

研究会報告

層間化合物のステージ転移およびステージ構造の空間分布

東北大学 金研 西谷龍介、仁科雄一郎

1. はじめに

黒鉛層間化合物(GICと略す)は、黒鉛N層ごとにインターカレーションされることにより、ステージN構造と呼ばれるC軸方向の長周期構造を示す。¹⁾このステージ構造が形成されるインターカレーション過程は、GICの結晶成長あるいは一次相転移におけるパターン形成という視点から視ると他の系には見られないユニークな特徴を持っている。すなわち、インターカレーション反応が終了するまでに数多くの相すなわちステージ構造が出現することである。このステージ構造を示す領域は空間的に分布し、しかも反応速度や化学ポテンシャルなどの育成条件に依存した空間分布を示す。GICのインターカレーション過程は、以下に述べるように多相分離系の相境界の運動とみることができ、非平衡系における秩序形成過程の興味ある対象と思われる。

インターカレーション反応過程をマクロにみると、いくつかの素過程が直列的に連なった逐次反応とみることができる。従って、インターカレーションのカイネティクスは、定性的には最も遅い素過程により律速されることが期待される。

本報告では、GICのインターカレーション反応過程におけるステージ構造の空間分布(相分離)の反応速度依存性を実験的に求め、その空間パターンのバリエーションを多相分離系の相境界の運動として説明する。^{2,3)}

2. 実験方法

インターカレーションの反応の制御を容易にするため、ここでは電気化学反応法を用い、硫酸(H_2SO_4)-GICを対象とした。これにより、反応速度は電極電流により、また化学ポテンシャルは電極電位により制御することができる。また反応の境界条件を簡単にするため、試料は細長い短冊状($12 \times 4 \times 0.1 \text{ mm}^3$)のものを用い、反応は硫酸液と接した $4 \times 0.1 \text{ mm}^2$ の面を通して近似的に一方方向に進むようにした。ステージ構造のドメイン分布は、空間分解型ラマン分光法を用い試料上の各点におけるラマンスペクトルからステージ構造をマッピングすることにより求めた。

3. ステージ構造の空間分布

インターカレーション過程のカイネティクスの詳細を述べる前に、全体的な様相をまとめると、以下ようになる。(1)インターカレーション過程においては、ステージ数の大きいものから小さいものへ順にステージ転移を起こしながら、異なるステージ構造が出現する。(2)複数の異なるステージ構造のドメインは複数の相境界によってマクロに分離されている。(3)その相境界でステージ転移を起こしつつ、境界が試料内部へ移動することによりインターカレーション反応が進行する。

ここで述べた異なるステージドメインの空間分布は、インターカレーションの反応条件に依存する。図1は、反応速度(電極電流)を変えて測定したステージドメインの空間分布の時間依存性である。実線は異なるステージドメイン間の相境界を示す。横軸は、グラファイトの単位質量あたりに試料に流入した電荷量すなわち($Q/M=It/M$)で規格化してある。ここで、 I は電流、 t

