

解説

圧力応答型蓄熱特性を示すラムダ型五酸化三チタン

所 裕子^{a,*}, 大越 慎一^b^a 筑波大学数理物質系物質工学域^b 東京大学大学院理学系研究科化学専攻

(受取日: 2024年2月2日, 受理日: 2024年2月28日)

Lambda-type Trititanium Pentoxide Demonstrating Pressure-Responsive Thermal Storage Properties

Hiroko Tokoro^{a,*} and Shin-ichi Ohkoshi^b^a Department of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba^b Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo

(Received Feb. 2, 2024; Accepted Feb. 28, 2024)

In recent years, with rapid climate change emerging as a global concern, the urgent development of technologies for the effective utilization of renewable energy has become paramount. Currently, thermal storage materials have garnered attention as one of the solutions to this challenge. Generally, phase-change heat storage materials face limitations in the long-term preservation of energy. However, if there were materials capable of retaining accumulated thermal energy and releasing it upon external stimuli at desired timing, the potential applications of thermal storage technology would significantly broaden. From this perspective, we have proposed externally stimulated responsive thermal storage materials. These materials can store latent heat within until the addition of external stimuli. This article explores long-term thermal storage ceramics composed of lambda-trititanium-pentoxide (λ -Ti₃O₅), providing details on their synthesis, thermal storage properties, and potential future applications.

Keywords: heat storage, pressure-induced phase transition, titanium oxide

1. はじめに

近年、急激な気候変動が世界的な問題となっている。地球環境を守り次世代に引き継ぐためには、環境調和技術の開発が必要である。エネルギー利用の観点から考えれば、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、消費された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、ガス、石炭などから消費されるエネルギーの約40%が、廃熱として大気に放出されている。^{1,2)}そして、この廃棄された熱エネルギーの約80%は、200°C (473 K)以下の低温廃熱である。この低温廃熱エネルギーを回収する材料として、蓄熱材料が注目を集めている。一般的によく知られた蓄熱材料として、煉瓦やコンクリートなどの顕熱材料、水やパラフィン、ポリエチレングリコールなどの、固体-液体相転移を利用した潜熱蓄熱材料がある。³⁻⁷⁾しかしこれらの蓄熱材料では、材料内部に蓄えた熱エネルギーは、時間経過とともに徐々に外部に放出してしまう。もし、蓄えた熱エネルギーを長期間保存でき、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。このような背景の中、筆者らはこれまでに、外部刺激

応答型蓄熱セラミックスという、新しい蓄熱性能を持った材料を開発し、報告した。⁸⁾外部刺激応答型蓄熱セラミックスは、蓄えた熱エネルギーを長期間(半永久的に)保存でき、かつ、外部から刺激を与えたタイミングで、蓄えた熱エネルギーを放出できる材料である。この材料はラムダ型五酸化三チタン (λ -Ti₃O₅)という材料であり、熱エネルギーを蓄えた状態 (λ -Ti₃O₅)に外部刺激として圧力を印加すると、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ものである。 λ -Ti₃O₅は、チタンと酸素という、埋蔵量豊富でありふれた元素のみで構成されるエコフレンドリーな材料である。

本稿ではまず、 λ -Ti₃O₅の基本的特性について説明する。次章では圧力誘起相転移と蓄熱特性を、さらに次の章では熱解放に必要な圧力や蓄熱温度など、蓄熱特性の制御について説明し、最後に、まとめと将来の展望を示す。

2. ラムダ型五酸化三チタンの特性

二酸化チタン (TiO₂)は化粧品や建築物の白色顔料、光触媒として広く知られた材料である。一方、三価のチタン

を含むチタン酸化物は、濃紺および黒色を示し、化粧品や吸熱材等の用途で使用されている。三価のチタンを含むチタン酸化物には Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , Ti_6O_{11} , Ti_7O_{13} , Ti_8O_{15} など、様々な多形があるが、本研究では Ti_3O_5 に焦点をあてた。マイクロサイズの Ti_3O_5 単結晶（以後、 Ti_3O_5 バルク体と呼ぶ）は、室温では β - Ti_3O_5 で半導体相であるが、高温（ $> 200\text{ }^\circ\text{C}$ ）では α - Ti_3O_5 で金属相となる。すなわち、温度変化で金属-半導体転移を示すことが 1960 年代に報告されている。⁹⁻¹² 我々はまず、 Ti_3O_5 のナノ粒子を合成し、粒子サイズが相転移特性に与える影響を明らかにする目的で、研究をスタートした。

