

H₂SO₄-GICsのステージ転移過程における相境界移動速度と
インターカレーション機構

いわき明星大・理工 吉田喜孝

グラファイト・MX₂等層状物質でのインターカレーションのキネティクスは、拡散であるとこれまで考えられてきた。一方、拡散と考えられている反応より五～六桁も短い時間で完了するインターカレーション例 [1] があり、層間化合物での基本的問題の一つとなっている [2]。インターカレーションは、層状物質への異種の原子・分子の注入によって引き起こされる逐次一次相転移過程であり、この問題に答えるには秩序形成・発展を詳細に検討することが必要であろうと思われる。今回、H₂SO₄-GICsでのインターカレーションをX線その場観察を用いて秩序の時間発展を追跡し、キネテックスが一次元核生成・成長過程で再現できることを明らかにした。

インターカレーションでは宿主物質のn層毎にゲストとなる原子や分子が挿入され”島”を形成し、その”島”が層垂直(c軸)方向に一次元周期配列(ステージング)して、いわゆる、Daumas-Heroldドメインを形成してステージ構造をとることが知られている。nステージからn-1ステージへの転移は、電荷移動によってイオン化したインターカラント相互間の面内、面間の静電的およびグラフェンの弾性力に由来する相互作用を考慮した”島”の運動の数値計算 [3-6] で定性的理解が得られつつある。

H₂SO₄-GICsは、グラファイトを正極、白金を負極として、一定電圧または一定電流を印加する方法で合成されている。ここでは、試料(0.19×5.63×12.08 mm³, 30.0 mg)のc軸が水平になるように配置し、最下端のみをH₂SO₄に浸るよう設定し、一定電流密度J=3~10 mA/cm²、温度301 Kの場合のステージ転移3→2過程のインターカレーション・キネティクスをX線その場観察を用いて調べた。我々の系の特徴は、試料の最下端のみをH₂SO₄に浸すことにより秩序化が下から上へ進行する一次相転移を示すことである。実際、試料下部が純粋ステージ3となった時、中央部で純粋ステージ4更に上部でステージ4・5・6・・・の混合相が観察された。図1は試料中央部でのステージ転移3→2の様子を示す。この図からステージ転移過程中は二相共存状態にあることが分かる。この特徴は、二次元拡散を用いてキネティクスが説明されているK-GICs [7] と共通する。図中に示されている成長相ステージ2の(003)ピークに注目しその相対積分強度I/I₀をJのそれぞれの場合について換算時間τ=t/t_{1/2}に対してプロットし

「層状複合化の秩序化と乱れ—層間化合物, 超伝導化合物, 量子反強磁性体—」
 たものが図2である。この図は、 J のそれぞれの場合に対して成長相の比体積が τ を用いて
 スケールされることを示す。 $t_{1/2}$ は $I/I_0 = 1/2$ となる時間である。この図2は、反応の
 初期と終期とでの遅い、中期で速い成長速度という特徴を示している。いまステージ3と2
 との境界を成長相の比体積が0.5の位置と定義し、試料の最下端で成長相が100%中央部
 分で50%最上端で0%とすると図2から成長相の比体積が0.5に相当する部分での成長速
 度が最も速いのでその比体積分布は試料の下部に較べ上部で急激に変化することが期待される
 。図3の比体積分布はこのことに対応していると思われる。また、図4に見られるように $t_{1/2}$
 $t_{1/2}$ は $J > 0$ で発散を示し、 $J = 3 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ では $J^{-1.3}$ であった。

図2には、「一次元拡散、二次元拡散、ステージ転移 $3 \rightarrow 2$ が電流値 J_1 の場合($Q_2 - Q_3$)
 $/ J_1 = t_1$ なる時間で終了することが期待される”電流制限機構”(Q_2 と Q_3 は、それぞれ
 試料全体が純粋なステージ2になるまでに蓄積された電荷量 試料中にステージ2が現れ始め
 るまでに蓄積された電荷量である) 、一・二・三次元核生成・成長機構の6つの理論曲線を
 示した。実験データは、一次元核生成・成長理論[8、9、10]曲線で再現されているこ
 とがわかる。一方、一定電圧を印加した場合の実験では拡散として解析され、二桁も相違す
 る拡散係数値 $D = 9.7 \times 10^{-6} (\text{cm}^2/\text{s})$ [11]、 $1.28 \times 10^{-3} (\text{cm}^2/\text{s})$ [12]
]となっている。最近、本研究とほぼ同じ条件でのラマン散乱その場観察がなされ、
 流体力学を用いたマクロな立場からの解析がなされている[13]。つまり、ステージ転
 移は H_2SO_4 とGICsとの界面反応で規定されているというものである。

