受賞記念講演：平成17年度技術進歩賞

メタロサーミックリダクション法によるホウ化物系硬質ナノセラミックス粒子の創製とチタニアの高機能化に関する研究

大久保貴広^{☆1}, 酒井 秀樹^{☆1,2}, 阿部 正彦^{☆1,2}, 西山 勝廣^{☆1,3}^{☆1} 東京理科大学総合研究機構研究部, 〒278-8510 野田市山崎 2641.^{☆2} 東京理科大学大学院理工学研究科, 〒278-8510 野田市山崎 2641.^{☆3} 諏訪東京理科大学システム工学部, 〒391-0292 茅野市豊平 5000-1.

Preparation of Hard Nanoceramics of Borides and Functionalization of Titania by Metallothermic Reduction Method

Takahiro Ohkubo^{☆1}, Hideki Sakai^{☆1,2}, Masahiko Abe^{☆1,2} and Katsuhiro Nishiyama^{☆1,3}^{☆1} Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda 278-8510, Japan.^{☆2} Graduate School of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda 278-8510, Japan.^{☆3} Faculty of Systems Engineering, Tokyo University of Science, Suwa, 5000-1 Toyohira, Chino 391-0292, Japan.

Received December 15, 2006

SYNOPSIS

Fine particles of TiB_2 , ZrB_2 , and HfB_2 were prepared by metallothermic reduction (MTR) of their oxides with Mg. As a result, we found that theory of function-building fine particle preparation was able to be applied to synthesize nano-atomized fine particles of borides. ZrB_2 can also be obtained directly from mixture of ZrSiO_4 , B_2O_3 , and Mg by MTR method. This sample has no borides such as silicon boride except for ZrB_2 . Therefore, this result shows the possibility to obtain ZrB_2 easily from natural source. On the other hand, B doped TiO_2 samples were prepared by the calcination of TiB_2 in the air condition and MTR method. As a result, we could effectively dope B atoms to TiO_2 samples by this method. These samples also show the photocatalytic activity for the oxidation of 2-propanol even under the visible-light irradiation.

KEY WORDS

metallothermic reduction, function-building fine particle preparation, photocatalyst

1 緒 言

IV族元素(Ti, Zr, Hf)のホウ化物の硬度や耐熱性は極めて優れている¹⁻⁵⁾. いずれの場合も酸化物にはない優れた特徴を有しており, 高温材料あるいは耐摩耗材料としての利用が期待されている⁶⁾. しかしながら, 現状における利用分野は限定的で, 今後の更なる需要拡大に答えるためには超微粒子状ホウ化物の製造技術の確立が不可欠であると考えられる. 現存する TiB_2 の製造法として, 炭素や金属による還元法が主流であるが, 得られる粒子の多くは, 平均粒子径が3~12 μm であり, 最大粒子径が15~30 μm の範囲にある極めて大きいものである⁷⁻¹³⁾. さらに, ボールミル, アルトライター, 振動ミルなどの機械的粉碎によって微細化が試みられているが, 微細化の限界としては1~2 μm 程度であり, また粉碎過程における不純物の混入も避けられないのが現状である¹⁴⁾.

これまでに, 我々はMg粉末を還元剤として用いたメタロサーミックリダクション(metallothermic reduction; MTR)法により, サブミクロンサイズの TiB_2 の調製が可能であることを報告した¹⁵⁾. 特に, 廃塗料中に含まれる TiO_2 を原料にした場

合でも, 純物質である TiO_2 を用いた場合と同様に, 約600 $^{\circ}\text{C}$ という比較的低温条件下でさえも TiB_2 が得られることを報告した. このMTR法の特徴として, 粉碎行程が全く不要であること, 調製時間が短いこと, 高純度の試料が得られることなどが挙げられる.

一方, 出発原料である TiO_2 は光を照射することで環境汚染物質を分解することが可能な光触媒材料として近年注目を浴びている. しかしながら, 400 nm以下の波長を有する紫外光の照射により光触媒活性を発現するため, 太陽光, 室内灯照射下での応用が困難であった. これまでに可視光照射下で光触媒活性を発現する光触媒や, 紫外光に対する感度を高めて光触媒活性を向上させる研究が盛んに行われてきた. しかし, これまでに報告されている異種元素, 例えば窒素をドープした TiO_2 光触媒の可視光活性は, 実用上望まれている光触媒活性にはまだ達していない¹⁶⁻¹⁸⁾. そのため, 異種元素をドープした TiO_2 についての研究が以前にも増して行われおり¹⁹⁻²⁶⁾, 近年, CドープやSドープについての検討から, 可視光照射下で光触媒活性が発現することが報告されている.

