

カラフルな酸化チタン無機顔料の創製と化粧品材料としての機能評価

東北大学多元物質科学研究所

殷 澍

B and N co-doped anatase(BN-Ana), rutile(BN-Rut), and brookite(BN-Bro) TiO_2 were successfully synthesized by a hydrothermal assisted nitridation method. The apparent color of as-obtain BN-Ana, BN-Rut and BN-Bro was red, cyan and yellow-green, respectively. The mechanisms of various coloring were concluded as the different band gap configurations and the formation of covalent B-N bonding. The nitridation time expressed less effect on changing the color. On the contrary, the nitridation temperature enabled the distinct color changes by altering the brightness. The lower temperature, the fewer doping concentration, and brighter apparent color, vice versa. Through tuning the brightness, a gradient of yellow-orange-red was achieved in the case of BN-Ana, as well the transitions of grey-to-cyan and white-to-green-yellow were achieved in BN-Rut and BN-Bro, respectively. This research proposed a method for the synthesis of color-full titania pigment without the addition of other toxic transition metal elements. It was also found that the color titania with various phase composition possessed different photocatalytic activity. The results indicated that BN-Bro was the most active species, showed almost the same level photocatalytic activity as Degussa P-25 titania under UV light ($\lambda > 290 \text{ nm}$) or blue-free visible light ($\lambda > 500 \text{ nm}$) irradiation, while it shows higher activity under $\lambda > 400 \text{ nm}$ irradiation. The photocatalytic durability of BN-Bro decreased to about 44 % of its original activity after five times cycling test. On the other hand, the photocatalytic activity of BN-Ana and BN-Rut show quite low photocatalytic deNOx activity, indicating that BN-Ana and BN-Rut are potential candidates for toxic-free pigment or cosmetic applications

1. 緒 言

遷移金属化合物は多彩な色を示すことで知られている。これは遷移金属元素のd軌道やf軌道が電子によって完全に満たされていないことに起因し、分裂したd軌道間の電子遷移(d-d遷移)、局在した軌道間の電子遷移(電荷移動遷移)等に由来すると知られている。しかしながら、遷移金属元素は、毒性を持つものが多く、医薬用途等制限されるケースが多い¹⁾。一方、酸化チタンは無毒で、高い化学的安定性を有するため、化粧品をはじめ、食品添加剤等にも広く利用されている無機材料である。一般に、遷移金属イオンのドーピングにより、白色の酸化チタンを着色させることは可能であるものの、遷移金属に由来する生体毒性を回避することが難しいと思われる。通常、酸化チタンは屈折率が高く、優れた隠ぺい力を有し、化学的安定かつ無害で、化粧品の重要な原料である。一般に、酸化チタンのバンドギャップ3.0-3.2eVであり、白色である。酸化チタンの色制御は塗料等における応用だけではなく、様々な新規機能材料としての応用も期待される。窒素アニオンを酸化チタンの格子にドーピングすると、酸化チタンのバンドギャップが狭くなり、可視光を吸収し、黄色を呈すること

が知られているが、酸化チタン単独組成では、赤や緑等カラフルな色を示すことは難しい^{2,3)}。尚、これまでの赤色無機顔料としては、鉄イオンを利用することが殆どであり、鮮やかな赤色の実現は困難であった。本研究は、環境に優しいソルボサーマル反応を利用し、貴金属及びチタン以外の遷移金属フリーなカラフル酸化チタン無機顔料を合成し、紫外線遮蔽や触媒活性評価を行い、化粧品としての機能評価とその応用を検証した。酸化チタンは白色や黄色だけではなく、鉄イオンフリーな赤色無機顔料、並びにグレー、緑色、紫色、黒色等、様々な色を有する無機顔料を酸化チタンのみで実現できることを検証した。

2. 方 法

本研究では、溶液ベースソルボサーマル反応及びガス雰囲気中での処理により、単一アニオン及び複合アニオンドーピング酸化チタンの合成を行い、アニオンドーピングによるバンドギャップの精密制御を施し、酸化チタンへの様々な着色を実現した。尚、ソルボサーマル反応の反応条件を変化させることにより、3つの異なる結晶相を有する酸化チタンを選択的に合成し、さらなる熱処理雰囲気制御による色の精密制御の可能性を検証した⁴⁾。代表的な合成プロセスをScheme 1に示す。アナターゼ(BN-Ana)の場合、200mMの TiB_2 を0.5M Na_2SO_4 を含む0.5M H_2SO_4 溶液中で180℃、24時間水熱処理し、50mL/minアンモニア気流中で600℃、1時間窒化処理を行うことで合成した。ルチル(BN-Rut)の場合80mLの0.5M HCl中で水熱処理し、ブルックイト(BN-Bro)の場合2M尿素溶液と3mLのDL-乳酸ナトリウム溶液中で水熱処理し、同じ窒化条件で処理



Creation of Colorful Titanium Oxide Inorganic Pigments and Functional Evaluation as Cosmetic Materials

