



新しい準安定酸化チタン

多彩な機能と合成法

吉松公平 Kohei YOSHIMATSU

無機材料化学では、個々の構成元素の特性を背景に所望の物質設計を行っている。機能を追求した結果、その組成が非常に複雑となることも多い。そのような複雑な組成を持つ物質とは異なり、本稿ではよく知られた二元系酸化物である酸化チタンの新しい一面について取り上げる。λ相 Ti₃O₅ が示す相転移を活用した多彩な機能と準安定相を安定化する合成法に関して、近年の研究を紹介する。

はじめに

二酸化チタン (TiO₂) が光触媒効果や超親水性を示し、自己浄化機能を利用してガラス窓やビルの外壁に使われていることは本誌読者ならご存知であろう。ほかにも色素増感太陽電池、透明導電体、希薄磁性半導体への応用が試みられている。これらの用途は、TiO₂ が示す優れた特性に起因するが、安価で人体に安全な材料の点もプラスに働いている。

酸化チタンには、TiO₂ 以外にも様々なチタン：酸素組成を持つ物質が存在する。これらは d 電子による電気伝導や可視光吸収など TiO₂ にはない機能を示す。中でも近年、Ti₃O₅ の組成を持つ準安定な酸化チタンが多彩な相転移を示すことから注目されている。本稿では、Ti₃O₅ が示す機能と合成法について紹介する。

λ相 Ti₃O₅ が示す相転移

Ti₃O₅ は α, β, γ, δ, λ 相の 5 つの結晶多形を持つ。その中で λ 相 Ti₃O₅ は 2010 年に初めて報告され、「新しい酸化チタン」といえる¹⁾。λ 相 Ti₃O₅ の特徴は、外場刺激による多彩な相転移の発現にある。この相転移には λ 相のほかに α 相と β 相が関係し、

よしまつ・こうへい

東北大学多元物質科学研究所 講師

【経歴】2012年東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻博士課程修了。博士(工学)。同年4月日本学術振興会特別研究員(PD)。13年4月東京工業大学助教。18年10月より現職。【専門】遷移金属酸化物薄膜の合成と電子・磁気機能の開拓および放射光を用いた薄膜の構造解析・電子分光・磁気状態の計測など。【趣味】ゴルフ。

E-mail: kohei.yoshimatsu.c6@tohoku.ac.jp



・α相は高温 (>~450 K) の最安定相

・β相は室温の最安定相

・λ相は室温の準安定相

である。準安定な λ 相 Ti₃O₅ では、

1. 温度 (転移温度~450 K) による α 相への相転移
2. パルス可視光照射による β 相との可逆相転移
3. 圧力と熱や電流の印加による β 相との可逆相転移が報告され、中でも 2. の光誘起相転移が注目されている^{1,2)}。室温で光誘起相転移を示す酸化物は非常に珍しく、書き換え可能な光学メディア (CD, DVD, Blu-ray など) への応用が期待されている。現在これら光学メディアにはカルコゲナイド系の材料が用いられており、原料コストや安全性からも代替は有意義である。

λ 相 Ti₃O₅ は基礎と応用研究の両面で興味深い物質であるものの、室温準安定相のために物質合成が障害となり、実験研究が限られてきた。しかし近年、様々な工夫により、初報のナノ結晶に加えバルク体や薄膜合成が報告されている。そこで、読者が持つ各自の技術で本物質の研究に取り組めるよう、準安定な λ 相 Ti₃O₅ の合成法をまとめて紹介する。

