

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-14482

(P2013-14482A)

(43) 公開日 平成25年1月24日(2013.1.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C03C 4/14 (2006.01)	C03C 4/14	4G062
C03C 3/12 (2006.01)	C03C 3/12	5G301
H01B 1/08 (2006.01)	H01B 1/08	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-149606 (P2011-149606)	(71) 出願人	802000031 公益財団法人北九州産業学術推進機構 福岡県北九州市若松区ひびきの2番1号
(22) 出願日	平成23年7月5日(2011.7.5)	(71) 出願人	305027401 公立大学法人首都大学東京 東京都新宿区西新宿二丁目8番1号
		(74) 代理人	100139262 弁理士 中嶋 和昭
		(72) 発明者	西田 哲明 福岡県福岡市東区美和台2-65-2
		(72) 発明者	久富木 志郎 東京都八王子市南大沢一丁目1番地 公立 大学法人首都大学東京内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 耐水性および化学耐久性に優れたバナジン酸塩-タングステン酸塩ガラス

(57) 【要約】

【課題】 導電性と耐水性および化学耐久性とを併せ持つバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスを提供する。

【解決手段】 本発明により提供されるバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスは、酸化バリウム、酸化鉄、酸化タングステンおよび酸化バナジウムを、 $x : y : z : (100 - x - y - z)$ のモル比で含有する混合酸化物を溶融および急冷固化して得られ、 x 、 y および z は、それぞれ、 $1 \leq x \leq 30$ 、 $1 \leq y \leq 20$ 、 $1 \leq z \leq 60$ を満たす数である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化バリウム、酸化鉄、酸化タングステンおよび酸化バナジウムを、 $x : y : z : (100 - x - y - z)$ のモル比で含有する混合酸化物系において、 x 、 y および z が、それぞれ、 $1 \leq x \leq 30$ 、 $1 \leq y \leq 20$ 、 $1 \leq z \leq 60$ を満たす数であることを特徴とするバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラス。

【請求項 2】

$10 \leq x \leq 30$ 、 $5 \leq y \leq 20$ 、 $10 \leq z \leq 40$ であることを特徴とする請求項 1 記載のバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラス。

【請求項 3】

直流四端子法を用いて室温で測定した電気伝導率が $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることを特徴とする請求項 2 記載のバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性バナジン酸塩ガラスの改良に関する。

【背景技術】

【0002】

ガラスは一般に絶縁体（電気伝導度 $10^{-14} \sim 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）であるが、組成によっては導電性を示すものが存在し、金属の使用が困難な環境下で使用される反応容器、装置、部品等の用途に加え、導電性を有することから、太陽電池および二次電池用電極、サーミスタ、導電性ペースト、帯電防止材料等の各種電子材料としての用途に利用されている。また、滑らかな表面を有し、FIB（集束イオンビーム）による微細加工を短時間で行うことが可能であるため、微細金型やMEMS用基材としての用途も期待される。

【0003】

導電性ガラスは、電荷輸送担体が電子である電子伝導性ガラスと、電荷輸送担体がイオンであるイオン伝導性ガラスに大別される。これまでに多くの導電性ガラスが提案されているが、前者の具体例としては、酸化バナジウム、酸化バリウム及び酸化鉄を含む混合物を溶融、急冷して得られたガラス組成物が、前記ガラス組成物のガラス転移温度以上、結晶化温度以下の温度に加熱され、その室温における電気伝導度が $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のガラス半導体であるバナジン酸塩ガラス（特許文献 1 参照）が挙げられる。また、前者と後者が共存する系の具体例としては、ケイ酸塩ガラスにその 1 質量% ~ 10 質量%の五酸化バナジウム（ V_2O_5 ）を含有させた V_2O_5 添加ガラスをベースとして、該 V_2O_5 添加ガラスの 1 質量% ~ 9 質量%のヨウ化銀（ AgI ）を含有させてなる静電気対策ガラスライニング用導電性ガラス（特許文献 2 参照）が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2005 - 60117 号公報

