金属アルコキシドから調製した $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 系 複合酸化物の酸点の発現

(1990 年 6 月 20 日 受理)

中林 浩俊*・西脇 克彦†・角田 範義†・上野 晃史†

複合酸化物の酸点発現の原因を知るため金属アルコキシドの共沈法および TiO_2 と SnO_2 の物理的混合法で調製した 2 種の複合酸化物についてその構造と酸特性を比較した。粉末 X 線回折, ラマンスペクトルによると, 前者は TiO_2 と SnO_2 の固溶体を形成し多量の Ti-O-Sn 結合を持つことがわかった。しかし, 両者の酸特性を比較したところ, 両方とも $H_0 = -3.0$ の強酸点を持ち, 各組成比における単位表面積あたりの酸量にも大きな差はみられなかった。これは, Ti-O-Sn 結合が酸点に影響を与えないことを示している。

一方, TiO_2 粉体, SnO_2 粉体を用いて粒子径と酸特性の関係を調べたところ, 両粉体とも粒子径の減少とともに酸強度が増加することが確認された。また, 両粉体についてその酸量をアンモニアの昇温脱離法で求めたが, 明らかに微粒子の方が大きかった。これらの結果から, TiO_2 , SnO_2 およびその複合酸化物とも酸化物微粒子の生成が強酸点の発現に寄与すると結論した。

1 緒 言

金属酸化物の多くは, 表面に酸点を持つため固体酸触媒として種々の反応に広く利用されている。酸点には, 固体表面のヒドロキシル基による Brønsted 酸と電子の局在化によって発生する Lewis 酸に大別される。一般に, 金属酸化物表面に存在する酸点の多くは Lewis 酸点であり, 固体表面の酸点の強度や量を制御するために, 異種の金属イオンをドーピングしたり¹⁾, 酸化物を複合化する²⁾などの手法が用いられている。

種々の複合酸化物の酸点の発現機構に関して, Thomas³⁾ や田部⁴⁾らは仮説を提案している。また最近では, Connell や Dumesic⁵⁾らによって, 種々の金属イオンをドーピングしたシリカの酸点の発現が報告されている。彼らに共通した考えは, 複合酸化物中に $\text{M}(1)\text{-O-M}(2)$ 結合 ($\text{M}(1)$ は主成分の金属イオン, $\text{M}(2)$ は副成分の金属イオン) が形成し, それが電荷の不均衡を生ずるため新しく強い酸点が発現するというものである。しかしながら, $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 系複合酸化物の場合, このモデルでは Ti-O-Sn 結合は電荷の過不足を生じず, 酸点は発現しない。ところが, 実際には TiO_2 と SnO_2 の複合化によって強酸点が発現する⁶⁾。これは, Ti-O-Sn 結合の生成以外に酸点発現の原因があること

を示している。

酸点発現の原因となる局所的な電荷の不均衡は, 単独の酸化物においても粒子の微細化によっても発生することが期待される。金属酸化物の微細化は, 主に結晶表面の構造不完全性の増加をもたらす, 特に金属イオンまたは酸素イオンの欠損が局所的な電荷の不均衡を生ずると考えられる⁷⁾。著者らは, 最近, TiO_2 粉体は構成する粒子の粒子径が減少するにしたがい強酸点が発現することを見いだした⁷⁾。この観点に基づくと, $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 系複合酸化物に発現する強酸点は必ずしも Ti-O-Sn 結合によらず, 構成粒子の微細化が複合酸化物の酸点の発現に寄与しているとも考えられる。本研究では, 金属アルコキシドを原料にして $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 複合酸化物および微粒子化した TiO_2 粉体と SnO_2 粉体を調製し, Ti-O-Sn 結合または粒子径がおよぼす酸点への影響について検討した。

