受賞記念講演：平成 24 年度研究功績賞

セラミックス粉体の合成と各種焼結法を組み合わせた新規モノリシック
およびハイブリッド材料の作製に関する研究

廣田 健

同志社大学理工学部機能分子・生命化学科, 〒 610-0321 京田辺市多々羅都谷 1-3.

Study on Fabrication of Novel Monolithic and Hybrid Materials by Combined Use of Newly
Synthesized Ceramics Powders and Various Kinds of Sintering Methods

Ken HIROTA

Department of Molecular Chemistry & Biochemistry, Faculty of Science & Engineering, Doshisha University,
1-3 Tatara Miyakodani, Kyotanabe 610-0321, Japan.

Received September 5, 2013

ABSTRACT

Bronze-type $\text{TiO}_2(\text{B})$ single-crystal fibers with several microns in length and 300 ~ 400 nm in diameter, were synthesized from anatase TiO_2 by the supercritical fluid hydrothermal treatment at c.a. 375~425 °C under 23~37 MPa in 10 mol·L⁻¹ NaOH aq. followed by ion-exchange of Na to H in dilute HCl aq. and post-heating at 400 °C for 5 h in air. Thus prepared $\text{TiO}_2(\text{B})$ fibers were characterized by XRD analysis, SEM/TEM observations, ED analysis, DTA/TG and BET surface area measurements. Electrical conductivity of the fibers was also evaluated using “Nano-probe” measurement system. Compared to the conventional $\text{TiO}_2(\text{B})$ fibers prepared from the normal hydrothermal treatment at c.a. 185 °C for 8 h, the present $\text{TiO}_2(\text{B})$ showed higher thermal stability; $\text{TiO}_2(\text{B})$ phase was stable even after heating at 800 °C for 1 h in air. And they show an extreme high electrical conductivities of 1.2 ~ 1.3 S·m⁻¹; they were higher 10¹¹ and 1.5 times than those of anatase TiO_2 and conventional $\text{TiO}_2(\text{B})$, respectively

KEY WORDS

Bronze-type titanium oxide $\text{TiO}_2(\text{B})$, supercritical fluid, hydrothermal treatment, crystalline phase, thermal stability, electrical conductivity

1 緒 言

(i) New Materials の作製, (ii) New Properties, or (iii) New Processing の発見のうち少なくとも 1 つ以上の達成を目標に本報告者が永年行ってきた研究のなかで, 新たに調製したセラミックス粉体と各種焼結法を組み合わせることで作製した新規なモノリシックおよびハイブリッド材料の作製について, 最近の研究内容の一部を紹介する。

- (1) 高強度・強靱性ジルコニア-アルミナ系セラミックス: 平衡状態図では考えられない 25 mol% の Al_2O_3 が ZrO_2 に固溶した粉体を, ゼル-ゲル法により調製し, さらにこの固溶体粉体を熱間静水圧プレス (HIP) 焼結 (1000 °C/196 MPa/1 h) すると, 曲げ強度 σ_b は 570 MPa 程度ながらも驚異的な破壊靱性値 (K_{IC} : 21.3 MPa·m^{1/2}) が実現することを明らかにした¹⁾。その後, HIP 焼結よりも低温高圧 (850–950 °C/1 GPa/1 h) のピストンシリンダー型高圧装置を用いてセラミックスを緻密化することで, 強度を向上させながら靱性値を確保 (σ_b : 1125 MPa, K_{IC} : 15.8 MPa·m^{1/2}) した研究や²⁾,

ZrO_2 に対する Y_2O_3 安定化剤の最適化と高速昇温短時間焼結のパルス通電加圧焼結 (PECPS) を採用し, 結晶粒径を 100 ~ 200 nm とサブミクロンに抑制し, かつ, 高密度化により, 高強度 ($\sigma_b \geq 1.3$ GPa)・強靱性 ($K_{IC} \geq 20$ MPa·m^{1/2}) を同時に示すセラミックスが作製可能であることを報告してきた³⁾。さらに高コストのゼル-ゲルプロセスから工業的に量産可能な中和共沈法による粉体調製とその粉体特性の最適化による高強度 ($\sigma_b \geq 1$ GPa)・強靱性 ($K_{IC} \geq 15$ MPa·m^{1/2}) の $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ - Al_2O_3 系セラミックスへの作製に至っている⁴⁾。