- 1) D. Saehr and A. Herold, Bull. Soc. Chim. Fr., (1964)1287,
- 2) A. Herold, Synt. Met., 23(1988)27,
- 3) G. Kirczenow, Synt. Met., 12(1985)143,
- 4) H. Miyazaki and C. Horie, Synt. Met., 12(1985)149,
- 5) S. Miyajima, Synt. Met., 12(1985)155,
- 6) G. Kirczenow, Synt. Met., 23(1988)1,
- 7) R. Nishitani, Y. Uno and H. Suematsu, Phys. Rev., B27(1983)6572,
- 8) A.N. Kolmogorov, Izvestia Akademii Nauk SSSR, 1(1937)355,
- 9) W.A. Johnson and R.F. Mehl, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.,
 135(1939)416,
- 10) M. Avrami, J. Chem. Phys., 7(1939)1103, 8(1940)212, 9(1941)177,
- 11) R. Fujii, Report of Government Industrial Research Institute Osaka, 353(1978),

12) R. Nishitani, Y. Sasaki and Y. Nishina, Phys. Rev., B37,6(1988)3141,

13) R. Nishitani, 本稿中.

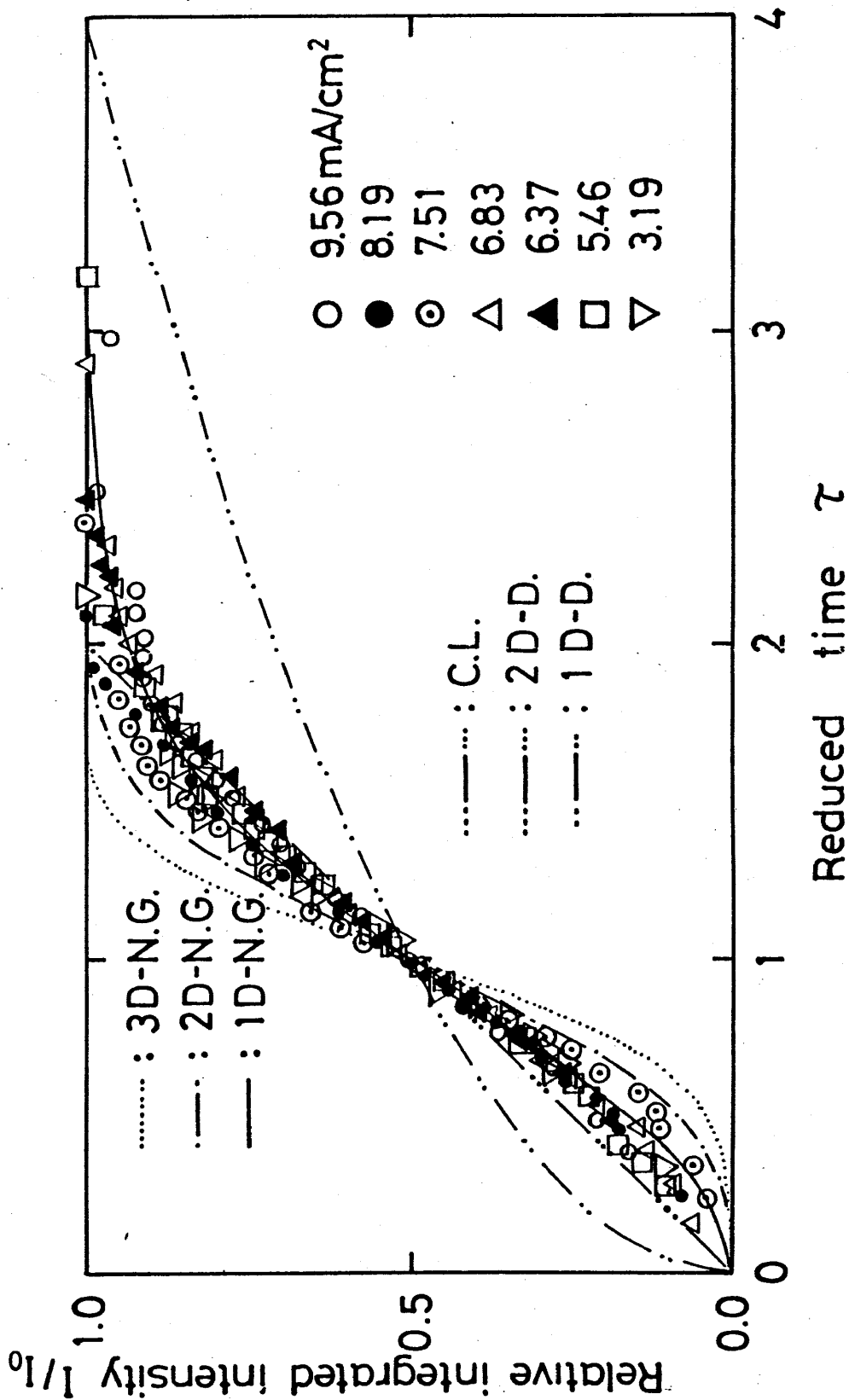


図 2

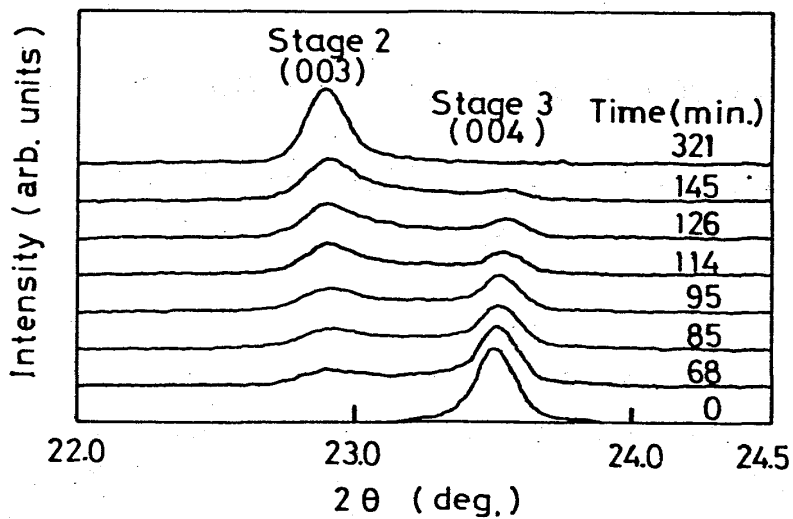


図 1

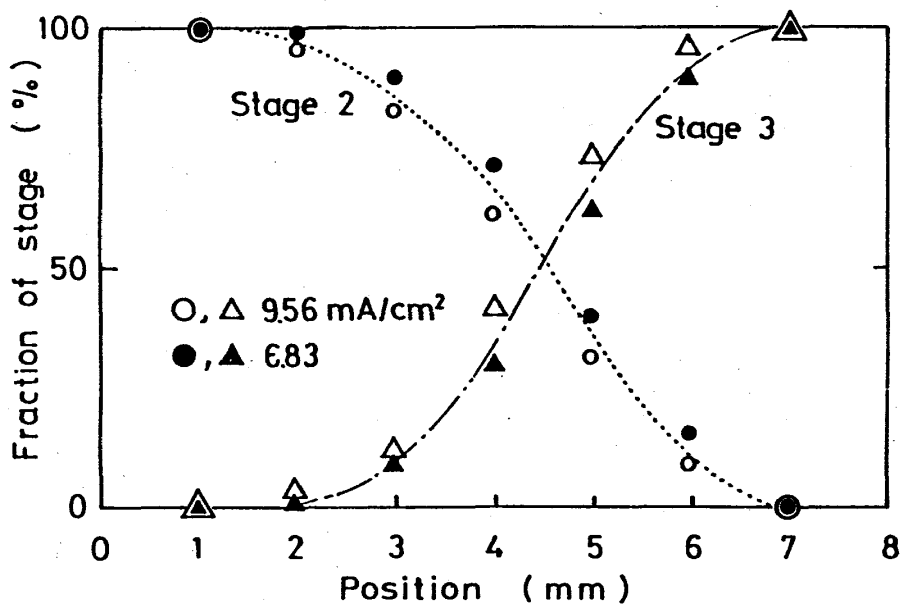


図 3

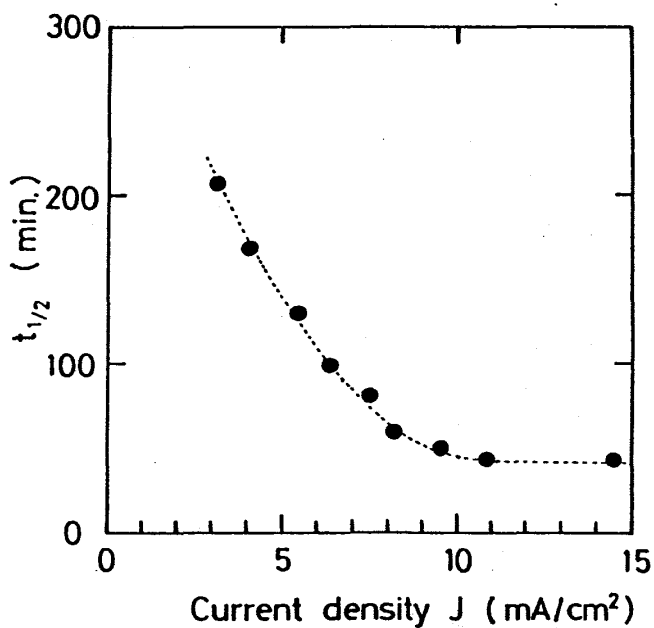


図 4