2.1 λ - Ti_3O_5 の合成と形態

逆ミセルゾルゲル法を用いて、シリカ (SiO_2) マトリックスに覆われたナノ結晶を合成した。Fig.1 は、 SiO_2 マトリックス内に存在するナノ結晶の透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像である。この試料の粉末 X 線回折 (PXRD) パターンをリートバルド法で解析すると、これまでに報告されていない、単斜晶構造 (空間群 $C2/m$) の Ti_3O_5 であることが分かった (Fig.2(a))。我々はこの新しい結晶構造体であるチタン酸化物に“ラムダ型五酸化三チタン (λ - Ti_3O_5)”と名付け、2010 年に報告した。¹³ Ti_3O_5 バルク体は、室温で β - Ti_3O_5 (単斜晶系, 空間群 $C2/m$)、高温で α - Ti_3O_5 (斜方晶系, 空間群 $Cmcm$) となり、どんなに温度を変えても、 λ - Ti_3O_5 にはならない。すなわち、 λ - Ti_3O_5 はナノ結晶化することで初めて現れた、ナノ結晶においてのみ観測される新規相であった。 λ - Ti_3O_5 を初めて合成した後も、様々な合成方法を検討した。^{14,15} そして、合成法が異なると、形状やサイズの異なる λ - Ti_3O_5 が得られた。例えば、前述の逆ミセルゾルゲル法では SiO_2 マトリックス中に $21 \pm 11\text{ nm}$ のナノ結晶が生成されていた。ゾルゲル法でも λ - Ti_3O_5 ナノ結晶を合成することができるが、例えば、焼結温度を変化させることで、異なるサイズのナノ結晶を合成することが可能であることを報告している ($1123\text{ }^\circ\text{C}$ で $8 \pm 2\text{ nm}$, $1133\text{ }^\circ\text{C}$ で $9 \pm 3\text{ nm}$, $1143\text{ }^\circ\text{C}$ で $9 \pm 2\text{ nm}$, $1153\text{ }^\circ\text{C}$ で $10 \pm 3\text{ nm}$, $1163\text{ }^\circ\text{C}$ で $11 \pm 4\text{ nm}$, $1173\text{ }^\circ\text{C}$ で $13 \pm 4\text{ nm}$, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ で $25 \pm 12\text{ nm}$, $1250\text{ }^\circ\text{C}$ で $36 \pm 15\text{ nm}$)。¹⁴

一方、 λ - Ti_3O_5 は、シンプルな工程で大量に合成することも可能である。我々は試行錯誤の末、アナターゼ型 TiO_2 ナノ粒子 (サイズ 7 nm) を $1200\text{ }^\circ\text{C}$ で水素雰囲気下 ($0.3\text{ dm}^{-3}\text{ min}^{-1}$) にて焼結するだけで、 λ - Ti_3O_5 が得られることを見出した。¹³ Fig.3 (左) は得られた試料の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像で、見た目は幅 $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度のフレック形状であった (今後、この方法で合成した λ - Ti_3O_5 をフレック状 λ - Ti_3O_5 と呼ぶ)。Fig.3 (右) は TEM 画像であり、 25 nm サイズの結晶子が観察された。これは、SEM で観察されたフレック形状の焼結体は、平均サイズ 25 nm のナノ結晶の凝

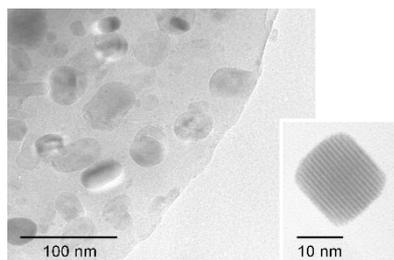


Fig.1 TEM image of λ - Ti_3O_5 nanocrystals in a SiO_2 matrix. The inset is an enlarged image of a nanocrystal. Reproduced from ref. 13, copyright 2010 Springer Nature.

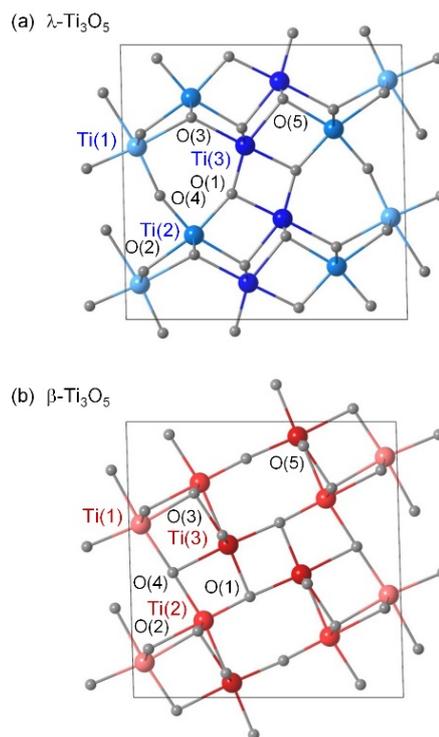


Fig.2 Schematic illustration of the crystal structures of (a) λ - Ti_3O_5 and (b) β - Ti_3O_5 .

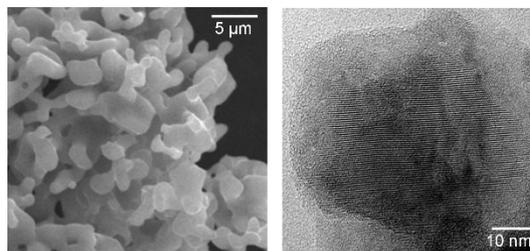


Fig.3 SEM image of λ - Ti_3O_5 and TEM image of nanocrystals within flake-like λ - Ti_3O_5 . Reproduced from ref. 13, copyright 2010 Springer Nature.

集体であることを示していた。フレック状 λ - Ti_3O_5 について PXRD 測定を行うと、室温で観測されていた λ - Ti_3O_5 であることを示す $2\ 0\ -3$ および $2\ 0\ 3$ の回折ピークが、試料を加熱すると α - Ti_3O_5 を示す一本の $0\ 2\ 3$ ピークに連続的に変化した (Fig.4)。また、試料を $367\text{ }^\circ\text{C}$ (640 K) まで加熱した後に室温まで冷却すると、 α - Ti_3O_5 は λ - Ti_3O_5 に戻っていた。

Fig.5 に、フレック状 λ - Ti_3O_5 と λ - Ti_3O_5 バルク体の磁化率 (χ) 対温度 (T) 曲線を示す。測定した全温度範囲を通して、 λ - Ti_3O_5 の χ 値は Ti 原子あたり約 $2 \times 10^{-4}\text{ emu}$ で一定であり、これは、金属伝導によるパウリ常磁性であることを示していた。また、 λ - Ti_3O_5 の三つの Ti サイトの価数を、価数と結合長の関係を用いて推定すると、Ti(1), Ti(2), および Ti(3) の価数は $+3.37$, $+3.20$, および $+3.53$ と見積もられた。これらの値は $Ti^{(10/3)+}$ の価数に近く、 λ - Ti_3O_5 が金属伝導体であることを支持していた。一方、 β - Ti_3O_5 における価数は Ti(1) が $+3.00$, Ti(2) が $+3.79$, Ti(3) が $+3.32$ であり、電荷局在系であることが示唆され、すなわち β - Ti_3O_5 が半導体であることを支持していた。

