

Li 挿入による WO₃ 薄膜の構造及び熱伝導率の変化

Thermal conductivity change associated with lithium intercalation in amorphous WO₃ films

名大院工¹, AIST², ○小林竜大¹, 沈統¹, 中村彩乃¹, 原田俊太¹, 田川美穂¹, 宇治原徹^{1,2}

Nagoya Univ.¹, AIST², R. Kobayashi¹, T. Shen¹, A. Nakamura¹, S. Harada¹, M. Tagawa¹, T. Ujihara^{1,2}

E-mail: kobayashir@unno.material.nagoya-u.ac.jp

【はじめに】我々は断熱状態と高熱伝導状態を可逆的に変化させることができる「熱スイッチ材料」の開発を試みている。これまでにアモルファス WO₃ 薄膜へ水素、Li を電気化学的手法により挿入脱離することで可逆的に熱伝導率が変化することを見出してきた^{[1][2]}。本研究は、イオンのインターカレーションに伴う局所構造の変化に注目し、結晶性 WO₃ における構造変化と熱伝導率の変化を調べ、熱伝導率変化のメカニズムの解明を試みた。

【実験方法】スパッタリング法により、ITO をコートしたガラス上に室温でアモルファス WO₃ 薄膜を成膜した。また、一部のサンプルについては大気中で 400℃ のアニール処理により結晶化した。WO₃ への Li 挿入は電気化学反応を用いた。参照極、対極に金属 Li を電解液に 1M LiClO₄ in propylene carbonate を用い、定電流で行なった。XRD により薄膜の結晶構造の同定を行った。また、Raman 散乱分光によって薄膜の結合状態の評価を行った。熱伝導率測定は光交流法で行った。

【結果と考察】Fig. 1 にアモルファス Li_xWO₃ の熱伝導率の変化を示す。Li 挿入により減少した熱伝導率が $x=0.2$ において大きく上昇し、さらに Li を挿入すると再度減少した。Fig. 2(a) にアモルファス Li_xWO₃ における Raman スペクトルの変化を示す。Li 挿入されると即座に 900 cm⁻¹ 付近のピークがブロードになった。Li 挿入により構造が乱され、結果的に熱伝導率の減少を起こしたと考えられる。一方、急激な上昇は局所構造の変化に由来すると考えられる。Fig. 3 に結晶性 Li_xWO₃ の熱伝導率変化を示す。XRD の結果と対応させたところ monoclinic→tetragonal→cubic と構造変態に従って熱伝導率が段階的に上昇することが分かった。Fig. 2(b) に結晶性 Li_xWO₃ の Raman スペクトルの変化を示す。cubic 相の出現に対応して、230 cm⁻¹ のピークが出現することが示された。一方、Fig. 2(a) よりアモルファスにおいても、熱伝導率の上昇が生じた $x=0.2$ より 230 cm⁻¹ のピークが出現することが分かった。アモ

ルファスの局所構造が tetragonal から cubic に近いものに変化したと考えられる。アモルファス WO₃ の Li 挿入による熱伝導率の変化は、局所構造の乱れと不純物による熱伝導率の減少と、局所構造の構造変化による急激な変化によって、引き起こされていると考えられる。

[1] 中村彩乃 ほか、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、15p-F206-12

[2] 小林竜大 ほか、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、6a-C22-11

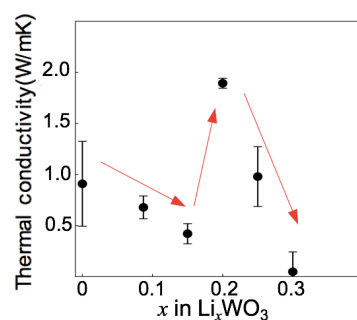


Fig. 1 Thermal conductivity of amorphous Li_xWO₃.

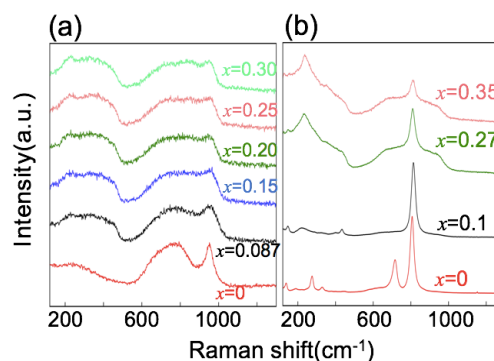


Fig. 2 Raman spectra for Li_xWO₃, (a)amorphous, (b)crystalline.

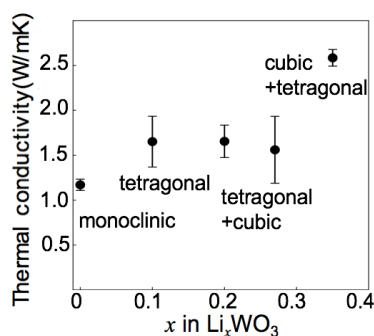


Fig. 3 Thermal conductivity of crystalline Li_xWO₃.