【特許文献 2】特許第 3854985 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献 1 記載のバナジン酸塩ガラスは、最高で約 $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と高い電気伝導性を示すものの、沸騰水中における耐水性や化学耐久性に、やや難があり、少量ではあるが酸化バナジウムまたはバナジウムが溶出するという問題がある。また、特許文献 2 記載の静電気対策ガラスライニング用導電性ガラスは、耐水性および化学耐久性に優れる反面、電気伝導度が $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と、さほど高くないため、静電気対策等の限定的な用途にしか適用できないという問題がある。

10

20

30

40

50

【0006】

酸化鉄とリン酸とを共存させることにより、ガラスの化学耐久性を向上させることが知られているが、リン酸は絶縁物であるため、酸化鉄を含む導電性ガラスの原料に五酸化二リンを添加すると、化学耐久性が増大する反面、肝心の電気伝導度が低下してしまうという問題がある。

【0007】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、導電性と耐水性および化学耐久性とを併せ持つバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記目的に沿う本発明は、酸化バリウム、酸化鉄、酸化タングステンおよび酸化バナジウムを、 $x : y : z : (100 - x - y - z)$ のモル比で含有する混合酸化物を溶融および急冷固化して得られ、 x 、 y および z が、それぞれ、 $1 \leq x \leq 30$ 、 $1 \leq y \leq 20$ 、 $1 \leq z \leq 60$ を満たす数であることを特徴とするバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスを提供することにより上記課題を解決するものである。

10

【0009】

酸化バリウム、酸化鉄、および酸化バナジウムを含む酸化物ガラス組成物（バナジン酸塩ガラス）において、これらの原子が3次元状のガラス骨格を形成し、その中に配置された種々の酸化数（例えば、+4、+5）を有するバナジウム原子間を電子がホッピング伝導することにより電気伝導性が発現すると考えられている。このガラス骨格にさらにタングステン原子が加わると、より強固なネットワークが形成され、バナジウムイオンを始めとする金属イオンの溶出が抑制されることにより、熱水中における耐水性および化学耐久性が向上すると考えられる。また、酸化タングステンも電気伝導性を示すため、得られるガラスの電気伝導度を顕著に減少させることなく耐水性および化学耐久性を向上できる。

20

【0010】

本発明のバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスにおいて、混合酸化物中の酸化バリウム、酸化鉄および酸化タングステンのモル分率（百分率）に相当する x 、 y および z が、それぞれ、 $10 \leq x \leq 30$ 、 $5 \leq y \leq 20$ 、 $10 \leq z \leq 40$ であることが好ましい。

本発明のバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスにおいて、上記の割合で酸化バリウム、酸化鉄および酸化タングステンを含んでいると、特に高い電気伝導度を有するバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスを得ることができる。

30

【0011】

この場合において、直流四端子法を用いて室温で測定したバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスの電気伝導率が $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であってもよい。

$10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上の高い電気伝導率を有する場合、バナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスは、導電性および高い化学耐久性を併せ持つ導電性材料として、幅広い用途に適用できる。

【発明の効果】

【0012】

本発明によると、導電性と耐水性および化学耐久性とを併せ持つバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスが提供される。本発明のバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスは導電性を有しているため、太陽電池および二次電池用電極材料、放電材料、帯電防止材料、導電性ペースト等の電子機能材料への応用が可能である。また、本発明のバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスは非晶質であるため、結晶質のものに比べてインターカレーションによる構造変化を少なくすることができ、安定した性能を維持できる。さらに、本発明のバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスを二次電池用カソード電極等に適用した場合、2相共存状態が幾つか存在する結晶質材料に見られるような起電力のステップ状の変化が起こらず、起電力がほぼ一定となると共に化学拡散係数を高くできるので、結晶質材料を用いる場合よりも高いエネルギー密度が期待できる。

40

【0013】

50

また、本発明のバナジウム酸塩 - タングステン酸塩ガラスは、ガラス本来の特徴である加工性に優れ、薄膜化や複雑な形状等への成形が容易にでき、しかも、種々の形態の半導体素子としての応用が可能である。さらに、イオン照射を行っても電荷の蓄積による静電破壊が起こりにくいので、FIB（集束イオンビーム）による微細加工を短時間で行うことも可能である。そのため、平滑な表面を有することと相まって微細金型としての応用も可能である。さらに、本発明のバナジウム酸塩 - タングステン酸塩ガラスは、高い耐水性および化学耐久性を併せ持つため、金属の使用が困難な環境下で使用される反応容器、装置、部品への応用が可能である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