2 実 験

2.1 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 複合酸化物の調製

出発原料としてチタンテトライソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) とスズテトラプロポキシド ($\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) を用いた。Ti と Sn のアルコキシドを所定のモル比で 1-プロパノール中に溶解し, 80°C で 1 時間還流かきまぜた後, 室温まで冷却した。その混合溶液は, 蒸留水中に滴下し 1 時間加水分解を行った。Ti と Sn のモル比は, 90/10 から 10/90 の範囲で変化させて調製した。生成したゲル状沈殿物は, ロータリーエバポレーターを使用して減圧下で乾燥した後, 110°C で 24 時間乾燥し, 420°C で 3 時間空気中

高知工業高等専門学校, 783 南国市物部

† 豊橋技術科学大学, 441 豊橋市天伯町

1) G. Connell, J. A. Dumesic. *J. Catal.*, **102**, 216(1988).

2) 田部浩三, “金属酸化物と複合酸化物”, 講談社サイエンスフィク (1978) p.291.

3) C. L. Thomas, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2564(1949).

4) K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1064(1974).

5) K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, T. Sumiyoshi, K. Tanabe, *ibid.*, **46**, 2985(1973).

6) 固体物理金属物理セミナー別冊特集号, “超微粒子”, フグネ技術センター (1984) p.117.

7) K. Nishiwaki, N. Kakuta, A. Ueno, H. Nakabayashi, *J. Catal.*, **118**, 498(1989).

で焼成して複合酸化物を得た。

また、さらに比較のために別の方法でも調製を行った。次の項で述べる方法で得られた TiO_2 および SnO_2 を所定のモル比で物理的に混合したのち、前述と同様に焼成して複合酸化物を得た。ここで、前者の方法で得られた粉体を複合酸化物 (A)、後者を複合酸化物 (P) と呼ぶ。

2.2 TiO_2 および SnO_2 の調製と粒子径制御

$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 50 ml あるいは $\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 60 g を 50 ml の 1-プロパノールに溶解し、それぞれ蒸留水中にかきまぜながら滴下して加水分解を行い沈殿物を得た。このとき、蒸留水の量を 50 ml から 5000 ml まで変化させ、粒子径を制御した⁷⁾。加水分解によって得られた沈殿物は、110°C で 24 時間乾燥した後、420°C で 3 時間空気中で焼成して TiO_2 粉体および SnO_2 粉体とした。

2.3 酸特性の測定

粉体表面に存在する酸点の数、すなわち酸量は 1-フェニルアゾ-2-ナフチルアミン ($\text{pK}_a=+4.0$)、4-(ジメチルアミノ)アゾベンゼン (+3.3)、4-アニリノアゾベンゼン (+1.5)、ジシンナミリデンアセトン (1,9-ジフェニル-1,3,6,8-ノナテトラエン-5-オン) (-3.0)、カルコン(ベンジリデンアセトフェノン) (-5.6) を指示薬として、ブチルアミンの滴定によって求めた⁸⁾。滴定の前に、試料は酸素雰囲気下で 300°C、1 時間加熱処理した。その後、真空排気しながら室温まで冷却し、すばやくベンゼン中に所定量投入して 0.1% ベンゼン溶液の指示薬を数滴加え、0.1 M ブチルアミンのベンゼン溶液で粉体表面の変色が消えるまで滴定した。滴定は約 24 時間かけて行った。酸量を決定するにあたり一つの試料に対して数回の測定を行った。酸強度は、固体表面に吸着した指示薬の変色によって決定した。

また、吸着アンモニアの昇温脱離法 (TPD) によっても酸性質を評価した。酸素雰囲気下で 2 時間、300°C で前処理した試料を排気しながら室温まで冷却し、室温でアンモニアを飽和吸着させ、その後ヘリウムガスの流速 110 ml/min、昇温速度 5°C/min の条件で昇温脱離を行った。