Shu Yin

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

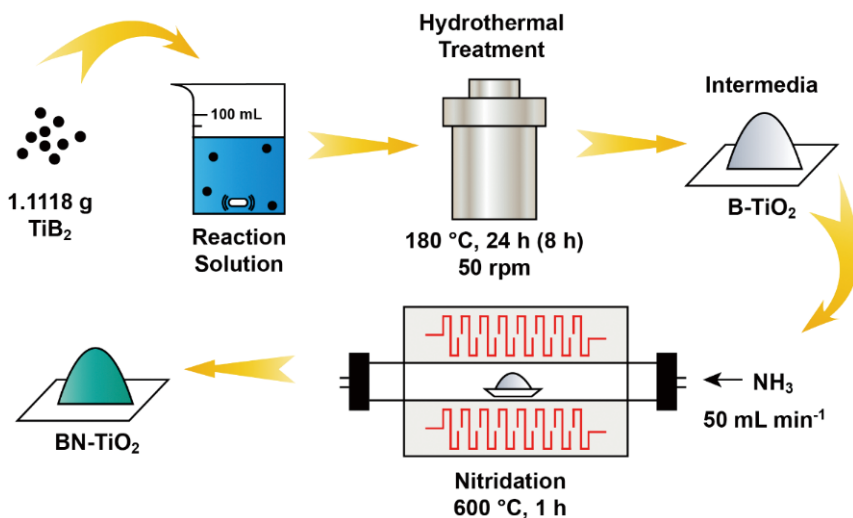
することにより合成した。尚、窒化処理時間及び窒化処理温度による影響も検証した。XRD、DRS、XPS、SEM等を用い、得られたサンプルの物理化学特性評価を行った。粉体の色彩は3次元色空間CIELABシステムによって評価し、光触媒活性は異なる波長(>510nm, >400nm, >290nm)照射におけるNO_xガスの連続分解によって評価した。

3. 結果と考察

Fig. 1は、異なる条件下で水熱処理を行い、得られたアナターゼ、ルチル、ブルッカイト相ベース酸化チタン粉末をさらに500～700℃のアンモニアガス中で窒化処理したもののXRDパターンを示す。一次相がアナターゼベースの場合(BN-Ana)、窒化温度が600℃以下では、若干のTiB₂不純物が存在し、600～700℃には不純物TiB₂は完全に消失した。700℃以上では窒化物(TiN)が生成する可能性が高くなり、単一相を得るため、700℃以下での処理は適切と言える。これに対し、ルチル相(BN-Rut)及びブルッカイト相(BN-Bro)はTiB₂不純物ピークがなく、500

～700℃の範囲で変化する窒化温度は、結晶構造に実質的な影響を与えないことが分かった。500～700℃での窒化では、ルチル相が単一相として存在するが、ブルッカイト相にはわずかなルチル相が存在する。700℃以上では、ブルッカイトからルチルへの相転移が進行し、27°付近の回折ピーク強度の増加が観察された。

Fig. 2には、600℃の窒化温度で合成された異なる結晶相を有する着色酸化チタンの拡散反射スペクトル、SEMと色彩イメージ及びバンドギャップ値を示す。バンドギャップ(E_g)の値は、UV-vis吸収スペクトルに基づくTauc-plot法⁵⁾により算出した。3つの相を有するBN-TiO₂は、いずれも数百ナノのサイズを有し、赤(BN-Ana, $E_g=1.85$ eV)、シアン(BN-Rut, $E_g=2.06$ & 2.89 eV)、黄緑(BN-Bro, $E_g=2.28$ eV)色を示し、優れた可視光吸収能力を有する。Fig. 2に示すように、BN-Anaの光吸収は全体的に750nmあたりまで広がっており、青色光を強く吸収し、見かけ上は赤色に着色した。一方、BN-Rutは200～2000nm範囲内では3段階の吸収を示す。<400nm(UV光)での吸収は、TiO₂固有のバンドギャップに由来し、



Scheme 1 Flowchart for the typical synthesis process of B/N co-doped TiO₂.

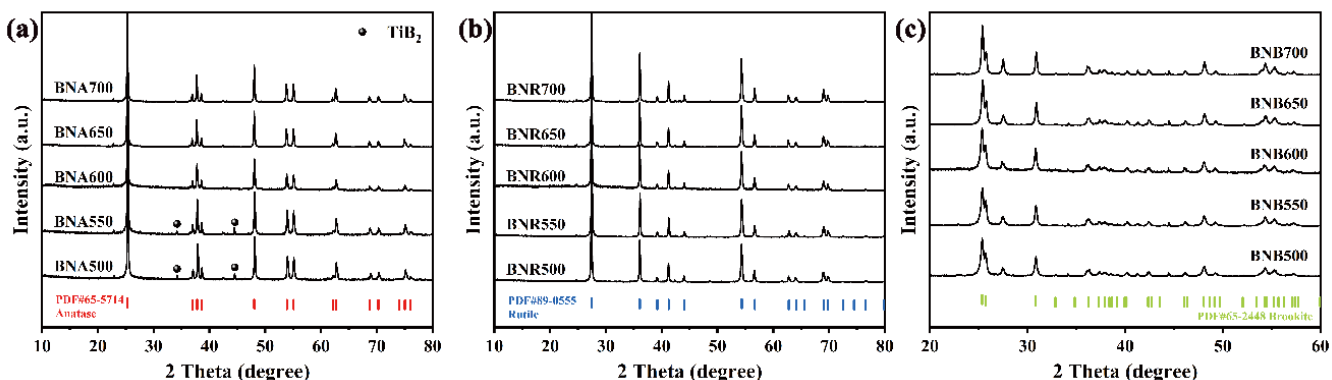


Fig. 1 XRD patterns of (a) BNA, (b) BNR, (c) BNB synthesized with different nitridation temperatures (500–700°C)