続いて、本発明を具体化した実施の形態につき説明し、本発明の理解に供する。

本発明の一実施の形態に係るバナジウム酸塩 - タングステン酸塩ガラス（以下、単に「バナジウム酸塩 - タングステン酸塩ガラス」と呼称する場合がある。）は、酸化バリウム、酸化鉄、酸化タングステンおよび酸化バナジウムを含有する混合酸化物を、溶融および急冷固化することにより得られる。混合酸化物中の酸化バリウム、酸化鉄、酸化タングステンおよび酸化バナジウムのモル比を、 $x : y : z : (100 - x - y - z)$ とした場合、 x 、 y 、 z は、それぞれ、 $1 \leq x \leq 30$ 、 $1 \leq y \leq 20$ 、 $1 \leq z \leq 60$ を満たす数である。

【0015】

バナジウム酸塩 - タングステン酸塩ガラスは、ガラスの製造に用いられている任意の公知の方法を用いて製造できるが、例えば、混合酸化物を加熱溶融後、急速に冷却して固化させる融液固化法が好ましく用いられる。混合酸化物の加熱および溶融した混合酸化物の急速冷却に用いられる装置および方法についても特に制限はなく、任意の公知の装置および方法を適宜用いることができる。

【0016】

次に、混合酸化物に含まれる各成分について説明する。

(1) 酸化バナジウム

バナジウムは酸化物系ガラスの主骨格を形成させるための構成元素であり、その酸化数を+2、+3、+4、+5等に適宜変化させることにより、電子がホッピングする確率を高めることができる。酸化バナジウムとしては、一酸化バナジウム（ VO ）、三酸化二バナジウム（ V_2O_3 ）、二酸化バナジウム（ VO_2 ）、五酸化二バナジウム（ V_2O_5 ）が含まれ、特に五酸化二バナジウムが好適に用いられる。

【0017】

バナジウム酸塩 - タングステン酸塩ガラス中の酸化バナジウムの含有量は、混合酸化物全体の10～80モル%の範囲とすることが好ましく、混合酸化物全体の30～60モル%の範囲とすることがより好ましい。これはその適用条件にもよるが、酸化バナジウムの含有量が30モル%より少ないと、バナジウムを主構成要素としたガラス骨格を維持させるのが困難になる上に、電気伝導度を所定範囲に維持させるのが困難になる傾向が現れ、逆に80モル%を超えると、後述する副成分の含有量が減るために、副成分による電気伝導度や光学特性、機械的特性、化学耐久性、耐食性等の調整機能を低下させる傾向が現れるからである。

【0018】

(2) 酸化バリウム

酸化バリウムは、2次元構造を有する酸化バナジウムのガラス骨格を3次元化するために添加される。五酸化バナジウムは、 VO_5 ピラミッドを構成単位とする層状の結晶構造を有しており、これに酸化カリウム（ K_2O ）や酸化ナトリウム（ Na_2O ）などのアルカリ酸化物を第2成分として加えてガラス化した場合には、そのガラス骨格が1次元的になる。しかし、五酸化バナジウムに酸化バリウム（ BaO ）を第2成分として加えることにより、そのガラス骨格を3次元的に形成させることができる。その結果、電子ホッピングの確率が増加し、電気伝導度を向上させることができる。なお、酸化バリウムの原料としては、通常用いられている炭酸バリウム（ BaCO_3 ）などの塩を用いることができる。

10

20

30

40

50

【0019】

酸化バリウムとしては、通常のBaOの他に、過剰酸素を含む固溶体としてのBaOや過酸化バリウムが含まれる。バナジン酸塩ガラス中の酸化バリウムの含有量は、混合酸化物全体の1～40モル%の範囲とすることが好ましく、混合酸化物全体の1～30モル%の範囲とすることがより好ましく、混合酸化物全体の10～30モル%の範囲とすることがさらに好ましい。これは適用条件にもよるが酸化バリウムの含有量が1モル%より少ないと、均質なガラス化が困難になる傾向が現れ、逆に30モル%を超えると機械的強度や耐水性、化学耐久性が低下し、ガラス化しにくくなる傾向が現れるので好ましくない。

