

1. 氏名	所 裕子
2. 所属機関	筑波大学 数理物質系
3. 研究題目	高性能蓄熱酸化チタンの開発
4. 研究の目的:	<p>近年、急激な気候変動が世界的な問題となっている。地球環境を次世代に受け継ぐためには、環境に配慮した技術の開発が必要である。エネルギーの利用に関しては、再生可能エネルギーの生産技術開発が求められる一方で、使用済みエネルギーの再利用技術の開発も急がれている。現在、石油やガスなどから消費されるエネルギーの約4割が大気中に廃熱として放出されている。この廃熱エネルギーを回収するために、蓄熱材料が注目されている。一般的な蓄熱材料としては、煉瓦やコンクリートなどの顕熱材料、水やパラフィンなどの固体-液体相転移を利用した潜熱蓄熱材料がある。しかし、これらの蓄熱材料では、蓄えた熱エネルギーが時間とともに外部に放出されてしまう。もし、蓄えた熱エネルギーを長期間保存し、必要に応じて取り出すことができれば、多くの実用化研究にとって朗報である。このような背景の下、筆者らは 2015 年に、新しい蓄熱性能を持つ材料である外部刺激応答型蓄熱材料・ラムダ型五酸化三チタン (λ-Ti₃O₅)を開発した。この外部刺激応答型蓄熱材料は、蓄えた熱エネルギーを長期間(半永久的に)保存し、かつ外部から刺激を受けたタイミングでベータ型五酸化三チタン (β-Ti₃O₅)への相転移が起こり熱エネルギーが放出される、という材料である。しかし実際に λ-Ti₃O₅ が世の中に貢献するためには、蓄熱特性を制御するための物質科学的知見を得ることが必要不可欠である。本研究では、λ-Ti₃O₅の蓄熱特性のなかでも圧力応答性に着目し、この特性に影響を及ぼす要因を探究し、希望の特性を有する蓄熱酸化チタン・λ-Ti₃O₅の設計指針を得ることを主目的とした。</p>

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):	<p>はじめに： 研究対象物質であるラムダ型五酸化三チタン (λ-Ti₃O₅)は、ラムダ相を有する Ti₃O₅であり、ラムダ相はナノ微粒子ではじめて発現する相である。マイクロ結晶などのバルク体では通常、Ti₃O₅はラムダ相ではなく、ベータ相である。Ti₃O₅における外部刺激応答型蓄熱特性は、外部刺激として圧力を用いた場合、λ-Ti₃O₅に圧力を印加し、ベータ(β)相の Ti₃O₅(β-Ti₃O₅)へ圧力で相転移し潜熱が放出される、という現象を利用したものである。そして、実際に λ-Ti₃O₅ が世の中で役に立つためには、圧力相転移を起こすための圧力値(以後、閾圧力という)や潜熱量などの蓄熱特性を制御するための知見を得ることが必要である。我々はこれまでに、λ-Ti₃O₅の粒子サイズが大きいほど閾圧力が小さくなり、潜熱量が大きくなることを報告している。一方、ラムダ相は最小で 8 ナノメートル(nm)ので存在することが報告されているが、ラムダ相が現れる最大粒子サイズに関しては知見がない状況である。そこで我々は、シリカ(SiO₂)マトリックス中にナノ微粒子を合成する手法を用い、試料の合成条件を変えることで、粒子サイズを制御した Ti₃O₅を合成した。そして、透過型顕微鏡観察(TEM)により合成した試料の粒子サイズを調べ、X線結晶構造解析(XRD)により合成した試料の結晶構造を明らかにし、ラムダ相が現れる最大粒子サイズに関する知見を得、さらに、どのような要因により試料がラムダ相の構造体となり得るか、結晶学的見地から考察を行った。</p> <p>合成手法： 以下の方法により、SiO₂マトリックス中に λ-Ti₃O₅ ナノ結晶を調製した。アナターゼ型二酸化チタンナノ微粒子の分散水溶液にアンモニア水を加え、次にテトラエトキシシラン(TEOS)を添加し、溶液を 20 時間攪拌した。得られたゲルを遠心分離で分離し、メタノールとクロロホルムで洗浄した後、60°Cで 1 日乾燥した。得られた乾燥粉末を、水素中 0.7 L min⁻¹の流速で、温度 1140 °Cで 5 時間焼成した。二酸化チタンナノ微粒子・分散水溶液の濃度を変え、合成系中の Ti に対する Si の物質質量比(Si/Ti)が 8.30 (試料 1), 4.15 (試料 2), 2.77 (試料 3), 2.08 (試料 4), 1.04 (試料 5), 0.52 (試料 6) の条件下で合成した。</p>
---	--

