(日本化学会誌, 1975, (6), p. 953~957)

高温高压下における亜鉛とヒ素の固相反応

(1975 年 2 月 20 日 受理)

片山 正健・原 公彦・大杉 治郎*

圧力 20~40 kbar, 温度 150~400°C の条件下で亜鉛粉末とヒ素粉末の固相反応の速度論的検討を行なった。生成物 Zn_3As_2 の収率は X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$) により決定した。

反応時間-収率曲線は初期過程と後期過程からなる二つの部分に分離された。

反応初期過程における温度圧力効果はいちじるしく, この過程は通常の化学反応に類似した相境界過程が律速であると推定し, 二次速度式を適用した。反応初期過程に対する見かけの活性化エネルギーと活性化体積はそれぞれ 10~12 kcal/mol, $-0.3 \sim -0.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ であった。

反応後期過程においては亜鉛が生成物 Zn_3As_2 中を拡散して行く過程が律速と考えて, Dünwald-Wagner 拡散速度式を適用した。後期過程に対して得られた亜鉛の拡散係数は $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり, 見かけの活性化エネルギーと活性化体積はそれぞれ 9~12 kcal/mol, $0.7 \sim 1.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ であった。

1 緒 言

第 II 族元素 A と第 V 族元素 B の反応によって得られる 2 成分系の生成物としては A_3B_2 型と AB_2 型化合物の存在が知られている。亜鉛-ヒ素系では正方晶系 Zn_3As_2 ¹⁾ と単斜晶系 ZnAs_2 ²⁾ が報告されている。これらの化合物は石英封管中で熔融亜鉛とヒ素の蒸気を通して 700~1000°C で合成されている³⁾。しかしこの系に関する固相反応の速度論的研究の報告例はない。従来高温高压下における無機元素間の固相反応についての速度論的研究はわずかに亜鉛-リン系⁴⁾において報告されている程度である。

一般に固相反応を支配する律速過程は拡散過程, 核形成と成長過程, 相境界過程などに分類されている。常圧における他の固相反応系ではこれらの過程のうちのいずれかが律速になっており^{5)~8)}, 拡散過程が律速となる報告例が多い。一方, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 系⁹⁾においては反応初期過程は相境界過程が律速であり, 反応後期過程は拡散過程が律速であると報告されている。

本研究では亜鉛-ヒ素系の固相反応に対する温度圧力効果を測定し, 反応機構の解析を試みた。

2 実 験

2.1 試 料

亜鉛粉末は Merck 社製, ヒ素は半井化学社製の市販特級品を

それぞれ用いた。固相反応の解析に用いた試料の粒度は 200~250 メッシュにそろえ, 亜鉛とヒ素を原子比で 3:2 の割合で混合した。なお酸化を防ぐため試料はつねに真空デシケーター中に保存した。

2.2 高压装置および実験方法

加圧には正六面体型アンビル装置を用いた。タングステンカーバイド製アンビルの先端面は 1 辺 10 mm のものを用いた。本装置の圧力校正その他についてはすでに報告済¹⁰⁾である。図 1 に圧力媒体として用いる 1 辺 13 mm のパイロフィライト立方体と試料セルを示す。あらかじめ約 600°C で焼成した内径 3 mm の円柱

Fig. 1 Schematic view showing the internal construction of the pressure transmitting pyrophyllite cube for the cubic anvil apparatus

- (1) : Sample, (2) : Pyrophyllite cube,
(3) : Pyrophyllite tube,
(4) : Chromel-alumel thermocouple,
(5) : Glassy carbon heater

* 京都大学理学部化学教室, 606 京都市左京区北白川追分町
1) H. Cole, F. M. Chambers, H. M. Dunn, *Acta Cryst.*, 9, 685 (1956).
2) M. E. Senko, H. M. Dunn, J. Weidenborner, H. Cole, *ibid.*, 12, 76 (1959).
3) W. Heike, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 118, 264 (1927).
4) Y. Tanaka, *Rev. Phys. Chem. Jap.*, 38, 137 (1968).
5) D. L. Fresh, *J. Phys. Chem.*, 70, 3198 (1966).
6) J. F. Duncan, D. J. Stewart, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1031 (1967).
7) A. S. Burte, P. S. Nicholson, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 55, 469 (1972).

