

V₂O₅—P₂O₅ 系および V₂O₅—P₂O₅—Na₂O系ガラスの電気伝導

矢田部 俊一*・薬師寺 加織**・奥野 裕***

The Electrical Conduction of V₂O₅-P₂O₅ System and V₂O₅-P₂O₅-Na₂O System Glasses

Shun-ichi YATABE, Kaori YAKUSHIJI and Yutaka OKUNO

Abstract

The electrical properties of V₂O₅-P₂O₅ system and V₂O₅-P₂O₅-Na₂O system glasses were studied in this paper.

These glasses were semiconducting ones that were electronic conductors. The 17 kinds of glasses of above system were melt for approximately 4 hr. at about 1300°C in electric furnace. The fused glasses were ground into disk of 1 mm thickness and approximately 2 cm diameter. Thin silver film of 1 cm diameter curcle was evaporated on the glass surface. The resistivity of these samples were measured in the range of 60°C—300°C by TAKEDA-RIKEN Electrometer. (10¹⁴ input impedance)

The conclusions were as following.

- (1) The resistivity of the glasses decreased with rising of temperature and log of the resistivity was linear function of reciprocal of the temperature.
- (2) The activation energy was 13—27 kcal/mol and decreased rapidly with increasing of the concentration of V₂O₅.
- (3) The resistivity decreased with the concentration of V₂O₅. Log of the resistivity was related linearly to log of V₂O₅ mol% and the slope of this line was 4.3.

1. 緒 言

Baynton¹⁾によれば V₂O₅, M₀O₂, WO₂あるいは UO₂などを多量に含有するガラスは電子伝導性を有するので半導体ガラスとよばれている。さらに Mackenzie²⁾³⁾によれば V₂O₅-P₂O₅ およびかなりの Na₂Oを含む V₂O₅-P₂O₅-Na₂O 系ガラスは電子伝導であることが報告されている。半導体ガラスは学問的および実用的にも興味あるガラスである。

よって、本研究では V₂O₅-P₂O₅ および V₂O₅-P₂O₅-Na₂O 系ガラスを選び、これらの系のガラスの抵抗を測定し、次の諸点について考察した。

- 1) 比抵抗と温度との関係
- 2) 活性化エネルギーと組成との関係
- 3) 比抵抗と組成との関係

2. 実 験

2.1 ガラスの組成

本実験に用いたガラスの組成を Table 1 に示す。

* 工業化学科

** 林六株式会社

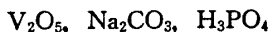
*** セイコーシステムサービス株式会社

Table-1 Composition of glasses in V₂O₅-P₂O₅ system or V₂O₅-P₂O₅-Na₂O system (mol%)

Glass No.	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Na ₂ O
1	70	30	0
2	60	40	0
3	60	35	5
4	60	30	10
5	50	50	0
6	50	40	10
7	50	30	20
8	40	60	0
9	40	55	5
10	40	45	15
11	40	35	25
12	30	60	10
13	30	50	20
14	30	40	30
15	20	60	20
16	20	50	30
17	20	40	40

2.2 試料

本実験に用いた試料を下記に示す。



以上 V₂O₅, Na₂CO₃は固体粉末, H₃PO₄は 85.0% 水溶液で, すべて一級試薬。

2.3 調合

ガラス原料の調合計算は下記の如く定め, 重量百分率で示す。

$$x \cdot V_2O_5 - y \cdot P_2O_5 - z \cdot Na_2O$$

$$x + y + z = 100 \text{ mol}$$

$$V_2O_5 = \frac{x \cdot V_2O_5}{x \cdot V_2O_5 + y \cdot P_2O_5 + z \cdot Na_2O} \times 100$$

$$P_2O_5 = \frac{y \cdot P_2O_5}{x \cdot V_2O_5 + y \cdot P_2O_5 + z \cdot Na_2O} \times 100$$

$$Na_2O = \frac{z \cdot Na_2O}{x \cdot V_2O_5 + y \cdot P_2O_5 + z \cdot Na_2O} \times 100$$