2.4 粉体のキャラクタリゼーション

粉末 X 線回折測定 (XRD) には理学電機製 Geigerflex (2028 型) を使用し、X 線源として $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。粒子径は、 TiO_2 の (101) または SnO_2 の (110) 回折線を用いて Scherrer の式: $d=0.9\lambda/\beta\cos\theta$ (d =粒子径, λ =X 線波長 (1.542 Å), β =半値幅) から算出した。格子定数は SnO_2 の (110), (101) 回折線から求めた。このとき、走査速度は 1/4°/min とし、内部標準として $\text{Si}(111)$ $d=3.1353\text{ Å}$ を用いた。

ラマンスペクトルの測定には、アルゴンレーザー (Lexel 95-2 型) の 514.5 nm を用い、試料面での光の強度は 30 mW とした。散乱光は 500 μm のスリットを通してダブルモノクロメーター (Spex 14018) で分光し、光電倍增管 (HTV R 649) で検出した。測定範囲は、100~1100 cm^{-1} 、走査速度 1 cm^{-1}/s とした。また、測定は室温で行った。

3 結果および考察

3.1 TiO_2 - SnO_2 固溶体の形成

420°C で焼成して得られた TiO_2 , SnO_2 および $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2=50/50$ の複合酸化物 (A) と (P) のラマンスペクトルを図 1 に示す。 TiO_2 は 393, 512, 636 cm^{-1} 付近に、また、 SnO_2 は 450, 630, 778 cm^{-1} 付近にそれぞれピークが観察された。この TiO_2 と SnO_2 のスペクトルを標準として複合酸化物 (A) と (P) のスペクトルを比較したところ、複合酸化物 (P) では TiO_2 によるスペクトルのみを示した。このとき、 SnO_2 によるピークが観察されていないのは、 TiO_2 にくらべ SnO_2 の場合はモル吸収係数がかかなり低いためである。これに対して、Ti と Sn のアルコキシドの共沈で調製した複合酸化物 (A) では、430, 607, 770 cm^{-1} 付近にピークが現れ、 SnO_2 のスペクトルと極めて類似したスペクトルを示した。また、 SnO_2 のスペクトルと比較するとピーク位置が低波数側にシフトしているのが観察され、 TiO_2 の添加による影響がみられた。このピーク位置のシフトは、Ti-O-Sn 結合の存在を示唆しており、複合酸化物 (A) では TiO_2 と SnO_2 の間で固溶体を形成していることが予想できる。

さらに TiO_2 と SnO_2 間での固溶体の形成を確認するため X 線回折測定を行った。図 2 に、 TiO_2 , SnO_2 および複合酸化物 (A) の X 線回折パターンを示す。 TiO_2 はアナタース、 SnO_2 はルチル構造による比較的強い回折線を示した。しかし、複合酸化物 (A) は、 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 比が 3 以下の範囲で、 SnO_2 による弱くブロードな回折線のみを示し、結晶化が抑制されていることがわかった。この結果は、著者らが以前に報告した TiO_2 - ZrO_2 系⁹⁾、 TiO_2 - SiO_2 系¹⁰⁾の結果とよく似ており、複合酸化物 (A) では

Fig. 1 Raman spectra of TiO_2 , SnO_2 , and the binary oxide (A) and (P) with $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ratio of 50/50; same scale in every spectrum

8) 触媒学会編, “触媒講座別巻, 触媒実験ハンドブック”, 講談社 (1986) p. 170.

9) Y. Hirashima, K. Nishiwaki, A. Miyakoshi, H. Tsuiki, A. Ueno, H. Nakabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1945(1988).

Fig. 2 X-Ray diffraction patterns of TiO_2 , SnO_2 and the binary oxide (A) with various $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ratios