【0020】

(3) 酸化鉄

3価の鉄、すなわち Fe^{III} は3d軌道に5個の電子を有するイオンであり、この電子がガラス骨格の電気伝導性、すなわち3価あるいは4価のバナジウムから5価のバナジウムへの電子のホッピングに寄与している可能性が高い。酸化バリウムと同様に酸化鉄の濃度を变化させることで導電性を調整することができるので、電気伝導度の調整成分として添加される。

酸化鉄としては、ヘマタイト(Fe_2O_3)の他に、ウスタイト(FeO)やマグネタイト(Fe_3O_4)などが含まれる。バナジン酸塩-タングステン酸塩ガラス中の酸化鉄の含有量は、混合酸化物全体の1～20モル%の範囲とすることが好ましく、混合酸化物全体の5～20モル%の範囲とすることがより好ましい。これは適用条件にもよるが酸化鉄の含有量が1モル%より少ないと、鉄による電子ホッピングの効率が下がる傾向が現れ、逆に20モル%を超えると均質なガラス形成が困難となる等の弊害が現れるからである。

【0021】

(4) 酸化タングステン

酸化タングステンは、ガラスの耐水性を向上させるための調整成分としてガラスに添加される。また、酸化タングステンは電気伝導性を示すことが知られており、ガラスの耐水性の向上のためリン酸を用いた場合よりも高い電気伝導性を示す。バナジン酸塩ガラスに含まれる酸化バナジウムの一部を酸化タングステンで置換する場合、酸化タングステンのモル分率の増大に伴い、耐水性や化学耐久性は増大するが、ガラスの再加熱による電気伝導度の増大は低下する。したがって、得られるバナジン酸塩-タングステン酸塩ガラスに要求される電気伝導性と耐水性および化学耐久性とのバランスを考慮して、混合酸化物中の酸化タングステンの最適なモル分率を決定する。バナジン酸塩-タングステン酸塩ガラス中の酸化タングステンの含有量は、混合酸化物全体の1～60モル%の範囲とすることが好ましく、混合酸化物全体の10～40モル%の範囲とすることがより好ましい。これは適用条件にもよるが酸化タングステンの含有量が10モル%より少ないと、耐水性および化学耐久性が低下する傾向が現れ、逆に40モル%を超えると電気伝導性が低下する等の弊害が現れるからである。

【0022】

(5) 各金属酸化物の含有量比

混合酸化物において、各金属酸化物(酸化バリウム、酸化鉄、酸化タングステンおよび酸化バナジウム)の好ましい含有量は上記のとおりであるが、各金属酸化物の含有量比(モル比)も、所定の範囲内であることが好ましい。

【0023】

混合酸化物において、酸化バリウムと酸化バナジウムのモル比は、酸化バリウムと酸化バナジウムのモル比($BaO : V_2O_5$)が10 : 80～30 : 60となるようなモル比であることが好ましい。ここで、酸化バリウムと酸化バナジウムのモル比($BaO : V_2O_5$)が10 : 80より小さいと、3次元構成のガラス骨格を形成させるのが困難になることや、均質なガラス化が困難になるなどの傾向が現れるので好ましくない。逆に酸化バリウムと酸化バナジウムのモル比($BaO : V_2O_5$)が30 : 60より大きくなると、電気伝導度などの優れたガラス特性が低下する傾向にあり、しかも酸化バナジウムを主骨格とした均質なバナジン酸塩ガラスを構成することが困難になるので好ましくない。

10

20

30

40

50

【0024】

混合酸化物において、酸化鉄と酸化バナジウムのモル比は、酸化鉄と酸化バナジウムのモル比 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$) が 5 : 75 ~ 20 : 60 であるようなモル比であることが好ましい。ここで、酸化鉄と酸化バナジウムのモル比 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$) が 5 : 75 より小さくなると、酸化鉄によるガラス組成物の結晶化温度、ガラス転移温度等の調整が困難になり、また、ガラス化しにくくなる等の傾向が現れるので好ましくない。逆に酸化鉄と酸化バナジウムのモル比 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$) が 20 : 60 より大きくなると、均質なガラスの形成が困難となり、しかも酸化バナジウムを主骨格とした酸化物系ガラスを構成することが困難になるので好ましくない。