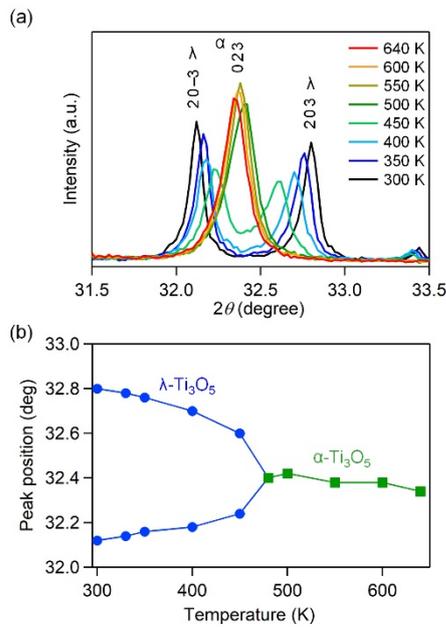


Fig.4 (a) Temperature dependence of the XRD pattern in 31.5–33.5° for flake-form Ti₃O₅. The diffraction peaks of λ-Ti₃O₅ 2 0 – 3 and 2 0 3 continuously transitioned to peak for α-Ti₃O₅ of 0 2 3 with increasing temperature. (b) Peak position vs. temperature of the XRD pattern in the angle range of 32.0–33.0°. Blue circles indicate λ-Ti₃O₅ and green square indicate α-Ti₃O₅. Reproduced from ref. 13, copyright 2010 Springer Nature.

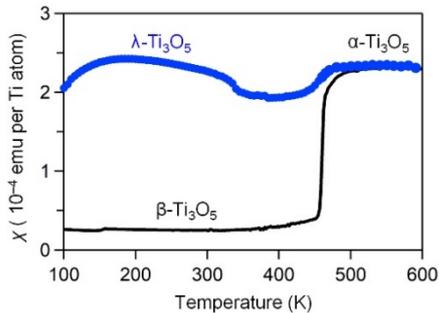


Fig.5 The χ vs. temperature illustrates the behavior of flake-form λ-Ti₃O₅ (blue circles) and single-crystal β-Ti₃O₅ (black line) under an external magnetic field of 0.5 T. Reproduced from ref. 13, copyright 2010 Springer Nature.

3. 圧力誘起相転移と蓄熱特性

室温でλ-Ti₃O₅に光を照射すると、可逆的にβ-Ti₃O₅に光誘起相転移することが報告されている。¹³⁾我々は光刺激でλ-Ti₃O₅がスイッチング特性を示すことに着目し、室温で、圧力印加がλ-Ti₃O₅に及ぼす影響を調べた。

3.1 圧力誘起相転移

ルチル型TiO₂を1117℃で水素雰囲気下にて還元焼成し、λ-Ti₃O₅を合成した。得られた試料は、約200×30×30 nmサイズのストライプ状のナノロッドから成るフレーク形状をしており、我々はこの試料をストライプ型λ-Ti₃O₅と名付けた。⁸⁾この試料の結晶構造の圧力(P)依存性を、PXRDを用いて調べた。**Fig.6(a)**は、大気圧(0.1 MPa)下でのPXRDパターンである。リートベルド解析により、相分率はλ-Ti₃O₅が80%、β-Ti₃O₅が20%であった。ペレット成型機を用いてλ-Ti₃O₅に一軸圧510 MPaを印加し、圧力解放後に

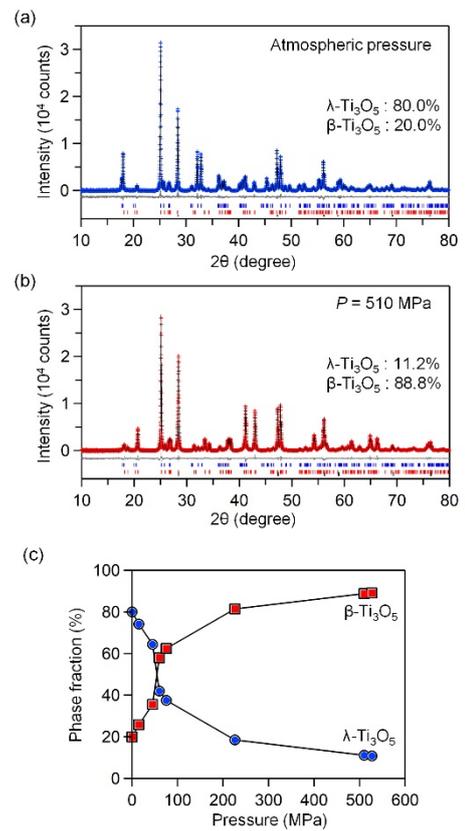


Fig.6 Pressure dependence of XRD patterns and Rietveld analyses. (a) XRD pattern at atmospheric pressure and (b) XRD pattern of the sample pressurized at 510 MPa. Cross plot in (a) and (b) are the observed patterns. Pattern line and gray line are the calculated and residual patterns, respectively. Blue (upper), red (middle), and black (lower) bars represent the calculated positions of the Bragg reflections of λ-Ti₃O₅, β-Ti₃O₅, and silicon standard, respectively. (c) Pressure evolution of phase fractions for λ-Ti₃O₅ (blue circle) and β-Ti₃O₅ (red square). Reproduced from ref. 8, copyright 2015 Springer Nature.