8) S. F. Hulbert, J. J. Klawitter, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50, 484 (1967).
9) D. L. Branson, *ibid.*, 48, 591 (1965).
10) J. Osugi, K. Shimizu, K. Inoue, K. Yasunami, *Rev. Phys. Chem. Jap.*, 34, 1 (1964).

状パイロフィライト製カプセルに試料を約 150 mg 充填し、さらにそれを内径 4 mm のグラッシーカーボンヒーター中に挿入する。

所定の圧力に加圧後、電流を流し 1 分間で所定の温度に加熱した。温度測定はクロメル-アルメル熱電対を用い、ヒーターの外側に接触させて測定した。熱電対はパイロフィライト立方体の稜からアンビルの間隙を通して直角に取り出した。ヒーター内部と外部の温度差はあらかじめ補正してある。

実験条件は圧力 20~40 kbar, 温度 150~400°C, 時間 5~120 分である。制御温度は $\pm 3^\circ\text{C}$ である。反応後電源を切り急冷したのち、圧力を約 3 分間で降ろして試料を取り出した。

2.3 解析方法

X線回折 ($\text{CuK}\alpha$) によって反応収率を決定した。亜鉛とヒ素を原子比で 3:1 の割合に混合した試料を、圧力 20 kbar, 温度 400°C で 1 時間反応させ、それを 5N NaOH 溶液中で処理して未反応の過剰亜鉛を除去した。得られた純粋な正方晶系 Zn_3As_2 に一定の重量比でヒ素を加え、生成物とヒ素に対する重量比-X線強度比の関係を示す検量線を作成した。

また拡散成分を決めるために白金マーカーを導入した Kirken-dall 効果の測定および生成した試料についてエレクトロンマイクロプローブX線アナライザ (島津 EMX-SM 型) の測定を試みた。

3 結果と考察

3.1 反応生成物の同定

図 2 (a) に圧力 20 kbar, 温度 400°C, 反応時間 1 時間での純粋な生成物の X 線回折図を示す。これは常圧下で合成した生成物と完全に一致し、弱小ピークを除くと報告されている正方晶系 Zn_3As_2 ¹¹⁾ と一致することを確認した。この生成物は 20~40 kbar の圧力下では 150°C 以上の温度で得られた。なお 100°C では反応は起こらなかった。図 2 (b) に生成物とヒ素の重量が等しいときの X 線回折図を示す。生成物 Zn_3As_2 の定量はヒ素については $d = 2.77 \text{ \AA}$ ($2\theta = 32.3^\circ$) のピークを、生成物については $d = 2.09 \text{ \AA}$ ($2\theta = 43.3^\circ$) の最強ピークが亜鉛の最強ピークと重なるため $d = 3.42 \text{ \AA}$ ($2\theta = 26.1^\circ$) のピークを用いて検量線をつくることによって行なった。

亜鉛の融点は常圧で 419°C, 50 kbar で約 600°C と直線的に上昇する¹¹⁾。ヒ素の融点は 36 bar で 818°C, 15 kbar で約 870°C と直線的に上昇する¹²⁾。また常圧における亜鉛-ヒ素系の相図によると 3:2 の化合物の融点は 1015°C である。したがって本実験条件下では反応物生成物ともに固相で、純粋な固相反応とみなされる。

圧力 40 kbar の場合 400°C では短時間で、また 300°C では 1 時間以上の反応時間で新たな生成物が得られた。400°C での反応においては未反応亜鉛とヒ素が存在しないことから、この高温高压生成物の組成は Zn_3As_2 であると推定されるが、その結晶構造は不明である。図 2 (c) に新たな高温高压生成物の X 線回折図を示す。この生成物は報告されている Zn_3As_2 の高压相¹³⁾¹⁴⁾ とは一

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of (a) the pure product Zn_3As_2 , (b) the Zn_3As_2 -As mixture (weight ratio: As/ Zn_3As_2 =1) and (c) the high pressure phase (40 kbar, 400°C)

○ : Zn_3As_2 , ● : As

Fig. 3 Relation between reaction yields and reaction time at 20 kbar

Temperature ($^\circ\text{C}$) —

○ : 150, ◐ : 200, ● : 250, ● : 300, ○ : 400

致しない。また 600°C 以上の反応温度では結晶構造不明の高温高压生成物と同時に試料に吸着残存している酸素との反応によると思われる酸化亜鉛が副成する。

3.2 反応収率の時間変化

反応収率は

$$(\text{Zn}_3\text{As}_2 \text{ の重量} / \text{試料の全重量}) \times 100 (\%)$$

で与えられる。各圧力温度下において得られた収率-時間曲線を図 3, 4, 5 に示す。20 kbar, 250°C の条件下で再現性を調べた結

11) G. C. Kennedy, R. C. Newton, "Solids under Pressure", ed. by W. Paul, D. M. Warschauer, McGraw-Hill, New York (1963) p. 163.

