さらに、 $\text{Ag}_2\text{S-Ag}_2\text{Te}$ によって構成された全固体熱整流素子は、高温側 200°C と低温側 132°C の熱浴に挟み込むことで、 $TRR > 2$ を示すことを明らかにした。

5. 参考文献

- 1) G. Wehmeyer *et al.*: *Appl. Phys. Rev.* **4**, 041304, (2017).
- 2) M. Peyrard: *Europhys. Lett.* **76**, 49, (2006).
- 3) B. Hu *et al.*: *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **74**, 060201, (2006).
- 4) A. L. Cottrill *et al.*: *Adv. Energy Mater.* **8**, 1702692, (2018).
- 5) E. Pallecchi *et al.*: *Mater. Horizons* **2**, 125, (2015).
- 6) T. Takeuchi: *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15**, 064801, (2014).
- 7) H. Okazaki: 日本金属学会会報 **16**, 689, (1977).
- 8) H. Chen *et al.*: *Adv. Mater.* **31**, 1806518, (2018).
- 9) D. Jung *et al.*: *Mater. Trans.* **53**, 1216, (2012).
- 10) T. Takeuchi *et al.*: *J. Appl. Phys.* **111**, 093517, (2012).
- 11) C. Y. Ho *et al.*: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 279, (1972).
- 12) R. Sadanaga and S. Sueno: *Mineral. J.* **5**, 124, (1967).
- 13) J. Yu and H. Yun: *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **67**, 1, (2011).
- 14) A. van der Lee and J. L. de Boer: *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **49**, 1444, (1993).
- 15) F. Izumi and K. Momma: *Appl. Crystallogr. XX* **130**, 15, (2007).
- 16) S. Miyatani: *J. Phys. Soc. Japan* **15**, 1586, (1960).
- 17) X. Shi *et al.*: *Nat. Mater.* **17**, 421, (2018).