ここに, V₂O₅, P₂O₅, Na₂Oはそれぞれの分子量を示す。

2.4 ガラスの熔融

ガラス原料 80g を調合し, 十分混合した後, 高アルミナ質ルツボに入れ, シリコニット発熱体使用の電気炉で加熱熔融し, 熔けたガラスをステンレス板上に流し出してガラスを作った。

2.5 ガラスの抵抗測定法

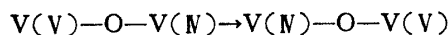
試料は直径約 2cm, 厚さ 1~2mm の円板状にする。この試料の両面を #1200 の砥石で研磨し, 十分脱脂, 乾燥した試料に電極として銀を両面に直径 1cm の円型に真空蒸着した。

測定は試料の出し入れが容易で必要に応じて内部を真空にできるパイレックス製の 4 つ口セパラブルフラスコ Fig.1 中で行なった。

抵抗測定はタケダ理研のエレクトロメーター (入力インピーダンス 10¹⁴Ω 以上) を用い, 大気中で測定した。試料温度測定はクロメル-アルメル熱電対と携帯型指示熱電温度計によった。セパラブルフラスコ中で試料を蒸着した銀が電極となるように銅端子ではさみつけ測定した。

3. 比抵抗と温度および濃度との関係

ガラス中の V は殆ど安定な V(V) であるが, ごく少量の V(V) が電子を獲得して, V(N) に変化し, また V(N) が電子を放出して, V(V) になる。この電子の獲得, 放出の過程がガラスの電子伝導の原因と考えられる。したがってガラスの伝導率 K/S·cm⁻¹ はこの過程に関与する電子の個数 n に比例すると考えられる。即ち下に示すような変化が起ると考えて, この変化に関与する電子の個数を n とする。



上のような変化の過程に存在するポテンシャルエネルギーの大きさを E/cal·mol⁻¹ とすれば, V(V) が V(N) に変化する確率は e^{E/RT} に比例する。

ここに, R はガス定数, T は温度である。

よって, V(V) が V(N) に変化する個数は ge^{E/RT} で与えられる。ここに, g は比例定数で V(V) の数の増加とともに増加すると考えられるから, V₂O₅ の濃度を C_{V₂O₅} 1mol% とすると, 比例定数 g は C^P_{V₂O₅} (P > 0) で与えられる。

よって, 電子伝導に関与する電子の個数は下式で与えられる。

$$k \propto e^{-E/RT} C^P_{V_2O_5} \dots\dots\dots (1)$$

ガラスの比抵抗 ρ/Ω·cm は下式で定数される。

$$\rho = 1/k$$

ゆえに

$$\rho = \rho_0 e^{-E/RT} C^{-P}_{V_2O_5} \dots\dots\dots (2)$$

が成立する。今後エネルギー E を活性化エネルギーと名付ける。

1) 濃度一定のとき

式 (2) より C_{V₂O₅} を一定として

$$\rho = \rho_0' e^{-E/RT} \dots \dots \dots (3)$$

$$\ln \rho = A_1 - E/RT$$

$$\log \rho = A_2 - E/2.3RT$$

$$= A_2 - B/T \dots \dots \dots (4)$$

ここに

$$B \equiv E/2.3R$$

$$E = 2.3RB \dots \dots \dots (5)$$

式(4)より比抵抗の対数は濃度一定のとき温度の逆数と1次関係にあり、そしてその勾配 B より式(5)を用いて活性化エネルギー E が求まる。

2) 温度一定のとき

式(2)より温度一定として

$$\rho = \rho_0'' C^{-P} V_{2O_5}$$

$$\log \rho = A_3 - P \log C V_{2O_5} \dots \dots \dots (6)$$

式(6)より比抵抗の対数は温度一定のとき、V₂O₅の濃度と1次関係にある。そしてこの直線の勾配 P より比抵抗に対する V₂O₅ 濃度の影響の程度を知ることが出来る。