PXRDパターンを測定すると、λ-Ti₃O₅が減少しβ-Ti₃O₅が生成していた(**Fig.6(b)**)。**Fig.6(c)**は、同様に測定したλ-Ti₃O₅とβ-Ti₃O₅の相分率の圧力依存性である。λ-Ti₃O₅の50%がβ-Ti₃O₅に変換される圧力は、約60 MPaであった。また、圧力で生成されたβ-Ti₃O₅は、大気圧下で197℃(470 K)の熱処理を行うことで、λ-Ti₃O₅に戻ることが確認された。

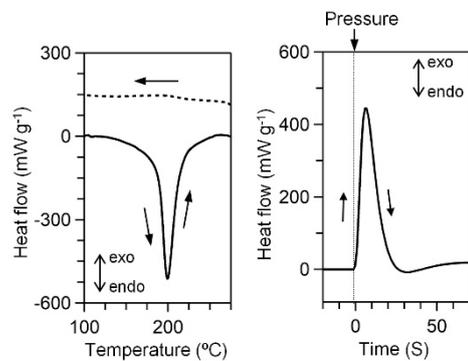


Fig.7 DSC charts of the pressure-produced β-Ti₃O₅ with increasing temperature and λ-Ti₃O₅ with decreasing temperature. Pressure-released heat energy accompanying the pressure-induced phase transition from λ-Ti₃O₅ to β-Ti₃O₅. Reproduced from ref. 8, copyright 2015 Springer Nature.

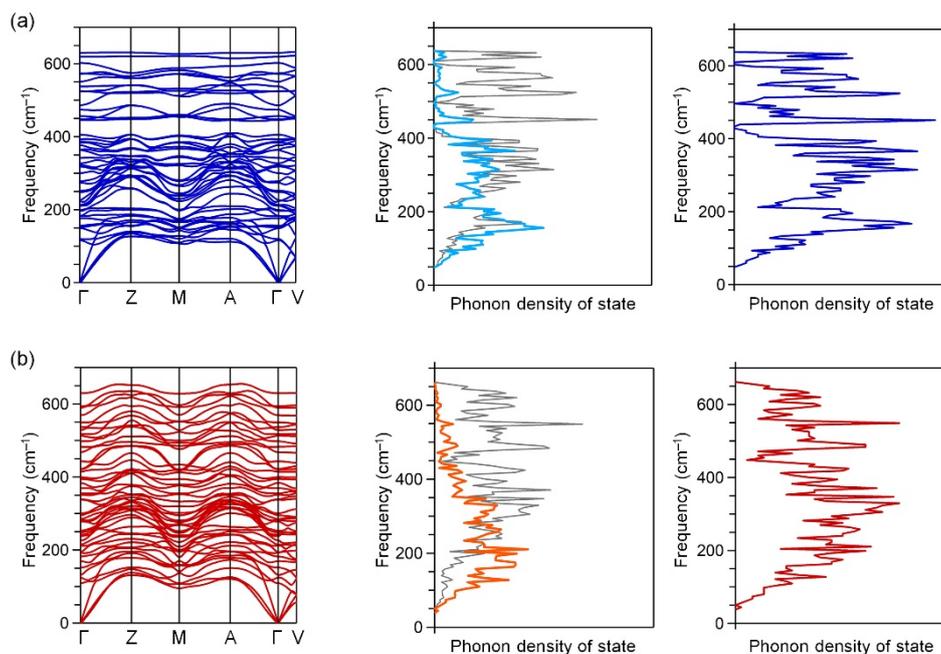


Fig.8 (a) Phonon dispersion (left) and phonon density of state (DOS) (right) for λ - Ti_3O_5 . For DOS, light blue bold line, and gray line and blue line indicate the contributions from phonons due to Ti, O, and the total phonon DOS, respectively. (b) Phonon dispersion (left) and phonon density of state (DOS) (right) for β - Ti_3O_5 . For DOS, orange bold line, and gray line and red line indicate the contributions from phonons due to Ti, O, and the total phonon DOS, respectively. Reproduced from ref. 8, copyright 2015 Springer Nature.

3.2 蓄熱エネルギーと圧力解放エネルギー

λ - Ti_3O_5 と β - Ti_3O_5 間の相転移における熱収支を調べるために、示差走査熱量測定 (DSC) を行った。圧力で生成した β - Ti_3O_5 を大気圧下で加熱し、 λ - Ti_3O_5 へ一次相転移するときの転移エンタルピー (ΔH) は、 190°C (463 K) において $230 \pm 20\text{ kJ L}^{-1}$ ($12 \pm 1\text{ kJ mol}^{-1}$) であった **Fig.7** (左)。

λ - Ti_3O_5 に転移した後、試料を室温まで冷却したが、冷却過程においてピークは観測されなかった。これは、 β - Ti_3O_5 を加熱して λ - Ti_3O_5 へ温度誘起相転移する過程で蓄積された熱エネルギーは、冷却しても外部に放出されることなく、室温まで保持されることを示していた。次に、圧力を印加したときのエネルギー放出量を計測するために、高圧 DSC ($\mu\text{DSC VII}$, SETARAM Instrumentation) を用いて測定を行った。試料に圧力をかけ、 λ - Ti_3O_5 から β - Ti_3O_5 への相転移が起こると、 $240 \pm 40\text{ kJ L}^{-1}$ の熱量の放出が観測された。これは蓄積されたエネルギーとほぼ同値であった **Fig.7** (右)。

