酸化スズ中のクロムの化学状態と色調の分光学的研究

石田 信伍・林 雅彦・加藤 育男

(中部大学 工業化学科)

Spectroscopic Study of Chemical State and Coloration of Chromium in Tin Oxide

Shingo ISHIDA, Masahiko HAYASHI and Ikuo KATO

(Department of Industrial Chemistry, Chubu University)
(Matsumoto-cho, Kasugai-shi 487)

Origin of the purple color of chromium-containing SnO₂ (Cr-SnO₂) was studied mainly by ESCA, ESR and diffuse reflectance spectroscopies. It was found that when the Cr₂O₃ content in Cr-SnO₂ was higher than 1.5 wt %, the color of Cr-SnO₂ is not purple but green due to the presence of Cr³⁺ in the aggregate state. ESCA and ESR analyses of the chemical state of chromium in Cr-SnO₂ revealed that Cr⁶⁺, Cr⁵⁺ and Cr³⁺ are minor species when the Cr₂O₃ content in Cr-SnO₂ was about 0.2 wt %. Addition of Al³⁺ or Sb⁵⁺ to Cr-SnO₂ gave rise to absorption bands at about 450 and 600 nm or 470 and 650 nm respectively, indicating that Cr⁵⁺ and Cr³⁺ in Cr-SnO₂ are not responsible for the purple color (570 nm). Consequently, the broad absorption band at 570 nm was considered to be produced by Cr⁴⁺.

[Received April 14, 1986]

Key-words : Chromium-containing SnO₂, Cr⁴⁺, Color development mechanism, ESCA, ESR

1. 緒 言

Cr イオンが SnO₂ に固溶する場合、イオンの大きさ¹⁾のみから考えれば、Sn⁴⁺ (イオン半径 $r=69$ pm) は 6 配位であるから、主として 6 配位のイオン半径領域にある Cr³⁺ ($r=62$ pm) 及び Cr⁴⁺ ($r=55$ pm) の形で存在していると予想される。Cr⁵⁺ ($r=49$ pm) 及び Cr⁶⁺ ($r=44$ pm) は 6 配位の理想半径 58 pm よりかなり小さいので、Cr⁵⁺ や Cr⁶⁺ の形で固溶している Cr の量は比較的小さいと考えられる。

誘電率の高い TiO₂ には 2~6 価の金属イオンが固溶することが知られているが²⁾、SnO₂ は誘電率が低いので^{3),4)}、局所的な電荷の不均衡を補償しにくいと考えられる。したがって、電気的中性の原理のみから考えれば、Cr⁴⁺ が主要な固溶種となると思われる。

上記二つの立場を考慮すれば、Cr は主として Cr⁴⁺ 及び Cr³⁺ の形で SnO₂ に固溶すると推定される。

少量の Cr を含む SnO₂ は紫色であり、窯業顔料として利用されている。Escribano ら⁵⁾は、Cr₂O₃ は SnO₂ 中に最大で 17~29 mol % 固溶し、この試料は緑色を示すことを報告している。紫色の Cr-SnO₂ 顔料については、固溶した Cr の化学状態や発色の原因について、言及された報告はなく、現象論的結果以外は何も分かっていないと言っても過言ではない。

本研究は、ESCA、ESR 及び拡散反射スペクトルの測定と化学分析を併用して、各種 Cr イオンの固溶量及

び色調を調べ、紫色を示す原因について検討したものである。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

SnO₂ に Cr イオンが均等に混入されることを期待して、所定量の SnCl₂ と Cr(NO₃)₃ を含む水溶液にアンモニア水を加えて得られた共沈水酸化物を出発物質とした。これを乾燥後、500℃で3時間加熱し Sn²⁺ を Sn⁴⁺ とした後で更に温度を上げて焼成した。Al³⁺ を添加物として加える場合は Al(NO₃)₃ を SnCl₂ と Cr(NO₃)₃ 水溶液に加えてアンモニア水で共沈させ、また Sb⁵⁺ や Nb⁵⁺ を添加物として加える場合は SnCl₂ と Cr(NO₃)₃ の共沈水酸化物に Sb₂O₃ や Nb₂O₅ を加え、乳鉢中でよく混合し、以後同様な操作で焼成した。焼成には白金るつばを使用し、空気中で行った。この時使用した試薬は Nb₂O₅ (純度 99.9%) 以外、特級試薬であった。