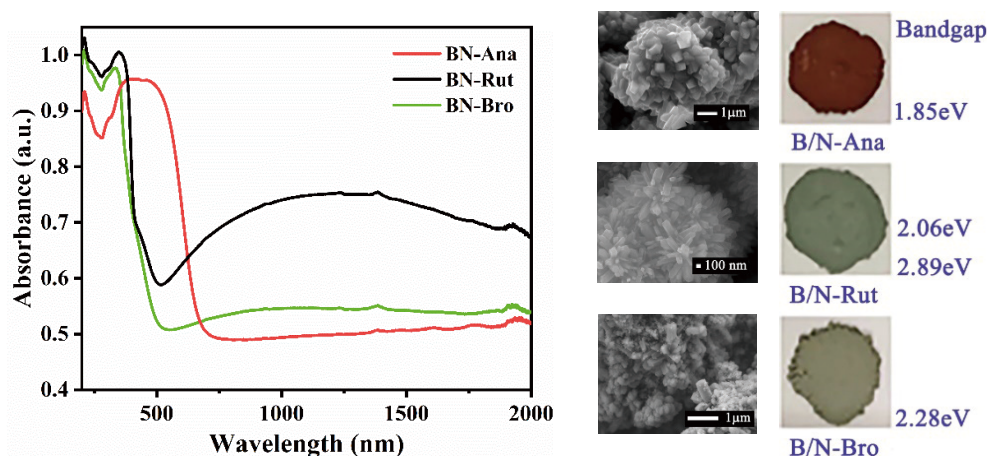


Fig. 2 DRS spectra, SEM images, related color and bandgap values of (a) B/N-Ana, (b) B/N-Rut, (c) B/N-Bro synthesized with nitridation temperatures at 600°C

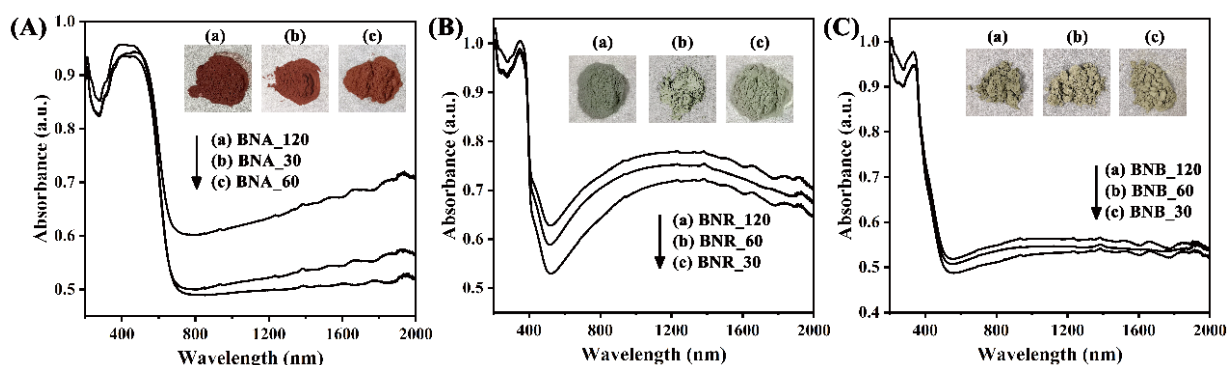


Fig. 3 The UV-vis spectra of (A) B/N-Ana, (B) B/N-Rut and (C) B/N-Bro samples synthesized by nitridation at 600°C for (a) 30, (b) 60, and (c) 120 min., respectively. The inserts are the photographs used to present the apparent color of each sample.

400–500 nmの可視光領域では、短波長側の小さな膨らみは、格子間N (Nint) 状態の電子励起によるものである^{2,6)}。一方、スペクトルは近赤外(NIR) 領域のほぼ全体をカバーし、波長中心が1000 nmの広いピークは、 Ti^{3+} 欠陥に由来すると思われる^{7,8)}。BN-BroはBN-Rutと同様な光吸収範囲を有するが、近赤外(NIR) 領域にBN-Rutほどの強い吸収を示さない。

Fig.3 には、600°Cで異なる窒化時間により合成された3つの結晶相を有する着色酸化チタンの拡散反射スペクトルと色彩イメージを示す。関連する色空間の結果($L^*a^*b^*$ 色座標情報)をTable 1 及びFig. 4 にまとめた。いずれのサンプルも窒化温度600°Cでは $+L^*$ が最大値になり、さらに窒化温度が高くなるにつれ、明るさが減少した。窒化温度の増加に伴い、BNAの $+a^*$ 及び $+b^*$ が減少し、赤みと青みが単調に減少した。BNRの $-a^*$ が増加、 $+b^*$ が減少傾向となり、緑調及び青みが減少した。BNBに関して、窒化温度変化による $-a^*$ と $+b^*$ の変化がそれほど大きくない傾向となった。基本的には、窒化時間は結晶相及び色ベースに対する影響が少ないが、光吸収と色彩の度合いに影響をもたらす、窒化時間を変化させることにより、粉体色

調の微細制御ができることを明らかにした。さらに異なるガス雰囲気制御と熱処理条件の精密制御により、酸化チタンの結晶構造を保持しながら、さらなる繊細な色制御できる可能性が期待される。