これらの系が光触媒活性を示す理由については未解明であるが、ドーピングによってバンド構造が改善されるためと考えられている。また、C ドープやS ドープ以外にも種々の手法による可視光応答型光触媒の研究が行われている²⁷⁻³⁸⁾。

本研究では、MTR 法によるIV 族ホウ化物粒子の微細化に及ぼす諸条件を機能構築微粒子の理論³⁹⁾に基づいて検討した^{40,41)}。更に、純粋なホウ化物の創製だけでなく、MTR 法を用いたホウ素ドープ型TiO₂の創製を試み、その光触媒活性性能を検討した⁴²⁾。

2 実 験

2.1 試料

チタン源として、ルチル型TiO₂ (和光純薬工業㈱, 平均粒子径250 nm), アナターゼ型TiO₂ (添川理化学㈱, 平均粒子径250 nm), 光触媒用アナターゼ型TiO₂ (石原産業㈱ST-01, 一次粒子径10 nm以下)を用いた。また、ジルコニア源及びハフニウム源としては、ZrO₂ (和光純薬工業㈱, 平均粒子径250 nm), ZrSiO₄ (旭硝子セラミックス㈱), HfO₂ (高純度化学研究所, 平均粒子径2 μm)を用いた。

還元剤として、Mg (添川理化学㈱, 粒子径~100 mesh)を、ホウ素源としてB₂O₃ (添川理化学㈱, 粒子径40~60 mesh)を用いた。また、反応緩和剤としてMgO (添川理化学㈱, 平均粒子径200 nm)を用いた。

2.2 Ti, Zr, 及び Hf ホウ化物の創製

原料粉の混合・分散は、超合金製(WC-6%Co)のポットおよびボールを用いた遊星遠心ボールミルにて行った。ポットは内径60 mm, 深さ60 mm, 内容積240 ml (ボール容積40 ml)である。一回に混合する粉末量を20 g (予備実験により予め求めておいた最適値)とし、トルエン40 mlを加え、回転数約180 rpmにて2 h混合した。

混合後のトルエンペーストを蒸発皿に移し、加熱・乾燥させた後、さらに減圧乾燥させた。それぞれの粉末の混合比は、TiO₂ 1 に対し、B₂O₃ 1, Mg 5 (モル比)とし、必要に応じて反応緩和剤であるMgOをTiO₂と等量添加した。本研究では、オーダードミクスチャーの理論に基づいて、2種類の混合法を検討した。詳細は既報⁴⁰⁾に譲るとして、その概略は下記の通りである。

- ・反応効率を上げる目的で出発物質を還元剤(Mg)とボールミル混合で良く接触させておき、Mg 粒子上にTiO₂をコーティングした構築微粒子を調製した。本報告ではこの混合法による試料を構築微粒子I (OM-I)と呼ぶ。
- ・あらかじめ出発原料をMgO粒子と混合しておきながら一次粒子に近い状態までに分散させておく。次に、得られる混合粉を用いてMg 粒子を被覆し、さらにB₂O₃粉末を単純混合してから試料に供することにした。なお、本報告において、この混合法による試料を構築微粒子II (OM-II)と呼ぶ。

上述の通り調製した原料粉が入った黒鉛製反応ポートを、内径70 mm, 長さ2,000 mmのステンレス鋼製反応管に挿入する。まず上記ポートを高温にさらされないように反応管の端

に置き、反応炉を加熱してからAr (流量1 l/min)を注入して炉内の雰囲気置換させた。一定温度に達した後、試料の入ったポートを反応管中央部に移動させた。高温下に1時間置いた後、ポートを冷却部に移動させ、十分に冷やした後、ポートを反応管から取り出した。反応管内の温度は、反応管に接した熱電対によって測定した。

