

V₂O₅-P₂O₅-M₂O (M=Li, Na, K) 系ガラスの電気的性質

矢田部 俊 一*・国 本 伸一郎**

The Electrical Properties of V₂O₅-P₂O₅-M₂O (M=Li, Na, K) Systems Glasses

Shun-ichi YATABE and Shinichiro KUNIMOTO

Abstract

The electrical properties of V₂O₅-P₂O₅-M₂O (M=Li, Na, K) systems glasses are studied in this paper.

These are semiconducting glasses that are electronic conductors. Several kinds of glasses of above systems were melted for about 5 hours at 1300°C in an electric furnace. The fused glasses were ground into disk of 2 mm thickness and 2 cm diameter. Thin gold film of 1 cm diameter was evaporated on the glass surface. The resistivity of these samples were measured in the range of 50°C-250°C by TAKEDARIKEN Electrometer. (10¹⁴ input impedance)

The conclusions were as follows.

(1) In all of these system, the resistivity of the glasses decreased with rising of temperature and log of the resistivity was linear function of reciprocal of the temperature.

(2) In all of these systems, the resistivity of the glasses decreased with increasing of the concentration of V₂O₅ and log of the resistivity was a linear function of log of the concentration of V₂O₅. The effect of the concentration of V₂O₅ to the resistivity was K₂O system > Li₂O system > Na₂O system.

(3) In all of these systems, the activation energy decreased with increasing of the concentration of V₂O₅. The value of activation energy at the same concentration of V₂O₅ was Na₂O system > Li₂O system > K₂O system.

1. 緒 言

Baynton¹⁾ によって V₂O₅, Mo O₂, WO₂ および UO₂ などを多量に含むガラスは電子伝導性を有する事が示され、さらに Stanwarth らは V₂O₅ を含むガラスは n 型半導体であることを示した。また Mackenzie²⁾ は V₂O₅-P₂O₅ 系ガラスが電子伝導性を有することを報告している。これらは半導体ガラスと呼ばれ、学問的にも、また実用的にも興味あるガラスである。特に Li₂O を含むガラスは、燃料電池の隔膜としての利用法も考えられている。

本研究においては V₂O₅-P₂O₅-Li₂O 系, V₂O₅-P₂O₅-Na₂O 系, および V₂O₅-P₂O₅-K₂O 系を選んだ。(以後これらの系を Lt₂O 系, Na₂O 系, および K₂O 系と略記する。) これら 3 つ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) 比抵抗と組成との関係
- 3) 活性化エネルギーと組成との関係

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。

* 工業短期大学部工業化学科

** 九州大学大学院総合理工学研究科

Table 1 Composition of glasses in V_2O_5 - P_2O_5 - M_2O ($M=Li, Na, K$) system (mol%)

V_2O_5	P_2O_5	M_2O		
		Li_2O	Na_2O	K_2O
70	20	10	—	10
60	35	—	5	—
60	30	10	10	10
60	20	—	—	20
50	40	10	10	10
50	30	20	20	20
50	20	—	—	30
40	55	—	5	—
40	50	10	—	10
40	45	—	15	—
40	40	20	—	20
40	35	—	25	—
30	60	10	10	10
30	50	20	20	20
30	40	30	30	30
30	30	40	—	—
20	70	10	—	—
20	60	20	20	—
20	50	30	30	30
20	40	40	40	—
10	60	30	—	—

2.2 試料

本実験に用いた試料を下記に示す。

V_2O_5 , H_3PO_4 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 以上 V_2O_5 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 は固体粉末, H_3PO_4 は 85.0% 水溶液で, すべて一級試薬。