Ti イオンと Sn イオンがかなり均一に混合されているため、それぞれの結晶化が阻止されたものと考えている。また、 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 比が3以下の範囲で複合酸化物 (A) の組成比を変え、 SnO_2 のブロードな回折線のピーク位置を観測したところ、 TiO_2 濃度の増加とともに高角度側へシフトすることが観察された。これらの結果もラマンスペクトルの結果と同様に、組成変化にともない固溶体を形成することを示唆している。図3には、複合酸化物 (A) 中に含まれている SnO_2 の格子定数 (c 軸) の組成に対する変化を示した。 SnO_2 への TiO_2 の添加量の増加とともに、 SnO_2 の格子定数は明らかに減少した。 Ti^{4+} と Sn^{4+} のイオン半径は、それぞれ $0.64\text{\AA}$ と $0.74\text{\AA}$ であり¹¹⁾、複合化とともにイオン半径の小さい Ti^{4+} が SnO_2 格子中の Sn^{4+} と置換し固溶した結果、結晶格子が収縮するためと説明できる。

一方、 TiO_2 粉体と SnO_2 粉体を物理的に混合し、 420°C で焼成して得られた複合酸化物 (P) では、 TiO_2 と SnO_2 の両方による回折線が常に観察され、それらは、組成比に応じた回折強度を示した。また、 700°C で焼成した試料でも複合酸化物 (A) のような回折線のシフトはみられず、固溶体の形成は確認されなかった。さらに、 700°C 以上での焼成では、 TiO_2 のアナターズ構造からルチル構造への相転移が観察された。 TiO_2 単体粉体は 700°C 付近の焼成によって相転移すると言われており¹²⁾、複合酸化物 (P) に含まれている TiO_2 は、 TiO_2 単体とかなり似た状態で存在していると考えられる。これらの結果は、複合酸化物 (P) が TiO_2 と SnO_2 の単純なる混合物であることを示唆している。

$\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 系の固溶体はスピノーダル分解することが知られている^{13)~15)}。一般に、 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 複合酸化物は $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ 以上の高温での焼成で固溶体を形成するが、それ以下の温度では

Fig. 3 Change in the lattice constant of SnO_2 in the binary oxide (A) with TiO_2 concentration

TiO_2 と SnO_2 の混合物となって存在する¹⁵⁾。しかし、図3に示す格子定数の変化は、 1500°C 付近の焼成で生成した固溶体の結果¹⁵⁾と比較的によく一致している。すなわち、Ti と Sn のアルコキシドの共沈法で調製した複合酸化物は、スピノーダル分解領域でも固溶体を形成していることがわかる¹⁴⁾。ところで、 TiO_2 と SnO_2 間での固溶体の形成は、Ti-O-Sn 結合の存在を意味する。 SnO_2 格子の一部が Ti イオンと置換すると格子内で Ti-O-Sn 結合が形成する。したがって、複合酸化物 (A) では Ti-O-Sn 結合が多量に存在し、複合酸化物 (P) ではその結合はほとんど存在しないことがわかった。

Ti と Sn のアルコキシドの共沈法では、第一段階として両アルコキシドの混合溶液を 80°C で還流する。このとき次の反応が起こる⁹⁾¹⁰⁾。

これを加水分解すると、 OC_3H_7 基は OH 基と置換し、同時にアルコールが生成する。

すなわち、加水分解によって生じた沈殿物は、多くの Ti-O-Sn 結合を持ち、Ti イオンと Sn イオンが非常に高分散した状態と

10) H. Nakabayashi, K. Nishiwaki, A. Ueno, *Mat. Res. Bull.*, **23**, 555(1988).

11) 触媒学会編, “触媒便覧”, 地人書館 (1967) p. 740.

12) R. D. Shannon, J. A. Pask, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 391(1965).

13) M. W. Park, T. E. Mitchell, A. H. Heuer, *J. Mat. Sci.*, **11**, 1227(1976); S. Horiuchi, F. Izumi, T. Kikuchi, K. Uchida, *Philos. Maga. A*, **150**, 29(1984).

14) 諏訪佳子, 加藤幸広, 平野眞一, 中 重治, *材料*, **31**, 29 (1984).

15) M. W. Park, T. E. Mitchell, A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 43(1975).

