

論文

## 導電性バナジン酸塩ガラスへのSnO 添加効果

## Substitutional Effect of SnO in Conductive Vanadate Glass

岡 伸人<sup>1)</sup>

Nobuto Oka

伊豆見知佳<sup>2)</sup>

Tomoka Izumi

藤田 裕樹<sup>3)</sup>

Yuki Fujita

杉本 亮弥<sup>4)</sup>

Ryoya Sugimoto

イゲデアグス

クリスナワルマヤナ<sup>5)</sup>

I Gede Agus Krisna

Warmayana

櫻木 貴久<sup>4)</sup>

Takahisa Sakuragi

今村 涼太<sup>4)</sup>

Ryota Imamura

松迫 駿介<sup>4)</sup>

Shunsuke Matsusako

西田 哲明<sup>6)</sup>

Tetsuaki Nishida

## ■Abstract

Barium iron vanadate glass, e.g.,  $20\text{BaO} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$ , and its analogs show high electrical conductivity ( $\sigma$ ) amounting to the order of  $10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$  at  $RT$ . This is brought by isothermal annealing at a given temperature higher than its glass transition temperature or crystallization temperature. We have developed new conductive vanadate glass containing SnO, i.e.,  $20\text{BaO} \cdot x\text{SnO} \cdot (10-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$ , to investigate substitutional effect of SnO ( $\text{Sn}^{\text{II}}$ ) for  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) on the  $\sigma$ . The  $\sigma$  value of SnO-containing vanadate glass measured at  $RT$  after isothermal annealing at  $500^\circ\text{C}$  for 15 min increased to  $1.0 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ , which was 4 times larger than that of SnO-free glass ( $20\text{BaO} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$  glass) annealed under the same condition.

**Key Words:** conductive glass,  $n$ -type semiconductor, electrical conductivity, structural relaxation

## 1. 背景・目的

$\text{V}_2\text{O}_5$ を主成分とするバナジン酸塩ガラス ( $20\text{BaO} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$ ) およびその類似材料は「電気を流す材料 (導電材料)」として知られている<sup>[1,7]</sup>。これらの材料は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) または結晶化温度 ( $T_c$ ) 以上でアニーリング (再加熱) することで、電気伝導度を  $10^6 \text{ S cm}^{-1}$  から  $10^1 \text{ S cm}^{-1}$  程度まで急激に増加させることができる。これは、アニーリングによりガラス骨格の3Dネットワーク構造 ( $\text{FeO}_4$ および $\text{VO}_4$ 四面体) の歪みが緩和し、キャリアとなる自由電子のスモールポーラロン・ホッピング伝導の効率が向上するためである。さらにアニーリングの条件を制御することで、 $10^6 \sim 10^1 \text{ S cm}^{-1}$  の範囲で、応用分野に応じた任意の電気伝導性を得ることが可能である。そのため導電材料としての産業応用のみならず、リチウムイオン電池の正極活性物質や金属-空気電池の空気極触媒材料、イオナイザーなど幅広い応用も検討されている<sup>[1]</sup>。この材料の特徴の一つとして、添加する元素の種類により、材料特性が大きく変化することが挙げられる。 $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $3d^5$ ) の一部を例えば $\text{Cu}^{\text{I}}$  (電子配置:  $3d^{10}$ ) や $\text{Zn}^{\text{II}}$  ( $3d^{10}$ )、 $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $3d^9$ ) に置き換えると、電気伝導性が向上する<sup>[1,3,4]</sup>。Wを添加することで耐水性に優れたバナジン酸塩ガラスを合成することも可能である<sup>[9]</sup>。また従来の導電性

バナジン酸塩ガラス ( $20\text{BaO} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$ ) では $500^\circ\text{C}$ で30分以上のアニーリングにより、電気伝導度は $10^1 \text{ S cm}^{-1}$ 台に達する。しかしSn  $5s$ 軌道を伝導帯とする $\text{SnO}_2$  ( $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ) を添加することで、極めて短時間のアニーリング (15分) により $10^1 \text{ S cm}^{-1}$ 台に達することが報告されている<sup>[6,7]</sup>。等方的な広がりを持つ $5s$ 軌道は、第4周期元素であるFeやVの酸化物の伝導帯よりも広範囲に及ぶため、自由電子の移動度が向上した結果であると考えられる。

そこで本研究では、 $\text{SnO}_2$ と同様に広範囲な伝導帯 (Sn  $5p$ 軌道) を有するSnO ( $\text{Sn}^{\text{II}}$ ) に注目し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の一部をSnOに置換した新しいバナジン酸塩ガラスを開発したので報告する。