焼成した試料は乳鉢で粉砕し、一部はそのまま以後の測定に供した。また、その一部は表面や粒間の Cr イオン等を除去するために酸洗浄処理をした。試料の酸洗浄は H₂O/H₂SO₄=2/8 (vol 比) の硫酸中に試料を入れ、約 200℃で2時間加熱して行い、引き続き純水で5回以上洗浄した後乾燥した。

2.2 化学分析

Cr 及び Al の分析手順を述べる。試料に Na₂CO₃ を加

えて熔融した後、冷却し希塩酸で溶解した (0.3~1 N). この溶液に H_2S を通じて、Sn 及び Sb を沈殿させ、これを汙別する。汙液を NaOH で塩基性にして H_2O_2 を加え、これを加熱して Cr をすべて Cr^{6+} にする。この溶液を 420 nm で比色して Cr 濃度を決定した。比色後、この溶液に HCl あるいは NH_4Cl を加えることにより pH を下げて、 Al^{3+} を $\text{Al}(\text{OH})_3$ として沈殿させ、これを焼成して Al_2O_3 にして重量法で Al を定量した。

次に Sb の分析手順を述べる。上述の H_2S を通じることにより得た沈殿を濃塩酸に溶解した後加熱して H_2S を除去する。溶液を汙過して遊離した硫黄を除去する。この溶液に KClO_3 を加えて加熱して Sb^{3+} を Sb^{5+} にし、これに CCl_4 を数滴加えた後、チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定して Sb 濃度を決定した⁶⁾。

Nb は試料を Na_2CO_3 で熔融した後、希塩酸で沈殿させ、 Nb_2O_5 にしてひょう量することにより分析した。

2.3 機器による測定

ESR 測定は X バンド、室温で行った。マイクロ波の周波数は波数計で測定した。 g 値は Mn^{2+} マーカーを利用して計算した。

ESCA 測定は粉末試料を両面テープに固着して行った。この測定で使用した励起 X 線源は $\text{Mg K}\alpha$ (1253.6 eV) である。長時間の測定では試料の色が変化したので、本実験の場合、Cr の酸化状態に対して X 線照射による影響がないように 30 分以内に測定を終了した。Cr イオンはこの程度の測定時間では酸化状態に変化がないとみなすことができる⁷⁾。結合エネルギーは試料に付着した有機炭素の C1s ピーク位置を 285.0 eV として校正した。

反射スペクトルの測定は粉末を石英セルに入れ、 Al_2O_3 板を対照として 250~700 nm の範囲で行った。反射スペクトルは反射関数 ($f(R) = (1 - R)^2 / 2R$; R : 反射率) で表示すべきであるが、大まかな議論をするときは $f(R)$ の近似関数である $\log(1/R)$ で表示した。

3. 実験結果及び考察

3.1 クロム-スズ系試料焼成時のクロムの挙動

Cr イオンの酸化価数と $\text{Cr}2p_{3/2}$ ESCA ピーク位置の関係はかなり調べられており、 Cr^{6+} や CrO_3 は 580 eV, Cr^{5+} - Cr^{3+} は 577.8~577.6 eV, また Cr_2O_3 は 577.6 eV の結合エネルギー位置にピークを有することが知られている^{7), 8)}。図 1 に示されるように比較的低い温度で加熱した試料では、 $\text{Cr}2p_{3/2}$ のピークが明りように認められないが、これは Cr 濃度が低いためと思われる。しかし、800 °C 以上で焼成した試料については 577.5 eV にかなり大きなピークが認められる。これは、Cr が SnO_2 の表面層に偏析したことによって起こったものと考えられる。800 °C で焼成した試料の $\text{Cr}2p_{3/2}$ の結合エネルギー

値が 577.5 eV であったことは、これらに含まれる Cr が 5~3 価の Cr イオンであることを示す。酸洗浄後の試料についても調べたが、1000 °C 以上で焼成したものについては、酸洗浄前のものとほとんど変わらなかった。

図 2 はこの試料の ESR スペクトルを示す。800 °C 焼成の試料では $g=2.7$ 付近にかなり大きな吸収が認められる。このピークは 1000 °C 以上で焼成した試料では認

Fig.1. $\text{Cr}2p_{3/2}$ ESCA spectra of Cr-SnO_2 heated at various temperatures. Materials: $\text{Sn}(\text{OH})_2$ and $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ($\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2) = 0.3 \text{ wt\%}$), Heating condition: in air for 90 min, Samples: before acid leaching treatment

Fig.2. ESR spectra of Cr-SnO_2 heated at various temperatures. Samples: the same as described in Fig.1