【0025】

混合酸化物に含まれる酸化バナジウムのモル数と酸化タングステンのモル数の比は、65 : 5 ~ 10 : 60、好ましくは 60 : 10 ~ 30 : 40、さらに好ましくは 60 : 10 ~ 40 : 30 である。混合酸化物に含まれる酸化バナジウムのモル数と酸化タングステンのモル数の比が上記範囲内の場合、バナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスを室温 (20 ~ 25

をいう。) の水中、さらには沸騰水中に浸漬してもバナジウムイオンの溶出やそれに伴う水の着色は観測されない。特に、混合酸化物に含まれる酸化バナジウムのモル数と酸化タングステンのモル数の比が 40 : 30 ~ 20 : 50 の範囲内では、バナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスを 20% 塩酸に 72 時間浸漬した場合のバナジウムイオンの溶出量を 50% 以下に低減することができる。

【0026】

以下、最も一般的なガラスの工業的製法である熔融冷却法を用いてバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスを製造する場合について説明する。まず、均一な組成のバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスを得るために、上述の各成分を所定の割合で混合し、混合酸化物を得る。各成分の混合は、任意の公知の方法および装置を適宜用いて行うことができる。なお、各成分の粒径を調整するためにボールミル等を使って粉碎処理を行ってもよい。

【0027】

次いで、混合酸化物を所定の温度に加熱し溶融させる。加熱処理も、電気炉、マッフル炉等の任意の公知の方法および装置を用いて行うことができる。加熱温度は、混合酸化物の種類や組成等に応じて、全成分が融解し均一な融液が得られるよう適宜設定されるが、金属酸化物として、酸化バナジウム、酸化バリウム、酸化鉄および酸化タングステンをを用いる場合には、加熱温度を約 1000 ~ 1200 に設定するのが好ましい。

【0028】

このようにして得られた融液を急冷し、原子が再配列する前に固化させることによりガラス化させる。急冷についても任意の公知の方法および装置を用いて行うことができ、バナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスの形状、用途等に応じて、スプラット急冷法、遠心急冷法、ピストンアンビル法、ローラー法等を適宜選択して用いることができる。

【0029】

このようにして得られたバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスは、急冷に伴うガラス骨格の歪み等により十分な電気伝導度を示さない場合がある。そのため、構造緩和を起こさせ、ガラス骨格の歪みを低減させ、電気伝導度を向上させるために所定温度で所定時間アニーリングを行うことが好ましい。アニーリングは、得られるバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスの性能を安定させるという観点からも好ましい。アニーリング温度は、バナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスのガラス転移温度よりも高く、融点よりも低い温度で行うと、融解による大きな変形や結晶化を伴うことなく行うことができる。

【0030】

バナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスのガラス転移温度 (T_g)、結晶化温度 (T_c) および融点 (T_m) は、示差熱分析装置 (DTA) や示差走査熱量計 (DSC) 等の熱分析装置を用いて実測することができる。例えば、結晶化温度は、示差熱分析における結晶化の発熱ピークの裾の低温側端点温度又は発熱ピークの中心点における温度から求めるこ

10

20

30

40

50

とができる。なお、アニーリングの温度は結晶化温度付近に設定すると短時間で処理がすむが、結晶化温度よりも数十度低いガラス転移温度付近で熱処理しても、加熱保持時間が長くなるだけで、基本的にはガラス骨格の構造緩和を生じさせることができる。結晶化温度以上融点以下で熱処理すると、短時間で効率よくガラス骨格を構造緩和させることができる。従って、バナジウム酸塩 - タングステン酸塩ガラスをガラス転移温度以上、融点以下の温度で熱処理することによりガラス骨格の歪みを小さくして電子ホッピングの確率を増すことができ、その導電性を大幅に改良することができる。