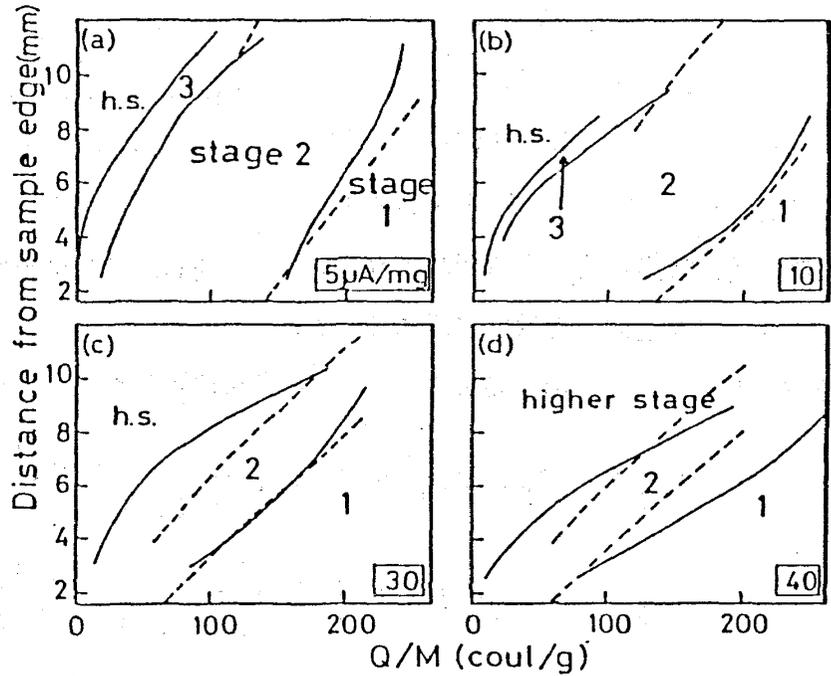


図1 インターカレーション過程のステージドメイン分布 (反応速度依存)。

は時間、 M は反応前のグラファイトの質量を意味する。インターカレーション反応は、電流に依存せずほぼ $Q/M=300$ で完了するが、ステージドメイン分布は電流に大きく依存していることがわかる。その特徴は、(1)単位電荷量当りの相境界の移動は、反応速度が遅いほど大きいこと、(2)ステージ転移たとえばステージ2から1への転移において、反応が遅い場合(たとえば電流密度 $5 \mu A/mg$)ステージ2の領域がほとんど試料全体を占めた後ステージ1の領域が出現するが、反応が速い場合ステージ1、2、3などが共存していること、すなわち、低反応速度の場合二相が共存し、高反応速度の場合三相以上の多相が共存することである。

3. ステージ構造の成長パターンの解析

前述したインターカレーション過程におけるステージドメインの成長パターンの多様性を説明するモデルとして、多相分離系における相境界の運動を考える。すなわち、インターカレー

シオン反応後、試料は異なるステージ構造の共存する多相に分離した系とし、各相内ではインターカラントの拡散がその運動を支配すると考える。そして、成長パターンは異なる相境界の移動速度の相違により決定されるとする。図2は、インターカレーション反応前後における密度分布を概念的に示したものである。

このような相境界の移動する系における拡散問題を解くための初期及び境界条件としては、図中に示した $x=0, \xi_1, \xi_2$ などにおけるインターカラントの密度、 $C_s, C_{12}, C_{21}, C_{23}, C_{32}, C_0$ を用いる。 C_s は、後で述べるように、反応速度を制御する条件の場合時間に依存する変数となる。

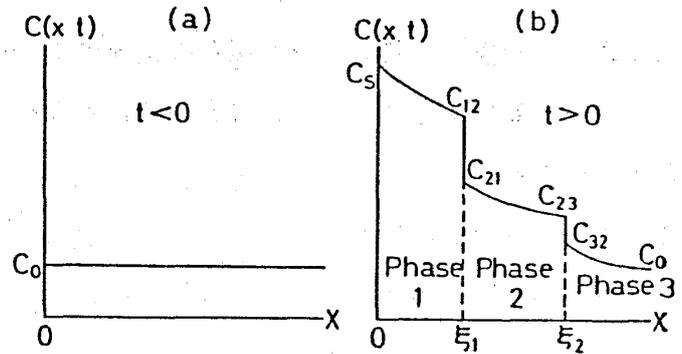


図2 インターカレーション反応過程のモデル。

その他の密度定数は実験的に求められた

値を採用する。二つの相境界 ξ_1, ξ_2 の移動を決定するためには、つぎの二式が必要である。

$$(C_{12} - C_{21})d\xi_1 = \left[-D_1 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\xi_1-0} + D_2 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\xi_1+0} \right] dt, \quad (1)$$

$$(C_{23} - C_{32})d\xi_2 = \left[-D_2 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\xi_2-0} + D_3 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\xi_2+0} \right] dt. \quad (2)$$

これらは、相境界の移動により試料内部へ流入する物質量は、相境界において拡散により流入及び流出する流れの差に等しいとして導かれる。ここで、 $\xi_i (i=1, 2)$ は $t^{1/2}$ に比例すると仮定した。比例係数は上式より求められる。 $D_i (i=1, 2, 3)$ はステージi相の拡散定数である。

反応速度を制御する条件下では、試料に流入するインターカラントの量は一定であり、これは試料と粒子源である硫酸との界面における拡散流に等しいという条件より、次式が導かれる。

$$C_s(t) = C_{12} + (\pi t / D_1)^{1/2} \cdot J \cdot \text{erf}(\gamma_1). \quad (3)$$