なる。このように焼成前の段階ですでに Ti-O-Sn 結合が存在するため、低温焼成でも容易に固溶体を形成するものと考えられる。SrZrO₃, SrTiO₃, BaTiO₃ などは、この手法を用いて低温度の焼成で合成されている¹⁰⁾。また、先述したように TiO₂/SnO₂ 比が3以下の範囲で複合酸化物 (A) がルチル構造による結晶を示したのは、(2) 式で生成した沈殿物が焼成により結晶化するとき、生成物の構造が SnO₂ の安定結晶形であるルチル構造にかなり規制されるためであろう¹⁴⁾。

3.2 複合酸化物の酸特性

TiO₂/SnO₂ 比が 50/50 の複合酸化物 (A) と (P) の酸特性を指示薬法で測定した結果を図4に示す。両粉体とも最高酸強度は $H_0 = -3.0$ を示し、酸分布曲線も大きな違いはみられない。(A), (P) 両粉体の各組成比における酸量を比較した結果を図5と6に示す。酸量は $pK_a \geq +4.8$ の値である。図5に示すように、試料 1g あたりの酸量は各組成比において (A) の方が (P) より大きな値を示した。しかしながら、これらの値を単位表面積あたりに換算すると、両粉体の値はかなり近い値となった(図6)。これは、両粉体の表面に存在する酸点の密度に大きな差がないことを示している。また、各組成比における最高酸強度も (A), (P) 両粉体とも $H_0 = -3.0$ であり、組成比を変えても最高酸強度に変化はみられなかった。以上の結果から、(A), (P) 両複合酸化物の酸強度、酸量ともほとんど差がないことがわかった。

複合酸化物の酸点の発現は、複合化によって形成した M(1)-O-M(2) 結合が電荷の過不足を生じるため発現すると、田部らは報告している⁴⁾。しかし、TiO₂-SnO₂ 系複合酸化物では、Ti と Sn の荷電数はともに「4」であり、また酸素周囲の Ti や Sn の配位数はいずれも「3」で等しく、Ti-O-Sn 結合における電荷の過不足はないので強い酸点は発現しないはずである。しかしながら、本研究では図4に示すように (A) (P) 両複合酸化物とも $H_0 = -3.0$ の強い酸点の存在を確認した。また、前項で述べたように、(A) には TiO₂ と SnO₂ の固溶が認められ、Ti-O-Sn 結

Fig. 4 Acid amount distribution curves of the binary oxide (A) and (P) with TiO₂/SnO₂ ratio of 50/50

Fig. 5 Acid amounts on the binary oxide (A) and (P) with various TiO₂/SnO₂ ratios, expressed in terms of mmol/g ($H_0 \leq +4.8$)

Fig. 6 Acid amounts on the binary oxide (A) and (P) with various TiO₂/SnO₂ ratios, expressed in terms of mol/m² ($H_0 \leq +4.8$)

合を多量に持つにも関わらず、Ti-O-Sn 結合をほとんど持たない (P) と酸特性の差はない。これらの結果は、Ti-O-Sn 結合の存在が複合酸化物の酸点に与える影響が少ないことを示している。

3.3 粒子径と酸点の関係

一般に、TiO₂ 粉体や SnO₂ 粉体が $H_0 = +4.8$ 前後の酸強度しか示さないのに対し、本研究では物理混合粉体である複合酸化物 (P) でも強い酸点が発現した。この原因は、使用した粉体の粒子径にあると考えられる。

最近著者らは、Ti のアルコキシドの加水分解時に水の量を調節することによって、最終的に生成する TiO₂ 粉体の粒子径を制御できることを報告した。さらに、この粒子径を制御した TiO₂ 粉体を用いて粒子径と酸強度の関係を調べた結果、粒子径の減少とともに酸強度が増加することを確認し、最高酸強度が $H_0 = -5.6$ に達する微粒子粉体も調製した⁷⁾。本研究において、複合酸化物 (P) の調製に使用した TiO₂ 粉体は、上述の方法で粒子

16) K. S. Mazdiyashi, R. T. Dollf, J. S. Smith II, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 532(1967), 59, 91(1970); 日本化学会編, “化学総説 No. 48, 超微粒子”, 学会出版センター (1985) p. 25.