得られた焼成物を反応ポートより取り出し、焼成物25 gを1 N塩酸(または1 N硝酸)500 mlで1 h煮沸処理を行った後、ガラス繊維フィルター(Wattman社, GF/B)でろ過し、残った固形物を精製水およびエタノールで洗浄し、最後に蒸発皿へ移して加熱・乾燥させた。

また、得られたホウ化物がフィルターでとりきれないほど微細な場合には遠心分離を行った。酸処理後の溶液を容器に入れ、2500 rpm, 30 minの条件で分離させた後デカンテーションを行い、さらに精製水による洗浄、分離操作を2回行った。最後にエタノールで同様に洗浄を行い、得られた残渣を加熱・乾燥させた。

2.3 B ドープによるTiO₂の高機能化

・TiB₂の酸化反応によるB ドープ型TiO₂の調製

出発原料であるTiB₂には和光純薬工業製(粒子径1~2 μm)を使用した。TiB₂を磁製皿にとり、空气中で昇温速度5 °C/minにて500 °Cまで加熱し、その状態を24時間保持し焼成した。焼成後の試料から副生成物のB₂O₃を除去するため、精製水による洗浄を十分に行った。

・MTR 法によるB ドープ型TiO₂の調製

TiO₂の原料にST-01を用いた。還元剤にはMgを使用し、B源にはB₂O₃を使用した。まず、TiO₂とMgをWC製の遊星型ボールミルを使用し、湿式にて回転数180 rpmで2時間混合した。乾燥後、B₂O₃を添加し混合粉とした。ここで、混合比はモル比でTiO₂:Mg:B₂O₃=25:1:5とした。得られた混合粉を管状の焼成炉を用いて600 °C, 1時間、アルゴン雰囲気中で焼成反応させた。焼成後の試料を水で十分洗浄し、1 N塩酸で1時間煮沸することで精製した。

2.4 試料の評価

得られた試料は、X線回折(XRD)法による構造解析、動的光散乱(DLS)法による粒子径分布解析、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)観察、紫外・可視拡散反射スペクトル(UV-Vis)測定などにより評価をした。測定条件等は以下の通りである。

XRD: CuKα (40 kV, 25 mA) (㈱リガク RINT-1100)

DLS: (Particle Sizing Systems Co.NICOMP 380ZLS)

測定試料は0.22 μmのフィルターを通した精製水で任意の濃度に希釈し、超音波にて分散させたものを使用した。

SEM: (日立製作所㈱ S-510)

TEM: (日本電子㈱ JEM-1200EX)

UV-Vis: (日立計測器㈱ U-3310)

2.5 光触媒活性

得られた粒子の紫外光および可視光(>440 nm)照射下での

光触媒活性を2-プロパノールの酸化反応を用いて検討した。紫外光照射条件は、水銀-キセノンランプを使用し、光強度は 0.5 mW/cm^2 とした。可視光照射に関しては、UVカットフィルターを用いて波長 440 nm 以下の光を除き光強度は 5 mW/cm^2 とした。試料を内径 7.7 cm のシャーレに均一に分散させ、 300 ml の石英セルに入れた。反応基質である2-プロパノールの初期濃度を 530 ppm とし、石英セルに注入した。2-プロパノールが吸着平衡に到達した後、光の照射を行いガスクロマトグラフィーにより反応物である2-プロパノールと生成物であるアセトンの濃度を測定した。

3 結果および考察

3.1 ホウ化物系ナノセラミックス

3.1.1 TiB_2

TiO_2 を出発原料とし、そのOM-Iを種々の温度で焼成した。

Fig.1 (a) に示す OM-I 焼成物の XRD 測定結果より、 550°C までは原料である TiO_2 や Mg のピークが確認でき、反応が進行していないことが分かる。 600°C 焼成物の場合、目的物である TiB_2 および MgO のピークが確認され、反応が十分に進行したことが分かる。一方、OM-II の場合の場合も同様に、Fig.1 (b) に示す通り 600°C で焼成した場合に目的物のピークを確認できた。以上より、OM-I、OM-II 共に TiB_2 創製のための最適焼成温度を 600°C とした。

Fig.2 に DLS の解析結果より求めた各試料の粒子径分布を示す。(a) に示す OM-I の場合、 250 nm 付近および $1 \mu\text{m}$ 付近の二つのピークが認められた。 250 nm のピークは原料である TiO_2 の一次粒子径に類似しており、 TiO_2 が一次粒子の大きさを保ったまま TiB_2 になったものと考えられる。したがって、生成する TiB_2 の一次粒子径は、用いる TiO_2 の粒子径に依存するものと考えられる。また、 $1 \mu\text{m}$ のピークについては粗

Fig.1 Powder XRD patterns of calcined (a) OM-I and (b) OM-II of TiO_2 .