4. 実験結果

4.1 比抵抗

比抵抗 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$ は次式で求める。

$$\rho = RS/d \dots \dots \dots (7)$$

ここに R : 抵抗 (Ω)

S : 電極の面積 (cm^2)

d : 試料の厚さ (cm)

比抵抗の測定結果を Fig. 2~7 に示す。

5. 考 察

次の諸点について考察する。

- 1) $\log \rho$ と $1/T$ との関係
- 2) 活性化エネルギー E と V₂O₅ 濃度との関係
- 3) 比抵抗 ρ と V₂O₅ 濃度との関係

最初に比抵抗の温度依存性について検討する。比抵抗の対数と温度の逆数の関係を Fig. 2~7 に示す。これらのグラフに示すように温度を上昇させることにより各組成すべてのガラスの比抵抗は転移温度内において直線的に減少する。この事実により前述の(4)式の関係が証明される。つまり V₂O₅ 濃度、P₂O₅ 濃度一定のとき、比抵抗の対数は温度の逆数の1次関数として表わされる。

次に比抵抗の対数と温度の逆数との関係を示した Fig. 2~7 と(4)式からわかるように電子伝導の活性化エネルギーを求めた。この活性化エネルギーと V₂O₅

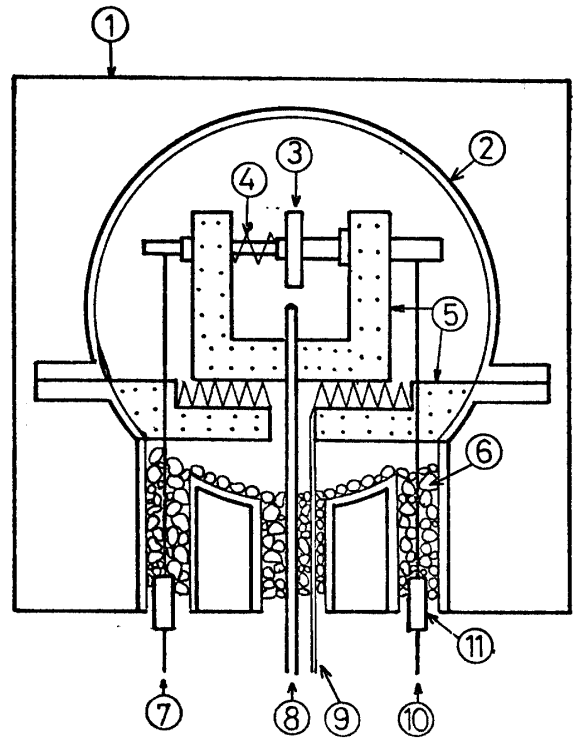


Fig.1 Cell

- | | |
|--------------------|-----------------|
| 1. sealed box | 7. electrode |
| 2. separable flask | 8. thermocouple |
| 3. sample | 9. heater |
| 4. spring | 10. electrode |
| 5. fire brick | 11. connector |
| 6. desiccant | |