められない。1200℃で焼成した試料を500℃でCOで還元したとき、このピークが認められたこと、またCrイオンについて、このようなESR吸収は報告されていないことから^{9)~15)}、このピークは低原子価のSnイオンに由来すると考えられる。

800℃で焼成した試料で認められた $g=1.981$ の吸収は、より高温で焼成した場合消滅した。Cr⁵⁺は $g=2.0\sim 1.9$ の範囲において、比較的狭い幅のシグナルを示すことから^{11)~13)}、 $g=1.981$ の吸収はCr⁵⁺の吸収と帰属できる。

1000℃以上の焼成では線幅 ΔH_{msl} (msl.: maximum slope length, 以下線幅は ΔH_{msl} のことである)が約500 Gの大きな吸収が現れる。Cr³⁺クラスターやCr₂O₃の微粒子は、 $g=2.0\sim 1.9$ の範囲に約500 Gの線幅のESR吸収を示すから^{9), 13)}、上記広幅の吸収は凝集状態のCr³⁺によると帰属される。図2の4と5の比較から分かるように、この吸収は酸洗浄によって除去されるので、これは主としてSnO₂粒子の表面あるいは粒子間の空げきにあるものと考えられる。

SnO₂に固溶しているCrの量は酸洗浄処理後の試料の化学分析により分かる。表1から、Cr含量が少ない場合、1100℃以上の焼成で固溶しているCrの濃度が減少していることが分かる。これは既述したESRの結果と併せ考えると、SnO₂に固溶していたCrイオンが、粒間や粒子表面にCr₂O₃あるいはその類似物の形で析出したり、また使用した電気炉の着色より判断できることであるが、表面のCrイオンが揮発したためと考えられる。

出発物質のCr含量をCr₂O₃に換算して10 wt %

Table 1. Contents of chromium in various Cr-SnO₂.

sample	Cr content a) before firing (wt %)	firing temp. (℃)	Cr content b) after firing (wt %)
Cr-SnO ₂	0.3	800	0.30
		1000	0.29
		1100	0.26
		1200	0.17
	0.5	800	0.58
		1000	0.28
		1100	0.18
		1200	0.19
	10.0	800	3.20
		1000	2.76
		1100	2.70
		1200	2.65
Al-Cr-SnO ₂	0.5	1200	0.10 c)
Nb-Cr-SnO ₂	0.5	1200	0.36 d)
Sb-Cr-SnO ₂	0.8	1200	0.45 e)

a) expressed as Cr₂O₃/(SnO₂+Cr₂O₃)

b) expressed as Cr₂O₃ content after acid leaching

c) Al₂O₃ content=0.5 wt%

d) Nb₂O₅ content=0.2 wt%

e) Sb₂O₃ content=3.1 wt%

(mol %でもほぼ同じ値)と多くした場合でもSnO₂に固溶しているCrの量は約2.7%とかなり少なかった。Escribano ら⁵⁾はCr₂O₃とSnO₂混合物を1300℃で焼成した試料を調べ、固溶クロム量は17 mol %以上であり、また奇妙なことに、このように多量のクロムを固溶してもSnO₂の格子定数には変化が認められないことを報告している。このことは、SnO₂に固溶しているクロムはそれほど多くなく、既述したようにSnO₂の表面や粒界に存在する凝集状態のクロムイオンなどの非晶質物質を多く含んでいることを示唆しているように思われる。

3.2 酸化スズに固溶したCr³⁺のESR及びその濃度

図3は図2 No.5の酸洗浄処理後の試料のESRスペクトルを拡大して示したものである。SnO₂単結晶中のCr³⁺についてのESR特性値¹⁵⁾を基にして、周波数9.38 GHzのマイクロ波をかけたときに粉末試料で予想されるESRシグナルの位置を↓で示した。これと実測のシグナルがよく一致していることが分かる。表2には、磁場を主軸方向にかけたときの共鳴磁場^{16a)}及び遷移確率^{16b), 17)}の計算結果が示してある。

磁場がかかっている場合、Cr³⁺(d^3)はスピン量子数 $S=3/2$ であるから、四つのスピン状態に対応したエネルギーレベル($W_1\cdots W_4$)及び固有関数($\Psi_1\cdots\Psi_4$)が定まる。例えば、磁場 H について $H\parallel z$ のとき、 Ψ_i と Ψ_j 間の遷移確率はゼロ磁場分離定数 D 、 E が0でないので、 x 方向と y 方向からマイクロ波がかかった場合は異なる¹⁷⁾。したがって、上記の場合の遷移確率 P は、 $P=|\langle\Psi_j|S_x|\Psi_i\rangle|^2+|\langle\Psi_j|S_y|\Psi_i\rangle|^2/2$ で計算した。

いま、極座標で表示して、 θ 、 φ の角度から磁場をかけたとする。 $W_3\rightarrow W_4$ の遷移は比較的低磁場で起こり、

Fig. 3. ESR spectrum of Cr³⁺ in SnO₂.