Fig.2 Particle-size distributions of calcined (a) OM-I and (b) OM-II of TiO_2 .

大粒子もしくは小粒子の凝集物によるものであると考えられる。OM-Iの場合、 TiO_2 同士が接触しているために還元時に凝集を起こしやすい状態となっているため、マイクロオーダーの粗大粒子が多数生じたものと考えられる。一方、(b)に示すOM-IIの場合、反応緩和剤によるプレブレンドを行ったにもかかわらず、OM-Iの場合と同様に2つのピークが認められたが、最大ピークが600 nm程度にまで減少している。これは、 TiO_2 と MgO の混合が不完全であったため、一次粒子径まで完全に分散されない部分が生じて TiB_2 が生成するときに凝集したものと思われる。以上より、OM-IIを600°Cで焼成することにより、微細な TiB_2 を調製できることが分かった。

OM-IおよびIIより得られた TiB_2 試料のSEM観察結果をFig.3に示す。(a)に示すOM-Iの場合、粒子の形状は六角板状もしくはサイコロ状であり、平滑な表面を有していることが分かった。一方、(b)に示すOM-IIの場合、粒子径が100~500 nmであり、明らかに前者よりも微細であった。また、粒子表面に凹凸が多く、OM-Iとは異なった形状を有していた。

このように混合法により生成した TiB_2 の粒子径や形状が異なるのは、 MgO の添加の有無によるものであると考えられる。

OM-IIの場合、プレブレンドにより TiO_2 を分散・隔離することで生成する TiB_2 の粗大化を防ぎ、また、反応時にTiの周りに MgO が存在することにより、生成した TiB_2 の自由な結晶成長を阻害したため表面の凹凸が大きくなったものと考えられる。これらのことから、混合法を選択することにより、粒子径だけでなく粒子形状もコントロールできることが分かった。

次に、目的物である TiB_2 の粒子径が、原料として用いる TiO_2 の粒子径に依存するかどうかを検討するために、より微細な粒子径を有するST-01を用いた。なお、これまでの結果を考慮してOM-IIと同様の条件により調製することにした。

まず、焼成温度をXRDにより検討した結果、550°Cの焼成物中に TiB_2 に起因するピークが認められた。粒子径250 nmの TiO_2 を用いた場合の TiB_2 の生成温度は600°Cであったので、原料の TiO_2 が微細化されることにより約50°C低温にシフトすることが分かった。これは、粒子が微細化されることにより還元されやすくなった上に、Bの拡散が容易となったためであると考えられる。

得られた TiB_2 の粒子径分布をDLSの結果から求めた。Fig.4から明らかなように、通常の TiO_2 では生成しない極めて超微

Fig.3 SEM images of TiB_2 synthesized from (a) OM-I and (b) OM-II of TiO_2 .

Fig.4 Precursor dependence of particle size for TiB_2 .

細な粒子(粒子径 100 nm 以下)のピークが確認できた。したがって、出発原料である TiO_2 の粒子径を小さくすると、生成する TiB_2 はナノオーダーにまで微細化されることが分かった。

ST-01 を用いて調製した TiB_2 のTEM観察結果をFig.5に示す。TEM像から明らかなように、粒子径 100 nm 以下の TiB_2 が多数凝集している様子が観察された。さらに拡大して観察を行った結果、粒子の大きさは約 50 nm であることが分かった。この結果は、粒度分布測定結果とよく一致している。ここで、得られた TiB_2 粒子は円形で非常に薄い形状をしており、OM-II から得られる TiB_2 の場合と大きく異なっている。これは、生成した TiB_2 の粒子径が MgO よりもかなり微細であり、 TiB_2 の生成時に周囲の空間的な制約を受けなかったためであるものと考えられる。

3.1.2 ZrB_2

まず、 ZrO_2 を出発原料として、OM-IおよびOM-IIの違いについて検討した。OM-Iに関して、XRD測定結果から、700℃

Fig.5 TEM image of TiB_2 synthesized from ST-01.

