

理工学専攻修士論文要旨

提出年度：2020年度
提出日：2021年2月15日
専修コース：機能物質創成コース
学 生 番 号：35619044
学 生 氏 名：齋藤日菜
研究指導教員：重里有三 教授

(論文題目)

Y-Mg 合金を用いたスイッチングミラー薄膜の電気化学的な水素導入に伴うその場熱物性解析

(内容の要旨)

スイッチングミラー薄膜とは、水素化・脱水素化に伴い半導体（透明）状態と金属（鏡）状態が可逆的に変化する薄膜であり、代表的な材料として Gd や Ni-Mg、Y-Mg などが挙げられる。スイッチング方法には水素ガスを用いて直接水素化を行うガスクロミック方式と、電解液中で電気化学的に水素を駆動するエレクトロクロミック方式の2種類ある。スイッチングに伴い光学特性を変化させることが可能なことから、建築物や移動用車両のスマートウインドウとしての応用が期待されている。一方、本研究では、半導体状態と金属状態の変化に伴い自在に熱伝導率を制御することが可能な「熱スイッチ^[1]」としての応用に着目した。しかし、スイッチングミラー薄膜はメモリー性を持たないため、熱伝導率の測定は困難であり、その報告例は筆者の知る限りではない。そこで本研究では、スイッチングミラー材料として 10,000 サイクル以上の耐久性が報告されている^[2]Y-Mg 合金に着目し、電気化学的に水素化・脱水素化を行うと同時に電解液中で熱伝導率の測定が可能なシステムを作製し、水素化と脱水素化に伴う熱伝導率の変化の機構を明らかにすることを目的とした。

試料は dc マグネトロンスパッタ法により合成石英基板上に、電気化学測定における電極および熱伝導率測定における反射膜として Cr 薄膜を 100 nm 成膜し、一度大気暴露させてから、スイッチングミラー層の Y-Mg 合金薄膜を 100 nm と酸化保護および触媒としての Pd 薄膜を最表面に 5 nm、大気暴露せずに積層した。ここで、Y-Mg 層は全圧 1.0 Pa、基板無加熱の条件で堆積させた。電気化学的な水素化・脱水素化にはポテンショスタット・ガルバナスタットを用い、作用電極には Y-Mg 薄膜、補助電極には白金、参照電極には Ag/AgCl、電解液には 1M KOH 水溶液を用いた。その場サーモリフレクタンス測定では、水素を導入する際は -1.1 V、水素を脱離する際は -0.5 V を印加した定電位で電気化学的に水素化・脱水素化させた状態で、裏面加熱・裏面測温型ピコ秒パルス光加熱サーモリフレクタンス法により熱拡散率を解析した。

X 線回折から、作製した試料(as-depo)は Y と Mg の固溶体となることが確認された。また、CV 測定後の試料(脱水素化状態)の X 線回折の結果から、YH₃ よりも熱力学的に安定な YH₂ ピークを確認し、試料の水素化を確認した。試料への水素の取り込みはサイクリックボルタモグラムのより判断し、水素化反応に対応する電流密度はより負側の電位での還元ピークとして、脱水素化反応に対応する電流密度はより正電位側での酸化ピークとして確認した。本研究では、試料は溶液に浸漬しているが電圧を印加する前の状態、-0.5 V が印加され脱水素化された金属状態、および -1.1 V が印加され水素化された半導体状態、の計 3 点において熱伝導率を解析した。熱伝導率は電圧印加前、-0.5 V、-1.1 V でそれぞれ 7.6 W/(m・K)、7.1 W/(m・K)、2.1 W/(m・K)であり、-1.1 V と -0.5 V の間で生じる可逆的な水素化・脱水素化反応にともない熱伝導率が約 3.4 倍変化することを確認した。この研究成果により、全く新しい高効率な熱スイッチ実現の可能性を切り開いた。

参考文献

- [1] Geoff Wehmeyer et al., Applied Physics Reviews **4**, 041304 (2017).
- [2] Y. Yamada et al., Solar Energy Materials & Solar Cells, **117** 396-399 (2013).

青山学院大学大学院理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

Title: In-situ thermorefectance measurements on Y-Mg alloy switchable mirror thin films with the electrochemical hydrogenation or dehydrogenation

Student Name: Hina Saito

ID Number: 35619044

Degree: Master of Science

Course: Mechanical Engineering

Thesis Advisor: Professor Yuzo Shigesato

Abstract

The switchable mirror materials can change between semiconductor (transparent) state and metal (mirror) state reversibly by hydrogenation and dehydrogenation. Gd-Mg, Ni-Mg or Y-Mg alloys are known as the representative switchable mirror materials. There are two ways as the switching methods. One is the gas chromic method, in which the films are directly hydrogenates using hydrogen gas, and the another is the electrochromic method in which the films are hydrogenates by the electrochemical proton-intercalation. The switchable mirror materials have been expected to be applied as "smart windows" that can change the optical properties reversibly with hydrogenation and dehydrogenation. We focused on the application as a "thermal switch [1]" which can control thermal conductance. Such switchable mirror films show the almost no memory properties, which make it difficult to analyze the thermal conductivity directly, and hence there have been very few reports on their thermophysical properties. In this study, we investigated on the thermal properties of the Y-Mg alloy films, which has been reported to perform the durability of more than 10,000 cycles [2]. The purposes of this study are the development of in-situ measurement apparatus to evaluate thermophysical properties of switchable mirror films under the electrochemical operations to understand the mechanism of switching thermophysical properties by the electrochemical hydrogenation and dehydrogenation.

Cr films with the 100 nm thickness were deposited on unheated quartz substrates by dc magnetron sputtering as the electrodes for the electrochemical measurements and also for reflective films in the thermorefectance measurements. The Y-Mg alloy films capped with Pd films were deposited on the Cr-coated quartz substrates by dc magnetron sputtering using an Y-Mg alloy target (Y: 60 at%) followed by the Pd deposition also by the dc sputtering without exposure to the air. The thickness of the Y-Mg films and Pd films were 100 nm and 5 nm, respectively. The pressure of Ar gas (99.999%) during the Y-Mg depositions was kept at 1.0 Pa. A rear-heating / rear-detection (RR) type picosecond pulsed light heating thermorefectance measurements using the specially designed electrochemical Teflon cell customized for the in-situ measurements was performed at -1.1 V (hydrogenated state) and -0.5 V (dehydrogenated state) by applying constant potential in 1M KOH aqueous solution using potentiometer.

X-ray diffraction patterns (XRD, θ -2 θ) show that the as-deposited Y-Mg films were in a solid solution state of Y and Mg. The XRD of the samples after Cyclic voltammetry measurement (hydrogenation or dehydrogenation) showed YH_2 where it was thermodynamically more stable than YH_3 . Thermal conductivities in the hydrogenated state (-1.1 V) and in the dehydrogenated state (-0.5 V) were analyzed to be $2.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $7.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectively. Thermal conductivity for the films in the electrochemical dehydrogenation state was confirmed to be about 3.4 times larger than that for the electrochemical hydrogenation state.

[1] Geoff Wehmeyer et al., Applied Physics Reviews **4**, 041304 (2017).

[2] Y. Yamada et al., Solar Energy Materials & Solar Cells **117** (2013), 396-399.