酸化チタンに窒素をドーピングする場合、新たなN2p準位を形成することにより、鮮やかな黄色を生み出すことができることが知られ、N2p のバンドが O2p バンドと混成せず、独立に存在するとされる^{2,3,9)}。異なるアニオン種類

Table 1 Color parameters of samples with different nitridation times (30, 60 and 120 min) in terms of CIELAB system

Groups	Samples	L^*	a^*	b^*	h°	C
Ana.	BNA_30	39.15	10.01	6.29	32	12
	BNA_60	39.61	9.01	6.17	34	11
	BNA_120	37.36	7.75	4.51	30	9
Rut.	BNR_30	53.44	-4.12	4.03	316	6
	BNR_60	60.52	-3.83	4.54	310	6
	BNR_120	47.70	-3.32	2.69	321	4
Bro.	BNB_30	56.63	-3.28	7.12	295	8
	BNB_60	60.41	-2.92	6.61	294	7
	BNB_120	54.60	-3.35	6.99	296	8

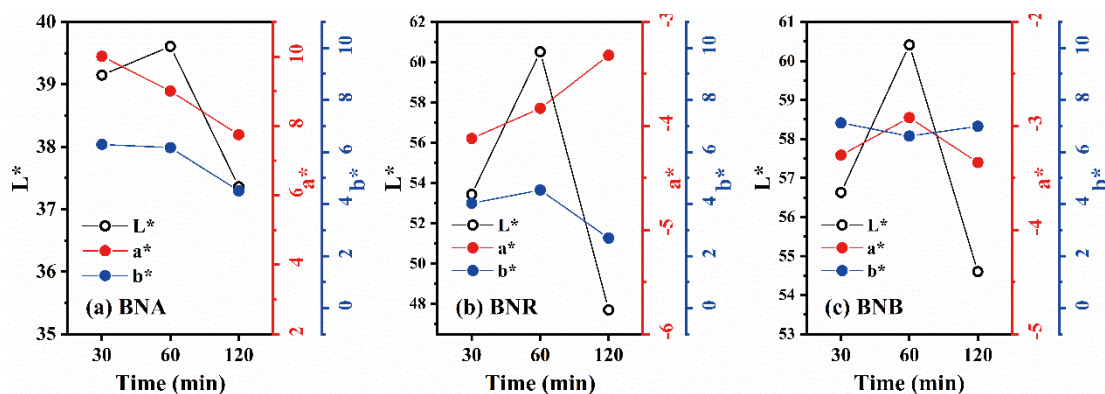


Fig. 4 The dynamic changes in L^* a^* b^* parameters were drawn as the function of nitridation time

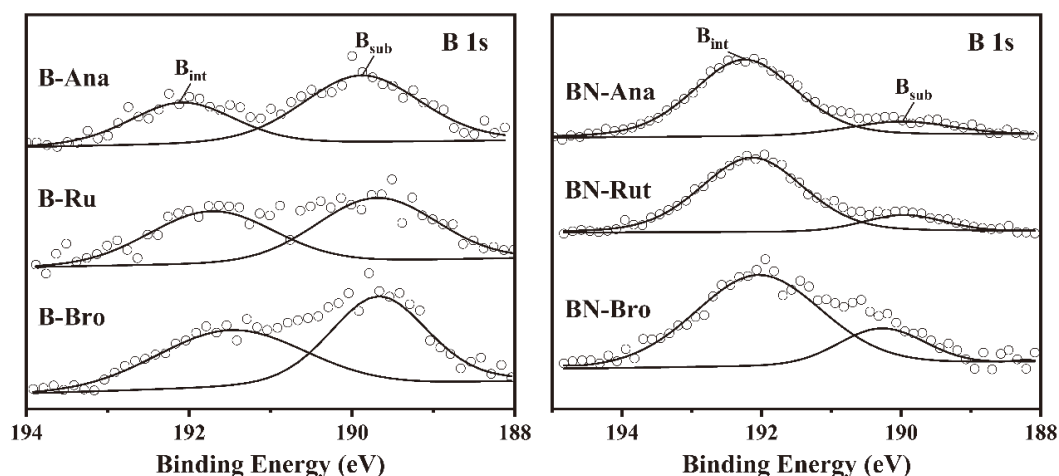


Fig. 5 The B 1s XPS spectra of three B-TiO₂ before (left) and after (right) nitridation at 600°C

に変えることにより、複合イオン共ドーピング酸化チタンは赤色や緑色等をもたらすことが可能である⁴⁾。Fig. 5に窒化処理前後のサンプルのB1s XPSスペクトルを示す。結合エネルギーが190eV付近のピークは、置換型B (B_{sub})¹⁰⁾に対応し、192 eV付近のピークは格子間型B (B_{int})⁶⁾に由来する。窒化処理後ピーク強度が逆転し、 B_{sub}/B_{int} の比率が大きく変化した。すなわちNの導入により、格子間型B (B_{int})の生成が促進されることが分かった。また、窒化処理後のサンプルのN1sスペクトルより、B/N-Ana、B/N-Rut、B/N-Broのいずれも Ti^{3+} の存在(点線)を示唆した(Fig. 6)。