まではピークに変化はなく、750℃以上でホウ化物が生成していることがわかった。一方、OM-IIの場合においても同様に、750℃付近より ZrB_2 に起因するピークが現れている。これらの結果より、反応緩和剤の有無にかかわらず、750℃でホウ化物が生成することがわかった。同族のTiの時と比べて、ホウ化物生成温度は150℃ほど高温であったが、生成するホウ化物は同じ二ホウ化物であった。

OM-IIより得られたホウ化物の一次粒子径は、原料に用いた ZrO_2 の一次粒子径とおおよそ一致していた。更に、OM-IIの方がOM-Iよりも粒子径が小さくなった。これらの傾向は TiB_2 の場合と一致する。即ち、混合法を変えることにより得られる ZrB_2 の粒子径をコントロールできることがわかった。

OM-I及びOM-IIにより調製した ZrB_2 のTEM像をFig.6に示す。この結果より、(a)に示すOM-Iからの ZrB_2 ではサブミクロンから数マイクロの粒子を観察することができた。これはDLSによる粒子径測定結果とよく一致している。また、観察された粒子の形状は六角形であり、重なり合った粒子の向こう側が透けて見えていることから非常に薄い形状を有していることがわかる。一方、(b)に示すOM-IIより得られた ZrB_2 では、多数の粒子が集まって菱形や六角形を形成している凝集体がいくつか見られた。凝集体の大きさは粗大粒子とほぼ等しく、また拡大して観察したところ、個々の粒子の大きさは原料の ZrO_2 の大きさとほぼ一致していた。即ち、これらは凝集物ではなく、非常にポーラスな粗大粒子であると考えられる。このような粒子が生成した理由としては、反応により生成したホウ化物同士が凝集し、六角形や菱形といった結晶形に起因した形状を持つ粗大粒子を形成しようとしているところで、形成するホウ化物微粒子が不足した、もしくは急激に冷却され、単結晶になりきれなかったのではないかと考えられる。

一方、ジルコニウムの原料鉱石である ZrSiO_4 からのホウ化物の直接調製を試みた。原料粉の混合にはOM-Iを用いた。ケ

Fig.6 TEM images of ZrB_2 synthesized from (a) OM-I and (b) OM-II of ZrO_2 .

イ素にはは四ホウ化物, 六ホウ化物などが知られているが, 本法を用いて調製された際の組成が不明なため, 種々の混合比で調製を試みた。得られた焼成物のXRD測定結果をFig.7に示す。この結果より, ZrB_2 および MgO のピークのみが認められた。よって本手法によりケイ素のホウ化物は生成しないものと考えられる。焼成物のXRD測定結果は, ZrO_2 を原料として調製されたものと同じであり, ZrSiO_4 から ZrB_2 を直接調製できることがわかった。

3.1.3 HfB_2

HfO_2 をOM-Iに基づいて混合し, 種々の温度で焼成を行った。XRD測定結果より, 750°C 以上で HfB_2 が生成することがわかった。これは ZrO_2 のホウ化物生成温度と同一である。これより, 本法を用いて HfB_2 を 750°C 以上で調製できることがわかった。

3.2 異種元素ドーピングによる TiO_2 の高機能化

Nドーピングによる高機能化については, 既に報告した論文⁴³⁾に譲るとして, ここでは, Bドーピングによる高機能化についてまとめる。 TiB_2 を酸化させることにより調製した試料を(i), MTR法により調製した試料を(ii)とする。

まず, XRDによりそれぞれの構造を検討した。(i)の試料では原料粉である TiB_2 のピークが認められないことから, 試料

は完全に酸化されて TiO_2 が生成していることがわかった。 TiO_2 のピークはアナターゼ型とルチル型の両方を確認することができ, ピーク強度の比からアナターゼ型とルチル型が約3:7の混合粉であることがわかった。(ii)の試料では, 原料粉として使用した TiO_2 アナターゼ型と同様のXRDパターンが得られた。また, (ii)の試料では原料粉よりもアナターゼ型に起因するピークの強度が強くなっていることから, 焼成によって結晶性が向上したと考えられる。