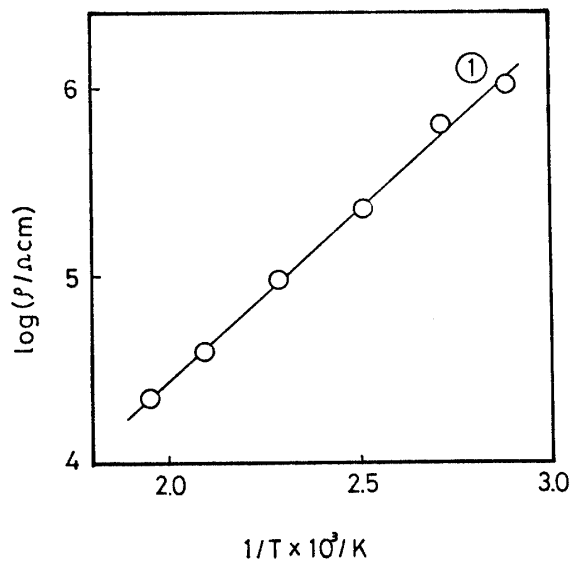


Fig. 2 Relation between ρ and $1/T$ in 70V₂O₅-30P₂O₅ system

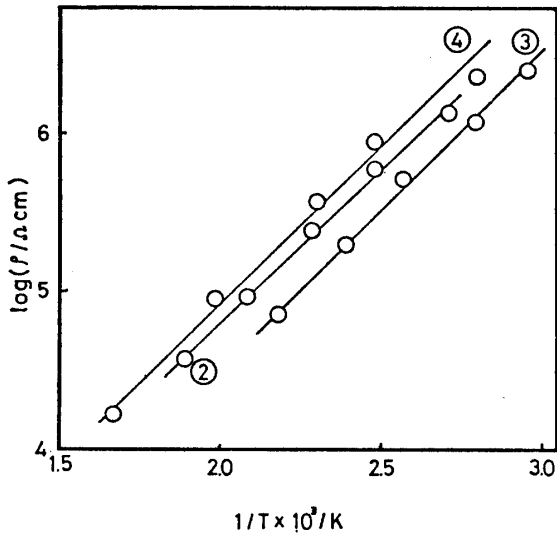


Fig. 3 Relation between ρ and $1/T$ in $60V_2O_5-(40-x)P_2O_5-xNa_2O$ system
② $x=0$ ③ $x=5$ ④ $x=10$

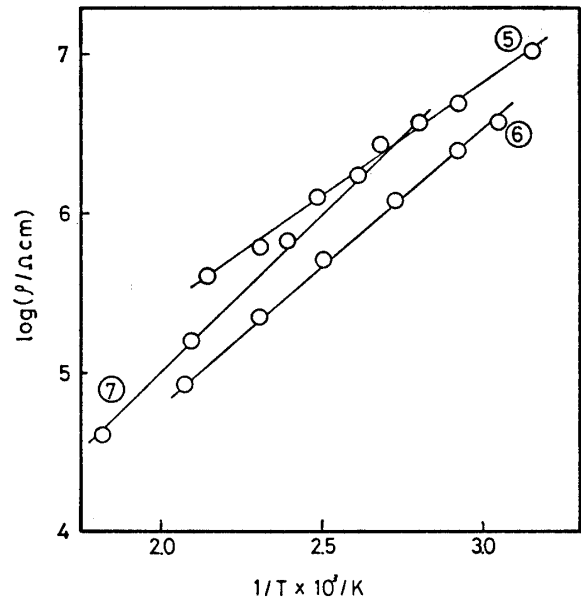


Fig. 4 Relation between ρ and $1/T$ in $50V_2O_5-(50-x)P_2O_5-xNa_2O$ system
⑤ $x=0$ ⑥ $x=10$ ⑦ $x=20$

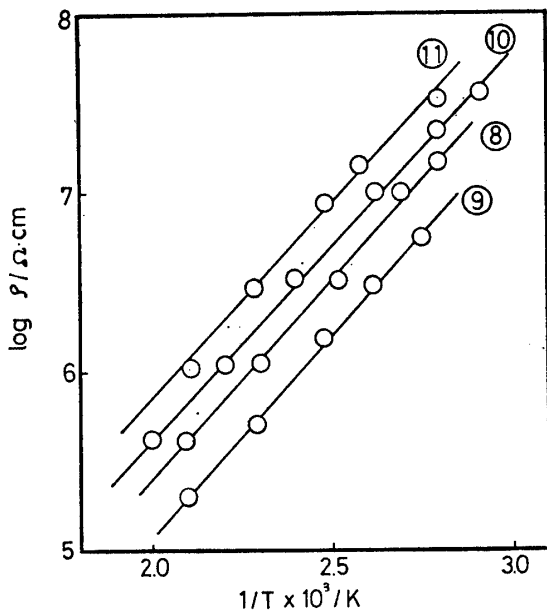


Fig. 5 Relation between ρ and $1/T$ in $40V_2O_5-(60-x)P_2O_5-xNa_2O$ system
⑧ $x=0$ ⑨ $x=5$ ⑩ $x=15$ ⑪ $x=15$

