

金属酸化物を添加した高導電性バナジン酸塩ガラスの電気特性 および金属-空気電池への応用

Electrical Properties of Highly Conductive Vanadate Glass Containing Different Metal Oxides, and its Application to Metal-Air Battery

近畿大¹, 首都大東京² °岡 伸人¹, 増田 彩花¹, 藤田 裕樹¹, 宮本 孟¹,
山口 菜穂美¹, 伊豆味 知佳¹, 杉本 亮弥¹, 湯浅 雅賀¹, 久富木 志郎², 西田 哲明¹
Kindai Univ.¹, Tokyo Metropolitan Univ.², °N. Oka¹, S. Masuda¹, Y. Fujita¹, H. Miyamoto¹,
N. Yamaguchi¹, T. Izumi¹, R. Sugimoto¹, M. Yuasa¹, S. Kubuki and T. Nishida¹

E-mail: nobuto.oka@fuk.kindai.ac.jp

【背景・目的】

V₂O₅ を主成分とするバナジン酸塩ガラス 20BaO・10Fe₂O₃・70V₂O₅、およびその類似体はガラス転移温度または結晶化ピーク温度以上のアニーリング (再加熱) により、電気伝導度が 5~6 桁向上する [1]。本研究では導電性バナジン酸塩ガラスへの第 5 周期典型金属 (Sn, In) や第 4 周期遷移金属 (Ni, Mn) の添加効果について、⁵⁷Fe メスバウアースペクトルを用いた原子レベルの局所構造および室温 (RT) で電気伝導度について詳細に検討した。さらに応用として金属-空気電池の空気極触媒の開発を行い、良好な性能を示したので報告する。

【実験方法】

原料として BaCO₃、Fe₂O₃、V₂O₅、さらに (SnO, SnO₂, In₂O₃, NiO, MnO₂) のいずれかを添加して、所定のモル比で混合して 1100 °C で 2 時間熔融し、その後に急冷することでガラス材料を得た。さらに構造的な歪みを緩和させ電気伝導度を向上させるため、450 又は 500 °C で熱処理を行った。得られたガラスは電気伝導度測定、および ⁵⁷Fe メスバウアー分光測定 (370Bq ⁵⁷Co(Rh) 線源使用) を実施した。また Ni や Mn を添加した導電性バナジン酸塩ガラスを用いて金属-空気電池の空気極を作製し、酸素還元・酸素発生能を評価した。

【結果および考察】

SnO, SnO₂, In₂O₃ を 1~5 mol% 添加したガラスは短時間の熱処理で電気伝導性は飛躍的に向上し、従来の導電性ガラスを上回った。⁵⁷Fe メスバウアー分光測定より、30 分熱処理した SnO₂ 添加バナジン酸塩ガラス中の Fe^{III} の四極分裂 (*d*) は 0.56 mm·s⁻¹ となり、従来の導電性ガラスの値 (0.62 mm·s⁻¹) と比べてかなり小さい値となった。これは FeO₄ および VO₄ 四面体構造の歪みが減少していることを意味しており、僅か 30 分ほどの熱処理により、ガラス骨格の歪みが緩和され、キャリア移動度が増加することにより、電気伝導度が著しく向上したと考えられる。

次に Ni や Mn を添加した導電性バナジン酸塩ガラスによる金属-空気電池の空気極触媒性能は、従来報告されてきた希少金属を含有する酸化物触媒材料 (LaNiO₃ など [2]) にも匹敵する優れた性能を示した。バナジン酸塩ガラスは熱処理により「構造的な歪みを任意に制御することが可能」という特徴を有するため、触媒性能に適した構造を得ることに成功したものと考えられる。

[1] T. Nishida, S. Kubuki, N. Oka et al., *Pure and Appl. Chem.*, **89**, 419-428 (2017).

[2] M. Yuasa, M. Nishida et al, *ECS*, **158**, A605-A610 (2011).