12) P. E. Chaney, S. E. Babb, Jr., *J. Chem. Phys.*, 43, 1071 (1965).

13) A. Jayaraman, T. R. Anantharaman, W. Klement, Jr., *J. Phys. Chem. Solids*, 27, 1605 (1966).

14) M. D. Banus, M. C. Lavine, *High Temperature-High Pressure*, 1, 269 (1969).

Fig. 4 Relation between reaction yields and reaction time at 30 kbar

Temperature (°C)

○ : 150, ● : 200, ● : 250, ● : 300, ● : 400

Fig. 5 Relation between reaction yields and reaction time at 40 kbar

Temperature (°C)

○ : 150, ● : 200, ● : 250, ● : 300

果精度は $\pm 7\%$ であった。試料の粒度のばらつき、表面状態および温度制御などが誤差のおもな原因と考えられる。収率に対する粒度の影響はいちじるしいことがわかった。すなわち、20 kbar, 250°C の条件下で試料の粒度を250~300 メッシュから350~400 メッシュに細かくすると収率は10~15% 上昇し、図3に示す300°C のときの収率曲線とほぼ一致する。

図3, 4, 5の収率-時間曲線において約30分以後収率が急激に飽和してくることがわかる。そこでこの時間以前と以後をそれぞれ反応初期過程と反応後期過程として分離して考える。

3.3 反応初期過程

反応の律速過程を決定するためにSharpら¹⁵⁾¹⁶⁾によって提出された方法を用いた。その結果図3, 4, 5に示す収率-時間曲線は典型的な拡散律速型に相当していることがわかった。ところが初

15) J. H. Sharp, G. W. Brindley, B. N. Narahari Achar, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49, 379(1966).

16) J. D. Handcock, J. H. Sharp, *ibid.*, 55, 74(1972).

Fig. 6 Relation between $1/(1-\alpha)$ and reaction time

Pressure (kbar)

(a) : 20, (b) : 30, (c) : 40

Temperature (°C)

● : 200, ● : 250, ● : 300

Table 1 Kinetic data for the reaction ; $3\text{Zn} + 2\text{As} \rightarrow \text{Zn}_3\text{As}_2$

Pressure (kbar)	Temperature (°C)	Initial rate constant $k_i \times 10^3$ (min ⁻¹)	Rate constant $k_d \times 10^4$ (min ⁻¹)	Diffusivity $D \times 10^{13}$ (cm ² ·sec ⁻¹)
20	150	2.3	4.7	7.1
	200	6.3	15	23
	250	31	35	53
	300	80	45	69
30	150	2.5	2.5	3.8
	200	8.3	12	18
	250	37	30	46
	300	100	40	61
40	150	4.3	1.8	2.7
	200	8.6	10	15
	250	40	26	40

期過程における収率の増加率は200°C以上の各温度で圧力の増加とともに増大している。この理由から初期過程は拡散律速でないと考えられる。そこで著者らは初期過程においては相境界過程が律速であり、生成量はそれぞれの未反応物量の積に比例するものと仮定して、いわゆる二次反応速度式を適用した⁹⁾。

$$d\alpha/dt = k_i(1-\alpha)^2 \quad (1)$$

ここで、 α は時間 t における収率であり、 k_i は初期速度定数である。(1)式の積分により(2)式が得られる。

$$1/(1-\alpha) - 1 = k_i t \quad (2)$$

図6に示す $1/(1-\alpha)$ と時間 t の関係はよい直線性を示した。直線の勾配から得られる初期速度定数を表1に示す。

初期速度定数の対数と絶対温度の逆数ならびに圧力の関係をそれぞれ図8, 9に示す。図8, 9から求めた初期過程における見かけの活性化エネルギーと活性化体積の値を表2に示す。