XPS測定により試料のB 1s軌道の結合エネルギーを測定し, TiO_2 中へのBのドーピングを評価した。その結果, (i), (ii)の試料共に192 eV付近にピークを確認できた。この結合エネルギー付近には試料の調製段階で混入する恐れがある元素(Mg, Cl)はピークを持たないことから, TiO_2 中にBがドーピングされたことがわかった。しかしながら, TiB_2 , B_2O_3 とは異なる位置にピークが現れておりBが TiO_2 に上述した2つとは異なる化学状態であることも確認できた。

Fig.8に試料(i), (ii)及び比較試料としてルチル型 TiO_2 と(ii)の原料粉であるアナターゼ型 TiO_2 の紫外可視スペクトルをそれぞれ示す。(i), (ii)の両方の試料において, それぞれの試料の吸収端は紫外光領域から可視光領域へシフトしていた。また, 調製した試料は(i)で薄い灰色, (ii)で淡黄色に変化していた。(i)の試料ではアナターゼ型とルチル型の混合粉であるため, ルチル型のバンドギャップに相当する410 nm付近に吸収端があることがわかった。(ii)の試料では390 nm付近に吸収端を確認し, 原料として用いた TiO_2 と同じ位置であることがわかった。

紫外光照射下での光触媒活性を2-プロパノールの酸化反応により評価した。試料(i), (ii)の測定結果をFig.9に示す。(i), (ii)の試料共に紫外光照射20分後には2-プロパノールのピークが検出されず, アセトンのピークは紫外光照射30分を最大に緩やかに減少していることがわかった。市販の TiO_2 におい

Fig.7 Powder XRD patterns of calcined OM-I of ZrSiO_4 after addition of B_2O_3 at 750°C .

Fig.8 UV-Vis spectra for (i) TiO_2 oxidized from TiB_2 , (ii) TiO_2 obtained by MTR method, and rutile and anatase-type TiO_2 .

Fig.9 Concentration changes of acetone and 2-propanol for (i) TiO_2 oxidized from TiB_2 , (ii) TiO_2 obtained by MTR method as a function of irradiation time of UV light; $\diamond$: acetone for (i), $\blacklozenge$: 2-propanol for (i), $\circ$: acetone for (ii), and $\bullet$: 2-propanol for (ii).

Fig.10 Concentration changes of acetone and 2-propanol for (i) TiO_2 oxidized from TiB_2 , (ii) TiO_2 obtained by MTR method as a function of irradiation time of visible light; $\diamond$: acetone for (i), $\blacklozenge$: 2-propanol for (i), $\circ$: acetone for (ii), and $\bullet$: 2-propanol for (ii).

でも同様の光触媒活性能が得られることから、調製した試料は紫外光照射下において高い光触媒活性能が維持されていることがわかった。

可視光照射下での光触媒活性能についても2-プロパノールの酸化反応を用い同様に評価した。(i), (ii)の試料の測定結果をFig.10に示す。(i), (ii)の両試料において可視光の照射と同時に2-プロパノールの濃度の減少とアセトンの濃度の増加を確認した。これより、得られた粒子は可視光照射下でさえ光触媒活性能を持つことがわかった。

4 ま と め

機能構築微粒の理論を用いて調製したTi, Zr, 及びHfの酸化物の混合物より, MTR法を適用することで比較的低温条件において目的とする各ホウ化物を得ることに成功した。また, 反応緩和剤の有無によりその粒子径を制御することも可能であり, 更に出発物質の粒子径を小さくすることで, ナノオーダーのホウ化物を調製できる可能性を見出した。一方, 本報で述べたMTR法は TiO_2 の高機能化にも威力を発揮し, NやBといった異種元素をドーピングすることにより可視光領域に光

触媒能を発現することにも成功し、ホウ化物の創製のみならず、光触媒の創製にも適用できる可能性も見出した。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省による「長野・上田地域知的クラスター創成事業」の一環として実施したものであり、関係者各位に感謝いたします。