Fig. 7 X-Ray diffraction patterns of SnO_2 powders prepared by hydrolysis of Sn alkoxide with various amount of water

径を制御した $H_0 = -3.0$ の強酸点を持つ粉体である。 TiO_2 自身が強い酸点を持つため、それを使用して調製した複合酸化物(P)も強酸点を持つのも当然であろう。本研究では、さらに SnO_2 粉体についても、粒子径制御を行い、粒子径と酸特性の関係を調べた。

420°C で焼成して得られた SnO_2 粉体のX線回折パターンを図7に示す。加水分解時の水の量を増加するにしたがい回折線の強度は弱くなり、幅広くなることが確認できる。 SnO_2 の (110) による回折線の半値幅から平均粒子径を求めたところ、水の量の増加とともに粒子径は減少することがわかった。 TiO_2 粉体同様、 SnO_2 粉体も加水分解時の水の量の調節によって粒子径を制御できた。

粒子径を制御した SnO_2 粉体の酸強度を指示薬法で調べた結果を図8に示す。 TiO_2 とまったく同様に SnO_2 粉体も粒子を微細

Fig. 8 Changes in the highest acid strength of SnO_2 and TiO_2 with their mean particle sizes

Fig. 9 NH_3 -TPD spectra of small and large sized TiO_2 particles

化することにより酸強度が明らかに高くなることが判明した。図9と10には、 TiO_2 粉体の表面に吸着したアンモニアの昇温脱離スペクトルをそれぞれ示した。使用した試料は、 TiO_2 については粒子径 65 Å と 1500~2300 Å, SnO_2 については 72 Å と 400~600 Å である。すべてのスペクトルに観察される 100~150°C 付近のピークはアンモニアの物理吸着によるものである。ここで注目すべきピークは、それより高温域に存在する脱離ピークである。 TiO_2 , SnO_2 両粉体とも微粒子の場合は、500°C より高い温度帯でもアンモニアの脱離が確認され、強い酸点を持つことが確認できる。それに対して、大きな粒子からなる粉体は、ほとんど物理吸着のみであり、200°C 以上の温度ではアンモニアの脱離はみられず、強い酸点は存在しない。脱離スペクトルの面積、すなわち総酸量を比較しても、明らかに微粒子粉体の方が大

Fig. 10 NH_3 -TPD spectra of small and large sized SnO_2 particles

きく、また、それを単位表面積あたりに換算してもなお微粒子粉体の方が非常に大きいことがわかる。これらのことは、 SnO_2 粉体、 TiO_2 粉体とも、粒子の微細化によって表面上に強い酸点が多量に発現することを示唆している。

一般に、粒子径が小さくなるにしたがい表面積は増大し、同時に均一な結晶面の出現割合が減少して、結合不飽和な表面原子の割合が増加する⁶⁾。また、粒子内部においても、格子欠陥が増加する¹⁷⁾。このような微粒子化による配位的に不飽和な原子の増加や格子欠陥の増大が、酸点発現の原因となる局所的な電荷の不均衡の増加をもたらすものと考えられる。また、微粒子からなる金属酸化物では、表面の影響が粒子全体の物性にも変化を与える¹⁸⁾。特に半導体粒子ではその影響もいちじるしく、粒子径の減少とともに紫外可視スペクトルの吸収端が青色側にシフトすると報告されている¹⁹⁾。この青色側へのシフトは半導体の価電子帯と導電帯間のバンドギャップの増加を意味している。Brus ら²⁰⁾は種々の半導体の導電帯のエネルギー準位底を計算し、粒子径とバンドギ

ャップの関係を述べている。 TiO_2 や SnO_2 などの半導体を触媒として利用したとき、価電子帯中に発生した正孔が触媒表面部分の Lewis 酸点に強く影響を与える可能性もある。微粒子化にともなう価電子帯のエネルギー準位の変化が正孔の発生を容易にし、それが触媒表面上の電子受容性を高めるため酸強度の増加をもたらすものと考えられる。