- (2) 濃度 10 mol·L⁻¹ (M) の NaOH-超臨界水熱合成による $\text{TiO}_2(\text{B})$ の単結晶粒子: 白金封入カプセルと高圧装置を用いて, 濃度 10 M の NaOH 水溶液中にアナターゼ型酸化チタン α - TiO_2 粉体を浸漬し, 水の超臨界 (374 °C–22.0 Ma⁵⁾) 条件下で水熱処理を行い, その後得られた化合物粉体内の Na を H 置換し, 次いで大気中 400 °C で熱処理を行うことでブロンズ構造の酸化チタン $\text{TiO}_2(\text{B})$ の単結晶針状粒子を合成し

た。通状の濃度 10 M・NaOH 水溶液を用いた水熱処理 (185 °C/6~8 h) を経由して調製された $\text{TiO}_2(\text{B})$ 粒子と比較して、この超臨界水熱処理 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 粉体は、高い電気伝導性と高温安定性を示す⁹⁾。

- (3) Fe-Ni 合金/Mg-ferrite の高密度 (相対密度 $\geq 99.5\%$) ハイブリッド磁性材料：熱平衡的には実現不可能と思われる金属パーマロイ Fe-Ni 合金粒子を、金属酸化物の Mg 系フェライト薄膜 (膜厚 $\delta < 1.0 \mu\text{m}$) でコーティングし、PECPS と HIP を組み合わせることにより、スピネル相を維持しながら相対密度 99.8% の高電気抵抗のハイブリッド材料を作製した。合金原料粉体はセラミックス粉体を均一にコーティング出来るように表面性状が滑らかな球状の窒素アトマイズ粉を採用し、一方、セラミックスコーティング膜は、高温下で塑性変形可能、高電気抵抗かつ化学的に安定で、Fe の一部を Mn で置換して磁気特性を改善した Mg フェライト $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$ とした。このハイブリッド材料は最終的に飽和磁束密度 B_s が 1 T を超える磁気特性を示した^{7,8)}。

これらの研究のうち、紙数制限もあり、論文発表以降に得られた新規データも追加可能な超臨界水熱合成による $\text{TiO}_2(\text{B})$ の単結晶針状粒子に関する研究を報告する。なお、本 $\text{TiO}_2(\text{B})$ の単結晶針状粒子に関する詳細な内容は既報⁹⁾ も参照されたい。

2 実験方法

2.1 $\text{TiO}_2(\text{B})$ の合成

出発原料として 3 種類のアナターゼ型酸化チタン、 $\alpha\text{-TiO}_2$ (和光純薬、比表面積 $S = 57.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、粒子径 $P_s = 27 \text{ nm}$; 堺化学、SSP-M: $S = 98.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $P_s = 16 \text{ nm}$ 、微量不純物 Nb、同、SA-120: $S = 10.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $P_s = 150 \text{ nm}$, Table 1) $1.0 \times 10^{-2} \text{ kg}$ に対して、10 M に調整した NaOH 水溶液を 100 mL の割合で混合・攪拌した。

この混合溶液を白金容器内に注ぎ、TIG 溶接して密閉し、高压容器内に挿入し装置内設定温度 $315 \sim 425^\circ\text{C}$ で 2 h で水熱合成を行った (Fig. 1, Table 1)。得られたスラリー状試料は蒸留水を用いて 3 回水洗し、次に 0.1 M の HCl 水溶液 (50°C) 中で 2 h 攪拌して、イオン交換を行った後水洗し、乾燥後、大気中 400°C で 5 h 熱処理を行った。最終的に得られた $\text{TiO}_2(\text{B})$ 粉体は、和光純薬の $\alpha\text{-TiO}_2$ を出発原料として合成された試料には W を、堺化学の $\alpha\text{-TiO}_2$ (SSP-M) を用いて調製した試料には S を、SA-120 からの試料には SA をつけ、その後に水熱処理実測温度を記載して試料名とした (Table 1)。ただし、SA については、水熱処理実測温度を 375°C 、NaOH 水溶液の濃度を 1, 3, 5 M、保持時間も 1 h とし、密閉 Pt 容器も使用せずに水熱処理を行い、得られた試料名を SA1, SA3, SA5 と記した。なお、水熱処理時の容器内圧力はそれぞれ、25.3, 15.4, 15.8 MPa となった (Table 1)。