表1に示すように反応初期過程においては、亜鉛-リン系の場

Fig. 7 Relation between $k_d t$ and reaction time

Pressure (kbar)

(a) : 20, (b) : 30, (c) : 40

Temperature (°C)

○ : 150, ● : 200, ○ : 250, ● : 300

Fig. 8 Plots of $\log k$ against $1/T$ — : Initial process, - - - : Diffusion process
Pressure (kbar)

○ : 20, ● : 30, ● : 40

合⁴⁾と異なって圧力により反応が加速されている。また初期過程における速度定数は後期過程のものにくらべて5~20倍大きい。これは初期過程においては生成物層の空孔濃度が高いため生成物層を通る亜鉛の拡散が速く、生成物層とヒ素側界面での亜鉛とヒ素との結合反応が遅いことを示していると考えられる。それゆえ反応初期過程では生成物層とヒ素側界面で亜鉛とヒ素が無秩序な固溶体を形成し、これらが通常の化学反応に類似して生成物となって行く相境界過程が律速であると思われる。

Fig. 9 Plots of $\log k$ against pressure— : Initial process, - - - : Diffusion process
Temperature (°C)

○ : 150, ● : 200, ○ : 250

Table 2 Apparent activation energies and activation volumes for the reaction ; $3\text{Zn} + 2\text{As} \rightarrow \text{Zn}_3\text{As}_2$

Pressure (kbar)	Activation energy E (kcal/mol)		Temperature (°C)	Activation volume ΔV^* (cm ³ /mol)	
	Initial process	Volume diffusion		Initial process	Volume diffusion
20	12.3	9.1	150	-0.5	1.4
30	11.8	10.6	200	-0.4	0.8
40	10.3	11.7	250	-0.3	0.7

3.4 反応後期過程

反応後期過程においては250°C以下の各温度で収率の増加率は圧力の増加とともに抑制される。また収率-時間曲線は放物線型であることなどから著者らは亜鉛が生成物層を通して拡散して行く過程が律速であると考え、Dünwald-Wagner 拡散速度式¹⁷⁾¹⁸⁾を適用した。

$$1 - \alpha = 6/\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} 1/n^2 \exp(-n^2 k_d t) \quad (3)$$

ここで、 $k_d = \pi^2 D/a^2$ 、 a は球状粒子の半径、 D は平均の拡散係数、 n は自然数である。

任意の収率 α に対する $k_d t$ の計算値¹⁸⁾を利用して求められる時間 t と $k_d t$ の関係を図7に示す。図7の結果は反応を初期過程と後期過程とに区別することの妥当性を示唆していると考えられる。図7の直線の勾配から求めた拡散過程に対する速度定数 k_d の値と、その値を用いて $D = k_d a^2/\pi^2$ から求めた平均の拡散係数 D の値を表1に示す。速度定数の対数と絶対温度の逆数ならびに圧力の関係をそれぞれ図8、9に示す。図8、9から求めた拡散過程に対する見かけの活性化エネルギーと活性化体積の値を表2に示す。なお本研究で用いたD-W拡散速度式と他の拡散速度式²⁰⁾²¹⁾

17) H. Dünwald, C. Wagner, *Z. Physik. Chem.*, B24, 53 (1934).18) B. Serin, R. T. Ellickson, *J. Chem. Phys.*, 9, 742 (1941).19) E. A. Giess, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 52, 74 (1969).20) W. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 163, 1 (1927).

を用いた場合との比較は実験誤差以上の有意な差異は認められなかった。

亜鉛単結晶の自己拡散に対する活性化エンタルピーと活性化体積の値はそれぞれ 16~25 kcal/mol, 2.68~3.62 cm³/mol と報告されている²³⁾。亜鉛-リン系における亜鉛の拡散に対する活性化エネルギーと活性化体積の値はそれぞれ 14.2~17.5 kcal/mol, 3.3~4.1 cm³/mol と報告されている⁴⁾。両者はよい一致を示しているが、表 2 に見られるように本研究で得られた値との差は大きい。この相違は亜鉛が拡散するさいの媒質の違いと空孔濃度に起因すると考えられる。