2.3 調合

試料の調合はモルパーセントで行ない, 各試料の重量パーセントは下記のように求めた。

$$x : V_2O_5, y : P_2O_5, z : M_2O \quad (M=Li, Na, K)$$

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

$$V_2O_5 = \frac{x \cdot V_2O_5}{x \cdot V_2O_5 + 2y \cdot H_3PO_4 / 0.85 + z \cdot M_2CO_3} \times 100 \text{ (wt\%)}$$

$$H_3PO_4 = \frac{2y \cdot H_3PO_4 / 0.85}{z \cdot V_2O_5 + 2y \cdot H_3PO_4 / 0.85 + z \cdot M_2CO_3} \times 100 \text{ (wt\%)}$$

$$M_2CO_3 = \frac{z \cdot M_2CO_3}{x \cdot V_2O_5 + 2y \cdot H_3PO_4 / 0.85 + z \cdot M_2CO_3} \times 100 \text{ (wt\%)}$$

ここに, V_2O_5 , H_3PO_4 , MCO_3 ($M=Li, Na, K$) はそれぞれの分子量を示す。

2.4 熔融

ガラス原料約 80g を十分混合した後, 高アルミナ質ルッポに入れ, 炭化ケイ素発熱体使用の電気炉中で約 $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ で約 5 時間加熱熔融した。熔融したガラスを表面の平滑なステンレス板上に流し, 徐冷した。

2.5 測定方法

試料ガラスを直径約 2 cm, 厚さ約 2 mm の円板状にし, この両面を #1200 の砥石で研磨し, さらに water-proof-paper (cc-1200-Cw) で磨き, 滑らかにした。これを十分脱脂乾燥した後, 両面に電極として金を真空蒸着した。

上記の試料をセパラブルフラスコ中で金を真空蒸着した銅端子ではさみ, 抵抗を測定した。(Fig. 1 に示す。)

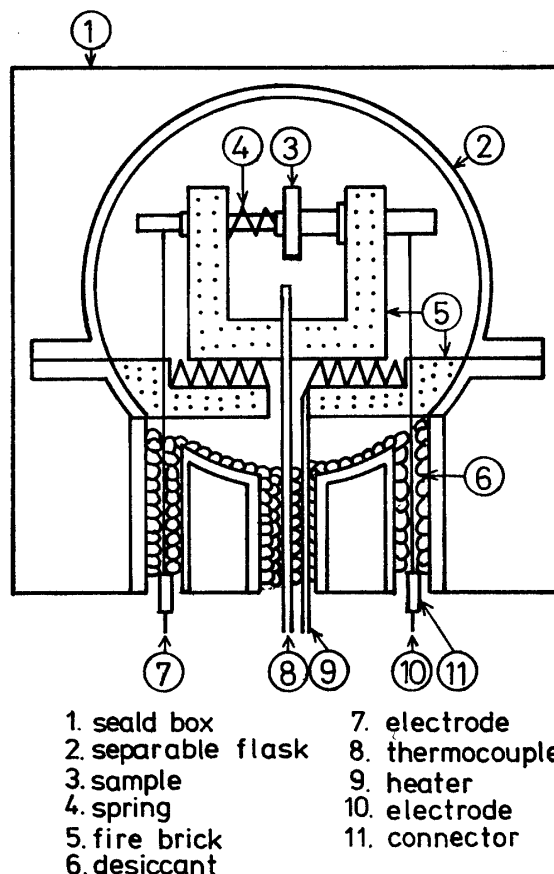


Fig. 1 cell

抵抗測定にはタケダ理研のエレクトロメーター (入カインピーダンス $10^{14}\Omega$) を用い, 大気中で測定した。

温度測定にはアルメル熱電対と mV メーターを用いた。

3. 比抵抗と温度および濃度との関係

ガラス中の V はほとんど安定な V(v) であるが、ごく少量の V(v) が電子を獲得して V(Iv) になり、また V(Iv) 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 κ/Scm^{-1} は、この過程に参与する電子の個数 n に比例すると考えられる。

今、V(v) が V(Iv) に変化するために越えなければならないポテンシャル障壁(いわゆる活性化エネルギー)を E/calmol^{-1} とすると、V(v) が V(Iv) に変化する確率は、ボルツマン統計によれば $e^{-E/RT}$ に比例する。ここで R は気体定数 ($1.985 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) である。