これら 400°C で 5 h 熱処理した試料を、さらに大気中 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱し、 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ で段階的に熱処理を行った。即ち、 $600^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ 保持 (process 1)、 $+700^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ (process 2)、 $+800^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ (process 3) とし、全ての試料は熱処理後、急冷した。なお、比較のため、従来と同様、10 M・NaOH 水溶液を使用し、水熱処理条件を 185°C で 8 h とした $\text{TiO}_2(\text{B})$ 粉体も調製した。

2.2 特性評価

粉末 X 線回折 (XRD, リガク: RINT-2200) を用いて試料の結晶相の同定を行い、その形状を電界放射走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, 日本電子: JSM-7001FD) で観察し、さらに詳細に観察するために電界放射透過型電子顕微鏡 (FE-TEM, 日本電子: JEM-2100F) を用いた。粉体の比表面積 S を自動比表面/細孔分布測定装置 (島津製作所: トライスター II 3020 (v1.0)) で、室温でのファイバーの長手方向の電気伝導度を Nano-prove system (日立ハイテク: “N6000”) で測定した。

Table 1 Sample names and their experimental conditions

	Wako $\alpha\text{-TiO}_2$	Sakai Chem. $\alpha\text{-TiO}_2$ (SSP-M)	Sakai Chem. $\alpha\text{-TiO}_2$ (SA120)
S (m^2/g) ϕ (nm) Nb (mass%)	57.4 27 —	98.8 16 0.27	10.5 150 —
425°C		S 424: 37.0 MPa*	
375°C	W 377: 22.5 MPa*	S 378: 22.6 MPa*	SA 1, 3, 5: (NaOH 1,3,5 mol·L ⁻¹) 25.3, 15.4, 15.8 MPa
315°C		S 315: 23.5 MPa*	
185°C	W 185: 8 h**	S 185: 8 h**

Fig. 1 Flowchart for the preparation of $\text{TiO}_2(\text{B})$ via hydrothermally process.

Fig. 2 XRD patterns for $\text{TiO}_2(\text{B})$ prepared by hydrothermal treatment (1 ~ 10 M NaOH aq. sol.) in supercritical fluids and conventional hydrothermal treatments, followed by ion-exchange of Na to H and heating at 400°C for 5 h in air; sample codes mean the combination of starting material and hydrothermal treatment temperature.

3 実験結果・考察

3.1 粉体の形態と結晶相

水熱処理温度を $185 \sim 425^\circ\text{C}$ とし、 HCl 処理および大気中 $400^\circ\text{C} - 5\text{h}$ で熱処理して得られた粉体は、XRD 解析の結果、SA1 以外全て $\text{TiO}_2(\text{B})$ (PDF #46-1237-38) であることが確認され、特に水熱処理温度の高い試料 S424 は、強い $\text{TiO}_2(\text{B})$ の回

折ピークを示した (Fig. 2)。そこで Si を内部標準として最小二乗法で、S424, S378, W377 および S315 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 粉体の格子定数を求めた (Table 2)。Table 2 には参考として $\text{TiO}_2(\text{B})$ の結晶データ (PDF #46-1237-38) および (PDF #35-0088) も示した。このように単斜晶 $\text{TiO}_2(\text{B})$ の格子定数は、出発原料、合成法等により若干の差異が生じるようである。

Table 2 Lattice parameters of monoclinic $\text{TiO}_2(\text{B})$ prepared under various conditionns of hydrothermally process in addition with those reported for $\text{TiO}_2(\text{B})$ or $\beta\text{-TiO}_2$

	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (nm ³)
PDF#46-1238	1.22077	0.37488	0.6535	90	107.36	90	0.28545
S424	1.282	0.3776	0.7004	90	97.17	90	0.3364
S378	1.284	0.378	0.627	90	91.15	90	0.3043
W377	1.29	0.3794	0.63	90	93.15	90	0.3079
PDF#35-0088	1.2163	0.3735	0.6513	90	107.29	90	0.28251
S315	1.209	0.377	0.6577	90	110.6	90	0.2806

Fig. 3 SEM photographs of $\text{TiO}_2(\text{B})$ powders obtained by heating at 400 °C for 5 h in air; sample codes mean the combination of starting material and hydrothermal treatment temperature.