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

図 1 は、試料 1-6 の TEM イメージである。色の濃い粒子が目的の試料・酸化チタン粒子であり、酸化チタン粒子を包むように存在しているマトリックスが SiO_2 である。TEM イメージから見積もった各試料の粒子サイズは 29.7 ± 7.2 nm (1)、 30.8 ± 8.8 nm (2)、 31.8 ± 7.3 nm (3)、 32.0 ± 9.4 nm (4)、 48.4 ± 12.5 nm (5)、 92.3 ± 44.6 nm (6)であった。Si/Ti の比が高いと結晶成長が抑制されており、本研究で最も高い Si/Ti 比 8.30 では、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の粒子サイズは 29.7 ± 7.2 nm であった。一方、最も低い Si/Ti 比である 0.52 では、粒子サイズは 92.3 ± 44.6 nm まで成長していた。このように、Si/Ti 比が低いほど粒子サイズが大きくなる傾向が示された。

試料 1-6 について、室温 XRD パターンを測定し、得られたパターンについてリートベルト解析を行った。その結果、1-5 は $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (単斜晶: 空間群 C2/m) 単相であり、6 は $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ が 98%、 $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ が 2%であった。この結果は 1-5 程度に粒子サイズが小さい場合は $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 単相となるが、粒子サイズが大きくなると、 $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ が生成されることを示していた。また、試料 1-6 における a 軸、 b 軸、 c 軸の格子定数はそれぞれ $9.842\text{--}9.843$ Å、 $3.791\text{--}3.797$ Å、 $9.98\text{--}9.993$ Å と算出され粒子サイズとの相関はみられなかったが、一方で、粒子サイズが大きくなるに従い、 β 角が大きくなる傾向を示した。 β 角は図 2 の上図で示すように、 a 軸と c 軸がなす角度である。($\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ では β 角は $90.9\text{--}91.2^\circ$ の間の値をとるが、 $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の β 角は 91.9° と $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ より大きな値をとる。) これらのことから、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の粒子サイズが大きいほど β 角が大きくなり、より $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ へ相転移しやすくなると考えられる。すなわち、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の粒子サイズが大きいほど β 角が大きくなるため、より β 角が大きい $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ への圧力相転移の閾圧力が小さくなったと考えられる。

今後の課題: 本研究では、ゾル-ゲル法を用いて SiO_2 マトリックス中に $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ ナノ粒子を合成し、前駆体の合成条件を変えることで、粒子サイズを制御した $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ を合成した。約 30-100 nm で粒子サイズの異なる試料が得られ、ほぼ $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 単相であったが、100 nm 近くなると一部 $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ が生成した。このことは、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ が生成される臨界粒子サイズは 100 nm 付近であることを示唆していた。また、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の粒子サイズと格子定数の関係を調べ、粒子サイズが大きくなると β 角が大きくなるという知見を得た。このように、サイズなどの材料形態と蓄熱特性の関係性を明らかにし、この関係性に寄与する結晶学的要因を明らかにすることは、実際に人間社会で役立つ蓄熱材料を設計するうえで非常に重要な知見である。今回は SiO_2 マトリックス中に $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ ナノ粒子を合成したが、今後はより社会への実装に適した SiO_2 マトリックスを使わない手法で粒子サイズを自在に制御できる $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ ナノ合成手法を開発し、希望の蓄熱特性を有する材料の設計開発を進めていく予定である。

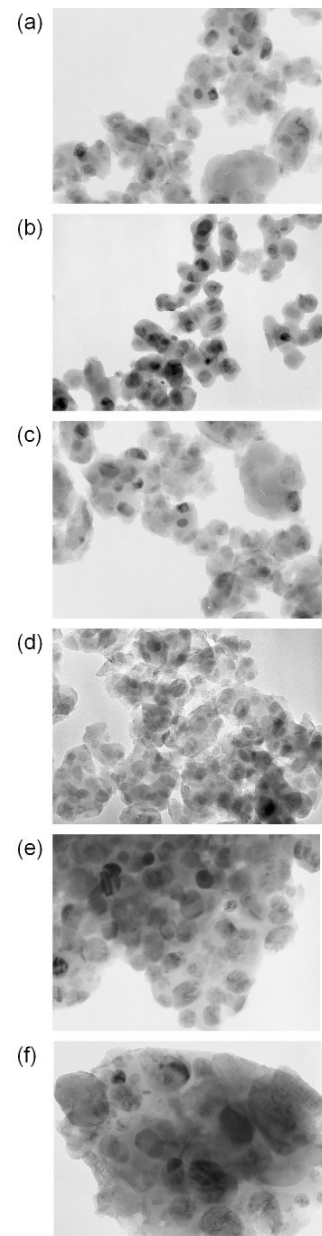


図 1. TEM 写真、試料 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), 6 (f).