よって、V(v) が V(Iv) に変化する個数、すなわち参与する電子の個数は $ge^{-E/RT}$ 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 $C_{V_2O_5}/\text{mol}\%$ とすると、比例定数 g は $C_{V_2O_5}^P$ ($P>0$) で与えられる。よって、電子伝導に参与する電子の個数は $C_{V_2O_5}^P e^{-E/RT}$ で与えられ、これは伝導率 κ に比例するので下式の関係が成り立つ。

$$\kappa \propto e^{-E/RT} \cdot C_{V_2O_5}^P \quad \dots\dots (1)$$

ガラスの比抵抗 $\rho/\Omega\text{cm}$ は下式で定義される。

$$\rho = 1/\kappa$$

ゆえに下式の関係が成立する。

$$\rho = \rho_0 e^{E/RT} \cdot C_{V_2O_5}^{-P} \quad \dots\dots (2)$$

1) 濃度一定のとき

式(2)より $C_{V_2O_5}$ を一定として

$$\rho = \rho'_0 e^{E/RT} \quad \dots\dots (3)$$

$$\ln \rho = \ln \rho'_0 + E/RT$$

$$\log \rho = \log \rho'_0 + E/2.303 RT = A_1 + B/T \quad \dots\dots (4)$$

ここに $B = E/2.303R$

$$E = 2.303 RB \quad \dots\dots (5)$$

この(4)式と(5)式を用いて、最小二乗法により活性化エネルギー E/calmol^{-1} を求める。

2) 温度一定のとき

式(2)より温度一定とし、組成により E, P, ρ_0 の値が変化しないと仮定すると、(このことは実験結果より大略成立することがわかる。)

$$\rho = \rho_0^n C_{V_2O_5}^{-P} \quad \dots\dots (6)$$

$$\log \rho = \log \rho_0^n - P \log C_{V_2O_5} = A_2 - P \log C_{V_2O_5} \quad \dots\dots (7)$$

となる。式(7)より、比抵抗の対数と V₂O₅ 濃度の対数は温度一定のとき一次関係にあることがわかり、この直線の傾き P より、比抵抗に対する V₂O₅ の濃度の影響の大きさを知ることができる。

4. 実験結果

4.1 比抵抗

比抵抗 $\rho/\Omega \cdot \text{cm}$ は次式で求まる。

$$\rho = RS/d$$

R : 抵抗 (Ω)

S : 電極の面積 ($\pi/4 \text{ cm}^2$)

d : 試料の厚さ ($\approx 0.2 \text{ cm}$)

比抵抗と温度の関係を Fig. 2, 3, 4 に、比抵抗と組成の関係を Fig. 5 に示す。

4.2 活性化エネルギー

活性化エネルギーと組成の関係を Fig. 6 に示す。

5. 考察

1) 比抵抗と温度との関係

V₂O₅ の濃度が 20, 40, 60mol % における3つの系の各ガラスの平均比抵抗の対数と、温度の逆数との関係を Fig. 2, 3, 4 に示した。

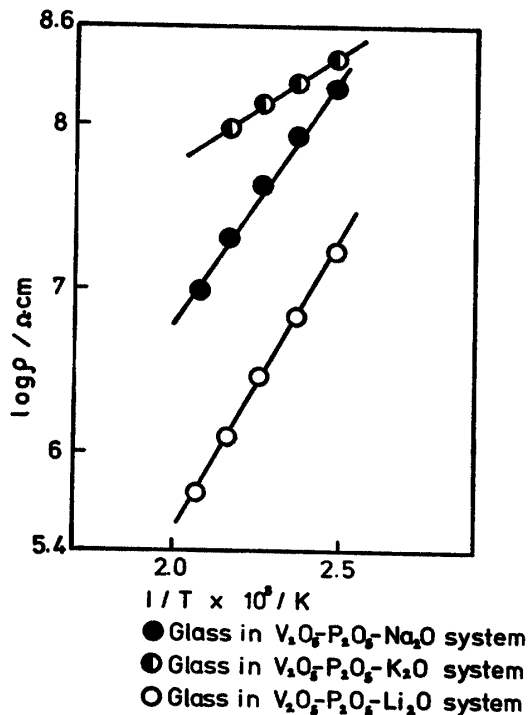


Fig. 2 Relation between ρ and $1/T$ (V₂O₅ 20 mol%)