次にこれらの粉体のSEM画像をFig. 3に示す。ここでは既報⁶⁾に掲載した試料以外の試料についてのSEM画像を示した。水熱処理温度が高温になるとS315, S378, S424のように分枝を有する棒状粒子から、分枝のない棒状粒子へと形態が変化し、一方、温度圧力が水の超臨界条件(375 °C, 22.5 MPa)であっても、NaOHの濃度が1 Mの水溶液から調製したSA1粉体では薄片状であったが、NaOHの濃度が高くなると粉体の形状は棒状になった。通常の水熱処理条件(185 °C/8 h)で得られた $\text{TiO}_2(\text{B})$ ファイバーに比較して、高温の315 °Cや超臨界温度以上(375~425 °C)の条件下の水熱処理を経由して調製されたナノファイバーの直径は太く、長大である。Fig. 4にW377 $\text{TiO}_2(\text{B})$ ファイバーの高分解能SEM (Fig. 3 (a))とTEM (Fig. 3 (b),(c)), および電子線回折パターン(Fig. 3 (d))と $\text{TiO}_2(\text{B})$

の(PDF #46-1238)を示す。ファイバーの長軸方向に格子縞が観測され、その格子間隔は約0.36 nmであり、(PDF #46-1238)の(110)面の面間隔0.3500 nmに略一致し、電子線回折(ED)パターンの解析結果、長軸方向は $\langle 110 \rangle$ と推定された。

ここで注目すべきことは、i)ファイバーの長軸方向は $\langle 110 \rangle$ 方向であり、ii)この超臨界近傍の水熱条件下で調製した $\text{TiO}_2(\text{B})$ は(ED)パターンから単結晶であることである。これらの結果は、従来の150~185 °Cの水熱条件で調製した $\text{TiO}_2(\text{B})$ では、確認されなかった特性である。

3.2 $\text{TiO}_2(\text{B})$ ファイバーの物性

次に、真空チャンバー内で端子間距離1 μm の4端子法(Nano-probe system)を用いてファイバーの電気伝導度 σ_e を測定した。その測定の模式図をFig. 5の(a)に、SEM画像を(b)に示す。

Fig. 4 (a) SEM and (b, c) high-resolution TEM photographs for TiO₂(B) nanofibers prepared via the hydrothermal treatment at 377°C using Wako α -TiO₂ powder after heating at 400°C for 5 h in air. In addition, their electron diffraction pattern and PDF file of #46-1238 were displayed.

Fig. 5 (a) A schematic view of measuring electric Volt(V)-Current(I) properties of TiO₂(B) nanofibers, and (b) its SEM image.

各試料の電流・電圧(I - V)特性を求め、直線性が良い I - V 特性から抵抗値 R を算出し、さらに第一次近似としてファイバーを円柱と仮定して、SEM観察から測定した直径に基づいて σ_e を推定したところ、 $1.2 \sim 1.3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ の値が得られた⁶⁾。従来報

告⁹⁾されているアナターゼ α -TiO₂やルチル r -TiO₂の値よりも、i) TiO₂(B)ファイバーの σ_e は略 10^{11} 倍高いこと。ii) 略同一水熱処理条件のW377とS378では、Nbを0.265 mass%固溶した原料を使用したS378の方が約2桁高い σ_e を示した。なお、S378

のNbの含有量は、原子吸光法で測定すると0.11 mass%であった。一般に、Nbを添加固溶（固溶量：0.01～3.0 mass%）させると α -TiO₂やルチル r -TiO₂の α_c が向上することが報告¹⁰⁾されているが、TiO₂(B)でも同様な傾向がみられた。

3.3 熱的安定性

今回調製されたTiO₂(B)と従来の水熱処理法で調製した

TiO₂(B)粉末を、600℃-1h、700℃-1h、800℃-1hと順次加熱し、その結晶相の安定性をXRDで評価した。Fig.6に600℃-1h、Fig.7に800℃-1h熱処理した試料のXRDパターンを示す。SA1やS378にはTiO₂(B)以外に α -TiO₂(PDF #21-1272)や r -TiO₂(PDF #21-1276)相の回折ピークが観測され、熱的安定性が低いことがわかった。一方、800℃-1h加熱する

Fig. 6 XRD patterns of various TiO₂(B) powders after heating at 600℃ for 1 h in air, those were prepared using the conventional hydrothermal treatment (W185) and supercritical hydrothermal treatment (SA1, 3, 5, W377, S378 and S424), in addition, the midrange temperature (S315).