Table 2には、XPS測定により同定した3種のBN-TiO₂の表面元素組成を示す。BとNはいずれも格子間型(int)と置換型(sub)ドーピングが存在し、アナターゼ相の場合4.4at.% Bと1.31at.% Nが含まれており、ルチル相とブルッカイトの場合、それぞれ、3.5at.% B、1.7at.% Nと1.92at.% B、1.43at.% Nを含有し、結晶相によって、ドーピングされた量が変化することが分かった。さらに窒化温度の上昇により、BとNのドーピング量が上昇し、700℃窒化処理では、BNA、BNR、BNBにおけるBとNのドーピング量はそれぞれ6.25、3.20、5.85at.% B及び2.15、2.34、2.46at.% Nとなった。異なる着色はホウ素と窒素

ドーピングのドーピング状態及び各結晶の構造とエネルギーバンド構造に依存し、ドーピング量の精密制御により、さらなる詳細な色制御できることが期待される。

Fig. 7にN-TiO₂とBN-Ana、BN-Rut、BN-Bro 3つの相を有するBN-TiO₂のバンドギャップ構造と粉体のカラーイメージを示す。アニオン元素ドーピングはTiO₂中に2種類の原子状態(格子間型(N_{int} , B_{int})と置換型(N_{sub} , B_{sub}))を引き起こし、格子間窒素とホウ素の濃度は、B及びNエネルギー準位の統合の程度に影響を与え、これが可視光領域の吸収の主な原因と考えられる。単一窒素ドーピング酸化チタンは価電子帯の上方0.59-0.75eVのところN1s準位が形成され、粉体は黄色を示す^{2-3,9)}。一方BとNコドーピングした酸化チタンの価電子帯の上方にN1s準位のほか、格

Table 2 Surface elemental composition of three BN-TiO₂ measured by XPS without Ar⁺ sputtering treatment

Samples	B at. %			N at. %		
	Tot.	B_{int}^*	B_{sub}^*	Tot.	N_{int}	N_{sub}
BN-Ana	4.40	3.71	0.66	1.31	0.37	0.94
BN-Rut	3.51	3.00	0.51	1.70	0.58	1.12
BN-Bro	1.92	1.34	0.58	1.43	0.48	0.95

*int./sub.: intermediate / substitutional doping

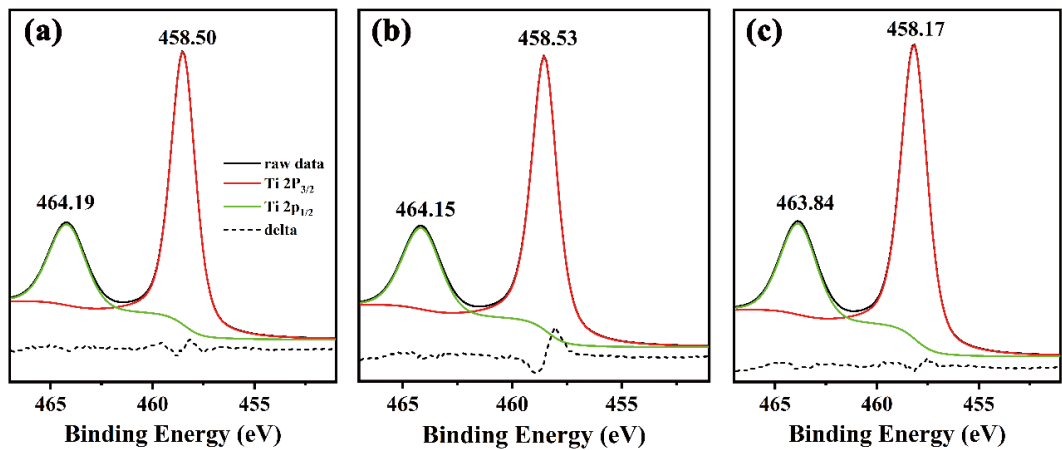


Fig. 6 The N1s XPS spectra of (a) B/N-Ana, (b) B/N-Rut, (c) B/N-Bro fitted by Ti^{4+} . The deviations (dash line) mean the existence of Ti^{3+}

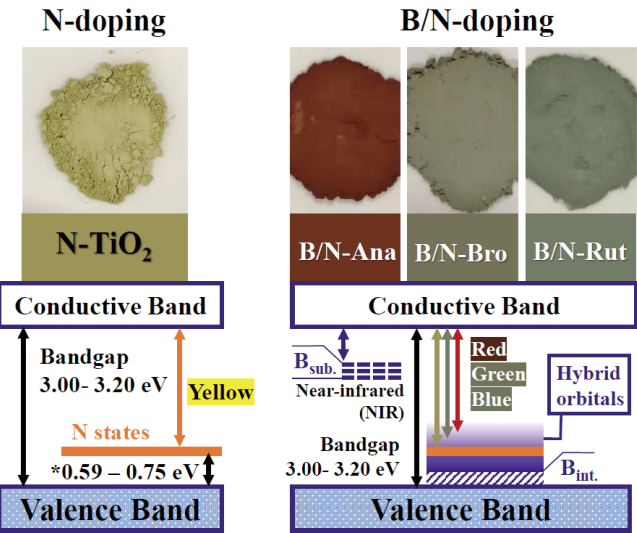


Fig. 7 Predicted band gap structures and color images of $N-TiO_2$ and three phases of $BN-TiO_2$ (B/N-Ana; B/N-Rut,; B/N-Bro)