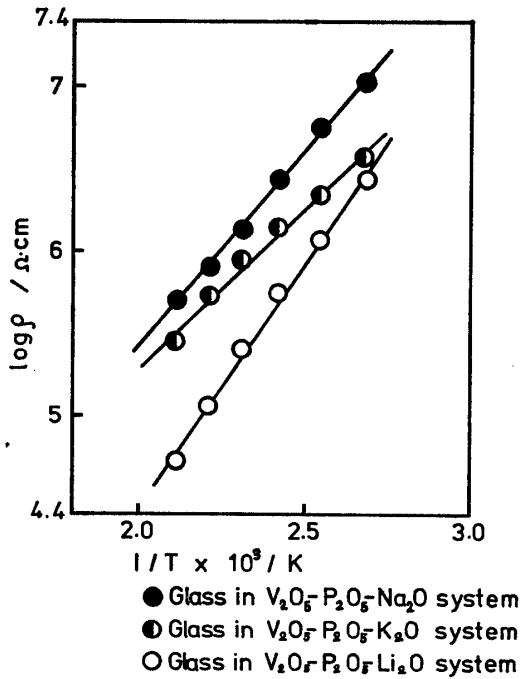


Fig. 3 Relation between ρ and $1/T$
(V_2O_5 40 mol %)

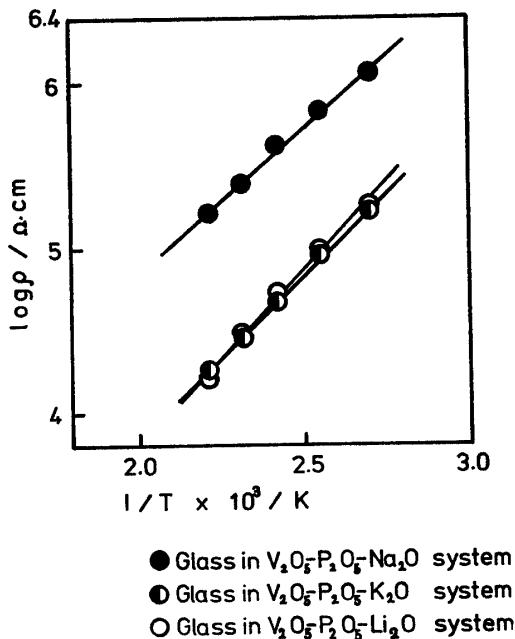


Fig. 4 Relation between ρ and $1/T$
(V_2O_5 60 mol %)