【0031】

アニーリングの方法としては、例えば下記の二通りの方法がある。

(1) 電気炉などの温度を予め目標とする温度に設定しておき、温度が一定となったところで、室温に保存しておいたガラス試料を電気炉等に入れる方法である。この方法の特徴は、加熱時間を比較的正確に制御できるという点である。目標とする時間が経過したら、直ちに電気炉等からガラスを取り出し、白金るつぼ等の容器の外側を氷水等で急冷するか、空气中に放置する。このように急冷することにより、加熱開始からの加熱時間を正確に制御できるので、高い精度でガラスの構造緩和が可能となる。よって、電気伝導度の制御が高精度で可能となり、目的の電気伝導度(導電性)に設定することができる。

(2) ガラスを室温からゆっくり加熱する方法である。これは、電気炉等の昇温速度を一定に(任意に)設定し、目的の温度に到達後、適当な時間加熱し、その後一定速度で徐々に室温、または室温付近まで冷却する方法である。

【0032】

あるいは、上記(1)および(2)記載の方法を適宜組み合わせ用いてもよい。例えば、予め目標の温度に加熱した電気炉の中にガラスを入れ、一定時間経過後、一定速度で徐々に室温、または室温付近まで冷却する方法がある。また、ガラスを電気炉中で一定時間加熱後、ガラスを電気炉中でゆっくり室温付近まで放冷する方法もある。その際、最も重要なことは、ガラスに与える熱エネルギーの総量である。よって、所望の性質の発現に最も適切な方法をとる必要がある。

【0033】

ガラスをそのガラス転移温度以上の温度で加熱すると、ガラス骨格の部分的な切断やガラス骨格の再構築、フラグメントの再配列が起きる。ガラス転移温度以上の温度でガラスを長時間加熱すると、ガラス相中に微量の結晶相が析出し、それらが成長することにより、ガラスは結晶化ガラス(ガラスセラミック)となって、電気伝導度や光透過性等を低下させる要因となる。従って、アニーリング温度における保持時間は、そのガラス処理量や加熱装置の熱容量等によっても変動するが、所定の電気伝導度を保持させることができ、しかもこのような結晶化が起こらないような範囲、例えば30分~1000分間、好ましくは30~500分間、より好ましくは30~300分間の範囲に設定しておくことが望ましい。アニーリング時間が短時間であれば、ガラス表面に結晶相が析出する前に(結晶化ガラスとなる前に)構造緩和を進行させ、ガラス骨格の歪みを低減できる。

【0034】

このようにして得られるバナジウム酸塩 - タングステン酸塩ガラスがガラス(アモルファス)状態をとることについては、X線回折スペクトル測定等により確認することができる。バナジウム酸塩 - タングステン酸塩ガラスの電気伝導度については、所定形状に成形したサンプルを用いて、直流二端子法、直流四端子法、交流四端子法等の任意の公知の方法を用いて測定することができる。

【0035】

混合酸化物に酸化タンゲステンを添加することにより、バナジウム原子間での電子のホッピング確率が低下するため、酸化タンゲステンの添加量の増大に伴い得られるバナジウム酸塩 - タングステン酸塩ガラスの電気伝導度は若干低下するが、混合酸化物に含まれる酸化タンゲステンのモル分率を低くし、酸化バナジウムのモル分率を高くすることで、電気伝導度の低下を抑制できる。例えば、 V_2O_5 、 WO_3 、 BaO 、 Fe_2O_3 をモル比60:10:20:10で混合した混合酸化物を用いた場合、室温で $10^{-1} S \cdot cm^{-1}$ 程

10

20

30

40

50

度の電気伝導度が得られる。

【0036】

バナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスの耐水性については、所定の形状に成形したサンプルを水中（室温、または所定温度（例えば100））に加熱し、所定時間浸漬し、吸光度法、原子吸光分析法、誘導結合プラズマ（ICP）発光分析等の任意の公知の方法および装置を用いて溶出する金属イオン濃度またはその経時変化を求めることにより定量的に評価することができる。バナジウムイオンの溶出については、目視により定性的に評価することも可能である。