3.3 メカニズム

圧力誘起相転移のメカニズムを理解するため、 λ - Ti_3O_5 と β - Ti_3O_5 について、第一原理フォノンモード計算を行った。**Fig.8** は、 λ - Ti_3O_5 および β - Ti_3O_5 の計算されたフォノン分散とフォノン状態密度 (phonon DOS) である。X 線結晶構造解析により、 λ - Ti_3O_5 と β - Ti_3O_5 の間の相転移では、Ti(3)周りの構造が変化することが分かっている。具体的には λ - Ti_3O_5 から β - Ti_3O_5 に転移すると、Ti(3)-O(5)結合が途切れ、Ti(3)-O(4)結合が形成される。計算されたフォノンの動きを一つ一つ確認すると、この転移に重要な役割を果たすフォノンモードは、 λ - Ti_3O_5 において、 445.8 cm^{-1} に現れていた。 445.8 cm^{-1} のフォノンモードは、Ti(3)はO(5)から離れてO(4)に向かって振動する (**Fig.9 (a)**)。一方で、 β - Ti_3O_5 から λ - Ti_3O_5 への相転移では、Ti(3)-O(4)結合が途切れ、Ti(3)-O(5)結合が再形成される。この転移に重要な役割を果たすフォノンモードは、 β - Ti_3O_5 において、 226.7 cm^{-1} に現れていた。

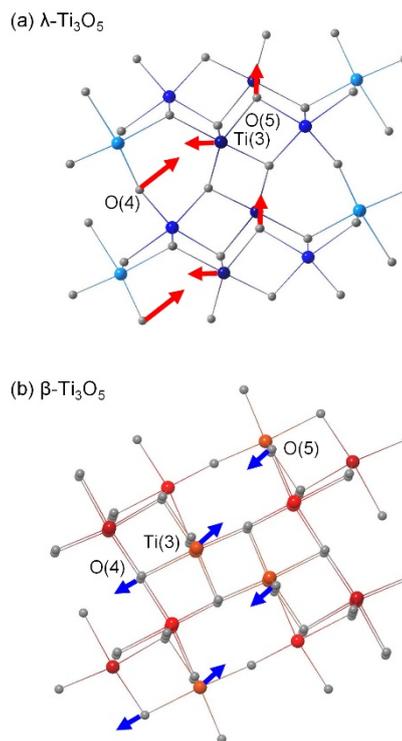


Fig.9 Schematic illustration of the phonon mode at 445.8 cm^{-1} for λ - Ti_3O_5 (a) and at 226.7 cm^{-1} for β - Ti_3O_5 (b). Arrows indicate the direction of the movement of the atoms. Reproduced from ref. 8, copyright 2015 Springer Nature.

226.7 cm^{-1} のフォノンモードは、Ti(3)はO(4)から離れてO(5)に向かって振動する (**Fig.9 (b)**)。

次に、 λ - Ti_3O_5 から β - Ti_3O_5 への圧力誘発相転移を熱力学の観点から理解するために、Slichter-Drickamer (SD) モデルという平均場理論式を用いて計算を行った。^{8,16)} このモ

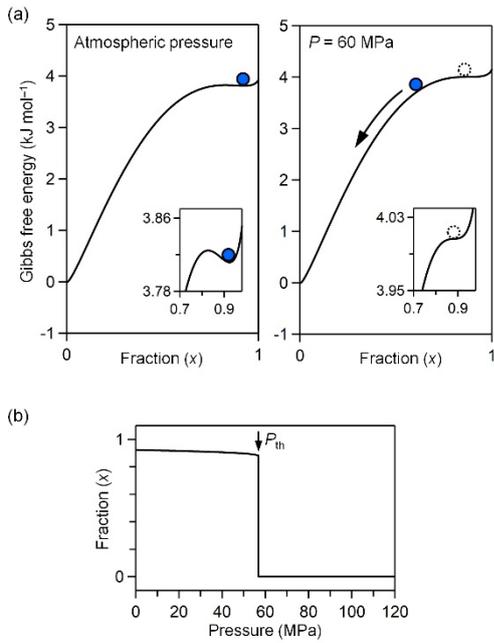


Fig.10 Mechanism of the pressure-induced phase transition based on a thermodynamic model. (a) Gibbs free energy (G) versus λ -Ti₃O₅ fraction (x) at room temperature (300 K) for atmospheric pressure (left) and 60 MPa (right). (b) Calculated x vs. pressure at room temperature (300 K) indicating P_{th} of 60 MPa. Reproduced from ref. 8, copyright 2015 Springer Nature.

デルでは、ギブス自由エネルギー (G) は、転移エンタルピー (ΔH)、転移エントロピー (ΔS)、および λ -Ti₃O₅ と β -Ti₃O₅ 相の間の相互作用パラメータ (γ) によって、次の式で定義される。

$$G = x(\Delta H) + \gamma x(1-x) + T\{R[x \ln x + (1-x)\ln(1-x)] - x(\Delta S)\} + G_{\beta}$$