Fig. 7 XRD patterns of various TiO₂(B) powders after heating at 800℃ for 1 h in air; the boxed sample code names (SA5 and S424) meant that these powder have still TiO₂(B) phase.

と $\text{TiO}_2(\text{B})$ 相を維持しているのは、SA5とS424の試料であり、よってその熱的安定性は、水熱処理条件以外にも使用した出発原料にも依存することが分かった。

このように水熱処理して調製した $\text{TiO}_2(\text{B})$ であっても $800^\circ\text{C}-1\text{h}$ の加熱で $\alpha\text{-TiO}_2$ 相に、さらに高温・長時間加熱すると $r\text{-TiO}_2$ 相に相転移する¹¹⁾。特に $r\text{-TiO}_2$ 相になると化学的にも結晶構造も安定化し、Liイオン電池¹²⁻¹⁵⁾や色素増感太陽電池¹⁶⁾の電極部材に応用すると、発電効率が低下するという欠点が報告されている。しかしながら、超臨界水熱処理法経由 $\text{TiO}_2(\text{B})$ は熱的に非常に安定であり、SA5やS424のように 800°C の熱処理後でも $\text{TiO}_2(\text{B})$ 相を維持することがわかった。

次に粉体の形状変化を比表面積値 S の熱処理温度に対する変化として調べた。結果をFig. 8に示す。水熱処理温度が $185\sim 315^\circ\text{C}$ までの試料は、加熱温度が高くなるほど、 S の値の低下が激しいが($S=37.4$ (600°C) $\rightarrow 8.59$ (800°C) m^2/g)、超臨界に近い条件下で処理して調製した $\text{TiO}_2(\text{B})$ 粉体では、 S は温度

を 600°C から 800°C に上げてても、略一定の値($S=7\sim 8\text{m}^2/\text{g}$)を示し、ナノファイバーの形状や表面性状が安定していることを示唆している。ここで注目すべきは、SA5の $\text{TiO}_2(\text{B})$ 粉体が熱処理温度に依らず、略一定の $S=20\text{m}^2/\text{g}$ の値を維持していることである。そこで $800^\circ\text{C}-1\text{h}$ 熱処理したSA1, 3, 5粉体をSEM観察した。Fig. 9のその画像を示す。Fig. 9(a)と(b)はSA1とSA3の、Fig. 9(c)はSA5のSEM写真であり、BET比表面積値 S の熱処理温度依存性と併せて考えると、形態が殆ど変わっていないことが確認される。

4 ま と め

濃度 $5\sim 10\text{M}$ のNaOH水溶液中に、アナターゼ微粒子を投入し、高圧オートクレーブにて、水の超臨界条件($375^\circ\text{C}/22.5\text{MPa}$)近傍で $1\sim 2\text{h}$ 水熱処理を行い、その後、粉体中のNaイオンのHイオン置換、および 400°C で熱処理を行った結果、結晶性が良好な $\text{TiO}_2(\text{B})$ 単結晶ファイバーが得られた。この

Fig. 8 BET surface areas (specific surface areas) of $\text{TiO}_2(\text{B})$ powders after heating at various temperatures in air; the boxed sample code names (SA5 and S424) meant that these powder revealed little change in the surface areas as increasing temperature.

Fig. 9 SEM photographs of $\text{TiO}_2(\text{B})$ powders obtained by heating at 800°C for 1h in air; sample codes mean the combination of starting material and hydrothermal treatment temperature.