【0037】

バナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスは、電気伝導性と耐水性および化学耐久性とを併せ持ち、板状ガラス、ファイバー、微粒子等の様々な形状に容易に加工できる。また、FIB法を用いた超微細加工にも適している。そのため、金属の使用が困難な環境下で使用される反応容器、装置、部品、部材、太陽電池および二次電池用電極、サーミスタ、導電性ペースト、帯電防止材料、微細金型やMEMS用基材、放電加工やイオナイザー用の放電針等への幅広い分野への応用が可能である。

10

【実施例】

【0038】

次に、本発明の作用効果を確認するために行った実施例について説明する。

(1) バナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスの製造

混合酸化物に含まれる酸化バナジウム（ V_2O_5 ）、酸化バリウム（ BaO ）、酸化鉄（ Fe_2O_3 ）および酸化タングステン（ WO_3 ）のモル数の比が下記の表1に示す8種類の異なる組成（実施例1～17、比較例1～4）となるように各金属酸化物を秤量し、めらう乳鉢で粉碎および混合後、得られた混合酸化物をアルミナ製のるつぼに入れた。るつぼに入れた混合酸化物を電気炉中1200で90分間加熱し、熔融させた。熔融した混合酸化物をステンレス製金型に流し込み急速冷却処理を行った。450に加熱した電気炉中で自然放冷後金型から取り出し、ガラス化していることを確認した。

20

【0039】

【表 1】

サンプル	モル比				アニーリング温度、時間
	V ₂ O ₅	WO ₃	BaO	Fe ₂ O ₃	
比較例1	70	0	20	10	なし
比較例2	70	0	20	10	500°C、60分
比較例3	70	0	20	10	500°C、240分
比較例4	70	0	20	10	500°C、1000分
実施例1	60	10	20	10	なし
実施例2	60	10	20	10	500°C、1000分
実施例3	50	20	20	10	なし
実施例4	50	20	20	10	500°C、60分
実施例5	50	20	20	10	500°C、240分
実施例6	50	20	20	10	500°C、1000分
実施例7	40	30	20	10	なし
実施例8	40	30	20	10	500°C、1000分
実施例9	35	35	20	10	なし
実施例10	35	35	20	10	500°C、60分
実施例11	35	35	20	10	500°C、240分
実施例12	30	40	20	10	なし
実施例13	30	40	20	10	500°C、240分
実施例14	30	40	20	10	500°C、1000分
実施例15	20	50	20	10	なし
実施例16	20	50	20	10	500°C、60分
実施例17	10	60	20	10	500°C、1000分

【0040】

(2) パナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスの示差熱 (DTA) 測定

上記(1)において製造したパナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスの一部をめのう乳鉢で粉砕した。得られた粉体 30 mg を用いて DTA 測定を行った。結晶化に伴う吸熱ピークの温度を元にガラス転移温度および結晶化温度を決定し、これらを元に熱処理 (アニーリング) 温度を決定した。

【0041】

(3) パナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスの電気伝導度測定

上記(1)において製造したパナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスをルーターで所定の形状に成形後、側面に銀ペーストを塗布し、銀入りスズはんだを用いて銅線をハンダ付けした。これを基板に取り付け、直流四端子法を用いて室温における電気伝導度を測定した。測定はアニーリング前後のサンプルについて行い、アニーリングがパナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスの電気伝導性に及ぼす影響についても検討した。測定結果を下記の表 2 に示す。

【0042】

10

20

30

40

50

【表 2】

サンプル	熱処理前の電気伝導度 ($S \cdot cm^{-1}$)	アニーリング 温度、時間	アニーリング後の 電気伝導度 ($S \cdot cm^{-1}$)
比較例2	2.8×10^{-6}	500°C、60分	5.9×10^{-2}
比較例3	2.8×10^{-6}	500°C、240分	3.9×10^{-2}
実施例2	1.7×10^{-5}	500°C、1000分	1.0×10^{-1}
実施例5	4.7×10^{-5}	500°C、240分	2.1×10^{-3}
実施例6	4.7×10^{-5}	500°C、1000分	3.8×10^{-2}
実施例11	8.8×10^{-6}	500°C、240分	1.6×10^{-5}
実施例14	1.1×10^{-4}	500°C、1000分	2.0×10^{-4}