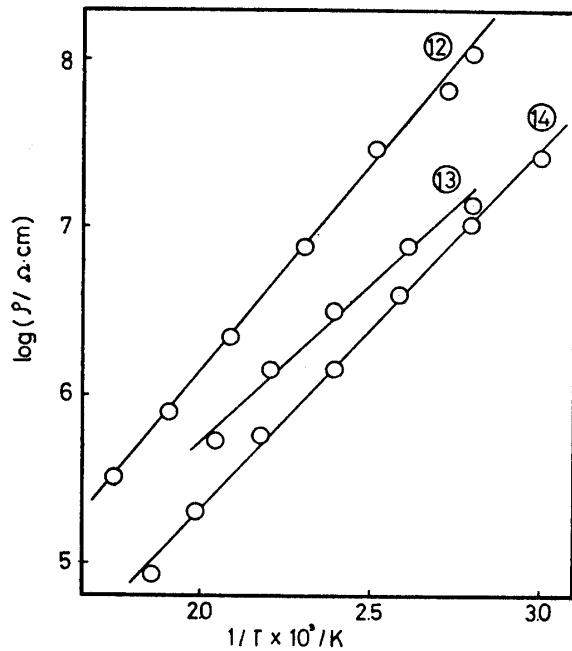


Fig. 6 Relation between ρ and $1/T$ in $30V_2O_5-(70-x)P_2O_5-xNa_2O$ system
⑫ $x=10$ ⑬ $x=20$ ⑭ $x=30$

濃度との関係を Fig. 9 に示す。活性化エネルギーの値は 13.34~26.77kcal/mol の値を示し、 V_2O_5 濃度の増加に伴い急激に減少する。

一定温度における比抵抗の対数と V_2O_5 濃度 (mol%) の対数との関係を Fig. 8 に示す。 V_2O_5 濃度が増加するのに伴って、その比抵抗は減少し、比抵抗の対

数は V_2O_5 濃度の対数の大略 1 次関数となる。その勾配の値は -4.3 である。

6. 結 言

$V_2O_5-P_2O_5$ および $V_2O_5-P_2O_5-Na_2O$ 系ガラスの抵抗を測定し、電気伝導の温度および組成による依存性

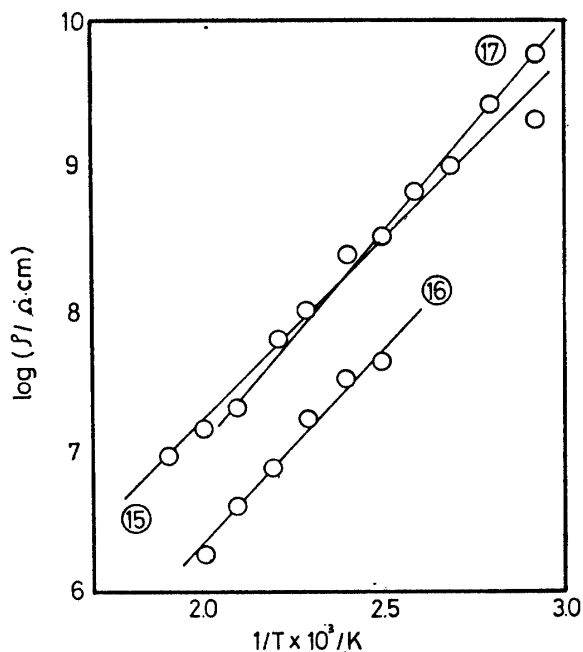


Fig. 7 Relation between ρ and $1/T$ in $20V_2O_5-(80-x)P_2O_5-xNa_2O$ system
 ⑮ $x=20$ ⑯ $x=30$ ⑰ $x=40$