Measurement condition: room temperature, freq. = 9.38 GHz,

Sample: the same as Fig. 2, No.5; chromium content as Cr₂O₃=0.17 wt%

: distinctly observable signal position calculated from single crystal data (W. H. From, Phys. Rev., 131, 961-63 (1963); $g=1.975$, $D=-21.31$, $E=-4.43$ GHz)

$W_{1,2}(z)$: transition between the energy levels of W_1 and W_2 when the magnetic field is applied parallel to z axis, $W_1\cdots W_4$: energy levels for $S=3/2$ spin state in increasing order

かつ $|D|$ に対して E が小さい値なので (図3及び表2参照) その遷移確率は摂動論で計算できる. 結果のみを記せば, $P = 1/2 + 1/2 (1 + 3 \sin^2 \theta) - 6 E \cos 2 \varphi \sin^2 \theta / |D| (1 + 3 \sin^2 \theta)$ となる. $H \parallel z$ では $\bar{P} = 1$, $H \parallel x$ では $P = 0.94$, $H \parallel y$ では $P = 0.31$ と計算され, これらの値は, 表2の $W_3 \rightarrow W_4$ の遷移確率の計算値とはほぼ等しい. P は $H \parallel y$ で最低であるから, 任意の磁場方向で0.3以上になる. したがって, 図3に示した Cr^{3+} の粉末 ESR スペクトルを2回積分して得られる ESR 吸収強度は Cr^{3+} と同濃度の $S=1/2$, $g=2$ (遷移確率 $1/4$) のそれよりも大であることになる.

0.5~20 kG の範囲で測定した Cr^{3+} の ESR スペクトルと $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ の ESR スペクトルの吸収強度を測定し, Cr^{3+} と Cu^{2+} の1個当たりの吸収強度が等しいと仮定しての比較から, 図3の試料に含まれる Cr^{3+} 濃度は Cr_2O_3 に換算して 0.06 wt % と計算された. これから, 試料に含まれる全 Cr 量が Cr_2O_3 に換算して 0.17 wt % であるから, Cr^{3+} は全 Cr 量の 35 % 以下であることが分かる. 上記 35 % という値は, 遷移確率を実際よりかなり低くみた場合の値であり, また Cr^{3+} の ESR 吸収には, $W_3 \rightarrow W_4$ のほかに $W_1 \rightarrow W_2$, $W_2 \rightarrow W_3$ の吸収や Cr^{5+} の吸収も混在する. 以上から, Cr^{3+} や Cr^{5+} は主要な固溶種でなく, 大部分の Cr は通常の測定条件では ESR 測定にかからない種であることが推論される. Cr^{4+} は液体 He 温度でのみ ESR 測定が可能であるから^{10), 16c)}, 上述の ESR 測定にかからなかった Cr 種は Cr^{4+} の可能性が高い.

Cr_2O_3 として 1 wt % の Cr を含む SnO_2 の表面層についての化学分析結果によれば, Cr の平均酸化価数は 3.85 であることが報告されている¹⁸⁾. この結果は, SnO_2 中では Cr は主として Cr^{4+} として存在するとした今までの推論と調和する.

3.3 酸化スズ中のクロムイオンの電子スペクトル

図4はCrの濃度を種々変えて焼成した後, 酸洗浄処理をした試料の拡散反射スペクトルを示したものである. Cr_2O_3 として 1.5 wt % 以上の Cr を含む試料は緑色を示したが, これらの試料の ESR スペクトルは $g =$

Table 2. Resonant magnetic fields and transition probability for Cr^{3+} in SnO_2 .

Transition	Resonant magnetic field (kG)		
	H//z	H//x	H//y
$W_1 \rightarrow W_2$ (probability)	1.18 (0.09)	4.88 (0.98)	15.09 (0.80)
$W_3 \rightarrow W_4$ (probability)	3.99 (1.00)	2.54 (0.89)	1.35 (0.34)

microwave frequency, g value and zero-field splitting constants are the same as described in Fig. 3

1.98 に線幅 580 G の大きなシグナルを示した. これは SnO_2 に囲まれた状態で, 凝集状態の Cr^{3+} があって, これが酸に溶出されないで残っていたことによると思われる. これから, Cr 濃度がある程度低くなければ紫色が発現しないことが分かる.