## 2. 実験方法

$\text{BaCO}_3$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ を $20 : x : (10-x) : 70$ のモル比となるように混合して、 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ の電気炉で2時間溶融した。なおSnOの投入量は $0 \sim 5 \text{ mol}\%$ とした。溶融物は室温まで空冷してガラスを得た。得られたガラスは示差熱分析 (DTA) により $T_g$ や $T_c$ を求め、熱的安定性を評価した。さらに電気伝導性を向上させるために $500^\circ\text{C}$ で $0 \sim 300$ 分間のアニーリングを行った。アニーリングの前後で

1) 近畿大学産業理工学部生物環境化学科 准教授 (nobuto.oka@fuk.kindai.ac.jp)

2) 近畿大学産業理工学部生物環境化学科 2019年3月卒業

3) 近畿大学大学院産業理工学研究科 博士前期課程 2019年3月修了

4) 近畿大学大学院産業理工学研究科 博士前期課程

5) 近畿大学大学院産業理工学研究科 博士後期課程

6) 近畿大学産業理工学部生物環境化学科 元教授 / (現) 環境材料研究所 所長

は、X線回折 (XRD) による結晶相の同定 (X線源: CuK $\alpha$ 1, 40 kV, 20 mA)、および4端子法による電気伝導度測定を実施した。

### 3. 結果・考察

Fig. 1にXRDの結果を示す。アニーリング前に、ガラス (アモルファス) を得るための熔融温度が、各々の組成において異なることがわかった。SnOの添加量1 mol%のガラスでは熔融温度1100  $^{\circ}$ C、3 mol%では1000  $^{\circ}$ C、そして5 mol%では900  $^{\circ}$ CとしたときXRDでハローピークが見られ、アモルファスのガラスを得ることができた (Fig. 1)。以後、前記の温度で合成したガラスの結果について示す。500  $^{\circ}$ Cのアニーリング後は、Feを含む複合酸化物やSnO $_2$ に帰属される微結晶相が観察され、ガラスセラミックとなっていることがわかった。

Fig. 2にDTA測定の結果を示す。SnOの添加量が増えるにつれて $T_c$ および $T_g$ は低下した。特に $T_g$ の著しい低下は、

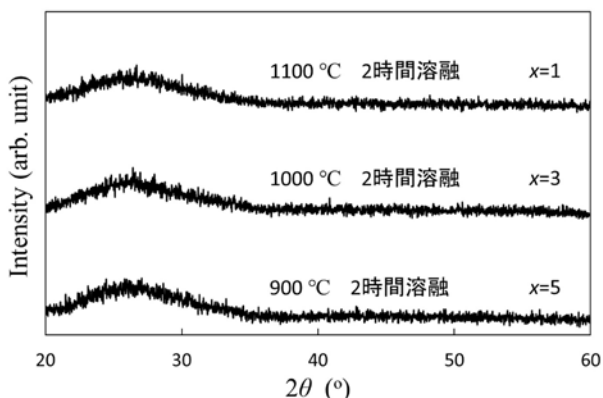


Figure 1. 20BaO·xSnO·(10-x) Fe $_2$ O $_3$ ·70V $_2$ O $_5$ ガラスのX線回折の結果 (アニーリング前)

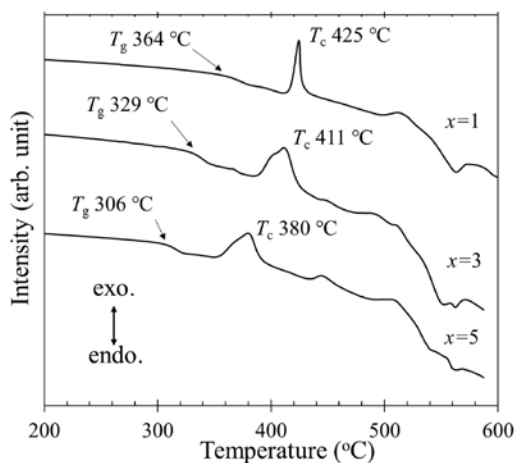


Figure 2. 20BaO·xSnO·(10-x) Fe $_2$ O $_3$ ·70V $_2$ O $_5$ ガラスの示差熱分析の結果

Snがガラス骨格の間に入る network modifier (NWM; 網目修飾体) となるため、ガラス骨格の重合度が低下し、化学結合が弱くなることが原因と考えられる。なお本稿のアニーリングの温度である500  $^{\circ}$ Cは、 $T_g$ および $T_c$ を上回る温度として採用した。

Fig. 3にSnOを0~3 mol%添加したバナジウム酸塩ガラスの電気伝導度測定の結果を示す。いずれの材料も、500  $^{\circ}$ Cで30分以上アニーリングすることで、 $10^{-1}$  S cm $^{-1}$ を上回る電気伝導度を達成した。