文 献

- 1) M.Abe, H.Sakai and K.Nishiyama: Kaimen Genshou no Kagaku, Senkyosha, (2001)259.
- 2) K.Nakano: "Crystal Structures and Properties of Borides", Seramikkusu, **24**(1989)500-508.
- 3) T.Atoha: "Titanium Borides", Titanium Zirconium, **21**(1973) 145-153.
- 4) K.Saito: Mukikagaku Zensyu X-2, Maruzen, (1965)167.
- 5) R.G.Munro: "Material Properties of Titanium Diboride", J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., **105**(2000)709-720.
- 6) G.V.Samsonov and I.M.Vinitskii: Data Book Kou-Yuten Kagoubutsu Binran, Nisso Tsushinsya, (1977).
- 7) O.Odawara: "Combustion Synthesis of Metal Borides", Seramikkusu, **24**(1989)509-514.
- 8) V.Sundaram, K.V.Logan and R.F.Speyer: "Reaction Path in the Magnesium Thermite Reaction to Synthesize Titanium Diboride", J. Mater. Res., **12**(1997)2657-2664.
- 9) D.D.Radev and M.Marinov: "Properties of Titanium and Zirconium Diborides Obtained by Self-Propagated High-Temperature Synthesis", J. Alloys and Compounds, **244**(1996) 48-51.
- 10) Y.B.Lee, H.C.Park, K.D.Oh, C.R.Bowen and R.Stevens: "Self-Propagating High-Temperature Synthesis of ZrB_2 in the System $ZrO_2-B_2O_3-Fe_2O_3-Al$ ", J. Mater. Sci. Lett., **19**(2000)469-471.
- 11) D.A.Hoke and M.A.Meyers: "An Equation Describing the Consolidation of Combustion Synthesized Titanium Diboride", Mater. Sci. Eng. B, **39**(1996)107-110.
- 12) S.D.Dunmead, Z.A.Munir and J.B.Holt: "Temperature Profile Analysis in Combustion Synthesis: II. Experimental Observations", J. Am. Ceram. Soc., **75**(1992)180-188.
- 13) K.Przybylski, L.Stobierski, J.Chmist and A.Kołodziejczyk: "Synthesis and Properties of MgB_2 Obtained by SHS Method", Physica C, **387**(2003)148-152.
- 14) S.Wakabayashi and T.Watanabe: Funmatsu Yakin, Gijyutsu Shoin, (1976)132.
- 15) K.Nishiyama, T.Ono, A.Nakayama, H.Sakai, M.Koishi and M.Abe: "Nano-Atomization of Titanium Diboride Using Ordered Mixture and Metallothermic Reaction Methods", Surf. Coat. Int. B, **8**(2003)169-174.
- 16) H.Takeuchi and T.Ibusuki: Hikarishokubai Bijinesu Saizensen, Kougyouchousakai, (2001).
- 17) K.Hashimoto and A.Fujishima: Zukai Hikarishokubai-no Subete, Kougyouchousakai, (2003).
- 18) B.Ohtani: Hikarishokubai Hyoujyun Kenkyuhou, Tokyotosho, (2005).
- 19) T.Ohno, T.Mitsui and M.Matsumura: "Photocatalytic Activity of S-doped TiO_2 Photocatalyst under Visible Light", Chem. Lett., **32**(2003)364-365.
- 20) T.Umebayashi, T.Yamaki, S.Tanaka and K.Asai: "Visible Light-Induced Degradation of Methylene Blue on S-doped TiO_2 ", Chem. Lett., **32**(2003)330-331.
- 21) H.Irie, Y.Watanabe and K.Hashimoto: "Carbon-doped Anatase TiO_2 Powders as a Visible-light Sensitive Photocatalyst", Chem. Lett., **32**(2003)772-773.
- 22) H.Yamashita, M.Harada, J.Misaka, M.Takeuchi, K.Ikeue and M.Anpo: "Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion-implanted titanium dioxide photocatalysts", J. Photochem. Photobiol. A, **148** (2002)257-261.
- 23) T.Umebayashi, T.Yamaki, H.Itoh and K.Asai: "Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO_2 based on band calculations", J. Phys. Chem. Solids, **63**(2002)1909-1920.
- 24) H.Yamashita and M.Anpo: "Application of an Ion Beam Technique for the Design of Visible Light-Sensitive, Highly Efficient and Highly Selective Photocatalysis: Ion-Implantation and Ionized Cluster Beam Methods", Catal. Surveys from Asia, **8**(2004)35-45.
- 25) C.Wang, C.Bottcher, D.W.Bahnmann and J.K.Dohrmann: "A comparative study of nanometer sized Fe(III)-doped TiO_2 photocatalysts: synthesis, characterization and activity", J. Mater. Chem., **13**(2003)2322-2329.
- 26) H.Yamashita, M.Hrada, J.Misaka, M.Takeuchi, B.Neppolian and M.Anpo: "Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted TiO_2 catalysts: Fe ion-implanted TiO_2 ", Catal. Today, **84**(2003)191-196.
- 27) B.O'Regan and M.Gratzel: "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloid titanium dioxide films", Nature, **353**(1991)737-740.
- 28) Y.Ishibai: "Development of new visible light sensitive type photocatalyst", Kogyo Zairyo, **51**(2003)37-39.
- 29) Y.Kuroda: "Visible light photocatalysis by TiO_2 : Photosensitization pathway", Syokubai, **45**(2003)672-672.
- 30) H.Arakawa: "Dye-sensitized solar cells. Present status and new development of research", Kino Zairyo, **20**(2000)41-52.
- 31) J.Tanaka: "Development of novel visible light-responsive photocatalyst", Kagaku To Kogyo, **56**(2003)1249-1250.
- 32) S.Karvinen and R.J.Lamminmaki: "Preparation and characterization of mesoporous visible-light-active anatase",