子間 B_{int} も存在し、 $N1s$ と格子間型 $B1s$ (B_{int})が幅広いハイブリッド準位が形成され、伝導体下方に置換型 B (B_{sub})が存在する。同時に、アナターゼ、ルチル、ブルッカイト本来の価電子帯レベルにもわずかな差が存在することが関わり、結果として異なる結晶相を有する酸化チタンに遷移金属フリーなカチオンコドーピングすることにより、赤や緑等カラフルな酸化チタン粉体を得ることができた。BN-Ana及びBN-BroのNとB間の相互作用は、広いハイブリッドエネルギーレベルを形成し、400～750 nmでの広範な吸収をもたらす。

尚、Table 2に示すように、BN-Broの B_{int} の量(1.34 at.%)は、BN-Ana(3.71 at.%)と比較して非常に少なく、BN-Broの吸収端の拡張は限定的になり、400～750nmの範囲での吸収強度はBN-Anaよりも低くなった。また、BN-Rutでは、Nドーピング量は1.70 at.%に達しており、BN-Ana及びBN-Bro(1.31-1.43 at.%)より高く、独立したN

Table 3 Color parameters in terms of CIELAB system and color images for BNA, BNR and BNB samples synthesized at various temperatures

Groups	Samples*	L*	a*	b*	h°	C	Color images
Ana.	BNA500	44.77	5.00	9.49	62	11	
	BNA550	39.73	8.95	7.04	38	11	
	BNA600	39.61	9.01	6.17	34	11	
	BNA650	37.39	6.55	4.34	34	8	
	BNA700	34.28	0.92	0.47	27	1	
Rut.	BNR500	57.98	-2.89	2.41	320	4	
	BNR550	52.93	-3.66	2.81	322	5	
	BNR600	60.52	-3.83	4.54	310	6	
	BNR650	40.06	-2.41	0.30	353	2	
	BNR700	35.69	-1.56	-2.18	54	3	
Bro.	BNB500	62.89	-2.53	5.93	293	6	
	BNB550	61.50	-3.08	6.78	294	7	
	BNB600	60.41	-2.92	6.61	294	7	
	BNB650	48.96	-2.55	4.39	300	5	
	BNB700	43.85	-1.88	0.27	352	2	

*Number in the sample name denoted the nitridation temperatures.

準位の形成傾向が強い。尚、 B_{sub} は、伝導帯(CB)に近い浅いトラップ状態であり、赤外線吸収を引き起こし、1,000 nm近辺、ルチルに多めに存在する Ti^{3+} (Fig. 6 (b))と B_{sub} の連携により、可視光領域で顕著な吸収をもたらす^{7,8)}。しかしながら、BN-Anaは、 Ti^{3+} の量が少なく、長波長領域光に対する吸収が少なく、800 nmを超える波長範囲ではスペクトルは平坦であり、多量の B (B_{sub} と B_{int} 合計4.4 at.%)が存在するため、バレンスバンド(VB)に連続したハイブリッド準位の存在による吸収波長の明確なシフトをもたらしたと考えられる⁶⁾。

Table 3には様々な窒化温度で合成されたBNA、BNR、BNBサンプルの色空間CIELAB指数と粉体カラーイメージを示す。BNAシリーズサンプルは黄-オレンジ-赤色

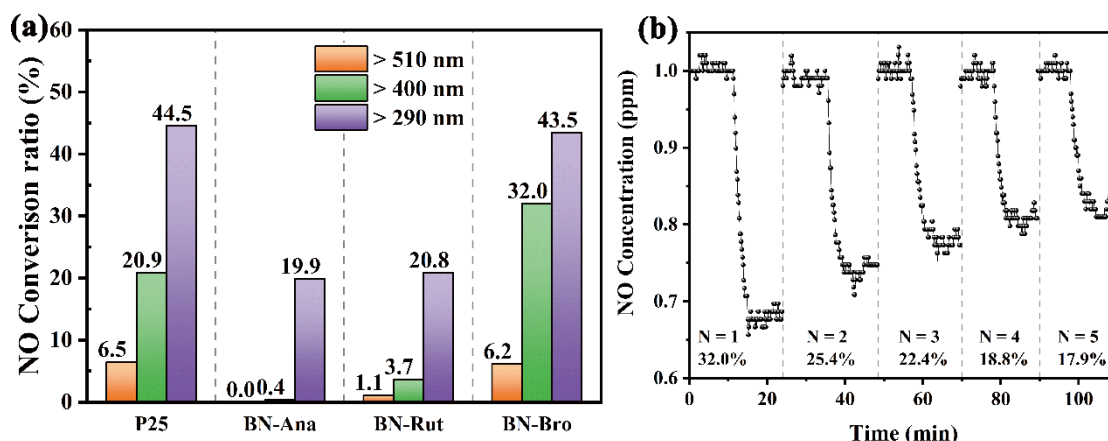


Fig. 8 (a) NO photodegradation capacity of various photocatalysts. Degussa P25 was regarded as reference to evaluate the photocatalytic activity of each BN-TiO₂. The columns with orange, green and purple color represent the different degradation ability under $\lambda > 510\text{ nm}$, $\lambda > 400\text{ nm}$ and $\lambda > 290\text{ nm}$ light irradiation, respectively. (b) The results of five times cycling experiments under successive visible light irradiation ($\lambda > 400\text{ nm}$). N is cycling times. The NO conversion ratios were acquired by solving the average for NO concentration nearby the lowest level.