次にアニーリング時間15分に注目する。SnOを1および3 mol%添加したガラスの電気伝導度は、従来材料であるSnOフリーガラス (20BaO·10Fe $_2$ O $_3$ ·70V $_2$ O $_5$ ) を大きく上回った。特に1 mol% SnO添加ガラス (20BaO·SnO·9Fe $_2$ O $_3$ ·70V $_2$ O $_5$ ) では、従来材料と比べて4倍ほどの電気伝導度の向上を達成した。アニーリング時間30分以降でも、1 mol% SnO添加ガラスの電気伝導度はSnOフリーガラスより大きいことがわかった。参考文献<sup>[67]</sup>において、SnO $_2$  (Sn $^{IV}$ ) を添加したバナジウム酸塩ガラスでは、SnO $_2$ 添加によりガラス骨格の歪みが大幅に緩和し、短時間で電気伝導度が向上すると報告されている<sup>[67]</sup>。本稿で開発したSnO (Sn $^{II}$ ) 添加ガラスでも同様に、ガラス骨格の歪みが緩和し、加えて広大な伝導帯軌道を有するSn $^{II}$ がNWMとしてガラス骨格の間隙に適切に配列されたことで、結果として電気伝導性が短時間で向上したと考えられる。Sn $^{II}$ 添加がガラス骨格構造の歪みに与える影響については、例えばメスbauer分光法により検討することが可能である。ただしSnO $_2$  (Sn $^{IV}$ ) を添加したバナジウム酸塩ガラス (20BaO·3SnO·7Fe $_2$ O $_3$ ·70V $_2$ O $_5$ ) と比べると、500  $^{\circ}$ Cで15分のアニーリングをした後の電気伝導度は1/2程度小さい結果となった。

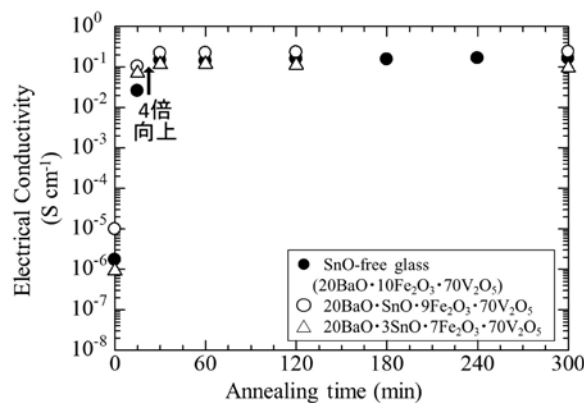


Figure 3. 20BaO·xSnO·(10-x) Fe $_2$ O $_3$ ·70V $_2$ O $_5$ ガラスの電気伝導度、およびアニーリング時間依存性

#### 4. まとめ

本研究では導電性バナジン酸塩ガラスへSnO (Sn<sup>II</sup>) を添加することで、短時間アニーリング (500 °C・15分) において電気伝導性を大幅に向上させることに成功した。特に1 mol% SnO 添加ガラス (20BaO・SnO・9Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の電気伝導度は、SnO フリーガラス (20BaO・10Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・70V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) と比べて4倍大きな値を示した。さらに1 mol% SnO 添加ガラスは、アニーリングを30分以上実施した後でも優れた電気伝導度を示した。SnはNWMサイト(ガラス骨格の隙間)に存在すると考えられ、その広大な伝導帯軌道が電気伝導性の向上に寄与したと考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] T. Nishida, Y. Izutsu, M. Fujimura, K. Osouda, Y. Otsuka, S. Kubuki, N. Oka, *Pure Appl. Chem.*, **89**, 419 (2017).
- [2] K. Fukuda, A. Ikeda, T. Nishida, *Solid State Phenom.*, **90/91**, 215 (2003).
- [3] K. Matsuda, S. Kubuki, T. Nishida, *AIP Conf. Proc. (msms2014)*, **1622**, 3 (2014).
- [4] T. Nishida, S. Kubuki, K. Matsuda, Y. Otsuka, *Croat. Chem. Acta*, **88**, 427 (2015).
- [5] I. Furumoto, S. Kubuki, T. Nishida. *Radioisotopes*, **61**, 463 (2012).
- [6] Y. Fujita, H. Miyamoto, S. Kubuki, S. Masuda, T. Nishida, N. Oka, *Phys. Status Solidi A*, **216**, 1800157 (2019).
- [7] T. Nishida, Y. Fujita, S. Shiba, S. Masuda, N. Yamaguchi, T. Izumi, S. Kubuki, N. Oka, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30**, 8847 (2019).