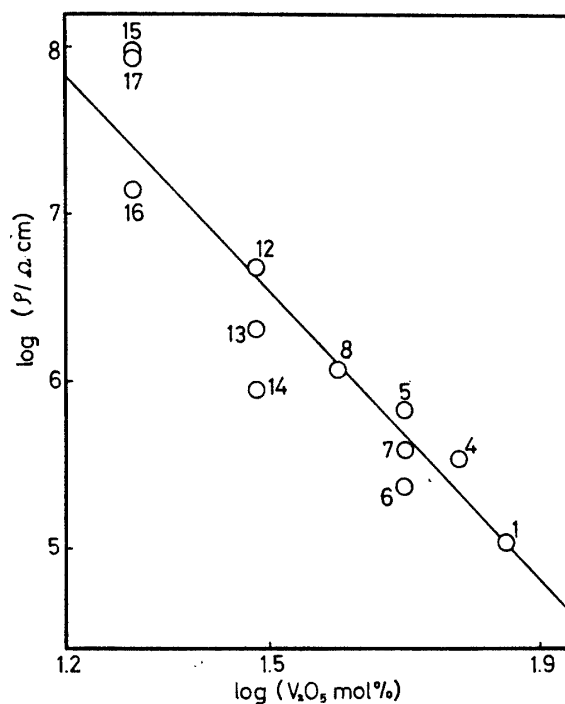


Fig. 8 Relation between ρ and V_2O_5 mol% at $161.78+273K$

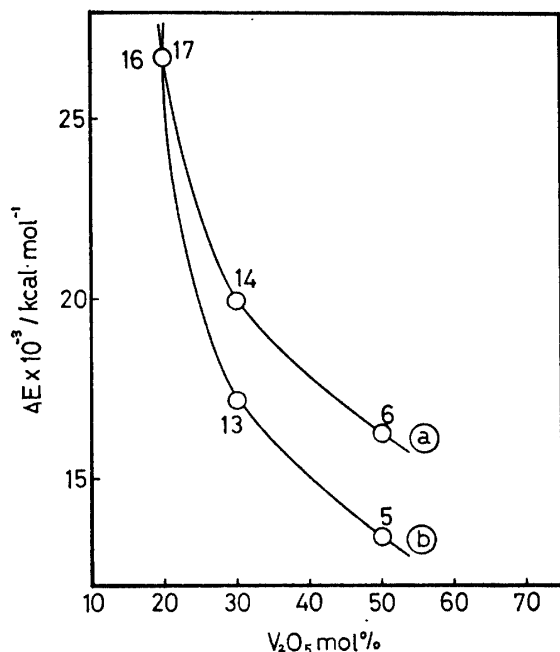


Fig. 9 Relation between activation energy ΔE and $V_2O_5\%$
 ① P_2O_5 40mol% ② P_2O_5 50mol%

について、さらに電気伝導の活性化エネルギーについて検討した。得られた結果は次の通りである。

1) 比抵抗はいずれの系においても温度の上昇と V_2O_5 濃度の増加に伴って減少し、比抵抗 ρ の対数は温度 T の逆数の1次関数となる。

温度一定のとき、比抵抗 ρ の対数は V_2O_5 濃度 (mol%) の対数の大略1次関数となり、 $160^\circ C$ において $P=4.3$ である。(このとき P_2O_5 濃度は一定)

2) 電子伝導の活性化エネルギー E は V_2O_5 濃度の増加とともに急激に減少する。

参 考 文 献

1) P.L. Baynton; Trans. Am. Electrochem. Soc., 104, 243 (1957)
 2) J.D. Mackenzie; Modern Aspects of the Vitreous State 3, London, Butterworths (1964)
 3) 宗像元介; 窯協, 67, 344 (1959)

(昭和53年 8月16日受理)