調が中心となり、窒化温度の上昇により、明るさ(+L*)と黄色(+b*)色調が減少傾向となり、赤み色調(+a*)は500–600℃窒化処理時最大値(～9)を示した。BNRシリーズサンプルは灰色からシアン色調が中心となり、600℃窒化処理時では、明るさ(+L*)と黄色(+b*)が最大となるが、700℃窒化処理では、明るさ(+L*)が減少し、青み(-b*)が急激に増える結果となった。BNBシリーズサンプルは黄緑色調が中心であり、窒化温度の上昇により、明るさ(+L*)と黄色(+b*)が減少傾向だが、赤み(+a*)が増加した。通常の白色酸化チタンは、優れた光触媒活性を有することが知られている。しかしながら、顔料や化粧品として利用される際に、光照射を受け、価電子帯と伝導体にホールと電子が生成され、そのホールの酸化力と電子の還元力に由来する光触媒活性は有機物や皮膚のDNA等に対し化学反応を起こし、ダメージを与えてしまうことが懸念される。

Fig. 8に合成された各種着色酸化チタンの光触媒活性を示す。比較のため標準サンプルとしてDegussa-P25酸化チタンも用いて評価した。照射光は各種フィルターを掛けることにより $\lambda > 510\text{ nm}$ 、 $\lambda > 400\text{ nm}$ 、 $\lambda > 290\text{ nm}$ に制御し、それぞれ青色光を含まない可視光、可視光及び紫外線(+可視光)を見なすことができる。NO変換率は、初期濃度及び分解後NO濃度の平均最低値によって算出された。波長が短くなると、光のエネルギーが強くなり、見かけ上の光触媒活性が高くなる。BN-BroはDegussa-P25酸化チタンと同程度の紫外(>290nm)と青色を含まない可視光($\lambda > 510\text{ nm}$)励起活性を有するが、 $\lambda > 400\text{ nm}$ 可視光照射下では、32.0%のNOx (1 ppm, 200 mL/cm³)を連続的に分解でき、P-25を超える高い触媒活性を有することが分かった。また、BN-Broの光触媒耐久性についても検証し、 $\lambda > 400\text{ nm}$ 連続可視光照射下で5回サイクル実験を行

った結果、テスト後に触媒活性は約17.9%に落ち、初期活性の約44%が低下した。一方、BN-AnaとBN-Rutの光触媒活性は、非常に低い光触媒活性を示し、BN-AnaとBN-Rutが無毒顔料及び化粧品用途における潜在的な候補材料であることを示唆した。

Fig. 9に様々な窒化温度で合成された各種着色酸化チタンの光触媒活性を示す。比較のためDegussa-P25酸化チタンを参照として用いた。合成したサンプルの触媒活性は窒化温度によって変化することが分かった。 $\lambda > 510\text{ nm}$ における触媒活性に関して、BN-Anaシリーズサンプルは全く活性を示さないことに対し、BN-Rutシリーズは僅かな活性、BN-Broシリーズは比較的高い活性を示した。尚、600℃窒化温度で得られたサンプルの光触媒活性は最大値

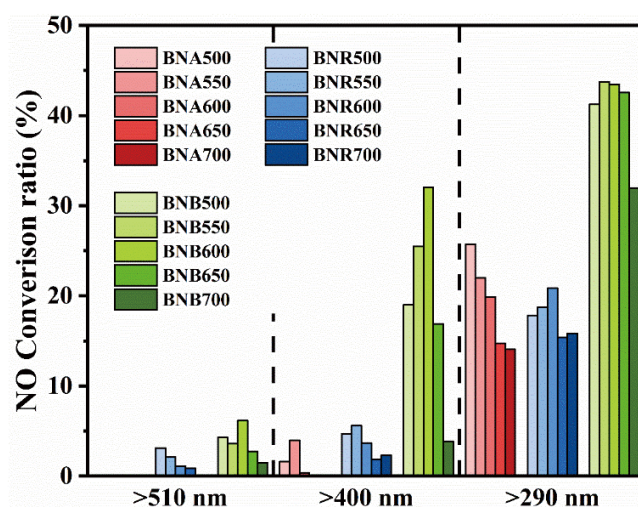


Fig. 9 Light-driven NO decomposition ability of each prepared sample. The columns are grouped by crystal phases. Red is for anatase, blue is for rutile and green is for brookite.

を示した。 $\lambda > 400\text{nm}$ における触媒活性に関して、同様に 600°C 窒化温度で得られたサンプルの光触媒活性は最大値を示した。 $\lambda > 290\text{nm}$ の紫外線励起触媒活性は、BN-Ana シリーズサンプルは触媒活性の変化傾向が変わり、窒化温度上昇に伴い、触媒活性が単調に低下した。BN-Rut 及び BN-Bro シリーズサンプルは、 600°C 窒化温度で得られたサンプルの光触媒活性は最大値を示した。Fig. 8 同様、BN-Ana と BN-Rut の各サンプルは、非常に低い光触媒活性を示し、顔料としての有効性をうかがえる。