ただし、 x は λ -Ti₃O₅ のモル分率に対応する Ti(1)^{3.3+}-Ti(2)^{3.3+}-Ti(3)^{3.3+} 電荷非局在化ユニットの割合、 G_{β} はエネルギーの基準値として用いている β -Ti₃O₅ のギブス自由エネルギー、 T は温度、 R は気体定数である。Fig.10 (a) は、計算された G vs. x 曲線を示している。大気圧 ($P = 0.1$ MPa) 下では、 λ -Ti₃O₅ と β -Ti₃O₅ の間の転移のエネルギーバリアが存在するため、試料は高温で形成された後も、室温で λ -Ti₃O₅ として安定して存在する (Fig.10 (a) (左))。一方、圧力がかかると、 G vs. x 曲線に影響が及ぶ。60 MPa の条件ではエネルギーバリアが存在しないため、 λ -Ti₃O₅ から β -Ti₃O₅ への圧力誘起相転移が起こる (Fig.10 (a) (右))。Fig.10 (b) は室温における x vs. P 曲線であり、圧力誘起相転移のしきい圧力値 (P_{th}) を示している。今回計算した SD モデルでは、圧力効果はエンタルピー変化の $P\Delta V$ 項 ($\Delta H = \Delta U + P\Delta V$) に起因している。因みに、フォノンモード計算によれば、60 MPa における $P\Delta V$ の圧力誘起変化は 0.19 kJ mol⁻¹ であり、これは内部エネルギー変化 (ΔU) の 1×10^{-3} kJ mol⁻¹ よりも 2 桁大きい。60 MPa における ΔS の圧力誘起変化は -0.067 J K⁻¹ mol⁻¹ と非常に僅かであり、 ΔS の圧力誘起変化による相転移挙動への影響は、無視できる程度に小さいと考えられる。

4. 蓄熱特性の制御

自動車やバスなどの車両は、エンジン内で燃料を燃焼させることで燃料の化学エネルギーを利用して動力を得てい

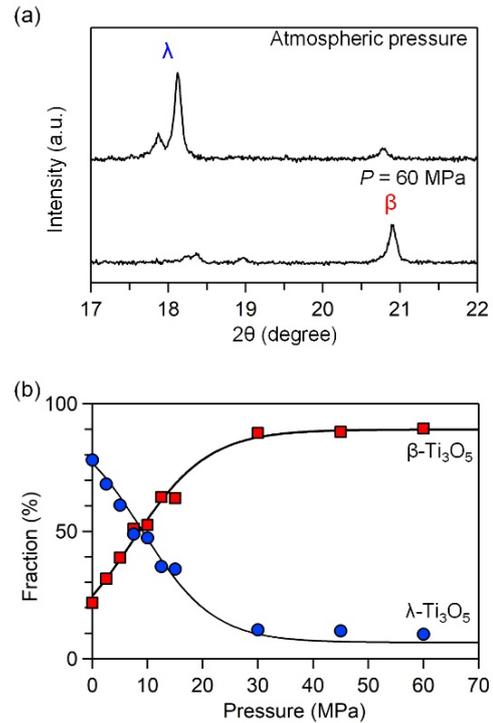


Fig.11 (a) XRD pattern of block-type Ti₃O₅ under atmospheric pressure (upper) and after pressure applying of 60 MPa (lower). (b) Phase fractions of block-type λ -Ti₃O₅ (blue circle) and β -Ti₃O₅ (red square) versus applied pressure. Reproduced from ref. 17, copyright 2019 Springer Nature.

るが、その多くは動力として使われず、熱エネルギーとして失われている。例えば、運転中に廃熱を蓄積し、エネルギーとして再利用できる技術が開発されれば、燃料消費の劇的な改善が期待される。しかし実際に蓄熱セラミックスを実用化するには、60 MPa という熱放出に必要な P_{th} をさらに低くする必要がある。また、190 °C という蓄熱温度も、さらに低くする必要がある。すなわち、蓄熱セラミックスが実際に世の中で役に立つためには、蓄熱特性を制御するための知見を得ることが必要不可欠である。

4.1 しきい圧力値の制御

我々はまず、材料の形状 (サイズ) が P_{th} に及ぼす影響を調べた。水素雰囲気下 1300 °C でルチル型 TiO₂ を還元焼成して得た λ -Ti₃O₅ は、400 nm 程度のブロック形状のナノ結晶からなる、フレーク状の焼結体であった。我々はこの材料を、ブロック型 λ -Ti₃O₅ と名付けた¹⁷⁾。ブロック型 λ -Ti₃O₅ の結晶構造の圧力依存性を調べた結果を、Fig.11 に示す。圧力が強くなると λ -Ti₃O₅ の相分率は減少し、 β -Ti₃O₅ の相分率は増加した。 λ -Ti₃O₅ の 50% が β -Ti₃O₅ に変換されるしきい圧力値 P_{th} は、7 MPa であった。この結果は、ストライプ型 λ -Ti₃O₅ とブロック型 λ -Ti₃O₅ の P_{th} を比較することで、材料の形状が P_{th} に影響を及ぼすことを示唆していた。次に、圧力誘起相転移における温度変化を視覚的に測定するために、ハンマーで試料を打ち、このときの様子を熱画像法を用いて観察した。初期の熱画像は青色で、開始温度は 26.8 °C であった。試料をハンマーで打った後、熱画像は白色、次に赤、オレンジ、黄、緑へと進み、最終的に青に戻った (Fig.12)。圧力を加えてから 67 ms 未満で白色の最高温度に到達し、このときの温度は 85.5 °C であった。この熱画像法の結果は、圧力を加えた瞬間に熱エネルギーが放出され、その後、温度が時間の経過とともに指数関数的に減少し、減衰時間が 1.7 秒であることを示していた。

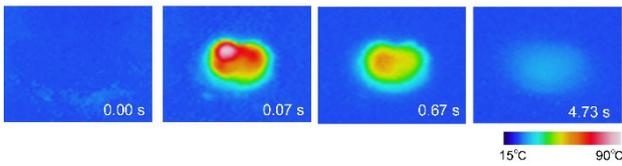


Fig.12 Time evolution of the thermographic image on applying pressure to block-type λ -Ti₃O₅. Snapshots taken from the thermogram of the sample on applying pressure as observed by thermography. Pressure is applied to the sample at $t = 0$. Reproduced from ref. 17, copyright 2019 Springer Nature.