図5は焼成温度と試料の色調の関係を示したものである. 500℃で焼成した試料は黄色であったが, これは低原子価の Sn イオンの存在によるものと考えられる. 800℃で焼成した試料にも, なお 400 nm 付近に吸収が認められ, 黄色味が認められた. 1000℃以上で焼成したものは紫色を示した.

図6は Al^{3+} , Sb^{5+} あるいは Nb^{5+} を添加した Cr-SnO₂ の反射スペクトルを示したものである. Al^{3+} を添加した場合, 450 及び 600 nm 付近に新たな吸収が生じていることが分かる. ルビー ($\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$) の場合, 約 400 と 570 nm に吸収を示すから¹⁹⁾, 上記の 450 及び 600 nm 付近の吸収は, Al_2O_3 に固溶した Cr イオンによるものでなく, SnO_2 中の Cr イオンに由来すると思われる. 先に, Cr 濃度が低い場合は Cr-SnO₂ 中の Cr は主として Cr^{4+} として存在していると考えたが, これに更に Al^{3+} を添加した場合, 電気的中性を保つために,

Fig. 4. Reflectance spectra of Cr-SnO₂ with different chromium contents.

Acid-leached samples; chromium content as Cr_2O_3 : 10 % = 2.7 wt %, 5 % = 1.5 wt %, 2 % = 0.80 wt %, 10(5, 2) % : Cr content in the starting materials expressed as $\text{Cr}_2\text{O}_3 / (\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)$ (wt %), Firing condition: 1200℃, 90 min, in air

Fig. 5. Reflectance spectra of Cr-SnO₂ fired at various temperatures.

Materials: $\text{Sn}(\text{OH})_2$ and $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $(\text{Cr}_2\text{O}_3 / (\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2) = 0.3 \text{ wt %})$, Firing condition: heated in air for 90 min, 500-1200 : firing temperature (℃), Acid-leached samples

Cr^{4+} が Cr^{5+} に変わり、その結果上記吸収が出現したものと推定される。

SnO_2 中の V^{4+} の ESR の g 値²⁰⁾より、スピン軌道相互作用定数 λ を 130 cm^{-1} と仮定して、この V^{4+} の可視部の吸収位置を推定すると²¹⁾、 420 nm ($d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$) 及び 580 nm ($d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$) となる。 Cr^{5+} は V^{4+} と等電子構造であるから、同じ様な位置に吸収を示すはずである。ESR の g 値より、光吸収位置を推定する方法はあまり正確とは言えないが、とにかく 450 及び 600 nm 付近の吸収を Cr^{5+} のそれと帰属しても不自然でないことが分かる。

Cr-SnO_2 に Al^{3+} を添加した試料の ESR スペクトルを図 7 に示す。これを見ると、遊離状態の Cr^{3+} による吸収は認められず、 $g=1.98$ 、線幅 $\approx 200 \text{ G}$ の吸収のみが認められる。この広幅の吸収が凝集状態の Cr^{3+} に由来している可能性があったので、液体窒素温度で ESR 測定してみた。もし、この ESR 吸収が反強磁性的性格の凝集状態の Cr^{3+} に起因しているものであれば⁹⁾、液体窒素温度では消失するはずであるが、実験結果では ESR 吸収強度はあまり変わらず、これより Cr^{5+} の吸収

であると帰属される。一般に、 Cr^{5+} の ESR 吸収線幅は高々 50 G (Al_2O_3 に担持された $\text{Cr}^{5+} \approx 40 \text{ G}$)¹¹⁾であるが、このように広幅なのは Sn の核スピンの影響によるものであろう。

図 7 には Nb を添加した Cr-SnO_2 の ESR スペクトルが併示してある。このスペクトルには、 Nb^{4+} に由来すると考えられる ESR シグナルは認められない。この試料の $\text{Nb}3d_{5/2}$ ESCA ピーク位置は 210.4 eV であったが、これは Nb_2O_5 のその 210.3 eV に極めて近く、 NbO_2 のその 206 eV と大きく離れていた²²⁾。したがって、この場合、 Nb は Nb^{5+} として固溶しているものと考えられる。