いずれの系のガラスも比抵抗の対数は温度の上昇とともに直線的に減少し、これより(4)式が成立することがわかる。

2) 比抵抗と組成との関係

3つの系のガラスの161.78°C (434.78K)における比抵抗の対数と、 V_2O_5 濃度の対数との関係をFig. 5

に示した。

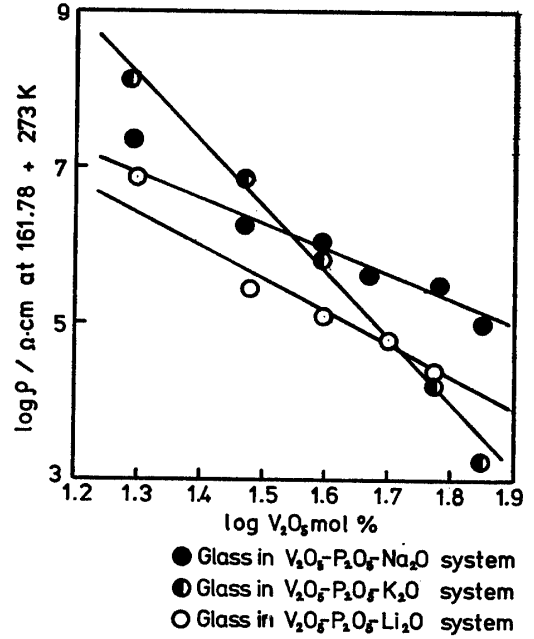


Fig. 5 Relation between ρ and V_2O_5 mol %

比抵抗の対数は V_2O_5 濃度の増加とともに直線的に減少し、これより(7)式が成立することがわかる。また、この直線の傾きより、比抵抗に与える V_2O_5 濃度の影響の大きさは K_2O 系 > Li_2O 系 > Na_2O 系の順になっていることがわかる。

3) 活性化エネルギーと組成との関係

3つの系のガラスの活性化エネルギーと V_2O_5 濃度との関係を Fig. 6に示した。

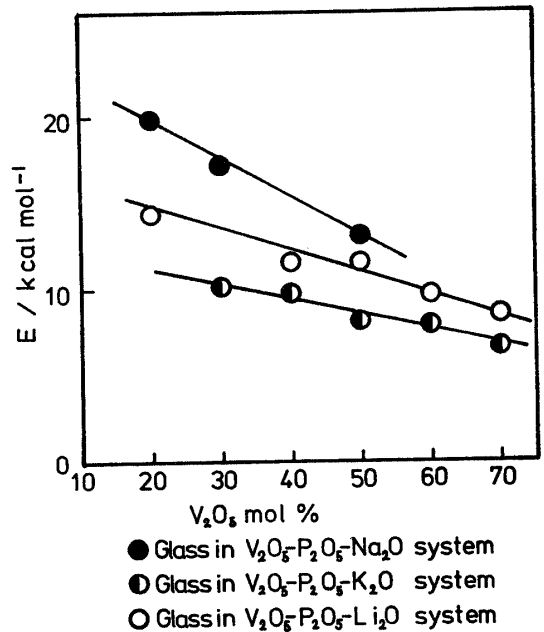


Fig. 6 Relation between activation energy E and V_2O_5 mol %

これより、各ガラスとも V_2O_5 の濃度の増加とともに活性化エネルギーは減少し、同じ V_2O_5 濃度では、活性化エネルギーの大きさは Na_2O 系 $>$ Li_2O 系、 K_2O 系の順になっていることがわかる。

この活性化エネルギーの変化は、最小最大の比が約 2 で比抵抗の濃度による変化に比べて小さいので、活性化エネルギーは濃度変化に大略無関係とみなしてよい。

6. 結 言

Li_2O 系、 Na_2O 系、および K_2O 系のガラスの電氣的性質を比較して次の結果を得た。

1) いずれの系においても、ガラスの比抵抗は温度の上昇と V_2O_5 の濃度の増加に伴って減少し、比抵抗 ρ の対数は温度 T の逆数の一次関数となる。また、温度一定において、おおむね抵抗 ρ の対数は V_2O_5 濃度の対数の一次関数となり、比抵抗に与える

V_2O_5 濃度の影響の大きさは K_2O 系 $>$ Li_2O $>$ Na_2O 系の順になっている。

2) いずれの系においても、活性化エネルギーは V_2O_5 の濃度の増加とともに減少し、同じ V_2O_5 濃度における活性化エネルギーの大きさは Na_2O 系 $>$ Li_2O 系 $>$ K_2O 系の順になっている。

参 考 文 献

- 1) P. L. Saynton : Trans. Am. Electrochem. Soc. 104, 243 (1975)
- 2) J. D. Mackenzie : Modern Aspects of the Vitreous State 3, London, Butterworths (1964)
- 3) 矢田部, 葉師寺, 奥野 : 山口大学工学部研究報告別刷 29 205 (1979)

(昭和55年10月15日受理)