ファイバーの長軸方向は<110>であり、800℃/1 hの加熱でも α -TiO₂に相転移せず、熱的に非常に安定で、かつ、電気伝導度は非常に高かった(室温で $\sigma_e = 1.2 \sim 1.8 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)。この熱的安定性は、出発原料や水熱処理条件の差異にも依存することが分かった。なお、密閉Pt容器を使用しなくても水熱処理できる5 MのNaOH水溶液を用いた場合でも、熱的安定性の高いTiO₂(B)粉体が調製可能である。これらの粉体は色素増感太陽電池やLiイオン電池の負極材として有望な材料と思われる。

謝 辞

本研究は、文科省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「先進微粒子材料の科学と工学の融合」の支援を受けて行われた。ここに記して謝意を表する。なお、本研究は本報告者の2013年度研究功績賞受賞に関する論文であるが、これらの研究内容は、同志社大学理工学部機能分子・生命化学科の当該研究室の学生・院生や関係する教職員、および共同研究させていただいた多くの研究機関、企業等の研究者の成果である。ここに大いなる謝意を表したい。

文 献

- 1) S. Inamura, M. Miyamoto, Y. Imaida, M. Takagawa, K. Hirota, O. Yamaguchi: "High fracture toughness of ZrO₂ solid-solution ceramics with nanometre grain size in the system ZrO₂-Al₂O₃", *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**(1993)1368-1370.
- 2) K. Hirota, H. Sato, K. Takaoka, M. Kato, H. Taguchi: "Fabrication of high-strength & -fracture toughness ZrO₂/25 mol% Al₂O₃ composite ceramics using high-pressure (1 GPa) sintering", *J-JSMS (Zairyo)*, **61**(2012)419-425.
- 3) K. Shibaya, H. Sato, H. Matsuda, K. Takaoka, M. Kato, K. Hirota, H. Taguchi: "Fabrication of ZrO₂ Solid Solution Ceramics Containing Al₂O₃ Having High Bending Strength ($\sigma_b \geq 1 \text{ GPa}$) and High Fracture Toughness ($K_{IC} \geq 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) Simultaneously by Pulsed Electric-current Pressure Sintering (PECPS)", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **58**(2011) 727-732.
- 4) K. Yamamoto, M. Kato, K. Hirota, H. Taguchi, H. Kimura, T. Kunisada, Y. Kageyama, H. Morita: "Fabrication of High Strength and Toughness Ceramics Using Pulsed Electric-Current Pressure Sintering of ZrO₂(Y₂O₃)-Al₂O₃ Solid Solution Powders Prepared by the Neutralization Co-precipitation Method", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **60**(2013) to be published.
- 5) Editorial committee of Handbook of Hydrothermal Science: Handbook of Hydrothermal Science, Gihodo publishers, Tokyo, (1997)11.
- 6) N. Taniguchi, M. Kato, K. Hirota: "Synthesis and characterization of highly crystallized TiO₂(B) nanofibers via the hydrothermal treatment in supercritical fluid", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **59**(2012)326-332.
- 7) M. Obata, M. Kato, K. Hirota: "Fabrication of Mg Ferrite/permalloy Magnetic Nano-composites", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **57**(2010)672-677.
- 8) K. Hirota, M. Obata, M. Kato, H. Taguchi: "Fabrication of full-density Mg-Ferrite/Fe-Ni permalloy nanocomposites with a high-saturation magnetization density of 1 T", *Int. J. Appl. Technol. Online*, **6**, DEC (2011)1-13.
- 9) M. K. Nowotny, T. Bak, J. Nowotny: "Electrical properties and defect chemistry of TiO₂ single crystal. II. Thermoelectric power", *J. Phys. Chem. B*, **110**(2006)16283-16291.
- 10) A. K. Chandiran, F. Sauvage, M. C. Cabanas, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel: "Doping a TiO₂ photoanode with Nb⁵⁺ to enhance transparency and charge collection efficiency in dye-sensitized solar cells", *J. Phys. Chem. C*, **114**(2010) 15849-15856.
- 11) K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori: "Effect of silica additive on the anatase-to-rutile phase transition", *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**(2001)1591-96.
- 12) G. Armstrong, A. R. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce: "TiO₂(B) nanotubes as negative electrodes for rechargeable lithium batteries", *Electrochem. Solid State Lett.*, **9**(2006) A139-A143.
- 13) G. Armstrong, A. R. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce: "TiO₂-B nanowires as negative electrodes for rechargeable lithium batteries", *J. Power Source*, **146**(2005)501-506.
- 14) A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. Gracia, P. G. Bruce: "Lithium-ion intercalation into TiO₂-B nanowires", *Adv. Mater.*, **17**(2005)862-865.
- 15) A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. Garcia, P. G. Bruce: "TiO₂-B Nanowires", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**(2004) 2286-2288.
- 16) B. O'Regan, M. Grätzel: "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, **353** (1991)737-740.