Sb を添加した Cr-SnO_2 については、導電性が高いためか、ESR 測定はできなかった。なお、 Sb は SnO_2 Sb^{5+} として固溶することが明らかにされている²³⁾。

図 6 に戻るが、 Nb^{5+} や Sb^{5+} を含む Cr-SnO_2 は 470 及び 650 nm 付近に吸収を示す。これは 5 価イオンの添加による Cr^{3+} 濃度の増大に起因すると考えられる。

以上の議論から分かるように、 570 nm の吸収は Cr^{5+} や Cr^{3+} によるものではない。既述した ESCA や ESR の結果を併せ考えると、 570 nm の吸収は Cr^{4+} によるものとししか考えられない。

著者らは先に、 Cr を含む スズ-スフェーン ($\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) の 525 nm の吸収は正方対称場の歪みを受けた正八面体結晶場にある Cr^{4+} に由来することを明らかにした²⁴⁾。 SnO_2 中の Sn^{4+} はスズ-スフェーンの場合と同様な歪んだ正八面体結晶場にあるから²⁰⁾、 Sn^{4+} を置換した Cr^{4+} は $500 \sim 600 \text{ nm}$ の範囲に同様な吸収を示すと考えられる。以上から、 570 nm の吸収は Cr^{4+} によるものと結論される。

文 献

- 1) R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751-67 (1976).
- 2) 伊達宗行, “電子スピン共鳴”, 培風館 (1978) p.128.
- 3) H. J. van Daal, *J. Appl. Phys.*, **39**, 4467-69 (1968).
- 4) R. Summitt, *ibid.*, **39**, 3762-67 (1968).
- 5) P. Escribano, M. C. Guillem and C. Guillem, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **82**, 208-10 (1983).
- 6) N. H. Furman, “Standard Methods of Chemical Analysis”, D. van Nostrand Co., Inc. (1962) p.96-97.
- 7) Y. Okamoto, M. Fujii, T. Imanaka and S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 859-63 (1976).
- 8) S. A. Best, R. G. Squire and R. A. Walton, *J. Catal.*, **47**, 292-99 (1977).
- 9) D. E. O'Reilly, “Adv. in Catal.”, Vol. 12”, Acad. Press (1960) p.31-111.
- 10) R. H. Hoskins and B. H. Soffer, *Phys. Rev.*, **133A**, 490-93 (1964).
- 11) L. L. van Reijen and P. Cossee, *Disc. Faraday Soc.*, **41**, 277-89 (1966).
- 12) A. Clark, “Catal. Rev.”, Vol. 3”, Marcell Dekkar (1970) p.145-73.
- 13) D. D. Beck and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **68**, 121-31 (1981).
- 14) D. Cordischi, J. C. Vickermann and A. Cimino, *Trans.*

Fig. 6. Reflectance spectra of Cr-SnO_2 doped with Al , Nb or Sb , $\text{Al(Nb, Sb)-Cr-SnO}_2$: the same as described in Table 1, Al-Cr-SnO_2^* : illustrated for comparison in enlarged scale, Cr-SnO_2 : fired at 1200°C , chromium content as $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.19 \text{ wt\%}$ (after acid leaching), $f(R)$: remission function

Fig. 7. ESR spectra of Cr-SnO_2 doped with Al and Nb . Samples: the same as described in Table 1.

- Faraday Soc.*, **66**, 1312-21 (1970).
- 15) W. H. From, *Phys. Rev.*, **131**, 961-63 (1963).
- 16) J. W. Orton, "Electron Paramagnetic Resonance", Pitman Press (1968); a) p. 51-58, b) p. 75-84, c) p. 194-95.
- 17) 児玉万千代, "新実験化学講座 3, 磁気", 丸善 (1976) p. 221-26.
- 18) F. Solymosi and J. Kiss, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1974**, 509-10 (1974).
- 19) A. S. Marufunin, "Physics of Minerals and Inorganic Materials", Springer-Verlag (1979) p. 210.
- 20) C. Kikuchi and I. Chen, *J. Chem. Phys.*, **42**, 181-85 (1965).
- 21) H. G. Hecht and T. S. Johnston, *ibid.*, **46**, 23-34 (1967).
- 22) P. C. Karukar and J. E. Nordman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 462-65 (1980).
- 23) J. L. Portfaix, P. Bussiere and M. Forissier, *J. C. S. Faraday I*, **76**, 1652-59 (1980).
- 24) S. Ishida, S. Kanaoka, I. Kato and M. Hayashi, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 457-63 (1986).
-