以上の結果から、 TiO_2 や SnO_2 の超微粒子の生成が強酸点の発現に大きく寄与し、また、金属酸化物の複合化、すなわち複合酸化物の調製は、構成する酸化物粒子を容易に微細化するため強酸点が多量に発現するものと考えられる。

4 結 論

Ti と Sn のアルコキシドの共沈法で調製した複合酸化物(A)は、 SnO_2 と TiO_2 との固溶体を形成し、多量の Ti-O-Sn 結合を持つ。この複合酸化物(A)と TiO_2 粉体と SnO_2 粉体を物理的に混合し焼成して得た複合酸化物(P)は、ともに最高酸強度 $H_0 = -3.0$ を示し、各組成比における単位表面積あたりの酸量にも大きな差はない。これは、Ti-O-Sn 結合が複合酸化物の酸点の性質に大きな影響を与えないことを意味する。

TiO_2 粉体または SnO_2 粉体を調製するとき、加水分解時ににおいてアルコキシド量に対する水量の比を調節することにより生成した粉体の粒子径はかなり制御できる。 TiO_2 粉体と SnO_2 粉体は、粒子径の減少にともない酸強度が高くなり、また、酸量も増加する。 TiO_2 、 SnO_2 およびその複合酸化物の酸点の性質は粉体粒子の大きさに依存し、強い酸点の発現は微粒子の生成に起因する。

最後にラマンスペクトルの測定にあたり御協力下さいました分子科学研究所・宇田川康夫助教授に深く感謝致します。

- 17) 藤田英一, 日本金属学会誌, 30, 322(1966).
- 18) J. R. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", Published by Academic Press, New York (1975), p. 244; R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 17, 975(1962), M. Boudart, *Adv. Catal.*, 20, 153(1960).
- 19) D. Dounghong, J. Ramsden, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2977(1982); R. Rossetti, J. L. Ellison, J. M. Gibson, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 80, 4464(1984); A. J. Nojik, F. Williams, M. T. Nenadovic, O. I. Micic, *J. Phys. Chem.*, 89, 397(1985); M. Haase, H. Weller, A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, 92, 482(1988).
- 20) L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 80, 4403(1984); R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus, *J. Phys. Chem.*, 79, 1986(1983).

Generation of Acid Sites on TiO_2 - SnO_2 Binary Oxide Prepared from Metal Alkoxides

Hirotooshi NAKABAYASHI*, Katsuhiko NISHIWAKI**, Noriyoshi KAKUTA**
and Akifumi UENO**

Kochi College of Technology; Monobe, Nankoku-shi 783 Japan

*** Toyohashi University of Technology; Tempaku, Toyohashi-shi 441 Japan*

In order to reveal the origin of acid sites generated on TiO_2 - SnO_2 binary oxide, the influences of Ti—O—Sn bonds formed in the binary oxide and of the particle size of the component metal oxides on acid properties were studied.

The binary oxides were prepared by two different methods; one is simultaneous hydrolysis of Ti and Sn mixed alkoxide solution and the other is physical mixing of two oxides which were separately prepared by hydrolysis of Ti and Sn alkoxides. These powdered samples were calcined at 420°C in air. The formation of solid solution between TiO_2 and SnO_2 , suggesting the presence of Ti—O—Sn bonds, was observed by x-ray diffraction and Raman spectroscopy on the co-precipitated oxide, but was never observed in the physically mixed oxide. Strong acid sites ($H_0 = -3.0$) were observed on both the binary oxides. This suggests that the presence of Ti—O—Sn bonds will not affect upon the acid properties of the binary oxide system.

On the other hand, titration tests and NH_3 -TPD measurements showed that the acid strength increased with a decrease in the particle size of TiO_2 and SnO_2 single oxides themselves. We concluded that the formation of small sized particles in TiO_2 , SnO_2 and the binary oxide makes an important contribution to the generation of strong acid sites.