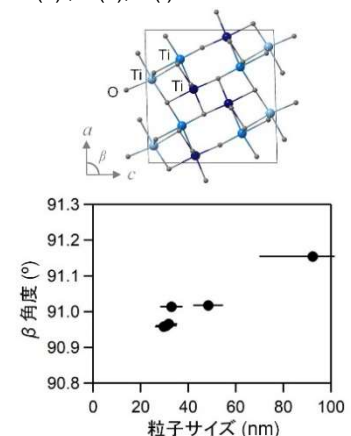


図 2. $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の結晶構造図 (上) と β 角度の粒子サイズ依存性 (下)。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

外部刺激応答型蓄熱材料・ラムダ型五酸化三チタン(λ -Ti₃O₅)において、これまでにラムダ相が発現する最小粒子サイズしか報告されていなかったが、最大粒子サイズ(臨界粒子サイズ)に関する知見を得た。また、粒子サイズが大きくなると結晶学的に β 角が大きくなることを見出し、材料サイズと蓄熱特性(特に圧力閾値)の関係性に影響を及ぼす結晶構造的要因を明らかにした。

7.2_社会的価値:

社会への実装を目指して検討が進んでいる蓄熱材料 λ -Ti₃O₅において、材料形態(粒子サイズ)と蓄熱特性の関係性を調べ、この関係性に影響を及ぼす結晶学的要因を明らかにしたことは、実際に人間社会で役立つ蓄熱材料を設計するうえで非常に重要な知見と考えられる。今後はより社会への実装に適した手法で粒子サイズを自在に制御できる λ -Ti₃O₅ナノ合成手法を開発し、希望の蓄熱特性を有する材料の設計開発を進めていく予定である。

7.3_研究成果:

「研究論文(原著)」

M. Hervé, G. Privault, E. Trzop, S. Akagi, Y. Watier, S. Zerdane, I. Chaban, R. G. Torres Ramírez, C. Mariette, A. Volte, M. Cammarata, M. Levantino, H. Tokoro,* S. Ohkoshi,* Eric Collet*
"Ultrafast and persistent photoinduced phase transition at room temperature monitored by streaming powder diffraction"

Nature. Commun. 15, 267 (2024).

○ T. Kubota, R. Seiki, A. Fujisawa, A. F. Fadilla, F. Jia, S. Ohkoshi,* H. Tokoro*

"Synthesis of heat storage ceramic λ -Ti₃O₅ using titanium chloride as the starting material"

Mater. Advances. in press (2024).

A. Namai, Y. Oki, K. Imoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi*

"Magnetic field-switchable millimeter wave switch for 81, 94, and 140 GHz based on metal substituted ϵ -iron oxide"

J. Mater. Chem. C, 10, 10815–10822 (2022).

G. Azzolina, H. Tokoro,* K. Imoto, M. Yoshikiyo, S. Ohkoshi,* E. Collet*

"Exploring ultrafast photoswitching pathways in RbMnFe Prussian Blue Analogue"

Angew Chem. Int. Ed., 60, 23267–23273 (2021).

・「国際会議発表」

Hiroko Tokoro

"Development of Pressure-Sensitive Heat Storage Materials using a Bistable Property"

26th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics 2023, July 30-August 4, 2023, Osaka, Japan.

Riku Seiki, Yusuke Araki, Iori Nagata, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro

"One-step metal-semiconductor phase transition observed in tetratitanium heptoxide nanocrystals"

26th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics 2023, July 30-August 4, 2023, Osaka, Japan.

Riku Seiki, Yusuke Araki, Iori Nagata, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro

"Anomalous Phase Transition Observed in Tetratitanium Heptoxide Nanocrystals"

Multiscale Phenomena in Condensed Matter 2023, Kracow (Poland) (online), July 3-5, 2023.

Riku Seiki, Yusuke Araki, Iori Nagata, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro

"One-step phase transition observed in nanosized tetratitanium heptoxide"

Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials (PDSTM2023)

The University of Tokyo, November 26-30, 2023.

Kazuya Yamaguchi, Tomoko Kubota, Riku Seiki, Yusuke Araki, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro

"One-step phase transition observed in nanosized tetratitanium heptoxide"

Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials (PDSTM2023)

The University of Tokyo, November 26-30, 2023.