4.2 蓄熱温度の制御

P_{th} の制御について前述したが、もう一つ重要な蓄熱特性として、蓄熱温度がある。 λ -Ti₃O₅は約 200 °Cで、 β -Ti₃O₅から λ -Ti₃O₅への相転移を通して、熱エネルギーを蓄積する。もし、この蓄熱温度を制御し低減できれば、蓄熱材料としての開発の可能性が大いに広がることになる。我々は、蓄熱特性を制御するには、金属置換法が有効だと考えた。下記に、Mg置換型の λ -Ti₃O₅ (λ -Mg_xTi_{3-x}O₅)について紹介する。

λ -Mg_xTi_{3-x}O₅は、ルチル型 TiO₂粒子をマグネシウムアセテート水溶液中に分散させ、アンモニア水溶液を滴下することで得た前駆体を、水素雰囲気下 1300 °Cで還元焼成し、フレーク形状の λ -Mg_xTi_{3-x}O₅ ($x = 0.015, 0.022, 0.043, 0.053$)として得た。¹⁸⁾ Mgの置換量が増えると、 λ -Ti₃O₅から β -Ti₃O₅への圧力誘起相転移における P_{th} が大きくなる傾向が確認された。圧力で生成した β -Ti₃O₅を加熱し、 λ -Ti₃O₅への相転移における熱収支をDSCを用いて測定したところ、178 °C ($x = 0.015$), 160 °C ($x = 0.022$), 108 °C ($x = 0.043$), および 80 °C ($x = 0.053$)で吸熱ピークが観測された(**Fig.13 (a)**)。 ΔH 値はそれぞれ、227 kJL⁻¹ ($x = 0.015$), 223 kJL⁻¹

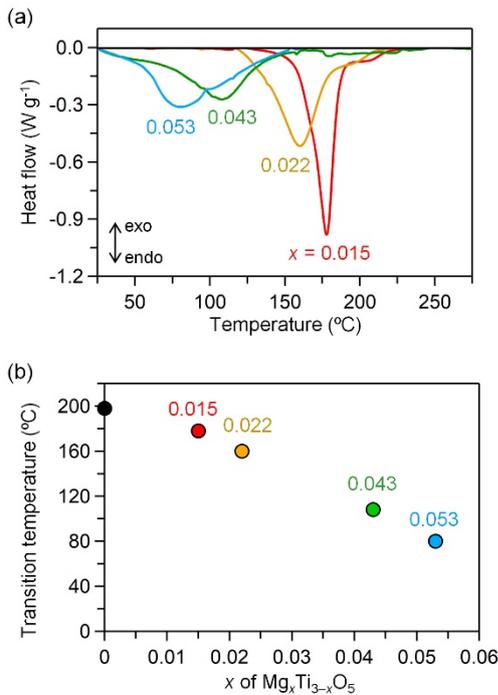


Fig.13 (a) DSC charts of λ -Mg_xTi_{3-x}O₅ for $x = 0.015$ (red), 0.022 (orange), 0.043 (green), and 0.053 (light blue) as the temperature increases. (b) x dependence of the transition temperature. Reproduced from ref. 18, copyright 2022 The Royal Society of Chemistry.

($x = 0.022$), 215 kJL⁻¹ ($x = 0.043$), および 216 kJL⁻¹ ($x = 0.053$)であった。Mgの置換により、蓄熱エネルギー量を維持しつつ、蓄熱温度が 200 °C ($x = 0$)から 80 °C ($x = 0.053$)まで低下したことを確認した(**Fig.13 (b)**)。この蓄積温度の低下は、結晶内の欠陥による相互作用パラメータの減少によって解釈される。¹⁸⁾

蓄熱温度の低下は、Sc置換された λ -Ti₃O₅でも実現されている。¹⁹⁾ Sc置換 λ -Ti₃O₅は 100 °Cを下回る 67 °Cで吸熱ピークを示しており、極めて低温域の排熱エネルギーの回収が期待される。第一原理計算によれば、蓄熱温度(= $\Delta H/\Delta S$)の低下は、Sc置換による ΔH 値の減少と解釈されている。

5. まとめと展望

本稿では、外部刺激応答型の蓄熱材料 λ -Ti₃O₅と、その金属置換材料について、物理特性と蓄熱特性に焦点をあてて解説した。 λ -Ti₃O₅は、 β -Ti₃O₅との相転移によって蓄えた熱エネルギーを長期間保存し、外部圧力を印加することで、希望のタイミングで蓄熱したエネルギーを放出できる材料である。第一章では、蓄熱セラミックスの発想に至る背景を説明した。第二章では、 λ -Ti₃O₅の発見と、その物理的特性を、特に λ -Ti₃O₅と β -Ti₃O₅の相転移に焦点を当てながら説明した。第三章では、 λ -Ti₃O₅から β -Ti₃O₅への圧力誘起相転移とメカニズムについて紹介した。第四章では、蓄熱特性を制御するためのアプローチを述べた。具体的には、試料サイズ(結晶子サイズ)を大きくすることで、熱放出に必要な圧力を 7 MPaまで低減させた。一方、TiをMg等で置換すると、蓄熱温度が低減することを示した。このような特殊な蓄熱特性を示す金属酸化物材料は、多岐にわたる応用の可能性を秘めている。例えば、 λ -Ti₃O₅をエンジンやマフラー近くの自動車部品に使えば、エンジン起動時の廃熱を回収(蓄熱)し、必要なときに自動車内部のシステムを加熱することができると考えられる。さらに、低い蓄熱温度をもつMg置換型 λ -Ti₃O₅は、発電所や工場等で発生する廃熱を回収し、再利用する材料として活躍が期待される。Sc置換型 λ -Ti₃O₅で実現された水の沸点以下で機能する蓄熱機能は、電力プラントのタービンの冷却水から熱エネルギーを回収可能と期待され、これは、海水温上昇を防ぐ上で重要な技術である。