λ相 Ti₃O₅ の合成法

準安定な λ 相 Ti₃O₅ では、これまで以下の 3 つの安定化が試みられている (図 1)。

- ① ナノサイズによる安定化
- ② 化学置換による安定化
- ③ 薄膜による安定化

各方法の概要と利点・欠点を示す。

- ① ナノサイズによる安定化^{1,2)}では、逆ミセル法とゾ

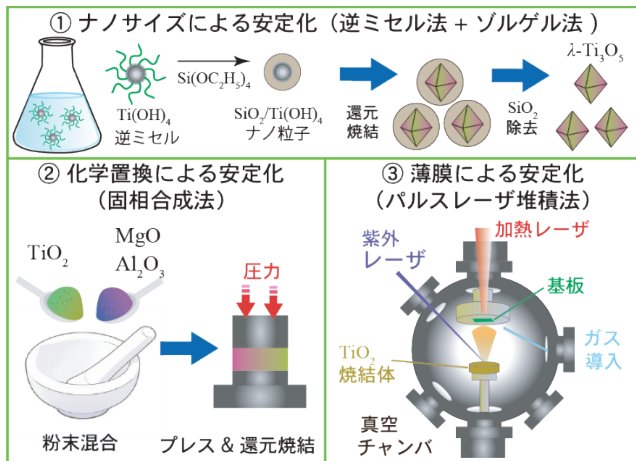


図1 λ相Ti₃O₅の合成法

ゾルゲル法の組み合わせが用いられている。まず、逆ミセル法により界面活性剤で覆われた水酸化チタンTi(OH)₄ナノ粒子を前駆体として形成する。次に、オルトケイ酸テトラエチル[Si(OC₂H₅)₄]を加えたゾルゲル法で、ナノ粒子をSiO₂で被覆する。その後、ナノ粒子を高温還元焼結すると、SiO₂被覆されたλ相Ti₃O₅ナノ結晶が生成される。SiO₂被覆は焼結時の結晶肥大化を抑制し、ナノサイズ化により準安定相が安定化される。本手法では元素置換せずλ相Ti₃O₅が合成できる利点があるが、試料サイズはナノに限定され、強塩基によるSiO₂被覆除去の後工程が必要になる。

②化学置換による安定化^{3,4)}では、AlやMg元素が用いられる。この方法では、原料粉末の混合・プレス・焼結を経る通常の固相合成法が適用可能である。置換元素によりλ相Ti₃O₅が形成する組成領域が異なり、Mg_xTi_{3-x}O₅では0.06 ≤ x ≤ 0.12程度と報告されている³⁾。一方、Al_yTi_{3-y}O₅では0.15 ≤ y ≤ 0.50と、最低置換量はMgよりも多いものの、広い組成領域でλ相Ti₃O₅が形成する⁴⁾。化学置換では適切な元素選択で、λ相が熱力学的に安定となりバルク単結晶も得られている。しかし、熱力学的に安定なλ相Ti₃O₅で準安定状態に起因する相転移が発現するのか？という懸念もある。

③薄膜による安定化^{5,6)}では、パルスレーザー堆積法(PLD法)が用いられている。PLD法は物理気相堆積法の1つで、酸化物を中心に高品質な単結晶薄膜が合

成できる。真空チャンバ中に置かれたTiO₂焼結体に高密度の紫外レーザーを照射し、昇華した原料を基板に蒸着することでλ相Ti₃O₅薄膜が得られる。基板にλ相Ti₃O₅のb軸長と格子定数が近いLaAlO₃の(110)面を用いることで、基板応力により準安定相が安定化される。既報⁵⁾では②の化学置換と組み合わせ、基板にMgTi₂O₅シード層を堆積後、λ相Ti₃O₅薄膜を成長している。本手法では元素置換なしに、ミリサイズの薄膜が成長する利点がある。また、薄膜では透過率や微細加工といったナノ結晶やバルク体では困難な測定・デバイス化も可能である。一方で、真空・レーザー・単結晶基板を使う高価なプロセスは実用化には向かない。

筆者のグループでもPLD法を用いた薄膜合成に取り組んでおり、超高温合成によりλ相Ti₃O₅薄膜の基板上への直接成長を実現している⁶⁾。温度や光刺激によるλ相Ti₃O₅薄膜の相転移発現から、ナノ結晶では困難な相転移に伴う物性変化の定量解析を進めている。

おわりに

本稿では、新しい準安定酸化チタンλ相Ti₃O₅の多彩な機能と合成法について紹介した。本物質は発見から10年経つが、いまだ合成法探索や物性解明の研究段階にある。今回紹介した3つの合成法には一長一短あり、用途により最適な手法を選択すべきだろう。λ相Ti₃O₅には原料が安全で安価な利点もある。持続可能な社会を実現する新しい材料として、今後の基礎・応用研究の進展を期待したい。

- 1) S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 539.
- 2) H. Tokoro, M. Yoshikiyo, K. Imoto, A. Namai, T. Nasu, K. Nakagawa, N. Ozaki, F. Hakoe, K. Tanaka, K. Chiba, R. Makiura, K. Prassides, S. Ohkoshi, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7037.
- 3) M. Wang, W. Huang, Z. Shen, J. Gao, Y. Shi, T. Lu, Q. Shi, *J. Alloys Compd.* **2019**, 774, 1189.
- 4) R. Takahama, T. Ishii, D. Indo, M. Arizono, C. Terakura, Y. Tokura, N. Takeshita, M. Noda, H. Kuwahara, T. Saiki, T. Katsufuji, R. Kajimoto, T. Okuda, *Phys. Rev. Mater.* **2020**, 4, 074401.
- 5) H. Chen, Y. Hirose, K. Nakagawa, K. Imoto, S. Ohkoshi, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **2020**, 116, 201904.
- 6) K. Yoshimatsu, H. Kumigashira, *Cryst. Growth Des.* **2022**, 22, 703.