4. 総 括

酸化チタンは光触媒や白色顔料としての応用が知られている。これまで、光触媒の機能性を向上及び無機顔料の色付与は、様々な遷移金属元素の添加が利用されている。しかし、金属イオンドープにより酸素欠陥等を生じ、光触媒活性向上の妨げになるケースが多く存在すると共に、遷移金属イオンの毒性により、化粧品原料として利用する際には安全性リスクが懸念される。本研究では、酸化チタン以外の遷移金属を利用することがなく、アニオンドープによる材料の修飾及び機能性の大幅向上を実現し、様々な色を有するカラフルな酸化チタンを合成できる手法を確立した。また、異なる相組成による色制御メカニズムを解明し、光触媒活性の有無を制御・作り分けが可能であり、触媒活性を抑制することにより、化粧品を含む様々な無機顔料としての応用が大きく期待される。さらなる色バリエーションの拡張及び化粧品としての詳細な適応性評価は今後の課題であるが、複合アニオンによるバンドギャップ制御技術の確立により、多くの他の無機酸化物への適用が期待され、コスメトロジーだけではなく、顔料、塗料等を含め、光触媒等様々な新規機能性創出及びその原理の究明により、学術的だけではなく、産業界にも大きなインパクトが期待され、社会インフラのグリーン化において重要な役割を果たしグリーンイノベーションの推進・豊かな生活環境の構築に貢献すると期待される。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人コーセーコスメトロジー研究財団によりご助成いただきましたことに心より感謝申し上げます。

本研究助成により得られた成果

- 1) Jingdi Cao, Yusuke Asakura, Takuya Hasegawa, and Shu Yin, Synthesis and Photochemical Performance Evaluation of Colorful Three Phases TiO_2 , 公益社団法人日本セラミックス協会 2020 年年会、東京、2020.3.18-20, (2Q02).
- 2) Jingdi Cao, Takuya Hasegawa, Yusuke Asakura and Shu Yin, Synthesis of colorful nonmetal doped TiO_2 and the achievement of corresponding color gradation by crystal-phase engineering, 2020 年度 東北大学環境科学討論会, 仙台, 2020.10.30.
- 3) 殷シユウ、曹ジンヂ、朝倉祐介、長谷川拓哉、PCT/JP2021/028401 (特願 2020-130912), 二酸化チタン着色粒子及びその製造方法、並びに酸化チタン粒子混合物、2021 年 7 月 30 日.
- 4) Jingdi Cao, Takuya Hasegawa, Yusuke Asakura, Shu Yin, Synthesis of B and N Co-doped Anatase, Rutile and Brookite TiO_2 with Diverse Characteristic Optical Properties, 日本セラミックス協会 基礎科学部会、第 59 回 セラミックス基礎科学討論会 (オンライン) 2021.1.7-1.8, CBS2021-H11
- 5) Jingdi CAO, Takuya HASEGAWA, Yusuke ASAKURA, Peng SUN, Shuo YANG, Bin LI, Wenbin CAO, and Shu YIN, Synthesis and Color Tuning of Titanium Oxide Inorganic Pigment by Phase Control and Mixed-Anion Co-doping, *Adv. Powder Technol.*, **33**, 103576, 2022.
- 6) Jingdi CAO, Takuya HASEGAWA, Yusuke ASAKURA, Akira YAMAKATA, and Shu YIN, Synthesis of Crystal-Phase and Color Tunable Mixed Anion Co-Doped Titanium Oxides and their Controllable Photocatalytic Activity, Submitted and under review.

(引用文献)

- 1) A. Y. Nazarova and N.I. Radishevskaya, Inorganic pigments based on transition-metal oxometallates for protective and decorative aluminophosphate-bonded coatings, *J. Physics: Conf.Ser.*, **1459**, 012018, 2020.
- 2) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, **293**, 269-271, 2001.
- 3) S.Yin, Y. Aita, M. Komatsu, and T. Sato, Visible-Light Induced Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ Prepared by Solvothermal Process in Urea - Alcohol System. *J.Euro.Ceram.Soc.*, **26**, 2735-2742, 2006.
- 4) J.Cao, T. Hasegawa, Y. Asakura, P. Sun, S. Yang, B. Li, W. Cao, and S. Yin, Synthesis and Color Tuning of Titanium Oxide Inorganic Pigment by Phase Control and Mixed-Anion Co-doping, *Adv. Powder Technol.*, **33**, 103576, 2022.
- 5) J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.*, **3**, 37-46, 1968.
- 6) G. Liu, L.-C. Yin, J. Wang, P. Niu, C. Zhen, Y. Xie,

- and H.-M. Cheng, A red anatase TiO_2 photocatalyst for solar energy conversion, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9603–9610, 2012.
- 7) P.Wang, C. Jia, J. Li, and P. Yang, Ti^{3+} -doped $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{anatase}$ spheres prepared using thioglycolic acid towards super photocatalysis performance *J. Alloys Compd.*, **780**, 660–670, 2019.
- 8) C. Di Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni, Reduced and n-Type Doped TiO_2 : Nature of Ti^{3+} Species, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 20543–20552, 2009.
- 9) S.Yin, Y. Aita, M. Komatsu, J.Wang, Q. Tang, and T. Sato, Synthesis of Excellent Visible-light Induced $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ Photocatalyst by Homogeneous Precipitation–Solvothermal Process. *J.Mater.Chem.*, **15**, 674–682.2005,
- 10) E. Finazzi, E., C. Di Valentin, and G. Pacchioni, Boron-Doped Anatase TiO_2 : Pure and Hybrid DFT Calculations, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 220–228, 2008.