すなわち、 $x=0$ における密度 C_s は時間に依存する。ここで、 $\text{erf}(\gamma_1)$ は誤差関数であり、 γ_1 は求められるべき相境界の移動を決定する未知数のひとつである。

以上のモデルを用いて計算した相境界を図1に破線により示す。ここで用いられた拡散定数は、ステージ1、2、3に対しそれぞれ $0.036, 0.025, 0.021 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。前述したステージドメイン分布の反応速度依存性の特徴は、以上のモデルにより半定量的によく再現されていることが判る。図3は、インターカラントの密度分布の時間依存性を二つの反応速度の場合に対し計算した結果である。

以上の解析結果に基づき、インターカレーション反応におけるステージドメインの成長パターンは、以下のように説明される。(3) 式中の $J/D^{1/2}$ が小さい場合、すなわち反応速度が小さいか拡散定数が大きい場合、相境界の移動は他の反応過程に比べ相対的に速く進む。この場合、インターカラントは試料中で一様に分布しやすくなり、ステージ転移において二つの相すなわちステージ n と $n+1$ のドメインのみが共存すると考えられる。この状況を図3の左図に見ることが出来る。他方逆に、 $J/D^{1/2}$ が大きい場合、すなわち反応速度が大きいか拡散定数が小さい場合、相境界の移動が相対的に遅く、拡散が成長過程を律速することになる。この場合、インターカラントは一様に分布することができず、多くの異なる相(ステージドメイン)が共存する。この状況は、図3の右図に示されている。

4. まとめ

インターカレーション過程におけるステージドメインの成長パターンは、一次元多相分離系における相境界の運動により半定量的に説明することができる。成長パターンは、インターカレーション反応の律速過程に依存し、拡散律速の場合、ステージ転移において三相以上の異なるドメインが共存し、拡散律速でない場合、二相が共存する。これらの特徴は、密度の異なる相が境界により分離された多相分離系の成長過程に一般化することができる。また、相境界におけるそれぞれの相の密度と各相における拡散定数が既知であれば、その系の成長パターンを求めることができる。

参考文献

1. S. A. Safran, in Solid State Physics, ed. by F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich (Academic Press, New York), vol. 40, 1987, p. 183.
2. R. Nishitani, Y. Sasaki and Y. Nishina, Phys. Rev. B37 (1988) 3141.
3. R. Nishitani, Y. Sasaki and Y. Nishina, to be published in Synth. Met., Proceedings of ISGIC-5 in 1989.

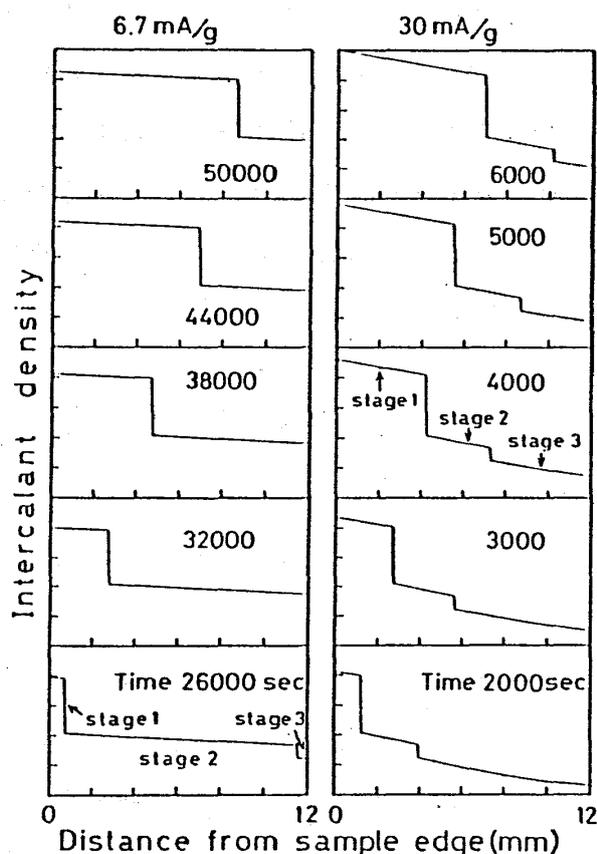


図3 密度プロファイルの時間変化(反応速度依存)。