3.5 拡散係数と Kirkendall 効果

亜鉛単結晶の自己拡散係数は常圧において 240°C, 5.9×10^{-11} cm²/sec から 290°C, 3.68×10^{-10} cm²/sec に増大する²³⁾。一方, 307°C において常圧 8.3×10^{-10} cm²/sec から 10 kbar 1.9×10^{-10} cm²/sec に減少する²³⁾。表 1 に見られるように 250°C のときの拡散係数は報告されている値とよい一致を示している。しかしながら本実験系では拡散係数に対する温度圧力効果は亜鉛の自己拡散係数に対するものよりも相対的に小さいためにより小さな活性化パラメーターが得られた。図 8 に見られるようにとくに 300°C では、収率-時間曲線における飽和現象に対応して拡散係数に対する温度効果は極端に小さくなっている。

亜鉛とヒ素の固相反応系における拡散成分の決定を白金マーカーによる方法で試みた。その光学顕微鏡写真を図 10 に示す。図 10 に見られるように生成物は白金マーカーに対してヒ素側に認められる。EMX 測定により亜鉛がヒ素に拡散し、逆拡散は無視できることを確認した。このような顕著な Kirkendall 効果は空孔機構によって亜鉛が拡散することを示している。空孔は生成物

Fig. 10 Cross section of the reaction interface (Sample, $\times 100$)

The dark part at the lower left shows As and the bright part at the upper right shows Zn metal.

At the interface between As and Zn, Zn_3As_2 is formed. Pt marker can be recognized on the side of Zn.

とヒ素側界面で亜鉛とヒ素が生成物相の結晶格子を形成するさいに生成し、その後界面の移動にともなって亜鉛は空孔と位置交換して生成物層中を拡散して行くと考えられる²⁴⁾²⁵⁾。この場合の空孔生成は熱活性過程によるものではなく結晶格子の不完全な形成によるものである。したがってこの種の空孔生成に基づく活性化エネルギーおよび活性化体積は亜鉛の自己拡散の場合とくらべて小さくなる。上記の理由から亜鉛-ヒ素系固相反応と亜鉛の自己拡散に対するそれぞれの活性化パラメーターに大きな差が生じたものと思われる。

顕微鏡写真撮影について京都大学教養部教授松島昭吾先生にお世話になったことを感謝します。

(1972 年 10 月, 第 14 回高圧討論会(一部)講演)

- 21) A. M. Ginstling, B. I. Brounshtein, *J. Appl. Chem. USSR*, 23, 1327(1950).
- 22) T. Liu, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 22, 312(1954).
- 23) N. L. Peterson, S. J. Rothman, *Phys. Rev.*, 163, 645(1967).

- 24) 大西正己, 若松良徳, 佐々木輝憲, 日本金属学会誌, 37, 724(1973).
- 25) 大西正己, 若松良徳, 日本金属学会誌, 37, 1279(1973).

Kinetics of the Solid State Reaction of Zinc and Arsenic under High Temperature and High Pressure

Masatake KATAYAMA, Kimihiko HARA and Jiro OSUGI
Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University;
Kitashirakawa, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan

The rate of the solid state reaction between zinc and arsenic in powder form has been studied at temperatures of 150~400°C under pressures of 20~40 kbar. Zn_3As_2 was formed. The rate was determined by measuring the amount of Zn_3As_2 by a peak of the X-ray diffraction pattern. The reaction time-yield curves could be clearly divided into two parts which consisted of the initial and the latter processes of the reaction.

It was assumed that the initial process of the reaction was phase-boundary controlled and was kinetically analogous to ordinary chemical reactions. The kinetic data were analyzed by the second-order rate equation. The apparent activation energy E and the activation volume $\Delta V^\ddagger$ for the initial process were estimated to be 10~12 kcal/mol and $-0.3 \sim -0.5$ cm³/mol respectively in the temperature range 150~300°C.

It was concluded that the latter process was diffusion controlled in which the rate was determined by the diffusion of zinc, because the rate of increase of reaction yields with time was retarded with increasing pressure. The kinetic data fitted the Dünwald-Wagner diffusion rate equation. The apparent activation energy E and the activation volume $\Delta V^\ddagger$ for the diffusion process were estimated to be 9~12 kcal/mol and 0.7~1.4 cm³/mol respectively in the temperature range 150~250°C.