10

【0043】

比較例 2、3 では、アニーリング時間による電気伝導度の向上の効果が、アニーリング時間 60 分程度で飽和しているのに対し、実施例 2、5～6、11、14 では、240～1000 分程度までアニーリング時間を延長することにより、電気伝導度のさらなる改善が見られた。特に実施例 11 については、500 で 1000 分間アニーリングを行うこと

20

【0044】

実施例 2、5、6、11、14 の比較より、酸化タングステンを添加することにより、得られるバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスの電気伝導度がバナジン酸塩ガラスのそれに比べ低下すること、および混合酸化物中の酸化タングステンの含有量の増大に伴いバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスの電気伝導度が低下することが確認された。また、酸化タングステンのモル分率が増大するにつれて、アニーリングによる電気伝導度の改善効果が小さくなることが確認された。

以上の結果より、アニーリングにより、バナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスの電気伝導度は、 $10^{-1} \sim 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 程度まで増大可能であることが確認された。

30

【0045】

(4) バナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスの耐水試験

上記(1)において製造したバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスおよびバナジン酸塩ガラスを 10 mm × 10 mm × 3 mm の直方体状に加工し、サンプル管にとった超純水 15 mL 中に浸漬した。サンプルを浸漬した超純水を室温で 120 分間攪拌し、超純水中に溶出したバナジウム、タングステンおよび鉄の濃度は、それぞれ原子吸光分析および吸光度分析により、検量線法を用いて定量した。結果は、下記の表 3 に示すとおりである。

【0046】

【表 3】

金属イオン	バナジウム濃度 (mg/L)	タングステン濃度 (mg/L)	鉄濃度 (mg/L)
比較例1	32	—	1
比較例2	25	—	ND
実施例3	19	5	ND
実施例4	18	8	ND
実施例9	6	5	ND
実施例10	11	2	ND
実施例15	2	8	ND
実施例16	2	8	ND

10

【0047】

実施例 9、10、15、16 で製造したバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスについては、比較例 1、2 で製造したガラスと比較して、バナジウムの溶出量が大幅に減少しており、水中へのバナジウムの溶出に伴う電気伝導度の低下も抑制されていることが確認された。特に、実施例 9、10、15、16 で製造したバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスは、沸騰水中におけるバナジウムの溶出量が他のサンプルに比べて著しく小さく、特に高い耐水性を有することが確認された。

20

【0048】

比較例 1、4 で製造したバナジン酸塩ガラス、および実施例 1、2、3、6、7、8、12、14 で製造後、500 で1000分間アニーリングしたバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスを 20% HCl に72時間浸漬後のバナジウムの溶出率を検討した。結果を表 4 に示す。

30

【0049】

【表 4】

アニーリング時間	バナジウム溶出率 (%)	
	0分	1000分
比較例1、4	100	100
実施例1、2	100	100
実施例3、6	100	42
実施例7、8	100	55
実施例12、14	100	21

40

50

【 0 0 5 0 】

酸化タングステンのモル分率が30%以上である実施例7、8、12、14で製造したバナジン酸塩 - タングステン酸塩ガラスについては、上記の様な過酷な条件下でもバナジウムが完全に溶出することがなく、高い化学耐久性を有することが確認された。

【 手 続 補 正 書 】

【 提 出 日 】 平 成 23 年 8 月 28 日 (2011.8.28)

【 手 続 補 正 1 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 手 続 補 正 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 発 送 番 号

【 補 正 方 法 】 削 除

【 補 正 の 内 容 】

フロントページの続き

(72)発明者 古本 功

福岡県飯塚市飯塚10番13号 レオパレス飯塚202号

Fターム(参考) 4G062 AA01 BB12 CC10 DA01 DA10 DB01 DC01 DD01 DE01 DF01
EA01 EB01 EC01 ED01 EE01 EF01 EG03 EG04 FA01 FB01
FC01 FD01 FE01 FF04 FF05 FF06 FF07 FF08 FG01 FH01
FJ01 FK01 FL01 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01
HH03 HH05 HH07 HH08 HH09 HH11 HH12 HH13 HH15 HH17
JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10
MM23 MM32 MM40 NN24
5G301 CA02 CD10 CE10