λ -Ti₃O₅は、蓄熱特性以外にも、室温で可逆な光金属-半導体スイッチング特性や、電流誘起スイッチング特性を示す、多機能材料である。これらのスイッチング機能は、先進的な電子デバイスにとって魅力的な特性である。安価安全でありふれた元素から構成されている λ -Ti₃O₅材料の広範な可能性は、^{8,13,20-22)}多くの研究者を引きつけ、相転移メカニズムの詳細な検討、様々な合成方法の開発、新しい機能性の探索など、基礎学術的にも大いに注目を浴びている。

謝 辞

本研究は、JST「創発支援事業(課題番号: JPMJFR213Q)」, 科研費「基盤 A (課題番号: 20H00369)」, 東京大学低温科学研究センターの支援を受け、その一環として行われました。また、共同研究者の生井飛鳥氏(東京大学), 吉清まりえ氏(東京大学), 賈方達(東京大学)に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) C. W. King, A. S. Holman, and M. E. Webber, *Nat. Geosci.* **1**, 283–286 (2008).

- 2) M. D. Bartos and M. V. Chester, *Nat. Clim. Change* **5**, 748–752 (2015).
- 3) A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, and D. Buddhi, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **13**, 318–345 (2009).
- 4) M. Barrio, D. O. López, J. Ll. Tamarit, P. Negrier, and Y. Haget, *J. Solid State Chem.* **124**, 29–38 (1996).
- 5) I. Gur, K. Sawyer, and R. Prasher, *Science* **335**, 1454–1455 (2012).
- 6) M. K. Nahas and F. H. Constable, *Nature* **142**, 837–837 (1938).
- 7) K. S. Al-Jabri, A. W. Hago, A. S. Al-Nuaimi, and A. H. Al-Saidy, *Cem. Concr. Res.* **35**, 1472–1479 (2005).
- 8) H. Tokoro, M. Yoshikiyo, K. Imoto, A. Namai, T. Nasu, K. Nakagawa, N. Ozaki, F. Hakoe, K. Tanaka, K. Chiba, R. Makiura, K. Prassides, and S. Ohkoshi, *Nat. Commun.* **6**, 7037 (2015).
- 9) L. K. Keys and L. N. Mulay, *Phys. Rev.* **154**, 453–456 (1967).
- 10) R. F. Bartholomew and D. R. Frankl, *Phys. Rev.* **187**, 828–833 (1969).
- 11) L. N. Mulay and W. J. Danley, *J. Appl. Phys.* **41**, 877–879 (1970).
- 12) C. N. R. Rao, S. Ramdas, R. E. Loehman, and J. M. Honing, *J. Solid State Chem.* **3**, 83–88 (1971).
- 13) S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, and H. Tokoro, *Nat. Chem.* **2**, 539–545 (2010).
- 14) T. Nasu, H. Tokoro, K. Tanaka, F. Hakoe, A. Namai, and S. Ohkoshi, *Mater. Sci. Eng.* **54**, 012008/1–8 (2014).
- 15) Y. Araki, S. Ohkoshi, and H. Tokoro, *Mater. Today Energy* **18**, 100525/1–6 (2020).
- 16) C. P. Slichter and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **56**, 2142–2160 (1972).
- 17) S. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Nakagawa, M. Yoshikiyo, F. Jia, and A. Namai, *Sci. Rep.* **9**, 13203 (2019).
- 18) S. Ohkoshi, F. Jia, M. Yoshikiyo, K. Imoto, H. Tokoro, K. Nakagawa, Y. Maeno, A. Namai, R. Harada, K. Hattori, K. Kojima, K. Sugiura, and T. Sukanuma, *Mater. Adv.* **3**, 4824–4830 (2022).
- 19) Y. Nakamura, Y. Sakai, M. Azuma, and S. Ohkoshi, *Sci. Adv.* **6**, 5264 (2020).
- 20) S. Ohkoshi, M. Yoshikiyo, J. MacDougall, Y. Ikeda, and H. Tokoro, *Chem. Commun.* **59**, 7875–7886 (2023).
- 21) B. Yang, Z. Zhang, P. Liu, X. Fu, J. Wang, Y. Cao, R. Tang, X. Du, W. Chen, S. Li, H. Yan, Z. Li, X. Zhao, G. Qin, X.-Q. Chen, and L. Zuo, *Nature* **622**, 499–506 (2023).
- 22) C. Mariette, M. Lorenc, H. Cailleau, E. Collet, L. Guérin, A. Volte, E. Trzop, R. Bertoni, X. Dong, B. Lépine, O. Hernandez, E. Janod, L. Cario, V. Ta Phuoc, S. Ohkoshi, H. Tokoro, L. Patthey, A. Babic, I. Usov, D. Ozerov, L. Sala, S. Ebner, P. Böhler, A. Keller, A. Oggenfuss, T. Zmofing, S. Redford, S. Vetter, R. Follath, P. Juranic, A. Schreiber, P. Beaud, V. Esposito, Y. Deng, G. Ingold, M. Chergui, G. F. Mancini, R. Mankowsky, C. Svetina, S. Zerdane, A. Mozzanica, A. Bosak, M. Wulff, M. Levantino, H. Lemke, and M. Cammarata, *Nat. Commun.* **12**, 1239 (2021).



所 裕子 *責任著者
Hiroko Tokoro
E-mail: tokoro@ims.tsukuba.ac.jp



大越 慎一
Shin-ichi Ohkoshi
E-mail: ohkoshi@chem.s.u-tokyo.ac.jp