- Solid State Sci., 5(2003)1159-1166.
- 33) M.Takeuchi, M.Anpo, T.Hirao, N.Itoh and N.Iwamoto: "Preparation of TiO_2 thin film photocatalysts working under visible light irradiation by applying a RF magnetron sputtering deposition method", *Hyomen Kagaku*, 22(2001)561-565.
- 34) M.Komiyama and Y.J.Li: "Photoresponse of titanium dioxide surface on atomic scale. Site for visible light absorption", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43(2004)4584-4587.
- 35) E.Stathatos, T.Petrova and P.Lianos: "Study of the Efficiency of Visible-Light Photocatalytic Degradation of Basic Blue Adsorbed on Pure and Doped Mesoporous Titania Films", *Langmuir*, 17(2001)5025-5030.
- 36) X.H.Xu, M.Wang, Y.Hou, F.Yao, D.Wang and H.Wang: "Preparation and characterization of Bi-doped TiO_2 photocatalyst", *J. Mater. Sci. Lett.*, 21(2002)1655-1656.
- 37) H.M.Sung-Suh, J.R.Choi, H.J.Hah, S.M.Koo and Y.C.Bae: "Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO_2 under visible and UV light irradiation", *J. Photochem. Photobiol. A*, 163(2004)37-44.
- 38) Y.Chen, K.Wang and L.Lou: "Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO_2 particles under visible light irradiation", *J. Photochem. Photobiol. A*, 163(2004)281-287.
- 39) M.Koishi and H.Honda: *Fine Particles* (Ed. By T.Sugimoto), Surfactant Science series 92, Marcel Dekker, (2000)699-720.
- 40) T.Ohkubo, K.Nishiyama, T.Ono, S.Niwa, T.Kohno, H.Sakai, M.Koishi and M.Abe: "Nano-atomization of Titanium Diboride Using Function-Building Fine Particle Preparation Method", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, 52(2005)3-9.
- 41) T.Ohkubo, T.Ono, K.Nishiyama, S.Niwa, H.Sakai, M.Koishi and M.Abe: "Preparation of ZrB_2 and HfB_2 by Metallothermic Reduction of ZrO_2 , ZrSiO_4 , and HfO_2 ", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, 52(2005)664-669.
- 42) T.Ohkubo, T.Akita, H.Shibata, S.Niwa, K.Nishiyama, H.Sakai and M.Abe: "Synthesis and Photophysical Properties of Visible Light Responsible TiO_2 Doped by B", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, 52(2005)495-499.
- 43) T.Ohkubo, T.Akita, H.Shibata, S.Niwa, K.Nishiyama, H.Sakai and M.Abe: "The Preparation of N-doped Titanium Dioxide by Metallothermic Reduction Method and Their Photocatalytic Activity", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, 52(2005)489-494.